

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6301

Entwicklung von magnetron-gesputterten B-C-N-Schichten

A. Kratzsch

Institut für Materialforschung

Mai 1999



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6301

**Entwicklung von magnetron-gesputterten
B-C-N-Schichten**

Axel Kratzsch

Institut für Materialforschung

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999

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

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

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

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Möglichkeiten der Abscheidung ternärer, kristalliner und amorpher Schichtmaterialien im System Bor-Kohlenstoff-Stickstoff (B-C-N) auf dem Konzentrationschnitt BN-C untersucht. Das Magnetronspütern bietet hierbei als Abscheideverfahren neben verfahrenstechnischen Vorteilen diverse Möglichkeiten, Thermodynamik und Kinetik während der Schichtabscheidung in weiten Grenzen zu variieren. Es wurden B-C-N-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung mittels reaktivem HF-Magnetronspütern von Kompositargets in Kombination mit Ionenbeschuß, bedingt durch einen Substratbias, auf Silizium- und Hartmetallsubstraten abgeschieden. Hierbei wurden die Substrattemperatur, die Ionenenergie, der Reaktivgasanteil im Arbeitsgas, das Verhältnis von bombardierenden Ionen zu schichtbildenden Teilchen und die Schichtzusammensetzung systematisch variiert. Eine Angabe allgemeingültiger, anlagenübergreifender Schichtabscheidungsparameter gelang durch die Charakterisierung des an der Schichtbildung beteiligten Teilchenflusses mittels Abscheideratenbestimmungen und Sondenmessungen mit einem Gegenfeldanalysator. Die Charakterisierung von Konstitution und Eigenschaften der Schichten sowie des Schicht-Substratverbundes wurde mit mikroanalytischen und mechanischen Methoden durchgeführt.

Bei Substrattemperaturen unterhalb von 100°C konnten homogene, röntgenamorphe B-C-N-Schichten mit einem Kohlenstoffanteil von 23 At% abgeschieden werden. Mit anwachsender Ionenenergie und steigendem Flußverhältnis von Ionen zu schichtbildenden Teilchen nehmen Härte, Elastizität und Eigenspannungen der Schichten extrem zu. Letztere bedingen eine schlechte Schichthaftung auf Hartmetall. Durch ein Beschichtungskonzept, welches eine 200 nm dicke Haftvermittler-Schicht und eine stufenförmige Gradierung der Ionenenergie von 25 eV auf 275 eV vorsieht, konnte eine Schichthärte von 26 GPa bei geringen Schichteigenspannungen von 2 GPa und einer guten Haftung (kritische Last des Versagens ca. 50 N) erreicht werden. Diese Schichten zeigen gute Reibeigenschaften gegenüber Aluminiumoxid und liegen hier mit einem Reibwert von 0,3 - 0,47 zwischen amorphen Kohlenstoffschichten ($\mu = 0,1 - 0,2$) und Schichten aus kubischem Bornitrid ($\mu = 0,4 - 0,65$).

Bei Substrattemperaturen von 250°C und darüber konnten kristalline Schichten abgeschieden werden, wobei Phasen und Gefüge durch die Intensität des Ionenbombardements entscheidend geprägt werden. Bei geringem Ionenbeschuß wurde mittels Röntgen- und Elektronenbeugung sowie mit XPS-Messungen ein weicher, hexagonaler B-C-N-Mischkristall nachgewiesen. Die Abstände der (002)-Netzebenen sind hier mit 0,3427 nm deutlich größer als bei h-BN (0,3328 nm) und Graphit (0,3380 nm). Sie deuten darauf hin, daß der Kohlenstoff in das Bornitridgitter eingebaut wird. Aufgrund des großen (002)-Netzebenenabstandes sollte sich diese Phase in idealer Weise als Festschmierstoff eignen. Ab einem gewissen Energieeintrag der Ionen in die Schicht wird eine Phasenseparation zwischen kubischem Bornitrid und Kohlenstoff beobachtet. Mittels XPS-Messungen und TEM-Untersuchungen konnte gezeigt

werden, daß sich der Kohlenstoff als amorphe Grenzflächenphase in sp^2 -hybridisierter Form an den Korngrenzen befindet. Derartige Schichten weisen hohe Druckeigenstressungen auf, die oberhalb einer Schichtdicke von 100 nm zu einem Versagen an der Grenzfläche zwischen Schicht und Siliziumsubstrat führen. Hier wurde ein neuartiges Beschichtungskonzept zur Verbesserung der Schichthaftung entwickelt. Es basiert auf einer anfänglichen Subplantation erster schichtbildender Atome in das Substrat und einer nachfolgenden, chemisch gradierten Zwischenschicht, deren Stickstoffanteil mit zunehmender Schichtdicke ansteigt. Dabei werden Haftfestigkeiten erreicht, die die Scherfestigkeit des Siliziums übersteigen. Eine Messung mechanischer Eigenschaften der Schichten erwies sich aufgrund der Sprödigkeit von Silizium und der geringen Schichtdicken als schwierig, das Gefüge besitzt jedoch ideale Voraussetzungen im Hinblick auf die Verwendung als Werkstoff für extrem harte, reibungsarme Kompositschichten. Dabei könnte der an den Grenzflächen zwischen den c-BN-Kristalliten eingelagerte Kohlenstoff die Funktion von "Schmierstofftaschen" übernehmen. Verteilung und Größe der Schmierstofftaschen sind durch die Bedingungen während der Schichtabscheidung und durch den Kohlenstoffanteil gezielt einstellbar. Für einen Energiebereich zwischen 125 eV und 300 eV und einem Flußverhältnis von Ionen zu schichtbildenden Teilchen zwischen 0,1 und 0,5 konnten der Übergang zwischen der hexagonalen B-C-N-Mischkristallphase und der Phasenseparation in c-BN und amorphen Kohlenstoff, der Bereich der maximalen Verdichtung und die Rücksputtergrenze analytisch beschrieben werden. Weiterhin wurde ein qualitatives Modell über auftretende Phasen und das sich ausbildende Schichtgefüge in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Ionenenergie entwickelt.

Abstract

Development of magnetron sputtered B-C-N coatings

In the present work a investigation has been made of the possibilities of depositing ternary, crystalline and amorphous coating materials in the system boron-carbon-nitrogen (B-C-N) on the BN-C cutting line. The use of magnetron sputtering as a separation method offers diverse possibilities, apart from methodical advantages, to vary thermodynamics and kinetics in wide limits during the deposition process. B-C-N layers of different composition were deposited by means of reactive rf-magnetron sputtering of composit targets in combination with ion-bombardement caused by substrate bias on silicon and hard metal substrates. To achieve this, the temperature of the substrate, the ion energy, the reactive gas content of the working gas, the ratio of bombarding ions to layer-forming particles and the composition of the layers were varried systematically. A denomination generally valid general deposition parameters was made possible through the characterisation of the particle flow involved in the formation of the layers by means of the separation rates and the probes of a counterfield analyser. The characterisation of the constitution and the properties of the layers as well as the layer-substrate bound was achieved with microanalytical and mechanical methods.

Homogenous, X-ray amorphous B-C-N layers with a carbon content of 23 at% could be deposited at substrate temperatures below 100°C. At rising ion energy and rising flow ratios of ions to layer-forming particles, hardness, elasticity and self-tentioning of the layers rise enormously. The self-tentioning of the layers are responsible for layer-adhesion on hard metals. A layer-hardness of 26 GPa at a low layer self-tentioning of 2 GPa and good adhesion (critical load of breakdown approx 50N) could be achieved by a coating concept that envisages a adhesion-promoting-layer of thickness 200 nm and a stepwise gradation of the ion energy from 25 eV to 275 eV. These layers exhibit good friction properties compared aluminium oxide. With a friction-coefficient from 0,3 to 0,4 they are midway between amorphous carbon layers ($\mu = 0,1 - 0,2$) and layers of cubic boron nitride ($\mu = 0,4 - 0,65$).

At substrate temperatures in excess of 250°C crystalline layers could be deposited whereby phase formation and structure are determined decisively by the intensity of the ion bombardment. At moderate ion bombardment a soft hexagonal B-C-N crystal was verified by means of X-ray and electron diffraction as well as XPS measurement. The distances between the (002) grid planes are in this case 0,347 nm distinctly greater than in the case of h-BN (0,3328 nm) and graphite (0,3380 nm). They indicate that carbon has been integrated into the boron nitride grid because of the great distances between the (002) grid planes, this phase should be ideal as a greasing agent. From a certain energy content of the ions in the layer onwards, a phase separation between the cubic boron nitride and the carbon has been observed. By means of XPS measurements and TEM investigations it could be demonstrated that carbon is present at the grain boundaries as an amorphous boundary phase in sp^2 -hybridised form. Such layers demonstrate high compressive stress which lead to a breakdown at the boundary surface between layer and silicon substrate above a layer thickness of 100 nm. To oppose this a new coating concept has been developed to improve the layer adhesion. This is based on a initial subplantation of initially layer forming atoms within the substrate and a subsequent chemically graded intermediate layer whose nitrogen content increases with increasing thickness of the layer. In this way adhesion data are obtained which surpass the shearing strength of silicon. A measurement of the mechanical properties of the layers proved difficult because of the brittleness of silicon and the slight thickness of the layers. The structure has a great potential with a view to being used as a material for extremely hard low-friction composite layers. In this case the carbon deposited in the c-BN at the boundary layers between the c-BN can fulfill the function of greece pockets. Distribution and size of the greece pockets can be adjusted through the conditions during the layer deposition and the carbon content. For a energy range of between 125 eV and 300 eV and a flow-ratio of ions to layer-forming particles between 0,1 and 0,5 the transition between the hexagonal B-C-N mixed crystal phase and the phase separation in c-BN and amorphous carbon, the range of the maximum compression and the resputtering boundary could be described analytically. Also a qualitative model of appearing phases and the forming layer structure could be developed as a function of the substrate temperature and the intrinsic ion energy.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen und Literaturübersicht	4
2.1 Das System B-C-N	4
2.1.1 Modifikationen von Kohlenstoff	4
2.1.2 Modifikationen von Bornitrid	6
2.1.3 Borcarbid	9
2.1.4 Kohlenstoffnitrid	10
2.1.5 Ternäre Verbindungen	10
2.2 Schichtabscheidung mit HF-Magnetronspattern	12
2.2.1 Prinzip des Verfahrens	13
2.2.2 Wechselwirkungen zwischen dem Plasma und dem Substrat	16
2.2.3 Keimbildung	19
2.2.4 Keimwachstum	20
2.2.5 Phasenausbildung und Morphologie	21
2.3 Schichtabscheidung auf dem Schnitt BN-C: Stand der Forschung	25
2.3.1 Diamant	26
2.3.2 Diamantartiger Kohlenstoff	27
2.3.3 Bornitrid	28
2.3.4 Borcarbonitride	31
3. Experimentelles	35
3.1 Schichtabscheidung	35
3.1.1 Substratwerkstoff und Substratvorbehandlung	35
3.1.2 Anlagenkonfiguration und Versuchsbeschreibung	35
3.1.3 Targetherstellung und Zusammensetzung	38
3.1.4 Versuchsplan	38
3.2 Plasmadiagnostik	39
3.3 Schichtkonstitution	42
3.3.1 Kalottentest	42
3.3.2 Ellipsometrie (SE)	43
3.3.3 Augerelektronenspektroskopie (AES)	43
3.3.4 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)	43
3.3.5 Infrarotspektroskopie (FTIR)	44
3.3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)	45
3.3.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	45
3.3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	46

3.4 Schichteigenschaften	46
3.4.1 Mikrohärte und Elastizität	46
3.4.2 Schichteigenspannungen	47
3.5 Verhalten des Schicht-Substratverbundes	48
3.5.1 Verhalten beim Ritztest	48
3.5.2 Tribologisches Verhalten	49
4. Ergebnisse	50
4.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses	50
4.1.1 Substratreinigung durch Ionenätzen	50
4.1.2 Ionenstromdichte und Plasmapotential	51
4.1.3 Beschichtungskonzepte	57
4.2 Einlagenschichten mit (BN·C)-Target	59
4.2.1 Abscheiderate	59
4.2.2 Schichtkonstitution	61
4.2.3 Schichteigenschaften	69
4.2.4 Verhalten des Schicht-Substratverbundes	73
4.3 Viellagenschichten mit (BN·C)-Target	75
4.3.1 Schichteigenschaften	75
4.3.2 Verhalten des Schicht-Substratverbundes	77
4.4 Schichtabscheidung mit segmentiertem (BN/4BN·3C)-Target	81
4.4.1 Abscheiderate	82
4.4.2 Schichtzusammensetzung und laterale Elementverteilung	83
4.4.3 Bindungsarten und -anteile	86
4.4.4 Phasen und Gefüge	93
4.4.5 Schichteigenspannungen	96
5. Zusammenfassende Diskussion	100
5.1 Ionenstromdichte und Plasmapotential	100
5.2 Schichtabscheidung	101
5.3 Schichtkonstitution	104
5.4 Schichteigenschaften und Verhalten des Schicht-Substratverbundes	114
6. Ausblick	118
7. Literatur	120

Nomenklatur

Formelzeichen:	Einheit:	Bedeutung:
a	nm	Gitterkonstante
A	m	Oberfläche eines Keimes
A _C	Mas%	Kohlenstoffanteil einer Schicht
c	nm	Gitterkonstante
d	nm	Netzebenenabstand
d _K	mm	Durchmesser der Substratkalotte
d _{Sch}	mm	Schichtdicke
d _{Sub}	mm	Dicke des Substrates
d _{TS}	mm	Target-Substratabstand
D _K	mm	Durchmesser der eingeschliffenen Kalotte
D _m	µm	mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene
e	C	Elementarladung (e = 1,6022 x 10 ⁻¹⁹ C)
E	N/mm ²	Elastizitätsmodul des Substrats
E _A	J	Adsorptionsenergie zwischen Adatom und Substratmaterial
E _{A*}	J	Adsorptionsenergie zwischen Adatom und Schichtmaterial
E _B	J	Bindungsenergie zweier Adatome
E _i	eV	Ionenenergie
E _{i,max}	eV	maximale Ionenenergie
E _{opt}	J	optimale Verdichtungsenergie
E _S	J	Schwellenenergie
E _W	J	wahrscheinlichste Emissionsenergie eines abgestäubten Teilchens
E ₀	J	Aktivierungsenergie für Relaxation
E*	N/mm ²	E-Modul, berechnet aus komplexem Spannungszustand
F	N	Prüfkraft
F _{max}	N	maximale Prüfkraft
F _V	--	Flußverhältnis = Ionenfluß / Teilchenfluß, der unmittelbar am Schichtaufbau beteiligt ist, wenn keine Rücksputtereffekte durch Ionenbeschuß auftreten
ΔG _K	J/mol	Grenzflächenanteil der freien Enthalpie
Δg _G	J/mol m ³	Änderung der freien Enthalpie pro Keim
Δg _V	J/mol m ³	Volumenanteil der freien Enthalpie
Δg _ε	J/mol m ³	Verzerrungsanteil der freien Enthalpie
h	mm	Durchbiegehöhe
h _p	mm	plastische Eindringtiefe unter maximaler Prüfkraft
H _P	Pa	Plastische Härte

B

I	--	Intensität
I_{c-BN}	--	Intensität des Infrarotsignals der c-BN Reststrahlenbande
$I_{BN-Streckschw.}$	--	Intensität des Infrarotsignals der BN-Streckschwingung
k	J/K	Boltzmann-Konstante ($k = 1,381 \times 10^{-23}$ J/K)
K	--	konstanter Formfaktor
L	mm	Substratlänge
L_K	mm	Kameralänge
m_e	kg	Elektronenmasse
m_i	kg	Ionenmasse
M_1	kg	Masse eines einfallenden Teilchens
M_2	kg	Masse eines Festkörperteilchens
n	--	Faktor
n_e	m^{-3}	Ladungsträgerdichte der Elektronen
p	Pa	Druck der Gasatmosphäre im Rezipienten
p_1	--	Proportionalitätsfaktor
p_{Ges}	Pa	Gesamtdruck der Gasatmosphäre im Rezipienten
P_{HF}	W	HF-Targetleistung
q	$J^{-0,5}$	Faktor
r	mm	Substratkoordinate (radial)
R	mm	Substratkrümmungsradius
R_B	mm	Radius des Beugungsrings
R_K	mm	Kugelradius
R_S	$\mu m/h$	Abscheiderate
t	s	Zeit
T	$^{\circ}C$	Temperatur
T_e	eV	Elektronentemperatur
T_M	$^{\circ}C$	Schmelztemperatur eines Schichtmaterials
U	eV	Potential
U_B	eV	Substratbias (Potentialdifferenz zwischen Substrat und Plasma)
U_0^{HF}	V	HF-Spannung
U_O	J	Oberflächenbindungsenergie eines Teilchens in einem Festkörper
U_{Pl}	eV	Plasmapotential
U_{Pl-W}	eV	Potentialdifferenz zwischen Plasma und Rezipient
U_T	eV	Targetpotential
V	--	B/N-Verhältnis einer Schicht
V_K	m^3	ein betrachtetes Keimvolumen
Y	--	Anzahl der abgestäubten Atome pro einfallendem Ion
z	mm	Substratposition entlang eines Kreisbogens

α	--	Faktor, charakterisiert Potentialabfall zwischen Plasma und Festkörper
$\beta_{1/2}$	grd	Halbwertsbreite
θ	grd	Beugungswinkel
λ	nm	Wellenlänge der Elektronen
λ_R	μm	verwendete Wellenlänge bei der Röntgendiffraktometrie
μ	--	Reibungszahl
ν	--	Querkontraktionszahl
ρ_{max}	g/cm^3	maximale Dichte
ρ_0	g/cm^3	Dichte
σ	N/mm^2	Schichteigenspannung
Φ_i	mA/cm^2	Ionenstromdichte
Φ_I	$1/\text{s cm}^2$	Ionenfluß
Φ_n	$1/\text{s cm}^2$	Dichte des schichtbildenden Teilchenflusses
Φ_0	$1/\text{s cm}^2$	Flußdichte der Teilchen, die unmittelbar am Schichtaufbau beteiligt sind, wenn keine Rücksputtereffekte durch Ionenbeschuß auftreten

Abkürzungen:

a-C	amorpher Kohlenstoff
a.u.	relative Einheiten
AES	Augerelektronenspektroskopie
Al_2O_3	Aluminiumoxid
ASTM	American Society of Testing Materials
BCN	Bor-Kohlenstoff-Stickstoff
BN	Bor-Stickstoff
c-BN	kubische Modifikation des Bornitrids
Co	Kobalt
CVD	chemical vapor deposition (chemische Abscheidung aus der Gasphase)
D	Diamantstruktur
DLC	diamond-like carbon
FTIR	Infrarotspektroskopie
h-BN	hexagonale Modifikation des Bornitrids
HF	Hochfrequenz
PVD	physical vapor deposition (physikalische Abscheidung aus der Gasphase)
r-BN	rhomboedrische Modifikation des Bornitrids
REM	Rasterelektronenmikroskop
sp^2	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps, bei dem ein s- und zwei p-Orbitale besetzt sind

D

sp^3	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps, bei dem ein s- und drei p-Orbitale besetzt sind
t-BN	Bornitrid mit turbostratischer Struktur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TiC	Titancarbid
w-BN	Bornitrid mit Zinkblendenstruktur
WC	Wolframcarbid
X	beliebiges Atom oder Molekül
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZB	Zinkblendenstruktur

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Zunehmende Anforderungen an technische Produkte und die Notwendigkeit einer wirtschaftlichen Fertigung machen die Entwicklung bzw. Optimierung von Werkstoffen vielfach zu einem entscheidenden Produktions- und Wirtschaftsfaktor. Der Entwicklung dünner Schichten kommt hierbei große Bedeutung zu, da durch die Funktionentrennung zwischen Oberfläche und Grundmaterial eine anforderungsgerechte Anpassung der Werkstoffe an ihren Einsatz oftmals erst möglich wird. In diesem Zusammenhang gilt dem System B-C-N besondere Aufmerksamkeit, da die Verbindungen der Randsysteme durch eine außerordentliche Kombination extremer physikalischer, chemischer und mechanischer Eigenschaften auffallen. Hier sind zum einen sogenannte superharte Materialien wie Diamant, tetraedrisch gebundener amorpher Kohlenstoff, kubisches Bornitrid und Borcarbid bekannt, die sich durch kurze Bindungslängen bei gleichzeitig hoher Koordination der Atome auszeichnen. Weiterhin existiert eine Gruppe weicher Materialien mit "schichtförmigem" Kristallgitter, so der Graphit und das hexagonale Bornitrid, deren Eigenschaften bedingt durch ihren Aufbau stark anisotrop sind. Derartige Materialien sind für diverse Anwendungen im Gebrauch, die ansonsten technisch nicht oder nur mit deutlich erhöhtem Aufwand realisiert werden könnten. Hier stehen vor allem Anwendungen im Vordergrund, bei denen es um die Reduzierung von Reibung, Verschleiß und Korrosion von Bauteilen und Werkzeugen geht. Auch optische und thermische Anwendungen sind von großem Interesse, z.B. als Wärmeleitschichten zur Abführung von Verlustwärme elektronischer Komponenten (z.B. Diamant) oder auch als thermisch stabile Wärmedämmschichten (z.B. Graphit, hexagonales Bornitrid) /RIC 96/ /RÖM 89/.

Infolge der möglichen Umgehung des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Schichtabscheidung sind innerhalb des Systems B-C-N diverse metastabile Phasen denkbar. Über deren Existenz ist bisher sehr wenig bekannt. Ihre Eigenschaften dürften einerseits denen der Randphasen sehr ähnlich sein, andererseits wird vermutet, daß hier völlig neuartige Phasen mit bisher unbekanntem Eigenschaftskombinationen synthetisiert werden können. Auch ist möglich, daß sich auf ternären Schnitten Eigenschaften von Randphasen durch Mischkristallbildung übergangslos und damit auf den jeweiligen Anwendungsfall abstimmen lassen /BAD 90/. Weiterhin ist davon auszugehen, daß mehrphasige, aus Randphasen des Systems B-C-N bestehende Gefüge herstellbar sind. Die Eigenschaften solcher mehrphasiger Werkstoffe werden entscheidend durch die Anordnung und den Mengenanteil der Phasen mitbestimmt und lassen sich gezielt für eine Weiterentwicklung des Werkstoffes für den jeweiligen Anwendungsfall nutzen /HOL 82/.

Somit ist innerhalb des Systems B-C-N eine Fülle von Materialien zu vermuten, die aufgrund der zu erwartenden Eigenschaften als Schichten für tribologische Anwendungen, aber auch als Funktionsschichten in der Elektronik, der Mikrosystemtechnik und der Optik interessant erscheinen. Für eine Abscheidung solcher diamantartiger und graphitischer Schichtmaterialien

2 Einleitung und Aufgabenstellung

wird zunehmend das PVD-Magnetron-Sputterverfahren erprobt, das sich durch die Flexibilität der abscheidbaren Materialien und durch die gute Integrierbarkeit in bereits bestehende Prozesse auszeichnet. Ferner ermöglichen die geringen Beschichtungstemperaturen die Abscheidung von Schichten auf einer breiten Palette von Substratmaterialien.

Ziel dieser Arbeit ist es, qualitative und quantitative Aussagen über Möglichkeiten und Grenzen des HF-Magnetronsputterns hinsichtlich der Abscheidung kristalliner und amorpher Phasen auf dem Konzentrationsschnitt BN-C zu erhalten sowie deren Konstitution und Eigenschaften zu untersuchen. Insbesondere soll hierbei die Möglichkeit der Abscheidung ternärer, sp^3 -hybridisierter (diamantartiger) und sp^2 -hybridisierter (graphitartiger) Phasen untersucht werden. Dabei sollen Aussagen über Abscheidebedingungen einen allgemeingültigen, anlagenübergreifenden Charakter besitzen. Ferner soll geprüft werden, inwieweit die Abscheidung mehrphasiger Komposit-Schichten möglich ist. Ein weiterer Schwerpunkt gilt der technischen Nutzbarmachung der Schichten durch die Erarbeitung geeigneter Beschichtungskonzepte.

Zur systematischen Klärung der Aufgabenstellung wurde eine Vorgehensweise gewählt, die folgende zeitliche und thematische Abschnitte umfaßt (Abb. 1.1).

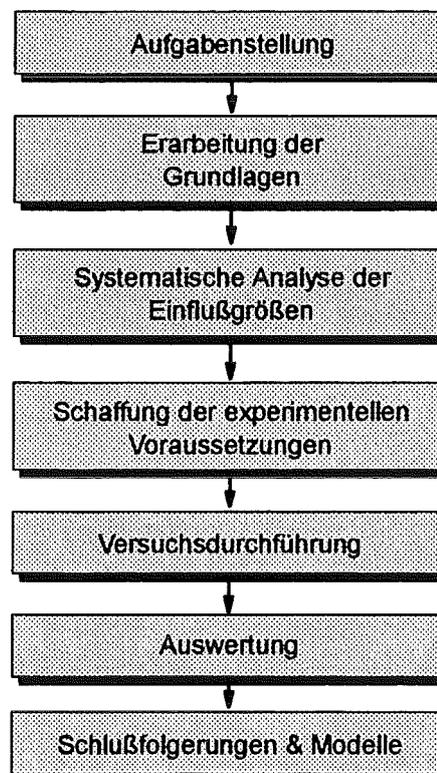


Abb. 1.1: Flußschema zur Vorgehensweise

Ausgehend von der Aufgabenstellung sollten die notwendigen Grundlagen im Rahmen einer Literaturstudie erarbeitet werden. Diese beinhaltet neben der Charakterisierung bekannter Phasen eine systematische Analyse der Einflußgrößen, die bei der Abscheidung von B-C-N-Schichten mittels Magnetronspütern bezüglich der Schichtkonstitution eine Rolle spielen. Dabei macht die Vielzahl der verfahrenstechnischen Parameter eine Einschränkung des Einflußgrößenspektrums für nachfolgende Untersuchungen erforderlich. Diese sollte im Sinne der Beibehaltung einer möglichst weitumfassenden Variation von Kinetik und Thermodynamik bei der Schichtabscheidung getroffen werden. Nach Schaffung der experimentellen Voraussetzungen zur Durchführung der Arbeit sollte die Auswertung der Versuche als Grundlage für Schlußfolgerungen und zur Erarbeitung von Modellen bezüglich synthetisierbarer Phasen und Gefüge herangezogen werden. Parallel dazu sollten Beschichtungskonzepte zur technischen Nutzbarmachung der Schichten erarbeitet werden.

2. Grundlagen und Literaturübersicht

In diesem Kapitel erfolgt eine Vorstellung bekannter und hypothetischer Phasen des Systems Bor-Kohlenstoff-Stickstoff (B-C-N). Deren Strukturmerkmale und daraus resultierende Eigenschaften werden erläutert, mit dem Ziel, das Potential dieser Werkstoffklasse darzulegen. Im nächsten Schritt wird die Schichtabscheidung mittels Magnetronspütern in allgemeiner Form betrachtet. Somit wird eine Grundlage für die Erfassung verfahrensseitiger Einflußgrößen geschaffen, die den Schichtaufbau maßgeblich prägen. Anschließend wird eine Übersicht über den Stand der Forschung hinsichtlich der Abscheidung von Schichtmaterialien auf dem Konzentrationsschnitt BN-C gegeben. Diese beleuchtet die Phasenausbildung und deren Abhängigkeit von materialeitigen und verfahrensübergreifenden Einflußgrößen bei der Schichtabscheidung.

2.1 Das System B-C-N

In Abbildung 2.1 ist ein isothermer Schnitt des ternären Systems Bor, Kohlenstoff und Stickstoff dargestellt.

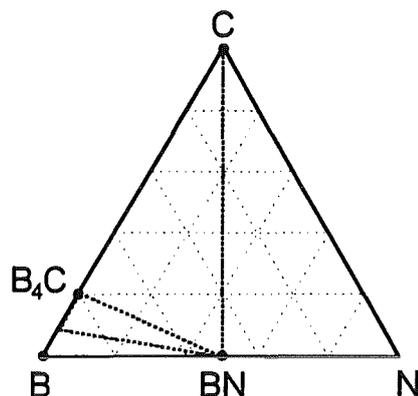


Abb. 2.1: Isothermer Schnitt im System B-C-N bei 1000K nach /KAS 96/

Die derzeitigen Kenntnisse bezüglich auftretender Phasen im System B-C-N und deren Eigenschaften beschränken sich bisher im wesentlichen auf die Randphasen des Systems. Da für mögliche ternäre Phasen Kristallstrukturen erwartet werden, die denen der Randphasen sehr ähnlich sind, sollen letztere in den nachfolgenden Kapiteln näher betrachtet werden. Die Notwendigkeit der Betrachtung der Randphasen leitet sich auch für den Fall einer Phasenseparation innerhalb des Konzentrationsdreiecks zur Interpretation der Ergebnisse ab.

2.1.1 Modifikationen von Kohlenstoff

Die zwei bekanntesten Modifikationen des Kohlenstoffes sind der Graphit und der Diamant.

Graphit

Die Kristallstruktur des Graphits (Abb. 2.2 a) besteht aus einer ebenen Anordnung von Sechseringen, in welcher jedes Kohlenstoffatom drei Nachbarn in gleichem Abstand (0,142nm) besitzt. Diese Ebenen sind schichtförmig versetzt übereinander gestapelt und bilden ein hexagonales Gitter mit der Stapelfolge ABAB, welches auch als Graphitstruktur bezeichnet wird. Aufgrund der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs liegt innerhalb der Basalebenen Mesomerie zwischen Einfach- und Doppelbindungen vor (sp^2 -hybridisierte Bindungen mit zusätzlicher nicht lokalisierbarer π -Bindung), die freie Leitungselektronen bedingen. Hieraus resultiert die gute thermische und elektrische Leitfähigkeit in der Schichtebene, die um mehrere Größenordnungen höher ist als senkrecht zur Schichtebene. Zwischen den Ebenen wirken deutlich schwächere van-der-Waals-Kräfte, die bei mechanischer Beanspruchung eine Verschiebung der Ebenen gegeneinander ermöglichen. Die guten Schmiereigenschaften des Graphits werden hierauf zurückgeführt. Unter Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur stellt Graphit die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs dar. Er oxidiert bei Anwesenheit von Sauerstoff ab etwa 400°C. In der Technik wird Graphit z.B. als Elektrodenmaterial, Schmiermittel oder auch als Hochtemperaturwerkstoff verwendet /KLE 70/ /RÖM 89/ /PIE 93/ /GME 68a/.

Diamant

Die Kristallstruktur von Diamant (Abb. 2.2 b) weist einen Gitterbau auf, der durch die Durchdringung zweier kubisch flächenzentrierter Gitter entsteht, die jeweils um ein Viertel der Gitterkonstanten entlang der Hauptachsen gegeneinander verschoben werden (Diamantstruktur). Dabei bilden vier gleichwertige kovalente Einfachbindungen je Atom eine tetraedrische Koordination mit einer Bindungslänge von 0,154 nm. Man spricht auch von einer sp^3 -hybridisierten Bindung /GME 68/. Die hohe Atomzahldichte, gepaart mit einer hohen Koordination und starken Bindungen bedingt eine extrem hohe Härte des Diamanten (siehe Tab. 2.1), die ihn für die Anwendung als Schleif- und Poliermittel und als Werkzeugwerkstoff für die Zerspannung von Aluminium-Werkstoffen auszeichnet. Seine gute Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig guten elektrischen Isolationseigenschaften wird z.B. in der Mikroelektronik geschätzt /KLE 70/ /RÖM 89/ /PIE 93/. Dotiert wird Diamant in der Halbleiterindustrie für Anwendungen, die höchste Ansprüche an Durchbruchsspannungen und Dielektrizitätseigenschaften stellen, verwendet /YOD 93/. Die Herstellung von Diamantpulver gelingt durch Hochdruck/Hochtemperatursynthese (HP/HT) bei Drücken um 50 kbar und Temperaturen von 1500 - 1800°C, meist unter Verwendung von Metallkatalysatoren /DEM 95/ /BUN 95/. Das enorme Anwendungspotential von Diamant aufgrund der außergewöhnlichen Kombination extremer mechanischer, physikalischer und chemischer Eigenschaften (siehe auch Tab. 2.1) führte zur Entwicklung der CVD-Diamanttechnologie /LUX 89/ (Kap. 2.3.1).

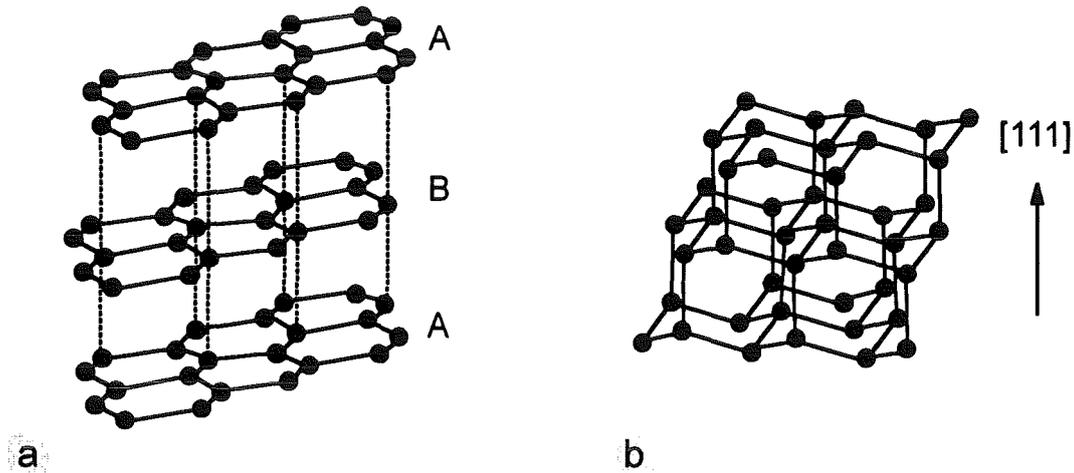


Abb. 2.2: Kristallstrukturen von (a) Graphit und (b) Diamant

Außer den beiden vorgestellten Modifikationen des Kohlenstoffes existiert eine rhomboedrische Graphitmodifikation mit der Stapelfolge ABCABC, deren Eigenschaften dem des Graphits sehr ähnlich sind. Ferner kennt man den Lonsdaleit, eine hexagonale Hochdruckmodifikation (Stapelfolge ABAB) mit tetraedrischer Koordination der C-Atome wie beim Diamant /PIE 93/. Die Fähigkeit des Kohlenstoffes zur Bildung von Ringen, Ketten und Netzwerken führt zu einer großen Vielzahl weiterer Übergangsformen mit entsprechend voneinander abweichenden Eigenschaften, die in der Technik mannigfaltige Anwendungen finden.

2.1.2 Modifikationen von Bornitrid

Von Bornitrid (BN) sind vier polymorphe Modifikationen bekannt, die denen des Kohlenstoffes vom Aufbau her sehr ähnlich sind. Man unterscheidet das gewöhnliche hexagonale Bornitrid (h-BN), eine rhomboedrische Form (r-BN) sowie zwei diamantähnliche Strukturen, i.e. das kubische Bornitrid (c-BN) und eine dichte hexagonale Wurzitstruktur (w-BN) /LIS 74/.

Hexagonales Bornitrid

Das hexagonale Bornitrid (h-BN) weist eine hexagonale Kristallstruktur mit sp^2 -hybridisierten Bindungen auf (Abb. 2.3 a), die dem Graphit sehr ähnlich ist. Die Basalebene besteht aus einem ebenen Netzwerk von B_3N_3 -Sechsecken. Diese sind in der Weise direkt übereinander gestapelt, daß Bor und Stickstoff alternieren. So entsteht eine Stapelfolge der Form ABAB. Die Gitterkonstanten a und c hängen von der Temperatur in der Art ab, daß a mit steigender Temperatur eine nichtlineare Kontraktion erfährt, die bei etwa 800°C verschwindet. Die c -Achse dehnt sich in einem Temperaturbereich von 0 bis 800°C linear aus. Bei Raumtemperatur ergeben sich Werte für $a = 0,2504 \text{ nm}$ und $c = 0,6656 \text{ nm}$ /LIS 74/. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von Bor und Stickstoff zeigt die B-N-Bindung einen polaren Bindungsanteil, der nach Pauling /PAU 60/ mit 22 % abgeschätzt

werden kann. So weist das hexagonale Bornitrid trotz der Verwandtschaft zum Graphit teilweise erhebliche Unterschiede in den Eigenschaften, z.B. bei der elektrischen Leitfähigkeit, auf. Diese entspricht im Falle von h-BN einem guten Isolator. Seine chemische Stabilität macht h-BN für den Einsatz bei hohen Temperaturen, z.B. als Wandauskleidung von Verbrennungskammern, interessant /RÖM 89/. Als Festschmierstoff ist h-BN im Gegensatz zu Graphit wenig geeignet, da es an Metalloberflächen schlecht haftet und daher keinen ausgesprochen niedrigen Reibwert hat /LIS 74/.

Rhomboedrisches Bornitrid

Eine dem h-BN ähnliche Modifikation ist das rhomboedrische Bornitrid (r-BN) (Abb. 2.3 c). Es entsteht hauptsächlich als Nebenprodukt bei der chemischen Synthese von h-BN. Dem r-BN gilt von daher besondere Aufmerksamkeit, da hier eine diffusionslose Umwandlung in w-BN, eine hexagonale Hochdruckmodifikation des BN mit Wurzitstruktur, möglich scheint /BRI 93/ /UEN 92/ /TAN 97/. Bei den komplementären Modifikationen des Kohlenstoffs konnte dies bereits erfolgreich gezeigt werden /CLA 84/.

Kubisches Bornitrid

Das kubische Bornitrid (c-BN) weist eine Zinkblendenstruktur auf (Abb. 2.3 b). Dabei ist Bor von jeweils vier Stickstoffatomen, bzw. Stickstoff von vier Boratomen in tetraedrischer Konfiguration umgeben. Wie beim Diamant liegt eine sp^3 -Hybridisierung vor, wobei hier noch ein ionischer Charakter der B-N Bindung hinzu kommt, der im wesentlichen die Unterschiede in den Eigenschaften zum Diamant bedingt /WIL 86/. Kubisches Bornitrid ist ein synthetisch hergestelltes Material, welches in der Natur bisher nicht gefunden wurde. Seine Herstellung in Pulverform gelingt seit 1957 mittels Hochdruck/Hochtemperatursynthese (HP/HT) /WEN 57/. Dabei wird das Ausgangsmaterial, meist h-BN, einige Sekunden bis Minuten Drücken von 50 - 90 kbar und Temperaturen von 1000°C - 2000°C ausgesetzt. In vielen Fällen werden Katalysatoren (Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. deren Boride und Nitride: Mg, Li, Sb, Sn, Pb) für einen vollständigeren Reaktionsablauf beigemischt. Diese reagieren mit BN zu Boriden und / oder Nitriden. Aus der sich bildenden Schmelze fällt c-BN als erste kristalline Phase aus /WEN 61/ /BUN 63/ /DEV 81/. Bisher konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob das kubische Bornitrid unter Normalbedingungen thermodynamisch stabil ist. Lange Zeit galt das h-BN im Vergleich zu c-BN als die thermodynamisch stabile Modifikation. In den letzten Jahren beschäftigten sich einige Arbeiten mit dieser Thematik, die zu einem anderen Schluß kommen. So ergaben Untersuchungen von Solozhenko /SOL 92/, daß unter Normalbedingungen das c-BN die stabile Modifikation darstellt. Sachdev et al. /SAC 97/ analysierten c-BN Kristalle in einem Temperaturbereich bis zu 1540°C und fanden einen endothermen Reaktionsverlauf von c-BN zu h-BN, wonach c-BN ebenfalls die stabile Modifikation darstellt. Das große Interesse an kubischem Bornitrid besteht an den extremen Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen, die dem Diamant zum Teil sehr ähnlich sind. Dabei ist c-BN im Gegensatz zu Diamant durch seine geringere Neigung zur Oxidation für die Zerspanung von

Eisenwerkstoffen geeignet und zeigt hier nicht die für Kohlenstoffmaterialien charakteristische Affinität zu Eisen. Auch an Anwendungen in der Halbleitertechnik ist gedacht /YAM 90/.

Bornitrid mit Wurzitstruktur

Das Bornitrid mit Wurzitstruktur (w-BN), eine weitere Hochdruckmodifikation des Bornitrids, weist ein hexagonales Gitter höchster Packungsdichte auf (Abb. 2.3 d). Es verfügt über ähnliche Eigenschaften wie das c-BN und wird mittels Hochdruck/Hochtemperatursynthese (HP/HT) oder adiabatischer Schockwellenkompression gewonnen, wo es meist als Gemisch mit c-BN vorkommt /SOM 74/.

In Abbildung 2.3 sind die bekannten Kristallstrukturen des Bornitrids einander gegenüber gestellt.

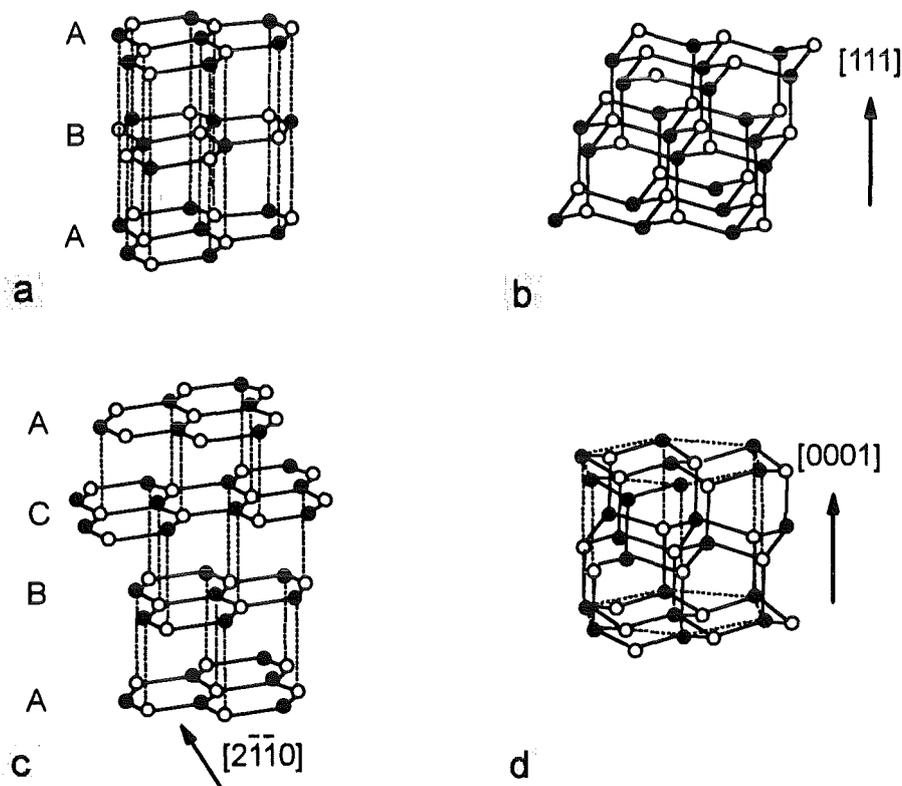


Abb. 2.3: Kristallstrukturen von Bornitrid (a) h-BN, (b) c-BN, (c) r-BN und (d) w-BN

Über diese Kristallstrukturen hinaus kennt man noch eine amorphe Phase (a-BN), in der Bor und Stickstoff ein Netzwerk ohne Fernordnung bilden. Unter turbostratischem Bornitrid (t-BN) wird eine Phase verstanden, die der hexagonalen Phase ähnelt, mit dem Unterschied, daß hier die Basalebenen regellos gegeneinander verschoben sind und somit keine feste Stapelfolge existiert.

Die Eigenschaften der vorgestellten Kohlenstoff- und Bornitridmodifikationen bieten ein vielfältiges Anwendungspotential im Hinblick auf die Verwendung als Schichtmaterialien. Zur Verdeutlichung von Ähnlichkeiten und Unterschieden sind in untenstehender Tabelle einige wichtige Strukturmerkmale und Eigenschaften von Graphit, h-BN, Diamant und c-BN zusammengefaßt.

	<i>Graphit</i>	<i>h-BN</i>	<i>Diamant</i>	<i>c-BN</i>
Strukturmerkmale				
Gitterstruktur	hexagonal	hexagonal	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten in nm	a = 0,246 c = 0,671	a = 0,250 c = 0,666	0,3567	0,3611 (20°C)
Bindungslängen in nm	a = 0,142 c = 0,335	a = 0,145 c = 0,333	0,154	0,157
Dichte in g/cm ³	2,267	2,27	3,52	3,48
Mechanische Eigenschaften				
Härte nach Vickers nach Mohs	stark anisotrop 800-1200 0,5-1 Mohs	stark anisotrop 1-2 Mohs	10000 10 Mohs	7000
E-Modul in GPa	5,2-18,8	34-87	1050	660
Elektrische Eigenschaften				
Elektr. Widerstand in Ohm cm	0,0014	10 ⁹ -10 ¹⁴	10 ¹⁶	10 ¹⁰
Thermische Eigenschaften				
Wärmeleitfähigkeit in W/mK	80	50	2000	1300
Therm. Ausdehnung in 1/°C			3,5	4,8
Thermische Stabilität in oxidierender Atmosphäre in °C	900	1150 - 1500	600 - 630	1200 - 1500
Thermische Stabilität im Vakuum in °C	3800	2100	1500	1550
Optische Eigenschaften				
Optische Bandlücke in eV	0,04	4,5	5,47	6,1-6,6

Tab. 2.1: Strukturmerkmale und Eigenschaften von Graphit, h-BN, Diamant und c-BN im Vergleich /LAN 82/ /DEM 95/ /LIS 74/ /GME 68/ /GME 68a/ /KOL 86/

2.1.3 Borcarbid

Borcarbid tritt in verschiedenen Phasen auf, die unterschiedliche B/C-Verhältnisse aufweisen. Man kann sie je nach Kristallstruktur in rhomboedrisches Borcarbid (B₄C - B_{10,8}C), orthorhombisches (B₉₆C₁₂) und tetragonales Borcarbid (B₅₁C, B₅₀C, B₅₀C₂, B₄₉C₃, B₄₈C₃) einteilen. Die von verschiedenen Autoren erstellten Phasendiagramme unterscheiden sich z.T. erheblich voneinander. Ein Vergleich findet sich in Lange /LAN 85/. Den Phasen ist gemein, daß sie i.a. eine hohe Härte besitzen. So wird für B₄C eine Mikrohärtigkeit bis 4800 HV gemessen,

die erst ab Temperaturen oberhalb 2000°C merklich abnimmt /LAN 85/. Verwendung findet Borcarbid z.B. als Schleif- und Poliermittel, wo es den Diamant vielfach ersetzen kann, oder auch bei Baukomponenten, die einen hohen Abrasionswiderstand aufweisen müssen, wie z.B. Sandstrahldüsen oder Bremsbeläge. Die geringe Temperaturwechselbeständigkeit und die Tatsache, daß Borcarbid ab etwa 700°C oxidiert, schränken das Anwendungsspektrum erheblich ein /LAN 85/.

2.1.4 Kohlenstoffnitrid

Kohlenstoffnitride der Form C_xN_y sind als weiche Polymere seit längerem bekannt und herstellbar. Sie weisen eine Netzwerkstruktur mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt auf /CUO 79/ /SJÖ 95/ /DEV 95/. "Ab initio" Berechnungen von Liu und Cohen /LIU 89a/ /COH 85/ /LIU 90/ für eine hypothetische Phase C_3N_4 mit einer Struktur, die dem β - Si_3N_4 entspricht, erbrachten Kompressionsmoduli, die mit dem von Diamant vergleichbar sind und diesen teilweise sogar übertreffen. So wird angenommen, daß diese Phase extrem hart ist. Bisher konnte eine solche Phase jedoch weder durch HP/HT-Prozesse noch durch andere Verfahren in einer Menge synthetisiert werden, die eine einwandfreie Charakterisierung erlaubt /MAR 94/ /SON 94/ /YU 94/ /NIU 93/.

2.1.5 Ternäre Verbindungen

Über ternäre Verbindungen im System B-C-N, speziell auf dem Schnitt BN-C finden sich in der Literatur einige theoretische Untersuchungen. Die Gesetzmäßigkeiten, die einer solchen Phasenbildung zugrunde liegen, faßt die Kristallchemie in einigen wichtigen Grundregeln zusammen. Eine dieser Regeln besagt, daß beim Ersetzen eines Bausteins einer Kristallstruktur durch einen anderen mit etwa gleicher Größe und gleichen Polarisations-eigenschaften der Bautypus erhalten bleibt /KLE 70/. Somit sind auf dem Schnitt BN-C Phasen zu erwarten, die den Modifikationen von BN und C verwandte Kristallstrukturen zeigen und ähnliche Eigenschaften besitzen dürften. Daher scheint hier neben den graphitischen, weichen Phasen auch die Suche nach neuen superharten Materialien vielversprechend. Bisher konnten solche jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Die Valenzelektronenkonzentration eines Stoffes nach außen hin fordert für mögliche ternäre diamantartige Kristallstrukturen eine Zusammensetzung der Form $(BN)_x(C_2)_{1-x}$, $0 < x < 1$. Von Nozaki und Itoh /NOZ 96/ sind einige Strukturvorschläge für eine graphitische Struktur der Zusammensetzung BC_2N gemacht worden. Hierfür angestellte Stabilitätsberechnungen für 192 Atome zeigten eine Entmischung in Graphit und h-BN. Auch Liu et al. /LIU 89/ machen Vorschläge zu möglichen graphitischen Kristallstrukturen von BC_2N . Bestrebungen, solche Materialien zu synthetisieren, sind deshalb von Interesse, da sie u.a. potentielle Hochtemperaturwerkstoffe mit guten Isolations-eigenschaften und hoher chemischer Beständigkeit sind /DUB 86/. Weiterhin könnten

tetraedrisch koordinierte B-C-N-Materialien die hohe Härte von Diamant und die gute thermische Oxidationsbeständigkeit von kubischem Bornitrid in sich vereinen. Ein Strukturvorschlag für eine solche Phase findet sich z.B. in /TET 98/.

Ferner sind ternäre Phasen auf dem Schnitt $B_{13}C_2$ - $B_{13}N_2$ denkbar, wobei eine B_4C Struktur erwartet wird /BAD 97/. Eine dritte Kategorie ternärer Phasen mit der allgemeinen Form $B_xC_yN_z$ könnte ebenfalls möglich sein, wobei x, y, z gewisse Bereiche des ternären Systems abdecken. Jedoch finden sich hierzu in der Literatur bisher keine näheren Aussagen.

Mischkristallbildung

Einige Veröffentlichungen befassen sich mit einer möglichen Mischkristallbildung der Randsysteme. So wurden z.B. von Ruh et al. /RUH 92/ Untersuchungen über die wechselseitige Löslichkeit von Borcarbid und h-BN angestellt. Dabei kommen die Autoren zu dem Schluß, daß Borcarbid in Bornitrid eine geringe, Bornitrid in Borcarbid keine Löslichkeit besitzt. Hinsichtlich einer Mischkristallbildung von kubischen und hexagonalen Modifikationen auf dem Schnitt BN-C sind Bestrebungen im Gange, gewisse Eigenschaften der Randsysteme gezielt miteinander zu paaren. Die Existenz von c-BN/Diamant Mischkristallen konnte erstmals von Badzian /BAD 81/ durch Hochdruck-Hochtemperaturversuche (HP/HT) nachgewiesen werden. Hierbei wurde eine Pulvermischung aus h-BN und Graphit einem Druck von 14 GPa und einer Temperatur von ca. 3000°C ausgesetzt. Lambrecht und Segall /LAM 93/ untersuchten die kritische Entmischungstemperatur von Mischkristallen auf dem Schnitt BN-C unter Normaldruck mit Hilfe von Berechnungen, die sich auf Wechselwirkungen zwischen Bindungspartnern stützen. Sie betrachten dabei nur solche Bindungen, die in einer tetraedrischen Konfiguration innerhalb verschiedener Gittermodelle auftreten. Dabei zeigte sich, daß eine Entmischung bereits oberhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes beginnt, woraus eine Instabilität der Mischkristalle resultiert. In Abbildung 2.4 ist das von Lambrecht und Segall vorgeschlagene Phasendiagramm für Atmosphärendruck dargestellt. Es weist eine breite Mischungslücke auf. Ferner sind Bereiche mit Diamant- (D) bzw. Zinkblendenstruktur (ZB) in Anlehnung an experimentelle Ergebnisse von Badzian /BAD 81/ eingezeichnet.

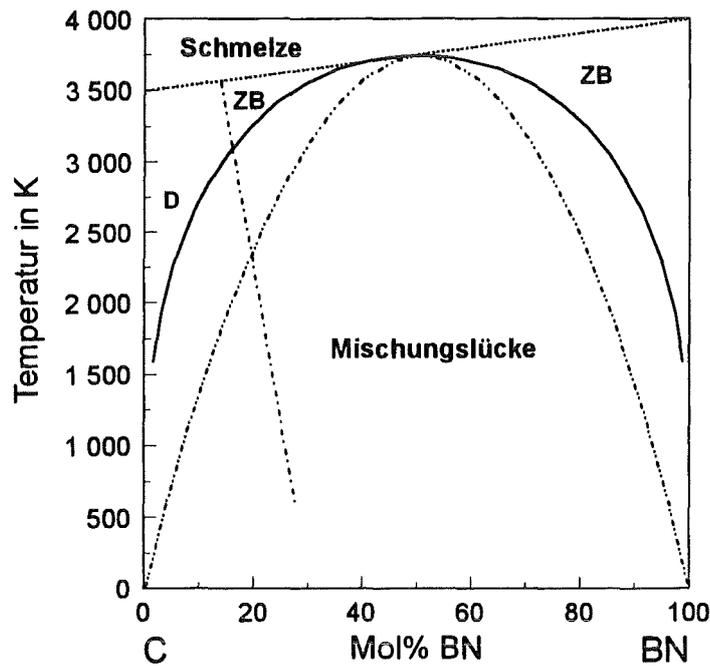


Abb. 2.4: Berechnetes Phasendiagramm für den Schnitt BN-C nach Lambrecht und Segall (D: Diamantstruktur; ZB: Zinkblendenstruktur) /LAM 93/

Mischkristallbildungen zwischen der hexagonalen Phase von Bornitrid und Kohlenstoff konnten bisher mehrfach bei der chemischen Schichtabscheidung aus der Gasphase beobachtet werden (siehe Kap. 2.3.4).

Abschließend ist festzuhalten, daß innerhalb des Dreistoffsystems durch Variation der Elementkonzentration und der Anordnung verschiedener Phasen untereinander ein äußerst großes Potential an neuartigen Werkstoffen mit außergewöhnlichen Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen vorhanden ist. Hinzu kommt die mögliche Existenz ternärer Phasen mit bisher unbekanntem Eigenschaften.

2.2 Schichtabscheidung mit HF-Magnetronspütern

Der Magnetronspüternprozess gehört zu den plasmagestützten PVD-Verfahren, mit denen Schichten aus der Gasphase abgeschieden werden. Im folgenden wird das Verfahrensprinzip erläutert. Ferner werden Mechanismen vorgestellt, die bei der Schichtbildung eine Rolle spielen, um die Einflußgrößen, die auf Schichtkonstitution und Phasenausbildung wirken, zu verdeutlichen.

2.2.1 Prinzip des Verfahrens

In Abbildung 2.5 a ist das Prinzip des HF-Sputterns dargestellt. Das Sputtern beruht auf der Zerstäubung eines flächigen, schichtbildenden Ausgangsmaterials (Target) durch Ionenbeschuss. Hierfür wird der evakuierte Rezipient mit einem Arbeitsgas (Druckbereich 0,08 Pa bis 10 Pa) geflutet und die Targetelektrode kapazitiv mit einer Hochfrequenz-Spannung beaufschlagt. Durch die dem Gas zugeführte elektrische Energie kommt es zu Ionisationsprozessen. Zwischen Targetelektrode und Rezipienten zündet eine Gasentladung (Plasma). Aus ihr werden positiv geladene Ionen auf das Target beschleunigt. Die kinetische Energie der Ionen wird in Stoßprozessen an das Targetmaterial abgegeben und führt durch Impulsüberkehr in dessen Oberflächennähe zum Herausschlagen von Atomen, die sich auf dem Substratteller und an den Rezipientenwänden niederschlagen.

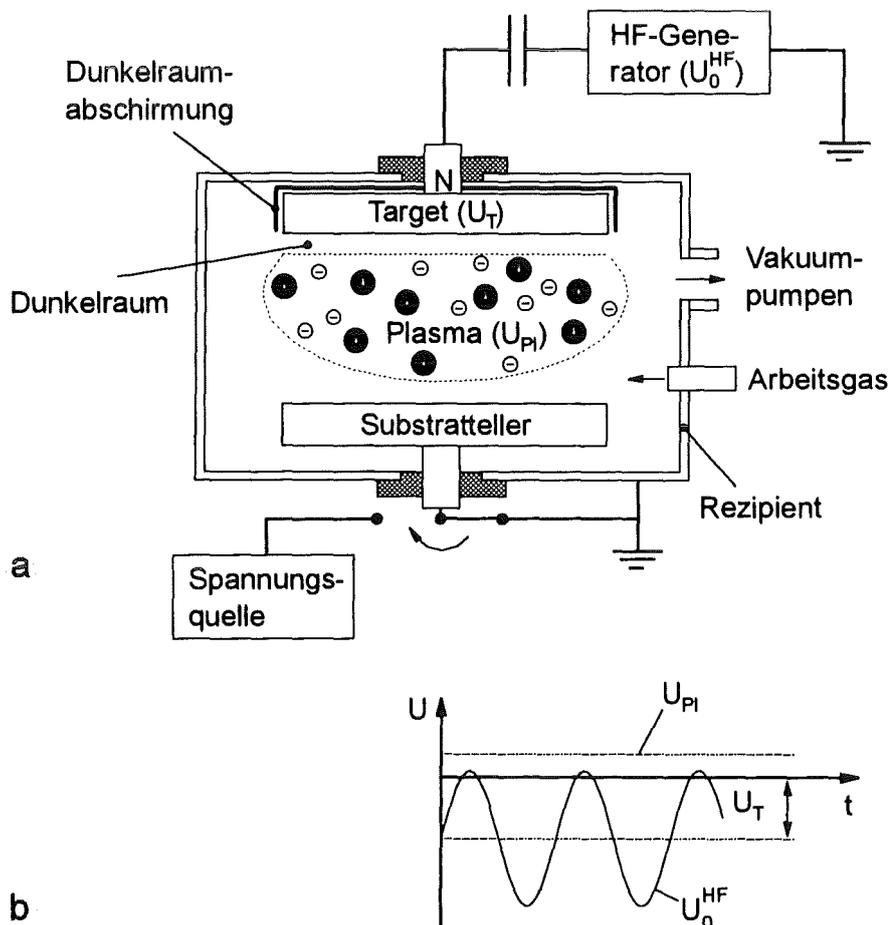


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des HF-Sputterverfahrens (a) Prinzip des Verfahrens, (b) Potentialverhältnisse zwischen Target (U_T), Plasma (U_{PI}) und HF-Spannungsversorgung (U_0^{HF})

Aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit von Elektronen und Ionen können während eines positiven Periodenanteils der HF-Spannung U_0^{HF} deutlich mehr Elektronen die Targetelektrode erreichen als während eines negativen Periodenanteils Ionen auf das Target treffen. Die Quasineutralitätsbedingung eines Plasmas fordert jedoch, daß Elektronen- und Ionensättigungsströme während einer Periode gleich groß sind, d.h. der Gesamtstrom auf die Targetoberfläche ist null. Um dieser Bedingung gerecht zu werden, baut sich an der Targetelektrode eine dem Plasmapotential gegenüber negative Gleichspannung U_T , auch Floating-Potential genannt, auf (Abb. 2.5 b). Nun werden während des gesamten Periodenanteils Ionen zum Target hin beschleunigt. Nur während eines kurzen Periodenanteils ist das Targetpotential U_T gegenüber dem Plasmapotential U_{Pl} so gering, daß schnelle Elektronen das Target erreichen können. Die hohe Frequenz der HF-Spannung (i.a. 13,56 MHz) bedingt, daß nur die Elektronen, jedoch nicht die Ionen den Spannungsschwankungen während einer Periode folgen können. Daraus resultiert ein praktisch kontinuierlicher Beschuß des Targets mit Ionen. Die Ionensättigungsstromdichte berechnet sich aus Gleichung (2.1) /FRE 95/. Die Potentialdifferenz zwischen dem Plasma und der Rezipientenwand und die Targetspannung sind durch Gleichung (2.2) bzw. (2.3) gegeben /KIE 95/.

$$\Phi_i = \alpha e n_e \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (2.1)$$

$$U_{\text{Pl-W}} = \frac{kT_e}{e} \ln \sqrt{\frac{m_i}{2\pi m_e \alpha^2}} \quad (2.2)$$

$$U_T = U_0^{\text{HF}} + U_{\text{Pl-W}} \quad (2.3)$$

mit:	Φ_i	Ionenstromdichte
	$U_{\text{Pl-W}}$	Potentialdifferenz zwischen Plasma und Rezipient
	U_T	Targetpotential
	α	Faktor, charakterisiert Potentialabfall (für Niederdruckplasmen gilt i.a. $\alpha = 0,6$ /GUT 49/)
	U_0^{HF}	HF-Spannung
	e	Elementarladung
	n_e	Ladungsträgerdichte der Elektronen
	k	Boltzmann-Konstante
	T_e	Elektronentemperatur
	m_i	Ionenmasse
	m_e	Elektronenmasse

Bei den abgestäubten Teilchen handelt es sich zum überwiegenden Teil um neutrale Atome /CHO 69/ /MAI 70/. Sie zeigen eine Thompson'sche Energieverteilung, wobei die wahrscheinlichste Emissionsenergie E_w gegeben ist durch /OEC 70/:

$$E_w = U_O/n \quad (2.4)$$

- mit: E_w wahrscheinlichste Emissionsenergie eines abgestäubten Teilchens
 U_O Oberflächenbindungsenergie des Teilchens im Festkörper
 n Faktor (in guter Näherung gilt: $n = 2$)

Der mechanische Widerstand, den ein Material den auftreffenden Teilchen entgegenbringt, wird durch die Zerstäubungsausbeute charakterisiert. Diese ist definiert als die Anzahl der herausgeschlagenen Atome pro einfallendem Ion. Sie hängt neben dem Targetmaterial von Masse, Energie und Einfallswinkel des einfallenden Teilchens ab. Das Einsetzen des Zerstäubungsprozesses erfolgt dabei erst ab einer bestimmten Schwellenenergie. Diese berechnet sich nach Kienel /KIE 95/ aus:

$$E_s = U_O (1,9 + 3,8 (M_2/M_1)^{-1} + 0,134 (M_2/M_1)^{1,24}) \quad (2.5)$$

- mit: E_s Schwellenenergie
 U_O Oberflächenbindungsenergie
 M_1 Masse des einfallenden Teilchens
 M_2 Masse der Festkörperteilchen

Die Besonderheit des Magnetronsputters liegt darin, daß dem Plasma eine inhomogene Magnetfeldkonfiguration (Permanentmagnet hinter dem Target) überlagert wird (Abb. 2.6). Hierdurch kommt es zur Ausbildung eines Plasmatorus, eines intensiv leuchtenden Plasmaringes unterhalb des Targets, wodurch deutlich höhere Zerstäubungsausbeuten und damit gesteigerte Schichtabscheideraten erzielt werden. Seine Entstehung ist auf ein Zusammenspiel von elektrischen und magnetischen Feldern und sich darin bewegenden Ladungsträgern zurückzuführen. Hier spielt einmal die Gyration von Ladungsträgern, insbesondere die der Elektronen, um die magnetischen Feldlinien aufgrund der Lorentzkraft eine Rolle. Diese vergrößert sich mit Zunahme der magnetischen Feldstärke in Richtung der Targetoberfläche und zwingt die Elektronen auf kleinere Bahnradien. Diese legen dadurch eine längere Wegstrecke zurück und können mehr Atome ionisieren. Ein zweiter Effekt ist die Umkehr der Bewegungsrichtung von Elektronen, die sich auf zykloiden Bahnen in Richtung der Magnetpole bewegen (magnetischer Spiegel). Sie erfolgt an der Stelle, wo der Gradient der magnetischen Feldstärke in Richtung der magnetischen Feldlinien ein Maximum erreicht, und rührt von der Erhaltung des magnetischen Momentes her. Ferner wird zwischen den magnetischen Polen nahe der Targetoberfläche vor dem Kathodenfall das Vektorprodukt aus magnetischer und elektrischer Feldstärke maximal. Die Lorentzkraft erzeugt hier eine Driftbewegung von Ladungsträgern parallel zur Targetoberfläche, die einen Ringstrom fließen läßt. Alle drei Effekte tragen dazu bei, daß die Ladungsträgerdichte innerhalb des Plasmatorus

erhöht ist und hier somit auch mehr Ionen zur Zerstäubung des Targets zur Verfügung stehen. Am Target kommt es dadurch zur Ausbildung eines Erosionsgrabens.

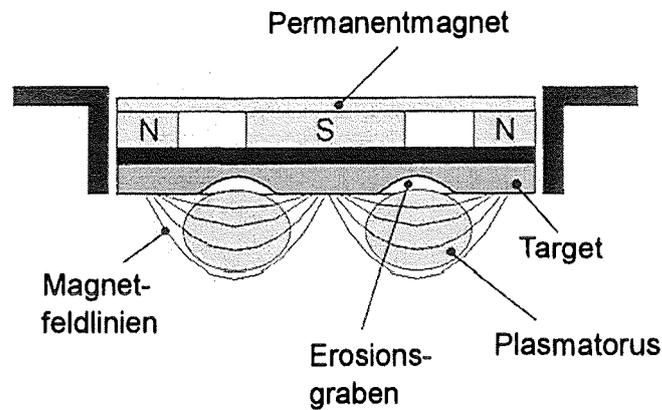


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Ausbildung eines Plasmatorus und eines Erosionsgrabens durch eine Magnetfeldkonfiguration hinter dem Target

2.2.2 Wechselwirkungen zwischen dem Plasma und dem Substrat

Während der Schichtabscheidung durch Magnetronspütern ist die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers einem stetigen Bombardement von Ionen, Neutralteilchen, Elektronen und Photonen ausgesetzt. Dieser Teilchenfluß hat neben der Rauheit der Oberfläche und den Eigenschaften des Substrates (elektrische und thermische Leitfähigkeit, Bindungsart, chemische Reaktionsfreudigkeit) einen wesentlichen Einfluß auf die Schichtbildung und das Schichtwachstum. Er wird durch die Masse (Arbeitsgas, Targetatome), Energie (chemische Konstitution, energetische Anregung, Geschwindigkeit) und den Impuls (Stoßrate, Einfallswinkel) seiner Teilchen vollständig charakterisiert /ROT 92/. Unter Vernachlässigung chemischer Reaktionen werden die Wechselwirkungsprozesse zwischen Teilchenfluß und Festkörperoberfläche im wesentlichen durch die kinetische Energie der auftreffenden Ionen und Neutralteilchen bestimmt. Im Falle von Ionen kann deren kinetische Energie durch Anlegen eines Potentials am Festkörper deutlich erhöht werden (siehe hierzu auch Abb. 2.5).

Auftretende Effekte

Trifft ein Teilchen auf eine Festkörperoberfläche, unterscheidet man zwischen mehreren möglichen Elementarprozessen (Abb. 2.7), deren Ereigniswahrscheinlichkeit von der kinetischen Energie des Teilchens abhängt. Dabei wird als Prozeßwahrscheinlichkeit der statistische Anteil eines einzelnen Elementarprozesses an der Gesamtheit aller elementaren Wechselwirkungsprozesse definiert /ROT 92/.

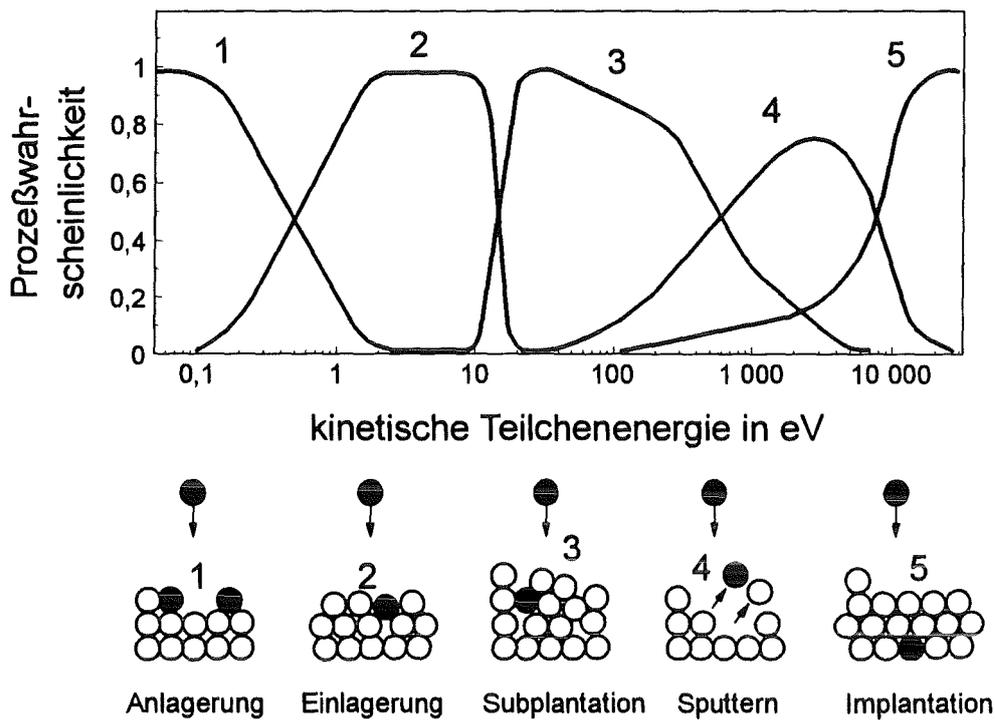
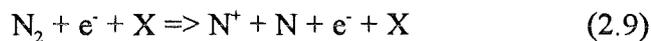
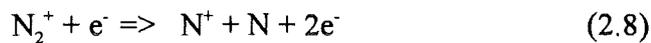
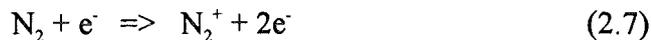


Abb. 2.7: Prozeßwahrscheinlichkeit und Veranschaulichung der Wechselwirkungen freier Teilchen mit einer Festkörperoberfläche nach /ROT 92/

Aus Abbildung 2.7 ist ersichtlich, daß im Bereich niedriger Teilchenenergien (< 1 eV) die Anlagerung (z.B. Adsorption von N_2) von Teilchen dominiert. Bei höheren Teilchenenergien (1 - 10 eV) kommt es zur Einlagerung des auftreffenden Teilchens in die Oberfläche, wobei benachbarte Atome umgeordnet werden. Die hierdurch verursachten Gitterverzerrungen sind ein Grund für die Entstehung intrinsischer Eigenspannungen. Subplantation tritt bei Teilchenenergien von 10 - 10^3 eV auf. Hier wird die Aufschlagszone, insbesondere bei höherwertigen Elementen, durch eine kurzzeitige Kompression von Atomen überhitzt, wobei die anschließende rasche Abkühlung zum "Einfrieren" der in ihrer Ordnung gestörten Struktur führt. Die ankommenden Teilchen besitzen dabei soviel kinetische Energie, daß sie in die ersten Monolagen des Festkörpers eindringen können. Man spricht in diesem Fall von direkter Subplantation. Weiterhin können Oberflächenatome durch Impulsübertrag in das Material "hineingetrieben" werden. Dies wird als indirekte Subplantation bezeichnet. Sie kann sowohl durch schichtbildende Teilchen als auch durch plattierende Inertgasionen hervorgerufen werden. Der Kurvenverlauf 4 in Abbildung 2.7 zeigt die Prozeßwahrscheinlichkeit für das Zerstäuben eines Festkörpers (Teilchenenergie $10^2 - 10^4$ eV), welches in Kapitel 2.2.1 ausführlich behandelt wurde. Der sich hieran anschließende Energiebereich (Kurvenverlauf 5) wird durch den Prozeß der Ionenimplantation bestimmt. Er befähigt die Teilchen, Strecken von mehreren Nanometern im Festkörper zurückzulegen. Diese erzeugen entlang der

Teilchenbahn bis hin zum Ort der Einlagerung Defekte im Kristallgitter. Im allgemeinen spielt dieser Prozeß für das Magnetronspütern nur eine untergeordnete Rolle.

Ein Teilchenfluß besteht in der Regel aus Teilchen unterschiedlicher kinetischer Energie, deren Effekte sich überlagern /ROT 92/. Somit sind die Reaktionen mit der Festkörperoberfläche sehr komplex. Die Ionisierung der Arbeitsgase in einem HF-Magnetronplasma erfolgt hauptsächlich durch inelastische Stöße mit Elektronen nach untenstehenden Reaktionsgleichungen (2.2 - 2.9). Darüber hinaus sind Mehrfachionisationen möglich. Deren Auftreten ist prozentual gesehen jedoch sehr gering /FRE 95/.



Das Formelzeichen X steht für ein beliebiges Atom oder Molekül. Die Häufigkeit, mit der diese Reaktionen auftreten, wird durch den Ionisierungsquerschnitt beschrieben. Er wird hauptsächlich durch die Energie der Elektronen bestimmt und zeigt für jede Reaktionsgleichung eine eigene Charakteristik. In Abbildung 2.8 sind die Ionisierungsquerschnitte exemplarisch für eine einfache Ionisierung von Argon und Stickstoff (Gleichungen 2.6 und 2.7) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie dargestellt.

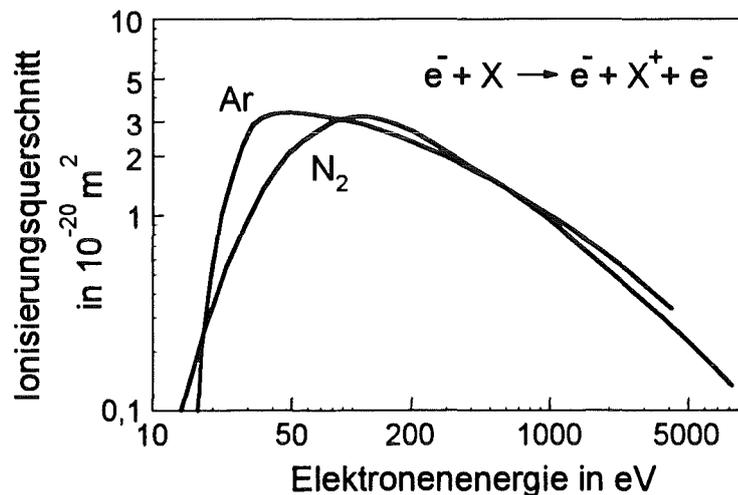


Abb. 2.8: Ionisierungsquerschnitte für einfache Ionisation von Argon und Stickstoff durch inelastische Stöße beschleunigter Elektronen nach /ROT 92/

Alle Reaktionen setzen eine minimale Energieschwelle für die ionisierenden Elektronen voraus. Diese beträgt für eine einfache Ionisierung von Argon 15,76 eV und für Stickstoff 14,54 eV (Abb. 2.8). Höhere Elektronenenergien haben einen unterschiedlich starken Anstieg

des Ionisierungsquerschnittes bis hin zu einem Maximalwert zur Folge. Daran schließt sich ein Energiebereich mit rückläufigem Ionisierungsquerschnitt an.

Folgen der Effekte für die Schichtbildung

Durch die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Festkörper kommt es zu einer Temperaturerhöhung an der Festkörperoberfläche. Ferner werden Defekte in oberflächennahen Bereichen des Festkörpers erzeugt, die eine Keimbildung begünstigen und intrinsische Eigenspannungen hervorrufen. Auch wird die Umordnung von Oberflächenatomen stimuliert, man spricht hier von einer ioneninduzierten Oberflächendiffusion. Ist diese Umordnung für Atome mit verschiedener Masse gewichtet oder für unterschiedliche Bindungen selektiv, kann das zur Anhäufung einer Atomsorte oder Verbindung führen (ioneninduzierte Segregation) bzw. Auswahlwachstum von Kristalliten mit bestimmter Orientierung bedingen /REI 95/ /AND 89/. Weiterhin können chemische Effekte (Dissoziation adsorbierter Moleküle, dissoziative Chemisorption, Bildung fester Verbindungen durch Assoziation) aus den Wechselwirkungen zwischen Ionen und Festkörperoberfläche resultieren. Elektronen können ebenfalls Effekte wie Desorption, Adsorption, Anregung, Ionisation oder die Dissoziation adsorbierter Teilchen auslösen und Oberflächenreaktionen stimulieren /ROT 92/ /HAE 87/. Auf weitere mögliche Effekte wird in Kapitel 2.2.5 "Phasenausbildung und Morphologie" näher eingegangen.

2.2.3 Keimbildung

Die Keimbildung hat großen Einfluß auf die Haftung und die spätere Schichtstruktur. Da sie sich einer direkten Beobachtung i.a. entzieht, wurden Theorien zur Keimbildung entwickelt. Man unterscheidet Keimbildungstheorien, die eine kinetische Betrachtung mikroskopisch-atomistischer Vorgänge heranziehen, und solche, die sich auf eine phänomenologische Beschreibung mit Hilfe der Thermodynamik stützen /JEH 87/.

Keimbildungskinetik

Die Voraussetzung für eine Keimbildung ist eine Anlagerung (Adsorption) schichtbildender Teilchen auf dem Substrat. Dafür muß vom auftreffenden Teilchen eine genügend hohe Energie an das Substrat abgegeben werden, da es sonst unmittelbar reflektiert wird. Je nach verbleibender Energie, die durch Wechselwirkungen mit energiereichen Teilchen aus dem Plasma erhöht werden kann, diffundiert das Teilchen dann als lose gebundenes Adatom auf der Festkörperoberfläche oder desorbiert. Die Adatome bilden metastabile Cluster, die bis zu einer gewissen Größe ebenfalls diffundieren können, oder sie lagern sich an kritische Cluster, d.h. stabile, wachstumsfähige Keime an. Eine Akkumulation der Adatome erfolgt bevorzugt an Defektzonen (Fehlplatzierungen, Korngrenzen, Stapelfehler, Versetzungen), da diese Orte höherer Bindungsenergie darstellen und somit ideale Voraussetzungen für eine Keimbildung

schaffen. Sie sind daher für die Keimdichte (Anzahl von Keimen pro Fläche) mitbestimmend /CHO 69/ LEW 78/ /MAI 70/.

Keimbildungsthermodynamik

Die "kritische" Keimgröße, ab der ein Keim stabil ist, ergibt sich aus der Bilanz zwischen der Enthalpiezunahme, die für die Bildung eines Keimes notwendig ist, und der Enthalpieabnahme, die aus der geringeren inneren Energie des kristallisierten Zustandes gewonnen wird (Gleichung 2.10) /KLE 70/. Die Enthalpiezunahme beinhaltet dabei die Oberflächenspannung der neu gebildeten Oberfläche und einen Verzerrungsanteil infolge von Defektstrukturen.

$$\Delta G_K = V_K (-\Delta g_V + \Delta g_\varepsilon) + \Delta g_G A \quad (2.10)$$

mit:	ΔG_K	Änderung der freien Enthalpie pro Keim
	Δg_V	Volumenanteil der freien Enthalpie pro Volumen
	Δg_ε	Verzerrungsanteil der freien Enthalpie pro Volumen
	Δg_G	Grenzflächenanteil der freien Enthalpie pro gebildeter Fläche
	V_K	betrachtetes Keimvolumen
	A	Oberfläche des Keimes

Die kritische Keimgröße ist dann erreicht, wenn Volumen- und Grenzflächentherm gleich groß sind /CHO 69/. Fremdkörper können auf die Keimbildung katalytisch wirken, indem sie den Grenzflächenterm aus Gleichung (2.10) herabsetzen. Man spricht hier auch von einer heterogenen Keimbildung /BAR 88/.

Im Zuge der Keimbildung wird die Haftung der Schicht auf dem Substrat entscheidend mitgeprägt. Diese verbessert sich mit der Anzahl der Keime pro Fläche, welche u.a. von der Substrattemperatur und der Materialpaarung Substrat/Schicht abhängt. Nach Mattox /HAE 87/ kann dies zu unterschiedlichen Interfacezonen führen, die rein mechanische Haftung bedingen oder auch eine chemische Verbindungsgrenzschicht ausbilden. Ebenso ist ein Diffusionsübergang möglich, der auch durch Teilchenbeschuss mit schichtbildenden Spezies erzwungen werden kann (Pseudodiffusionsübergang). Findet keine Diffusion oder chemische Reaktion zwischen den beiden Materialien statt, bildet sich ein Monoschicht/Monoschicht-Übergang aus.

2.2.4 Keimwachstum

Die Keimwachstumsmechanismen werden vor allem durch die Bindungsenergien der Adatome untereinander beziehungsweise durch die Bindungsenergien zwischen den Adatomen und dem Substrat bestimmt. Ferner spielen die Diffusion und die Auftreffrate von schichtbildenden Teilchen sowie deren kinetische Energie eine wichtige Rolle /HEI 90/ /JEH 87/ /MEY 77/ /CHO 69/.

Für tiefe Temperaturen, die eine Oberflächendiffusion nahezu unterbinden, bleiben die Atome in der Nähe des Auftreffortes haften. Weisen die schichtbildenden Atome gerichtete Bindungen auf, führt dies zu amorphen Schichten. Im Falle von ungerichteten Bindungen wachsen polykristalline Schichten mit geringen Kristallitgrößen heran. Bei erhöhter Oberflächendiffusion, die die Adatome befähigt, längere Wegstrecken zurückzulegen, ist der sich ausbildende Schichtwachstumsmechanismus eine Folge des Zusammenspiels verschiedener Bindungsenergien. Hierzu zählen die Adsorptionsenergie zwischen Adatom und Substratmaterial (E_A), die Adsorptionsenergie zwischen Adatom und Schichtmaterial (E_{A^*}) sowie die Bindungsenergie zweier Adatome (E_B). Im Falle einer starken Bindung zwischen Adatomen und Festkörper ($E_A \geq E_{A^*} > E_B$) kommt es zu einem Schicht-für-Schicht-Wachstum nach Frank-van-der-Merwe /RAI 92/. Überwiegt die Bindung zwischen Adatomen untereinander ($E_B > E_A$), bilden sich wachstumsfähige Inseln nach dem Vollmer-Weber-Mechanismus /JEH 87/. Diese stoßen bei weiterem Wachstum zusammen und bilden schließlich eine geschlossene Schicht. Ist die Bindungsenergie der Adatome größer als die Adsorptionsenergie zwischen Adatomen und Schichtmaterial ($E_B > E_{A^*}$), so kann ein Übergang vom anfänglichen Schichtwachstum in ein Inselwachstum erfolgen. Es wird als Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet /JEH 87/. Die Art der Schichtbildung kann ferner durch Ionenbeschuss während der Schichtabscheidung beeinflusst werden. So wird unter Ionenbeschuss eine Tendenz hin zu einem Frank-van-der-Merwe Schichtwachstum beobachtet, welches auf die Erzeugung keimbildender Defekte und die Zerstörung bereits gebildeter Inseln durch laterale Verlagerung zurückgeführt wird /FRE 95/.

2.2.5 Phasenausbildung und Morphologie

Auftretende Phasen und die Morphologie einer Schicht bestimmen im wesentlichen deren Eigenschaften. Daher werden im folgenden einige für das Magnetronspütern relevante Modelle zur Phasen- und Morphologieausbildung vorgestellt. Hinsichtlich der Phasenausbildung liefert die Kristallchemie einige wichtige Grundregeln, so z.B. die Ostwaldsche Stufenregel /RÖM 89/ /KLE 70/: "Wird einem System, welches mehrere Energiezustände besitzt, Energie entzogen, durchläuft es die metastabilen Zustände nacheinander". Das bedeutet, daß bei gegebenen Bedingungen zunächst die instabile Phase gebildet wird, die sich nach Zufuhr einer Aktivierungsenergie in die stabile Phase umwandelt. Weiterhin besagt die Ostwald-Volmer Regel, daß die weniger dichte Phase eines Stoffes als erste nukleiert /RÖM 89/. Nach Stranski und Totomanow /STR 33/ ist für die Bildung einer kristallinen Phase zunächst allein die Keimbildungsarbeit entscheidend, die wiederum im wesentlichen durch die spezifische freie Oberflächenenergie bestimmt wird. Somit bilden sich erst Keime derjenigen Modifikation, die die geringere Oberflächenenergie besitzt.

Subplantationsmodell für die Phasenausbildung unter Ionenbeschuß

Unter gewissen Bedingungen kann eine unter Normalbedingungen nicht stabile Phase durch intensiven Ionenbeschuß während der Schichtabscheidung erzeugt werden. Eine Modellvorstellung hierfür bietet das Subplantationsmodell, welches erstmals von Robertson /ROB 93a/ für die Abscheidung hoch sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffschichten entwickelt wurde. Es geht davon aus, daß durch den Beschuß einer Oberfläche mit energetischen Spezies eine lokale Dichteerhöhung innerhalb der ersten Atomlagen auftritt. Diese kann zu einer Störung der elektronischen Wellenfunktion benachbarter Atome führen, die eine Veränderung des Bindungscharakters nach sich zieht, welcher den lokalen Dichteverhältnissen entspricht. Die kontinuierliche Überdeckung transformierter Bereiche durch kondensierende Teilchen führt dann zur Ausbildung einer Schicht. Dabei spielt die Substrattemperatur eine wichtige Rolle. So kann erhöhte Temperatur der Ausbildung einer Dichteerhöhung durch Diffusion der Teilchen zur Oberfläche entgegenwirken. Auch die Bildung "thermischer Spikes" durch höherenergetische Ionen kann zu Relaxationsprozessen führen. Ferner spielen das Substrat und dessen Kristallorientierung bei der Bildung einer Phase eine Rolle, da durch die Art des Einbaus implantierter Teilchen in das Wirtsgitter die Ausbildung einer Phase gefördert oder unterdrückt werden kann. Bedeutung erlangte das Subplantationsmodell in jüngerer Zeit für die Abscheidung von diamantartigem Kohlenstoff und von kubischem Bornitrid /LIF 90/ /DWO 95/.

Theoretische Betrachtungen zum Subplantationsmodell wurden von Davis /DAV 93/ und Robertson /ROB 93/ gemacht. Der Ansatz von Davis /DAV 93/ geht davon aus, daß durch die Energie der plattierenden Ionen zwei gegenläufige Prozesse verursacht werden, die einmal eine Verdichtung der Schicht bewirken und zum anderen dieser Verdichtung durch Relaxation entgegenwirken. Für eine optimale Verdichtungsenergie findet Davis die in Gleichung (2.11) wiedergegebene Beziehung. Die maximale Verdichtung ergibt sich nach Gleichung (2.12).

$$E_{\text{opt}} = E_0 3^{3/5} / (p_1 (\Phi_i / \Phi_n))^{3/5} \quad (2.11)$$

$$\Delta \rho_{\text{max}} / \rho_0 = q \sqrt{E_0} (\Phi_i / \Phi_n)^{7/10} \quad (2.12)$$

mit:	E_{opt}	optimale Verdichtungsenergie
	$\Delta \rho_{\text{max}} / \rho_0$	maximale Verdichtung
	E_0	Aktivierungsenergie für Relaxation
	p_1	Proportionalitätsfaktor
	q	Proportionalitätsfaktor
	Φ_i	Ionenstromdichte
	Φ_n	Dichte des schichtbildenden Teilchenflusses

Die mathematische Modellierung von Robertson /ROB 93/ besitzt keine analytische Lösung. Eine ausführliche Betrachtung beider Modelle findet sich bei Ulrich /ULR 96/.

Druckspannungsmodell für die Phasenausbildung unter Ionenbeschuß

Beim Druckspannungsmodell geht man davon aus, daß der durch Subplantation induzierte biaxiale Druck eine direkte Phasenumwandlung in die lokal thermodynamisch stabile Modifikation gemäß dem p-T Phasendiagramm bedingen kann. Nach McKenzie /MCK 93/ erzeugt eine biaxiale Druckspannung einen hydrostatischen Druck, dessen Wert $2/3$ der Druckspannung beträgt. Mathematische Grundlage hierbei ist, daß sich ein biaxialer Spannungstensor in einen hydrostatischen Drucktensor und einen Scherspannungstensor zerlegen läßt. Eine Phasentransformation kann unter der Bedingung stattfinden, daß die lokale Temperatur einen materialspezifischen Schwellenwert übersteigt, um die für die Transformation notwendige Energie zur Überwindung der Potentialbarriere zwischen den beiden Phasen bereitzustellen. Diese ist vergleichsweise klein und setzt spontan ein, wenn die Umwandlung durch einfache Deformation des Kristallgitters erfolgt. Sie kann aber beträchtlich anwachsen, wenn die neue Struktur erst durch Abbau des alten Gitters aufgebaut werden muß (z.B. Zinkblende - Wurzit) /KLE 70/. Das Druckspannungsmodell hat speziell für die Abscheidung von Bornitrid-Schichten Bedeutung erlangt.

Bevorzugung einer Phase durch selektives Sputtern

Das Modell des selektiven Sputterns wurde von Reinke et al. /REI 95/ speziell für die Schichtabscheidung von kubischem Bornitrid entwickelt, hat aber allgemeingültigen Charakter. Es basiert auf der unterschiedlichen Zerstäubungsausbeute zweier Phasen unter Ionenbeschuß. Durch das Wechselspiel von Abscheidung und Zerstäuben abgeschiedenen Schichtmaterials kann bei der Wahl geeigneter Abscheideparameter ein selektiver Ätzprozeß zugunsten einer Phase erzielt werden.

Strukturzonenmodelle

Gefüge und Struktur von gesputterten Schichten hängen entscheidend von den Vorgängen bei der Kondensation des Teilchenstromes ab. Diese wird zum einen durch Abschattungseffekte bestimmt, die dadurch bedingt sind, daß jede technische Oberfläche eine Rauheit besitzt und der einfallende Teilchenstrom i.a. in einer Vorzugsrichtung auf der Festkörperoberfläche auftrifft. Zum anderen spielen die Oberflächen- und Volumendiffusion eine wichtige Rolle. Die Überlegung, daß diese drei Effekte in verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedlich stark auftreten, führte zu Darstellungen sich einstellender Wachstumsformen in sogenannten Strukturzonenmodellen. Als ein Maß für die Diffusionsprozesse wird hierbei das Verhältnis von Substrattemperatur T und Schmelztemperatur des Schichtmaterials T_m herangezogen, da die Aktivierungsenergien für Oberflächen- und Volumendiffusion für viele Metalle proportional zu ihrer Schmelztemperatur sind /HEI 90/ /HAE 87/ /THO 77/ /THO 86/. Ende der sechziger Jahre stellten Movchan und Demchishin /MOV 69/ ein erstes Strukturzonenmodell für aufgedampfte Metalle und Metalloxide vor, welches die Unterscheidung von drei Wachstumszonen für unterschiedliche Temperaturbereiche ermöglicht.

Thornton /THO 77/ /THO 86/ untersuchte die Struktur von durch Kathodenzerstäuben hergestellten Metallschichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und des Inertgasdruckes. Die hierbei gefundenen Wachstumsformen sind in Abbildung 2.9 dargestellt.

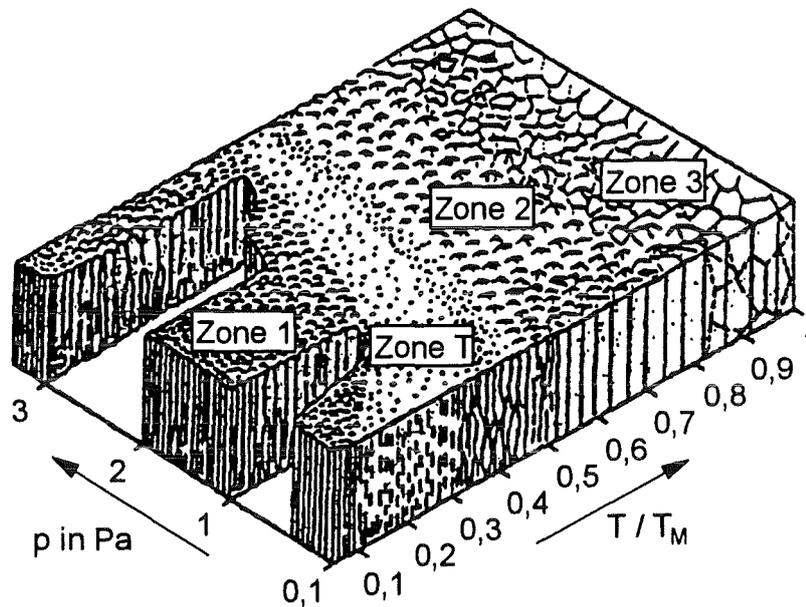


Abb. 2.9: Strukturzonenmodell von Thornton /THO 77/ /THO 86/ für magnetrongesputterte Metallschichten bei Variation von Temperatur und Druck

Zone 1 in Abbildung 2.9 charakterisiert die sich ausbildende Schichtstruktur bei niedrigen Verhältnissen von T/T_m . Hier überwiegen Abschattungseffekte, die durch eine Oberflächendiffusion der Adatome auf der Festkörperoberfläche nicht ausgeglichen werden können. Es entstehen nadelförmige Kristallite. Die geringe Keimdichte führt zu einer schlechteren Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat und zu Hohlräumen zwischen den einzelnen Kristalliten. Als Zone T wird von Thornton eine Übergangszone zwischen Zone 1 und Zone 2 bezeichnet. Die Oberflächendiffusion der Adatome ist hier bereits so stark ausgeprägt, daß Abschattungseffekte zum Teil ausgeglichen werden können. Die Struktur ist faserförmig und dichter als in Zone 1. Das Auftreten der Zone 1 beschränkt sich auf refraktäre Verbindungen und mehrphasige Legierungen. Sie ist bei Metallen und einphasigen Legierungen schwer nachweisbar. In der Zone 2 ist die Oberflächendiffusion der wachstumsbestimmende Faktor. Der Durchmesser der säulenförmigen Kristallite wächst mit steigender Temperatur. Gleichzeitig nimmt die Porosität der Schicht ab. Schichten dieser Morphologie weisen eine bessere Haftung zum Substrat auf als Schichten der Zonen 1 und T. Zone 3 schließlich wird durch Volumendifusionsvorgänge dominiert. Dadurch entsteht ein körniges, rekristallisiertes Gefüge hoher Dichte. Mit steigendem Inertgasdruck wird die Übergangstemperatur zwischen den einzelnen Zonen hin zu höheren Temperaturen verschoben, da die Adatombeweglichkeit

und somit die Oberflächendiffusion infolge einer Häufung von Stoßprozessen mit dem Inertgas sinkt. Gleichzeitig schwindet aber der Einfluß der Abschattung, da die Zunahme der Stoßprozesse zu einer größeren Streuung der schichtbildenden Atome führt /THO 77/ /THO 86/.

Der Einfluß des Substratbias U_B und damit des Ionenbombardements auf die Wachstumsformen einer Schicht wurde von Messier et al. /MES 84/ untersucht. Demnach bewirkt eine Zunahme der kinetischen Energie einfallender Ionen die Verschiebung der Zonengrenze zwischen Zone 1 und Zone T hin zu niedrigeren T/T_m Werten. Dafür wird eine größere Beweglichkeit der Adatome verantwortlich gemacht, die durch Stoßprozesse mit auftreffenden Ionen eine Erhöhung der kinetischen Energie erfahren /Mes 84/. Unter Ionenbeschuß hergestellte Schichten weisen ein feinkörniges und dichtes Gefüge auf, da ständig neue Keime durch immer neu erzeugte Punktdefekte gebildet werden /HAE 87/. Moll /MOL 89/ geht noch einen Schritt weiter, indem er die Prozeßparameter Inertgasdruck und Substratbias auf eine relevante Größe für die Oberflächendiffusion reduziert. Er betrachtet dabei die mittlere eingebrachte Energie pro abgeschiedenem Teilchen als ein Maß für die Oberflächendiffusion, ohne jedoch zu berücksichtigen, daß ein Teil dieser Energie für Sputter-, Verdichtungs- und Volumendiffusionsprozesse in oberflächennahen Bereichen der Schicht, insbesondere bei höheren Ionenenergien, verloren geht.

Molekulardynamische Computersimulationen

Um Zusammensetzung, Phasen, Gefüge und Struktur einer aufwachsenden Schicht unter Ionenbeschuß vorhersagen zu können, wird die Entwicklung von molekulardynamischen Computersimulationen immer weiter vorangetrieben. Diese beruhen im wesentlichen auf der Simulation atomarer Stoßvorgänge und der Ausbildung chemischer Bindungen. Durch Vorhersage der sich ausbildenden Schichtkonstitution könnte der experimentelle Aufwand bei der Schichtentwicklung erheblich reduziert werden. Ein Problem stellt jedoch die Komplexität des Gesamtsystems dar, die zu einem Großteil noch nicht erfaßt ist. So zeichnen sich einige Erfolge für qualitative Aussagen ab, quantitative Aussagen sind bisher sehr begrenzt. Molekulardynamische Berechnungen finden sich u.a. in /MÖL 91/ /WID 96/ KAU 92/ /MÜL 87/ /GIL 91/ /HER 91/ /VAN 91/.

2.3 Schichtabscheidung auf dem Schnitt BN-C: Stand der Forschung

Um einen Überblick über prinzipielle Mechanismen bei der Schichtabscheidung von Materialien auf dem Schnitt BN-C zu erhalten, werden im folgenden verschiedene Abscheideverfahren für derartige Schichten betrachtet. Ferner erfolgt ein Vergleich von Abscheideparametern durch Reduzierung der Verfahrensparameter auf relevante, verfahrensübergreifende Größen. Weiterhin werden Keimbildungs- und Schichtwachstumsmodelle vorgestellt.

2.3.1 Diamant

Die Diamantsynthese gelingt derzeit ausschließlich mit CVD-Verfahren. Hierbei wird eine Mischung aus Trägergasen für die Elemente C, H (O, Halogene) (i.a. CH₄, C₂H₂, H₂, CO₂) durch Zuführung von thermischer oder kinetischer Energie in reaktive Radikale und Molekülbruchstücke zerlegt. Dabei erfolgt die Abscheidung von Diamant und anderen Kohlenstoffmodifikationen. Die Energiezufuhr kann auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Die häufigsten Verfahren sind Heißdraht-CVD, Flammen-CVD, DC-Plasma-CVD, RF-Plasma-CVD, (ECR)Mikrowellen-Plasma-CVD und Plasma-jet-CVD. Ein Überblick über deren Funktionsweise und Charakteristika findet sich z.B. bei Bachmann et al. /BAC 90/ /BAC 92/ und Lux et al. /LUX 89/. Eine neuere Entwicklung ist ein sog. QQC Prozeß, der eine Diamantsynthese unter Atmosphärenbedingung ermöglicht. Dieser Prozeß arbeitet mit Lasern, die ein Gemisch aus CO₂ und N₂ oder Ar anregen. Wasserstoff wird hier im Gegensatz zu allen anderen Verfahren nicht benötigt /BAD 97/.

Verfahrensübergreifende Parameter bei der Abscheidung von Diamant

Für die Anregung und Dissoziation der Reaktivgase sind i.a. Substrattemperaturen zwischen 440°C - 1000°C notwendig. Die Zusammensetzung der Gasatmosphäre spielt dabei eine entscheidende Rolle bezüglich der sich abscheidenden Kohlenstoffmodifikation. In einer Literaturstudie von Bachmann /BAC 92/ wurden Daten von Gaskonzentrationen zusammengetragen, innerhalb derer ein Diamantwachstum beobachtet wird. Bachmann findet dabei einen schmalen Bereich innerhalb des C-H-O-Konzentrationsdreiecks, der räumlich eng an den Schnitt CO-H gebunden ist. Dabei wird bei höheren Kohlenstoffkonzentrationen die Abscheidung von amorphen oder graphitischen Kohlenstoffmodifikationen begünstigt. Ab einem gewissen Sauerstoffanteil kann kein Schichtwachstum mehr festgestellt werden.

Keimbildung

Eine Diamantabscheidung ist auf verschiedenen Substraten möglich, wird aber behindert, wenn der Kohlenstoff durch Diffusionsprozesse oder chemische Reaktionen zu schnell aus der Keimbildungszone abgeführt wird. Je nach Substrat erfolgt die Keimbildung auf verschiedene Art und Weise. Auf Substraten, die keine stabilen Carbide bilden, reichert sich der Kohlenstoff an und bildet eine graphitisch gebundene Zwischenschicht. Erst auf dieser Zwischenschicht erfolgt die eigentliche Diamantkeimbildung /LUX 89/ /ANG 93/ / TAM 95/ /LIU 95/. Auf carbidbildenden Substraten geht die Modellvorstellung von /LUX 91/ von einer Anlagerung kohlenstoffhaltiger Spezies auf der Oberfläche aus. Durch Abspaltung von Wasserstoff entsteht freier Kohlenstoff, der in das Substratgitter eindiffundiert und eine Carbidbildung hervorruft. Somit erfolgt eine Aufkohlung in der oberflächennahen Zone des Substrates, bis eine kritische Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche zu metastabilen Kohlenstoffclustern führt. Durch Anlagerung von weiterem Kohlenstoff aus der Gasphase können aus diesen Clustern stabile Keime entstehen. Ein Ionenbeschuß unmittelbar vor dem eigentlichen

Beschichtungsvorgang begünstigt die Keimbildung erheblich. Hier wird vermutet, daß Reinigungs- und Aktivierungsprozesse an der Substratoberfläche eine Keimbildung verbessern /LIU 95/ /JIA 92/ /WOL 94/. Eine Erhöhung der Keimbildungsdichte und somit eine Verbesserung der Schichthftung ist auch durch eine vorherige mechanische Behandlung der Substrate mit Diamantpulver möglich. Hier wird vermutet, daß zurückbleibende Diamantpartikel als Keime wirken (Seeding). Ferner ist denkbar, daß durch die mechanische Beanspruchung erzeugte Defektzonen an der Substratoberfläche als Orte höherer Bindungsenergie eine Keimbildung begünstigen, denn auch Versuche mit anderen Abrasivstoffen erbrachten eine allerdings nur leichte Erhöhung der Keimdichte /YAR 89/ /YAR 92/ /LIU 95/. Weiterhin kann die Keimbildung durch Zwischenschichten, die eine Kohlenstoffanreicherung begünstigen, verbessert werden /LIU 95/.

Schichtwachstum

Eine Modellvorstellung geht davon aus, daß die Schichtoberfläche mit Wasserstoff abgesättigt ist. Dieser hält den Kohlenstoff in tetraedrischer Konfiguration. Wasserstoff reagiert mit auf der Oberfläche auftreffenden Methylradikalen, die den Kohlenstoff bereits in sp^3 -Konfiguration anliefern. Es erfolgt deren Anlagerung unter Abspaltung von Wasserstoff. Je nach den lokalen Bedingungen auf der Substratoberfläche wird sp^3 - und sp^2 -gebundener Kohlenstoff simultan abgeschieden. Gleichzeitig erzeugte H- und O-Radikale greifen bevorzugt die sp^2 -gebundenen Bindungen an und begünstigen somit die Diamantbildung (selektiver Ätzprozeß) /PEH 93/ /FRE 94/ /LUX 89/ HEG 96/. Für die Diamantabscheidung scheinen somit chemische Reaktionen die bestimmenden Mechanismen zu sein, wobei kinetische und nicht thermodynamische Effekte den Ausschlag geben /BAR 96/.

2.3.2 Diamantartiger Kohlenstoff

Als DLC-Schichten (diamond-like carbon) werden allgemein metastabile amorphe Kohlenstoffschichten mit unterschiedlichen Anteilen von sp^3 - und sp^2 -Bindungen ohne kristalline Fernordnung bezeichnet /GRI 94/. Dabei unterscheidet man zwischen wasserstofffreien a-C Schichten und wasserstoffhaltigen a-C:H Schichten /ANG 86/. Letztere bilden eine eigene Klasse von Kohlenstoffschichten und sollen hier nicht betrachtet werden. Diverse Verfahren und deren Modifikationen werden für die Abscheidung von diamantartigem Kohlenstoff verwendet. Die wichtigsten Verfahren sind das Magnetronputtern /STÜ 97/, die Laserablation /DAV 90/ /DAV 92/, die Ionenstrahlgestützte Deposition /LIF 94/ /HOF 93/ /RAB 88/ /AIS 71/ /HUC 94/ /ULL 93/ und die Vakuumbogenverdampfung (Arc-Verfahren) /HAK 95/.

Verfahrensübergreifende Parameter bei der Abscheidung von DLC

Ein notwendiges Kriterium zur Herstellung diamantartiger Kohlenstoffschichten ist ein kontinuierlicher intensiver Ionenbeschuß während der Schichtabscheidung bei Substrat-

temperaturen unterhalb von 150°C. Bei höheren Substrattemperaturen nimmt der Anteil an sp^2 -Bindungen zu, bis schließlich ab 300 - 350°C graphitische Strukturen abgeschieden werden /LIF 94/ /VEE 93/. Der maximal erreichbare sp^3 -Gehalt der Schichten wird ferner in großem Maße von der Art der plattierenden Ionen, der Ionenstromdichte und der Ionenenergie bestimmt. Die Abscheideparameter bedingen, daß sich auch Substrate mit relativ niedrigen Schmelzpunkten beschichten lassen, jedoch ist die Schichthaftung auf vielen Substratmaterialien infolge der hohen Druckeigenspannungen sehr gering /STÜ 97/.

Schichtbildungsmodell

Die Modellvorstellung von Robertson /ROB 93a/ /WIN 87/ geht davon aus, daß der sp^3 -Bildungsmechanismus durch Subplantation hervorgerufen wird. Hierbei verursachen die auf dem Substrat auftreffenden Ionen im oberflächennahen Bereich des Auftreffortes eine lokale Dichteerhöhung (atomic peening), die die Bindungen in eine sp^3 -Konfiguration zwingt. Dies kann direkt dadurch geschehen, daß sich das Ion in eine Netzwerklücke zwängt, oder indirekt, indem ein Oberflächenatom durch den Impulsaustausch in den oberflächennahen Bereich gestoßen wird. Eine kritische Rolle kommt hierbei der Energie der einfallenden Ionen zu. Ist diese zu gering, können Platzwechselforgänge oder Einlagerungen in Kombination mit Bindungsverschiebungen nicht stattfinden, die Dichteerhöhung bleibt aus. Bei zu hoher kinetischer Energie verursachen die Ionen eine lokale Beweglichkeitserhöhung (thermal spike), die eine thermisch induzierte Relaxation nach sich zieht. So beobachtet man z.B. beim Beschuß von Diamant mit hochenergetischen Ionen, daß die oberflächennahen Bereiche in sp^2 -Bindungen transformiert werden /HOF 92/. Als Resultat des Ionenbombardements entsteht ein verspanntes Netzwerk, in dem die Atome fern des thermodynamischen Gleichgewichtes existieren. Ein Schichtwachstum erfolgt durch die kontinuierliche Überdeckung weiterer abgeschiedener C-Atome.

2.3.3 Bornitrid

Bei den Herstellungsverfahren für Bornitridschichten unterscheidet man ionengestützte CVD-Verfahren und PVD-Verfahren. Die CVD-Verfahren stützen sich in der Regel auf wasserstoffhaltige Prozeßgase (Diboran B_2H_6 , Borazin $B_3N_3H_6$, Ammoniak NH_3 ; N-Trimethylborazin $B_3H_3N_3(CH_3)_3$), die einem Trägergas (Ar, N_2) beigemischt werden. Die Prozeßgase werden thermisch aktiviert, dissoziieren und reagieren an der Substratoberfläche. Durch die Erzeugung eines Plasmas werden Ionen bereitgestellt und durch eine negative Vorspannung des Substrates auf selbiges hin beschleunigt. Der Energieeintrag der Ionen aus dem Plasma in oberflächennahe Bereiche des Substrates bewirkt dabei, daß die Bindungen in eine sp^3 -Konfiguration gezwungen werden. Die ionengestützten CVD-Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der Plasmagenerierung. So werden Prozesse auf der Basis von ECR-CVD /WEB 93/ /YOK 91/, ICP-CVD /ICH 94/ /ICH 94a/ / REI 95/ und RF-CVD /ICH 90/ /OKA 90/ /YOK 91/ /DWO 94/ /DWO 95/ verwendet. Die Bildung von N-H und B-H

Verbindungen begrenzen die maximal erreichbare c-BN Konzentration auf 70 % /DWO 94a/, da Wasserstoff und NH_x Radikale das c-BN Wachstum nachteilig beeinflussen. Ein weiterer kritischer Punkt bei der CVD-Synthese ist die Toxizität bzw. Explosivität der borhaltigen Prozeßgase. Die PVD-Verfahren ermöglichen eine Deposition fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes. Mit ihnen ist die Abscheidung von nahezu phasenreinem c-BN möglich. Wichtige Verfahren sind die HF-Diodenzerstäubung /SEI 87/ /MIE 90/ /BEW 93/, das Magnetronspütern /ULR 96/ /RIC 92/ /KID 94/ /SCH 95/, das Ionenplattieren /IKE 90/ /MUR 93/ /MCK 93/ /INA 87/ /WAT 91/ und die Ionenstrahlgestützte Deposition /WAD 92/ /TAN 93/ /SUE 93/ /KES 92/ /KES 93/ /KES 94/ /MED 94/ /BAL 92/ /FRI 94/ /MED 94/ /MIR 94/ /DOL 91/ /HOF 95/.

Verfahrensübergreifende Parameter bei der Abscheidung von c-BN

Für die Bildung von kubischem Bornitrid sind im Gegensatz zur Diamantsynthese physikalische Effekte an der Oberfläche und im oberflächennahen Bereich verantwortlich. Generell gilt für die Herstellung von c-BN, daß Ionenbeschuß während der Abscheidung ein notwendiges Kriterium ist /KES 93/. Ionenenergie, Ionenstromdichte und Abscheiderate scheinen für die c-BN Bildung in einem bestimmten Verhältnis zueinander liegen zu müssen. Dieses Verhältnis wurde von Reinke et al. /REI 95/ im Rahmen einer verfahrensübergreifenden Parameterstudie untersucht. In Anlehnung an seine Ergebnisse ist in Abbildung 2.10 das Verhältnis von bombardierenden Ionen zu schichtbildenden Teilchen in Abhängigkeit von der Energie der Ionen dargestellt, wobei die Symbole die in diesem Bereich beobachteten Phasen anzeigen.

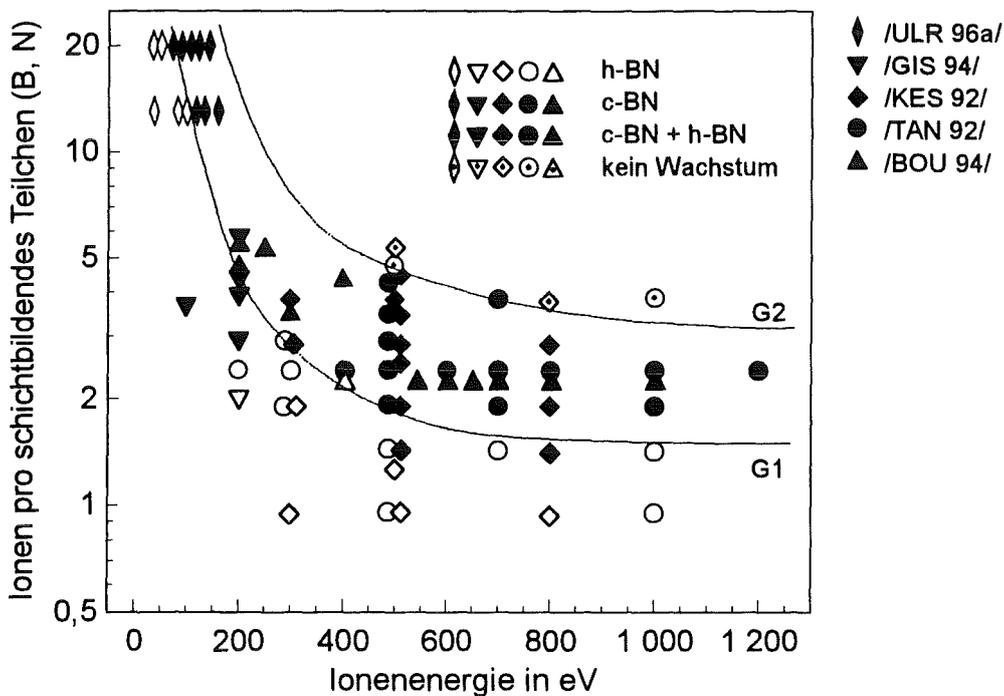


Abb. 2.10: Modifikation abgeschiedener Bornitridschichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie und dem Verhältnis von bombardierenden Ionen zu schichtbildenden Teilchen /REI 95/

In Abbildung 2.10 können drei Bereiche unterschieden werden. Offene Symbole entsprechen Bereichen, in denen ausschließlich die Abscheidung der hexagonalen Phase beobachtet wird. Geschlossene Symbole geben die Bereiche an, in welchen nahezu phasenreines c-BN (sp^3 -Gehalt > 80 %) abgeschieden wird. Ferner existiert ein Bereich, innerhalb dessen kein Schichtwachstum mehr auftritt. Halboffene Symbole markieren Orte, an welchen sowohl c-BN als auch h-BN abgeschieden wurde. Es wird deutlich, daß für jede Ionenenergie ein minimales Verhältnis von bombardierenden Ionen zu schichtbildenden Teilchen zur Bildung von c-BN erforderlich ist, wobei die Phasengrenzlinie G1 (h-BN/c-BN) mit geringer werdender Ionenenergie einen Anstieg erfährt. Für höhere Ionenenergien wird in zunehmendem Maße eine Koexistenz von h-BN und c-BN beobachtet.

Hinsichtlich der minimalen Substrattemperatur für die Bildung von c-BN scheint es eine Schwelle bei 150°C bis 200°C zu geben /REI 95/ /YOS 96/. Die Schichten weisen je nach Verfahren und Abscheidebedingungen einen Inertgasanteil von 0,4 % bis 2,5 % auf. Hohe Druckeigenstressungen der Schichten zwischen 2 und 25 GPa begrenzen deren maximale Dicke i.a. auf < 400 nm. Dickere Schichten platzen aufgrund des Zusammenwirkens von Druckeigenstressungen und geringer Haftfestigkeit ab. Die Bornitridschichten bilden eine charakteristische Dreilagengstruktur aus, die unabhängig vom Abscheideverfahren beobachtet wird. Diese beginnt mit einer wenige Atomlagen dicken a-BN Schicht, auf die eine h-BN (t-BN) Zwischenschicht aufwächst. Die Basalebenen der h-BN Zwischenschicht stehen dabei immer senkrecht auf der Substratoberfläche. Auf diese folgt eine reine c-BN Schicht (Magnetron-Sputtern, ICP CVD), oder es bilden sich mit zunehmender Dicke einzelne c-BN Körner, die sich in die h-BN Schicht einlagern und ihr Volumen mit zunehmender Schichtdicke auf Kosten des h-BN vergrößern /MIE 90/ /MED 94/. Dabei scheint die c-BN Schicht epitaktisch auf der hexagonalen Modifikation mit einer Gitteranpassung von 3:2 aufzuwachsen. Die Dicke der h-BN Zwischenschicht ist vor allem durch Substrattemperatur, Ionenenergie und Ionenstromdichte während der Schichtbildung beeinflussbar. Für eine Optimierung müssen die Bedingungen für Keimbildung und Schichtwachstum getrennt behandelt werden. Dies wird bisher jedoch nur ansatzweise gemacht.

Schichtbildungsmodelle

Trotz der Ähnlichkeit von Diamant und c-BN können die für die Diamantsynthese entwickelten Keimbildungs- und Schichtwachstumsmodelle nicht für die c-BN Abscheidung übernommen werden. Derzeit werden hinsichtlich der Schichtbildung fünf Modelle diskutiert:

- ◆ Das Subplantationsmodell /DWO 95/ /UHL 95/ /ROB 95/ (siehe Kap. 2.2.5) trägt der Tatsache Rechnung, daß c-BN Schichtwachstum nur unter intensivem Ionenbeschuss stattfindet.

- ♦ Die c-BN Bildung nach dem Druckspannungsmodell (Kap. 2.2.5) gründet sich auf der Beobachtung, daß die Basalebenen der hexagonalen Zwischenschicht senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind, und daß für die c-BN Synthese ein Druckspannungsschwellenwert festgestellt wird /MCK 93/. Die Erzeugung der Druckeigenstressungen wird mit dem Subplantationsmodell erklärt.
- ♦ Das Impulsübertragungsmodell /KES 92/ /MIR 94/ /ROY 93/ ist eine Fortführung des Druckspannungsmodells, welches sich auf die Beobachtung stützt, daß der Ionenimpuls je abgeschiedenem Boratom einen Schwellenwert von $200 \text{ eV} \times u^{0.5}$ aufweisen muß, damit sich die kubische Phase bildet.
- ♦ Das Modell des selektiven Sputterns (siehe Kap. 2.2.5) wird aufgrund der unterschiedlichen Sputterkoeffizienten von h-BN und c-BN unter Ionenbeschuss diskutiert. Dieser wurde für h-BN gegenüber c-BN mit 1,2 bis 1,5 ermittelt und könnte für die Anreicherung zugunsten von c-BN verantwortlich sein /DWO 94a/ /REI 95/.
- ♦ Das Keimbildungsmodell trägt der unterschiedlichen Keimbildungsarbeit von hexagonaler und kubischer Phase Rechnung. Diese ist für den Fall der hexagonalen Phase geringer. Ferner wird angenommen, daß nach erfolgter Nukleation die kubische Phase die thermodynamisch stabile Modifikation darstellt und auf der hexagonalen Phase aufwächst. Das Keimbildungsmodell basiert auf der Beobachtung, daß die Schichtbildung unabhängig vom Abscheidungsverfahren mit der Bildung einer hexagonalen Zwischenlage beginnt /STR 33/ /HOL 98/.

Keines dieser Modelle kann alle beobachteten Phänomene erklären, was sicherlich auch auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß keines dieser Modelle zwischen der Keimbildungs- und Schichtwachstumsphase differenziert, wie dies bei der Diamantsynthese bereits vollzogen wurde. Es gilt als wahrscheinlich, daß nicht ein Modell allein für die c-BN Abscheidung maßgeblich ist.

2.3.4 Borcarbonitride

Im Vergleich zur Synthese von Diamant und c-BN wurden bisher auf dem Gebiet der Borcarbonitride wenige Untersuchungen durchgeführt. Systematische Arbeiten liegen derzeit noch nicht vor. Im folgenden wird zwischen CVD- und PVD-Verfahren zur Abscheidung von B-C-N-Schichten unterschieden.

CVD-Verfahren zur Abscheidung von Borcarbonitriden

Die meisten Versuche zur Abscheidung von B-C-N-Schichten stützen sich derzeit auf CVD-Verfahren. Ausgangsmaterialien hierfür sind hauptsächlich B- und N-haltige kurzkettige

Kohlenwasserstoffe (C_xH_y), sowie BCl_3 , NH_3 , B_2H_6 , die meistens einem Trägergas (H_2 , N_2 , Ar, He) beigemischt werden. Man unterscheidet thermische CVD-Verfahren (TA-CVD), die i.a. bei Temperaturen zwischen $700^\circ C$ und $1900^\circ C$ arbeiten, und plasma-unterstützte CVD-Verfahren (PA-CVD), deren Prozeßtemperaturen in der Regel tiefer liegen. Typische, mit thermischen CVD-Verfahren hergestellte B-C-N-Schichten zeigen amorphem, turbostratischen bzw. hexagonalen einphasigen oder mehrphasigen Aufbau und sind i.a. sehr weich. Im sichtbaren Bereich sind sie oftmals transparent. Arbeiten hierüber finden sich bei /KAN 87/ /SAU 90/ /SAU 92/ /MOO 89/ /KOU 89/ /MAY 90/ /BIL 92/. Bei den plasma-unterstützten CVD-Verfahren wurden bisher hauptsächlich Untersuchungen mit ECR-Mikrowellenplasmen und Hochfrequenzplasmen gemacht. So verwendeten Weber et al. /WEB 93a/ einen CVD-Prozeß mit Mikrowellenplasma. Als Prozeßgase dienten Argon und N-Trimethylborazin. Mittels Ionenbeschuß durch einen Substratbias konnten wasserstoffhaltige B-C-N-Schichten abgeschieden werden, deren Eigenschaften als diamantartig bezeichnet werden. Die Mikrostruktur wird als Netzwerk von a-C:H- und BN:H-Strukturen beschrieben, die über B-C-Bindungen miteinander verbunden sind. Montasser et al. /MON 84/ /MON 90/ erhielten durch einen RF-CVD-Prozess transparente B-C-N-H-Schichten, die bei Raumtemperatur haftfest abgeschieden werden konnten. Loeffler et al. /LOE 96/ /LOE 97/ berichten erstmals über kubische Kristallite in B-C-N-Schichten, welche mittels RF-CVD hergestellt wurden. Als Ausgangsstoffe wurden hierbei Wasserstoff, Argon und Dimethylaminboran als Precursor verwendet. Die Substrattemperaturen lagen bei $600^\circ C$ bis $800^\circ C$. Für eine genauere Analyse der synthetisierten Phase sind die Mengen jedoch noch zu gering und die Kristallite zu klein. Die Schichten zeigen ein Stickstoffdefizit. Eine sich abzeichnende Entwicklung zielt in Anlehnung an die Synthese von kubischem Bornitrid auf ein zusätzliches Ionenbombardement während der Beschichtung ab, um harte Phasen zu erhalten.

PVD-Verfahren zur Abscheidung von Borcarbonitriden

PVD-Verfahren erscheinen für die Synthese von superharten B-C-N-Materialien vielversprechend, da hiermit die Abscheidung von c-BN und diamantartigem Kohlenstoff bereits möglich ist. Ferner kann hier der Einbau größerer Wasserstoffmengen, wie dies bei den CVD-Verfahren aufgrund der Ausgangsstoffe kaum vermeidbar ist, umgangen werden. Bisher wurden nur wenige Untersuchungen veröffentlicht, die sich mit der PVD-Abscheidung von B-C-N-Schichten befassen. Einige Untersuchungen existieren für die Schichtabscheidung mittels Magnetronspütern. So schieden Shibata et al. /SHI 91/ /SHI 92/ durch HF-Magnetronspütern mittels eines halb/halb sektorierten BN/Graphit- bzw. B_4C /Graphit-Targets Schichten mit graphitähnlichen Eigenschaften ab. Sie verwendeten hierbei reaktive (Ar , N_2) und nichtreaktive Varianten bei einer Substrattemperatur von $80^\circ C$. Viele Schichten weisen ein Stickstoffdefizit auf. Der Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 30 und 90 At%. Lühje et al. /LÜT 95/ /SCH 95/ erhielten B-C-N-Schichten mit einem Kohlenstoffgehalt von 5 At% durch HF-Magnetronspütern eines B_4C -Targets. Die Abscheidung erfolgte reaktiv mit N_2 und Ar bei Substrattemperaturen $< 300^\circ C$. Bei Ionenbeschuß mit Energien von 150-300 eV erhielten sie

Schichten mit einer c-BN Phase, die Druckeigenstressungen zwischen 5 und 10 GPa aufweisen. Ulrich /ULR 96/ stellte durch HF-Magnetronspütern eines BN-Targets in einer Atmosphäre, bestehend aus C_2H_2 und Argon, B-C-N-Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung her. Bei Substrattemperaturen von $600^\circ C$ wurden stickstoffdefizitäre Schichten mit hexagonaler Phase in einem Bereich bis zu 45 At% C abgeschieden. Schichten, bestehend aus einem Phasengemisch von c-BN, a-B und a-C, konnten für einen C-Gehalt von bis zu 11 At% synthetisiert werden. Maximale c-BN Gehalte von 82,5 % wurden bei einem Flußverhältnis von Ionen zu Neutralteilchen von 4 und einer Ionenenergie von 110 eV erzielt. Dabei fanden Ulrich et al. eine Reduktion der Druckeigenstressungen durch den Kohlenstoff um 80% gegenüber reinen c-BN Schichten. Kimm /KIM 97/ synthetisierte B-C-N-Schichten mittels HF-Magnetronspütern eines B-C-N-Komposittargetts, bestehend aus einer Pulvermischung mit gleichen Anteilen von h-BN und Graphit, die durch Heißpressen verdichtet wurde. Für eine reaktive Abscheidung in einer Argon-Stickstoff Atmosphäre bei Substrattemperaturen bis $350^\circ C$ erhielt er B-C-N-Schichten mit einem C-Gehalt zwischen 39 und 53 At%. Mikroanalytische Untersuchungen deuten auf eine Nahordnung hin, die auf eine sp^2 -hybridisierte BN-Phase, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff und B-C-N-Bereiche mit sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Bindungsanteilen schließen läßt. Zur Übersicht über wesentliche experimentelle Arbeiten im System B-C-N sind in Abbildung 2.11 die elementaren Zusammensetzungen von Schichten verschiedener Arbeitsgruppen eingetragen.

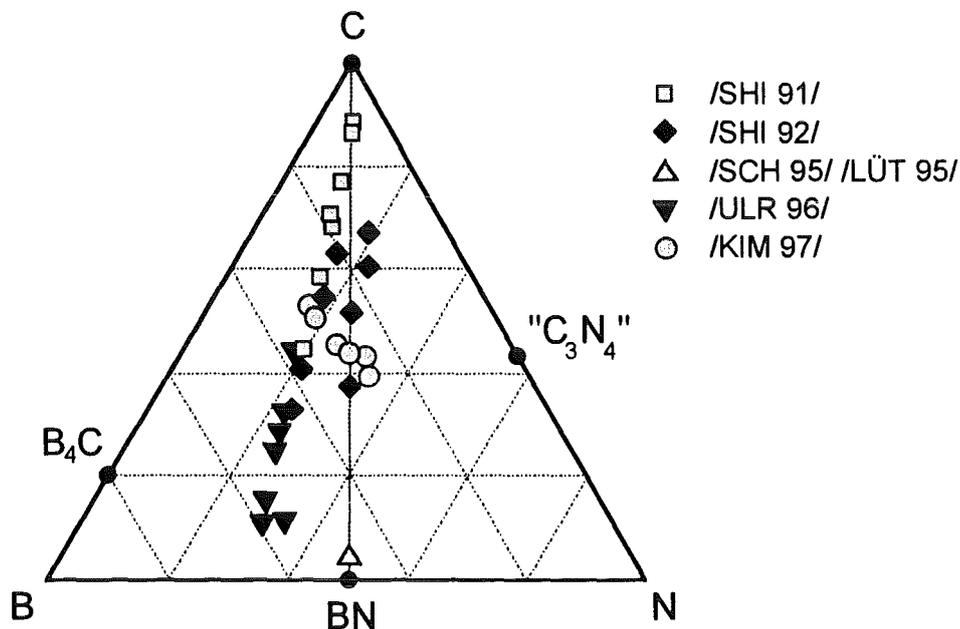


Abb. 2.11: Ternäres B-C-N-Konzentrationsdreieck mit den elementaren Zusammensetzungen von Schichten, die in verschiedenen Arbeitsgruppen mittels PVD-Verfahren synthetisiert wurden

Zusammenfassend kann für die Schichtabscheidung im System B-C-N mit PVD-Verfahren festgehalten werden, daß bisher wenige Untersuchungen bezüglich der Synthese kristalliner oder amorpher Phasen vorliegen. Kubische BN-Phasenanteile konnten bislang nur bei geringen Kohlenstoffgehalten (bis 11 At%) gefunden werden. Viele Schichten weisen ein Stickstoffdefizit bezüglich des Schnittes BN-C auf. Systematische Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkungen von Substrattemperatur, Ionenenergie und Arbeitsgaszusammensetzung auf die Schichtkonstitution und Schichteigenschaften fehlen oder sind nur sehr begrenzt vorhanden.

3. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Gegebenheiten dargelegt, die der Schichtabscheidung und der Charakterisierung des schichtbildenden Teilchenstromes zugrunde lagen. Ferner werden die mikroanalytischen und mechanischen Methoden vorgestellt, die bei der Untersuchung der Schichten bzw. des Schicht/Substrat-Verbundes Verwendung fanden.

3.1 Schichtabscheidung

3.1.1 Substratwerkstoff und Substratvorbehandlung

Als Substratmaterialien für die Schichtabscheidung wurden beidseitig polierte Silizium-Einkristalle (Dicke: $375\mu\text{m}$) mit (100)-Orientierung verwendet. Diese eignen sich aufgrund der hohen Oberflächengüte und den Eigenschaften des Siliziums in idealer Weise für eine mikroanalytische Charakterisierung der darauf abgeschiedenen Schichten. Weiterhin ist Silizium eines der wichtigsten Basismaterialien in der Elektronik und der Mikrosystemtechnik. Es wurden unterschiedliche Substratgeometrien entsprechend der nachfolgenden Untersuchungsmethoden ausgewählt: a) Wafer mit 3" Durchmesser, b) Substrate mit $12\text{ mm} \times 12\text{ mm}$, c) Substrate mit $2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$. Ferner fanden für die Messung der Schichteigen- spannungen einseitig polierte Silizium-Balken ($2\text{ mm} \times 12\text{ mm}$) mit einer Dicke von $180\mu\text{m}$ Verwendung. Vor der Beschichtung wurden die mittels Laser geschnittenen Substrate im Aceton-Ultraschallbad 15 min lang gereinigt. Die Wafer wurden der Reinraumbox entnommen, an ihnen erfolgte keine Vorreinigung.

Um das Potential von B-C-N-Schichten im Hinblick auf die Verwendung als reibungsarme Verschleißschutzschichten beurteilen zu können, wurden ferner ebene Hartmetall- wendeschneidplatten mit einer Kantenlänge von $12,7\text{ mm}$ und einer Höhe von $4,8\text{ mm}$ (SNUN 120408, Fa. Walter AG) beschichtet. Ihre Zusammensetzung wird laut Hersteller mit 88,5 Mas% WC, 0,5 Mas% Ta(Nb)C und 11 Mas% Co bei einer durchschnittlichen Größe der Wolframcarbidteilchen von $2,7\mu\text{m}$ angegeben. Die Substrate wurden vor der Beschichtung folgendermaßen behandelt: 1. Schleifen auf Diamantscheiben (Körnung: $30\mu\text{m}$ und $15\mu\text{m}$), 2. Polieren auf hartem Tuch mit Diamantpaste (Körnung: $6\mu\text{m}$), 3. Reinigung im Aceton-Ultra- schallbad (15 min).

3.1.2 Anlagenkonfiguration und Versuchsbeschreibung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schichten mittels HF-Magnetronputtern in Kombination mit Ionenbeschuß in einer Laborsputteranlage vom Typ Z550 (Fa. Leybold) abgeschieden. Als Arbeitsgase kamen Argon und Stickstoff in unterschiedlichen Konzentrationen zum Einsatz. Eine Modifikation der Anlage wurde dahingehend vorgenommen, daß statt des herkömm-

lichen drehbaren Substrattellers (Durchmesser: 515 mm) zwei stationäre Teller mit einem Durchmesser von 78 mm verwendet wurden. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der Beschichtungsanordnung.

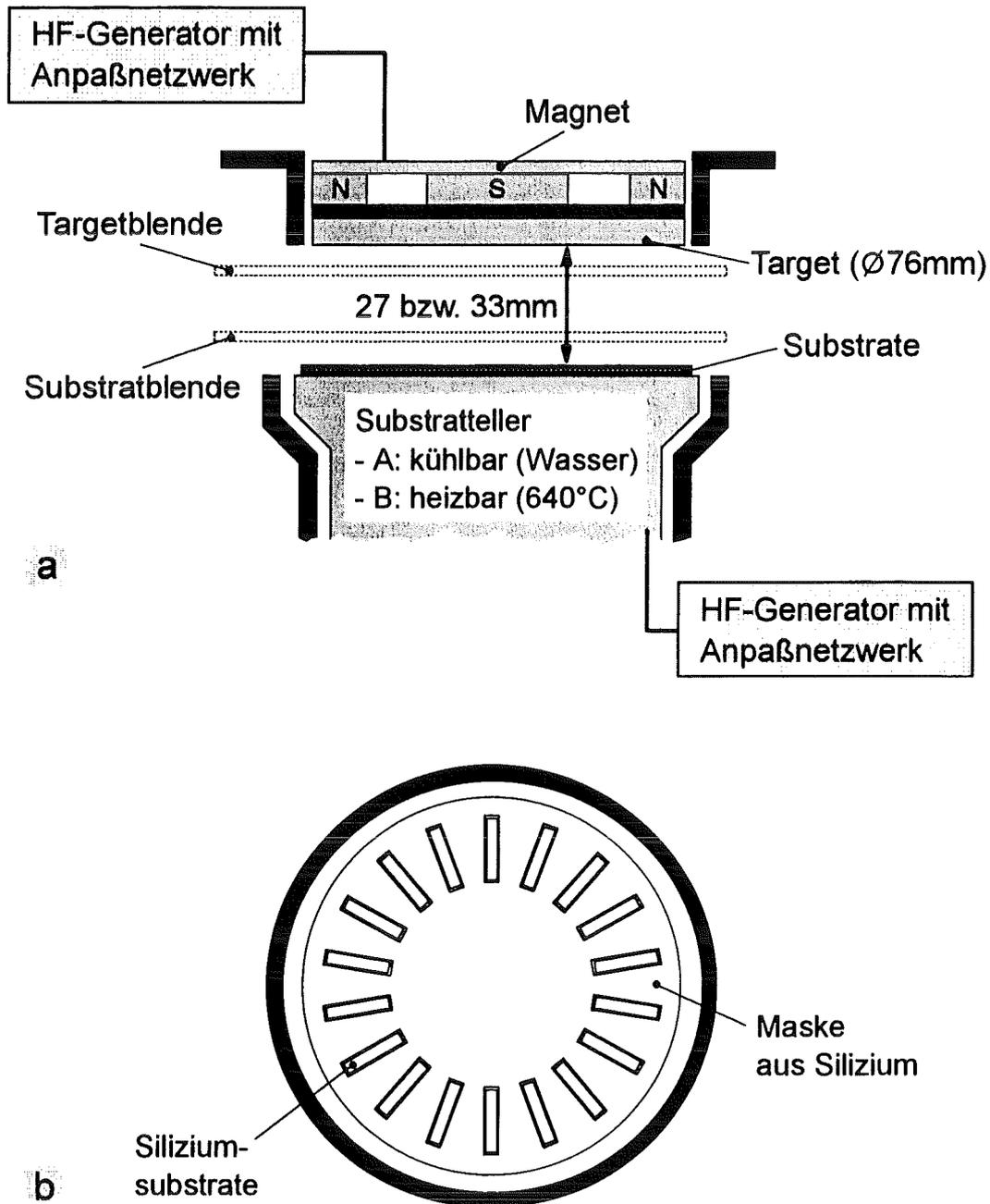


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der verwendeten Beschichtungsanordnung (a) Seitenansicht, (b) Senkrechte Projektion des Substrattellers

Teller A (Abb. 3.1 a) ist mittels Wasserkreislauf kühlbar, Teller B erlaubt eine Beheizung der Substrate vor und während der Beschichtung bis auf 640°C. Sowohl die Teller als auch die Targetkathode wurden für den Betrieb mit einer HF-Spannungsversorgung (13,56 MHz) gleicher Bauart gekoppelt. Sofern keine ganzen Si-Wafer beschichtet wurden, stellte eine Maske aus Silizium (Dicke: 375 µm) eine reproduzierbare Substratpositionierung unter dem Target sicher (Abb. 3.1 b) und verhinderte die sich an Ecken und Kanten infolge des Substratbias einstellenden Spannungsüberhöhungen. Im Falle der Hartmetallsubstrate wurde letzteres aufgrund der größeren Substratdicke durch die Blende nicht vermieden. Der Abstand zwischen Telleroberfläche und Target betrug je nach verwendetem Target 27 bzw. 33mm.

Folgende Prozessschritte wurden einer Beschichtung vorangestellt:

- ◆ Evakuierung der Beschichtungskammer (Drehschieberpumpe, Turbomolekularpumpe) auf einen Restgasdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar
- ◆ Aufheizung der Substrate im Falle einer Beschichtung bei erhöhter Substrattemperatur (30 min)
- ◆ Schließen der Substratblende und Reinigung der Targetoberfläche durch HF-Sputtern (2 min, 400 W) in Argon und Stickstoff (30/70 Vol%, 1 Pa) zur Entfernung von Adsorbaten
- ◆ Beendigung des HF-Sputterns durch Ausschalten des HF-Generators
- ◆ Schließen der Targetblende und Öffnen der Substratblende
- ◆ Substratreinigung durch HF-Ionenätzen bei - 400 V Substratbias in reiner Argonatmosphäre (1 Pa, 4 min)
- ◆ Einstellung der gewünschten Gasparameter (Druck, Zusammensetzung) während der letzten 30 s des Ätzprozesses

Mit dem Öffnen der Targetblende und dem Zünden des Targets wurde die eigentliche Beschichtung eingeleitet. Die Regelung des Substratbias auf den gewünschten Wert wurde anschließend durch Abstimmung des Anpaßnetzwerkes vorgenommen. Somit wurde ein nahtloser Übergang zwischen dem Ionenätzen und der Beschichtung gewährleistet. Die Entnahme der Proben konnte bei gekühltem Substratteller sofort erfolgen, bei beheizten Substraten wurde der Rezipient erst nach einer 70 minütigen Abkühlphase belüftet.

3.1.3 Targetherstellung und Zusammensetzung

Ausgangsstoffe für die Herstellung der Targets bildeten Pulvermischungen aus hexagonalem Bornitrid (99,5 % Reinheit; durchschnittl. Partikelgröße: 10 μm) und Spektralkohlepulver (99,816 % Reinheit; durchschnittl. Partikelgröße: 140 μm). Dem mechanischen Mischen der Pulvereinwaage (trocken, 12 h) mit einem Trommelmischer folgte ein koaxiales Heißpressen in einer Graphitmatrize unter Stickstoff bei 1750°C und 25 N/mm² Preßkraft. Die so erhaltenen Preßlinge (Durchm. 80 mm; Dicke 10 mm) wurden durch Abdrehen und Abschleifen auf ihre Endmaße (Durchm.: 76 mm, Enddicke) gebracht. Anschließend wurden die Targets mit Zweikomponentenkleber auf entsprechende anlagenspezifische Halterungen aufgeklebt. Eines der beiden Targets wurde aus zwei Hälften unterschiedlicher Zusammensetzung angefertigt. In Tabelle 3.1 sind die Zusammensetzungen der verwendeten Pulvereinwaagen und die Dicken daraus hergestellter Targets aufgelistet:

Targetbezeichnung	Elementzusammensetzung der Pulvereinwaage [mol%]	Konzentrationsdreieck	Targetdicke [mm]
BN·C	B:N:C = 1:1:1	Schnitt BN-C und B ₄ C-C ₃ N ₄	9,5
BN/4BN·3C	B:N = 1:1 / B:N:C = 4:4:3	Schnitt BN-C	3,5

Tab. 3.1: Zusammensetzung und Dicke der verwendeten Targets

3.1.4 Versuchsplan

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen konzentrierten sich im wesentlichen auf zwei Punkte. Zum einen wurden die Einflüsse von Prozeßparametern und anlagenspezifischen Größen auf den an der Schichtbildung beteiligten Teilchenfluß untersucht; zum anderen wurden Schichtmaterialien auf dem Konzentrationsschnitt BN-C durch reaktives Magnetronputtern abgeschieden.

Teilchenflußanalyse

Bei der Teilchenflußanalyse interessierten vor allem die mittlere Ionenenergie und die Stromdichte der Ionen, die aus dem HF-Plasma heraus das Substrat treffen. Hintergrund hierbei ist die Tatsache, daß die Schichtkonstitution und somit auch die Schichteigenschaften direkt mit dem an der Schichtbildung beteiligten Teilchenfluß verknüpft sind. Den Teilchenfluß charakterisierende Parameter sind daher Größen mit allgemeingültiger Aussagekraft. Die

Teilchenflußanalyse umfaßt eine systematische Untersuchung der Auswirkungen von Arbeitsgasdruck, Reaktivgasanteil und HF-Targetleistung auf das Plasmapotential und die Ionenstromdichte. Aus dem Plasmapotential kann anschließend mit Hilfe von Gleichung 3.1 (Kap. 3.2) die Ionenenergie berechnet werden. Weiterhin wurden laterale Messungen bei konstantem Targetabstand unter Verwendung des halb/halb segmentierten Targets vorgenommen, um die Homogenität der Schichtabscheidebedingungen für verschiedene Targetmaterialien zu untersuchen. Der Fluß neutraler, schichtbildender Teilchen wurde bezüglich seiner Dichte anhand der Abscheiderate abgeschätzt (siehe hierzu Kap. 3.2).

Schichtabscheidung

Bei der reaktiven Abscheidung von Schichtmaterialien auf dem Konzentrationsschnitt BN-C wurden mit der Variation von Substrattemperatur, Ionenenergie und Reaktivgasanteil wichtige, die Schichtbildung maßgeblich bestimmende Einflußgrößen planmäßig verändert (Tab. 3.2).

Target	Substrattemperatur in °C	Ionenenergie in eV	N ₂ -Reaktivgasanteil in Vol%	Kohlenstoffanteil im Target in Mol%
BN·C	< 100 - 760	25	70	33
	< 100	25 - 425	70	33
	< 100	25	0 - 70	33
BN/4BN·3C	250	25 - 300	70	0 / 27,3

Tab. 3.2: Systematisch variierte Abscheideparameter für die einzelnen Targets

Hier kam neben einem (BN·C)-Target auch ein halb/halb segmentiertes Target mit unterschiedlicher Zusammensetzung der beiden Targethälften (BN/4BN·3C) zum Einsatz. Grundgedanke dabei war, die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten lateral zu gradieren, um somit eine lückenlose Dokumentation bezüglich des Einflusses von Kohlenstoff auf Konstitution und Eigenschaften der Schichten unter Wahrung gleicher Abscheidebedingungen zu erhalten.

3.2 Plasmadiagnostik

Zur Charakterisierung des an der Schichtbildung beteiligten Ionenstromes wurden dessen Energie und Stromdichte im HF-Magnetronplasma mit Hilfe eines elektrischen Gegen-

feldanalysators (Faraday-Becher) bestimmt. Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau der verwendeten Meßanordnung.

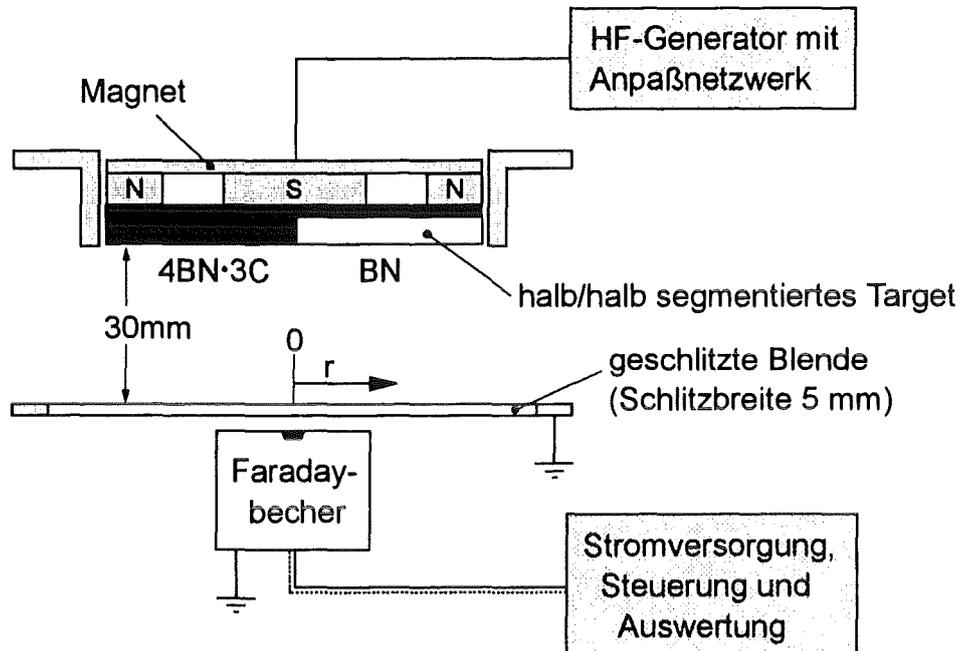


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Meßanordnung zur Bestimmung der Ionenstromdichte und des Plasmapotentials

Der Meßaufbau (Abb. 3.2) besteht aus einer geerdeten Blende, die einen Schlitz mit einer Breite von 5 mm aufweist und an Stelle des Substrathalters montiert wurde. Unmittelbar darunter befindet sich ein Faraday-Becher, der längs der Blendenöffnung verschiebbar ist. Die Position $r = 0$ markiert dabei das auf die Blende projizierte Zentrum des Targets. Um Aussagen über den Einfluß verschiedener Targetmaterialien auf Ionenenergie und Ionenstromdichte machen zu können, wurde für diesen Meßaufbau das halb/halb segmentierte (BN/4BN·3C)-Target (siehe Kap. 3.1.3) verwendet, dessen Teilung mit $r = 0$ zusammenfällt.

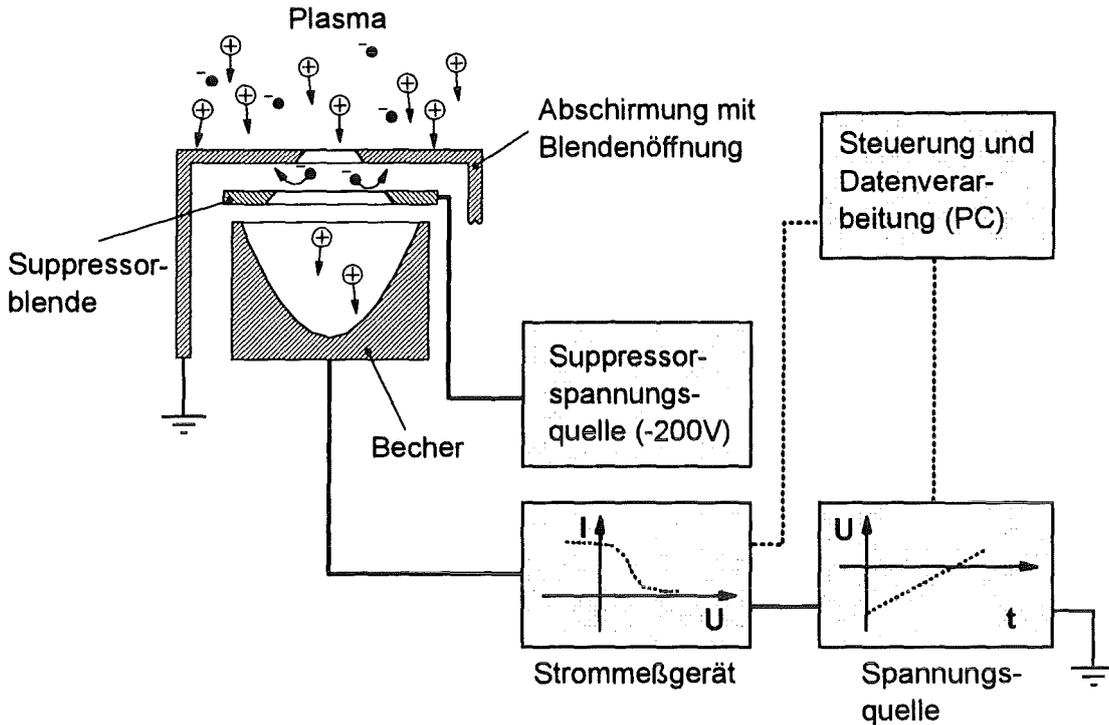


Abb. 3.3: Aufbau und Meßprinzip eines Faradaybechers

Der Faraday-Becher (Abb. 3.3) besteht im wesentlichen aus drei Komponenten, einem Becher, einer Suppressorblende und einer Abschirmung. Letztere weist eine Blendenöffnung mit einem Durchmesser von 0,5 mm auf. Gelangen Ionen aus dem Plasma durch diese Blendenöffnung, werden sie vom Becher aufgefangen und erzeugen einen meßbaren Stromfluß zwischen dem Becher und einem Bezugspunkt. Die Elektronen aus dem Plasma werden durch die Suppressorblende am Erreichen des Bechers gehindert, tragen also nicht zum Stromfluß bei. Durch Anlegen von unterschiedlichen Potentialen am Becher ist eine energieaufgelöste Messung von aus dem Becher abfließenden Ladungsträgern möglich. Hieraus läßt sich die mittlere Energie der im Becher aufgefangenen Ionen bestimmen. Im Falle des geerdeten Bechers entspricht die mittlere Ionenenergie dem Plasmapotential. Die mittlere Energie der Ionen, die während der Schichtabscheidung auf die Festkörperoberfläche treffen, ist somit gegeben durch:

$$E_i = U_B + U_{Pl} \quad (3.1)$$

mit: E_i Ionenenergie
 U_B Substratbias
 U_{Pl} Plasmapotential

Die Ionenstromdichte wurde mit Hilfe der Geometrie der Blende berechnet, wobei hier die Anzahl der Ladungsträger zugrunde lag, die für ein Becherpotential von -200 V gemessen wurde. Aus der Abscheiderate und der Schichtdichte läßt sich hiermit in Anlehnung an Reinke

/REI 96/ ein allgemeingültiger Parameter zur Charakterisierung des an der Schichtbildung beteiligten Teilchenflusses definieren, der im folgenden mit Flußverhältnis F_V bezeichnet wird.

$$F_V = \Phi_i / (e \Phi_0) = \Phi_I / \Phi_0 \quad (3.2)$$

mit:	F_V	Flußverhältnis
	e	Elementarladung
	Φ_i	Ionenstromdichte
	Φ_I	Ionenfluß
	Φ_0	Teilchenfluß, der unmittelbar am Schichtaufbau beteiligt ist, wenn keine Rücksputtereffekte auftreten

Hierbei ist Φ_I der Ionenfluß, welcher die Schichtoberfläche während des Wachstums verdichtet. Φ_0 ist der Teilchenfluß, der am Schichtaufbau unmittelbar beteiligt ist, wenn keine Rücksputtereffekte durch Ionenbeschuß auftreten. In der Praxis wurde dabei angenommen, daß die Rücksputtereffekte ohne zusätzlich angelegten Substratbias gering sind. Als Berechnungsgrundlage des Teilchenflusses Φ_0 wurde die Schichtdichte aus der Dichte hexagonaler und kubischer Phasen von Bornitrid und Kohlenstoff abgeschätzt, wobei eine Quantifizierung der Phasenanteile in der Schicht mittels Infrarotspektroskopie vorgenommen wurde (siehe Kap. 3.3.5). Für amorphe Phasen wurde ferner eine mittlere Dichte von $2,9 \text{ g/cm}^3 (\pm 0,6 \text{ g/cm}^3)$ veranschlagt.

3.3 Schichtkonstitution

3.3.1 Kalottentest

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte für Schichtdicken ab etwa $1 \mu\text{m}$ mit dem Kalottenschleifverfahren (Kalottenschleifgerät: Calotest, Fa. LSRH). Hierbei wurde eine Kalotte in Anlehnung an die europäische Vornorm /MEV 93/ durch die Schicht bis in das Substrat eingeschleift. Die infolge des Materialkontrastes zwischen Schicht und Substrat bzw. Oberfläche und Kalottenrand entstandenen konzentrischen Kreise wurden mittels Lichtmikroskop und angeschlossenem Bildauswertesystem Lucia (Fa. Nikon) bei einer Vergrößerung von 1:100 ausgemessen. Die Schichtdicke konnte anschließend mit der Näherungsgleichung 3.3 berechnet werden.

$$d_{\text{Sch}} = (D_K^2 - d_K^2) / 8R_K \quad (3.3)$$

d_{Sch}	Schichtdicke
D_K	Durchmesser der eingeschleiften Kalotte
d_K	Durchmesser der Substratkalotte
R_K	Kugelradius

Aus dem Quotienten von Schichtdicke und Beschichtungszeit wurde ferner die Abscheiderate errechnet.

3.3.2 Ellipsometrie (SE)

Die Bestimmung der Schichtdicke transparenter Schichten mit einer maximalen Dicke von 250 nm wurde mit einem rechnergesteuerten Ellipsometer (Fa. Gaertner) durchgeführt. Hierbei wurde die Probe mit zirkular polarisiertem Licht eines He-Ne-Lasers (Wellenlänge: 632,8 nm) in einem Winkel von 70° zur Probennormalen bestrahlt. Das an der Probe reflektierte Licht erfährt aufgrund der unterschiedlichen Reflexionskoeffizienten für parallel und senkrecht zur Oberfläche polarisiertes Licht eine elliptische Polarisierung. Durch Ermittlung von Intensität und Geometrie dieser Ellipse können Schichtdicke und Brechungsindex errechnet werden. Als notwendige Eingangsgröße hierfür wurden die Polarisations-eigenschaften und der Extinktionskoeffizient des unbeschichteten Substrates in einer vorherigen Messung ermittelt. Die Ortsauflösung der verwendeten Anordnung lag bei etwa 1,5 mm.

3.3.3 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Mittels Augerelektronenspektroskopie wurden mikroanalytische Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der Elementkonzentrationen der Schichten im Tiefenprofil durchgeführt. Dazu wurden Augerelektronenspektroscopie des Typs PHI 600 (Fa. Physical Electronics Incorporation) bzw. von Typ SAM 660 (Fa. Physical Electronics Incorporation) eingesetzt. Der Materialabtrag wurde mit einem Xe- bzw. Ar-Ionenstrahl (Xe: 3 keV; Ar: 1 keV) unter einem Einfallswinkel von 45° zur Probennormalen vorgenommen. Eine empirische Quantifizierung erfolgte nach dem peak-to-peak Verhältnis der KLL-Übergänge von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff unter Verwendung von Standards (polykristallines Borcarbid, hexagonales Bornitrid), die für eine Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren herangezogen wurden. Als Standard für Sauerstoff diente ein YBCO-Einkristall /DUD 86/.

3.3.4 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Eine quantitative Elementbestimmung sowie eine Bestimmung der vorliegenden Bindungszustände wurde an zwei ausgewählten Proben mit einem Röntgenphotoelektronen-Spektrometer vom Typ PHI 5600 (Fa. Physical Electronics Incorporation) mit monochromatisierter Al-K_α-Röntgenstrahlung vorgenommen. Dabei wurden die Elementkonzentrationen aus den Peakflächen nach Abzug eines nichtlinearen Untergrundes unter Berücksichtigung der Empfindlichkeitsfaktoren der Elementlinien, der Asymmetrieparameter und der Transmissionsfunktion des Elektronenanalysators berechnet. Der Fehler der so erhaltenen Konzentration wird typischerweise mit 10 % angegeben. Hochaufgelöste Spektren der Elementlinien Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff wurden auf den Referenzwert von 284,8 eV (Graphit-Kontamination) normiert. Die Elementlinien wurden anschließend simultan

mit der geringstmöglichen Anzahl an Gauß-Lorentz Kurven simultan angepaßt, ohne daß Linienpositionen vorgegeben wurden. Anschließend erfolgte mit Hilfe der NIST-Datenbank /NIS 97/ eine Zuordnung der Bindungsarten. Mit den aus den dazugehörigen Übersichtspektren bestimmten Elementkonzentrationen wurden für die Linienanteile unter Beachtung der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte entsprechende Atomkonzentrationen berechnet. Bei allen Messungen hatte die analysierte Fläche einen Durchmesser von ca. 0,8 mm. Eine Reinigung der Oberfläche vor der Messung durch Ionenbeschuß fand nicht statt /SCH 98/.

3.3.5 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Zur Bestimmung von Bindungstypen und einer quantitativen Bestimmung von Bindungsanteilen wurden Transmissionsspektren der Schichten in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Hierzu diente ein FTIR-Spektrometer (Typ: Bruker IFS 28) mit einem Strahldurchmesser von ca. 1 mm. Die Messung erfolgte in senkrechter Transmission an beschichteten, beidseitig polierten Si-Wafern, wobei das Transmissionsspektrum aus dem Verhältnis von beschichtetem zu unbeschichtetem Referenzsubstrat errechnet wurde. Eine Auswertung wurde wie folgt durchgeführt:

- ♦ Ermittlung auftretender Absorptionsbanden zur Feststellung vorliegender IR-aktiver Bindungen
- ♦ Berechnung der Peakintensitätsverhältnisse von B-N-Streckschwingungen zu B-N-B-Biegeschwingungen. Dieses Intensitätsverhältnis wurde dann zur Beurteilung der Textur herangezogen. Grundlage hierfür ist eine orientierungsabhängige Absorption der B-N-B-Biegeschwingung, deren Schwingungsebene im Falle einer Graphitstruktur senkrecht zur Ebene der Basalebenen liegt. Diese Absorption wird maximal, wenn der Dipolvektor der Biegeschwingung und der E-Vektor des einfallenden Lichtes parallel zueinander orientiert sind. Letzterer steht wiederum senkrecht zur Probenormalen, so daß das Intensitätsverhältnis ein direktes Maß für die Orientierung der B-N-B Bindungen ist /DWO 94a/.
- ♦ Abschätzung des BN-sp³-Gehaltes der Schichten aus den IR-Intensitäten I nach folgender Gleichung:

$$\text{BN-sp}^3\text{-Bindungsanteil} = I_{\text{c-BN}} / (I_{\text{c-BN}} + I_{\text{BN-Streckschw.}}) \quad (3.4)$$

- ♦ Bestimmung der Peaklage zur qualitativen Untersuchung von Schichteigen-
spannungen und der chemischen Umgebung

3.3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Eine qualitative röntgenographische Phasenanalyse wurde mit einem rechnergesteuerten Zählrohrdiffraktometer (Seiffert PAD II) unter streifendem Einfall (Einfallswinkel 1°) und Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt. Dabei gelangt die nach der Bragg'schen Bedingung an der Probe reflektierte Strahlung über einen Sekundärmonochromator in ein Szintillationszählrohr. Die Aufnahme der Röntgenbeugungsdiagramme erfolgte an unbeschichteten Substraten und an beschichteten Proben (Winkelbereich: $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$; Schrittweite: $0,05^\circ$; Meßzeit pro 2 Theta-Schritt: 15 s). Durch die Ermittlung der Peakpositionen und deren Vergleich mit Daten aus der ASTM-Kartei wurden auftretende Phasen bestimmt. Ferner wurde die Größe von Primärteilchen nach Scherrer mit Gleichung (3.5) aus $/KRI 51/$ abgeschätzt.

$$D_m = (K \lambda_R 57,3) / (\beta_{1/2} \cos\theta) \quad (3.5)$$

D_m	mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene
K	konstanter Formfaktor (i.a. $K = 1$)
λ_R	verwendete Wellenlänge
$\beta_{1/2}$	Halbwertsbreite in Winkelgraden
θ	Beugungswinkel in Winkelgraden

3.3.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um Phasen qualitativ bestimmen zu können und Form, Verteilung und Vorzugsorientierung von Kristalliten zu ermitteln, wurden Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (Typ: Philips CM 30) bei einer Elektronenbeschleunigungsspannung von 200 keV gemacht. Die Bestimmung der Netzebenenabstände wurde durch Auswertung der Ringbeugungsbilder mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung 3.6 vorgenommen.

$$d = \lambda L_K / R_B \quad (3.6)$$

d	Netzebenenabstand
λ	Wellenlänge der Elektronen (bei 200 keV Beschleunigungsspannung $\lambda = 0,00251$ nm)
L_K	Kameralänge (hier 840 mm)
R_B	Radius des Beugungsringes

Die allgemein verwendete und bei Hilz $/HIL 92/$ ausführlich erläuterte Präparationsmethode zur Herstellung durchstrahlbarer Proben beruht auf einer mechanischen Vorpräparation und einem sich anschließenden Ionenätzprozeß. Sie scheidet aus zwei Gründen für das zu

untersuchende Schichtsystem aus. So neigen spröde Schichtmaterialien mit hohen Eigenspannungen, die auf Siliziumsubstraten abgeschieden werden, zu vorzeitigem Schichtversagen während der mechanischen Präparationsschritte. Noch bedeutender ist die Tatsache, daß mit einer Probendünnung durch einen Ionenstrahl (bis 4 kV) die Gefahr von Kristallisations- oder Amorphisierungsvorgängen verbunden ist. Dies gilt insbesondere für nichtmetallische Materialien. Daher wurden die Proben nach einer eigens für diese Schichten entwickelten Methode präpariert. Diese macht sich die Sprödigkeit des Siliziumsubstrates zu Nutze und beruht auf einem gezielten Herausbrechen von Partikeln aus dem Schicht/Substratverbund mit Hilfe einer Hartmetallnadel. Zwei Arten zur Erzeugung der Partikel wurden verwendet. Für Durchstrahlungen senkrecht zur Schichtoberfläche wurden muschelförmige Partikel aus dem Verbund herausgebrochen. Verläuft der Bruch kontinuierlich durch den Verbund hindurch, ergeben sich in der keilförmig zulaufenden Schicht durchstrahlbare Bereiche. Eine Durchstrahlung parallel zur Schichtoberfläche erforderte ein rückseitiges Abschleifen des Siliziumsubstrates auf eine Dicke von ca. 40 µm (800-Körnung). Dazu wurde die Probe mit der beschichteten Seite mittels Heißwachs auf einen Träger aufgebondet. Nach dem Ablösen durch Erwärmen und dem Reinigen der Probe in Isopropanol wurde diese in Richtung der Probennormalen an einer scharfen Kante gebrochen. Es entstehen nadelartige Partikel, deren Spitze in vielen Fällen durchstrahlbar ist. Die so hergestellten Partikel wurden mit einem selbstklebenden Kohlenstoffstreifen in der Weise an ein TEM-Präparationsnetz (50 Mesh) geheftet, daß eine Durchstrahlung der Bruchkanten möglich war.

3.3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie diente zur Untersuchung von Versagensformen mechanisch und tribologisch beanspruchter Proben. Hierfür wurden Sekundärelektronenaufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM 800 gemacht. Um Aufladungseffekte an den Proben zu vermeiden, wurden diese zuvor mit einer ca. 100 nm dicken Goldschicht besputtert. Ferner wurde mittels einer an das Gerät gekoppelten energiedispersiven Analyse (Fa. KeveX, Quantum Detektor) eine qualitative Elementanalyse von Verschleißpartikeln bei tribologisch beanspruchten Proben durchgeführt.

3.4 Schichteigenschaften

3.4.1 Mikrohärte und Elastizität

Die Messung der Mikrohärte der Schichten erfolgte mit einem Mikroindentor (Fischerscope H-100 HCU, Fa. H. Fischer GmbH) bei konstanter Krafterhöhung in 30 Schritten (Haltezeit je Schritt: 0,5 s) und einer maximalen Prüflast von 50 mN bei Verwendung eines Vickersdiamanten. Dabei wurde die plastische Härte aus dem Mittelwert von mindestens fünf

Einzelmessungen und Gleichung 3.7 berechnet. Anhand der Kraft-Weg-Charakteristik des Vickersdiamanten (Abb. 3.4) wurden ferner Aussagen über das elastische Verhalten der Schichten nach untenstehender Gleichung 3.8 gemacht /FIS 91/.

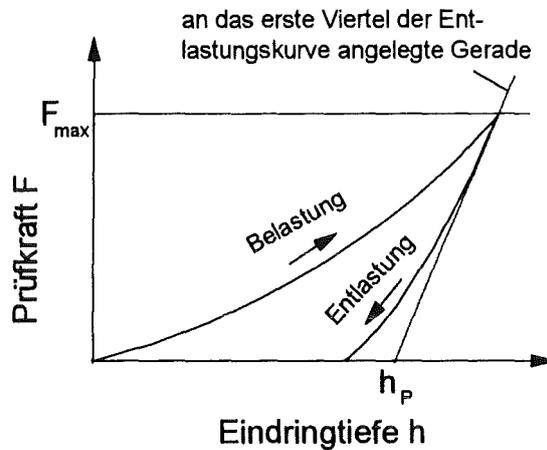


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Kraft-Weg-Charakteristik eines Vickersdiamanten bei der Mikrohärtemessung

$$H_p = 0,189 F / (7 h_p)^2 \quad (3.7)$$

$$E^*/(1-\nu^2) = F_{\max} \sqrt{\pi} / (4 \tan 68^\circ h_p (dh/dF) F_{\max}) \quad (3.8)$$

mit:	H_p	plastische Härte
	F	Prüfkraft
	F_{\max}	maximale Prüfkraft
	h	Eindringtiefe des Vickersdiamanten
	h_p	plastische Eindringtiefe unter maximaler Prüfkraft
	E^*	E-Modul, berechnet aus komplexem Spannungszustand
	ν	Querkontraktionszahl

3.4.2 Schichteigenspannungen

Für die Bestimmung der Schichteigenspannungen wurde die Durchbiegung h (Abb. 3.5) beschichteter Silizium-Balken (2 mm x 12 mm; Dicke: 180 μ m) durch eine berührungslose Messung mit einem Laserprofilometer (Fa. UBM) ermittelt. Mit Hilfe der Jaccodine-Beziehung (3.9) /JAC 66/ und der Schichtdicke wurde daraus mit Gleichung 3.10 die Schichteigenspannung berechnet.

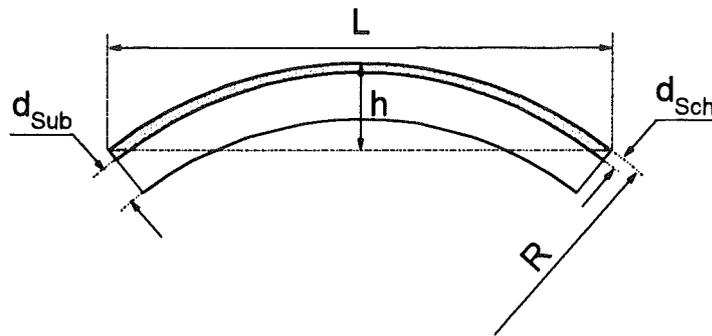


Abb. 3.5: Schichteigenspannungsmessung mittels Substratdurchbiegung

$$R = \frac{L}{4} \left(\frac{L}{2h} + \frac{2h}{L} \right) \approx \frac{L^2}{8h} \quad (3.9)$$

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{d_{\text{Sub}}}{6d_{\text{Sch}}R} \quad (3.10)$$

mit:	R	Schichtkrümmungsradius
	L	Substratlänge
	h	Durchbiegehöhe
	σ	Schichteigenspannung
	E	Elastizitätsmodul des Substrates
	ν	Querkontraktionszahl
	d _{Sub}	Dicke des Substrates
	d _{Sch}	Schichtdicke

3.5 Verhalten des Schicht-Substratverbundes

Eine mechanische bzw. tribologische Charakterisierung des Schicht-Substratverbundes erfolgte mit dem Ritztest und einem Kugel-Scheibe Tribometer. Die Untersuchungen wurden aufgrund der geringen mechanischen Stabilität von Silizium ausschließlich auf Hartmetallsubstraten vorgenommen, die unter Anwendung des Viellagen-Schichtkonzeptes (siehe Abb. 4.8; Kap. 4.1.3) abgeschlossen wurden.

3.5.1 Verhalten beim Ritztest

Zur Beurteilung der Versagensmechanismen des Schicht-Substratverbundes wurde ein Ritztest entsprechend der europäischen Vornorm (DIN V ENV 1071 Teil 3) /MEV 93a/ durchgeführt. Hierbei wurde ein Rockwelldiamant (Spitzenradius 200 μm ; Kegelöffnungswinkel 120°) mit

einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit (10 mm/min) unter kontinuierlicher Lasterhöhung (100 N/min) über die Probe hinweggezogen. Die dabei erzeugten Ritzspuren wurden im Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop auf Schädigungen hin untersucht. Dabei wurde dem Beginn der Substratfreilegung eine kritische Last L_c zugeordnet. Die kritischen Lasten wurden durch jeweils drei Einzelmessungen ermittelt, wobei das Lastmaximum 80 N betrug.

3.5.2 Tribologisches Verhalten

Eine Beurteilung des Reibungsverhaltens der abgeschiedenen Schichten wurde mit einem horizontalen Kugel-Scheibe Tribometer (Typ: Pin-on-Disc, Fa. CSEM) vorgenommen. Als Gegenkörper wurden feststehende Kugeln aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet. Das Aluminiumoxid besitzt laut Hersteller eine offene Porosität von 0%, eine Dichte von 3,9 - 3,95 g/cm³, eine mittlere Korngröße von 10 µm sowie eine Vickershärte von 1700 HV0,05. Während des Versuches wurde der Verlauf des Reibungskoeffizienten mittels eines Rechners aufgezeichnet. Die Prüfbedingungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Körper	B-C-N-Schichten auf Hartmetall
Gegenkörper	Kugel (Durchm. 6 mm) aus Al_2O_3
Last	5 N
Durchmesser der Verschleißspur	7,6 mm
Gleitgeschwindigkeit	5 cm/s
Anzahl der Übergleitungen	2000
relative Luftfeuchte	50 %
Temperatur	23°C

Tab. 3.3: Prüfbedingungen beim Kugel-Scheibe Tribometerversuch

4. Ergebnisse

4.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses

Da Haftung und Konstitution magnetron-gesputterter Schichten in hohem Maße von den Bedingungen unmittelbar vor und während der Schichtabscheidung abhängen, wurden diese Prozeßschritte näher untersucht. So ist zur Erzielung einer guten Schichthaftung die vorherige Reinigung des Substrates durch Ionenätzen vorteilhaft. Für die Wahl der Reinigungsdauer bei unterschiedlicher Positionierung der Substrate auf dem Substratteller war es notwendig, die Ätzrate und deren laterale Verteilung zu quantifizieren. Ein weiterer Punkt zur Verbesserung der Schichthaftung war die Entwicklung von Beschichtungskonzepten, die eine Nutzung der Schichten auf unterschiedlichen Substraten ermöglicht. Ferner war die Ermittlung von Stromdichte und Energie der das Substrat bombardierenden Ionen ein wichtiger Schritt hin zur Überführung technischer Parameter in physikalische Parameter, welche den an der Schichtbildung beteiligten Teilchenfluß charakterisieren und somit anlagenübergreifende Gültigkeit besitzen. Hier interessierte, neben den Absolutwerten und deren Abhängigkeit von Anlagenparametern, vorallem die laterale Homogenität des Ionenstromes. Insbesondere für die Abscheidung von Schichten mit dem segmentierten Target waren diese Untersuchungen notwendig, um einen möglichen Einfluß des Targetmaterials auf die Plasmaparameter festzustellen und eine geeignete Substratpositionierung unterhalb des Targets zu wählen.

4.1.1 Substratreinigung durch Ionenätzen

Nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Vorgehensweise wurde jeder Beschichtung eine Reinigung der Substrate durch Ionenätzen bei geschlossener Targetblende vorangestellt, um die Schichthaftung zu verbessern. Dazu wurde am Substratteller ein Plasma mit einer HF-Spannungsversorgung gezündet. Abbildung 4.1 zeigt den radialen Verlauf der Ätzrate für Silizium der Orientierung (100), welches mit einem Substratbias von - 400 V und einem Gesamtdruck von 0,35 Pa in einer Argon/Stickstoff-Atmosphäre ($\text{Ar/N}_2 = 30/70 \text{ Vol\%}$) geätzt wurde.

Die Ätzrate zeigt mit etwa $0,24 \mu\text{m/h}$ für $r = 0 \text{ mm}$ ein Maximum und nimmt zum Rand hin auf etwa $0,13 - 0,14 \mu\text{m/h}$ ab. Für Radienbeträge größer 28 mm wird ein leichter Anstieg der Ätzrate festgestellt, dessen Ursache auf die Spannungsüberhöhung an der Kante des geätzten 3" Wafers bei $r = \pm 38 \text{ mm}$ zurückzuführen ist. Das Magnetfeld des Targetmagneten hat keinen signifikanten Einfluß auf die Ätzrate am Substrat. So ist unterhalb des Targeterosionsgrabens ($r_{\text{TE}} = \pm 23 \text{ mm}$), wo das Vektorprodukt von elektrischer und magnetischer Feldstärke maximal wird, keine erhöhte Ätzrate festzustellen. Dies ist einmal darin begründet, daß die Magnet-

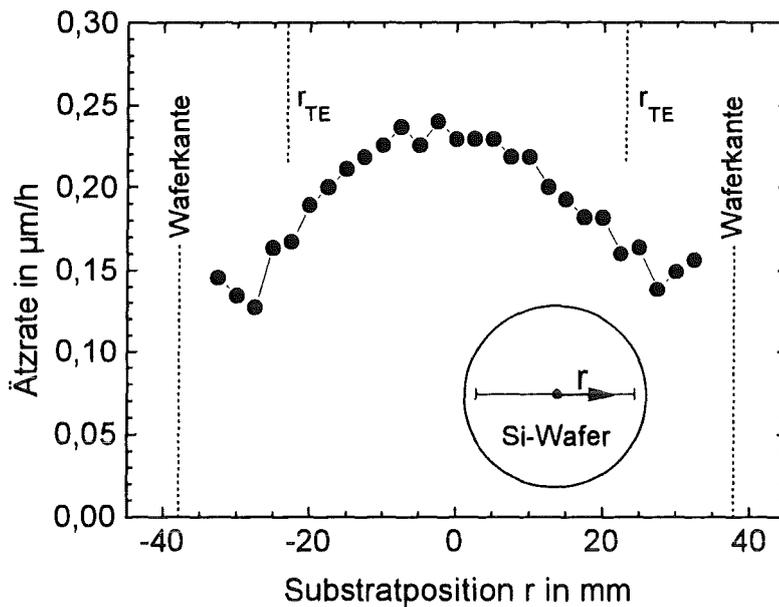


Abb. 4.1: Radialer Verlauf der Ätzrate für Silizium (100) (3"-Wafer) bei einer HF-Substrattellerleistung von 40 W und geschlossener Targetblende; Abstand Substrat-Blende ca. 20 mm (Ätzparameter: $U_B = -400$ V; $p_{Gas} = 0,35$ Pa; Ar/N₂: 30/70 Vol%)

feldstärke mit zunehmender Entfernung vom Permanentmagneten drastisch abnimmt. Weiterhin bedingt die schwach magnetische Targetblende eine Umlenkung der Magnetfeldlinien und führt somit ebenfalls zur Reduktion der Magnetfeldstärke im Plasma unterhalb der Targetblende, so daß keine bevorzugte Bildung von Ladungsträgern unterhalb des Targeterosionsgrabens stattfindet.

4.1.2 Ionenstromdichte und Plasmapotential

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurde die Stromdichte der Ionen, die während der Beschichtung auf das Substrat einwirkt, mit einem Faraday-Becher gemessen. Ferner diente der Faraday-Becher zur Ermittlung des Plasmapotentials gegenüber dem geerdeten Substratteller. Aus letzterem konnte anschließend nach Gleichung (3.1) (siehe Kap. 3.2) die kinetische Energie der Ionen beim Auftreffen auf dem Substrat berechnet werden. Somit stehen zwei wichtige prozeßübergreifende Parameter zur Charakterisierung des plattierenden Ionenstromes zur Verfügung. Mit Hilfe des segmentierten (BN/4BN·3C)-Targets wurden die Einflüsse von Targetmaterial, Substratposition, Gasdruck, Gaszusammensetzung und HF-Targetleistung auf die Ionenstromdichte am Substrat und auf das Plasmapotential systematisch untersucht. Die stationären Messungen wurden unterhalb der BN-Targethälfte bei einer Substratposition von $r = 32$ mm vorgenommen, da diese den in Kapitel 4.2 bis 4.4 verwendeten Substratpositionen bei der Schichtabscheidung entspricht.

Abbildung 4.2 zeigt den radialen Verlauf der Ionenstromdichte am Substrat für Argon, Stickstoff und ein Gemisch aus beiden Gasen.

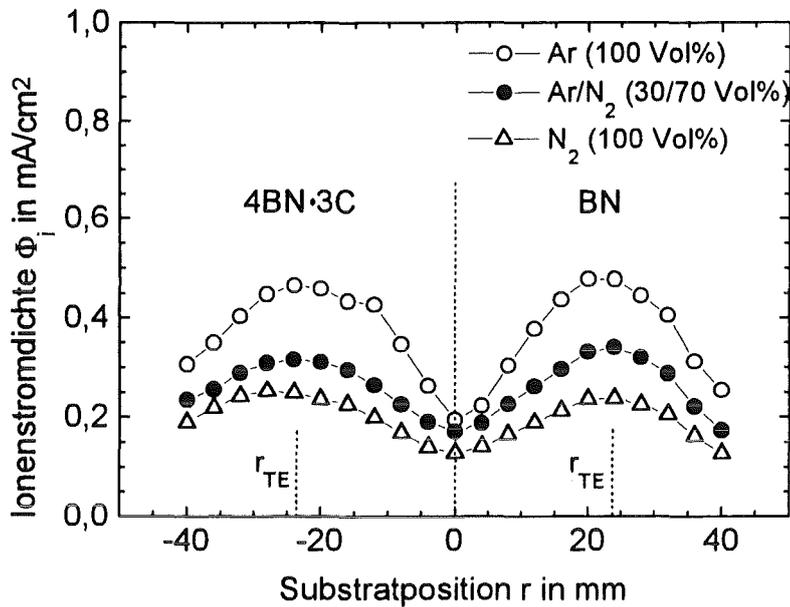


Abb. 4.2: Ionenstromdichte am Substrat in Abhängigkeit von der Substratposition für Argon (100 Vol%), Argon/Stickstoff (30/70 Vol%) und Stickstoff (100 Vol%), gemessen für ein segmentiertes (BN/4BN·3C)-Target; ($U_B = 0V$; $P_{HF} = 100 W$; $p_{Ges} = 0,35 Pa$; $d_{TS} = 30 mm$)

Wie aus Abbildung 4.2 zu erkennen ist, weist die Ionenstromdichte für alle drei Gase zwei einander entsprechende Maxima auf. Deren Position stimmt mit der senkrechten Projektion des Targeterosionsgrabens r_{TE} für beide Targethälften ($r_{TE} = -23 mm$ (4BN·3C); $r_{TE} = 23 mm$ (BN)) gut überein. Die Ionenstromdichte erreicht hier für reines Argon Werte bis zu $0,46 mA/cm^2$. Für reinen Stickstoff und das Argon/Stickstoffgemisch liegen die Maximalwerte mit $0,25$ und $0,32 mA/cm^2$ deutlich tiefer. Sowohl zum Zentrum als auch zu den Rändern hin fallen die Ionenstromdichten auf etwa die Hälfte bzw. $2/3$ des Maximalwertes ab. Es kann keine Abhängigkeit der Ionenstromdichte vom Targetmaterial festgestellt werden, da die Kurvenverläufe eine Spiegelsymmetrie bezüglich der Projektion der Targetteilung bei $r = 0 mm$ aufweisen. Somit ist ferner anzunehmen, daß die Ionenstromdichte eine Rotations-symmetrie mit dem Zentrum bei $r = 0 mm$ besitzt. Die inhomogene Verteilung der Ladungsträgerdichte am Substrat ist auf die erhöhte Ladungsträgerdichte im Plasmatorus unterhalb des Targets zurückzuführen, dessen Position durch den Targeterosionsgraben markiert wird.

Der radiale Verlauf des Plasmapotentials bei einer HF-Targetleistung von 100 W ist in Abbildung 4.3 exemplarisch für ein Argon/Stickstoff-Gasgemisch (Ar/N₂: 30/70 Vol%) dargestellt.

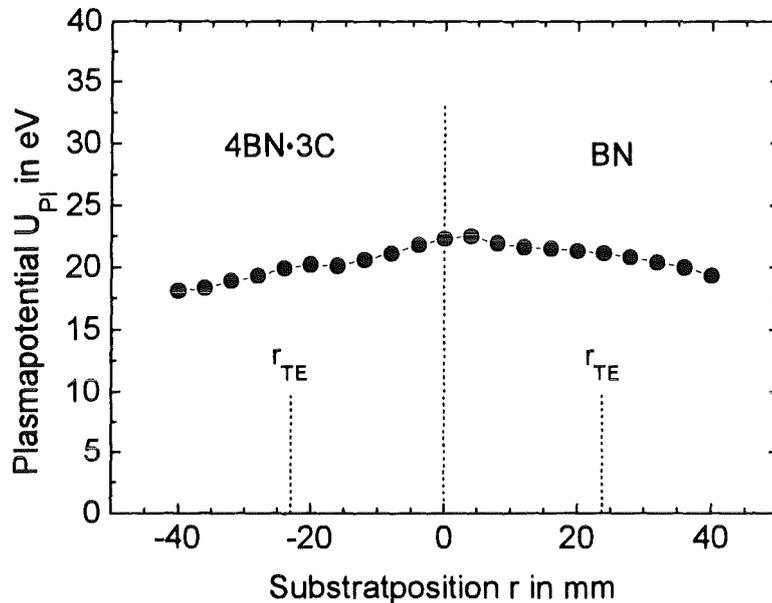


Abb. 4.3: Plasmapotential in Abhängigkeit von der Substratposition für Argon/Stickstoff (30/70 Vol%), gemessen für ein segmentiertes (BN/4BN·3C)-Target; ($U_B = 0$ V; $P_{HF} = 100$ W; $p_{Gas} = 0,35$ Pa; $d_{TS} = 30$ mm)

Das Plasmapotential zeigt mit 18 - 22 eV einen relativ konstanten Verlauf über der Substratposition mit einer leicht fallenden Tendenz hin zu größeren Beträgen von r . Somit ist auch die Ionenenergie lateral nahezu homogen. Es kann keine Abhängigkeit vom Targetmaterial festgestellt werden. Auch die Ausbildung des Plasmatorus bei $r_{TE} = -23$ mm bzw. $r_{TE} = 23$ mm ist nicht erkennbar. Dies entspricht den theoretischen Erwartungen, da die Potentialdifferenz zwischen Plasma und geerdetem Substratteller nach Gleichung 2.2 (Kap. 2.2.1) nur von der Elektronentemperatur, nicht aber von der Ladungsträgerdichte abhängt.

Abbildung 4.4 zeigt den Einfluß der HF-Targetleistung auf Ionenstromdichte und Plasmapotential für ein Argon/Stickstoff-Gasgemisch (Ar/N₂: 30/70 Vol%). Hierbei wurde eine stationäre Substratposition bei $r = 32$ mm unterhalb der BN-Targethälfte des (BN/4BN·3C)-Targets gewählt.

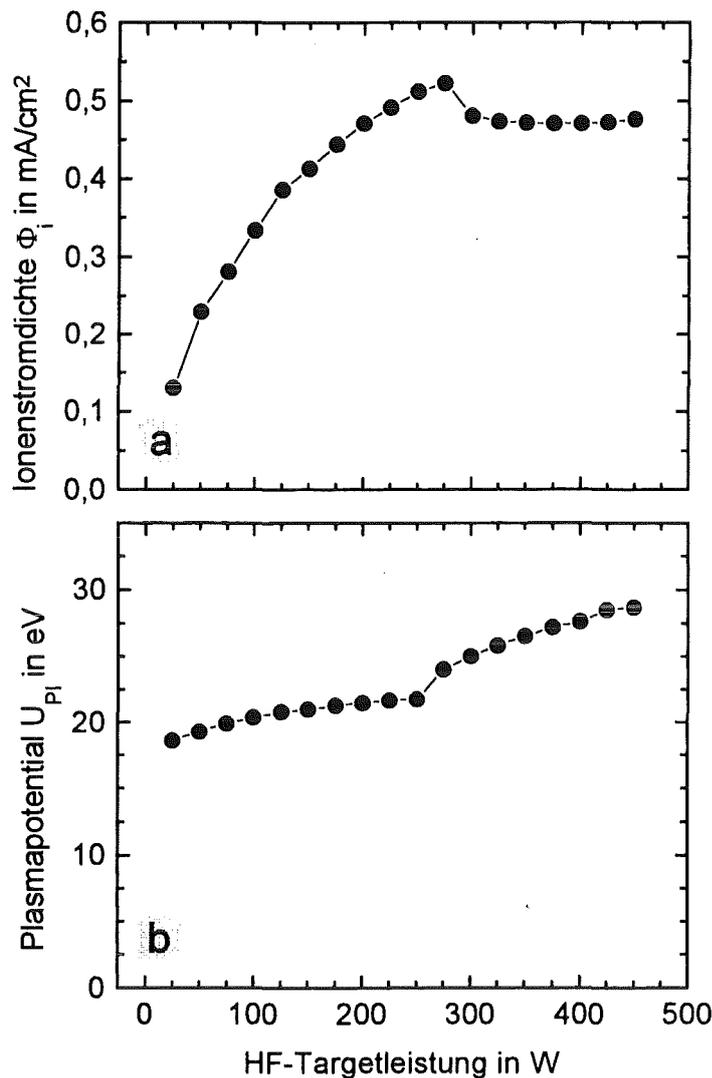


Abb. 4.4: Ionenstromdichte am Substrat Φ_i (a) und Plasmapotential U_{PL} (b) in Abhängigkeit von der HF-Targetleistung für ein Argon/Stickstoff-Gasgemisch (30/70 Vol%), stationär gemessen unterhalb der BN-Targethälfte eines segmentierten (BN/4BN-3C)-Targets ($U_B = 0$ V; $p_{Ges} = 0,35$ Pa; $r = 32$ mm; $d_{TS} = 30$ mm)

Die Ionenstromdichte wächst mit zunehmender HF-Targetleistung degressiv an und wird bei 275 W mit $0,52$ mA/cm² maximal (Abb. 4.4a). Der anschließende Verlauf ist mit Werten um $0,47$ mA/cm² relativ konstant und zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der HF-Targetleistung. Für das Plasmapotential (Abb. 4.4b) ergibt sich eine leichte Zunahme mit ansteigender HF-Targetleistung von 18 eV für 25 W auf 22 eV für 250 W. Oberhalb von 250 W ist ein sprunghafter Anstieg des Plasmapotentials mit anschließender leicht degressiver Zunahme zu verzeichnen, der innerhalb des untersuchten Bereiches einen maximalen Wert von 28 eV für 450 W erreicht.

In Abbildung 4.5 sind der Einfluß des Gasdruckes auf die Ionenstromdichte am Substrat und das Plasmapotential für verschiedene Arbeitsgase dargestellt.

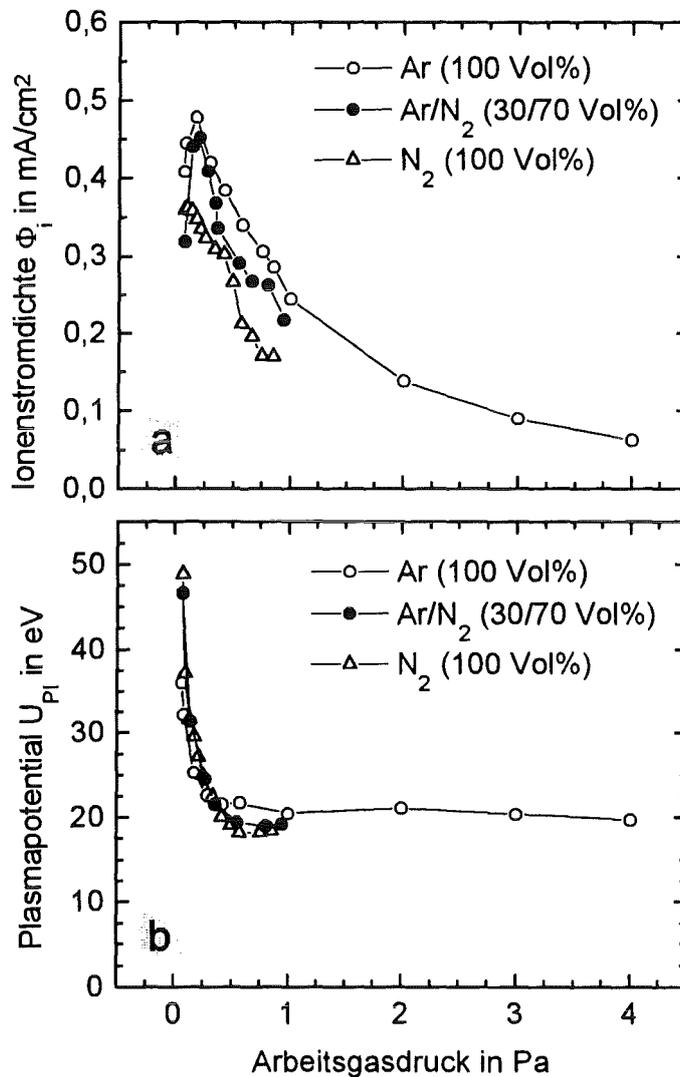


Abb. 4.5: Ionenstromdichte am Substrat (a) und Plasmapotential (b) in Abhängigkeit vom Arbeitsgasdruck für Argon (100 Vol%), Argon/Stickstoff (30/70 Vol%) und Stickstoff (100 Vol%), stationär gemessen unterhalb der BN-Targethälfte eines segmentierten (BN/4BN·3C)-Targets bei 100 W HF-Targetleistung ($U_B = 0$ V; $p_{Ges} = 0,35$ Pa; $r = 32$ mm; $d_{TS} = 30$ mm)

Für alle Arbeitsgase wird in weiten Bereichen ein Anstieg der Ionenstromdichte mit abnehmendem Gasdruck beobachtet (Abb. 4.5a). Dieser erreicht für Argon und das Argon/Stickstoffgasgemisch bei etwa 0,2 Pa mit 0,48 mA/cm² bzw. 0,46 mA/cm² ein Maximum und fällt daraufhin mit weiter abnehmendem Gasdruck ab. Der Verlauf des Plasmapotentials über dem Gasdruck (Abb. 4.5b) weist keine signifikanten Unterschiede zwischen den Arbeitsgasen auf. Alle Potentialverläufe zeigen einen hyperbolischen Charakter, wobei für reines Argon mit

49 eV bei 0,07 Pa der höchste Wert erreicht wird. Nach Gleichung 2.2 (Kap. 2.2.1) ist das Plasmapotential proportional zur Elektronentemperatur. Da eine Zunahme der Elektronentemperatur eine Ionisation des Arbeitsgases begünstigt, wird der Anstieg der Ionenstromdichte mit fallendem Arbeitsgasdruck (Abb. 4.5a) verständlich. Die Abnahme der Ionisation bei Gasdrücken unterhalb 0,2 Pa ist auf die geringer werdende Wahrscheinlichkeit von Stoßprozessen zwischen Elektronen und dem Arbeitsgas zurückzuführen.

Der Einfluß der Gaszusammensetzung auf Ionenstromdichte und Plasmapotential ist in Abbildung 4.6 für einen Gasdruck von 0,35 Pa und einer HF-Targetleistung von 100 W dargestellt.

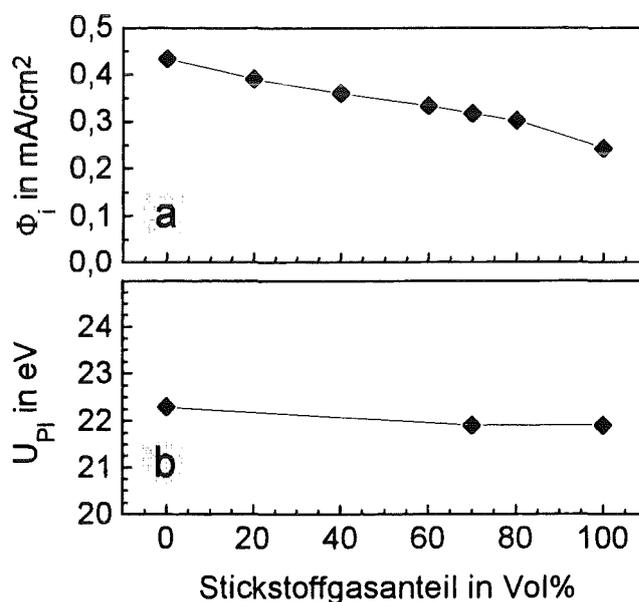


Abb. 4.6: Ionenstromdichte Φ_i am Substrat (a) und Plasmapotential U_{Pl} (b) in Abhängigkeit vom Stickstoffgasanteil, stationär gemessen unterhalb der BN-Targethälfte eines segmentierten (BN/4BN·3C)-Targets bei 100 W HF-Targetleistung ($U_B = 0$ V; $p_{Ges} = 0,35$ Pa; $r = 32$ mm; $d_{TS} = 30$ mm)

Mit Ansteigen des Stickstoffgasanteils ist in Abbildung 4.6a eine nahezu lineare Absenkung der Ionenstromdichte von 0,43 mA/cm² (100 Vol%Ar) auf 0,24 mA/cm² (100 Vol%N₂) zu beobachten. Das Plasmapotential (Abb. 4.6b) hingegen zeigt einen nahezu konstanten Verlauf über dem variierten Stickstoffgasanteil mit Werten um 22 eV.

4.1.3 Beschichtungskonzepte

Zur Verbesserung der Schichthaftung wurden zwei Wege beschritten. Ein Konzept zur Abscheidung von Schichten auf Silizium sieht eine chemische Gradierung zwischen Substrat und Schicht vor. Diese wird durch eine Subplantation von schichtbildenden Teilchen in das Silizium mit anschließender Abscheidung einer Stickstoff-armen Zwischenschicht erreicht. Abbildung 4.7 verdeutlicht das Prinzip.

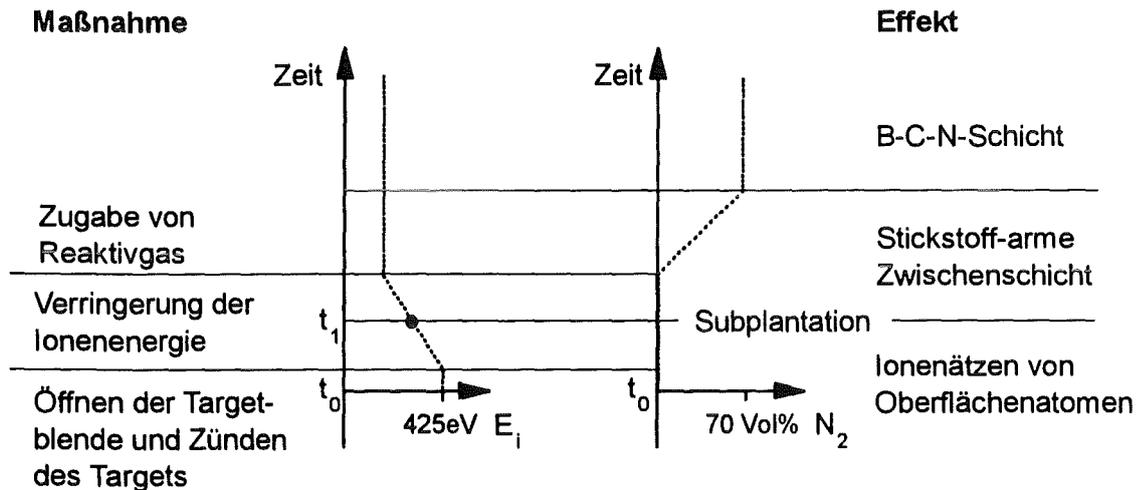


Abb. 4.7: Beschichtungskonzept für B-C-N-Schichten, beruhend auf Subplantation und chemischer Gradierung, zur Optimierung der Schichthaftung auf Silizium

Während der letzten Sekunden des Ionenätzprozesses werden die Targetblende geöffnet und das Target gezündet (Abb. 4.7). Aufgrund der mittleren kinetischen Energie der Argonionen von 425 eV ist zu diesem Zeitpunkt t_0 keine Kondensation schichtbildender Teilchen möglich. Anschließend wird die Energie der Ionen kontinuierlich verringert. Dabei haben die plattierenden Argonionen zu einem Zeitpunkt t_1 eine mittlere kinetische Energie, die eine indirekte Subplantation von Targetatomen in das Silizium ermöglicht, ohne daß diese durch Sputtern wieder abgetragen werden. Es entsteht ein Pseudodiffusionsübergang innerhalb der ersten Atomlagen des Siliziums. Eine weitere Verringerung der Ionenenergie führt schließlich zur Kondensation einer Schicht, die ein Stickstoffdefizit aufweist. Als letzter Schritt wird durch eine allmähliche Zugabe von Reaktivgas die gewünschte Zusammensetzung der Schicht eingestellt. Hintergrund der nachgeschalteten Stickstoffgradierung ist die Beobachtung, daß die Anwesenheit von Stickstoff am Interface die Schichthaftung negativ beeinflusst.

Ein Beschichtungskonzept zur Verbesserung der Schichthaftung auf Hartmetall (WC + Co) wurde von Stüber /STÜ 97/ für die Abscheidung von Kohlenstoffschichten entwickelt und hier auf B-C-N-Schichten übertragen. Es basiert auf der getrennten Optimierung der Anpassung von Eigenspannungen durch stufenförmige Gradierung der Ionenenergie und der Anpassung der Bindungsarten zwischen Substrat- und Schichtmaterial durch eine Zwischenschicht (Abb. 4.8).

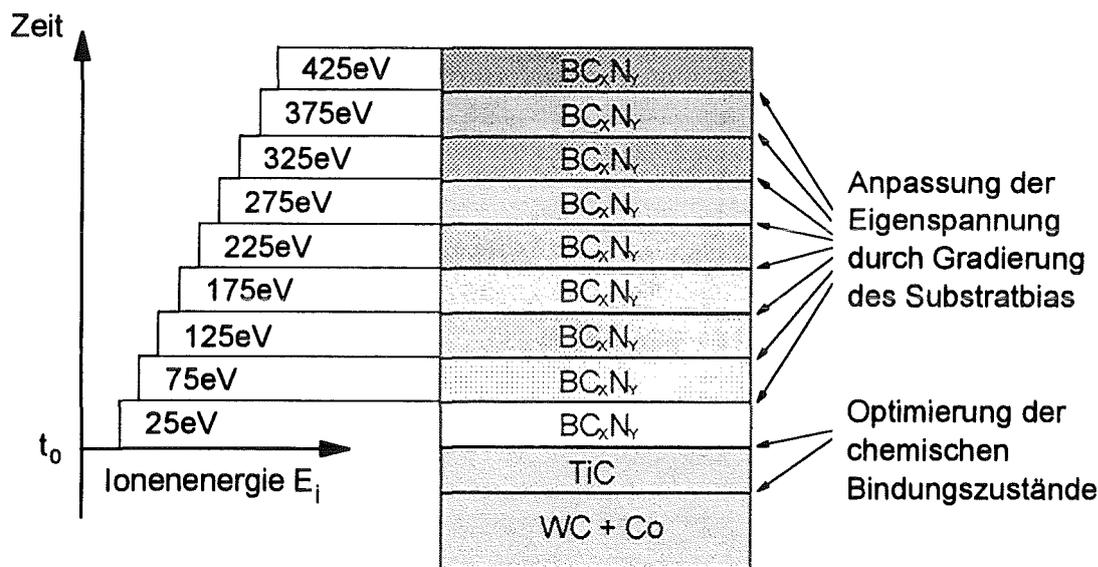


Abb. 4.8: Beschichtungskonzept für B-C-N-Schichten, beruhend auf einer stufenförmigen Gradierung der Ionenenergie, zur Optimierung der Schichthaftung auf Hartmetall

Bei diesem Viellagen-Konzept werden die Hartmetallsubstrate in einem vorgeschalteten, separaten Beschichtungsvorgang mit einer dünnen Titancarbid-Zwischenschicht (ca. 200 nm) beschichtet. Diese dient als Haftvermittler zwischen dem Hartmetall einerseits und der Borcarbonitridschicht andererseits. Die Borcarbonitridschicht wurde mit einem Gradienten der Ionenenergie in Abstufungen von 50 eV abgeschieden. Variiert wurden die Anzahl und die Dicke der Einzellagen, wobei die 50 eV-Stufenhöhe und die Gesamtbeschichtungszeit konstant gehalten wurden.

4.2 Einlagenschichten mit (BN·C)-Target

Die Abscheidung der in diesem Kapitel vorgestellten Schichtmaterialien wurde sofern nicht anders angegeben ausschließlich mit dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Target der Zusammensetzung B:N:C = 1:1:1 vorgenommen. Als Substratmaterial wurde i.a. Silizium gewählt, da sich dies zum einen für die Charakterisierung der Schichtkonstitution in besonderer Weise eignet. Zum anderen zeigten die Schichten auf Hartmetall in der Regel eine sehr schlechte Haftung. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Schichten in einer Reaktivgasatmosphäre mit 30 Vol% Argon und 70 Vol% Stickstoff bei einem Arbeitsgasdruck von $p_{\text{Ges}} = 0,35 \text{ Pa}$ und einem Target-Substratabstand von $d_{\text{TS}} = 27 \text{ mm}$ hergestellt.

4.2.1 Abscheiderate

Nach der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Vorgehensweise wurden die Abscheideraten von B-C-N-Schichten mit dem Kalottentest aus dem Quotienten von Schichtdicke und Beschichtungszeit ermittelt und deren Abhängigkeit von Substrattemperatur, Gaszusammensetzung und Ionenenergie untersucht.

Einfluß von Substrattemperatur und Reaktivgasanteil auf die Abscheiderate

In Abbildung 4.9 ist der Einfluß der Substrattemperatur auf die Abscheiderate für zwei verschiedene Gaszusammensetzungen (Ar/N₂: 95/5 Vol%; Ar/N₂: 30/70 Vol%) bei einem Gasdruck von 0,35 Pa und einer HF-Targetleistung von 400 W dargestellt.

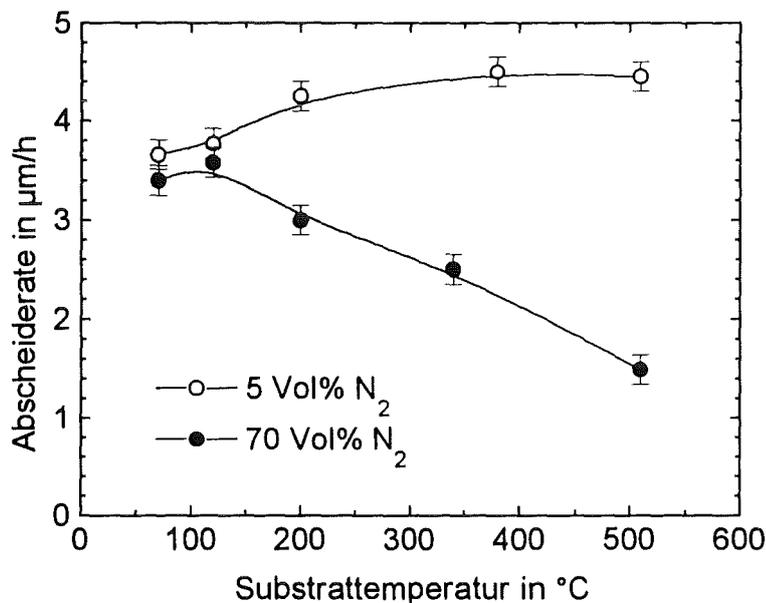


Abb. 4.9: Abscheideraten von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für Argon/Stickstoff (95/5 Vol%) und Argon/Stickstoff (30/70 Vol%) bei 400 W HF-Targetleistung ($E_i = 25 \text{ eV}$; $\Phi_i = 0,3 \text{ mA/cm}^2$; $p_{\text{Ges}} = 0,35 \text{ Pa}$; $d_{\text{TS}} = 27 \text{ mm}$)

Für die mit 5 Vol% Stickstoff hergestellten Schichten zeigt sich ein leichter Anstieg der Abscheiderate von $3,7 \mu\text{m/h}$ (70°C) auf $4,5 \mu\text{m}$ (510°C). Dagegen wird für Schichten, die mit höherem Reaktivgasanteil (N_2 : 70 Vol%) abgeschieden wurden, ein deutlicher Abfall der Abscheiderate ab 120°C von $3,6 \mu\text{m/h}$ auf $1,5 \mu\text{m/h}$ (510°C) festgestellt. Somit wirkt sich ein vermehrter Anteil von Stickstoff im Arbeitsgas negativ auf die Abscheiderate aus, wobei eine erhöhte Substrattemperatur dieses Verhalten begünstigt.

Einfluß der Ionenenergie auf die Abscheiderate

Für die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Ionenenergie ergibt sich der nachfolgende Zusammenhang (Abb. 4.10)

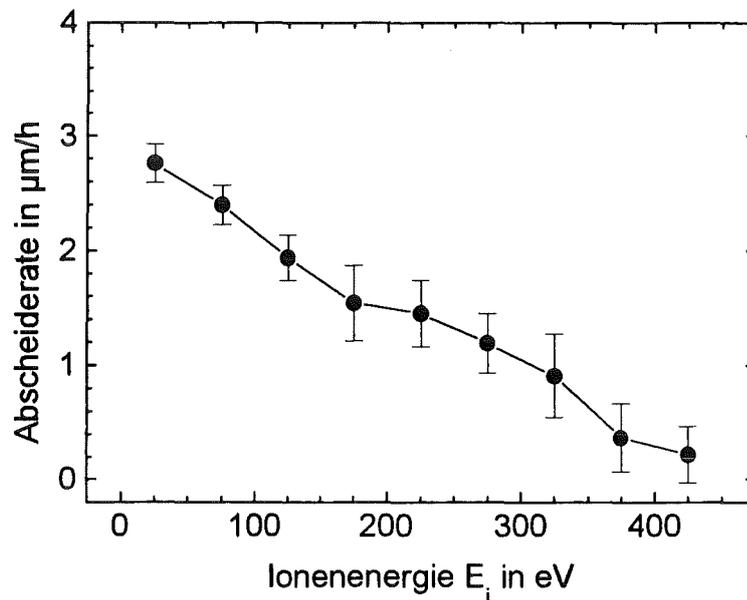


Abb. 4.10: Abscheiderate von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie E_i für Argon/Stickstoff (30/70 Vol%) bei 400 W HF-Targetleistung ($E_i = 25 \text{ eV}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $p_{\text{Ges}} = 0,35 \text{ Pa}$; $d_{\text{TS}} = 27 \text{ mm}$)

Mit zunehmender Ionenenergie ist ein nahezu linearer Abfall der Abscheiderate von $2,7 \mu\text{m/h}$ (25 eV) auf $0,16 \mu\text{m/h}$ (425 eV) zu beobachten, welcher erstens auf die Verdichtung der schichtbildenden Teilchen durch Subplantation und zweitens auf die vermehrte Abstäubung bereits kondensierter Teilchen zurückzuführen ist.

4.2.2 Schichtkonstitution

Für die Ermittlung der Schichtzusammensetzungen wurden einige ausgewählte Schichten mittels Augerelektrovenspektroskopie mikroanalytisch charakterisiert. Hierbei interessierte insbesondere der Einfluß von Substratposition, Substrattemperatur, Ionenenergie und Reaktivgasanteil auf die elementare Zusammensetzung der Schichten. Weiterhin wurden Phasen und Gefüge der Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Ionenenergie untersucht.

Einfluß der Substratposition auf die Schichtzusammensetzung

In Tabelle 4.1 ist die elementare Schichtzusammensetzung aufgelistet, die für zwei verschiedene Substratpositionen bei sonst gleichen Abscheideparametern mittels Augerelektrovenspektroskopie gemessen wurde.

Elementanteil in At%	r = 0 mm	r = 32 mm
Bor	39,5	44
Kohlenstoff	32,5	22,5
Stickstoff	27	31
Sauerstoff	1	2,5

Tab. 4.1: Elementare Schichtzusammensetzung von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Substratposition für r = 0 mm ($\Phi_i = 0,3 \text{ mA/cm}^2$) und r = 32 mm ($\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$); ($T_s = 70^\circ\text{C}$; $E_i = 25 \text{ eV}$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Wie die Punktanalysen zeigen, sind in den Schichten neben Bor, Kohlenstoff und Stickstoff geringe Mengen Sauerstoff bis 2,5 At% vorhanden. Das Element Argon ist bei der Messung nicht berücksichtigt, da es zuvor zum Abtragen der kontaminierten Schichtoberfläche verwendet wurde. In beiden Schichten überwiegt das Element Bor mit 39,5 At% (r = 0 mm) bzw. 44 At% (r = 32 mm). Für das mittig positionierte Substrat (r = 0 mm) fällt gegenüber der zweiten Probe der um 10 % höhere Kohlenstoffgehalt auf, der in etwa zu gleichen Teilen zu Lasten von Bor und Stickstoff geht.

Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichtzusammensetzung

Abbildung 4.11 (S. 62) zeigt die elementare Zusammensetzung der B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, wobei die Zusammensetzung mit Hilfe der Augerelektrovenspektroskopie nach dem Abtrag der kontaminierten Schichtoberfläche durch einen Xe-Ionenstrahl ermittelt wurde.

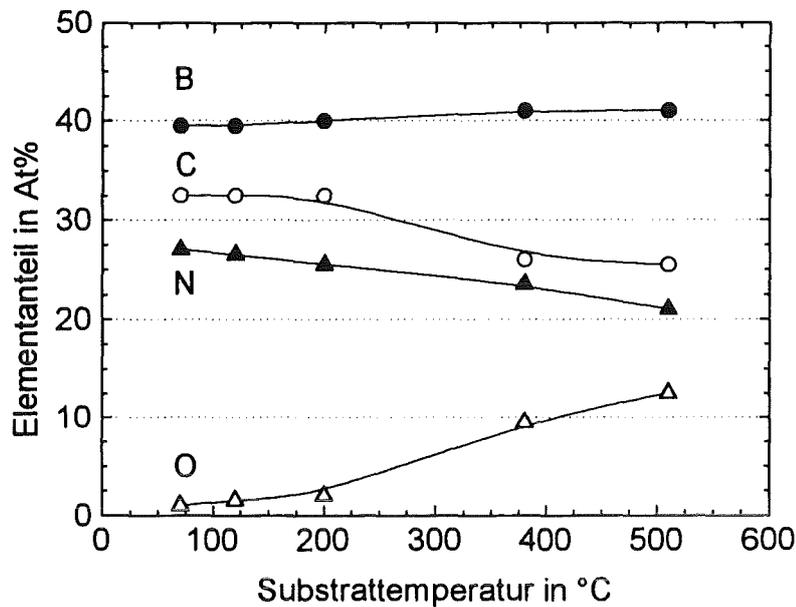


Abb. 4.11: Elementare Zusammensetzung von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur ($E_i = 25 \text{ eV}$; $\Phi_i = 0,3 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Für Temperaturen bis zu 200°C zeigen die Elemente einen relativ konstanten Anteil an der Schichtzusammensetzung, wobei Bor mit etwa 40 At% vor Kohlenstoff (32 At%), Stickstoff (27 At%) und Sauerstoff (1-2 At%) überwiegt. Argon konnte nur in geringen Mengen unterhalb 1 At% nachgewiesen werden und ist in dieser Abbildung daher nicht dargestellt. Oberhalb von 200°C wird vermehrt Sauerstoff auf Kosten von Kohlenstoff und Stickstoff in die Schichten eingebaut. Dieser erreicht bei 510°C einen Elementanteil von ca. 12 At%. Der Boranteil wird von der Substrattemperatur nahezu nicht beeinflusst.

Einfluß der Ionenenergie auf die Schichtzusammensetzung

Der Einfluß der Ionenenergie auf die elementare Zusammensetzung von B-C-N-Schichten ist in Abbildung 4.12 (S. 63) dargestellt. Dabei wurden die Elementkonzentrationen nach Abtrag der kontaminierten Schichtoberfläche durch einen Xe-Ionenstrahl mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie ermittelt.

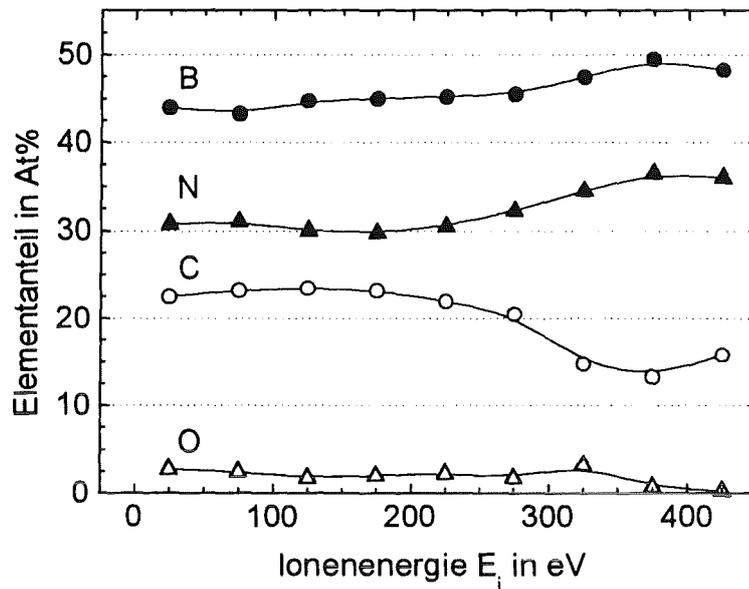


Abb. 4.12: Elementare Zusammensetzung von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie ($T_s=70^\circ\text{C}$; $E_i=25\text{ eV}$; $\Phi_i=0,5\text{ mA/cm}^2$; $P_{\text{HF}}=400\text{ W}$; $p_{\text{Ges}}=0,35\text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{\text{TS}}=27\text{ mm}$)

Alle vier Elemente, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zeigen bis zu einer Ionenenergie E_i von 225 eV keine signifikante Änderung in ihrer Häufigkeit (Abb. 4.12). Ab 275 eV ist für Kohlenstoff eine Tendenz hin zu geringeren Werten von etwa 22 At% auf 13 At% festzustellen, d.h. ab dieser Energie wird der Kohlenstoff gegenüber den anderen Elementen preferenziell gesputtert. Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff bleibt über dem gesamten betrachteten Bereich nahezu konstant. Argon wurde in dieser Messung nicht berücksichtigt.

Einfluß des Reaktivgasanteils auf die Schichtzusammensetzung

Abbildung 4.13 (S. 64) zeigt das mittels Augerelektronenspektroskopie gemessene Verhältnis von Bor zu Stickstoff in B-C-N-Schichten, die bei unterschiedlichen Anteilen von Stickstoff in der Arbeitsgasatmosphäre abgeschieden wurden. Der Gesamtdruck wurde hierbei mit 0,35 Pa konstant gehalten.

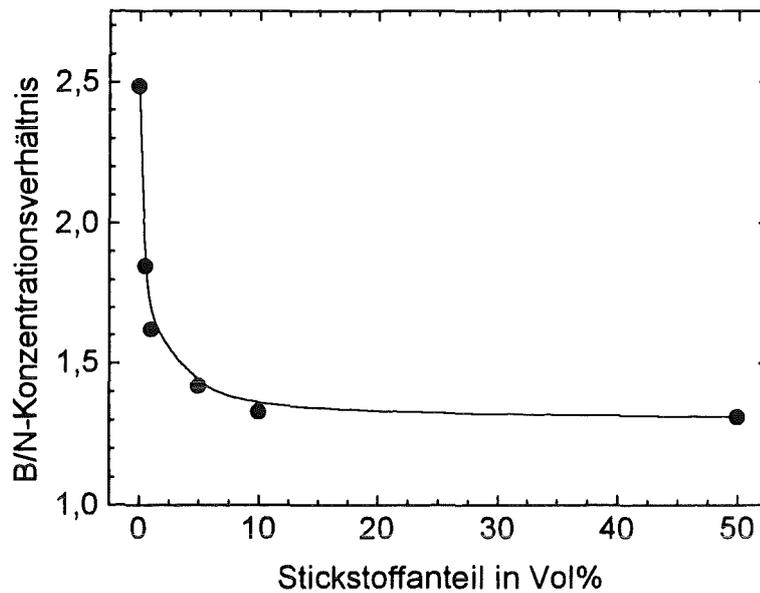


Abb. 4.13: Bor/Stickstoff-Konzentrationsverhältnis von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit vom Stickstoffanteil in der Arbeitsgasatmosphäre ($T_s=70^\circ\text{C}$; $E_i = 25 \text{ eV}$; $\Phi_i = 0,3 \text{ mA/cm}^2$; $P_{\text{HF}} = 400 \text{ W}$; $p_{\text{Ges}} = 0,35 \text{ Pa}$; $d_{\text{TS}} = 27 \text{ mm}$)

Wie aus Abbildung 4.13 zu erkennen ist, wurde das höchste B/N-Verhältnis mit 2,5 für Schichten gemessen, die in reiner Argonatmosphäre abgeschieden wurden. Über den variierten Stickstoffanteil in der Atmosphäre weist das B/N-Verhältnis einen hyperbolischen Verlauf auf, wobei ab einem N_2 -Gasanteil von 10 Vol% kaum mehr eine Veränderung in der Konzentration auftritt. Mit einem B/N-Verhältnis von 1,3 zeigen somit auch Schichten, die bei einem Stickstoffüberangebot abgeschieden wurden, ein Stickstoffdefizit.

Einfluß der Substrattemperatur auf Phasen und Gefüge

Der Einfluß der Substrattemperatur auf die Kristallinität von B-C-N-Schichten wurde mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen (streifender Einfall) und der Transmissionselektronenmikroskopie beurteilt. In Abbildung 4.14 sind die Röntgenbeugungsdiagramme dreier B-C-N-Schichten, hier mit A, B und C bezeichnet, dargestellt. Die Abscheidung erfolgte ohne zusätzlichen Ionenbeschuß bei verschiedenen Substrattemperaturen A: 70°C , B: 340°C und C: 510°C unter sonst gleichen Abscheidebedingungen.

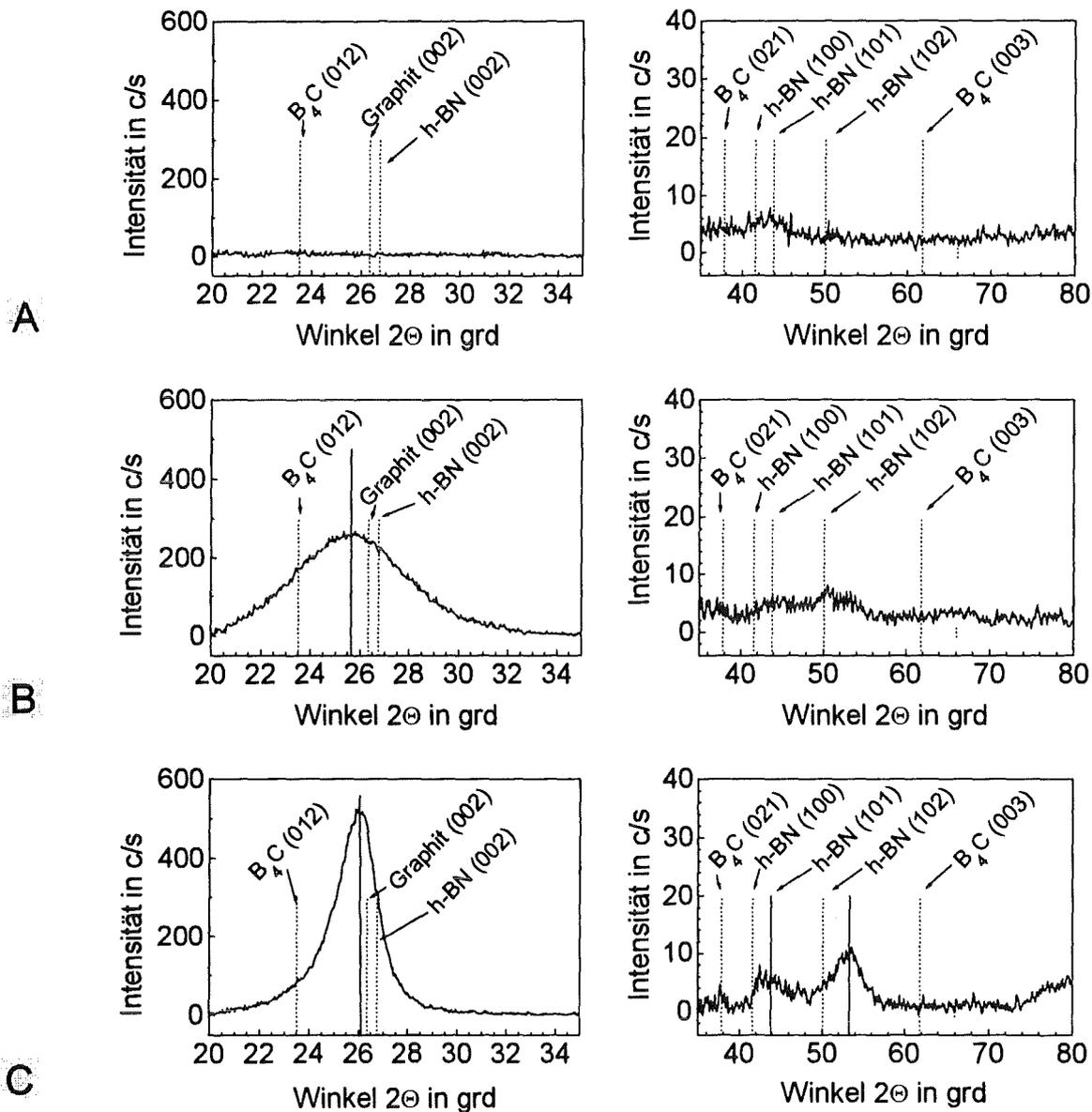


Abb. 4.14: Röntgenbeugungsdiagramme von B-C-N-Schichten für verschiedene Substrattemperaturen $T_s=70^\circ\text{C}$ (A); $T_s=340^\circ\text{C}$ (B); $T_s=510^\circ\text{C}$ (C) in einem Winkelbereich von 20° bis 80° ($E_i = 25\text{ eV}$; $\Phi_i = 0,3\text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400\text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27\text{ mm}$)

Schicht A, die bei 70°C abgeschieden wurde, ist röntgenamorph. Bei höheren Substrattemperaturen (B, C) kann ein Peak bei $2\ \Theta \approx 26,0^\circ$ nachgewiesen werden, dessen Intensität mit steigender Substrattemperatur zunimmt. Ein erstes Auftreten dieses Reflexes wurde bereits bei Substrattemperaturen ab 200°C festgestellt. Für Schicht C, die bei 510°C abgeschieden wurde, können zudem Reflexe bei etwa $43,9^\circ$ und $53,5^\circ$ detektiert werden. Vergleiche mit Beugungsreflexen verschiedener Modifikationen von Bornitrid und Kohlenstoff

zeigen hier keine Übereinstimmung. Es muß somit eine Kristallstruktur vorliegen, die von ihren Abmessungen her von denen der Randphasen abweicht. Nach der Formel von Scherrer (Gl. 3.5, Kap. 3.3.6) errechnet sich die mittlere Primärteilchengröße der Schichten anhand der Halbwertsbreite des Reflexes bei 2θ für Schicht B zu 3,5 nm (340°C) und Schicht C zu 9,1 nm (510°C). Dabei entspricht die Zunahme der mittleren Primärteilchengröße bei größerer Substrattemperatur den allgemeinen Erwartungen, da hier eine erhöhte Diffusion schichtbildender Teilchen stattfindet.

Abbildung 4.15a zeigt ein Densitogramm einer Elektronenbeugung der Schicht C (Schichtabscheidung bei 510°C Substrattemperatur), deren Zusammensetzung mittels AES-Punktanalyse zu $\text{B}_{0,41}\text{C}_{0,26}\text{N}_{0,21}\text{O}_{0,12}$ bestimmt wurde. Ferner sind die mit Gleichung 3.6 (Kap. 3.3.7) ermittelten Netzebenenabstände sowie eine zugehörige hochauflösende Abbildung (Abb. 4.15b) dargestellt. Die Durchstrahlung erfolgte jeweils senkrecht zur Schichtoberfläche.

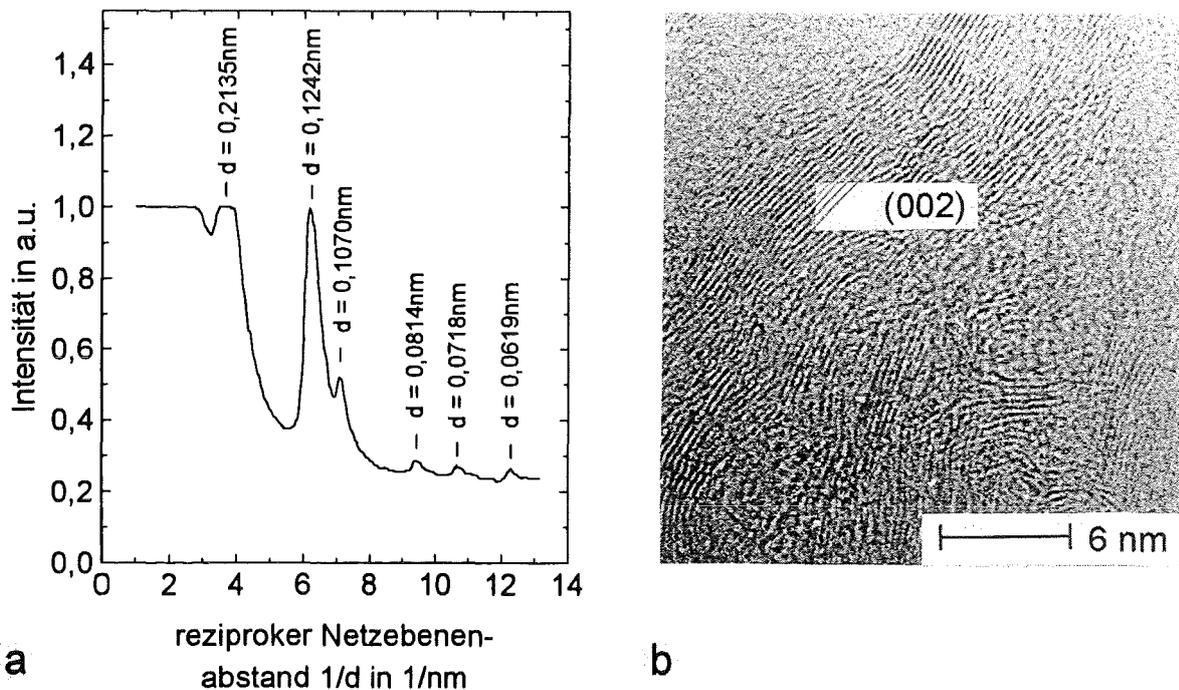


Abb. 4.15: Densitogramm einer Elektronenbeugung (a) und hochauflösende Abbildung (b) von Schicht C, $T_s=510^\circ\text{C}$. Durchstrahlungsrichtung jeweils senkrecht zur Schichtoberfläche ($E_i = 25 \text{ eV}$; $\Phi_i = 0,3 \text{ mA/cm}^2$; $P_{\text{HF}} = 400 \text{ W}$; $p_{\text{Ges}} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{\text{TS}} = 27 \text{ mm}$)

Dem Densitogramm können die Indizierungen eines hexagonalen Gitters mit den Netzebenenabständen 0,2135 nm (100), 0,1242 nm (110), 0,1070 nm (200) und 0,0814 nm (210) zugeordnet werden. Ferner wurden Netzebenen mit 0,0718 nm und 0,0619 nm Abstand

gefunden. Dagegen fehlen die Beugungen für (002) und entsprechende höhere Ordnungen sowie für (112) und (114). Dies läßt auf eine Texturierung der Schicht mit senkrecht auf der Substratoberfläche stehenden Basalebenen schließen. In der hochauflösenden Abbildung (Abb. 4.15b) sind streifenförmige, teils gekrümmte Netzebenen zu erkennen, deren Abstand mit 0,3427 nm ((002)-Netzebenen) bestimmt wurde. Tabelle 4.2 zeigt eine Zusammenstellung der ermittelten Netzebenenabstände.

Indizierung für ein hex. Gitter	$B_{0,41}C_{0,26}N_{0,21}O_{0,12}$ (Schicht C) d in nm	h-BN d in nm	Graphit d in nm
(002)	0,3427	0,3328	0,3380
(100)	0,2135	0,2169	0,2139
(004)	-	0,1664	0,1681
(110)	0,1242	0,1252	0,1234
(112)	-	0,1172	0,1160
(006)	-	0,1110	0,1121
(200)	0,1070	0,1084	-
(114)	-	0,1000	-
(210)	0,0814	0,0820	-
?	0,0718	-	-
?	0,0619	-	-

Tab. 4.2: Zusammenstellung der mit Elektronenbeugung ermittelten Netzebenenabstände von Schicht C mit Indizierungen für ein hexagonales Kristallgitter ($T_s=510^\circ\text{C}$; $E_i = 25 \text{ eV}$; $\Phi_i = 0,3 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Ein Vergleich der gefundenen Netzebenen mit h-BN und Graphit zeigt, daß hier deutliche Differenzen vor allem für die (002) Netzebene auftreten, die allein durch Schicht-eigenen Spannungen und eine daraus resultierende Gitterverzerrung nicht zu erklären sind. Somit muß hier von einer hexagonalen B-C-N-Mischkristallphase ausgegangen werden.

Einfluß der Ionenenergie auf Phasen und Gefüge

Der Einfluß der Ionenenergie auf die Kristallinität von B-C-N-Schichten wurde für Ionenenergien von 25 eV bis 425 eV und maximale Substrattemperaturen bis 100°C mittels Röntgenbeugung untersucht. Alle untersuchten Schichten wiesen in diesem Bereich eine röntgenamorphe Struktur auf. Für erhöhte Substrattemperaturen von 250°C und zusätzlichen

Ionenbeschuß deuten Ergebnisse der Infrarotspektroskopie auf eine Amorphisierung ab einer gewissen Schwellenenergie hin. Abbildung 4.16 zeigt typische, in senkrechter Transmission aufgenommene Infrarotspektren zweier Schichten, die mit 325 eV bzw. mit 375 eV Ionenenergie und einer Ionenstromdichte Φ_i von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ abgeschieden wurden. Um eine gute Vergleichbarkeit der beiden Kurven zu gewährleisten, wurden diese vertikal gegeneinander verschoben.

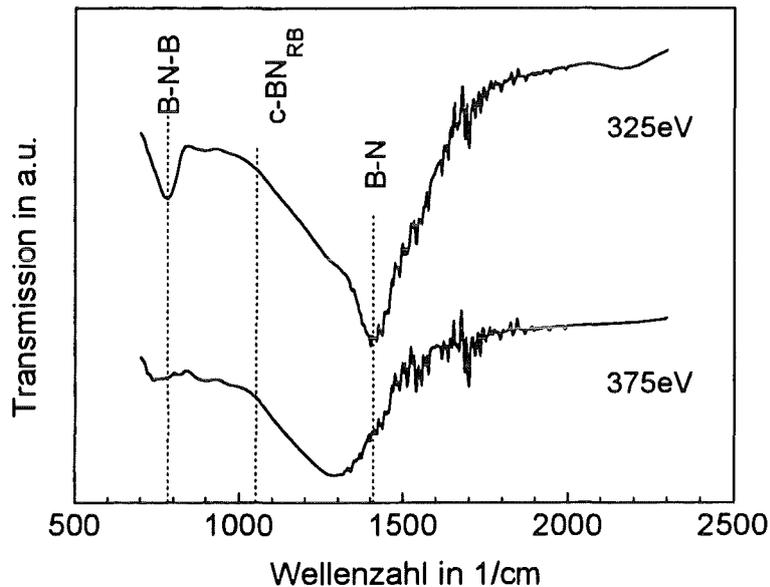


Abb. 4.16: Infrarotspektren zweier B-C-N-Schichten, die bei Ionenenergien von $E_i = 325 \text{ eV}$ und $E_i = 375 \text{ eV}$ abgeschieden wurden ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Für eine Ionenenergie von 325 eV und darunter (hier nicht dargestellt) kann sowohl eine B-N-B Biegeschwingung bei $\nu_{\text{B-N-B}} = 780 \text{ cm}^{-1}$ als auch eine B-N Streckschwingung ($\nu_{\text{B-N}} = 1410 \text{ cm}^{-1}$) detektiert werden. Die für das kubische Bornitrid charakteristische Reststrahlenbande bei 1050 cm^{-1} fehlt. Das Peakintensitätsverhältnis von $\nu_{\text{B-N}}/\nu_{\text{B-N-B}}$ deutet mit einem Wert von 3,7 auf eine Vorzugsorientierung der B-N-B Bindungen in Ebenen senkrecht zur Substratoberfläche hin. So zeigen Untersuchungen an untexturierten Schichten ein Peakintensitätsverhältnis von $\nu_{\text{B-N}}/\nu_{\text{B-N-B}}$ mit Werten zwischen 8 und 10. Im Falle einer Ionenenergie von 375 eV und darüber (hier nicht dargestellt) tritt bis zur Resputtergrenze keine B-N-B Biegeschwingung auf. Somit kann hier keine hexagonale Struktur mit diesem Bindungstyp vorliegen. Die B-N Streckschwingung verschiebt sich hin zu niedrigeren Wellenzahlen ($\nu_{\text{B-N}} = 1295 \text{ cm}^{-1}$).

4.2.3 Schichteigenschaften

Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichteigenschaften

Aus den Mikrohärtmessungen mittels Mikroindentor wurden zwei Kennwerte zur Charakterisierung der Schichteigenschaften gewonnen. Dies ist einmal die plastische Härte und zum anderen der Quotient $E^*/(1-\nu^2)$ als ein Maß für die Elastizität der Schichten, ermittelt aus der Kraft-Weg Eindringkurve des Vickersdiamanten (siehe Kap. 3.4.1). In Abbildung 4.17 ist die Abhängigkeit beider Größen für verschiedene Substrattemperaturen während der Schichtabscheidung dargestellt.

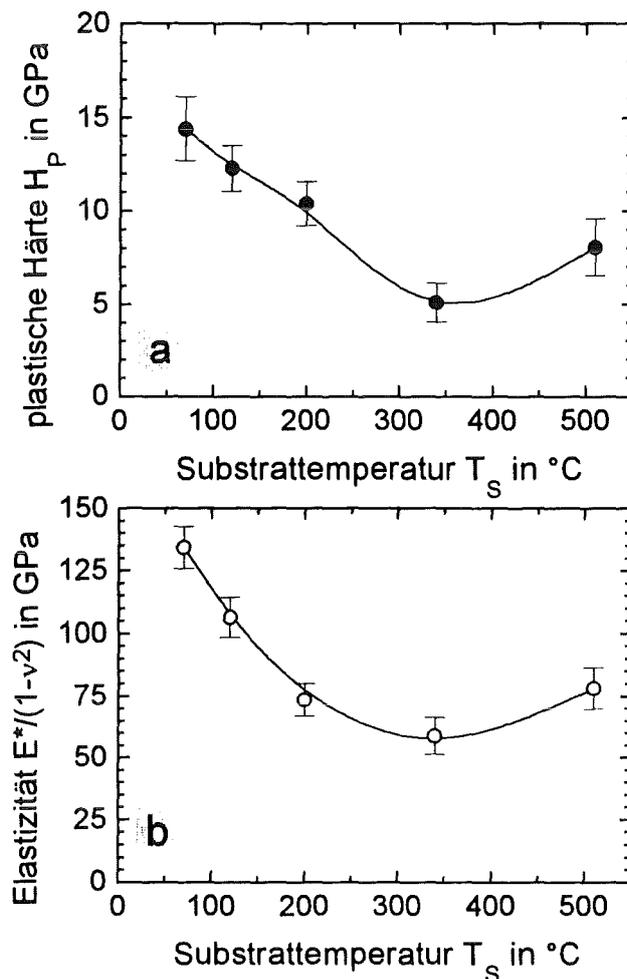


Abb. 4.17: Plastische Härte (a) und Elastizität (b) von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur ($E_i = 25$ eV; $\Phi_i = 0,3$ mA/cm²; $P_{HF} = 400$ W; $p_{Ges} = 0,35$ Pa (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27$ mm)

Mit zunehmender Substrattemperatur ist eine Abnahme der plastischen Härte von 14,5 GPa ($T_s = 70^\circ\text{C}$) auf ein Minimum von 5 GPa für 340°C festzustellen, die mit einer Reduktion intrinsischer Eigenspannungen erklärt werden kann. Bei weiterer Temperaturerhöhung während der Schichtabscheidung steigt die plastische Härte wieder leicht an. Dies könnte

durch eine mögliche Zunahme der thermischen Druckeigenspannungskomponente in der Schicht infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat bedingt sein. Eine solche führt bekanntermaßen zu einem Härteanstieg. Der Kurvenverlauf der Elastizität ähnelt dem der plastischen Härte. Dieser zeigt ebenfalls eine abnehmende Tendenz hin zu höheren Substrattemperaturen und weist für eine Substrattemperatur von 340°C ein Minimum von 58 GPa auf.

Einfluß der Ionenenergie auf die Schichteigenschaften

Mit zunehmender Energie der plattierenden Ionen ergibt sich die in Abbildung 4.18a dargestellte Abhängigkeit für die plastische Härte der Schichten. Weiterhin sind der Quotient $E^*/(1-\nu^2)$ als ein Maß für die Elastizität der Schichten (Abb. 4.18b) und die mittels Substratdurchbiegung errechnete Schichteigenspannung in Abhängigkeit von der Energie der plattierenden Ionen abgebildet (Abb. 4.18c).

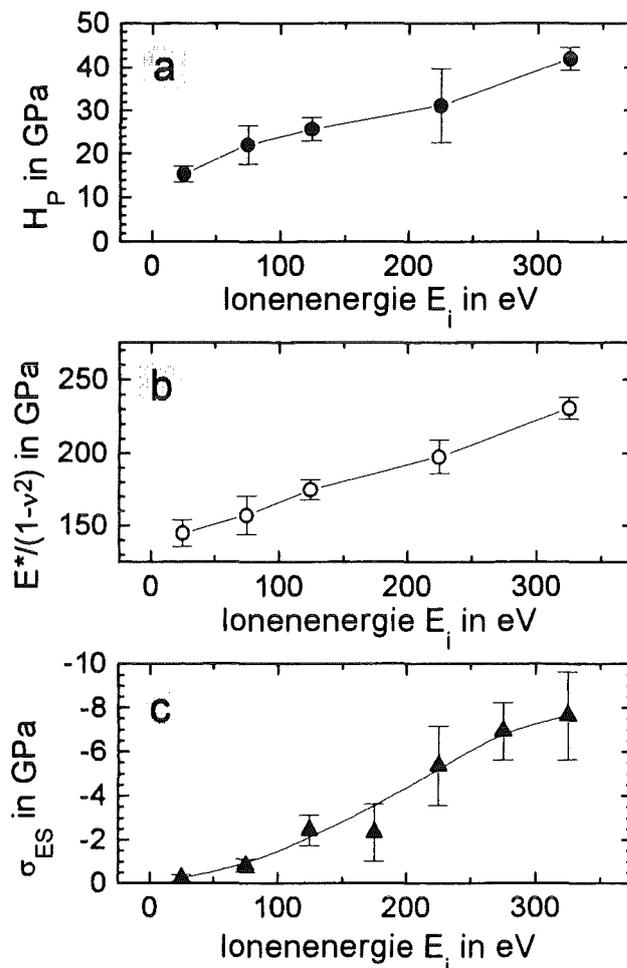


Abb. 4.18: Eigenschaften von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie (a) plastische Härte, (b) Elastizität, (c) Schichteigenspannungen ($T_s < 100^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Über den gesamten untersuchten Energiebereich weist die plastische Härte eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Ionenenergie auf (Abb. 4.18a) und erreicht hier Werte zwischen 15 GPa ($E_i = 25$ eV) und 42 GPa ($E_i = 325$ eV). Wie ferner aus Abbildung 4.18b zu erkennen ist, zeigt auch die Elastizität der Schichten mit Zunahme der Ionenenergie von 25 eV auf 325 eV einen nahezu linearen Anstieg von 145 GPa auf 230 GPa. Weiterhin ist mit Zunahme der Ionenenergie ein Anstieg der Druckeigenstressungen von anfänglich 0,3 GPa ($E_i = 25$ eV) auf 7,6 GPa ($E_i = 325$ eV) zu beobachten (Abb. 4.18c). Somit gilt, daß alle genannten Eigenschaften ursächlich miteinander durch die Ionenenergie verknüpft sind. Ihr Verlauf über der Ionenenergie läßt sich durch eine vermehrte Verdichtung der Schicht infolge von Subplantation interpretieren.

Einfluß des Flußverhältnisses F_v auf die Schichteigenschaften

Durch Variation der HF-Targetleistung in einem Bereich von 200 W bis 500 W kann die Abscheiderate und somit die Anzahl der zur Verfügung stehenden schichtbildenden Teilchen verändert werden, ohne daß sich die Ionenstromdichte merklich ändert (siehe Abb. 4.4; Kap. 4.1.2). Als Schichtabscheideparameter, der den an der Schichtbildung beteiligten Teilchenstrom charakterisiert, wird daher im folgenden das Verhältnis der Anzahl bombardierender Ionen Φ_1 zu dem für die Schichtbildung zur Verfügung stehenden Teilchenfluß Φ_0 herangezogen ($F_v =$ Flußverhältnis). Die Berechnung von Φ_0 erfolgte dabei in der in Kapitel 3.2 vorgestellten Weise. Abbildung 4.19a,b zeigt die Ergebnisse der Härtemessungen für zwei verschiedene Flußverhältnisse F_v bei Ionenenergien von $E_i = 25$ eV und $E_i = 175$ eV.

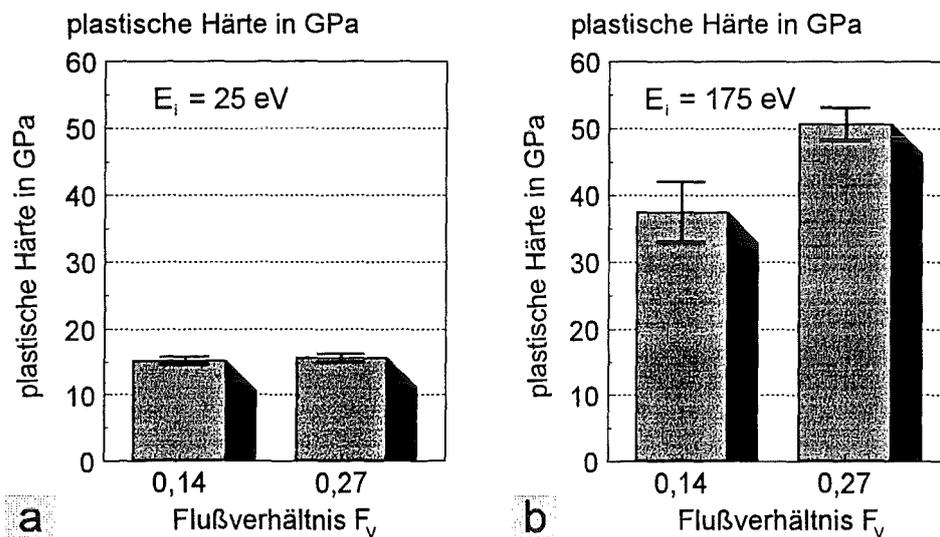


Abb. 4.19: Plastische Härte von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit vom Flußverhältnis für zwei verschiedene Ionenenergien (a) $E_i = 25$ eV und (b) $E_i = 175$ eV ($T_s < 100^\circ\text{C}$; $p_{Ges} = 0,35$ Pa ($Ar/N_2 = 50/50$ Vol%); $d_{TS} = 27$ mm)

Für eine Ionenenergie von 25 eV ist kein signifikanter Unterschied der Härtewerte zwischen den beiden Flußverhältnissen zu beobachten (Abb. 4.19a,b). Hingegen zeigt sich für eine Ionenenergie von 175 eV ein starker Anstieg der plastischen Härte von 37 GPa ($F_v = 0,14$) auf 51 GPa ($F_v = 0,27$) mit zunehmendem Flußverhältnis. Dies bedeutet, daß neben der Ionenenergie die Anzahl der bombardierenden Ionen pro Fläche und Zeit einen entscheidenden Einfluß auf die Schichthärte hat, wobei sie mit zunehmender Ionenenergie an Bedeutung gewinnt.

Bezüglich der Elastizität der Schichten ergibt sich ein ähnliches Bild (Abb. 4.20a,b).

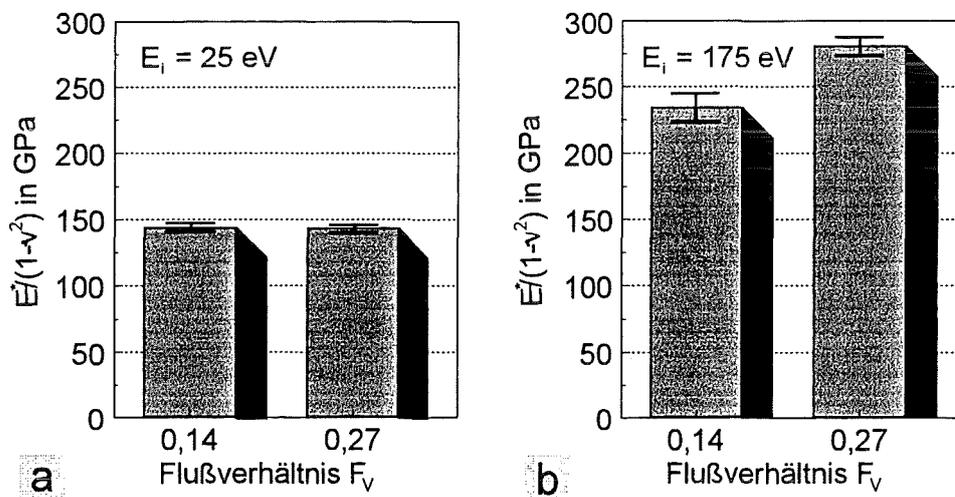


Abb. 4.20: Elastizität $E^*/(1-\nu^2)$ von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit vom Flußverhältnis für zwei verschiedene Ionenenergien (a) $E_i = 25$ eV und (b) $E_i = 175$ eV ($T_s < 100^\circ\text{C}$; $p_{\text{Ges}} = 0,35$ Pa ($\text{Ar}/\text{N}_2 = 50/50$ Vol%); $d_{\text{TS}} = 27$ mm)

Auch die Elastizität zeigt für eine Ionenenergie von 25 eV keine Abhängigkeit vom Flußverhältnis. Bei einer Ionenenergie von 175 eV wurde für ein Flußverhältnis $F_v = 0,27$ mit 280 GPa ein um ca. 20 % höherer Wert von $E/(1-\nu^2)$ gemessen als für $F_v = 0,14$ mit 235 GPa. Das Bild entspricht somit dem der Schichthärte und unterstreicht den Zusammenhang zwischen Härte und Elastizität, wie er bereits in den Abbildungen 4.17 und 4.18 gefunden wurde.

4.2.4 Verhalten des Schicht-Substratverbundes

Das Auftreten von Druckeigenstressungen in den B-C-N-Schichten bereitete bei der Schichtabscheidung in Kombination mit zusätzlichem Ionenbeschuss teilweise erhebliche Probleme, da die Druckeigenstressungen oftmals ein vorzeitiges Versagen des Schicht/Substratverbundes am Interface verursachen. Dadurch ist die Schichtdicke sowohl auf Silizium- als auch auf Hartmetallsubstraten auf wenige hundert Nanometer begrenzt. Die typischen, infolge von Eigenstressungen hervorgerufenen Versagensformen einer B-C-N-Schicht auf Silizium zeigen die Sekundärelektronenaufnahmen in Abbildung 4.21. Das gezeigte Beispiel stammt aus einem Versuch, bei welchem mit dem segmentierten (BN/4BN·3C)-Target gearbeitet wurde.

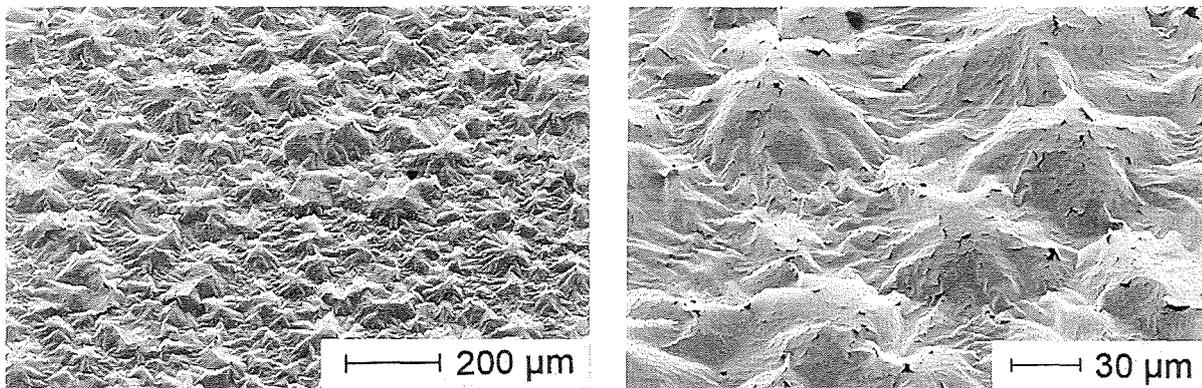


Abb. 4.21: Sekundärelektronenaufnahmen von typischen Versagensformen einer B-C-N-Schicht auf Silizium bei unterschiedlichen Vergrößerungen

(Abscheideparameter: $T_s = 250^\circ\text{C}$, $E_i = 125\text{ eV}$, $P_{\text{HF}} = 400\text{ W}$; $p_{\text{Ges}} = 0,35\text{ Pa}$

(Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{\text{TS}} = 33\text{ mm}$)

Die Abbildungen 4.21 lassen eine deutliche Schichtdelamination vom Substrat erkennen, die sich durch faltenförmige Aufwerfungen und die Bildung von Rissen und Poren an den Faltenkanten äußert. Durch eine XPS-Elementanalyse wurden unterhalb der delaminierten Schicht nur die Elemente Silizium und Stickstoff nachgewiesen. Letzteres dürfte während der Schlußphase der Ionenreinigung vor dem eigentlichen Beschichtungsprozeß in das Silizium implantiert worden sein (vgl. Prozessschritte, die einer Beschichtung vorangestellt wurden, in Kap. 3.1.2). Eine Verbindungsgrenzschicht konnte nicht gefunden werden. Beobachtungen haben gezeigt, daß sich eine hohe Luftfeuchte bei der Lagerung der Schichten negativ auf die Schichthaftung auswirkt.

Um eine Verbesserung der Schichthaftung auf chemischem Wege zu erreichen, wurde ein Beschichtungskonzept verwendet, welches auf einer anfänglichen Subplantation von Bor- und Kohlenstoffatomen in das Silizium und einer Stickstoff-defizitären Zwischenschicht basiert. Dieses Beschichtungskonzept wurde in Kapitel 4.1.3 (Abb. 4.7) ausführlich vorgestellt.

Abbildung 4.22 zeigt Sekundärelektronenaufnahmen von infolge von Eigenspannungen auftretenden Versagensformen einer derart abgeschiedenen B-C-N-Schicht.

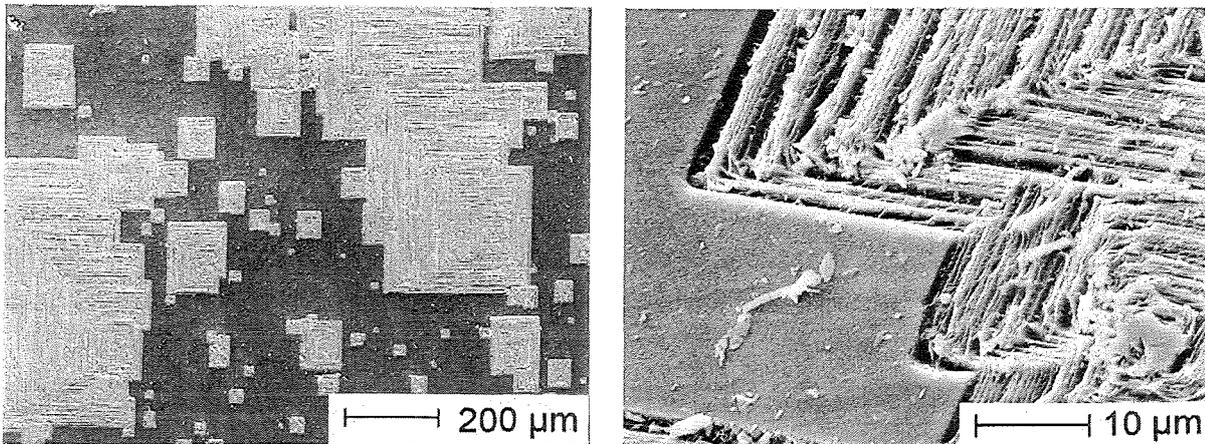


Abb. 4.22: Sekundärelektronenaufnahmen von typischen Versagensformen einer B-C-N-Schicht auf Silizium (100). Die Schicht wurde nach anfänglicher Subplantation erster schichtbildender Teilchen auf einer Stickstoff-armen Zwischenschicht abgeschieden. ($T_s = 250^\circ$; $E_i = 125$ eV; $P_{HF} = 400$ W; $p_{Ges} = 0,35$ Pa (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33$ mm)

Wie in den Abbildungen 4.22 zu erkennen ist, kann eine partielle Delamination nach streng geometrischen Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden. Dabei tritt das Versagen nicht an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat auf, sondern im Silizium. Es hinterläßt hier ein streifenförmiges Muster, d.h. die Schichthftung übersteigt die Scherfestigkeit des Silizium-Einkristalls. Die rechtwinklig aufeinander stehenden Begrenzungslinien zwischen dem noch intakten Schicht-Substratverbund und den geschädigten Bereichen entsprechen dabei den (001)- und (010)-Richtungen des Silizium-Einkristalls. Beobachtungen unter dem Lichtmikroskop zeigten, daß eine Delamination punktuell beginnt und sich längs der Begrenzungslinien durch streifenförmige Materialablösung ausbreitet.

Auch auf Hartmetallsubstraten war die Schichtabscheidung infolge der hohen Druckeigenspannungen in den Schichten in weiten Parameterbereichen nur eingeschränkt möglich. Typische Versagensformen zwischen Schicht und Hartmetallsubstrat zeigen die Sekundärelektronenaufnahmen in Abbildung 4.23.

Die Abbildungen 4.23 lassen eine vollständige Delamination zwischen Schicht und Hartmetallsubstrat erkennen. Die Schicht ist dabei in einzelne Fragmente zerfallen, welche aufgrund von Eigenspannungen in sich gekrümmt sind.

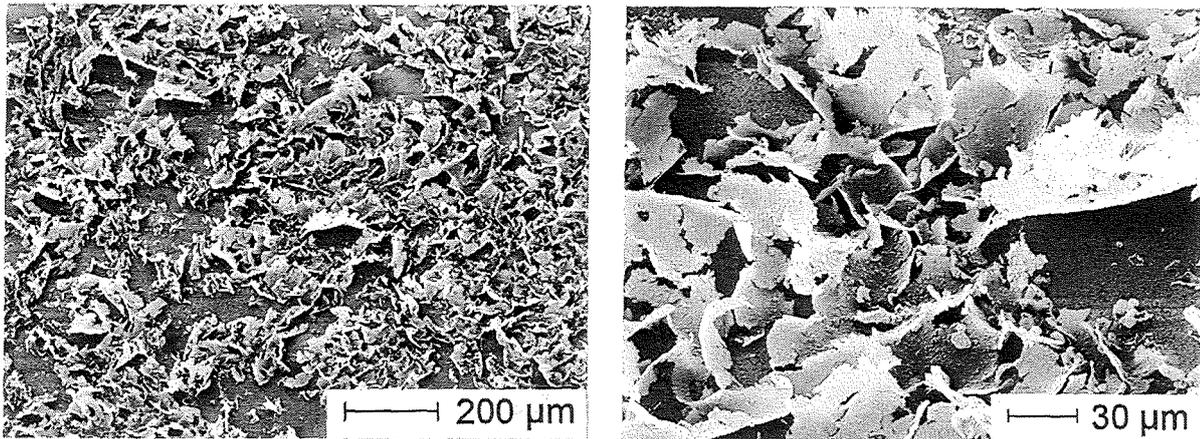


Abb. 4.23: Sekundärelektronenaufnahmen von typischen Schädigungsformen bei der Abscheidung von B-C-N-Schichten auf Hartmetall unter zusätzlichem Ionenbeschuss
 ($T_S < 100^\circ\text{C}$; $E_i = 125 \text{ eV}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{\text{HF}} = 400 \text{ W}$;
 $p_{\text{Ges}} = 0,35 \text{ Pa}$ ($\text{Ar/N}_2 = 30/70 \text{ Vol}\%$); $d_{\text{TS}} = 27 \text{ mm}$)

4.3 Viellagenschichten mit (BN·C)-Target

Zur Verbesserung der Schichthaftung auf Hartmetallsubstraten wurde ein Beschichtungskonzept verwendet, welches für Kohlenstoffschichten entwickelt wurde /STÜ 97/. Es beruht auf der getrennten Optimierung der Bindungsanpassung einerseits und der Anpassung der Eigenspannungen durch stufenförmige Gradierung der Ionenenergie während der Schichtabscheidung andererseits (siehe Abb. 4.8; Kap. 4.1.3). Dabei entsteht ein Viellagenverbund. Im Rahmen dieses Kapitels werden die hiermit erzielten Ergebnisse dargestellt. Die Schichtabscheidung erfolgte mit einer Arbeitsgaszusammensetzung von 30 Vol% Argon und 70 Vol% Stickstoff und einem Gesamtdruck von 0,35 Pa. Durch die Verwendung des gekühlten Substrattellers (siehe Kap. 3.1.2) wurden Substrattemperaturen von $< 100^\circ\text{C}$ bei einer HF-Targetleistung von 400 W auf einer Substratposition von $r = 32 \text{ mm}$ realisiert. Der Target-Substratabstand d_{TS} betrug jeweils 27 mm.

4.3.1 Schichteigenschaften

Hinsichtlich der Schichteigenschaften wurden die plastische Härte und die Eigenspannungen der Viellagenschichten untersucht.

Plastische Härte

Abbildung 4.24 zeigt die plastische Härte neun verschiedener Schichten, deren Lagenanzahl von 1 bis 9 variiert. Ferner ist die Ionenenergie $E_{i,\text{max}}$ aufgetragen, bei welcher die oberste Einzellege des Viellagenverbundes abgeschieden wurde.

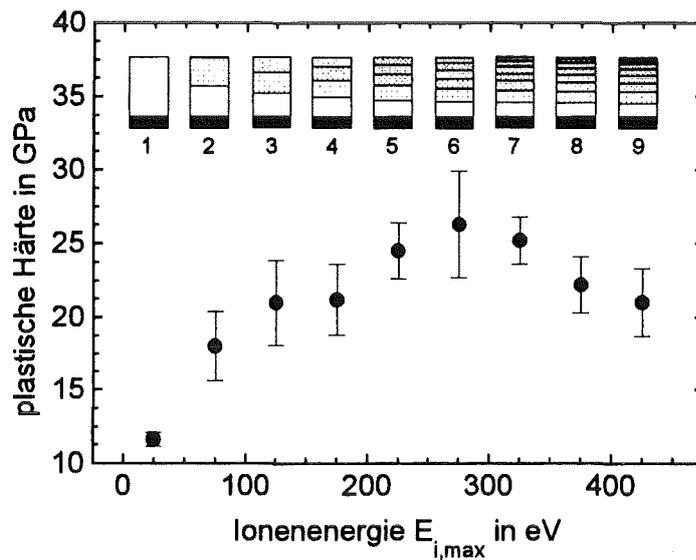


Abb. 4.24: Plastische Härte neun verschiedener B-C-N-Schichten mit unterschiedlicher Lagenzahl von 1 bis 9 (Gesamtschichtdicke: $1,6 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$; $T_s = 70^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Mit zunehmender Lagenanzahl bei gleichzeitig stufenweise erhöhter Ionenenergie ist ein Anstieg der plastischen Härte der Viellagenschichten festzustellen, der bei einer Lagenzahl von 6 und einer maximalen Ionenenergie von 275 eV mit 26 GPa ein Maximum aufweist. Für höhere Lagenzahlen ist ein Abfall der plastischen Härte zu beobachten. Dieses Ergebnis stützt die theoretische Beschreibung des Subplantationsmodells von Davis /DAV 93/ (Kap. 2.2.5), wonach durch die Energie der bombardierenden Ionen zwei gegenläufige Prozesse verursacht werden. Zum einen erfolgt dadurch eine Verdichtung der Schicht und damit ein Härteanstieg. Auf der anderen Seite führt ein gesteigerter Energieeintrag in die Schicht vermehrt zu Relaxationsprozessen, die einem Härteanstieg entgegen wirken.

Schichteigenspannungen

Die Eigenspannungsmessungen an den Viellagenschichten, die mittels Substratdurchbiegung von beschichteten Silizium-Biegebalken bestimmt wurden, zeigen nach Abbildung 4.25 folgendes Resultat.

Mit vermehrter Lagenanzahl ist eine nahezu lineare Zunahme der Druckeigenspannungen von 0,2 GPa für die Einlagenschicht ($E_i = E_{i,max} = 25 \text{ eV}$) bis hin zu Eigenspannungen von 2,1 GPa für eine 8-lagige Schicht ($E_{ion,max} = 375 \text{ eV}$) zu beobachten (Abb. 4.25). Der Anstieg entspricht den Erwartungen nach dem Subplantationsmodell.

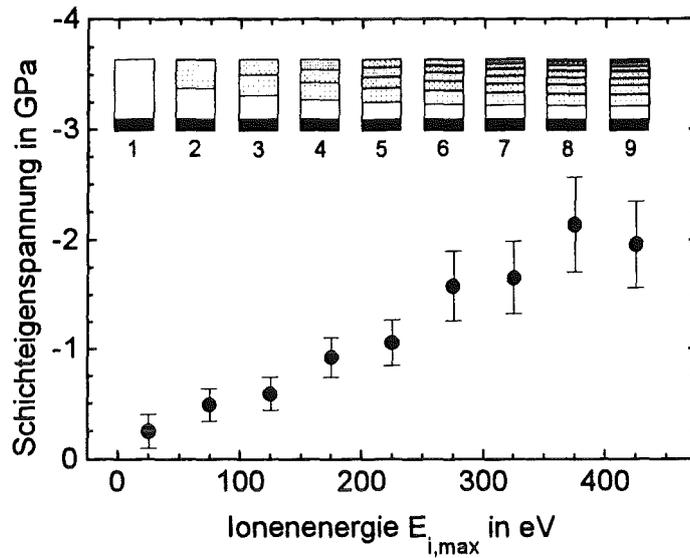


Abb. 4.25: Schichteigenspannungen neun verschiedener B-C-N-Schichten mit unterschiedlicher Lagenzahl von 1 bis 9 (Gesamtschichtdicke: $1,6 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$; $T_s = 70^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

4.3.2 Verhalten des Schicht-Substratverbundes

Haftung

Die mit dem Ritztest ermittelte kritische Last des Viellagenverbundes, die zu einer Substratfreilegung führt, ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

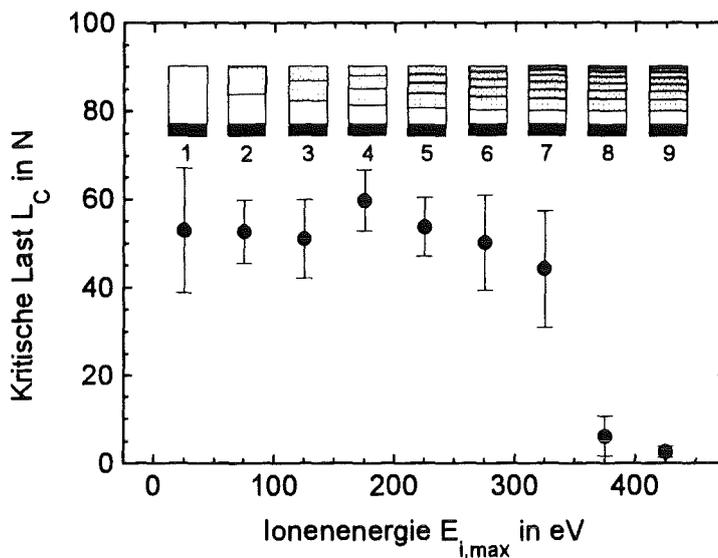


Abb. 4.26: Kritische Last L_C neun verschiedener B-C-N-Schichten mit unterschiedlicher Lagenzahl von 1 bis 9 (Gesamtschichtdicke: $1,6 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$; $T_s = 70^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Wie aus Abbildung 4.26 zu erkennen ist, weist die kritische Last für Schichten mit bis zu sechs Einzellagen und einer maximalen Ionenenergie von 275 eV relativ konstante Werte zwischen 50 und 60 N auf. Für höhere Lagenzahlen mit einer Gradierung der Ionenenergie bis hin zu 425 eV werden deutlich geringere kritische Lasten beobachtet, die im Falle von 8 und 9 Lagen unterhalb von 10 N liegen. Dieses Verhalten wird auf die Zunahme der Schubspannungen zwischen Viellagenverbund und Substrat zurückgeführt, die bei Überschreitung eines Schwellenwertes zu einer Delamination der Schicht führt. Die Abbildungen 4.27a, b zeigen Sekundärelektronenaufnahmen typischer Schädigungsformen, die bei der Delamination der einlagigen und sechslagigen Probe auftraten.

Im kritischen Lastbereich L_C (Beginn der Substratfreilegung) für eine einlagige Schicht (Abb. 4.27a) finden sich drei unterschiedliche Schädigungsformen. Es läßt sich eine Substratfreilegung innerhalb der Ritzspur erkennen. Ferner sind seitliche, muschelförmige Ausbrüche der Schicht an den Rändern der Ritzspur sichtbar. Dabei verlaufen die Bruchflächen i.a. innerhalb der Schicht. Ein Versagen der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat ist auf Bereiche nahe der Ritzspur begrenzt. Eine weitere Schädigung kann in Form von Rissen ausgemacht werden, die innerhalb der Ritzspur senkrecht zur Vorschubrichtung des Diamanten (Pfeil) verlaufen. Eine optische Untersuchung der Ritzspuren ergab, daß diese Schädigungsform schon vor der eigentlichen Delamination der Schicht in der Ritzspur auftritt und diese zu initiieren scheint. Sie ist auf Schubspannungen zwischen dem Diamanten und der Schicht zurückzuführen.

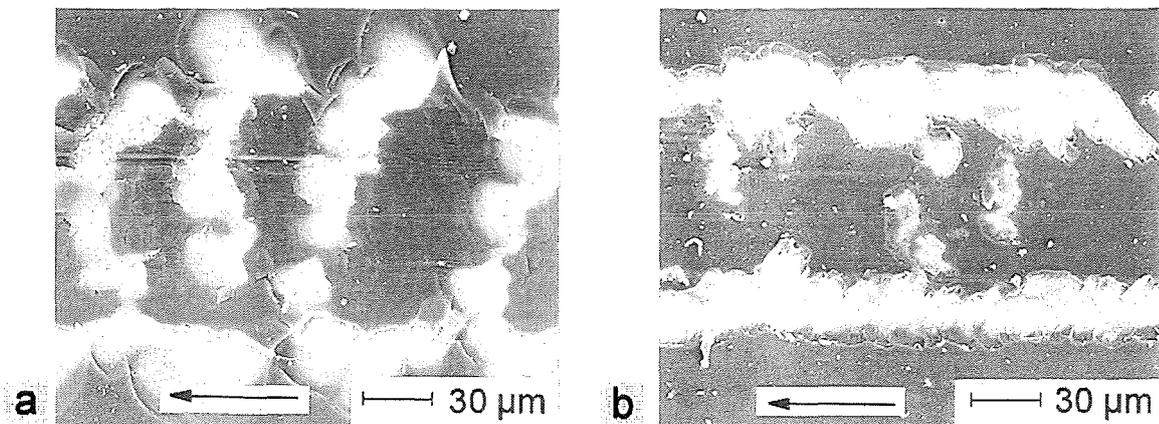


Abb. 4.27: Sekundärelektronenaufnahmen von typischen Schädigungsformen beim Ritztest am Beispiel einer (a) einlagigen Schicht mit $E_{i,max} = 25$ eV und einer (b) sechslagigen Schicht mit $E_{i,max} = 275$ eV; Der Pfeil markiert die Gleitrichtung des Diamanten (Gesamtschichtdicke: (a) $2,8 \mu\text{m}$; (b) $2,0 \mu\text{m}$; $T_s = 70^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Gas} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Im Fall der sechslagigen Schicht (Abb. 4.27b) sind ähnliche Schädigungsformen zu erkennen. Auch hier kann eine Substratfreilegung an den Rändern und innerhalb der Ritzspur festgestellt

werden. Seitliche, muschelförmige Ausbrüche sind verglichen mit der Einlagenschicht kleiner. Anzeichen einer Delamination der Einzellagen untereinander konnten nicht gefunden werden. Im Gegensatz zur Einlagenschicht sind keine Risse senkrecht zur Vorschubrichtung des Diamanten zu erkennen. Die genannten Schädigungsformen sind auch für alle anderen Viellagenverbunde mit bis zu 9 Einzellagen charakteristisch.

Verhalten unter tribologischer Beanspruchung

In dieser Arbeit vorgenommene tribologische Untersuchungen an B-C-N-Schichten beschränken sich auf die Messung der Reibungszahl und die Charakterisierung der Verschleißerscheinungsformen. Sie dienen lediglich einer Abschätzung des tribologischen Verhaltens, um das Potential der Schichten generell beurteilen zu können. In Abbildung 4.28 ist die nach 1000 Übergleitungen gemessene Reibungszahl μ der ein- bis neunlagigen Schichten gegenüber Aluminiumoxid für eine Last F_N von 5 N und einer relativen Luftfeuchte von 50 % aufgetragen (Prüfbedingungen siehe Tab. 3.3 in Kap. 3.5.2)

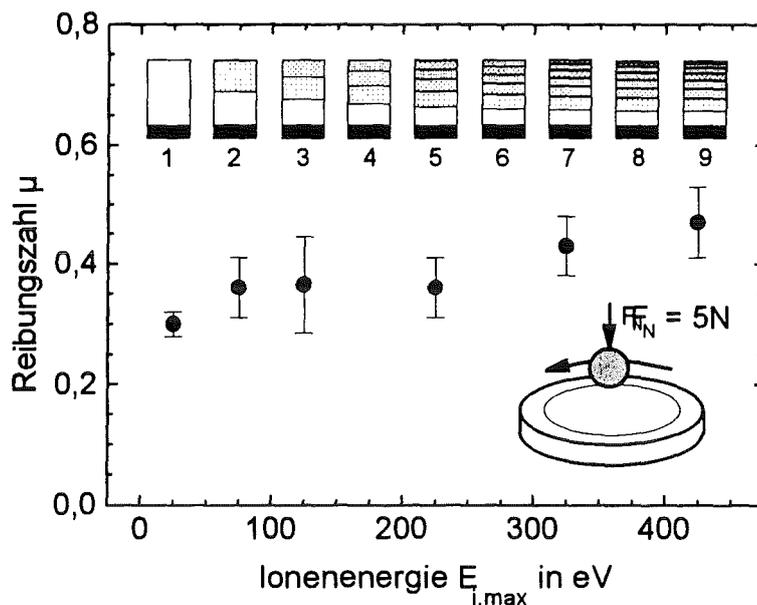


Abb. 4.28: Reibungszahl μ für B-C-N-Schichten mit unterschiedlicher Lagenzahl zwischen 1 und 9, gemessen nach 1000 Übergleitungen (Gesamtschichtdicke: $1,6 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$; $T_s = 70^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Mit zunehmender Lagenzahl ist ein Anstieg der Reibungszahl von 0,3 auf 0,47 zu beobachten. Qualitative Untersuchungen zeigen ferner, daß sowohl die relative Luftfeuchte als auch die Last, mit welcher die Kugel auf die Schicht drückt, zu deutlich veränderten Reibungsverhältnissen führen. So bedingt eine Abnahme der relativen Luftfeuchte eine

Erhöhung der Reibungszahl. Geringere Lasten wirken sich reibungsmindernd auf die Gleitpaarung aus.

In Abbildung 4.29 sind typische Verläufe der Reibungszahl für die Gleitpaarung Al_2O_3 -Kugel gegen B-C-N-Schichten für eine Einlagenschicht und eine neunlagige Schicht in Abhängigkeit von der Anzahl der Übergleitungen dargestellt. Beide Schichten in Abbildung 4.29 zeigen während der ersten 100 bzw. 350 Übergleitungen ein Einlaufverhalten, wobei die Reibungszahl von anfänglich 0,25 auf 0,3 (a) bzw. auf 0,47 (b) ansteigt. Die Reibungszahl weist danach für beide Reibpaarungen einen relativ konstanten Verlauf mit leichten Reibungszahlschwankungen auf.

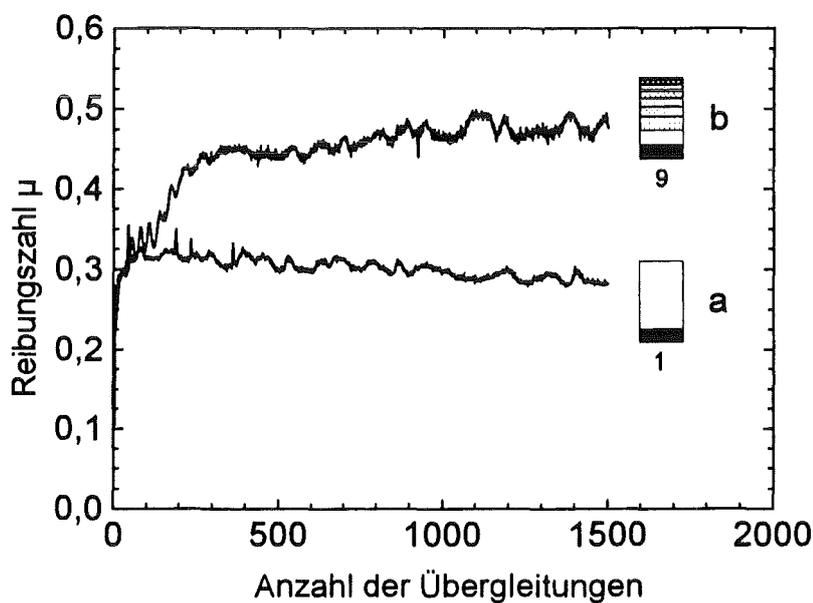


Abb. 4.29: Verlauf der Reibungszahlen für Al_2O_3 gegen B-C-N-Schichten im System Kugel-Scheibe in Abhängigkeit von der Anzahl der Übergleitungen; (a) Einlagenschicht ($E_{i,max} = 25 \text{ eV}$; $d_{Ges} = 2,8 \mu\text{m}$); (b) Neunlagenschicht ($E_{i,max} = 425 \text{ eV}$, $d_{Ges} = 1,6 \mu\text{m}$); ($T_S = 70^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27 \text{ mm}$)

Die Untersuchung der Verschleißerscheinungsformen wurde anhand von Sekundärelektronenaufnahmen an den Verschleißspuren der B-C-N-Schichten vorgenommen. In Abbildung 4.30 sind die typischen Verschleißerscheinungsformen am Beispiel von Sekundärelektronenaufnahmen einer 9-lagigen B-C-N-Schicht dargestellt.

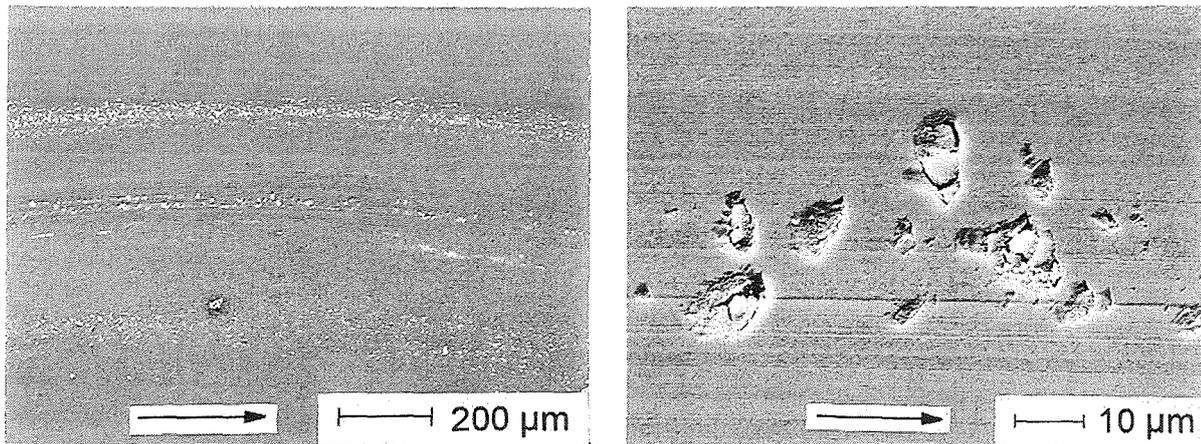


Abb. 4.30: Sekundärelektronenaufnahmen der Verschleißspur einer neunlagigen Schicht mit $E_{i,max}=425\text{ eV}$ gegen eine Al_2O_3 -Kugel nach 2000 Übergleitungen bei unterschiedlichen Vergrößerungen (Der Pfeil markiert die Gleitrichtung);
 (Schichtabscheidebedingungen: $T_s = 70^\circ\text{C}$; $\Phi_i = 0,5\text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400\text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 27\text{ mm}$)

Die Abbildungen 4.30a,b lassen einen wenig ausgeprägten abrasiven Verschleiß der B-C-N-Schicht erkennen, der sich in Form von Riefen in der Verschleißspur (b) und durch Materialanhäufungen beiderseits der Verschleißspur (a) äußert. Mittels energiedispersiver Analyse konnte in diesen Materialanhäufungen Aluminium und Sauerstoff nachgewiesen werden. Dies läßt auf einen Verschleiß der Aluminiumoxid-Kugel schließen. Auch sind möglicherweise tribochemische Reaktionen des Schichtmaterials mit der Atmosphäre für das Auftreten von Sauerstoff verantwortlich. Innerhalb der Verschleißspur zeigt sich eine Oberflächenzerüttung (Abb. 4.30b), die sich durch Materialausbrüche äußert. Eine lichtmikroskopische Untersuchung aller Verschleißspuren ergab, daß der Mechanismus, der zu einer Oberflächenzerüttung führt, für ein Schichtversagen maßgeblich ist. So wurde nach einem ersten Auftreten geschädigter Bereiche eine rasch fortschreitende Delamination von Schichtpartikeln beobachtet, die eine Freilegung des Substrates bewirkte und die Auswertung eines volumetrischen Verschleißbetrages nicht zuließ.

4.4 Schichtabscheidung mit segmentiertem (BN/4BN·3C)-Target

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die Schichtabscheidung, die mit dem in Kapitel 3.1.3 vorgestellten, halb/halb segmentierten Target der Zusammensetzung B:N = 1:1 bzw. B:C:N = 4:3:4 erfolgte. Als Substratmaterial wurde Silizium verwendet. Alle Schichten wurden in einer Reaktivgasatmosphäre mit 30 Vol% Argon und 70 Vol% Stickstoff bei einem Arbeitsgasdruck von $p_{Ges} = 0,35\text{ Pa}$ und einem Target-Substratabstand von $d_{TS} = 33\text{ mm}$ abgeschieden. Ferner wurden die Substrattemperatur T_s mit 250°C und die HF-Targetleistung P_{HF} mit 400 W konstant gehalten.

4.4.1 Abscheiderate

Abbildung 4.31 zeigt den mit dem Kalottentest ermittelten Verlauf der Abscheiderate in Abhängigkeit von der Position des Substrates.

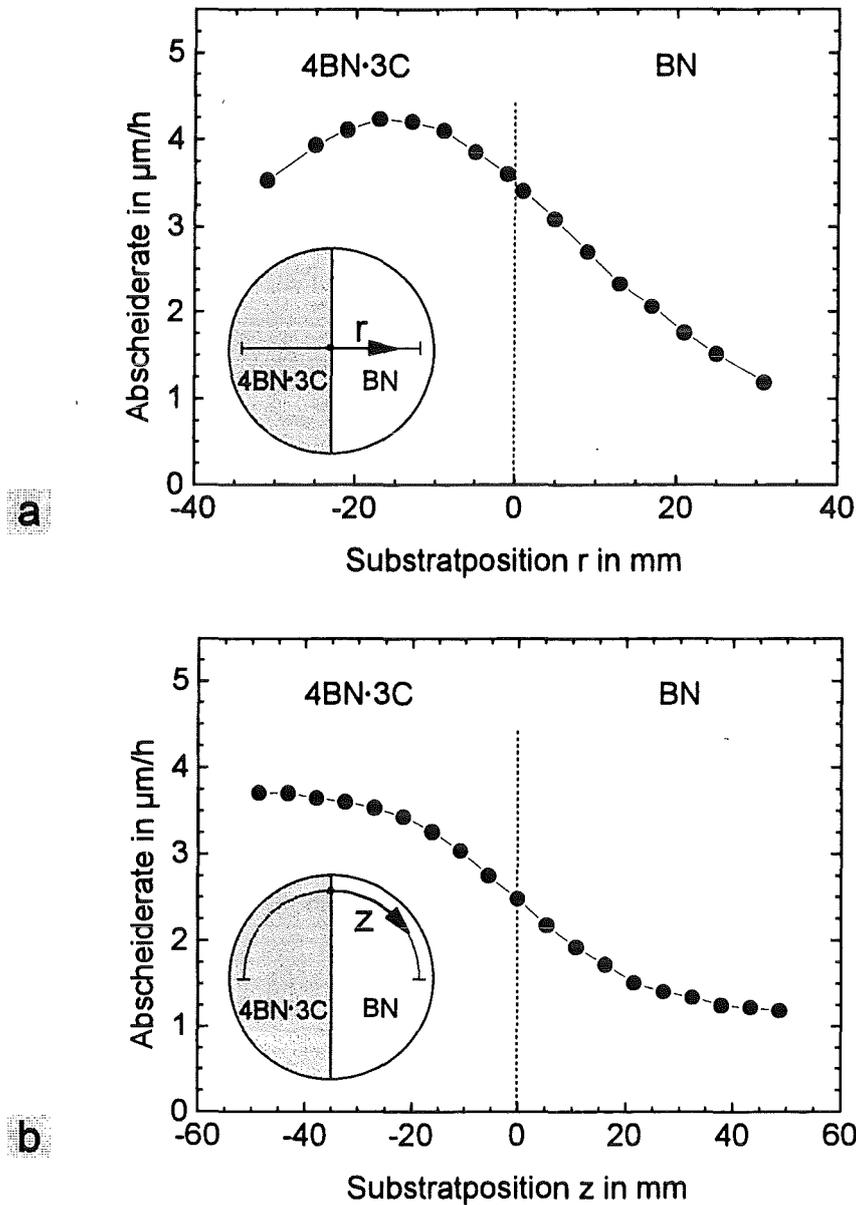


Abb. 4.31: Abscheiderate in Abhängigkeit von der Substratposition, (a) radial, (b) zirkular auf $r = 32$ mm ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $P_{HF} = 400$ W; $p_{Gas} = 0,35$ Pa (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33$ mm; $r = 32$ mm). Die Grafik stellt die senkrechte Projektion der Targethälften und die Substratkoordinaten dar.

Für die radial gemessene Abscheiderate (Abb. 4.31a) zeigt der Kurvenverlauf unterhalb der (4BN·3C)-Targethälfte bei $r = 17$ mm mit $4,2 \mu\text{m/h}$ ein Maximum. In Richtung der BN-Targethälfte ist ein Abfall der Schichtdicke bis hin zu $1,2 \mu\text{m/h}$ für $r = 32$ mm zu beobachten. Im

Falle der zirkularen Messung (Abb. 4.31b) ergibt sich ein monoton steigender, s-förmiger Verlauf der Schichtdicke, die unterhalb der BN-Targethälfte mit $1,2 \mu\text{m/h}$ ($r = -32 \text{ mm}$) am geringsten ist und unterhalb der (4BN·3C)-Targethälfte auf $3,7 \mu\text{m/h}$ ($r = 32 \text{ mm}$) ansteigt. Dies bedeutet einmal, daß die Zerstäubungsausbeute an der BN-Targethälfte deutlich geringer ist als im Falle der (4BN·3C)-Targethälfte. Ferner liegt die maximale Abscheiderate mit $r = 32 \text{ mm}$ außerhalb der senkrechten Projektion des Targeterosionsgrabens ($r = 26 \text{ mm}$). Unter zusätzlichem Ionenbeschuß treten laterale Abscheideraten auf, die den vorgestellten Verläufen qualitativ ähnlich sind.

4.4.2 Schichtzusammensetzung und laterale Elementverteilung

In Abbildung 4.32 ist die mittels AES bestimmte laterale Elementverteilung für zwei verschiedene Ionenenergien dargestellt.

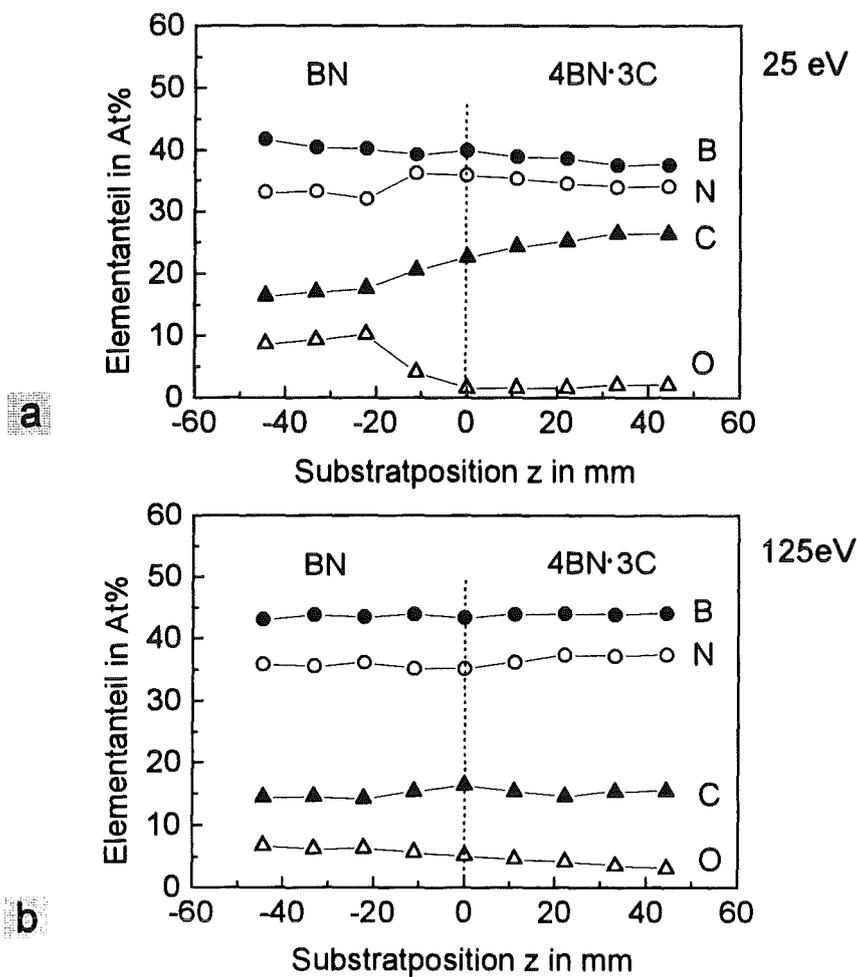


Abb. 4.32: Elementanteil in Abhängigkeit von der Substratposition für $E_i = 25 \text{ eV}$ (a) und $E_i = 125 \text{ eV}$ (b) ($T_s = 250^\circ\text{C}$, $\Phi_i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33 \text{ mm}$; $r = 32 \text{ mm}$)

Für eine Ionenenergie von 25 eV (Abb. 4.32a) ist ein lateraler Kohlenstoffgradient zu beobachten, der unterhalb der BN-Targethälfte mit 16 At% ($z = 6$ mm) den geringsten Wert annimmt und in Richtung der (4BN·3C)-Targethälfte bis auf 26 At% steigt. Diese laterale Konzentrationsänderung schöpft die Grenzen, die aufgrund der Targetzusammensetzungen zu erwarten sind, nur zu etwa 37 % aus. Bor weist mit 38 - 42 At% einen relativ konstanten Wert über alle Substratpositionen auf. Sauerstoff ist unterhalb der BN-Targethälfte mit bis zu 10 At% vertreten. Unterhalb der (4BN·3C)-Targethälfte geht sein Anteil auf unter 3 At% zurück. Die Konzentration des Stickstoffs schwankt zwischen 32 und 36 At%, wobei die geringsten Werte auf Seiten der BN-Targethälfte gefunden wurden. Unter zusätzlichem Ionenbeschuss wurde eine Elementverteilung gemessen, wie sie in Abbildung 4.32b exemplarisch für eine Ionenenergie von $E_i = 125$ eV dargestellt ist. Hier ist nahezu keine Änderung der Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit von der Substratposition festzustellen. So weisen Bor mit 43 - 44 At%, Stickstoff mit 35 - 37 At% und Kohlenstoff mit 14 - 16 At% relativ konstante Werte auf. Für Sauerstoff ist ein leicht abnehmender Gehalt in Richtung der (4BN·3C)-Targethälfte (pos. z-Koordinate) von 7 At% auf 3 At% zu beobachten. Dieser Konzentrationsausgleich für Ionenenergien ab 125 eV ist auf eine vermehrte, ioneninduzierte Oberflächendiffusion zurückzuführen. Die gleichzeitige laterale Änderung der Schichtdicke auf einem Kreisbogen (Positionscoordinate z) nach Kapitel 4.4.1 und konstanter Ionenstromdichte für einen fixen Radius r (siehe Kap. 4.1.2) kommt einer lateralen Variation des Flußverhältnisses F_v (siehe Gl. 3.2; Kap. 3.2) gleich.

Zur Absicherung der AES-Elementanalysen wurden an ausgewählten Schichten Untersuchungen mittels XPS angestellt. Tabelle 4.3 zeigt eine Gegenüberstellung gefundener Elementkonzentrationen einer B-C-N-Schicht, die bei einer Ionenenergie von 225 eV und einem Flußverhältnis F_v von 0,43 abgeschlossen wurde.

Element	Elementkonzentration aus AES-Messung in At%	Elementkonzentration aus XPS-Messung in At%
B	45,4	44,1
C	13,3	8,5
N	39,3	43,1
O	2,0	4,3

Tab. 4.3: Elementkonzentrationen einer B-C-N-Schicht, ermittelt mit AES und XPS, jeweils nach Abtrag der Oberfläche durch Ar-Ionenstrahl (1 keV); ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $E_i = 225$ eV; $F_v = 0,43$; $P_{HF} = 400$ W; $p_{Ges} = 0,35$ Pa (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33$ mm; $r = 32$ mm)

Der Vergleich beider Messungen zeigt, daß das Verhältnis von Bor zu Stickstoff im Falle der AES-Elementanalyse größer 1 ist. Dagegen wird mittels XPS ein B/N-Verhältnis von nahezu 1 gefunden. Für Kohlenstoff werden mittels XPS mit 8,5 At% etwas geringere Element-

konzentrationen gemessen als mit AES (13,3 At%). Kleine Abweichungen ergeben sich auch hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes, der mit 4,3 At% im Falle der XPS-Messung etwas höher liegt als bei der AES-Messung (2,0 At%).

In-situ Rückzerstäubung bei der Schichtbildung

Während der Schichtbildung ist die Festkörperoberfläche einem schichtbildenden Teilchenstrom ausgesetzt, der an dieser kondensiert. Durch Anlegen eines Substratbias wird ein Teil dieser Teilchen durch plattierende Ionen wieder abgestäubt. In Abbildung 4.33 ist die in-situ Rückzerstäubung Y (Anzahl der abgestäubten Atome pro einfallendem Ion) in Abhängigkeit von der Ionenenergie für verschiedene Flußverhältnisse F_V dargestellt.

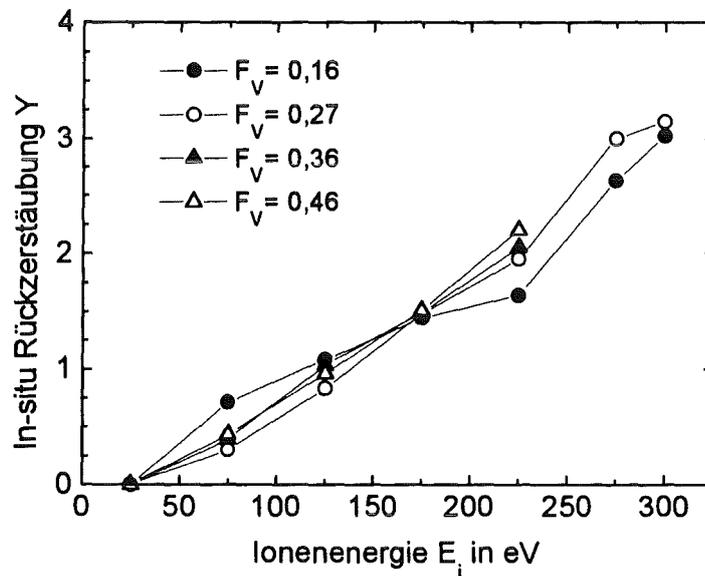


Abb. 4.33: In-situ Rückzerstäubung Y in Abhängigkeit von der Ionenenergie für verschiedene Flußverhältnisse F_V ($T_S = 250^\circ\text{C}$; $P_{HF} = 400\text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33\text{ mm}$; $r = 32\text{ mm}$)

Innerhalb des untersuchten Energiebereiches ist ein nahezu lineares Verhalten von Y in Abhängigkeit von der Ionenenergie zu beobachten, wobei Y bei Ionenenergien von 300 eV Werte um 3 erreicht, d.h. jedes Ion, welches mit dieser Energie auf die Oberfläche des Festkörpers auftrifft, führt zur Desorption von durchschnittlich drei Oberflächenatomen. Eine Abhängigkeit vom Flußverhältnis F_V ist dabei nicht festzustellen. Hierdurch wird auch die Nivellierung des Konzentrationsgefälles für unterschiedliche Substratpositionen verständlich, welche für höhere Ionenenergien beobachtet wurde. Ein Vergleich der in-situ Rückzerstäubung Y mit der Zerstäubungsausbeute (siehe Kap. 2.2.1) verschiedener Kompaktmaterialien weist auf eine große Differenz zwischen beiden Werten hin. So wurde für Kohlenstoff eine Zerstäubungsausbeute von 0,1 für senkrechten Ionenbeschuss mit Argon bei einer Ionenenergie von 400 eV gefunden [KIE 95], d.h. im Gegensatz zur Festkörperzerstäubung werden Oberflächenatome einer aufwachsenden Schicht deutlich besser abgestäubt. Nach [OEC 70/

kann die Oberflächenbindungsenergie der abgestäubten Atome unter Verwendung von Gleichung 2.5 (Kap. 2.2.1) und der Annahme, daß eine Rückzerstäubung unterhalb von 25 eV vernachlässigbar klein ist, mit 3 eV abgeschätzt werden.

4.4.3 Bindungsarten und -anteile

Exemplarische Untersuchungen

In Abbildung 4.34 sind die IR-Transmissionsspektren von B-C-N-Schichten mit einem Kohlenstoffanteil von ca. 12 At% dargestellt, die bei einer Ionenenergie von 225 eV und unterschiedlichen Flußverhältnissen F_V abgeschieden wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Spektren vertikal versetzt angeordnet.

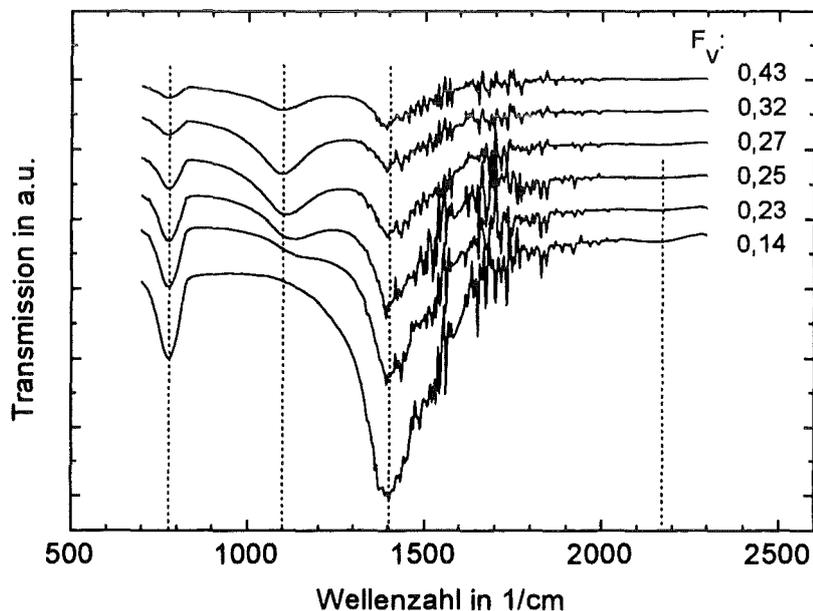


Abb. 4.34: IR-Transmissionsspektren von B-C-N-Schichten mit 12 At% Kohlenstoff für verschiedene Flußverhältnisse F_V ($T_S = 250^\circ\text{C}$, $E_i = 225 \text{ eV}$, $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33 \text{ mm}$; $r = 32 \text{ mm}$)

Alle Transmissionsspektren zeigen sowohl B-N Streckschwingungen bei ca. 1400 cm^{-1} als auch B-N-B Biegeschwingungen bei etwa 780 cm^{-1} , die für h-BN bzw. r-BN typisch sind. Ab einem Flußverhältnis von $F_V = 0,23$ ist die Ausbildung einer Absorptionsbande bei 1100 cm^{-1} erkennbar, die sich mit zunehmendem F_V verstärkt, bei 0,32 maximal wird und für noch höhere Werte wieder abnimmt. Dabei wird ein Peakshift hin zu höheren Wellenzahlen festgestellt, der mit zunehmendem Flußverhältnis geringer wird. Die Zuordnung dieser Absorptionsbande ist nicht zweifelsfrei möglich. Sie kann einmal der BN-Reststrahlenbande des kubischen Bornitrids entsprechen. Weiterhin wäre hier die Zuordnung zu Borcarbid möglich. Für ein Flußverhältnis von 0,14 kann im Transmissionsspektrum eine Absorption bei 2180 cm^{-1} festgestellt werden, die einer C=N-Doppelbindung entspricht.

Die entfalteten XPS-Spektren zweier B-C-N-Schichten, die sich hinsichtlich des am Schichtbildungsprozeß beteiligten Flußverhältnisses F_V unterscheiden, zeigt Abbildung 4.35.

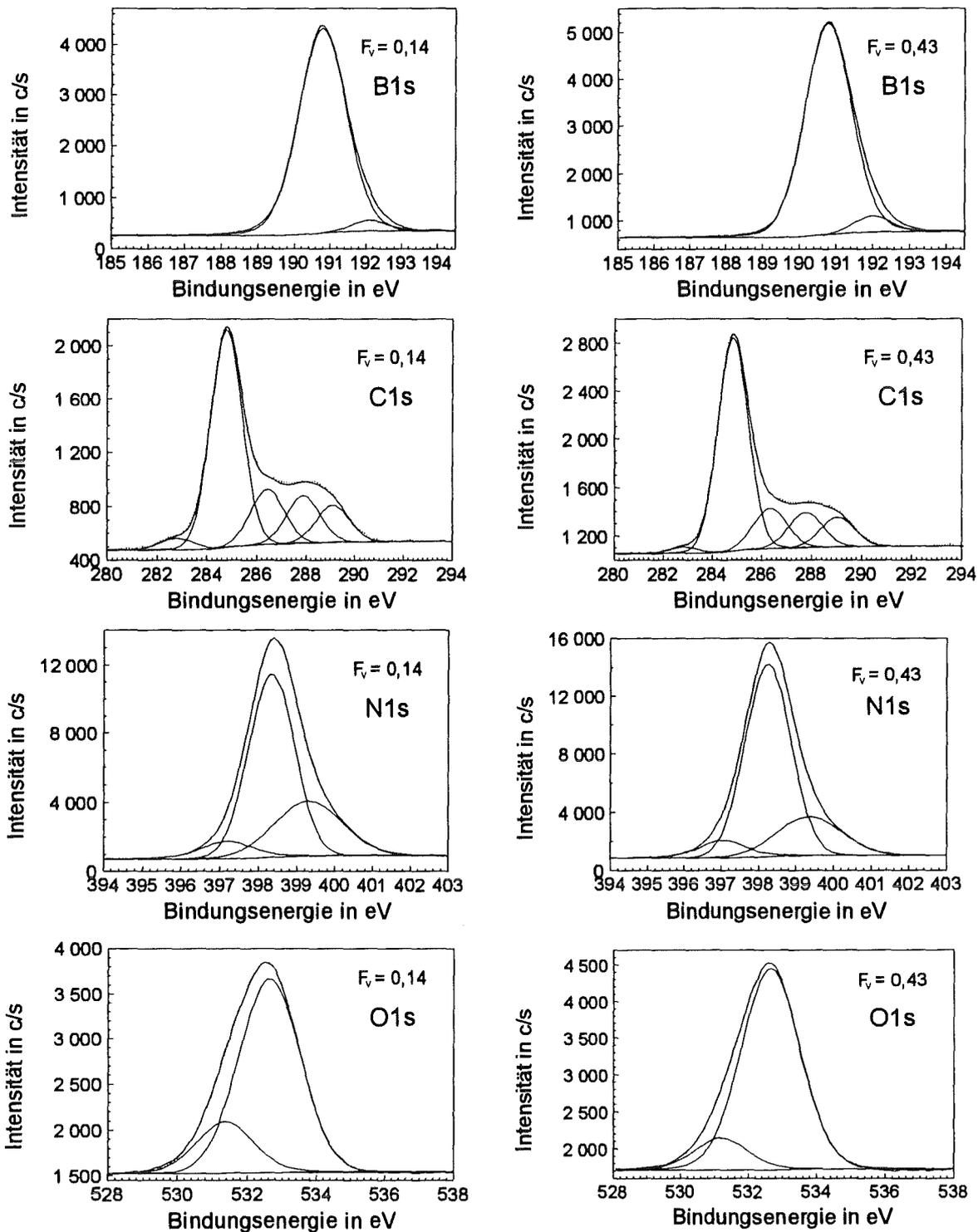


Abb. 4.35: Hochaufgelöste XPS-Spektren zweier B-C-N-Schichten mit zugehöriger Entfaltung (Gauß-Lorenz Kurven) für die Elementlinien B1s, C1s, N1s und O1s, abgeschieden mit verschiedenen Flußverhältnissen $F_V = 0,14$ und $F_V = 0,43$ ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $E_i = 225\text{ eV}$; $P_{\text{HF}} = 400\text{ W}$; $p_{\text{Ges}} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{\text{TS}} = 33\text{ mm}$; $r = 32\text{ mm}$)

Wie die Spektren und deren Entfaltung zeigen, weisen beide Schichten sehr ähnliche Bindungsarten auf. Bor (B1s) zeigt eine hohe Affinität zu Stickstoff (190,7 eV). Dagegen fehlen carbidische Bindungsanteile, wie sie für B_4C bei 186,5 eV erwartet würden. Somit kann die im vorigen Abschnitt gemessene IR-Absorption bei 1100 cm^{-1} eindeutig der c-BN Reststrahlenbande zugeordnet werden. Weiterhin fehlen Bindungen der Form B-B, deren Werte für B1s bei 186,4 eV, 186,5 eV, 187,3 eV bzw. 189,4 eV liegen müssten. Der Kohlenstoff (C1s) ist hauptsächlich durch C-C Einfachbindungen gebunden (284,8 eV). Die N1s Elementlinie weist auf einen hohen N-B Bindungsanteil hin (398,24 eV). Ferner wurden N-C Bindungen bei 399,31 eV und 397,07 eV gefunden. Der Sauerstofflinie können hauptsächlich Bindungen der Form B-O bzw. C-O-N (532,50 eV) und O-H bzw. O-C (531,16 eV) zugeordnet werden.

Mit den aus den dazugehörigen Übersichtsspektren bestimmten Elementzusammensetzungen wurden für die B1s-, C1s-, N1s- und O1s-Linienanteile entsprechende Atomkonzentrationen berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.36 dargestellt.

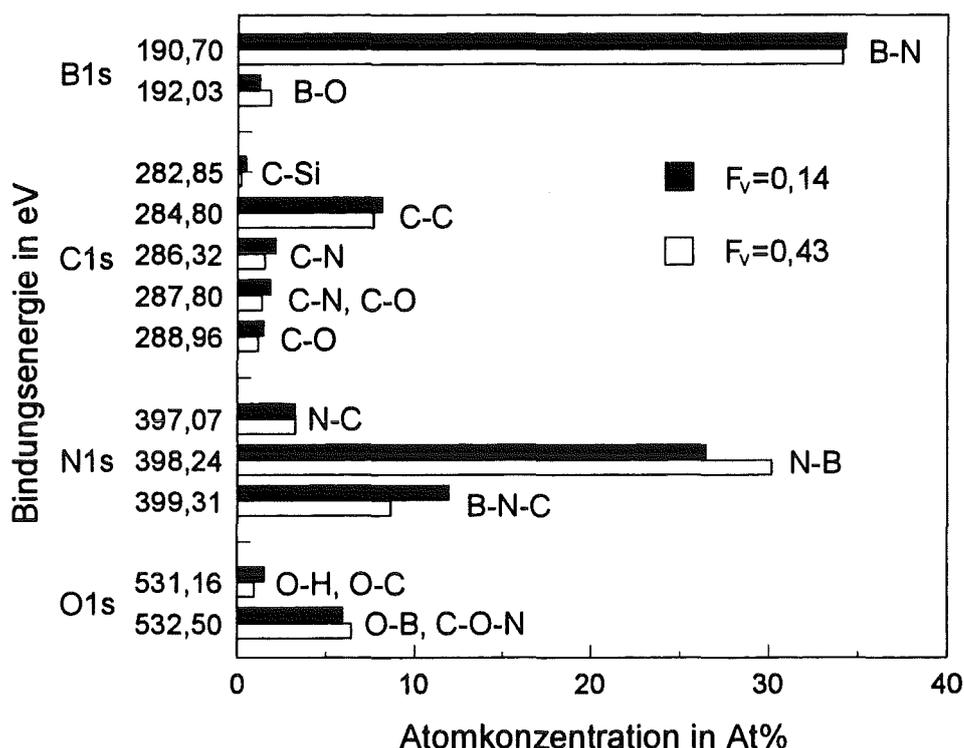


Abb. 4.36: Atomkonzentration der Linienanteile aus der Kurvenentfaltung zweier B-C-N-Schichten mit $F_v = 0,14$ und $F_v = 0,43$, ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $E_i = 225\text{ eV}$; $P_{HF} = 400\text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33\text{ mm}$; $r = 32\text{ mm}$), aufgetragen über den Mittelwerten der Bindungsenergien, und zugehörige Bindungspartner

Aus Abbildung 4.36 wird deutlich, daß beide Schichten hauptsächlich B-N Bindungen aufweisen, gefolgt von C-C Bindungen und N-C bzw. B-N-C Bindungen. Daneben existieren verhältnismäßig geringe Anteile von C-N, C-O und B-O Bindungen.

Systematische Variation von Ionenenergie und Flußverhältnis

Abbildung 4.37 zeigt die Ergebnisse einer Parameterstudie, die das Auftreten von BN-Bindungsarten in B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie und dem Flußverhältnis F_V untersucht. Offene kreisrunde Symbole markieren dabei Bereiche, in denen die BN-Bindungen in sp^2 -Konfiguration vorliegen. Geschlossene runde Symbole bilden Bereiche ab, in denen mindestens 3% der BN-Bindungen sp^3 -konfiguriert sind. Das rautenförmige Symbol bezeichnet den für die jeweilige Ionenenergie maximalen BN- sp^3 -Bindungsanteil im Bereich des Auftretens von BN- sp^3 -Bindungen.

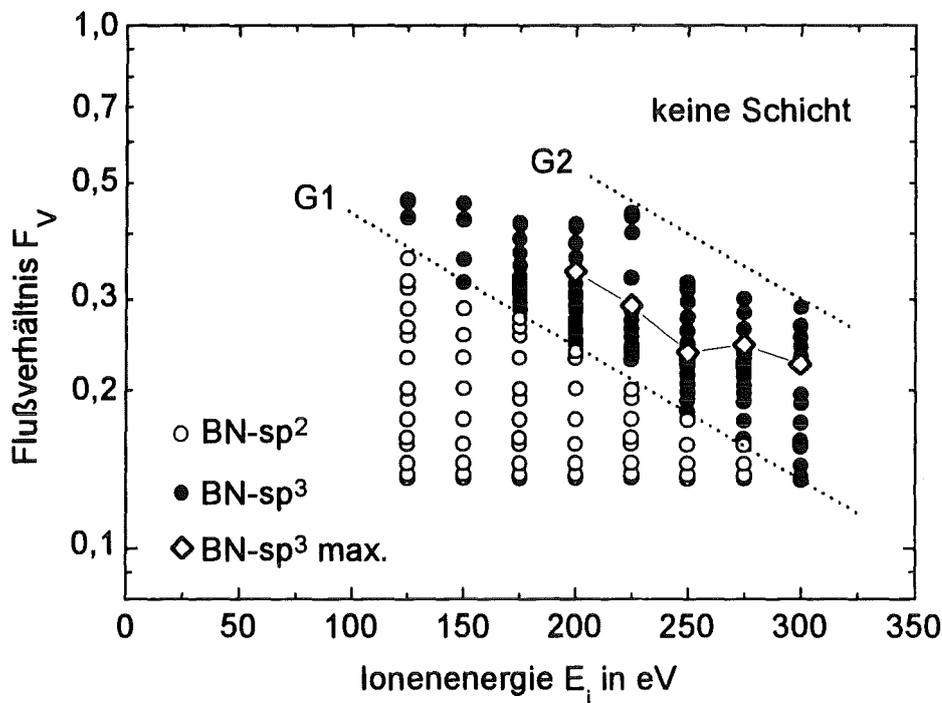


Abb. 4.37: BN-Bindungsarten von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie E_i und dem Flußverhältnis F_V und maximaler BN- sp^3 -Bindungsanteil ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $P_{HF} = 400\text{ W}$; $p_{G_{ts}} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33\text{ mm}$; $r = 32\text{ mm}$)

In Abbildung 4.37 können drei Bereiche unterschieden werden. Unterhalb der Grenze G1 liegen die BN-Bindungen der B-C-N-Schichten nur in sp^2 -Konfiguration vor. Zwischen den Grenzen G1 und G2 können neben sp^2 -Bindungen auch BN- sp^3 -Bindungen beobachtet werden. Oberhalb von G2 findet aufgrund der großen Rücksputtereffekte keine Schichtabscheidung mehr statt. Für die Ausbildung von BN- sp^3 -Bindungen scheint ein minimales Flußverhältnis nötig zu sein, dessen Größe zudem von der Ionenenergie abhängt. So wird die Schwelle zur Bildung von BN- sp^3 -Bindungen bei einer Ionenenergie von 275 eV bei

einem Flußverhältnis von 0,16 festgestellt. Demgegenüber liegt das minimale Flußverhältnis bei einer Ionenenergie von 150 eV oberhalb von 0,28. Die Grenze G1 läßt sich durch eine Exponentialfunktion der Form $F_v = 0,78 e^{-E_{ion}/175eV}$ beschreiben. Die Kurve des maximalen BN-sp³-Bindungsanteils verläuft in etwa parallel zu den Grenzen G1 und G2, d.h. für jede Ionenenergie existiert ein optimales Flußverhältnis, welches mit geringer werdender Ionenenergie ansteigt. In Abbildung 4.38 ist die Höhe des BN-sp³-Bindungsanteils für sechs verschiedene Diagrammschnitte aus Abbildung 4.37 bei konstanter Ionenenergie in Abhängigkeit vom Flußverhältnis dargestellt.

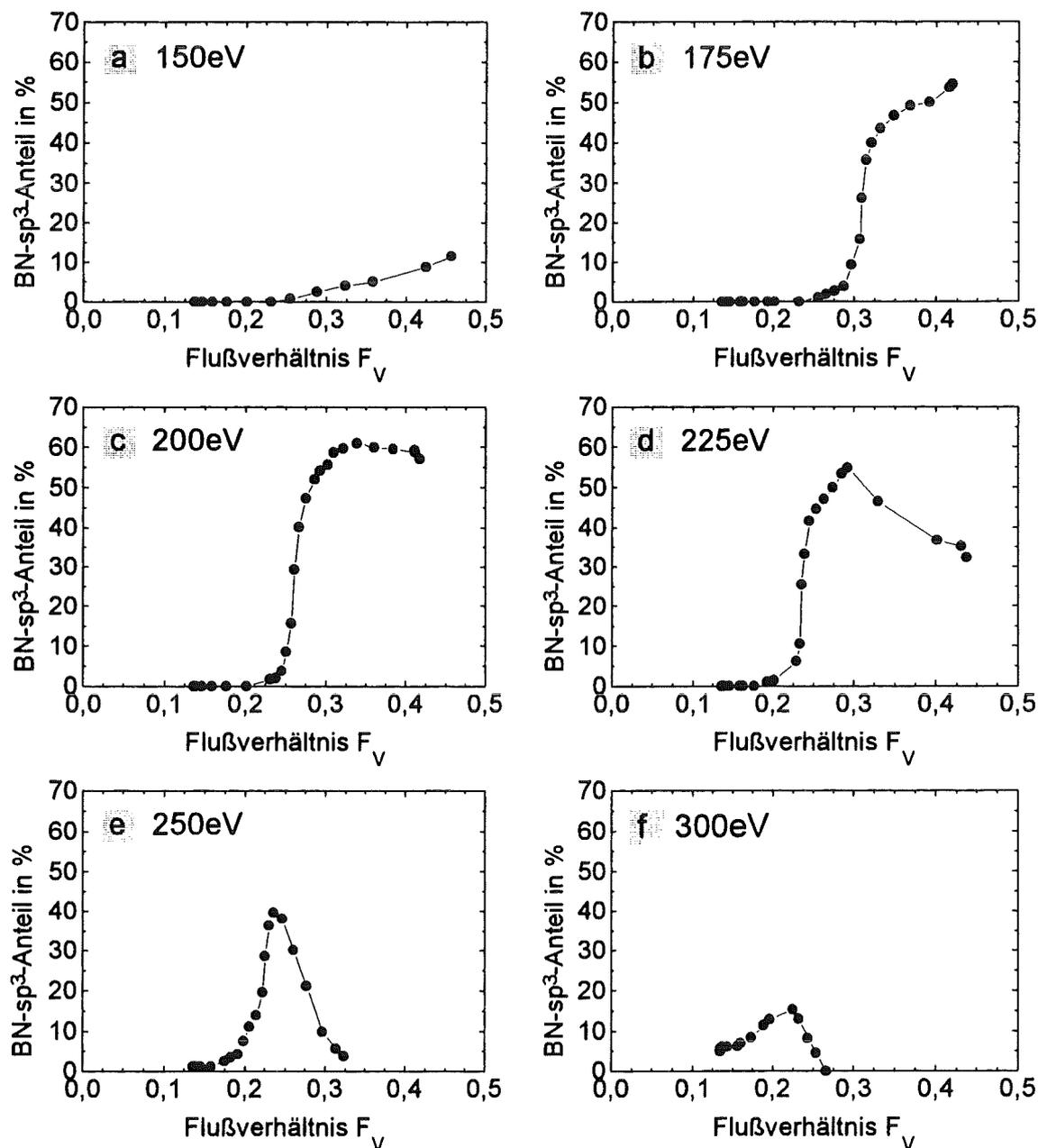


Abb. 4.38: BN-sp³-Bindungsanteil von B-C-N-Schichten, abgeschieden bei Ionenenergien von 150 eV (a), 175 eV (b), 200 eV (c), 225 eV (d), 250 eV (e) und 300 eV (f) in Abhängigkeit vom Flußverhältnis ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%))

Schichten, die mit einer Ionenenergie von 150 eV (Abb. 4.38a) abgeschieden wurden, zeigen ab einem Flußverhältnis von 0,25 einen nahezu linearen Anstieg des BN-sp³-Bindungsanteils, wobei hier für ein maximales Flußverhältnis von 0,46 bis zu 12 % der BN-Bindungen in sp³-Konfiguration vorliegen. Für eine Ionenenergie von 175 eV (Abb. 4.38b) ist bei einem Flußverhältnis von etwa 0,3 ein sprunghafter Anstieg des BN-sp³-Bindungsanteils festzustellen, der anschließend in einen degressiven Anstieg übergeht und bis zu 55 % ($F_V = 0,42$) beträgt. Der Kurvenverlauf des BN-sp³-Bindungsanteils bei 200 eV Ionenenergie (Abb. 4.38c) ähnelt dem von 175 eV, wobei der Anstieg schon bei einem Flußverhältnis von 0,25 beginnt. Für Flußverhältnisse von 0,3 bis 0,4 wird mit etwa 60 % BN-sp³-Bindungsanteil eine Sättigung beobachtet. Mit einer Ionenenergie von 225 eV abgeschiedene Schichten (Abb. 4.38d) zeigen ein ausgeprägtes Maximum des BN-sp³-Bindungsanteils (55 %) bei einem Flußverhältnis von 0,29. Für höhere Flußverhältnisse ist ein Abfall des BN-sp³-Bindungsanteils auf 32 % ($F_V = 0,44$) festzustellen. Noch deutlicher ausgeprägt ist dieser Abfall bei einer Ionenenergie von 250 eV (Abb. 4.38e). Hier erreicht der maximale BN-sp³-Bindungsanteil 40 % ($F_V = 0,24$). Der anschließende Abfall geht bis auf Werte von 5 % zurück. Der Kurvenverlauf des BN-sp³-Bindungsanteils für eine Ionenenergie von 300 eV ähnelt dem von Abbildung 4.38e ($E_{\text{ion}} = 250$ eV). Das Maximum liegt hier mit 15 % bei einem Flußverhältnis von 0,22 deutlich tiefer als bei den niedrigeren Ionenenergien.

Zwischen der Ionenenergie, dem optimalen Flußverhältnis $F_{V,\text{opt}}$ für maximalen BN-sp³-Bindungsanteil und dem BN-sp³-Bindungsanteil besteht der in Abbildung 4.39 gezeigte Zusammenhang.

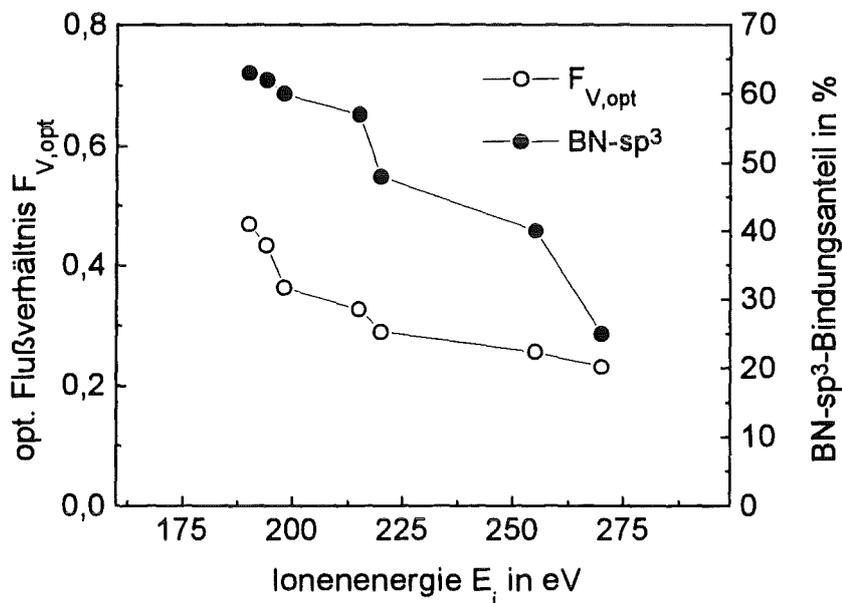


Abb. 4.39: Optimales Flußverhältnis F_V und zugehöriger BN-sp³-Bindungsanteil von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie E_i ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $P_{\text{HF}} = 400$ W; $p_{\text{Ges}} = 0,35$ Pa (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{\text{TS}} = 33$ mm; $r = 32$ mm)

Mit abnehmender Ionenenergie und dem damit verbundenen Anstieg des optimalen Flußverhältnisses von 0,23 ($E_i = 270$ eV) auf 0,47 ($E_i = 190$ eV) ist eine Erhöhung des BN- sp^3 -Bindungsanteils von 25 % auf 63 % festzustellen, d.h. maximale sp^3 -Bindungsanteile werden für große Flußverhältnisse bei gleichzeitig kleiner Ionenenergie erzielt.

Richtungsbevorzugung von Bindungstypen

Um Aussagen über die Orientierung der B-N-B Bindungen innerhalb der B-C-N-Schichten machen zu können, wurde das Intensitätsverhältnis von B-N Streckschwingung (h_{1384}) zu B-N-B Biegeschwingung (h_{784}) in Abhängigkeit von den Schichtabscheideparametern untersucht. Abbildung 4.40 zeigt das Resultat für drei verschiedene Flußverhältnisse, aufgetragen über der Ionenenergie.

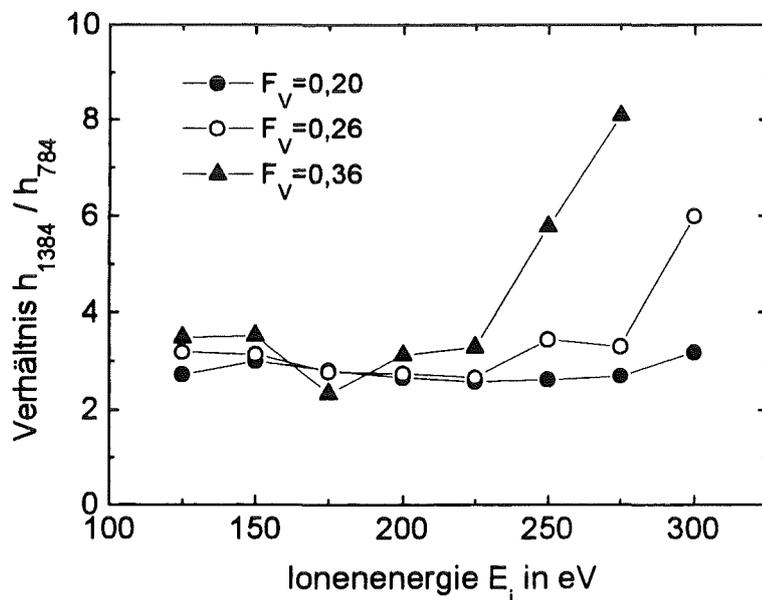


Abb. 4.40: IR-Peakintensitätsverhältnis von B-N Streckschwingungen (h_{1384}) zu B-N-B Biegeschwingungen (h_{784}) von B-C-N-Schichten, abgeschieden bei drei unterschiedlichen Flußverhältnissen F_v in Abhängigkeit von der Ionenenergie ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $P_{HF} = 400$ W; $p_{Ges} = 0,35$ Pa (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33$ mm; $r = 32$ mm)

Für ein Flußverhältnis von 0,2 ist über dem betrachteten Energiebereich ein relativ konstantes h_{1384}/h_{784} -Verhältnis von 2,6 bis 3,2 zu beobachten. Dagegen zeigt sich für höhere Flußverhältnisse ein Anstieg des h_{1384}/h_{784} -Verhältnisses bei höheren Ionenenergien. Dies beginnt für ein Flußverhältnis von 0,26 bei 300 eV und weist hier einen Wert von 6 auf. Für ein Flußverhältnis von 0,36 ist ein Anstieg des h_{1384}/h_{784} -Verhältnisses bereits bei 250 eV zu verzeichnen. Es erreicht bei einer Ionenenergie von 300 eV einen Wert von 8, d.h. die Ausrichtung der B-N-B Bindungen in Ebenen senkrecht zur Substratoberfläche wird mit zunehmender Ionenenergie ab einem bestimmten Flußverhältnis gestört.

4.4.4 Phasen und Gefüge

Abbildung 4.41 zeigt die hochauflösende Abbildung einer 50 - 100 nm dicken B-C-N-Schicht in Durchstrahlung senkrecht zur Schichtoberfläche.

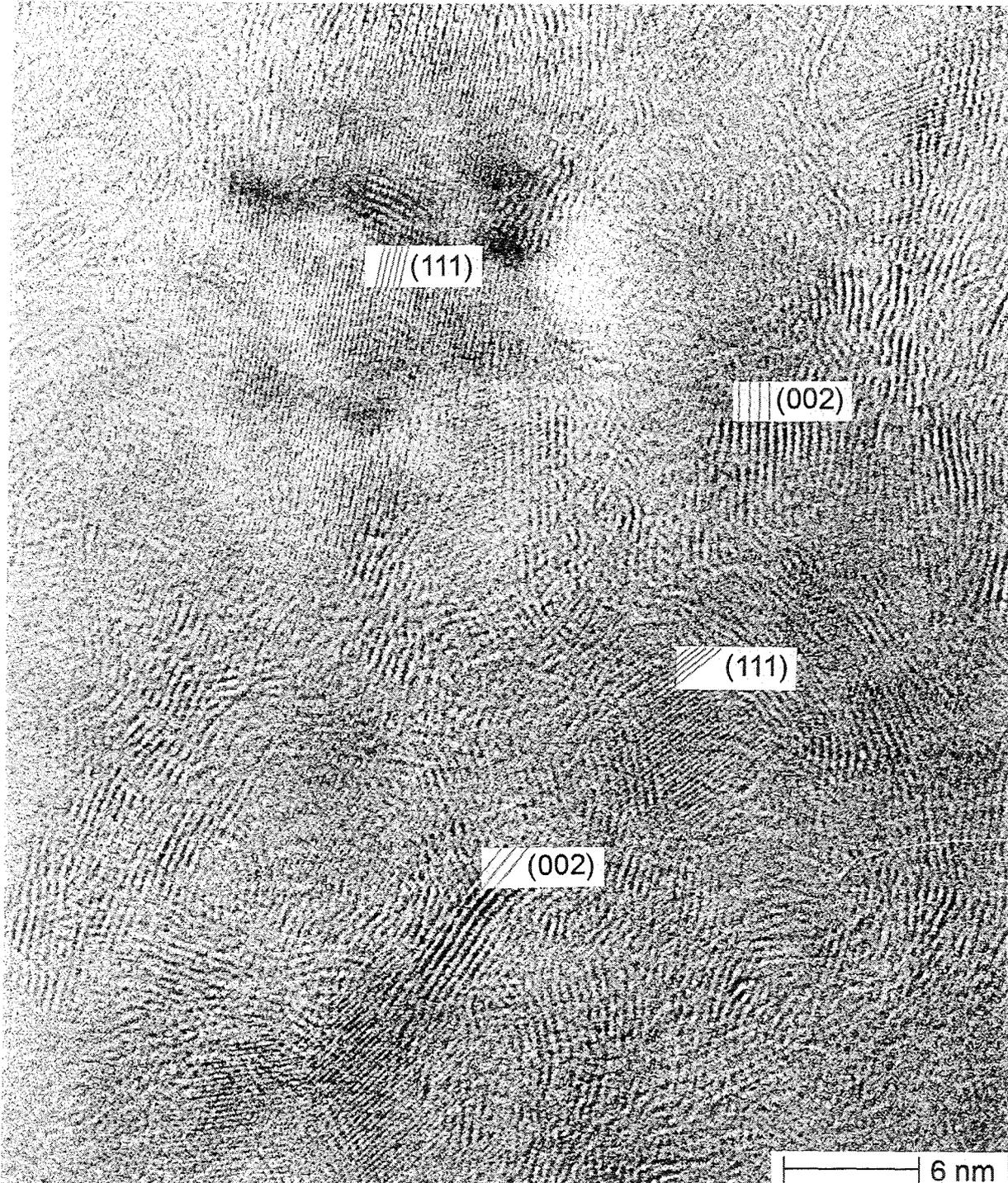


Abb. 4.41: HRTEM-Aufnahme einer B-C-N-Schicht mit Durchstrahlungsrichtung senkrecht zur Schichtoberfläche und Bezeichnungen der (111)-Netzebenen von c-BN bzw. der (002)-Netzebenen von $h\text{-BC}_x\text{N}_y$ ($\text{B}:\text{C}:\text{N} = 46:13:41$; $T_s = 250^\circ\text{C}$; $E_i = 200 \text{ eV}$; $F_v = 0,43$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{\text{Gas}} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33 \text{ mm}$; $r = 32 \text{ mm}$)

In der hochauflösenden Abbildung (Abb. 4.41) können drei Bereiche unterschieden werden. Zum einen sind (002)-Netzebenen von $h\text{-BC}_x\text{N}_y$ vorhanden (Netzebenenabstand 0,341 nm), die teilweise stark gestört sind. Dazwischen finden sich Netzebenen, deren Abstand mit 0,206 nm bestimmt wurde. Sie können den (111)-Netzebenen des kubischen Bornitrids zugeordnet werden. Ein dritter Bereich weist keine Netzebenen auf. Dabei ist davon auszugehen, daß sich hier Kristallite mit ungünstiger Orientierung oder eine amorphe Phase befinden. Zu beachten ist, daß bedingt durch die Aufnahmetechnik keine Aussagen über die Verteilung der Kristallite in Abhängigkeit von der Schichtdicke möglich sind.

Zur Untersuchung von Form und Größe der Kristallite wurden Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen von der Schicht gemacht. In Abbildung 4.42a,b ist das Resultat dargestellt.

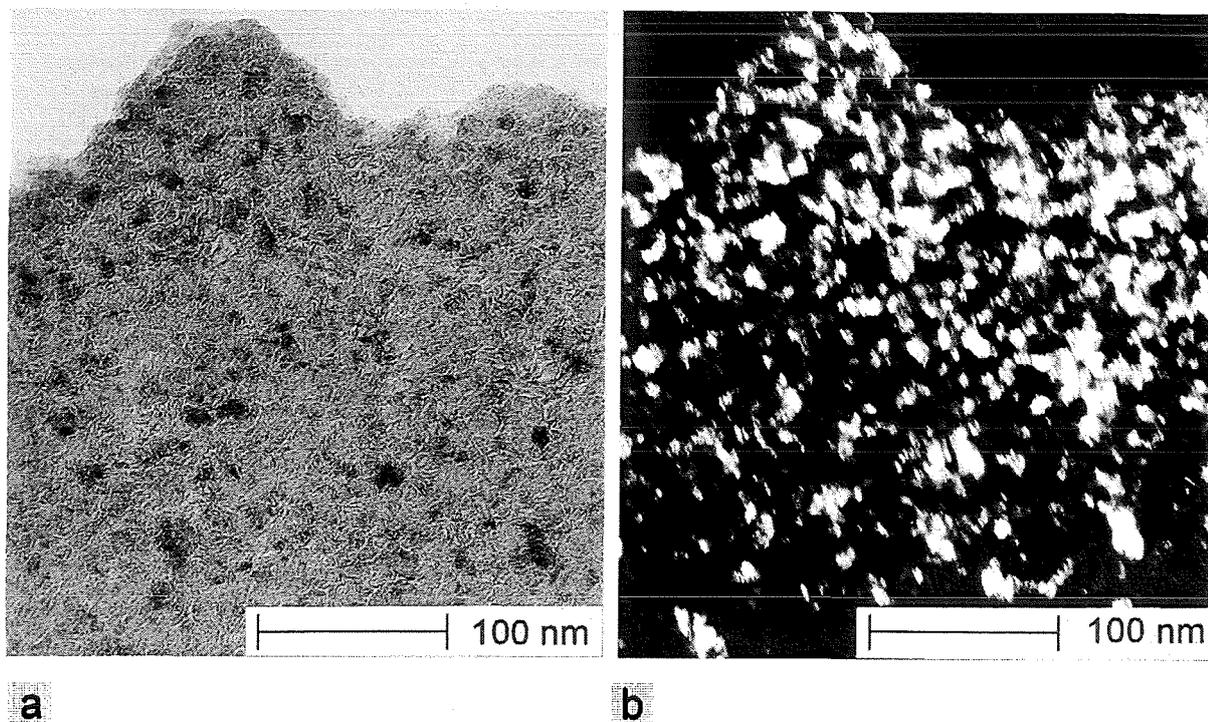


Abb. 4.42: Hellfeld- (a) und Dunkelfeldaufnahme (b) ((111)-Reflex von $c\text{-BN}$ und (100)-Reflex von $h\text{-BC}_x\text{N}_y$) einer B-C-N-Schicht mit Durchstrahlungsrichtung senkrecht zur Schichtoberfläche ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $E_i = 200\text{ eV}$; $F_v = 0,43$; $P_{HF} = 400\text{ W}$; $p_{Gas} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33\text{ mm}$; $r = 32\text{ mm}$)

In der Hellfeldaufnahme (Abb. 4.42a) sind gleichförmig verteilte, körnige Bereiche mit verschiedener Helligkeit zu erkennen. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Beugung des Elektronenstrahls durch einzelne Kristallite, die im Fall dunkler Bereiche stark ausgeprägt ist. Zwischen den Kristalliten sind hell erscheinende, faserförmige Bereiche sichtbar. Hierbei handelt es sich um Korngrenzen. Ihre Helligkeit spricht für eine geringe Beugung des Elektronenstrahls und somit für amorphe bzw. weniger dichte Bereiche. Die Dunkelfeldaufnahme (Abb. 4.42b) wurde aus den Beugungsringen der (111)-Netzebene des

c-BN und der (100)-Netzebene des $h\text{-BC}_x\text{N}_y$ gewonnen. Somit stellen helle Bereiche Orte mit Ausrichtung dieser Netzebenen senkrecht zur Schichtoberfläche dar. Die Kristallitgröße in der Ebene parallel zur Schichtoberfläche kann demnach mit 4 - 20 nm abgeschätzt werden. Eine Differenzierung zwischen beiden Phasen war aufgrund des ähnlichen Netzebenenabstandes d nicht möglich ($d_{(100)h\text{-BCN}} = 0,2135 \text{ nm}$; $d_{(111)c\text{-BN}} = 0,2087 \text{ nm}$).

In Abbildung 4.43 ist die HRTEM-Aufnahme einer B-C-N-Schicht auf Silizium im Querschnitt dargestellt.

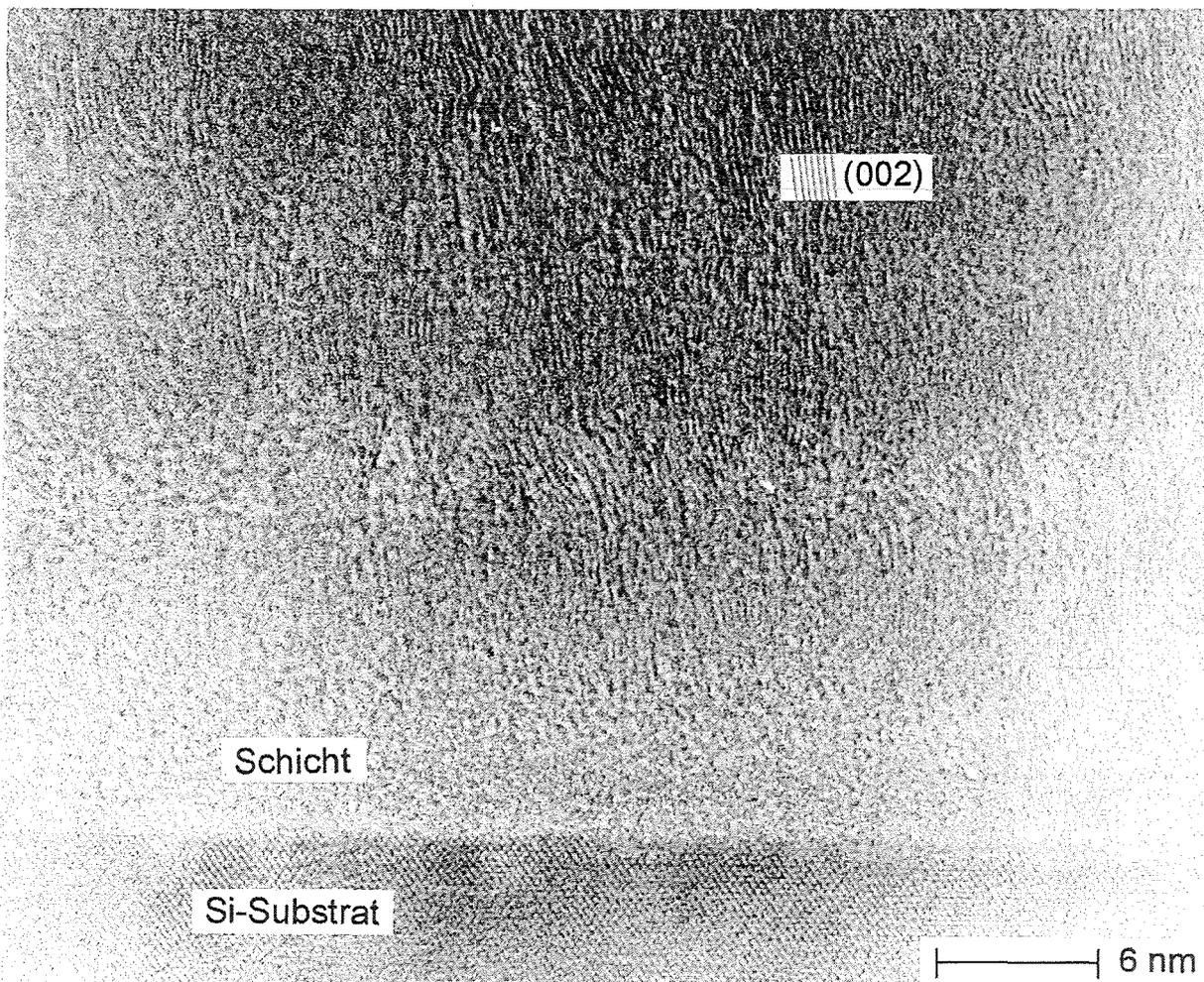


Abb. 4.43: HRTEM-Querschnittsaufnahme einer B-C-N-Schicht auf Silizium (100) mit Bezeichnung der (002)-Netzebenen von $h\text{-BC}_x\text{N}_y$ ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $E_i = 225 \text{ eV}$; $F_v = 0,24$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33 \text{ mm}$; $r = 32 \text{ mm}$)

In Abbildung 4.43 sind deutlich die (111)-Netzebenen des Silizium-Einkristalls zu erkennen. Darüber befindet sich eine etwa 6 - 9 nm dicke amorphe B-C-N-Zwischenschicht, auf welcher $h\text{-BC}_x\text{N}_y$ mit Orientierung der Netzebenen senkrecht zur Substratoberfläche aufwächst. Derartige Wachstumsformen sind auch für das Bornitrid vielfach beschrieben worden /REI 96/.

4.4.5 Schichteigenspannungen

Im folgenden werden die IR-Peaklagen der c-BN Reststrahlenbande und deren Abhängigkeit von Ionenenergie und Flußverhältnis analysiert. Hintergrund dieser Untersuchung ist die Frage, ob eine Bestimmung der Schichteigenspannungen von B-C-N-Schichten anhand der Peakverschiebung der BN-sp³-Reststrahlenbande entsprechend zu reinen Bornitridschichten möglich ist. Dazu erfolgt anschließend eine Korrelation von Peaklagen mit mechanisch bestimmten Schichteigenspannungen. Anschließend wird der Einfluß von Ionenenergie und Flußverhältnis auf die Schichteigenspannungen mittels Substratdurchbiegung untersucht. Ferner wird einem möglichen Zusammenhang zwischen dem BN-sp³-Bindungsanteil der Schichten und den Schichteigenspannungen nachgegangen.

Schichteigenspannungen und IR-Peaklage

In Abbildung 4.44 ist die BN-sp³-Peaklage für verschiedene Flußverhältnisse in Abhängigkeit von der Ionenenergie dargestellt.

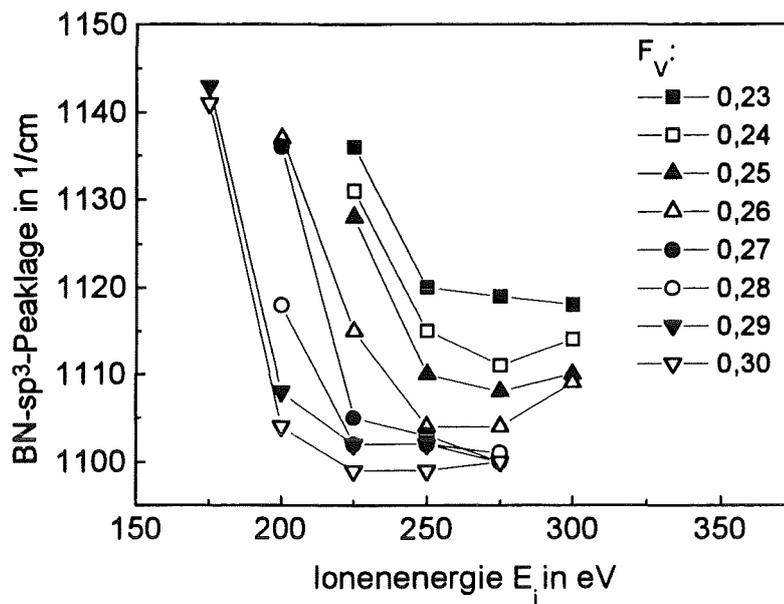


Abb. 4.44: BN-sp³-Peaklage für unterschiedliche Flußverhältnisse F_v in Abhängigkeit von der Ionenenergie ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $P_{HF} = 400\text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33\text{ mm}$; $r = 32\text{ mm}$)

Im untersuchten Parameterfeld wurden BN-sp³-Peaklagen zwischen 1100 cm⁻¹ und 1140 cm⁻¹ gemessen. Mit Zunahme der Ionenenergie ist für alle Flußverhältnisse eine Verschiebung der BN-sp³-Peaklage hin zu geringeren Werten zu beobachten. Ferner gilt für eine konstante Ionenenergie, daß sich die BN-sp³-Peaklage mit steigendem Flußverhältnis ebenfalls zu

geringeren Wellenzahlen verschiebt. Dies bedeutet, daß die BN-sp³-Bindungen mit dem Anstieg von Ionenenergie und Flußverhältnis zunehmend weniger gestört werden.

Abbildung 4.45 zeigt die für verschiedene BN-sp³-Peaklagen gefundenen Schichteigen-
spannungen, welche mittels Substratdurchbiegung gemessen wurden.

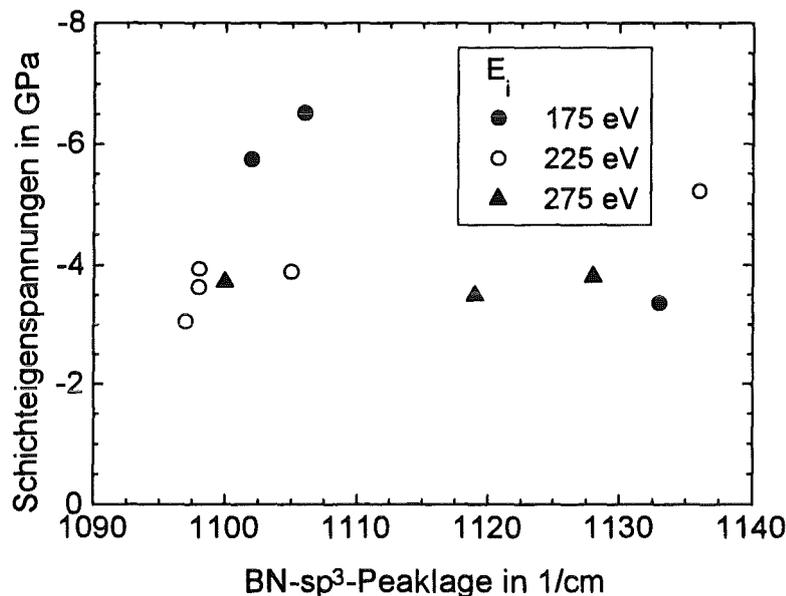


Abb. 4.45: BN-sp³-Peaklagen von B-C-N-Schichten und zugehörige, anhand der Substratdurchbiegung ermittelte Schichteigenstressungen ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $E_i = 175\text{ eV} / 225\text{ eV} / 275\text{ eV}$; $P_{\text{HF}} = 400\text{ W}$; $p_{\text{Ges}} = 0,35\text{ Pa}$ (Ar/N_2 : 30/70 Vol%); $d_{\text{TS}} = 33\text{ mm}$; $r = 32\text{ mm}$)

Alle untersuchten Schichten (Abb. 4.45) weisen Druckeigenstressungen im Bereich zwischen 3 GPa und 6,5 GPa auf. Es ist keine Abhängigkeit zwischen den Schichteigenstressungen und der BN-sp³-Peaklage zu erkennen, d.h. die Peaklage wird zu einem großen Teil durch den chemischen Charakter der Umgebung bestimmt. Somit weisen die Ergebnisse aus Abbildung 4.44 im Falle eines Rückgangs von Ionenenergie und Flußverhältnis auf eine zunehmende Störung von BN-sp³-Bindungen durch benachbarte Kohlenstoffatome hin.

Einfluß von Ionenenergie und Flußverhältnis auf die Schichteigenstressungen

In Abbildung 4.46 sind die Schichteigenstressungen für verschiedene Flußverhältnisse in Abhängigkeit von der Ionenenergie aufgetragen. Dabei wurden auch Schichten berücksichtigt, die bei Ionenenergien $< 125\text{ eV}$ abgeschieden wurden, d.h. die Schichten weisen aufgrund des während der Abscheidung nicht vollständig erfolgten lateralen Kohlenstoff-Konzentrationsausgleichs zwischen 12 At% und 26 At% Kohlenstoff auf.

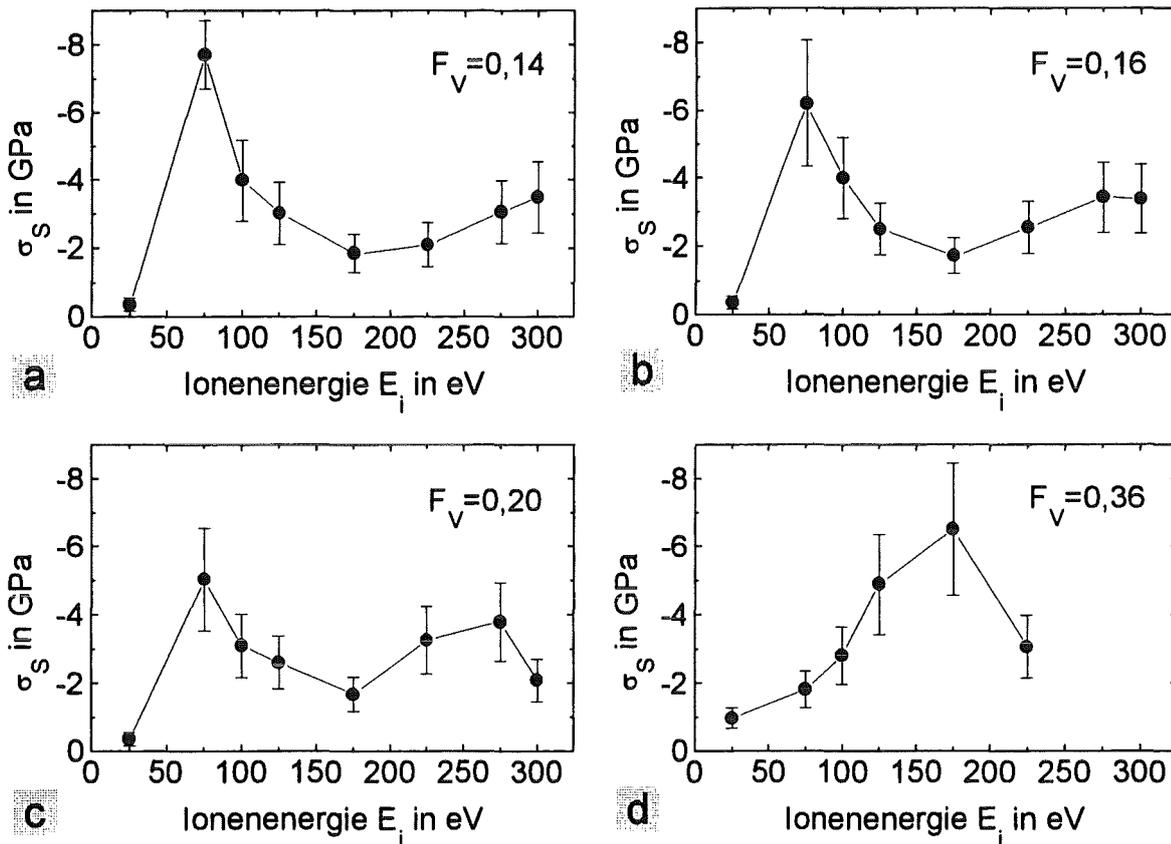


Abb. 4.46: Schichteigenspannungen σ_S von B-C-N-Schichten (Kohlenstoffanteil: 12 - 26 At%) für verschiedene Flußverhältnisse (a), (b), (c) und (d) in Abhängigkeit von der Ionenenergie E_i ($T_s = 250^\circ\text{C}$; $P_{HF} = 400$ W; $p_{Ges} = 0,35$ Pa (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33$ mm; $r = 22 - 34$ mm)

Aus Abbildung 4.46a ist zu entnehmen, daß Schichten, die bei einem Flußverhältnis von 0,14 abgeschieden wurden, für eine Ionenenergie von 75 eV maximale Druckeigenspannungen aufweisen ($\sigma_s = -7,7$ GPa). Für höhere Ionenenergien ist ein Abfall der Druckeigenspannungen auf $-1,8$ GPa ($E_i = 175$ eV) mit anschließendem leichten Anstieg zu verzeichnen. Ein Flußverhältnis von 0,16 (Abb. 4.46b) weist einen ähnlichen Kurvenverlauf für die Schichteigenspannungen auf, der sich von Abbildung 4.46a im wesentlichen nur dadurch unterscheidet, daß das Maximum der Druckeigenspannungen bei 75 eV mit $-6,2$ GPa einen etwas geringeren Wert aufweist und der Anstieg der Schichteigenspannungen für Ionenenergien > 175 eV in eine Sättigung übergeht. Die Erhöhung des Flußverhältnisses auf 0,26 (Abb. 4.46c) führt, verglichen mit den vorherigen Kurvenverläufen, zu einer weiteren Verringerung des Druckeigenspannungsmaximums bei 75 eV ($\sigma_s = -5$ GPa). Ferner ist die Ausbildung eines zweiten lokalen Maximums der Druckeigenspannungen bei einer Ionenenergie von 275 eV zu beobachten. Ein Flußverhältnis von 0,36 (Abb. 4.46d) führt schließlich zu einem ausgeprägten Eigenspannungsmaximum von $-6,5$ GPa bei $E_i = 175$ eV. Ein lokales Maximum bei einer Ionenenergie von 75 eV ist hier nicht festzustellen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Schichteigenspannungen ein Produkt aus dem Zusammenwirken

von Ionenenergie und Flußverhältnis darstellen, wobei hier von einem komplexen Zusammenhang zwischen beiden Größen auszugehen ist.

Schichteigenspannungen und BN-sp³-Bindungsanteil

In Abbildung 4.47 ist der BN-sp³-Bindungsanteil für Schichten, die bei Ionenenergien zwischen 75 eV und 275 eV abgeschieden wurden, über den zugehörigen Schichteigenspannungen dargestellt, die mittels Substratdurchbiegung bestimmt wurden.

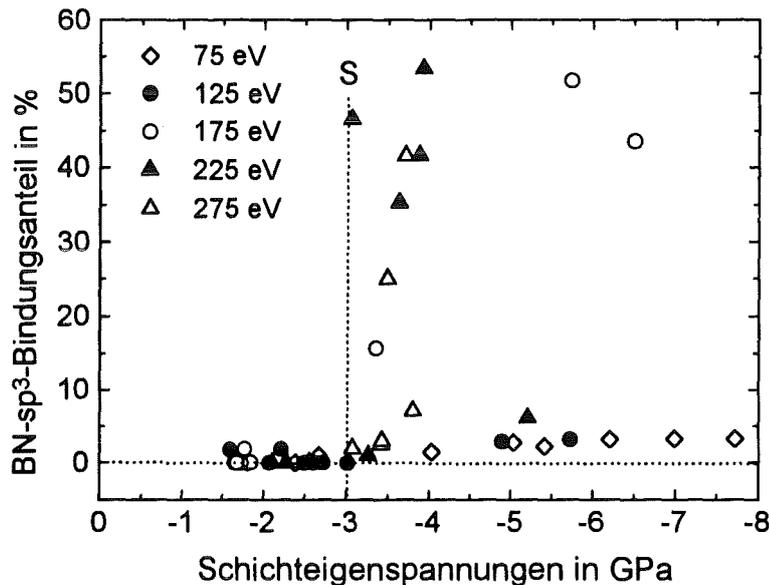


Abb. 4.47: Korrelation von Schichteigenspannungen und zugehörigen BN-sp³-Bindungsanteilen für B-C-N-Schichten mit einem Kohlenstoffanteil zwischen 12 At% und 26 At% (Abscheideparameter: $T_S = 250^\circ\text{C}$; $E_{ion} = 75 \text{ eV}, 125 \text{ eV}, 175 \text{ eV}, 225 \text{ eV}, 275 \text{ eV}$; $P_{HF} = 400 \text{ W}$; $p_{Ges} = 0,35 \text{ Pa}$ (Ar/N₂: 30/70 Vol%); $d_{TS} = 33 \text{ mm}$; $r = 32 \text{ mm}$)

Wie aus Abbildung 4.47 ersichtlich ist, sind BN-sp³-Bindungsanteile größer 2 % erst ab einem gewissen Schwellenwert S von -3 GPa zu beobachten. Oberhalb dieses Schwellenwertes können in allen Schichten BN-sp³-Bindungen nachgewiesen werden. Dabei kann keine Korrelation zwischen den Schichteigenspannungen und dem BN-sp³-Bindungsanteil festgestellt werden, d.h. hohe Schichteigenspannungen führen nicht zwangsläufig zu einer vermehrten tetraedrischen Koordination der Bor- und Stickstoffatome.

5. Zusammenfassende Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden die Möglichkeiten des HF-Magnetronspüterns in Kombination mit zusätzlichem Ionenbombardement hinsichtlich der Abscheidung ternärer, kristalliner und amorpher Phasen auf dem Konzentrationsschnitt BN-C untersucht. Das Magnetronspütern bietet hierbei als Abscheideverfahren neben verfahrenstechnischen Vorteilen diverse Möglichkeiten, Thermodynamik und Kinetik während der Schichtabscheidung in weiten Grenzen zu variieren. Die durchgeführten Parameterstudien belegen die außerordentliche Vielseitigkeit von B-C-N-Schichtmaterialien bezüglich Konstitution und Eigenschaften. Durch die Wahl der Abscheidebedingungen können sowohl harte als auch weiche Phasen synthetisiert werden. Dabei ist das Schichtgefüge gezielt einstellbar, wodurch sich ein hohes Potential im Hinblick auf die Verwendung als maßgeschneiderte Schutz- und Funktionsschichten ergibt. Die vorgestellten Beschichtungskonzepte gewährleisten eine gute Schichthaftung und bilden somit die Grundlage für eine technische Nutzung der Schichten.

5.1 Ionenstromdichte und Plasmapotential

Für eine Gewinnung allgemeingültiger, anlagenübergreifender Schichtabscheideparameter ist die Charakterisierung des an der Schichtbildung beteiligten Teilchenstromes aufgrund seiner engen Verknüpfung mit der Schichtkonstitution und damit den Schichteigenschaften von besonderem Interesse. Die Ergebnisse der Plasmadiagnostik zeigen, daß sowohl die Ionenstromdichte am Substrat als auch das Plasmapotential vom Targetmaterial nahezu nicht beeinflusst werden, d.h. die radiale Ionenstromdichteverteilung am Substrat ist auch unterhalb eines segmentierten (BN/4BN·3C)-Targets für beide Hälften identisch (siehe Abb. 4.2, Kap. 4.1.2). Durch die Überlagerung mehrerer Effekte (magnetischer Spiegel, Gyration von Ladungsträgern um die magnetischen Feldlinien, elektromagnetische Driftbewegungen) ist die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung und Ansammlung von Ladungsträgern im Plasmatorus und darunter erhöht. Dies spiegelt sich in der auf das Substrat auftreffenden Ionenstromdichte wieder. Diese nimmt unterhalb des Plasmatorus die größten Werte an und fällt sowohl zur Mitte als auch zum Rand des Substrattellers je nach Arbeitsgasatmosphäre auf die Hälfte bzw. 2/3 des Maximalwertes ab. Dagegen zeigt das Plasmapotential einen relativ konstanten radialen Verlauf mit einem leichten Abfall zum Substrattellerrand auf etwa 80 %. Für die Schichtabscheidung bedeutet dies, daß die Wahrung identischer Plasmaparameter nur auf Substratpositionen gegeben ist, die auf einem konzentrischen Kreis angeordnet sind, dessen Mittelpunkt durch die Mittelachse des Targets markiert wird.

Im Vergleich zu Argon senkt die Verwendung von Stickstoff als Arbeitsgas die maximal erreichte Ionenstromdichte am Substrat um etwa die Hälfte. Die Ursache hierfür ist in der unterschiedlichen Ionisierung von Argon und Stickstoff zu finden. Für ein Plasmapotential von 20 eV, wie es typischerweise gemessen wurde (siehe Kap. 4.1.2), ergibt sich aus Gleichung 2.2 (Kap. 2.2.1) für den sogenannten Freiflugfall nach Bohm /CHA 80/ (mittlere freie

Weglänge der Elektronen ist vergleichbar mit den Abmessungen des Plasmavolumens $\Rightarrow \alpha = 0,6$) eine mittlere Elektronenenergie von 4,1 eV. Diese würde für die Ionisierung des Arbeitsgases nicht ausreichen (siehe Abb. 2.8; Kap. 2.2.2). Eine Ionisierung ist dennoch möglich, da die Energie der Elektronen im Plasma eine Maxwellverteilung aufweist, wobei die schnellsten Elektronen zu einer Ionisierung führen [FRE 95]. Die Ionenstromdichte wird nun durch das Faltungintegral zwischen der Elektronenenergieverteilung und den unterschiedlichen Ionisierungsquerschnitten bestimmt. Weiterhin spielt die Speziesdichte eine Rolle. Gleichung 5.1 soll die Ionisierung am Beispiel der Einfachionisation von Argon verdeutlichen.

$$n_{Ar^+} \sim n_{Ar} n_e \int f(e^-) \delta_{(Ar + e^- \rightarrow Ar^+)} dE \quad (5.1)$$

mit:	n_{Ar^+}	Konzentration von Ar^+ -Spezies
	n_{Ar}	Konzentration von Ar-Spezies
	n_e	Elektronendichte
	$f(e^-)$	Energieverteilungsfunktion der Elektronen
	δ	Ionisierungsquerschnitt für jeweilige Reaktionsgleichung
	E	Energie der Elektronen

Da für Argon als Arbeitsgas höhere Ionenstromdichten gemessen wurden als für Stickstoff, muß die Konzentration von Argonionen bei ansonsten gleichen Prozeßparametern größer sein als die von Stickstoffionen. Dies bedeutet wiederum, daß das Faltungintegral im untersuchten Parameterbereich für Ionisierungsprozesse des Argons größer ist als für Stickstoff.

Eine geringe Änderung der mittleren Elektronenenergie oder der Elektronendichte kann aufgrund der unterschiedlichen Schwellenwerte und Verläufe der Ionisierungsquerschnitte der einzelnen Reaktionsgleichungen (siehe Gleichungen 2.6 - 2.9 in Kap. 2.2.2) eine starke Änderung des Faltungintegrals und somit der Ionenstromdichte bewirken. Hierin könnte auch der unetige Kurvenverlauf der Ionenstromdichte und des Plasmapotentials über der variierten HF-Targetleistung begründet sein, der in Abbildung 4.4 (Kap. 4.1.2) dargestellt wurde. Eine eingehendere Untersuchung dieses Sachverhaltes wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

5.2 Schichtabscheidung

Im folgenden werden die Abscheideraten der verwendeten Targets und deren Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen diskutiert. Die Abscheiderate ist von großem Interesse, da sie zum Verständnis des Schichtaufbaus beitragen kann. Darüber hinaus bestimmt sie maßgeblich die Wirtschaftlichkeit einer industriellen Nutzung der Schichten. Weiterhin werden Aspekte diskutiert, die sich durch die Verwendung eines segmentierten Targets ergaben.

Unsegmentiertes (BN·C)-Target

In Abbildung 5.1 sind die qualitativen Zusammenhänge zwischen den variierten Abscheidparametern und der Abscheiderate für das unsegmentierte (BN·C)-Target (Kap. 4.2) zusammengefaßt.

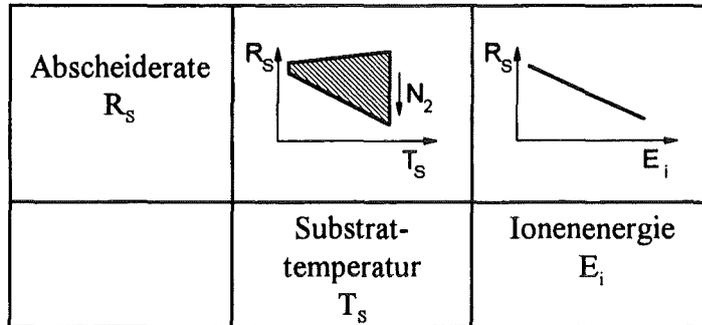


Abb. 5.1: Relative Abhängigkeiten zwischen Substrattemperatur T_s , Ionenenergie E_i und Abscheiderate R_s für ein (BN·C)-Target ($B:N:C = 1:1:1$)

Wie aus Abbildung 5.1 ersichtlich ist, führt eine Zunahme der Substrattemperatur bei einem geringen Anteil von Stickstoff im Arbeitsgas zu einer leichten Erhöhung der Abscheiderate. Mit einem hohen Stickstoffanteil nimmt die Abscheiderate ab. Eine Ursache für dieses Verhalten liegt darin begründet, daß die Reaktionsfähigkeit adsorbierter Adatome an der Substratoberfläche mit zunehmender Substrattemperatur steigt und ein Schichtwachstum begünstigt. Ist das Stickstoffangebot höher, als Stickstoff in die Schicht eingebaut werden kann, kommt es zu einer vermehrten Absättigung der Substratoberfläche mit Stickstoff bzw. zur Absorption von reaktionsträgem N_2 . Nachfolgend kondensierenden Atomen wird somit die Bildung von Bindungen mit Schichtatomen erschwert. Sie müssen daher weitere Diffusionswege zurücklegen und können leichter desorbiert oder abgestäubt werden. Weiterhin ist denkbar, daß auch eine Targetvergiftung mit Stickstoff zu einer Reduktion der Abscheiderate führt. Hierdurch kann die Oberflächenbindungsenergie erhöht werden, die ein Abstäuben von Targetatomen erschwert. Auch sinkt die Stromdichte am Target durch die Zugabe von Stickstoff in gleicher Weise wie am Substrat. Somit stehen weniger Ionen zur Zerstäubung des Targets bereit, wodurch sich auch der schichtbildende Teilchenfluß verringert. Eine Erhöhung der Ionenenergie bewirkt ebenfalls einen Rückgang der Abscheiderate (Abb. 5.1). Dies ist auf die vermehrte Abstäubung bereits kondensierter Teilchen zurückzuführen. Weiterhin nimmt die Anzahl der Atome pro Schichtvolumen durch die zunehmende Verdichtung der Schicht zu.

Segmentiertes (BN/4BN·3C)-Target

Bei der Schichtabscheidung mit einem segmentierten Target stand der Gedanke im Vordergrund, die Schichtzusammensetzung lateral zu gradieren. So sollten Aussagen über den Einfluß unterschiedlicher Kohlenstoffkonzentrationen in den Schichten getroffen werden. Die Ergebnisse der Plasmaanalyse zeigten dabei, daß eine Segmentierung des Targets keinen Einfluß auf die Plasmaparameter am Substrat hat. Weiterhin wurde deutlich, daß die Ionenstromdichte lateral sehr inhomogen ist, jedoch eine Punktsymmetrie bezüglich der Mittelachse des Targets besitzt. Hieraus wurde als ein notwendiges Kriterium zur Erhaltung gleicher Abscheidebedingungen eine kreisförmige Anordnung der Substrate auf dem Substratteller gewählt.

Ohne zusätzlichen Ionenbeschuß durch einen Substratbias war eine laterale Gradierung der Kohlenstoffkonzentration möglich. Die Grenzen, die durch die Zusammensetzung der Targethälften gegeben sind, wurden dabei nicht erreicht. Ab einer Ionenenergie von 125 eV zeigte sich ein vollständiger lateraler Kohlenstoff-Konzentrationsausgleich unterhalb der beiden Targethälften, gemessen auf einem konzentrischen Kreisbogen mit dem Radius $r = 32$ mm. Dieser Konzentrationsausgleich ist auf eine durch Ionenbeschuß stimulierte Oberflächendiffusion des Kohlenstoffes zurückzuführen. Wie Untersuchungen der Rückzerstäubung bereits kondensierter Atome während der Schichtbildung zeigten (Abb. 4.33, Kap. 4.4.2), ist die Rückzerstäubung von der Ionenenergie nahezu linear abhängig. Sie weist deutlich höhere Werte auf als die Zerstäubungsausbeute eines Festkörpers bei Ionenbeschuß mit gleicher Ionenenergie. Daraus folgt, daß die Bindungsenergie der Adatome auf der Schichtoberfläche wesentlich geringer ist als die eines im Festkörper gebundenen Atoms. Dies wiederum ist ein Hinweis dafür, daß zu Beginn der Kondensation der Atome Physisorption gegenüber der Chemisorption überwiegt.

Untersuchungen der Abscheideratenverteilung unterhalb des segmentierten Targets ergaben eine um bis zu dreifach erhöhte Abscheiderate unterhalb der (4BN·3C)-Targethälfte (siehe Abb. 4.31; Kap. 4.4.1). Dieses Faktum ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen. Zum einen ist eine größere Porosität der (4BN·3C)-Targethälfte zu erwarten, da das dem Bornitridpulver zugemischte Spektralkohlepulver (mittlere Partikelgröße: 140 μm) deutlich größer ist als das Bornitridpulver (mittlere Partikelgröße: 10 μm). Eine größere Porosität des Targets bedeutet, daß die mittlere Oberflächenbindungsenergie der Atome herabgesetzt ist und eine Abstäubung somit leichter erfolgen kann. Ferner führt die Porosität zu einer größeren Targetoberfläche, die eine Zerstäubung fördert. Eine weitere Ursache für die inhomogene Abscheideratenverteilung mag in der unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit der beiden Targethälften begründet sein, die zu einer ungleich gewichteten Einkopplung der HF-Targetleistung führen kann. Eine solche Gewichtung spiegelt sich jedoch in der Ionenstromdichteverteilung am Substrat nicht wieder. Auffällig ist, daß sich die laterale Abscheideratenverteilung qualitativ auch bei vollständig erfolgtem Kohlenstoff-Konzentrationsausgleich durch Ionenbeschuß bei Energien

ab 125 eV findet. Die Oberflächendiffusion von Bor muß daher deutlich geringer sein als die von Kohlenstoff. Die Stickstoffdiffusion kann für die Abscheiderate keine entscheidende Rolle spielen, da dieses Element im Arbeitsgas zu genüge angeboten wird.

Ein lateraler Konzentrationsausgleich bei gleichzeitig variierender Abscheiderate kommt einer lateralen Änderung von bombardierenden Ionen zu schichtbildenden Teilchen gleich. Dieses Verhältnis wurde in Anlehnung an /REI 96/ als Flußverhältnis F_v definiert (siehe Kap. 3.2). Das Flußverhältnis ist zusammen mit der Ionenenergie ein wichtiger anlagen- und prozeßübergreifender Parameter für die Beschreibung des Energieeintrages von Ionen in die aufwachsende Schicht. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich dieser Parameter für die Darstellung von Phasenfeldern bei der Abscheidung von Schichten im Dreistoffsystem Bor, Kohlenstoff und Stickstoff eignet.

5.3 Schichtkonstitution

In diesem Kapitel wird die Zusammensetzung der Schichten in Abhängigkeit der Schichtabscheideparameter diskutiert. Dabei werden auftretende Probleme bezüglich einer exakten Quantifizierung angesprochen. Es folgen eine Betrachtung gefundener Bindungen und Phasen und ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren. Ferner wird eine aus eigenen Ergebnissen abgeleitete quantitative Beschreibung des notwendigen Energieeintrags in die Schicht zur Abscheidung sp^3 -hybridisierter B-N Bindungen vorgestellt. Die Ergebnisse werden mit Literaturergebnissen reiner Bornitridschichten verglichen. Ferner wird das Gefüge der B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von den Abscheideparametern diskutiert.

Zusammensetzung

Die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten weisen nach AES-Messungen an zwei verschiedenen Augerelektronenspektrometern ein Stickstoffdefizit bezüglich der BN-C Konzentrationsachse auf. Dies deckt sich mit experimentellen Befunden von /SHI 91/ und /ULR 96/. Referenzmessungen mit XPS zeigen dagegen ein anderes Bild. So wurde beispielsweise für gleiche Schichtabscheidebedingungen mittels AES ein B/N-Verhältnis von 1,15 ermittelt, mit XPS-Messungen wurde dagegen ein B/N-Verhältnis von 1,02 gefunden (Tab. 4.3, Kap. 4.4.2). Ein Problem bei der Quantifizierung von B-C-N-Schichten ist darin begründet, daß bisher keine Standards käuflich zu erwerben sind, die alle drei Elemente in definierter Menge enthalten. So mußte auf Standards der Randsysteme (Borcarbid, Bornitrid) zurückgegriffen werden. Die Quantifizierung nach dem peak-to-peak Verhältnis ist hierbei insofern problematisch, da Form, Lage und Höhe der Peaks sowohl für AES als auch für XPS von der Art der Bindung beeinflußt werden. Sie werden durch Gewichtungsfaktoren berücksichtigt, die in diesem Fall unbekannt sind. Gegen ein Stickstoffdefizit in den Schichten sprechen XPS-Messungen, die zur Bestimmung vorliegender Bindungsarten gemacht wurden (Kap. 4.4.3). Hierbei zeigte sich, daß B-N und C-C Bindungen dominieren. Bei Annahme

eines Stickstoffdefizites müßte überschüssiges Bor anderweitig in Form von B-B bzw. B-C Bindungen vorliegen. Beide Bindungsarten konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Auch reichen die Sauerstoffverunreinigungen und die damit einhergehenden B-O Bindungen nicht aus, um einen derart hohen Borüberschuß zu bestätigen, wie er bei den AES-Messungen gefunden wurde.

Die Untersuchungen zur Zusammensetzung der B-C-N-Schichten zeigten, daß diese vom Stickstoffanteil im Arbeitsgas, der Substrattemperatur und der Ionenenergie der bombardierenden Ionen, jedoch nicht vom Flußverhältnis abhängt. In Abbildung 5.2 sind die qualitativen Zusammenhänge zwischen den variierten Abscheideparametern und dem Kohlenstoffanteil sowie dem Verhältnis von Bor zu Stickstoffatomen zusammengestellt. Dabei wurden die Ergebnisse beider verwendeten Targets ((BN·C)-Target; (BN/4BN·3C)-Target) berücksichtigt.

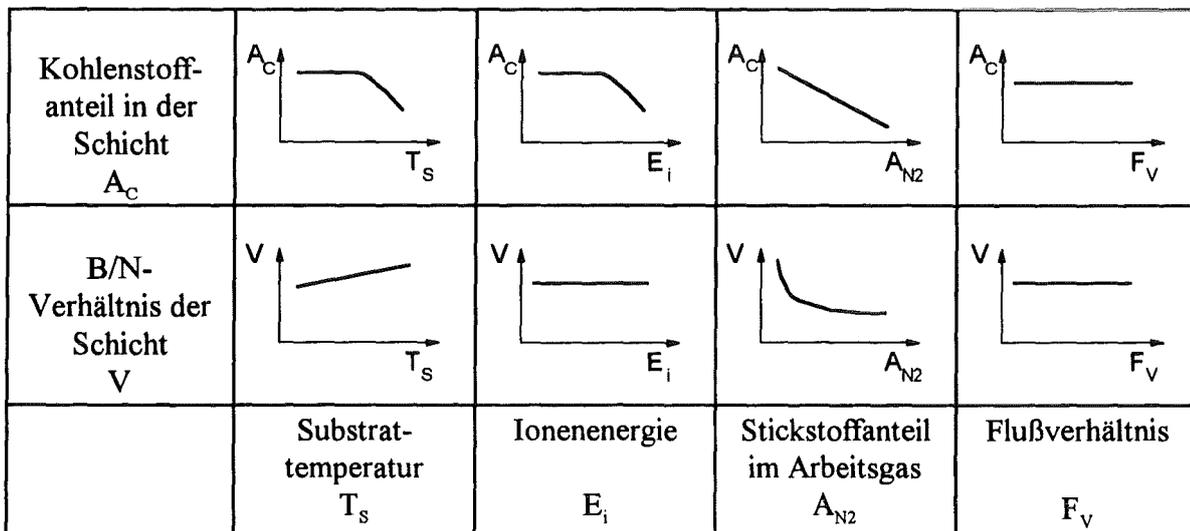


Abb. 5.2: Zusammenstellung relativer Abhängigkeiten zwischen Prozeßparametern und Schichtzusammensetzung

Eine Substrattemperatur oberhalb von 200°C führt während der Schichtabscheidung zu einer geringen Absenkung des Kohlenstoffanteils (Abb. 5.2). Für das B/N-Verhältnis ergibt sich mit steigender Substrattemperatur eine leicht ansteigende Tendenz. Die Ursache hierfür wird auf die Bildung flüchtiger Verbindungen von Kohlenstoff und Stickstoff bei erhöhten Temperaturen zurückgeführt. Für eine Bildung solcher C-N Bindungen spricht auch die Beobachtung, daß Versuche mit dem segmentierten (BN/4BN·3C)-Target in einer reinen Argonatmosphäre zu einer Vergiftung der BN-Targethälfte mit Kohlenstoff führte, die sich in einer Verfärbung der BN-Targethälfte von schneeweiß nach elfenbeinfarben ausdrückte. Im Falle der Anwesenheit von Stickstoff im Arbeitsgas konnte diese Beobachtung nicht gemacht werden. Die Erhöhung der Ionenenergie bewirkt ab Energien von 275 eV ebenfalls eine

Abnahme des Kohlenstoffanteils in den Schichten (Abb. 5.2). Dagegen bleibt das B/N-Verhältnis nahezu konstant. Zurückgeführt wird dies auf ein präferenzielles Abstäuben des Kohlenstoffes. Eine Erklärung hierfür ergibt sich, wenn man die gefundenen Bindungsarten und deren Häufigkeit betrachtet (siehe Abb. 4.36; Kap. 4.4.3). So überwiegen B-N Bindungen, gefolgt von B-N-C und C-C Bindungen. B-C Bindungen treten dagegen nicht auf. Trifft ein Kohlenstoffatom auf die Festkörperoberfläche der aufwachsenden Schicht, so ist demnach die Bildung von C-C und C-N Bindungen möglich. Letztere ist ohne Anbindung des Stickstoffs flüchtig und kann daher mit zunehmender Ionenenergie leicht zerstäubt werden. Bor dagegen findet auf der Festkörperoberfläche aufgrund des Stickstoffüberangebots durch die Arbeitsgasatmosphäre gute Bedingungen für eine Reaktion vor. Stickstoff wird nur in dem Maße in die Schicht eingebaut, wie Bor und Kohlenstoff als Reaktionspartner vorhanden sind. Anderweitig dürfte sich N_2 bilden, welches reaktionsträge und ebenfalls flüchtig ist. Zunehmende Anteile von Stickstoff im Arbeitsgas bewirken einen Rückgang des Kohlenstoffanteils in den Schichten. Das B/N-Verhältnis nimmt anfänglich erheblich ab und nähert sich einem Grenzwert. Die Ursache hierfür ist in einer Zunahme des Einbaus von Stickstoff in der Schicht mit steigendem Stickstoffangebot zu sehen. Das Flußverhältnis hat keinen Einfluß auf die Schichtzusammensetzung, d.h. die Anzahl der bombardierenden Ionen je abgeschiedenem Teilchen ist im untersuchten Parameterbereich nicht maßgeblich für selektive Prozesse bei der Schichtabscheidung.

Bindungen und Phasen

Die Untersuchung von auftretenden Bindungsarten und -anteilen mittels IR-Spektroskopie zeigten, daß diese von den Schichtabscheidparametern abhängen. Die hierbei dominierenden Parameter sind neben der Substrattemperatur die Ionenenergie und das Flußverhältnis. So konnte bei Substrattemperaturen oberhalb von 250°C für die Überschreitung einer bestimmten Größe von Ionenenergie und Flußverhältnis die Ausbildung von BN- sp^3 -Bindungen festgestellt werden. Da es sich hierbei um eine Reststrahlenbande handelt, müssen sp^3 -hybridisierte BN-Kristallite (c-BN) vorliegen /DWO 94a/. Diese konnten durch HRTEM-Aufnahmen belegt werden. Unterhalb dieses Verhältnisses waren nur BN- sp^2 -Bindungen nachweisbar, die durch XRD- und TEM-Untersuchungen einer hexagonalen B-C-N-Mischkristallphase zugeordnet werden konnten. Mit XPS wurden keine B-C-Bindungen, weder für sp^2 -hybridisierte noch für sp^3 -hybridisierte BN-Bindungsgebiete, gefunden. Dagegen überwiegen B-N-, B-N-C- und C-C-Bindungen. Letztere sind zu einem Teil einer Oberflächenkontamination durch Graphit zuzuordnen, die für Festkörperoberflächen typisch ist. So ist für den Fall des Auftretens von BN- sp^3 -Bindungen von einer Phasenseparation zwischen kubischen B-N-Bindungsgebieten und nanokristallin-amorphen C-C-Bindungsgebieten auszugehen, die an den Phasengrenzen N-C Bindungen aufweisen. Innerhalb des untersuchten Parameterbereiches treten keine ternären, sp^3 -hybridisierten Phasen noch sp^3 -hybridisierte Mischkristalle auf. Bei Annahme eines Kohlenstoffgehaltes der Schichten von 10 At% und einer c-BN Kristallitgröße zwischen 4 nm und 20 nm (Abb. 4.42, Kap. 4.4.4) kann die Grenzschicht zwischen zwei c-BN

Kristalliten nach Schier /SCH 93/ mit kleiner 0,33 nm abgeschätzt werden. Demnach ist es nicht möglich, daß die Kristallite vollständig von einer nanokristallin-amorphen C-C Phase umgeben sind. Abbildung 5.3 veranschaulicht die Anordnung der Phasen im Falle des Auftretens der hexagonalen B-C-N-Mischkristallphase und für den Fall der Phasenseparation.

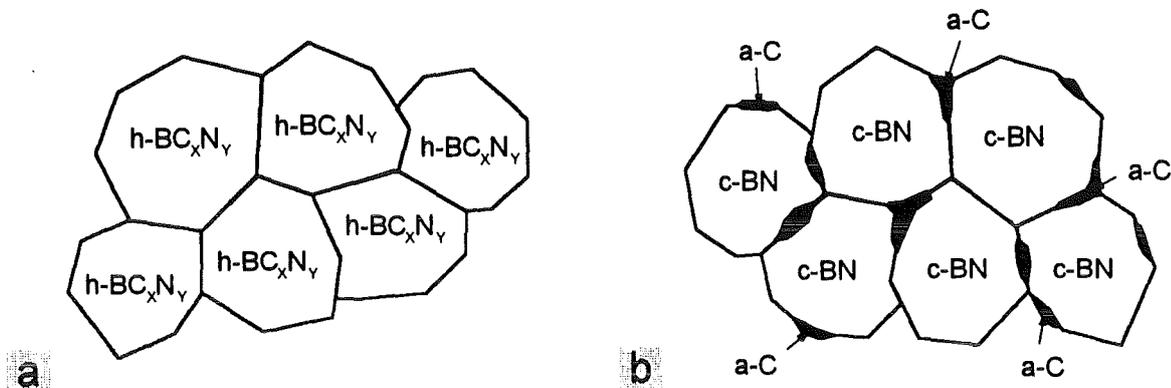


Abb. 5.3: Phasenordnung (schematisch) in B-C-N-Schichten bei Abscheidetemperaturen oberhalb von 250°C:

- (a) h-BC_xN_y-Mischkristallbildung (niedriger Energieeintrag des Teilchenflusses)
 (b) Phasenseparation (erhöhter Energieeintrag des Teilchenflusses)

Die Bildung der sp³-hybridisierten BN-Phase (c-BN) ist nur durch intensiven Ionenbeschuß während der Schichtabscheidung möglich und kann durch das Subplantationsmodell verstanden werden /ROB 93/. Gleichzeitig führt der Ionenbeschuß zu einer erhöhten Mobilität der schichtbildenden Atome und damit zu einer Kinetik, die Entmischungsvorgänge begünstigt. Hierbei spielt der ionische Anteil der B-N Bindung eine wichtige Rolle.

Den Einfluß des Kohlenstoffs auf die Phasenbildung verdeutlicht ein Vergleich der Ergebnisse, die mit dem (BN/4BN·3C)-Target und dem (BN·C)-Target gemacht wurden. Im ersten Fall weisen die unter Ionenbeschuß ($E_i \geq 125$ eV) abgeschiedenen Schichten einen Kohlenstoffanteil von ca. 12 At% auf. Hier ist die Ausbildung von c-BN ab einem minimalen Energieeintrag in die Schicht möglich (Abb. 4.38, Kap. 4.4.3), wobei maximale BN-sp³-Bindungsanteile von 65 % erreicht wurden. Im Gegensatz dazu gelingt dies unter Verwendung des (BN·C)-Targets für höhere Kohlenstoffanteile (ca. 15 At%) nicht. Hier deuten die IR-Untersuchungen auf eine Amorphisierung bei erhöhten Ionenenergien hin (siehe hierzu Abb. 4.16; Kap. 4.2.2). Somit wird deutlich, daß der Kohlenstoff eine Kristallisation von c-BN-Bereichen stört. Bis zu einem gewissen Grad kann dies durch Diffusionsprozesse ausgeglichen werden.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen, daß Schichten, die bei Substrattemperaturen bis 100°C abgeschieden wurden, röntgenamorph sind. Bei erhöhter Substrattemperatur ab 200°C

kann ohne zusätzlichen bzw. bei moderatem Ionenbeschuß eine hexagonale B-C-N-Phase festgestellt werden. Badzian /BAD 81/ berichtet von einer hexagonalen BN-C Mischkristallphase der Zusammensetzung $\text{BN}_{0,26}\text{C}_{0,74}$, die mittels CVD-Verfahren synthetisiert wurde. In Tabelle 5.1 werden seine Ergebnisse den eigenen Daten (Tab. 4.2; Kap. 4.2.2) gegenüber gestellt. Ferner sind die Daten von hexagonalem Bornitrid und Graphit nach ASTM aufgeführt.

Indizierung	d in nm $\text{B}_{0,41}\text{C}_{0,26}\text{N}_{0,21}\text{O}_{0,12}$ (Schicht C)	d in nm $\text{BN}_{0,26}\text{C}_{0,74}$ /BAD 81/	d in nm h-BN	d in nm Graphit
(002)	0,3427	0,3420	0,3328	0,3380
(100)	0,2135	0,2132	0,2169	0,2139
(004)	-	0,1698	0,1664	0,1681
(110)	0,1242	0,1231	0,1252	0,1234
(112)	-	0,1159	0,1172	0,1160
(006)	-	0,1132	0,1110	0,1121
(200)	0,1070	0,1066	0,1084	-
(114)	-	0,0995	0,1000	-
(210)	0,0814	0,0806	0,0820	-

Tab. 5.1: Vergleich ermittelter Netzebenenabstände einer B-C-N-Schicht (Schicht C mit 26 At% Kohlenstoff) mit Ergebnissen von Badzian /BAD 81/ und anderen hexagonalen Modifikationen von Bornitrid und Kohlenstoff

Die Netzebenenabstände der B-C-N-Mischkristallphase (Schicht C in Tab. 5.1) weisen gegenüber h-BN und Graphit deutliche Differenzen auf, die durch mögliche Schicht-eigenspannungen allein nicht zu erklären sind. Mit dem Material $\text{BN}_{0,26}\text{C}_{0,74}$ ergibt sich trotz des unterschiedlichen Kohlenstoffanteils von 26 At% zu 74 At% eine relativ gute Übereinstimmung. Auffällig ist, daß die (002)-Netzebenenabstände beider Materialien mit 0,3427 nm bzw. 0,3420 nm höhere Werte aufweisen, als die (002)-Netzebenenabstände von hexagonalem Bornitrid und Graphit. Demnach ist für die Mischkristallbildung zwischen hexagonalem Bornitrid und Graphit die Vegard'sche Regel nicht anwendbar, nach welcher in einer lückenlosen Mischkristallreihe die Änderung der Gitterkonstanten linear mit der Konzentration verläuft. Eine Abweichung von dieser Regel ist auch in einer Vielzahl anderer Fälle beobachtet worden. Sie wird auf die relative Wertigkeit der Elemente und deren unterschiedliche Elektronenaffinität zurückgeführt /MEY 77/. Weiterhin kann der relativ hohe Sauerstoffanteil (bis 12 At%) in den Schichten, die bei Substrattemperaturen oberhalb von 200°C abgeschieden wurden, zu einer Änderung der Gitterkonstanten führen. Die Ergebnisse der XPS- und AES-Messungen an Schichten mit einem Kohlenstoffgehalt von 12 At% lassen darauf

schließen, daß in der hexagonalen Mischkristallphase die Komponenten Kohlenstoff, Bor und Stickstoff nicht statistisch regellos verteilt sind. Somit muß eine Überstruktur mit geordneter Verteilung von B-N- und C-C-Bereichen vorliegen, wobei der Kohlenstoff nur über den Stickstoff an B-N-Bereiche angebunden ist. Ein Vorschlag für eine solche Struktur der Zusammensetzung BC_2N wurde z.B. von Nozaki et al. /NOZ 96/ gemacht. Ferner ist eine ähnliche Kristallstruktur denkbar, wie sie bei Alkaligraphitverbindungen von Rüdorff et al. /RÜD 54/ gefunden wurde. Hierbei führt der Einbau weniger Fremdelemente in Schichtlücken des Graphitgitters zu einer identischen Lage benachbarter Kohlenstoffschichten untereinander und damit zu einer Gitteraufweitung. Umgekehrt könnte das Bornitridgitter durch Kohlenstoff in den Schichtlücken unterbrochen und dadurch geweitet werden.

Energieeintrag und Phasenbildung

In Kapitel 4.4.3 (Abb. 4.37) wurde die Energieschwelle (G_1), ab der eine Ausbildung von $BN-sp^3$ -Bindungen möglich ist, durch eine Exponentialfunktion der Form $F_V = k e^{-E_{ion}/175eV}$ mit $k = 0,78$ beschrieben. Die Auflösung dieser empirisch gewonnenen Gleichung nach k ermöglicht die Darstellung des $BN-sp^3$ -Bindungsanteils für verschiedene Ionenenergien in Abhängigkeit einer einzigen, den Energieeintrag in die Schicht beschreibenden, dimensionslosen Größe (Abb. 5.4).

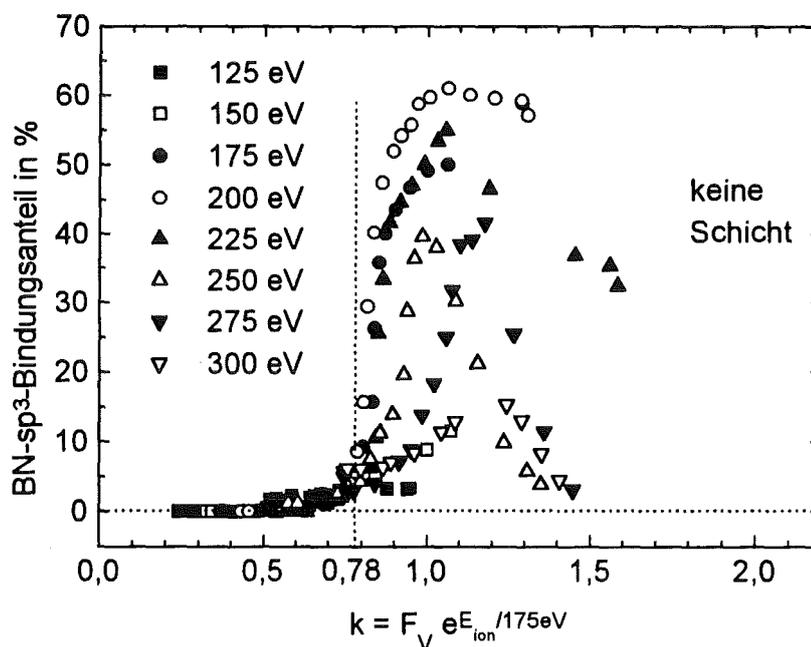


Abb. 5.4: $BN-sp^3$ -Bindungsanteil von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit vom Energieeintrag k der plattierenden Ionen in die aufwachsende Schicht ($T_s=250^\circ C$, $p_{Ges}=0,35 Pa$ ($Ar/N_2=30/70 Vol\%$))

Wie aus Abbildung 5.4 hervorgeht, ist für die Ausbildung von BN- sp^3 -Bindungsanteilen ein minimaler Energieeintrag k notwendig. Dieser beträgt für einen wenigstens 3 %-igen BN- sp^3 -Bindungsanteil 0,78 (siehe auch Abb. 4.37, Kap. 4.4.3). Für Werte von k zwischen 1,0 und 1,2 werden die höchsten BN- sp^3 -Bindungsanteile gemessen, wobei die optimale Ionenenergie 200 eV beträgt. Höhere Energieeinträge ($k > 1,2$) bedingen einen Abfall des BN- sp^3 -Bindungsanteils. Es wird deutlich, daß sich die empirisch gefundene Beziehung zwischen der Ionenenergie und dem Flußverhältnis in guter Weise zur Charakterisierung des Energieeintrages in die Schicht eignet.

Reinke /REI 96/ untersuchte die Phasenbildung von Bornitridschichten verschiedener Arbeitsgruppen in Abhängigkeit von der Ionenenergie und einem Ion-zu-Boratom-Verhältnis F . Letzteres unterscheidet sich von dem in dieser Arbeit verwendeten Flußverhältnis F_V nur dadurch, daß hier anstelle aller schichtbildenden Teilchen nur die schichtbildenden Boratome in die Berechnung eingehen. In der folgenden Abbildung werden die Ergebnisse von Reinke für Bornitridschichten mit den Daten der B-C-N-Schichten verglichen. Dabei ist zu beachten, daß einige Autoren keine detaillierten Angaben über den sp^3 -Bindungsanteil ihrer Bornitridschichten machen. Somit stehen schwarz ausgefüllte Symbole für einen minimalen c-BN Gehalt der Schichten von 3 %. Weiß ausgefüllte Symbole weisen auf eine hexagonale Phase hin, wobei aber für Literaturdaten ein möglicher c-BN Anteil von bis zu 80 % vorliegen kann.

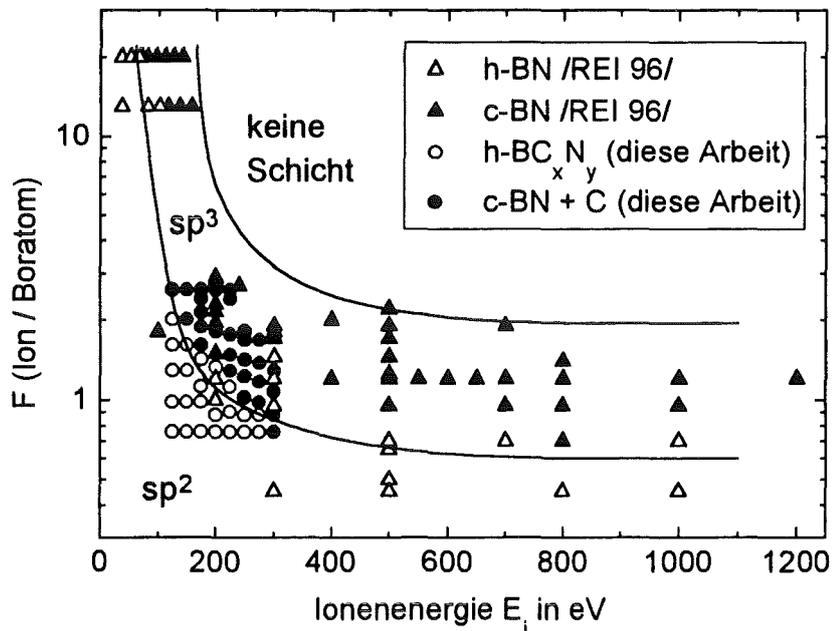


Abb. 5.5: Vergleich auftretender Phasen von BN- und B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie und dem Ion-zu-Boratom-Verhältnis F (nach Daten von /REI 96/ und /ULR 96a/) Schwarze Symbole stehen für einen minimalen c-BN Anteil von 3 %

Abbildung 5.5 läßt erkennen, daß die Phasenfelder für die Deposition hexagonaler (sp^2) und kubischer (sp^3) Phasen durch Kohlenstoff in den Schichten kaum beeinflusst wird. Abweichungen liegen im Bereich der Meßgenauigkeit.

Gefüge

IR-Untersuchungen (Abb. 4.40; Kap. 4.4.3) und HRTEM-Untersuchungen (Abb. 4.15; Kap. 4.2.2) deuten im Falle des Auftretens hexagonaler Phasen darauf hin, daß sich die Basalebenen unter zusätzlichem Ionenbeschuß senkrecht zur Substratoberfläche ausrichten. Ist ein minimales Verhältnis von Ionenenergie und Flußverhältnis gegeben, wächst auf der hexagonalen Lage eine Lage mit BN- sp^3 -Bindungsbereichen und Kohlenstoffbereichen auf. Eine solche Texturierung mit anschließender Ausbildung einer kubischen Phase (Zweilagengstruktur) ist auch für den Fall der Abscheidung reiner Bornitridschichten aus der Literatur bekannt [REI 96]. Ab einem bestimmten Verhältnis von Ionenenergie und Flußverhältnis geht die Richtungsbevorzugung der B-N-B-Bindungen in der hexagonalen Zwischenlage in zunehmendem Maße verloren. Dies deutet auf eine fortschreitende Zerstörung des hexagonalen Kristallgitters hin. Unter der Annahme, daß beim B-C-N-Schichtwachstum wie bei der Abscheidung reiner Bornitridschichten ein Phasenübergang von der hexagonalen zur kubischen Lage durch eine Gitteranpassung mit epitaktischem Aufwachsen erfolgt, könnte die zunehmende Störung des Kristallgitters der hexagonalen Lage ein Grund für den geringeren BN- sp^3 -Bindungsanteil dieser Schichten sein (max. 65 %). Ferner wirkt ein Ionenbeschuß ab einer gewissen Energieschwelle einer Kristallisation entgegen. Auf der anderen Seite ist für die senkrechte Ausrichtung der Basalebenen der hexagonalen Phase und für die Erzeugung der kubischen BN-Phase durch Subplantation ein minimaler Energieeintrag erforderlich. Dies bedeutet, daß für jede Ionenenergie ein optimales Flußverhältnis existieren muß, welches für beide Lagen (a. hexagonale Lage mit senkrechter Ausrichtung der Basalebenen zur Substratoberfläche, b. Lage mit kubischen BN-Kristalliten) unterschiedliche Werte annehmen kann. Hinsichtlich des BN- sp^3 -Bindungsanteils ist eine solche Korrelation nachgewiesen worden (Abb. 4.39, Kap. 4.4.3). Dabei zeigte sich, daß die Abscheidung bei geringen Ionenenergien und entsprechendem Flußverhältnis eine BN- sp^3 -Bildung begünstigt.

In Kapitel 4.4.5 (Abb. 4.45) wurde gezeigt, daß die Peaklage der BN- sp^3 -Reststrahlenbande vornehmlich auf den chemischen Charakter der Umgebung zurückzuführen ist. Eine Korrelation mit den Schichteigenspannungen war nicht erkennbar. Da eine Phasenseparation vorliegt, ist die Ursache für einen Peakshift hauptsächlich in den Phasengrenzen begründet. Deren Einfluß wird mit abnehmender Kristallitgröße der BN- sp^3 -Bereiche immer größer, muß sich also in einer zunehmenden Verschiebung der BN- sp^3 -Peaklage ausdrücken. Gleichzeitig ist zu erwarten, daß der BN- sp^3 -Bindungsanteil sinkt, da das Volumen gestörter Bereiche einen größeren Anteil am Gesamtvolumen erhält. Es dürfen somit keine großen Verschiebungen der BN- sp^3 -Peaklage mit einem großen BN- sp^3 -Bindungsanteil einhergehen.

Im folgenden ist die BN-sp³-Peaklage in Abhängigkeit vom BN-sp³-Bindungsanteil von B-C-N-Schichten (Kohlenstoffanteil ca. 12 At%) dargestellt (Abb. 5.6). Hierbei wurden alle auswertbaren Daten herangezogen.

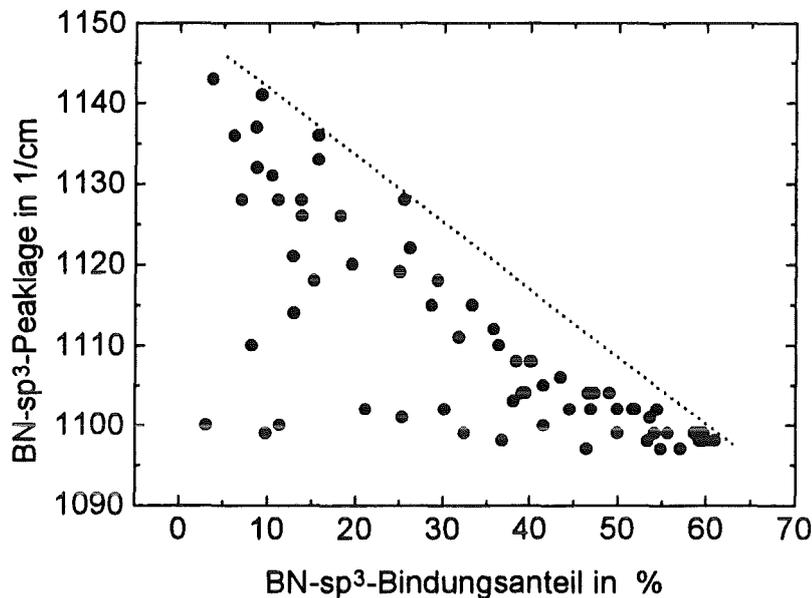


Abb. 5.6: BN-sp³-Peaklage von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit vom BN-sp³-Bindungsanteil ($T_s = 250^\circ\text{C}$, $p_{\text{Ges}} = 0,35 \text{ Pa}$ ($\text{Ar}/\text{N}_2 = 30/70 \text{ Vol}\%$))

Wie aus Abbildung 5.6 hervorgeht, sind niedrige Wellenzahlen der BN-sp³-Peaklage an hohe BN-sp³-Bindungsanteile gebunden. Dagegen findet sich für geringere BN-sp³-Bindungsanteile ein Wellenzahlenbereich von 1098 cm⁻¹ bis 1143 cm⁻¹. Bei Beachtung der obigen Ausführungen ist die BN-sp³-Peaklage ein qualitatives Maß für die Kristallitgröße, wobei eine starke Peakverschiebung auf einen großen Grenzflächenanteil und somit kleine Kristallitgrößen hinweist. Demnach treten große Kristallitgrößen (geringe Peakverschiebung) bevorzugt bei hohen BN-sp³-Bindungsanteilen auf. Hier ist der Anteil des Grenzflächenvolumens am Gesamtvolumen relativ klein. Geringe Kristallitgrößen sind nur für kleine BN-sp³-Bindungsanteile (große Peakverschiebung) zu finden. Entsprechend erhöht ist der Anteil des Grenzflächenvolumens am Gesamtvolumen.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgende qualitative Modellvorstellung von auftretenden Phasen und deren Anordnung für unterschiedliche Ionenenergien entwickeln.

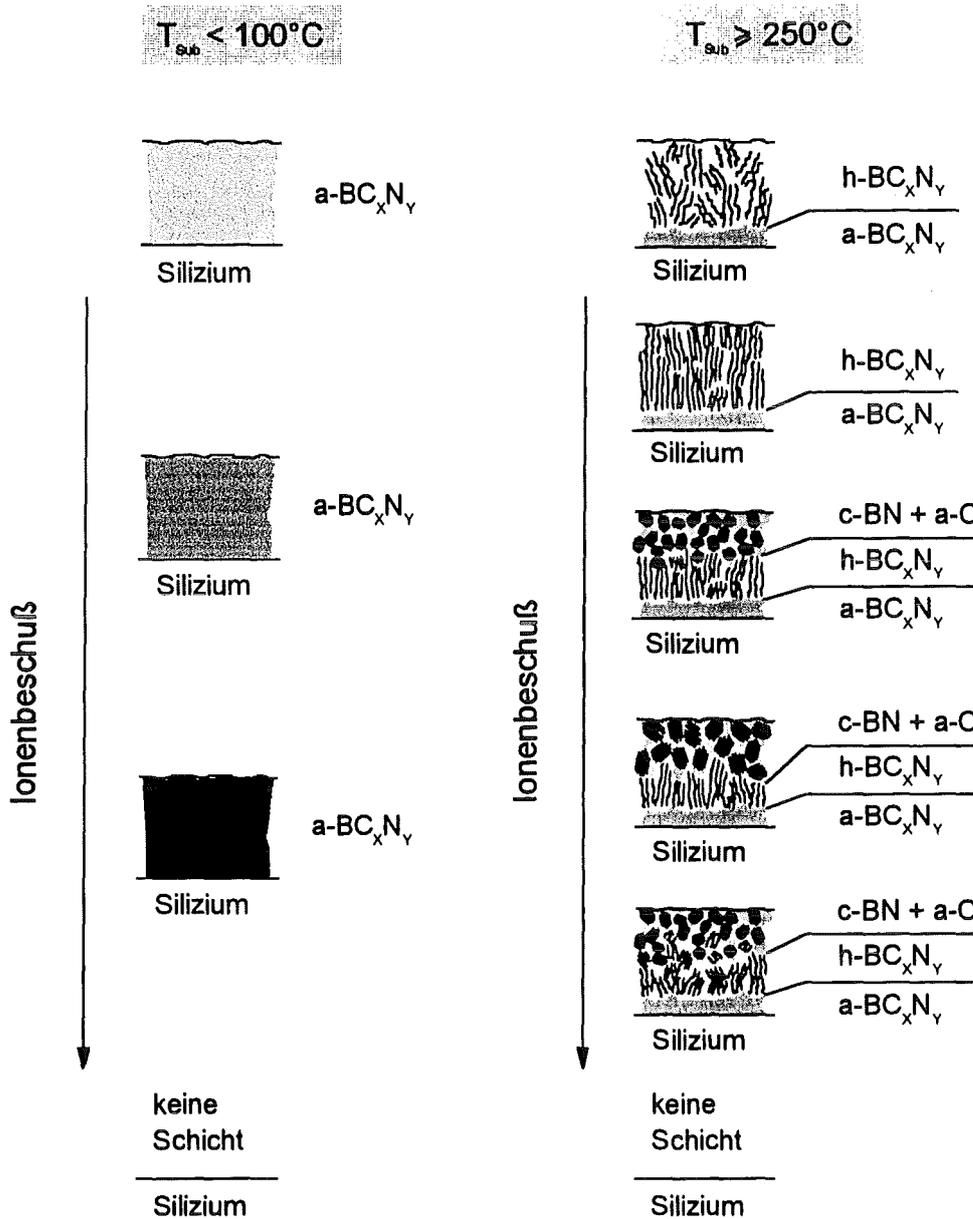


Abb. 5.7: Qualitatives Modell des Schichtgefüges und auftretender Phasen von B-C-N-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Ionenenergie

Bei Substrattemperaturen $T_{\text{sub}} < 100^\circ\text{C}$ bildet sich ohne zusätzlichen Ionenbeschuss eine amorphe B-C-N-Phase ($a\text{-BC}_x\text{N}_y$) aus. Diese wird mit zunehmendem Ionenbeschuss infolge einer Subplantation immer dichter. Substrattemperaturen ab 250°C führen zur Abscheidung einer dünnen amorphen Lage und einer anschließend aufwachsenden, stark gestörten hexagonalen B-C-N-Phase ($h\text{-BC}_x\text{N}_y$), deren Basalebene sich mit zunehmendem Ionenbeschuss senkrecht zur Substratoberfläche ausrichten. Überschreiten die Druckeigenstressungen eine kritische Größe, kann ein epitaktisches Aufwachsen kubischer BN-Kristallite erfolgen. Diese beginnt an energetisch bevorzugten Orten, so daß die hexagonale Phase

allmählich durch kubische BN-Kristallite abgelöst wird, die von amorphen Kohlenstoffgrenzflächen umgeben sind. Ihre Kristallitgröße kann durch Erhöhung des Flußverhältnisses bzw. der Ionenenergie gesteigert werden, wobei hier die stimulierte, ioneninduzierte Diffusion die entscheidende Rolle spielt. Eine weitere Erhöhung der Ionenenergie stört in zunehmendem Maße die Ausbildung der hexagonalen Zwischenschicht. Hierdurch wird ein epitaktisches Aufwachsen von c-BN erschwert. Ferner führt die Bildung von Defekten zu einer erhöhten Keimdichte und damit zu kleineren Kristalliten. Noch höhere Ionenenergien bewirken ein vermehrtes Zerstäuben bereits kondensierter Atome, bis schließlich kein Schichtwachstum mehr stattfindet.

5.4 Schichteigenschaften und Verhalten des Schicht-Substratverbundes

Mit Erhöhung der Ionenenergie bzw. des Flußverhältnisses kann Härte und Elastizität amorpher, bei Substrattemperaturen kleiner 100°C abgeschiedener B-C-N-Schichten deutlich gesteigert werden. Gleichzeitig weisen die Schichten zunehmend Druckeigenspannungen auf, die zu einem vorzeitigen Schichtversagen führen. Insbesondere auf Hartmetall ist eine vorzeitige Delamination der Schicht festzustellen (Abb. 4.23; Kap. 4.2.4). Diese Ergebnisse weisen Parallelen zu magnetron-gesputterten, amorphen Kohlenstoffschichten auf. Hier wird der Härteanstieg mit einer zunehmenden Subplantation erklärt, die zum einen die Bindungsverhältnisse zwischen benachbarten Atomen ändert, zum anderen für die Erzeugung von Druckeigenspannungen verantwortlich ist /ROB 93a/.

Ein für Kohlenstoffschichten entwickeltes Beschichtungskonzept zur Verbesserung der Schichthftung basiert auf einer Anpassung der Schichteigenspannungen durch eine stufenförmige Gradierung des Substratbias während der Schichtabscheidung /STÜ 97/. Dadurch entsteht ein Viellagenverbund. Dieses Konzept konnte erfolgreich auf die Schichtabscheidung von röntgenamorphen B-C-N-Schichten auf Hartmetall übertragen werden. Hier konnte gezeigt werden, daß die plastische Härte durch Ionenbeschuß von 12 GPa auf 26 GPa gesteigert werden konnte, ohne daß ein merklicher Abfall der kritischen Last beim Ritztest beobachtet wurde. Somit können harte, haftfeste Schichten abgeschieden werden, die technisch nutzbar sind. Durch eine Optimierung der Gradierung des Substratbias und der Lagendicken sollte eine weitere Härtesteigerung möglich sein. Ein Vergleich der Eigenspannungen der Viellagenschichten mit theoretisch errechneten Schichteigenspannungen auf der Basis der gemessenen Werte für Einlagenschichten (Abb. 4.18, Kap. 4.2.3) zeigt Abbildung 5.8. Dabei wurde angenommen, daß der Anteil der thermischen Eigenspannungen aufgrund der geringen Substrattemperaturen während der Schichtabscheidung (< 100°C) im Vergleich zu den intrinsischen Eigenspannungen vernachlässigbar klein ist. Die theoretisch zu erwartenden Schichteigenspannungen wurden mit Hilfe von Gleichung 5.2 berechnet.

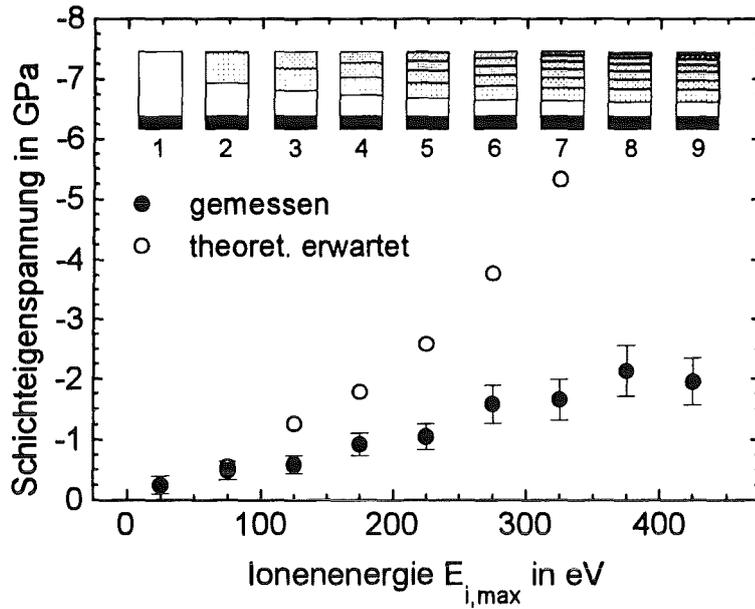


Abb. 5.8: Vergleich gemessener Schichteigenspannungen neun verschiedener B-C-N-Schichten mit unterschiedlicher Lagenzahl von 1 bis 9 (siehe Abb. 4.25; Kap. 4.3.1) mit theoretisch zu erwartenden Schichteigenspannungen

$$\sigma_{\text{Ges}} = (\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2 + \sigma_3 d_3 + \dots) / d_{\text{Ges}} \quad (5.2)$$

mit: σ_{Ges} theoretische Eigenspannung des Viellagenverbundes
 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ gemessene Eigenspannungen einlagiger Schichten
 d_1, d_2, d_3 Einzellagendicke des Viellagenverbundes
 d_{Ges} Gesamtdicke des Viellagenverbundes

Abbildung 5.8 weist eine deutliche Diskrepanz zwischen den gemessenen Eigenspannungen der Viellagenschichten und den theoretisch errechneten Resultaten auf, die ab drei Einzellagen höhere Werte zeigen. Dies kann durch einen nicht konstanten Verlauf der Schichteigenspannungen der Einzellagen über der Schichtdicke verursacht werden, der für viele Materialien im Bereich geringer Schichtdicken (wenige hundert Nanometer) bekannt ist /CHO 69/ /MCK 93/. Das bedeutet, daß ein Anstieg der Druckeigenspannungen mit wachsender Schichtdicke erst allmählich erfolgt. Bewegt sich nun die Schichtdicke der Einzellagen im Bereich des Druckanstiegs und wird dieser durch eine Grenzfläche unterbrochen, muß die mittlere Eigenspannung der Einzellage niedrigere Werte aufweisen als die einer vergleichsweise dicken Einlageschicht. Für diese Annahme spricht auch, daß die plastische Härte der Viellagenschichten weit unter den Werten zurück bleibt, die für Einlageschichten gemessen wurden. Wie aus Abbildung 4.18 (Kap. 4.2.3) ersichtlich ist, steigt diese in etwa proportional zur Druckeigenspannung an.

Ein weiteres Beschichtungskonzept zur Verbesserung der Schichthaftung kristalliner Phasen ($T_s > 250^\circ\text{C}$) auf Silizium beruht auf einer Implantation schichtbildender Teilchen in das Substrat zu Beginn des Beschichtungsvorganges durch einen erhöhten Substratbias (siehe Kap. 4.1.3) und der Abscheidung einer Bor-reichen Zwischenschicht. Hierdurch werden Haftfestigkeiten erreicht, die die Scherfestigkeit des Siliziums übersteigen. Ohne dieses Konzept abgeschiedene Schichten zeigen eine Delamination an der Grenzfläche zum Substrat, wobei sich eine hohe Luftfeuchte während der Lagerung negativ auf die Schichthaftung auswirkt. Cardinale et al. /CAR 94/ untersuchten die Schichthaftung von Bornitridschichten auf Silizium und fanden eine Abhängigkeit der Schichthaftung von der Luftfeuchte bei der Lagerung. Sie vermuten, daß eine Grenzflächenreaktion zwischen Bornitrid und Wasser, welches aus der Atmosphäre in die Schicht eindiffundiert, zur Bildung von Borhydroxid mit mechanisch schlechten Eigenschaften führt, worauf die Schicht aufgrund der hohen Druckeigenstressungen versagt. Eine Verbesserung der Schichthaftung durch das Abscheiden einer Bor-reichen Zwischenschicht ist auch für die Abscheidung von kubischem Bornitrid bekannt /KUL 96/ /HAH 96/ /ULR 96/. Dabei wird vermutet, daß die Ausbildung von Siliziumnitrid an der Grenzfläche als eine die Schichthaftung begrenzende Phase durch den Borüberschuß vermieden wird /REI 96/.

Die tribologischen Untersuchungen an amorphen B-C-N-Viellagenschichten auf Hartmetall, abgeschieden bei Substrattemperaturen kleiner 100°C (Kap. 4.3.2), zeigten für alle Gleitpaarungen ein Einlaufverhalten mit einem sich daran anschließenden nahezu stationären Reibungsverhalten. Dabei wurden Reibungszahlen zwischen 0,3 und 0,47 gemessen, wobei mit zunehmender Lagenzahl die höheren Werte auftraten. Eine mögliche Ursache hierfür ist die leichte Abnahme der Kohlenstoffkonzentration, die nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2 (Abb. 4.12) durch den gesteigerten Ionenbeschuß während der Schichtabscheidung hervorgerufen wird. Die reibungsmindernde Wirkung von Kohlenstoff ist bekannt. Sie wird auf mehrere Mechanismen zurückgeführt. So kann bei Graphit ein Abgleiten der Basalebene stattfinden, wobei hier die Gegenwart von Fremdmolekülen wie Wasser, Kohlenwasserstoffen oder Gasen einer Abgleitung durch Abschwächung der Van-der-Waals⁶ Kräfte zwischen den Basalebene n förderlich ist. Auch können diese auf freie Bindungen des Graphits, die infolge von Verschleißvorgängen entstehen, passivierend wirken /LAN 79/ /LAN 81/ /WÄS 93/. Grill /GRI 93/ untersuchte die guten Reibeigenschaften von diamantartigen Kohlenstoffschichten und führte diese auf eine Graphitisierung bzw. eine geringe Oberflächenenergie des Kohlenstoffs zurück, woraus eine niedrige Adhäsionsneigung resultiert. Derartige Mechanismen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, jedoch spricht die beobachtete Erhöhung der Reibungszahl im Falle einer verminderten relativen Luftfeuchte für eine Ausbildung eines Schmierfilms durch Adsorbate.

Direkte Vergleiche mit Reibungszahlen anderer Autoren sind aufgrund fehlender Daten bzw. anderer Versuchsbedingungen schwierig. Um dennoch eine Einordnung der Ergebnisse vornehmen zu können, sind in Tabelle 5.2 Reibungszahlen verschiedener Schichtmaterialien

gegen Aluminiumoxid einander gegenüber gestellt. Die Versuchsbedingungen entsprachen dabei denen, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Materialpaarung	a-BC _x N _y / Al ₂ O ₃ (diese Arbeit)	a-C / Al ₂ O ₃ /STÜ 97/	c-BN / Al ₂ O ₃ /Kra 97/
Reibungszahl	0,3 - 0,47	0,1 - 0,2	0,4 - 0,65

Tab. 5.2: Vergleich von Reibungszahlen verschiedener Schichtmaterialien gegen Aluminiumoxid

Gegenüber reinen, durch Magnetron-Sputtern hergestellten Kohlenstoffschichten von Stüber /STÜ 97/ weisen die amorphen B-C-N-Schichten deutlich höhere Reibungszahlen auf (Tab. 5.2). Sie liegen jedoch i.a. niedriger als für reine Bornitridschichten (c-BN) /KRA 97/. Demnach bestätigt sich hier das Bild von der Schlüsselrolle des Kohlenstoffs als reibungsmindernde Komponente.

6. Ausblick

Bisherige experimentelle Arbeiten auf dem Gebiet der Schichtabscheidung von B-C-N-Materialien mittels HF-Magnetronspütern in Kombination mit Ionenplattieren zeigen, daß es möglich ist, amorphe B-C-N-Schichten mit einer hohen Härte und guten Reibeigenschaften abzuscheiden. Bei Substrattemperaturen oberhalb von 250°C gelingt die Synthese einer kristallinen, hexagonale B-C-N-Mischkristallphase. Hierbei wird aufgrund des großen (002)-Netzebenenabstandes vermutet, daß sich diese Phase in idealer Weise als Festschmierstoff eignet. Zukünftige Entwicklungen könnten zum Ziel haben, beide Schichtmaterialien in der Weise zu kombinieren, daß ein Mehrlagenverbund, basierend auf einer harten, mechanisch stabilen Schicht und einer Schmierstoffschicht, entsteht. Derartige Schichten wären potentielle Verschleißschutzschichten von Werkzeugen für eine trockene oder mit Minimalmengen geschmierte Zerspanung. Weiterhin ist die Abscheidung von Kompositschichten, bestehend aus kubischem Bornitrid und amorphem Kohlenstoff, möglich. Hier ist zu klären, wie sich derartige Schichten unter tribologischer Beanspruchung verhalten und inwieweit sich dieses Verhalten durch Anordnung und Menge des Kohlenstoffes innerhalb des Gefüges beeinflussen läßt.

Eine Gemeinsamkeit bei der Synthese harter Phasen im System B-C-N ($a\text{-BC}_x\text{N}_y$; $c\text{-BN} + a\text{-C}$) ist die Notwendigkeit eines intensiven Ionenbeschusses während der Schichtabscheidung. Dieser bedingt wiederum hohe Druckeigenspannungen, die oftmals zu einem vorzeitigen Schichtversagen führen. Eine gute Schichthftung ist jedoch die Voraussetzung für einen technischen Einsatz und eine umfassende Charakterisierung der Schichteigenschaften, die bisher nur in beschränktem Maße erfolgen konnte. Daher gilt es, bestehende Konzepte zur Verbesserung der Schichthftung durch Parametergradationen, Viellagen- und Zwischenschichten weiterzuentwickeln bzw. neue Methoden zu finden, die Druckeigenspannungen auf ein Minimum zu reduzieren. Denkbar wäre z.B. eine Wärmebehandlung während oder nach der Schichtabscheidung. Ein weiterer Weg zur Reduzierung von Druckeigenspannungen und der Schichtsprödigkeit könnte in der Zugabe einer metallischen Komponente liegen. Dies wäre durch direkte Zulegierung dieser Komponente oder durch Einbau metallischer Hartstoff-zwischenschichten in einem Viellagenverbund möglich. In diesem Zusammenhang wäre es von Wichtigkeit, Methoden und Materialien zu finden, die ein epitaktisches Aufwachsen der kubischen Bornitridphase erlauben. So würde zum einen eine gute Haftung erzielt, zum anderen könnte dadurch die ansonsten beobachtete weiche hexagonale Zwischenschicht vermieden werden. Um solche Entwicklungen gezielt angehen zu können, ist ein Verständnis wesentlicher Mechanismen bei der Schichtabscheidung und der Phasenbildung von großer Wichtigkeit. Hier sollten sowohl theoretische als auch weitere experimentelle Arbeiten im System B-C-N erfolgen, die insbesondere eine thermodynamische und kinetische Betrachtung von Keimbildung und Keimwachstum zum Ziel haben. Ein weiterer wichtiger Punkt für zukünftige Entwicklungen auf dem Gebiet der Schichtabscheidung von B-C-N-Materialien

muß ferner die Weiterentwicklung und Standardisierung von quantitativen Elementanalysen sein. Nur so können eine Untersuchung von Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Zusammensetzung und eine Optimierung des B:C:N-Verhältnisses für den jeweiligen Anwendungsfall erfolgen.

Vor dem Hintergrund einer Schichtentwicklung für den industriellen Einsatz sind folgende Punkte zu bedenken. Durch den notwendigen, intensiven Ionenbeschuß während der Schichtabscheidung ist eine Beschichtung von dreidimensionalen Bauteilen schwer realisierbar. An Ecken und Kanten bilden sich durch den notwendigen Substratbias Spannungsüberhöhungen aus, die wiederum die Abscheidebedingungen ändern. Da die Prozeßfenster für die Abscheidung von kubischen Phasen im System B-C-N verglichen mit metallischen Hartstoffen extrem klein sind, kann es dadurch zu lateralen Inhomogenitäten kommen, die im ungünstigsten Fall aus dem Prozeßfenster hinausführen. Ein kleines Prozeßfenster bedingt weiterhin hohe Anforderungen an Prozeßführung und Anlagenkomponenten. Ferner erfordern die i.a. nicht oder schlecht leitenden Ausgangs- und Schichtmaterialien eine HF-Spannungsversorgung für den Betrieb der Sputterkathoden und für die Ausbildung des Substratbias. Hier ist die Realisierung von Beschichtungsanlagen in industriell interessanten Dimensionen technisch sehr anspruchsvoll und mit hohen Kosten verbunden.

7. Literaturverzeichnis

- /AIS 71/ Aisenberg, S.; Chabot, R.
"Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon"
J. Appl. Phys. 42 (7), (1971) 2953 - 2958
- /AND 89/ Andoh, Y.; Ogata, K.; Yamaki, H.; Sakai, S.
"Crystalline orientation control by the IVD method"
Nucl. Instr. Met. Phys. Res. B39 (1989) 158 - 161
- /ANG 86/ Angus, J.C.
"Empirical Categorization and Naming of "Diamondlike" Carbon Films"
Thin Solid Films 142 (1986) 145 - 151
- /ANG 93/ Angus, J.C.; Li, Z.; Sunkara, M.; Lee, C.; Lambrecht, W.R.; Segall, B.
"Diamond Nucleation"
In: Proceedings of the 3rd International Symposium on Diamond Materials
Hrsg.: Dismukes, J.P.
Symp. Proc. Vol. 93-17 (1993) 128 - 137
- /ATZ 89/ Atzor, M.
"Aspekte des Magnetronspüterns zur Herstellung verschleiß- und
korrosionsbeständiger Schichten auf Chrombasis"
Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 156, Düsseldorf: VDI-Verlag 1989
- /BAC 90/ Bachmann, P.K.
"Diamond Deposition"
Adv. Mater. 2 (4), (1990) 195 - 199
- /BAC 92/ Bachmann, P. K.; Linz, U.
"Diamant aus heißen Gasen"
Spektrum der Wissenschaft, Sept. 1992, 30 - 41
- /BAD 81/ Badzian, A.
"Cubic Boron Nitride - Diamond Mixed Crystals"
Mat. Res. Bull. 16 (1981) 1385 - 1393
- /BAD 90/ Badzian, A.; Badzian, T.; Piliore, L.
"Superhard Materials and Superhard Coatings"
Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 9 (1990) 92 - 95
- /BAD 97/ Badzian, A.; Badzian, T.
"Recent Developments in Hard Materials"
Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 15 (1997) 3 - 12
- /BAL 92/ Ballal, A.K.; Salamanca-Riba, L.; Doll, G.; Taylor, C.A.; Clarke, R.
"Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic BN films on Si (001) substrates"
J. Mater. Res. 7 (7), (1992) 1618 - 1620

- /BAR 88/ Bargel, H.-J.; Schulze, G.
"Werkstoffkunde"
VDI-Verlag Düsseldorf, 5. Aufl., 1988
- /BAR 96/ Bartl, A.; Bohr, S.; Haubner, R.; Lux, B.
"A Comparison of Low-Pressure CVD Synthesis of Diamond and c-BN"
Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 14 (1996) 145 - 157
- /BEW 93/ Bewilogua, K.; Buth, J.; Hübsch, H.; Grischke, M.
"Preparation of c-BN containing films by reactive r.f. sputtering"
Diam. Rel. Mat. 2 (199) 1206 - 1210
- /BIL 92/ Bill, J.; Riedel, R.; Passing, G.
"Amin-Borane als Precursoren für Borcarbidnitrid"
Z. anorg. Chem. 610 (1992) 83 - 90
- /BRI 93/ Britun, V.F.; Kurdyumov, A.V.; Petrusha, I.A.
"Structural features of boron nitride dense phase formation from rhomboedra
modification under high static pressure"
J. Mat. Sci. 28, (1993) 6575 - 6581
- /BOU 94/ Bouchier, D.; Sene, G.; Djouadi, M.A.; Möller, P.
"Effect of noble gas ions on the synthesis of c-BN by ion beam assisted
deposition"
Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 89 (1994) 369 - 372
- /BUN 63/ Bundy, F.P.; Wentorf, R.H.
"Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms"
J. Chem. Phys. 38, (1963) 1144 - 1149
- /BUN 82/ Bunshah, R.F.
Deposition Technologies for Films and Coatings
Noyes Publ., Park Ridge 1982
- /BUN 95/ Bundy, F.P.
"The Pressure-Temperature Phase and Reaction Diagram for Carbon"
In: Mechanical Behavior of Diamond and Other Forms of Carbon
Hrsg.: Drory, M.D.; Bogy, D.B.; Donley, M.S.; Field, J.E.
Materials Research Society, Pittsburgh, Symp. Proc. Vol. 383 (1995) 3 - 20
- /CAP 75/ Cap, F.
"Einführung in die Plasmaphysik: I. Theoretische Grundlagen"
Vieweg Verlag, Braunschweig 1975
- /CAR 94/ Cardinale, G.F.; Mirkarimi, P.B.; McCarty, K.F.; Klaus, E.J.; Medlin, D.L.;
Clift, W.M.; Howitt, D.G.
"Effects of ambient conditions on the adhesion of cubic boron nitride films on
silicon substrates"
Thin Solid Films 253 (1994) 130 - 135

- /CHA 80/ Chapman, B.
"Glow discharge processes"
Wiley New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1980
- /CHO 69/ Chopra, K.L.
"Thin Film Phenomena"
McGraw-Hill Book Company, New York, 1969
- /CLA 84/ Clarke, R.; Uher, C.
"High pressure properties of graphite and its intercalation compounds"
Advances in Physics, Vol. 33, No. 5, (1984) 469 - 566
- /COH 85/ Cohen, M.L.
"Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids"
Phys. Rev. B 32(12), (1985) 7988 - 7991
- /COR 75/ Corrigan, F.R.; Bundy, F.P.
"Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressures and temperatures"
J. Chem. Phys. 63 (1975) 3812 - 3820
- /CUO 79/ Cuomo, J.J.; Leary, P.A.; Yu, D.; Reuter, W.; Frisch, M.
"Reactive sputtering of carbon and carbide targets in nitrogen"
J. Vac. Sci. Technol. 16(2), (1979) 299 - 302
- /DAV 90/ Davanloo, F.; Juengerman, E.M.; Jander, D.R.; Lee, T.J.; Collins, C.B.
"Laser plasma diamond"
J. Mater. Res. 5 (11), (1990) 2398 - 2404
- /DAV 92/ Davanloo, F.; Lee, T.J.; Jander, D.R.; Park, H.; You, J.H.; Collins, C.B.
"Adhesion and mechanical properties of amorphous diamond films prepared by a laser plasma discharge source"
J. Appl. Phys. 71 (3), (1992) 1446 - 1453
- /DAV 93/ Davis, C.A.
"A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardement"
Thin Solid Films, 226 (1993) 30 - 34
- /DEM 95/ Demazeau, G.
"High pressure diamond and cubic boron nitride synthesis"
Diam. Rel. Mat. 4 (1995) 284 - 287
- /DEV 81/ DeVries, R.C.
"Synthesis and Properties of Diamond and Cubic Boron Nitride"
General Electric Company, Technical Information Series No. 81CRD110, (1981)

- /DEV 95/ DeVries, R.C.
"C₃N₄ or bust"
Diam. Rel. Mat. 4 (1995) 1093 - 1094
- /DOL 91/ Doll, G.L.; Sell, J.A.
"Growth and characterization of epitaxial cubic boron nitride films on silicon"
Phys. Rev. B 43 (8), (1991) 6816 - 6819
- /DOL 94/ Doll, G.L.
General Motors Corporation, US Patent Nr.: 5,330,611, Jul. 19, 1994
- /DUD 86/ Dudek, H.J.
"Auger-Elektronen-Mikroanalyse - Grundlagen und Anwendungen"
In: Angewandte Oberflächenanalyse
Hrsg.: Dudek, H.J.
Springer Verlag, Berlin 1986
- /DUB 86/ Dubovik, T.V.; Andreeva, T.V.
"High Temperature Boron Carbonitride Based Ceramics"
J. Less-Comm. Met. 117 (1986) 265 - 269
- /DWO 94/ Dworschak, W.; Jung, K.; Ehrhardt, H.
"Growth of cubic boron nitride coatings in a magnetic field enhanced r.f. glow discharge"
Diam. Rel. Mat. 3 (1994) 337 - 340
- /DWO 94a/ Dworschak, W.
"Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus von kubischen Bornitrid-Schichten"
Dissertation, Universität Kaiserslautern 1994
- /DWO 95/ Dworschak, W.; Jung, K.; Ehrhardt, H.
"Growth mechanism of cubic boron nitride in a r.f. glow discharge"
Thin Solid Films 254 (1995) 65 - 74
- /FIS 91/ Fischerscope H100 Benutzerhandbuch
"Härtebestimmung unter Prüfkraft"
Helmut Fischer GmbH+Co, Sindelfingen, 1991
- /FRE 94/ Frenklach, M.
"Chemical Reaction Mechanisms of Diamond Growth"
In: Diamond, SiC and Nitride Wide Bandgap Semiconductors
Hrsg.: Carter, C.H.; Goldenblatt, G.; Nakamura, S.; Nemanich, R.J.
Materials Research Society, Pittsburgh,
Symp. Proc. Vol. 339 (1994) 255 - 266
- /FRE 95/ Frey, H.
"Vakuumbeschichtung 1: Plasmaphysik-Plasmadiagnostik-Analytik"
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1995

- /FRI 94/ Friedmann, T.A.; Mirkarimi, P.B.; Medlin, D.L.; McCarty, K.F.; Klaus, E.J.; Boehme, D.R.; Johnsen, H.A.; Mills, M.J.; Ottesen, D.K.; Barbour, J.C.
"Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic boron nitride films"
J. Appl. Phys. 76 (5), 1 September 1994, 3088 - 3101
- /GIL 91/ Gilmore, C.M.; Sprague, J.A.
"Molecular-dynamics simulation of the energetic deposition of Ag thin films"
Phys. Rev. B 44 (1991) 8950 - 8957
- /GLA 70/ Glang, R.
"Vacuum Evaporation"
In: Handbook of Thin Film Technology
Hrsg.: Maissel, L.; Glang, R.
McGraw Hill, New York 1970
- /GME 68/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Kohlenstoff; Das Element: Isotope, Atom, Molekeln, Einstoffsystem, Dampf,
Diamant
Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 8. Aufl., Teil B, Lieferung 1, 1968
- /GME 68a/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Kohlenstoff; Das Element: Graphit
Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 8. Aufl., Teil B, Lieferung 2, 1968
- /GRI 93/ Grill, A.
"Review of the tribology of diamond-like carbon"
Wear, 168 (1993) 143 - 153
- /GRI 94/ Grill, A.; Meyerson, B.S.
"Development and Status of Diamondlike Carbon"
In: Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology
Hrsg.: Spear, K.E.; Dismukes, J.P.
John Wiley & Sons, New York, 1994, 91 - 141
- /GUT 49/ Guthry, R.K.
"The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields"
McGraw-Hill, New York, 1949
- /HAE 87/ Haefer, R.
"Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie"
Teil 1, Beschichtungen von Oberflächen
Springer-Verlag Berlin 1987
- /HAH 96/ Hahn, J.; Friedrich, M.; Pintaske, R.; Zahn, D.R.T.; Richter, F.
"DC- und RF-Magnetron-Sputtering dünner c-BN-Schichten"
Vortrag, DPG Frühjahrstagung Regensburg 1996

- /HAK 95/ Hakovirta, M.; Salo, J.; Anttila, A.; Lappalainen, R.
"Graphite particles in the diamond-like a-C films prepared with the pulsed arc-discharge method"
Diam. Rel. Mat. 4 (1995) 1335 - 1339
- /HEG 96/ Heggie, M.I.; Jungnickel, G.; Latham, C.D.
"The theory of CVD diamond growth"
Diam. Rel. Mat. 5 (1996) 236 - 241
- /HEI 88/ Heimann, R.B.; Kleimann, J.
"Shock-Induced Growth of Superhard Materials"
In: Crystals - Growth, Properties, and Applications 11, 1 - 73
Hrsg.: Heimann, R.B.; Kleimann, J.; Schwabe, D.; Weber, H.-J.
Springer-Verlag Berlin, 1988
- /HEI 90/ Heinrich, H.; Möhwald, K.
"Grundlagen zum PVD-Verfahren"
Metall, 44 (1990) Heft 3, 279 - 283
- /HER 91/ Herbots, N.; Vancauwenberghe, O.; Hellman, O.C.; Joo, Y.C.
"Atomic collisions, elastic recombination, and thermal diffusion during thin-film growth from low-energy ion beams"
Nucl. Instr. Met. Phys. Res. B59/60 (1991) 326 - 331
- /HIL 92/ Hilz, G.
"Zum Einfluß innerer Grenzflächen auf Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger Hartstoffschichten"
Dissertation, Universität Karlsruhe 1992
- /HOF 92/ Hoffmann, A.; Praver, S.; Kalish, R.
"Secondary electron emission spectroscopy and total electron yield measurements for the assessment of near-surface damage in diamond"
Diam. Rel. Mat. 1 (1992) 440 - 444
- /HOF 93/ Hofsäss, H.; Binder, H.; Klumpp, T.; Recknagel, E.
"Doping and growth of diamond-like carbon films by ion beam deposition"
Diam. Rel. Mat. 3 (1993) 137 - 142
- /HOF 95/ Hofsäss, H.; Ronning, C.; Griesmeier, U.; Gross, M.; Reinke, S.; Kuhr, M.; Zweck, J.; Fischer, R.
"Characterisation of cubic boron nitride films grown by mass separated ion beam deposition"
Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 106 (1995) 153 - 158
- /HOL 82/ Holleck, H.
"Die Bedeutung von Phasengleichgewichten bei der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe"
Chemiker-Zeitung, 106, Nr. 5 (1982) 213 - 224

- /HOL 98/ Holleck, H.
Persönliche Mitteilung
- /HUC 94/ Huck, H.; Jech, A.; Halac, E.B.; Nicolai, J.; de Benyacar, M.A.R.
"Mass-separated ion beam deposition of diamond-like thin films"
Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 84 (1994) 62 - 66
- /ICH 90/ Ichinose, Y.; Saitoh, H.; Hirotsu, Y.
"Synthesis of cubic BN from the gas phase by a new plasma chemical vapour deposition method using r.f. waves and a tungsten filament"
Surf. Coat. Technol., 43/44 (1990) 116 - 127
- /ICH 94/ Ichiki, T.; Momose, T.; Yoshida, T.
"Effects of the substrate bias on the formation of cubic boron nitride by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition"
J. Appl. Phys. 75 (3), (1994) 1330 - 1334
- /ICH 94a/ Ichiki, T.; Yoshida, T.
"Preparation of cubic boron nitride films by low pressure inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition"
Appl. Phys. Lett. 64 (7), (1994) 851 - 853
- /IKE 90/ Ikeda, T.; Kawate, Y.; Hirai, Y.
"Formation of cubic boron nitride films by arc-like plasma-enhanced ion plating method"
J. Vac. Sci. Technol. A 8 (4), (1990) 3168 - 3174
- /INA 87/ Inagawa, K.; Watanabe, K.; Ohson, H.; Saitoh, K.; Itoh, A.
"Preparation of cubic boron nitride film by activated reactive evaporation with a gas activation nozzle"
J. Vac. Sci. Technol. A 5 (4), (1987) 2696 - 2700
- /JAC 66/ Jaccodine, R.J.; Schlegel, W.A.
"Measurement of Strains at Si-SiO₂ Interface"
J. Appl. Phys. 37 (6); (1966) 2429 - 2434
- /JAN 92/ Janzen, G.
Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik
Hüthig, Heidelberg 1992
- /JEH 87/ Jehn, H.
"Keimbildung und Wachstum dünner Schichten"
In: Hartstoffsichten zur Verschleißminderung
Hrsg.: H. Fischmeister; H. Jehn
DGM Informationsgesellschaft Verlag 1987, 45 - 70

- /JIA 92/ Jiang, X.; Six, R.; Klages, C.P.; Zachai, R.; Hartweg, M.; Füsler, H.J.
"The effect of substrate bias voltage on the nucleation of diamond crystals in a microwave plasmaassisted chemical vapor deposition process"
Diam. Rel. Mat. 2 (1992) 407 - 412
- /KAN 87/ Kaner, R.B.; Kouvetakis, J.; Warble, C.E.; Sattler, M.L.; Bartlett, N.
"Boron-Carbon-Nitrogen Materials of Graphite-like Structure"
Mat. Res. Bull. Vol. 22, (1987) 399 - 404
- /KAS 96/ Kasper, B.
"Phasengleichgewichte im System B-C-N-Si"
Dissertation, Universität Stuttgart 1996
- /KAU 92/ Kaukonen, H.-P.; Nieminen, R.M.
"Molecular-Dynamics Simulation of the Growth of Diamondlike Films by Energetic Carbon-Atom Beams"
Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 620 - 623
- /KES 92/ Kester, D.; Messier, R.
"Phase control of cubic boron nitride thin films"
J. Appl. Phys. 72 (2), (1992) 504 - 513
- /KES 93/ Kester, D.J.; Ailey, K.S.; Davis, R.F.
"Phase evolution in boron nitride thin films"
J. Mater. Res. Vol. 8, No. 6, (1993) 1213 - 1216
- /KES 94/ Kester, D.J.; Ailey, K.S.; Lichtenwalner, D.J.; Davis, R.F.
"Growth and characterization of cubic boron nitride thin films"
J. Vac. Sci. Technol. A 12(6), (1994) 3074 - 3081
- /KID 94/ Kidner, S.; Taylor, C.A.; Clarke, R.
"Low energy kinetic threshold in the growth of cubic boron nitride films"
Appl. Phys. Lett. 64 (14), (1994) 1859 - 1861
- /KIE 95/ Kienel, G.; Oechsner, H.
"Ionenzerstäubung von Festkörpern"
In: Vakuumbeschichtung 2, Verfahren und Anlagen
Hrsg.: Kienel, G.; Röll, K.
VDI-Verlag 1995
- /KIM 97/ Kimm, F.
"Untersuchung der Konstitution, sowie der mechanischen und optischen Eigenschaften magnetrongesputterter BCN-Filme"
Dissertation, Universität Karlsruhe 1997
- /KLE 70/ Einführung in die Kristallographie
Hrsg.: Kleber, W.
VEB Verlag Technik Berlin, 1970

- /KOL 86/ Kolupayeva, Z.I.; Fuks, M.Y.; Gladkikh, L.I.; Arinkin, A.V.; Malikhin, S.V.
"Thermal expansion and characteristic temperature of dense modifications of boron nitride"
J. Less-Comm. Met. 117 (1986) 259 - 263
- /KOU 89/ Kouvetakis, J.; Sasaki, T.; Shen, C.; Hagiwara, R.; Lerner, M.; Krishnan, K.M.; Bartlett, N.
"Novel aspects of graphite intercalation by fluorine and fluorides and new B/C, C/N and B/C/N materials based on the graphite network"
Synthetic Metals 34 (1989) 1 - 7
- /KRA 97/ Kratzsch, A.
unveröffentlichte Ergebnisse, 1997
- /KRI 51/ Krischner, H.
"Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse"
Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg, 1980, 2. Auflage
- /KUL 96/ Kulisch, W.
"Ionengestützte Abscheidung kubischer Bornitrid-Filme: Stand der Technik, Modellbildung, Probleme"
Hauptvortrag, DPG Frühjahrstagung Regensburg 1996
- /LAM 93/ Lambrecht, W.R.L.; Segall, B.
"Anomalous band-gap behavior and phase stability of c-BN-diamond alloys"
Phys. Rev. B 47 (1993) 9289 - 9296
- /LAN 79/ Lancaster, J.K.
"The wear of carbons and graphites"
In: Treatise on Materials Science and Technology Vol. 13
Hrsg.: Scott, D.
Academic Press, New York (1979) 141 - 174
- /LAN 81/ Lancaster, J.K.; Pritchard, J.R.
"The influence of environment and pressure on the transition to dusting wear of graphite"
Journal of Physics D, 14 (1981) 747 - 762
- /LAN 82/ Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Band 17 Halbleiter, Teilband a: Physik der Elemente der IV. Gruppe und der III-V Verbindungen
Hrsg.: Mandelung, O.; Schulz, M.; Weiss, H.
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1982
- /LAN 85/ Lange, D.
"Verschleißfeste Werkstoffe auf Borcarbidbasis"
Dissertation, Universität Karlsruhe 1985 (KFK-Bericht 4009)

- /LEW 78/ Lewis, B.; Anderson, J.C.
"Nucleation and Growth of Thin Films"
Academic Press, New York 1978
- /LIF 90/ Lifshitz, Y.; Kasi, S.R.; Rabalais, J.W.
"Subplantation model for film growth from hyperthermal species"
Phys. Rev. B 41 (1990) 10468 - 10480
- /LIF 94/ Lifshitz, Y.; Lempert, G.D.; Rotter, S.; Avigal, I.; Uzan-Saguy, C.; Kalish, R.;
Kulik, J.; Marton, D.; Rabalais, J.W.
"The effect of ion energy on the diamond-like/graphitic (sp³/sp²) nature of
carbon films deposited by ion beams"
Diam. Rel. Mat. 3 (1994) 542 - 546
- /LIS 74/ List, H.
"Binäre Bor-Stickstoff-Verbindungen"
In: Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie;
Band 13, Teil 1, Springer-Verlag (1974) 1 - 86
- /LIU 89/ Liu, A.Y.; Wentzcovitch, R.M.; Cohen, M.L.
"Atomic arrangement and electronic structure of BC₂N"
Phys. Rev. B 39, (1989) 1760 - 1765
- /LIU 89a/ Liu, A.Y.; Cohen, M.L.
"Prediction of New Low Compressibility Solids"
Science, Vol. 245, (1989) 841 - 842
- /LIU 90/ Liu, A.Y.; Cohen, M.L.
"Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials:
β-Si₃N₄ and hypothetical β-C₃N₄"
Phys. Rev. B 41 (15), (1990) 10727 - 10734
- /LIU 95/ Liu, H.; Dandy, D.S.
"Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent
developments"
Diam. Rel. Mat. 4 (1995) 1173 - 1188
- /LOE 96/ Loeffler, J.; Steinbach, F.; Bill, J.; Mayer, J.; Aldinger, F.
"Formation of Nanocrystals in BCN Thin Films Deposited by Radio-Frequency
PACVD"
Z. Metallkd. 87, Heft 3, (1996) 170 - 174
- /LOE 97/ Loeffler, J.; Konyashin, I.; Bill, J.; Uhling, H.; Aldinger, F.
"PACVD nano-crystalline B-C-N thin films obtained by use of an organoboron
precursor"
Diam. Rel. Mat. 6 (1997) 608 - 611

- /LUX 89/ Lux, B.; Haubner, R.
"Low Pressure Synthesis of Superhard Coatings"
Int. J. Refract. Metals & Hard Materials, 8 (3), (1989) 158 - 174
- /LUX 91/ Lux, B.; Haubner, R.
"Nucleation and Growth of Low-Pressure Diamond"
In: Diamond and Diamond-like Films and Coatings
Hrsg.: Clausing, R.E.; Horton, L.L.; Angus, J.C.; Koidl, P.
Plenum Press, New York, 1991, 579 - 609
- /LÜT 95/ Lüthje, H.; Bewilogua, K.; Daaud, S.; Johansson, M.; Hultman, L.
"Preparation of cubic boron nitride films by use of electrically conductive boron carbide targets"
Thin Solid Films 257 (1993) 970 - 976
- /MAI 70/ Maissel, L.; Glang, R.
Handbook of thin film technology
McGraw-Hill, New York 1970
- /MAR 94/ Marton, D.; Boyd, K.J.; Al-Bayati, A.H.; Todorov, S.S.; Rabalais, J.W.
"Carbon Nitride Deposited Using Energetic Species: A Two-Phase System"
Phys. Rev. Lett. 73 (1), (1994) 118 - 121
- /MAY 90/ Maya, L.; Harris, L.A.
"Pyrolytic Deposition of Carbon Films Containing Nitrogen and/or Boron"
J. Am. Ceram. Soc. 73 (7), (1990) 1912 - 1916
- /MCK 93/ McKenzie, D. R.; McFall, W.D.; Sainty, W.G.; Davis, C.A.; Collins, R.E.
"Compressive stress induced formation of cubic boron nitride"
Diam. Rel. Mat. 2 (1995) 970 - 976
- /MED 94/ Medlin, D.L.; Friedmann, T.A.; Mirkarimi, P.B.; Rez, P.; Mills, M.J.;
McCarty, K.F.
"Microstructure of cubic boron nitride thin films grown by ion-assisted pulsed laser deposition"
J. Appl. Phys. 76 (1), (1994) 295 - 303
- /MEL 91/ Meller, A.
"The System Boron-Nitrogen"
In: Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry; Boron Compounds
Hrsg.: Faust, J.; Niedenzu, K.
4th Supplement Vol. 3a, Springer-Verlag (1991)
- /MES 84/ Messier, R.; Giri, A.P.; Roy, R.A.
"Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure"
J. Vac. Sci. Technol. A2 (2), (1984) 500 - 503

- /MEV 93/ Manuskript für die Europäische Vornorm DIN V ENV 1071 Teil 2
"Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren"
In: DIN-Fachbericht 39, Charakterisierung dünner Schichten, 1. Aufl. 1993
- /MEV 93a/ Manuskript für die Europäische Vornorm DIN V ENV 1071 Teil 3
"Bestimmung der Haftung mit dem Ritztest"
In: DIN-Fachbericht 39, Charakterisierung dünner Schichten, 1. Aufl. 1993
- /MEY 77/ Meyer, K.
"Physikalisch - chemische Kristallographie"
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977
- /MIE 90/ Mieno, M.; Yoshida, T.
"Preparation of Cubic Boron Nitride Films by RF Sputtering"
Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L1175 - L1177
- /MIR 94/ Mirkarimi, P.B.; McCarty, K.F.; Medlin, D.L.; Wolfer, W.G.; Friedmann, T.A.
"On the role of ions in the formation of cubic boron nitride films by ion-assisted deposition"
J. Mater. Res. Vol. 9, No. 11, (1994) 2925 - 2938
- /MOL 89/ Moll, E.; Buhl, R.; Pulker, H.K.; Bergmann, E.
"Activated reactive ion plating (ARIP)"
Surf. Coat. Technol. 39/40 (1989) 475 - 486
- /MÖL 91/ Möller, W.
"Modellierung von Ionenprozessen in der aufwachsenden Schicht"
Dt. Tagung Plasmatechnologie, 4.-5.4.1991, Dresden, 1 - 7
- /MON 84/ Montasser, K.; Hattori, S.
"Transparent B-C-N-H thin films formed by plasma chemical vapour deposition"
Thin Solid Films, 117 (1984) 311 - 317
- /MON 90/ Montasser, K.; Morita, S.; Hattori, S.
"A promising boron-carbon-nitrogen thin film"
Mater. Sci. Forum 54/55, (1990) 295 - 312
- /MOO 89/ Moore, A.W.; Strong, S.L.; Doll, G.L.; Dresselhaus, M.S.; Spain, I.L.;
Bowers, C.W.; Issi, J.P.; Piraux, L.
"Properties and characterization of codeposited boron nitride and carbon materials"
J. Appl. Phys. 65 (12), (1989) 5109 - 5118
- /MOV 69/ Movchan, B.A.; Demchishin, A.V.
"Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of
Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide"
Fiz. Metal. Metalloved 28 (1969) 653 - 660

- /MÜL 87/ Müller, K.-H.
"Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study"
Phys. Rev. B 35 (1987) 7906 - 7913
- /MUR 93/ Murakawa, M.; Watanabe, S.; Miyake, S.
"Optical properties of cubic boron nitride films made by a reactive ion plating method"
Thin Solid Films, 226 (1993) 82 - 86
- /NIS 97/ NIST Standard Reference Database 20
U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, 1997
- /NIU 93/ Niu, C.; Lu, Y.Z.; Lieber, C.M.
"Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride"
Science, Vol. 261, (1993) 334 - 337
- /NOZ 96/ Nozaki, H.; Itoh, S.
"Structural Stability of BC₂N"
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 57, No. 1 (1996), 41 - 49
- /OEC 70/ Oechsner, H.
"Energieverteilungen bei der Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuß"
Z. Physik 238 (1970) 433 - 451
- /OKA 90/ Okamoto, M.; Utsumi, Y.; Osaka, Y.
"Formation of Cubic Boron Nitride Films on Diamond by Plasma CVD Technique"
Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L1004 - L1006
- /PAU 60/ Pauling, L.
The Nature of the Chemical Bond
Cornell University Press, Ithaca, New York 1960, 64 - 107
- /PEH 93/ Pehrsson, P.E.; Celii, G.G; Butler, J.E.
"Chemical Mechanisms of Diamond CVD"
In: Diamond Films and Coatings
Hrsg.: Davis, R.F.
Noyes Publications, Park Ridge, 1993, 68 - 146
- /PIE 93/ Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes
Hrsg.: Pierson, H.O.
Noyes Publications, Park Ridge, 1993, 1 - 277
- /RAB 88/ Rabalais, J.W.; Kasi, S.
"Growth of Thin Chemically Bonded Diamondlike Films by Ion Beam Deposition"
Science 239 (1988) 623 - 625

- /RAI 92/ Lehrbuch der Experimentalphysik
Bd. 6 Festkörper
Hrsg.: Raith, W.
Walter de Gruyther Verlag, Berlin, 1992
- /RAM 67/ Ramdohr, P.; Strunz, H.
"Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie"
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1967
- /REI 95/ Reinke, S.; Kuhr, M.; Kulisch, W.; Kassing, R.
"Recent results in cubic boron nitride deposition in light of the sputter model"
Diam. Rel. Mat. 4 (1995) 272 - 283
- /REI 96/ Reinke, S.
"Modellierung der Dünnschichtabscheidung von kubischem Bornitrid"
Dissertation, Universität-Gesamthochschule Kassel 1996
- /RIC 92/ Rickerby, D.G.; Gibson, P.N.; Gissler, W.; Haupt, J.
"Structural investigation of reactive sputtered boron nitride films"
Thin Solid Films 209 (1992) 155 - 160
- /RIC 96/ Richter, F.
"Superharte dünne Schichten"
Phys. Bl. 52, Nr. 4 (1996) 355 - 358
- /ROB 93/ Robertson, J.
"Deposition Mechanism of a-C and a-C:H"
J. Non-Cryst. Sol. 164 - 166 (1993) 1115 - 1118
- /ROB 93a/ Robertson, J.
"Deposition mechanisms for promoting sp³ bonding in diamond-like carbon"
Diam. Rel. Mat. 2 (1993) 984 - 989
- /ROB 94/ Robertson, J.
"The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H"
Diam. Rel. Mat. 3 (1994) 361 - 368
- /ROB 95/ Robertson, J.; Gerber, J.; Sattel, S.; Weiler, M.; Jung, K.; Ehrhardt, H.
"Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on Si"
Appl. Phys. Lett. 66 (24), (1995) 3287 - 3289
- /RÖM 89/ Römpp Chemie Lexikon
Hrsg.: Falbe, J.; Regitz, M.
Thieme Verlag, 9. Aufl., Bd. 1, 479
- /ROT 92/ Rother, B.; Vetter, J.
Plasma-Beschichtungsverfahren und Hartstoffschichten
Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1. Aufl., Leipzig 1992

- /ROY 93/ Roy, R.A.; Catania, P.; Saenger, K.L.; Cuomo, J.J.; Lossy, R.L.
"Role of energetic atoms and ions in Ta films grown by different physical vapor deposition methods"
J. Vac. Sci. Technol. B 11 (5), (1993) 1921 - 1927
- /RÜD 54/ Rüdorff, W.; Schulze, E.
"Über Alkaligraphitverbindungen"
Z. anorg. allg. Chem., Band 277 (1954) 156 - 171
- /RUH 92/ Ruh, R.; Kearns, M.; Zangvil, A.; Xu, Y.
"Phase and Property Studies of Boron Carbide - Boron Nitride Composites"
J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 864 - 872
- /SAC 97/ Sachdev, H.; Haubner, R.; Nöth, H.; Lux, B.
"Investigation of the c-BN/h-BN phase transformation at normal pressure"
Diam. Rel. Mat. 6 (1997) 286 - 292
- /SAU 90/ Sagnac, F.; Teyssandier, F.; Marchand, F.
"Carbon-boron-nitrogen compounds obtained between 800 and 1000°C by LPCVD"
CVD Int. Conf. 11, Seattle, Washington, Oct. 1990, 710 - 716
- /SAU 92/ Sagnac, F.; Teyssandier, F.; Marchand, A.
"Characterization of C-B-N Solid Solutions Deposited from a Gaseous Phase between 900° and 1050°C"
J. Am. Ceram. Soc. 75 (1), (1992) 161 - 169
- /SCH 93/ Schier, V.; Michel, H.-J.; Halbritter, J.
"ARXPS-analysis of sputtered TiC, SiC and $Ti_{0,5}Si_{0,5}C$ layers"
Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1993) 227 - 232
- /SCH 95/ Schütze, A.; Bewilogua, K.; Lüthje, H.; Kouptsidis, S.; Jäger, S.
"Cubic boron nitride films prepared by reactive r.f. and d.c. sputtering from different boron containing targets"
Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 717 - 722
- /SCH 98/ Schild, D.;
persönliche Mitteilung
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe
- /SEI 87/ Seidel, K.H.; Reichelt, K.; Schaal, W.; Dimigen, H.
"The Preparation of cubic boron nitride films by reactive diode sputtering"
Thin Solid Films 151 (1987), 243 - 249
- /SHI 91/ Shibata, K.; Yoshida, H.
"Preparation of B-N-C Films by Sputtering of Graphite/Boron Nitride Composite Target"
Shinku 34 (1991) 252 - 255

- /SHI 92/ Shibata, K.; Hagio, T.; Yoshida, H.
"Preparation of B-N-C Films by R.f. Magnetron Sputtering of Composite Target"
Kyushu Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku 48 (1992) 3005 - 3012
- /SJÖ 95/ Sjöström, H.
"Thin Films of Amorphous Carbon and Carbon Nitride"
Department of Physics and Measurement Technology, Linköping 1995
- /SOL 92/ Solozhenko, V.L.; Turkevich, V.Z.
"Thermoanalytical study of the polymorphic transformation of cubic into graphite-like boron nitride"
J. Therm. Analysis, 38 (1992) 1181 - 1188
- /SOL 94/ Solozhenko, V.L.
"New concept of BN phase diagram: an applied aspect"
Diam. Rel. Mat. 4 (1994) 1 - 4
- /SOM 74/ Soma, T.; Sawaoka, A.; Saito, S.
"Characterisation of wurzite type boron nitride synthesized by shock compression"
Mat. Res. Bull. 9 (1974) 755 - 762
- /SON 94/ Song, H.W.; Cui, F.Z.; He, X.M.; Li, W.Z.; Li, H.D.
"Carbon nitride films synthesized by NH₃-ion-beam-assisted deposition"
J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 6125 - 6129
- /STR 33/ Stranski, I.N.; Totomanow, D.
"Keimbildungsgeschwindigkeit und Ostwaldsche Stufenregel"
Z. phys. Chem. (A) 163 (1933) 399 - 408
- /STÜ 97/ Stüber, M.
"Magnetron-gesputterte superharte, amorphe Kohlenstoffschichten mit gradiertem Schichtaufbau"
Dissertation, Universität Karlsruhe 1997 (FZKA-Bericht 5919)
- /SUE 93/ Sueda, M.; Kobayashi, T.; Tsukamoto, H.; Rokkaku, T.; Morimoto, S.; Fukaya, Y.
"Fundamental research on the deposition of cubic boron nitride films on curved substrates by ion-beam-assisted vapor deposition"
Thin Solid Films, 228 (1993) 97 - 99
- /TAM 95/ Tamaki, K.; Nakamura, Y.; Wanatabe, Y.; Hirayama, S.
"Effect of hydrogenated amorphous carbon films on nucleation of diamond particles by hot-filament chemical vapor deposition"
J. Mat. Res. 10 (2) (1995) 431 - 435

- /TAN 92/ Tanabe, N.; Hayashi, T.
"Deposition of cubic boron nitride thin films by ion-beam-enhanced deposition"
Diam. Rel. Mat. 1 (1992) 883 - 890
- /TAN 93/ Tanabe, N.; Iwaki, M.
"Effects of Ar ion beam bombardment on the formation of cubic BN in IBED"
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 80/81 (1993) 1349 - 1355
- /TAN 97/ Taniguchi, T.; Sato, T.; Utsumi, W.; Kikegawa, T.; Shimomura, O.
"In-situ X-ray observation of phase transformation of rhombohedral boron nitride under static high pressure and high temperature"
Diam. Rel. Mat. 6 (1997) 1806 - 1815
- /TET 98/ Teter, D.M.
"Computational Alchemy: The Search for New Superhard Materials"
Mat. Res. Bull. (1998) 22 - 27
- /THO 77/ Thornton, J.A.
"High Rate Thick Film Growth"
Ann. Rev. Mater. Sci. 7, (1977) 239 - 260
- /THO 78/ Thornton, J.A.; Penfold, A.S.
"Cylindrical Magnetron Sputtering"
In: Thin Film Processes
Hrsg.: Vossen, J.L.; Kern, W.
Academic Press, New York 1978
- /THO 86/ Thornton, J.A.
"The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings"
J. Vac. Sci. Technol. A 4(6), (1986) 3059 - 3065
- /UEN 92/ Ueno, M.; Hasegawa, K.; Oshima, R.; Onodera, A.; Shimomura, O.;
Takemura, K.; Nakae, H.; Matsuda, T.; Hirai, T.
"Room-temperature transition of rhomboedral-type boron nitride under high static pressure"
Phys. Rev. B, Vol. 45, No. 18, (1992) 10226 - 10230
- /UHL 95/ Uhlmann, S.; Frauenheim, T.; Stephan, U.
"Molecular-dynamics subplantation studies of carbon beneath the diamond (111) surface"
Phys. Rev. B 51 (1995) 4541 - 4546
- /ULL 93/ Ullmann, J.; Falke, U.; Scharff, W.; Schröer, A.; Wolf, G.K.
"Noble gas ion assisted evaporation of carbon"
Thin Solid Films 232 (1993) 154 - 160

- /ULR 96/ Ulrich, S.
"Herstellung superharter Materialien durch Magnetron-Zerstäuben und Ionenplattieren"
Dissertation, Universität Kaiserslautern 1996
- /ULR 96a/ Ulrich, S.; Scherer, J.; Schwan, J.; Barzen, I.; Jung, K.; Scheib, M.; Ehrhardt, H.
"Preparation of cubic boron nitride films by radio frequency magnetron sputtering and radio frequency ion plating"
Appl. Phys. Lett. 68 (7), (1996) 909 - 911
- /VAN 91/ Vancauwenberghe, O.; Herbots, N.; Hellman, O.C.
"A quantitative model of point defect diffusivity and recombination in ion beam deposition and combined ion and molecular deposition"
J. Vac. Sci. Technol. B 9 (4) (1991) 2027 - 2033
- /VEE 93/ Veerasamy, V.S.; Amaratunga, G.A.J.; Milne, W.I.; Robertson, J.; Fallon, P.J.
"Influence of carbon ion energy on properties of highly tetrahedral diamond-like carbon"
J. Non-Cryst. Sol. 164 - 166 (1993) 1111 - 1114
- /WAD 92/ Wada, T.; Yamashita, N.
"Formation of cBN films by ion beam assisted deposition"
J. Vac. Sci. Technol. A 10(3), (1992) 515 - 520
- /WÄS 93/ Wäsche, R.
"Feststoffschmierung keramischer Werkstoffe"
In: Tribologisches Verhalten keramischer Werkstoffe
Hrsg.: Habig, K.-H.
expert-Verlag, Ehingen (1993) 46 - 65
- /WAT 91/ Watanabe, S.; Miyake, S.; Murakawa, M.
"Tribological properties of cubic, amorphous and hexagonal boron nitride films"
Surf. Coat. Technol. 49 (1991) 406 - 410
- /WEB 93/ Weber, A.; Bringmann, U.; Nikulski, R.; Klages, C.-P.
"Electron cyclotron resonance plasma deposition of cubic boron nitride using N-trimethylborazine"
Surf. Coat. Technol. 60 (1993) 493 - 497
- /WEB 93a/ Weber, A.; Bringmann, U.; Nikulski, R.; Klages, C.-P.
"Growth of cubic boron nitride and boron-carbon-nitrogen coatings using N-trimethylborazine in an electron cyclotron resonance plasma process"
Diam. Rel. Mat. 2 (1993) 201 - 206
- /WEN 57/ Wentorf, R.H.
"Cubic Form of Boron Nitride"
J. Chem. Phys., 26, (1957) 956

- /WEN 61/ Wentorf, R.H.
"Synthesis of the Cubic Form of Boron Nitride"
J. Chem. Phys., 26, (1961) 809 - 812
- /WID 96/ Widany, J.; Weich, F.; Köhler, T.; Porezag, D.; Frauenheim, T.
"Dynamic properties and structure formation of boron and carbon nitrides"
Diam. Rel. Mat. 5 (1996) 1031 - 1041
- /WIL 86/ Will, G.; Kirfel, A.; Josten, B.
"Charge density and chemical bonding in cubic boron nitride"
J. Less-Comm. Met. 117 (1986) 61 - 71
- /WIN 87/ Windischmann, H.
"An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering"
J. Appl. Phys. 62 (5), (1987) 1800 - 1807
- /WOL 94/ Wolter, S.D.; Stoner, B.R.; Glass, J.T.
"The effect of substrate material on bias-enhanced diamond nucleation"
Diam. Rel. Mat. 3 (1994) 1188 - 1195
- /YAM 90/ Yamaguchi, E.
"Thin Film Boron Nitride for Semiconductor Application"
Mater. Sci. Forum 54/55 (1990) 329 - 352
- /YAR 89/ Yarbrough, W.A.; Inspektor, A.; Messier, R.
"The Chemical Vapor Deposition of Diamond"
Mat. Sci. Forum Vols. 52 & 53 (1989) 151 - 174
- /YAR 92/ Yarbrough, W.A.
" Vapor-Phase-Deposited Diamond - Problems and Potential"
J. Am. Cer. Soc. 75 (12) (1992) 3179 - 3199
- /YOD 93/ Yoder, M.N.
"Diamond Properties and Applications"
In: Diamond Films and coatings
Hrsg.: Davis, R.F.
Noyes Publications, Park Ridge 1993, 1 - 30
- /YOK 91/ Yokoyama, H.; Okamoto, M.; Osaka, Y.
"Effects of a Negative Self-Bias on the Growth of Cubic Boron Nitride Prepared by Plasma Chemical Vapor Deposition"
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30 No. 2, (1991) 344 - 348
- /YOS 96/ Yoshida, T.
"Vapour phase deposition of cubic boron nitride"
Diamond and Related Materials 5 (1996) 501 - 507

/YU 94/ Yu, K.M.; Cohen, M.L.; Haller, E.E.; Hansen, W.L.; Liu, A.Y.; Wu, I.C.
"Observation of crystalline C_3N_4 "
Phys. Rev. B 49 (7), (1994) 5034 - 5037