

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6616

Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von Siliciumcarbonitriden

Holger Lutz

Institut für Instrumentelle Analytik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

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

Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von Siliciumcarbonitriden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)
von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von
Diplom-Chemiker

Holger Lutz

aus Muggensturm

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Schnöckel

2. Gutachter: Prof. Dr. K. J. Hüttinger

Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2001

Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von Siliciumcarbonitriden

Zusammenfassung

Im Rahmen der Entwicklung nichtoxidischer Keramiken werden mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern neue Siliciumcarbonitride auf unterschiedlichen Substraten in Form nahezu verunreinigungsfreier dünner Schichten direkt aus den Elementen synthetisiert und durch Kombination sich ergänzender analytischer Methoden umfassend charakterisiert.

Es kann anhand von n-RBS Untersuchungen gezeigt werden, dass bei reaktiver Prozessführung Plasmaionenenergie, Edelgas-Art sowie N₂-Anteil im Sputtergasgemisch und Si/C-Targetflächenverhältnis die stöchiometriebestimmenden Parameter sind. So stellt sich bei einem N₂-Volumenanteil von 36% im Sputtergasgemisch mit Argon prozessbedingt die theoretisch geforderte Stickstoffkonzentration für die stöchiometrischen Siliciumcarbonitride Si₂CN₄ und SiC₂N₄ ein. Durch Variation des Si/C-Targetflächenverhältnisses lässt sich dann der Gehalt von Silicium und Kohlenstoff in den abgeschiedenen Schichten gezielt verändern.

Mit Hilfe von AES-Sputtertiefenprofilen wird für alle hergestellten Schichten ein vertikal homogener Schichtaufbau nachgewiesen. Bei Verwendung von ¹⁵N₂ als Sputtergas können zusätzliche ¹⁵N-NRA-Untersuchungen dieses Ergebnis bestätigen und liefern darüber hinaus absolute Stickstoffkonzentrationen. Die bei dem gewählten Syntheseverfahren einzig mögliche Verunreinigung der Schichten durch Wasserstoff- und Sauerstoff-Einbau aus dem Restgas im Sputterrezipienten werden mittels ¹H-NRA-Untersuchungen bzw. AES-Sputtertiefenprofilen und n-RBS-Messungen analysiert und sind mit 0,5 At.% bzw. 1,5 At.% gegenüber Schichten, die z.B. mittels CVD-Verfahren hergestellt wurden, ausgesprochen gering.

Gestützt auf die Ergebnisse umfangreicher Untersuchungen von Referenzmaterialien (u.a. SiC, SiO₂ sowie Si₃N₄) kann mit den eingesetzten elektronenspektroskopischen und schwingungsspektroskopischen Verfahren XPS bzw. FTIR- und Raman-Spektroskopie die Bildung der gewünschten ternären Verbindungen nachgewiesen werden. Dabei wird für die Quantifizierung auf die absoluten Daten der kernphysikalischen Methoden n-RBS und NRA referenziert. Sowohl die XPS-Speziation als auch die bei FTIR-Untersuchungen gefundene und durch Isotopenaustausch bestätigte intensive Carbodiimid-Schwingungsbande belegen die Bildung von Si₂CN₄. Alle abgeschiedenen Schichten sind nach XRD- sowie TEM-Untersuchungen bis 1200°C stabil und röntgenamorph.

Studies on preparation and characterization of silicon carbonitrides

Summary

In the context of development of non-oxide ceramics, rf-magnetron-co-sputtering is used to deposit novel nearly impurity-free thin silicon carbonitride films that have been directly synthesized from the elements on several substrates. Within the combination of complementary analytical methods the sputtered thin films are extensively characterized.

N-RBS measurements showed that within a reactive sputtering process, plasma ion energy, sort of noble gas, part of nitrogen in the sputtergas mixture, and Si/C target area ratio are the stoichiometry specifying parameters. With 36 vol.% nitrogen in the sputtergas mixture with argon, the theoretically claimed nitrogen concentration for the stoichiometric silicon carbonitrides Si_2CN_4 and SiC_2N_4 is achieved. Through variation of the Si/C target area ratio, the content of silicon and carbon in the films can be altered according to requirements.

For all sputtered films a vertically homogen element distribution is verified by means of AES sputtering depth profiling. When using $^{15}\text{N}_2$ as a part of the sputtergas mixture, additional ^{15}N -NRA experiments verify the AES results and further furnish absolute nitrogen concentrations. The only film impurities possible are hydrogen and oxygen from the residual gas of the sputter recipient. These impurities are examined by means of ^1H -NRA measurements, AES sputter depth profiling and n-RBS measurements. With the values of 0,5 at.% and 1,5 at.% they are very low in comparison to the values using CVD preparation methods.

The formation of the desired ternary substances is verified after extensive studies of reference materials like SiC, SiO_2 or Si_3N_4 by means of XPS, FTIR- and Raman spectroscopy. Thereby the quantification of the components is based on values determined with the methods of nuclear physics n-RBS and NRA. Both the XPS speciation and the intensive carbodiimide vibrational band at FTIR spectra, verified by isotopic exchange, proved the formation of Si_2CN_4 . XRD- and TEM experiments indicated that all sputtered thin films are amorphous and stable up to 1200°C.

Die in der vorliegenden Dissertation beschriebenen Arbeiten wurden in der Zeit von November 1997 bis Oktober 2000 am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe, am Institut für Kernphysik der Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt/Main sowie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt.

Herrn Professor Dr. Hansgeorg Schnöckel gilt mein herzlicher Dank für die Betreuung bei der Anfertigung der Arbeit.

Herrn Dr. Michael Bruns danke ich bestens für jederzeit erwiesenen Rat, die sehr gute Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeit sowie für die wertvollen Hinweise beim Abfassen dieses Manuskripts.

Mein besonderer Dank richtet sich an Herrn Dr. Horst Baumann für zahlreiche Anregungen und hilfreiche Diskussionen, mit denen er wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrug. Weiterhin danke ich ihm für die Unterstützung bei den kernphysikalischen Analysen und die Bereitstellung der ionenimplantierten Schichten.

Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern der verschiedenen Institute am Forschungszentrum wie auch an der Universität, die mir bei den experimentellen Arbeiten hilfreich zur Seite standen. Den Mitgliedern der Arbeitsgruppen *Dünnschichttechnologie & Oberflächenanalytik*, *Elektrochemische Sensorsysteme* und *Metalloxid-Gassensorsysteme & Mikropartikelanalyse* am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	5
2.1	Verbindungen im Si-C-N-System	5
2.1.1	Siliciumnitrid Si_3N_4	6
2.1.2	Carbonitrid C_3N_4	8
2.1.3	Ternäre Verbindungen im Si-C-N-System: Si_2CN_4 , SiC_2N_4	13
2.2	Syntheseverfahren	16
2.2.1	HF-Magnetron-Co-Sputtern	17
2.2.2	Ionenimplantation	21
2.3	Analysenmethoden	23
2.3.1	Elektronenspektroskopische Methoden	23
2.3.1.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	24
2.3.1.2	Auger-Elektronen Spektroskopie (AES)	32
2.3.2	Kernphysikalische Methoden	34
2.3.2.1	Non-Rutherford Rückstreuenspektroskopie (n-RBS)	34
2.3.2.2	Resonante Kernreaktionsanalyse (NRA)	37
2.3.3	Schwingungsspektroskopische Methoden	39
2.3.3.1	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	39
2.3.3.2	Raman-Spektroskopie	40
2.3.4	Strukturbestimmende Methoden	40
2.3.4.1	Röntgenbeugung (XRD)	40
2.3.4.2	Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)	41
2.3.5	Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften	42
2.3.5.1	Profilometrie	42
2.3.5.2	Mikrohärtemessungen	42

3	EXPERIMENTELLES	43
3.1	Schichtherstellung	43
3.1.1	HF-Magnetron-Co-Sputtern	43
3.1.2	Ionenimplantation	45
3.2	Schichtcharakterisierung	47
3.2.1	Elektronenspektroskopie	47
3.2.2	Rückstreuspektroskopie (n-RBS)	49
3.2.3	Resonante Kernreaktionsanalyse (NRA)	50
3.2.4	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	50
3.2.5	Raman-Messungen	51
3.2.6	Röntgenbeugung (XRD)	51
3.2.7	Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)	51
3.2.8	Profilometrie	52
3.2.9	Mikrohärte-Bestimmung	52
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	53
4.1	Si-C-N-Synthesen	54
4.1.1	HF-Magnetron-Co-Sputtern	54
4.1.2	Ionenimplantation	67
4.1.3	Thermische Nachbehandlung	68
4.2	Charakterisierung	69
4.2.1	Referenzmaterialien	69
4.2.1.1	Elektronenspektroskopische Analysenverfahren	69
4.2.1.2	Schwingungsspektroskopische Analysenverfahren	73
4.2.2	Einfluss der Messmethoden	77
4.2.3	Speziation	85
4.2.3.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	85
4.2.3.2	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	92
4.2.3.3	Raman-Spektroskopie	97

4.2.4	Materialeigenschaften	102
4.2.4.1	Dichtebestimmung	102
4.2.4.2	Mikrohärte	103
5	SCHLUSSBEMERKUNG	105
6	LITERATURVERZEICHNIS	109

1 Einleitung

Die Zielrichtung bei der Entwicklung neuer keramischer Materialien hat sich in den letzten Jahren zugunsten nichtoxidischer Keramiken verschoben, da diese in Bezug auf Hochtemperaturstabilität, Härte und chemische Inertheit die bekannten Oxidkeramiken übertreffen können. So stehen gegenwärtig neben Aluminiumnitrid, Bornitrid und Carbonitrid auch die ternären Si-B-N- bzw. quartären Si-B-C-N-Verbindungen im Mittelpunkt des Interesses [1-4]. In Abhängigkeit vom Anwendungsziel (formbare Werkstoffe oder Oberflächenbeschichtung) werden für die Synthese precursorgestützte Pyrolyseverfahren oder planartechnologiekompatible Abscheideverfahren auf der Basis von CVD oder PVD (chemical/physical vapour deposition) eingesetzt.

Vor allem die Synthese von $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ (Carbonitrid) beschäftigte sehr viele Wissenschaftler, nachdem quantenchemische Berechnungen auf außergewöhnliche Eigenschaften dieser Verbindung hindeuteten, wobei die zu Diamant vergleichbare Härte besonders hervorzuheben ist. Bis heute ist es allerdings nicht gelungen, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ in reiner Form zu synthetisieren. Lediglich Nanokristallite innerhalb einer amorphen Matrix wurden erhalten. Die Charakterisierung dieser Produkte deutet jedoch auf eine Bestätigung der theoretisch vorhergesagten außergewöhnlichen Eigenschaften hin [5-8].

Das postulierte $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ist strukturhomolog zum bekannten $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [9,10]. Formal gesehen sollte durch sukzessiven Austausch des Siliciums im $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ durch Kohlenstoff über die beiden stöchiometrischen ternären Zwischenstufen Si_2CN_4 und SiC_2N_4 , mit vermutlich ähnlich interessanten Eigenschaften, auch das Carbonitrid in reiner Form erhalten werden können. Unterstellt wird dabei, dass der Austausch unter Strukturerehalt stattfindet. Voraussetzung dafür ist allerdings ein Syntheseverfahren, das es erlaubt, die beteiligten Elemente maßgeschneidert anzubieten. Bisher sind im Si-C-N-Phasendiagramm nur die binären Verbindungen SiC und Si_3N_4 sowie Mischkeramiken aus beiden Verbindungen bekannt.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet neben der Verfahrensentwicklung zur Synthese reiner ternärer Verbindungen aus Silicium, Kohlenstoff und Stickstoff, auch deren umfassende Charakterisierung. Aufgrund der möglichen Anwendungen der Materialien, z. B. für thermische Isolatorschichten im Bereich der Gassensorentwicklung, zur Oberflächenvergütung von Werkstoffen in Bezug auf Hochtemperaturstabilität, Härte sowie chemische Resistenz, ist die Kompatibilität zu planartechnologischen Verfahren wichtig. Darüber hinaus sollte die Synsetechnik im Hinblick auf grundlegende Untersuchungen möglichst verunreinigungsfreie Produkte liefern. Gegenüber anderen Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten bzw. zur Oberflächenmodifizierung zeichnen sich sowohl HF-Magnetronspütern als auch Ionenimplantation aus, da durch die Verwendung hochreiner Elemente bei der Synthese nahezu verunreinigungsfreie Schichtsysteme hergestellt werden können. Beiden Methoden gemein-

sam ist die über weite Bereiche einstellbare Zusammensetzung der am Schichtaufbau beteiligten Elemente. Grundsätzlich können somit nicht nur variable Dotierungen von Basismaterialien erreicht werden, sondern auch gezielt Verbindungen synthetisiert werden. Beispiele hierfür sind durch Sputtern hergestellte Kupfer-Chalkogenidgläser für Cu^{2+} -sensitive Membranen [11], oder mittels Ionenimplantation erzeugte SiC-Schichten [12,13].

Gelingt es mit diesen Verfahren, entweder direkt bei der Schichtbildung oder aber durch geeignete Nachbehandlungen die Si-C-N-Molekül- bzw. Phasenbildung zu initiieren, sind diese Verfahren für das angestrebte Ziel die Methoden der Wahl, wobei allerdings bei der Ionenimplantation die gewünschten Schichten in der Regel vergraben sind und aufgrund der Reichweite der implantierten Ionen die Dicke sich auf wenige 100 nm beschränkt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Rahmen der Verfahrensentwicklung von HF-Magnetronsputterprozessen mit der Übertragung des bekannten Verfahrens zur reaktiv geführten Abscheidung binärer, oxidischer Systeme ausgehend von Metallen auf die mittels N_2 -Sputtergas ebenfalls reaktiv geführte Synthese der neuen ternären, nichtoxidischen Keramiken. Für die StöchiometrieEinstellung soll dabei die in der Arbeitsgruppe entwickelte Co-Sputtertechnik optimiert werden, die es in der Entwicklungsphase erlaubt, sehr schnell und kostengünstig große Variationsbreiten bezüglich der Schichtzusammensetzung zu realisieren. Somit ist erst bei der kommerziellen Anwendung eines ausgereiften Verfahrens der Übergang zu langlebigeren Komposit-Targets notwendig.

Neben dem Anspruch, annähernd beliebige Stöchiometrien herstellen zu können, wird schließlich die Herstellung von Si_2CN_4 und SiC_2N_4 angestrebt. Durch die notwendige umfangreiche Variation der Prozessparameter sollen darüber hinaus grundlegende Erkenntnisse über den Sputterprozess erarbeitet werden, die im Ergebnis generelle Bedeutung für Verbindungssynthesen mittels Sputtern haben.

Die Entwicklung neuer Materialien, die Optimierung der zugehörigen Herstellungsparameter sowie die umfassende Charakterisierung der neuen Verbindungen und ihrer Eigenschaften verlangt den Einsatz einer Vielzahl sich ergänzender analytischer Methoden, deren Einfluss auf die Materialien gut bekannt sein bzw. eingehend studiert werden muss, um Fehlinterpretationen auszuschließen. Für die Entwicklungsphase stehen zum Vergleich der gesputterten Schichten auch Ergebnisse zu Si-C-N-Systemen zur Verfügung, die mittels Ionenstrahlsynthese, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernphysik der Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt/Main, hergestellt wurden.

So untergliedert sich die zweite Zielsetzung dieser Arbeit in die Auswahl und Optimierung von prozessbegleitender Analytik, die Erarbeitung eines umfangreichen Datensatzes über die zur Speziation notwendigen Referenzmaterialien sowie in die Beschreibung der neuen Materialien. Es ist darüber hinaus von grundlegender Bedeutung, sicherzustellen, dass sich die Informationen oberflächensensitiver Methoden auf das gesamte Schichtvolumen übertra-

gen lassen. Erst dann lassen sich, insbesondere im Hinblick auf Speziation und Quantifizierung, sichere Aussagen über die Erreichbarkeit der angestrebten Verbindungen machen.

Für die Identifizierung der chemischen Bindungsverhältnisse werden XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) sowie die schwingungsspektroskopischen Methoden FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) und Raman eingesetzt. Sie sind in der Lage, bestimmte Teilchengruppen aufgrund ihrer charakteristischen Schwingungsabsorptionen zu identifizieren, wodurch Vorstellungen über den strukturellen Aufbau von Verbindungen erlangt oder gestützt werden können. Durch gezielten Isotopenaustausch können schwierige Zuordnungen aufgrund dicht beieinander liegender Absorptionsbanden eindeutig entschieden werden. Als zweite oberflächensensitive Methode liefert AES (Auger electron spectroscopy) in Kombination mit materialabtragenden Verfahren (Ionenätzen) Informationen über die Tiefenverteilung der am Schichtaufbau beteiligten Elemente mit einer Tiefenauflösung von wenigen Nanometern. Da in der Regel für dieses Verfahren keine Empfindlichkeitsfaktoren verfügbar oder aber mit sehr großer Unsicherheit behaftet sind, können unabhängige kernphysikalische Methoden wie n-RBS und NRA (non-Rutherford backscattering spectroscopy bzw. nuclear reaction analysis) zur Kalibrierung bezüglich der Schichtdicke und der Elementkonzentrationen eingesetzt werden. Gerade für die hier verwendeten leichten Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium ist n-RBS besonders geeignet, da aufgrund der höheren Energie des Analysenstrahls bei n-RBS gegenüber der konventionellen Rutherfordstreuung die Rückstreuungsquerschnitte größer sind. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten und TEM-Untersuchungen (transmission electron spectroscopy) soll die Morphologie der hergestellten Schichten untersucht werden.

2.1.1 Siliciumnitrid Si₃N₄

Siliciumnitrid zeichnet sich besonders durch seine hohe Festigkeit und außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß sowie seine chemische Inertheit aus [14]. Daraus leitet sich ein großes Interesse an diesem Material in der Forschung sowie seine weite Verbreitung im industriellen Einsatz ab. Die hohe Zersetzungstemperatur von 1900°C [15], der Elastizitätsmodul E von 256 GPa [9,16] und die geringe Dichte von 3,20 g/cm³ [17] erlauben es, Siliciumnitrid zur Herstellung von mechanisch extrem beanspruchbaren Produkten und Hochtemperaturwerkstoffen einzusetzen. Aufgrund seiner außerordentlichen Härte ist es darüber hinaus prädestiniert für die Oberflächenvergütung von Maschinenteilen und Werkzeugen. Ein weiteres großes Anwendungsfeld ist die Mikroelektronik. So wird z. B. bei der Herstellung von Feldeffekttransistoren Siliciumnitrid durch LPCVD-Verfahren (low pressure chemical vapour deposition) auf dem SiO₂-Gate-Isolator als Diffusionssperre abgetrennt.

Die Herstellung von Siliciumnitrid (α -Si₃N₄) im technischen Maßstab erfolgt durch Einwirkung von molekularem Stickstoff auf Siliciumpulver bei 1100-1400°C



bzw. auf ein Siliciumdioxid/ Kohlenstoff-Pulvergemisch



Weit verbreitet ist ebenso die Reaktion von Ammoniak oder Stickstoff und Wasserstoff mit Siliciumhalogeniden wie z. B. SiCl₄



Das aus einer dieser Reaktionen gebildete Siliciumnitridpulver wird zu einem großen Teil zur Herstellung von Hochtemperatur-Keramiken verwendet [17].

Es existieren drei kristalline Modifikationen von Si₃N₄. Aus der α -Modifikation entsteht bei Temperaturen oberhalb von 1650°C die Hochtemperaturmodifikation β -Si₃N₄. Kristallographische Untersuchungen haben ergeben, dass die Strukturen von α - und β -Si₃N₄ den entsprechenden Strukturen von Phenakit (Be₂SO₄) ähnlich sind [17]. Bei der α -Modifikation bilden die SiN₄-Tetraeder eine Struktur geringerer Symmetrie mit einer fast doppelt so großen Elementarzelle wie bei der β -Modifikation. α -Si₃N₄ kristallisiert in der Raumgruppe P 31c. Die hexagonale Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten und weist die folgenden Abmessungen auf [18]:

$$a_1=a_2=7,7650(4) \text{ \AA} \quad c=5,6275(2) \text{ \AA} \quad \alpha=90^\circ \quad \beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$$

Die Dichte beträgt 3,17 g/cm³ und ist somit etwas geringer als bei der β -Modifikation mit 3,44 g/cm³.

Die Nahordnung im $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ entspricht derjenigen im amorphen Siliciumnitrid, was durch SXE- (soft X-ray emission) [9] und XRD- (X-ray diffraction) Untersuchungen [19] gezeigt werden konnte. Im $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ liegen eckenverknüpfte SiN_4 -Tetraeder vor (dichteste Packung von N-Atomen, $3/8$ der Tetraederlücken sind mit Si-Atomen besetzt), wobei jedes N-Atom gleichzeitig Ecke von drei Tetraedern ist, vgl. Abbildung 2.2. Das Silicium ist sp^3 hybridisiert und wird leicht verzerrt tetraedrisch von vier N-Atomen umgeben. Der Stickstoff ist sp^2 hybridisiert und hat drei Siliciumnachbarn in fast trigonal planarer Anordnung. Das nichtbindende Elektronenpaar steht senkrecht zu den Bindungen. Die Struktur weist in einer Raumrichtung Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 0,15 nm auf [17]. Die Zuordnung zu einer Raumgruppe war lange umstritten. Neben der heute akzeptierten Zuordnung zur zentrosymmetrischen $\text{P6}_3/\text{m}$ -Anordnung wurde auch eine azentrische P6_3 -Anordnung diskutiert [18,20-22].

Die Abmessungen der hexagonalen Elementarzelle sind [21]:

$$a_1=a_2=7,60182(7) \text{ \AA} \quad c=2,90713(3) \text{ \AA} \quad \alpha=90^\circ \quad \beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$$

Der Si-N Bindungsabstand beträgt 174 pm und die Elementarzelle enthält 14 Atome (zwei Formeleinheiten) [9], vgl. Abbildung 2.2.

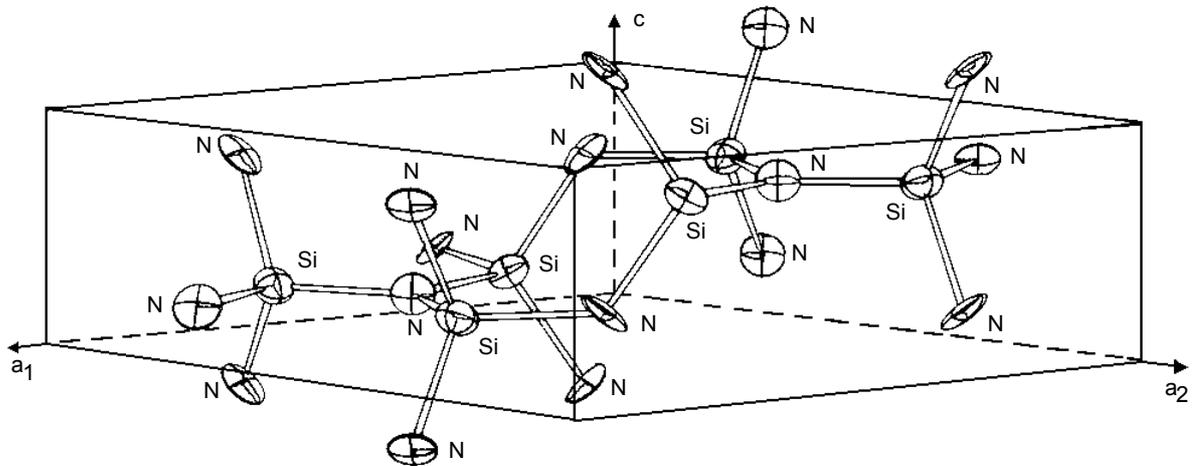


Abbildung 2.2: ORTEP-Bild einer Elementarzelle von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und einiger Nachbaratome [22] (ORTEP: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations)

1999 wurde von der Synthese der dritten Si_3N_4 -Modifikation berichtet [23]. Dabei wurde ein-kristallines Silicium in einer Hochdruckzelle bei 15 GPa mit Hilfe eines Nd:YLF-Lasers (Neodym:Yttrium-Lithium-Fluorid) auf 2200 K erhitzt und das erhaltene durchscheinende hellgelbe Reaktionsprodukt mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie), EDX (energiedisper-sive Röntgenfluoreszenzanalyse) und Hochdruck-Raman-Spektroskopie untersucht. Die Er-gebnisse konnten weder α - noch β - Si_3N_4 zugeordnet werden. Unter zusätzlicher Verwen-dung quantenchemischer Berechnungsverfahren wurde dem sogenannten kubischen c - Si_3N_4 eine Spinell-Struktur zugeordnet, mit einer berechneten Dichte von $3,39 \pm 0,12 \text{ g/cm}^3$. Die Siliciumatome sind in dieser Struktur vier- bzw. sechsfach im Verhältnis 1:2 von Stickstoff ko-ordiniert, weshalb $Si[Si_2N_4]$ die korrektere Schreibweise für das kubische Siliciumnitrid wäre.

2.1.2 Carbonitrid C_3N_4

Die Möglichkeit der Existenz von C_3N_4 und die potentiellen Eigenschaften wurden zuerst von SUNG [1] 1984 anhand qualitativer Überlegungen vorhergesagt. Mitte 1989 und Anfang 1990 veröffentlichten LIU und COHEN [9,10] erste quantenchemische Berechnungen, ausgehend von β - Si_3N_4 unter Verwendung von Pseudopotentialen, über die strukturellen Eigenschaften und die elektronische Struktur von β - C_3N_4 . Mit ihren Voraussagen lösten sie innerhalb der Wissenschaftsgemeinde ein großes Interesse aus, zumal die erwarteten Eigenschaften (ex-trem kurze, kovalente Bindungen, große Härte, etc.) dieses Materials auf vielfältige industrielle Anwendungen hinwiesen, wie z. B. verschleißärmere Werkzeuge oder Werk-zeugbeschichtungen, verbesserte Bauteile elektronischer Komponenten oder als alternatives Hochtemperaturmaterial. Weltweit bemühen sich seither zahlreiche Gruppen um die Herstel-lung dünner Schichten aus diesem Material mittels unterschiedlichster CVD- bzw. PVD-Verfahren (chemical/physical vapour deposition) sowie Ionenimplantation. In über 500 Veröf-fentlichungen sind bisher die Ergebnisse zu Carbonitriden erschienen, weshalb hier nur eine knappe Zusammenfassung über die verschiedenen Herstellungsverfahren gegeben werden kann. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, das gewünschte stöchiometrische Carbonitrid in reiner Form herzustellen. Falls überhaupt, werden nur Gemische mit geringem oder kei-nem Anteil an β - C_3N_4 erhalten.

Bei der Mehrzahl der Syntheseverfahren werden CVD-Prozesse genutzt, wobei die Precu-rsoren (Stickstoff- und/oder Kohlenstoff-haltige Vorläufermoleküle) auf den unterschied-lichsten Wegen gespalten und unter Bildung von CN-Verbindungen abgeschieden werden.

Mikrowellengestützte Plasmaverfahren werden unter anderem bei [24-28] beschrieben. KOHZAKI et al. [29] z. B. entnahmen einem Mikrowellenplasma Stickstoffionen mit einer defi-nierten Energie von 200 eV und regeln die Substrattemperatur bis auf max. 500°C. Das N/C-

Verhältnis der Produkte ändert sich mit der Temperatur, aber anhand von FTIR- und XPS-Messungen wurde keine Veränderung in den Bindungsverhältnissen festgestellt. Das abgeschiedene Material weist bei der höchsten Substrattemperatur eine röhrenförmige, nicht-kristalline Struktur auf.

Häufig wird die Anregung von Stickstoff/Methan- oder Ammoniak/Methan-Gasgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung mittels Plasmen erreicht (PECVD; plasma enhanced CVD) [7,30-32], insbesondere mit ECR- (electron cyclotron resonance) Plasmen. Die Ionen aus dem Plasma werden als Ionenstrahl auf ein Kohlenstofftarget beschleunigt oder reagieren untereinander und scheiden sich in der Plasmakammer auf dem Substrat ab [33-38], das aus unterschiedlichem Material bestehen kann. Komplexere Ausgangssubstanzen wie z. B. Tetracyanoethylen (C₆N₄), 1,3,5-Triazin (C₃H₃N₃) oder 2,4-Dichloro-6-bis(Trimethylsilyl)imido-1,3,5-Tiazin werden bei erhöhten Temperaturen (bis 1400°C) und Drücken (bis 5 GPa) zersetzt. In einigen der erzeugten Schichten finden sich kristalline Bereiche, deren Charakterisierung aufgrund der geringen Dimensionen jedoch schwierig ist. Bei einem weiteren Verfahren reagiert N,N-Diethyl-1,4-Phenyldiammoniumsulfat (DPDS, C₁₀H₁₈N₂O₄S) bei 800°C in Anwesenheit eines SeO-Katalysators mit N₂ und bildet Kristalle mit einer Zinkblende-Defektstruktur [39]. Bogenentladungen sind eine weitere Möglichkeit, Reaktionen zu Carbonitriden zu initiieren [40-42]. Sie führen in der Regel zu amorphen Schichten aus den unterschiedlichsten CN-Verbindungen, nachgewiesen durch XPS, FTIR- sowie Raman-Spektroskopie.

LU et al. [43] und FENG et al. [44] erhalten nach der Verdampfung von Polyethylen bei 300°C durch adiabatische Kondensation Cluster, die wiederum durch Elektronenbeschuss ionisiert werden, durch eine Stickstoffatmosphäre unterschiedlichen Drucks auf ein 300°C erwärmtes Siliciumsubstrat treffen und sich als Carbonitrid-Verbindungen abscheiden. FTIR-, Raman- sowie XPS-Untersuchungen belegen, dass ein großer Teil des Stickstoffgehalts an sp³-hybridisierten Kohlenstoff gebunden ist und die Ergebnisse von Beugungsexperimenten deuten auf Kristalle im abgeschiedenen Material hin, deren Struktur gut mit der erwarteten von β-C₃N₄ übereinstimmt.

VEPREK et al. berichten in einer anderen Arbeit [7] über die chemische Zerstäubung von Graphit mittels HF-Stickstoffplasmen, wobei hohe CN-Radikalkonzentration in der Umgebung angeregter Stickstoffmoleküle und Atome vorliegen. Das Verhältnis von CN-Radikalen zu Stickstoff kann durch einen größeren Abstand zwischen Graphitquelle und Substrat gesenkt werden. Bei kleinen Abständen wird im FTIR (Fourier Transform Infrarot)-Spektrum vor allem die starke Absorption von Paracyanogen bei ~1537 cm⁻¹ gefunden. Mit wachsendem Target-Substrat-Abstand steigt die Stickstoffkonzentration in der abgeschiedenen Schicht auf die für C₃N₄ erwarteten Werte an. Wird an das Substrat eine Gleichspannung angelegt, so werden für die erhaltenen Verbindungen veränderte FTIR-Spektren registriert. Eine starke

Zunahme der Absorption um 2200 cm^{-1} wird begleitet vom Verschwinden der Bande bei 1537 cm^{-1} sowie dem Auftreten neuer Banden bei 1100 cm^{-1} und 480 cm^{-1} . Durch Röntgenbeugungsexperimente konnten nur amorphe Schichten nachgewiesen werden, aber eine breite Struktur bei $2\theta=25^\circ$ lässt auf rhomboedrisches C_3N_4 schließen.

Laser werden auf zwei Arten zur Carbonitrid-Herstellung eingesetzt: Zum Abtrag eines Graphittargets in einer Stickstoff- oder Ammoniak-Atmosphäre, mit oder ohne zusätzlichem Ionenbeschuss des Substrats [45-48] und für laserinduzierte Reaktionen in Precursor-Substanzen oder in z. B. $C_2H_2/N_2O/NH_3$ -Gasgemischen [49-51]. Die erhaltenen amorphen Materialien sind thermisch bis 800°C stabil, einige enthalten winzige Kristalle, aber alle Verbindungen enthalten maximal 50 At.% Stickstoff und sind damit bezüglich C_3N_4 substöchiometrisch.

Eine theoretische und experimentelle Arbeit über verschiedene CN_4 -Einheiten enthaltene Tetra(amino)methan-Verbindungen, kommt zu dem Schluss, dass sich $\beta\text{-}C_3N_4$ strukturell deutlich von $\beta\text{-}Si_3N_4$ unterscheiden muss [52], da für den Stickstoff eine pyramidale Konfiguration gegenüber einer trigonal planaren in der Siliciumverbindung gefunden wurde.

Unter den PVD-Syntheseverfahren haben sich Ionenstrahlsynthesen und Festkörperzerstäubungen als besonders vielversprechend zur Herstellung von Carbonitrid-Schichten herausgestellt. Ionenstrahlsynthesen benutzen Kohlenstoffionenstrahlen in einer Stickstoffatmosphäre, gleichzeitige oder alternierende Kohlenstoffionen- bzw. Stickstoffionenbeschuss eines Substrats oder Stickstoffionen unterschiedlicher Energie, die Kohlenstoff von einer Targetoberfläche abtragen [53-58].

Festkörperzerstäubungen (Sputtern) werden sowohl unter DC- [59,60] als auch unter HF-Bedingungen [8,61-69] durchgeführt. In der Regel wird ein Graphittarget mittels Ar/N_2 - oder Ar/NH_3 -Plasma zerstäubt und Carbonitrid-Schichten auf verschiedenen, oft erwärmten Substraten, abgeschieden. Einige Methoden erlauben am Substrat zusätzlich ein Gleichspannungspotential anzulegen, wodurch die frisch abgeschiedene Schicht zusätzlich einem leichten Ionenbeschuss ausgesetzt wird, der zu einem dichteren Material führt. Yu et al. [70] sputtern bei 300 W in einem reinen N_2 -Plasma und charakterisieren die erhaltenen Schichten mit SEM (scanning electron microscopy), TEM (transmission electron microscopy), EDX (energy dispersive X-ray analysis), XRD (X-ray diffraction), TED (transmission electron diffraction) sowie RBS (Rutherford backscattering spectroscopy). Sie finden in einer amorphen CN-Matrix mit weniger als 50 At.% Stickstoff kristalline Bereiche, die sie stöchiometrischem $\beta\text{-}C_3N_4$ zuordnen.

Stickstoff-Ionenimplantation in Glaskohlenstoff, amorphen Kohlenstoff oder Diamant bei Ionenenergien >1 keV führen bei Substrattemperaturen im Bereich von -196°C bis zu 800°C zu keinen neuen kristallinen Verbindungen [57,71,72]. Der Stickstoffgehalt in den Schichten lässt sich jedoch mit Hilfe der Ionenenergie und der Ionendosis variieren. Elektronenstrahlverdampfung von Kohlenstoff mit zusätzlichem Stickstoffionenbeschuss (500-5000 eV) des Substrats unter Hochvakuumbedingungen führt zu Schichten, bei denen der Stickstoffgehalt linear mit der N/C-Abscheiderate zusammenhängt [49]. Es konnte jedoch keine stabile Verbindung synthetisiert werden und zudem wird die abgeschiedene Schicht durch den energiereichen Ionenbeschuss beträchtlich beschädigt.

Über die α - und β -Modifikation von C₃N₄ hinaus, die an die entsprechenden Modifikationen des Siliciumnitrids angelehnt sind, werden weitere mögliche Strukturen und deren Eigenschaften sowie deren thermodynamische Stabilität diskutiert.

Zur Anwendung quantenchemischer Berechnungen unter Verwendung von Pseudopotentialen werden bei [9,10] zuerst für das bekannte β -Si₃N₄ Basisberechnungen durchgeführt. Die erhaltenen Daten für die Gitterkonstanten, den Elastizitätsmodul sowie für die elektronische Bandstruktur sind mit den experimentell ermittelten Daten vergleichbar. Für die Berechnungen der Eigenschaften von β -C₃N₄ unter Annahme des gleichen strukturellen Aufbaus, d.h. tetraedrisch koordiniertes Silicium und trigonal planar koordinierter Stickstoff, wird der Parametersatz von Silicium durch den von Kohlenstoff substituiert. Die Ergebnisse zeigen wesentliche Unterschiede in den chemischen Eigenschaften auf, obwohl Kristallstruktur und Wertigkeit der beteiligten Elemente gleich sind. Während bei β -Si₃N₄ aufgrund des größeren Kerns und des abstoßenden p -Potentials von Silicium eine Bindung mit 30% ionischem Anteil [22] vorliegt, ergibt sich für β -C₃N₄ eine kovalente Bindung, mit einer leichten Ladungsverschiebung zum Stickstoff hin, bedingt durch dessen nichtbindendes Elektronenpaar. Mit einer Bandlücke von 3,2 eV kann β -Carbonitrid als ein guter Isolator betrachtet werden. Für den C-N Bindungsabstand wurde der Wert 147 pm berechnet, der der Summe der empirischen Atomradien entspricht. Im Vergleich dazu sind beim Diamanten nur vierfach koordinierte C-Atome mit rein kovalenten Bindungen mit einem Abstand von 154,45 pm vorhanden, die Bandlücke beträgt 5,2 eV [17].

Der kovalente Charakter der C-N-Bindung und der noch kürzere Bindungsabstand im Vergleich zur C-C-Bindung beim Diamanten führt bei den Berechnungen zu einem Wert für den Elastizitätsmodul E , der etwa dem von Diamant entspricht, woraus sich das Hauptinteresse an β -Carbonitrid ableitet: $E(\beta\text{-C}_3\text{N}_4) = 427 \pm 0,15 \text{ GPa}$ im Vergleich zu $E(\text{Diamant}) = 443 \text{ GPa}$ [10]. Der Elastizitätsmodul von β -C₃N₄ wäre im Vergleich zum β -Si₃N₄ fast doppelt so groß ($E(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4) = 256 \text{ GPa}$). Deshalb kann es als alternativer Werkstoff für niedrig kompressible Materialien dienen. Zudem ist die Festkörper-Schallgeschwindigkeit um mehr als 20% größer

als bei β - Si_3N_4 , woraus sich eine hohe thermische Leitfähigkeit ableiten lässt. Die berechneten Bindungsenergien weisen allerdings nur auf eine metastabile Verbindung hin [10].

1994 wurde von LIU und WENTZCOVITCH [73] für die β -Phase aufgrund von molekulardynamischen *ab initio*-Berechnungen die Metastabilität verifiziert und Vorhersagen für zwei weitere Phasen mit C_3N_4 -Zusammensetzung gemacht: Pseudokubisches Carbonitrid mit Zinkblende-Defektstruktur ($P\bar{4}3m$) und graphitisches Carbonitrid mit einer rhomboedrischen Einheitszelle ($R3m$). Die Zinkblende-Defektstruktur hat notwendigerweise ein Kohlenstoffatom pro Einheitszelle gegenüber der Zinkblendestruktur weniger, da aufgrund der unterschiedlichen Valenzen von Kohlenstoff und Stickstoff sonst nicht mehr alle Elektronen in bindenden Zuständen Platz finden würden. Alle berechneten Werte für das pseudokubische Carbonitrid liegen geringfügig unter denen für β - C_3N_4 . Beim graphitischen Carbonitrid hingegen ergab sich für die Bindungsenergie des elektronischen Grundzustandes ein Wert, der diese Modifikation als die stabilere bei Standardbedingungen ausweist, allerdings mit einem sehr geringen Elastizitätsmodul.

Später veröffentlichte ausführlichere Berechnungen [74,75] bestätigen grundsätzlich die Arbeit von LIU und WENTZCOVITCH [73]. Auch hier wurde wiederum festgestellt, dass die graphitische Modifikation die stabilste und selbst die α -Modifikation noch stabiler als die β -Modifikation sein sollte.

Eine wegweisende Arbeit war die 1996 veröffentlichte von TETER und HEMLEY [76]. Sie berechneten ebenfalls unter Verwendung von Pseudopotentialen quantenchemisch die Eigenschaften fünf möglicher Strukturen der Stöchiometrie C_3N_4 : α - und β -Carbonitrid vergleichbar mit den beiden Si_3N_4 -Modifikationen (Raumgruppen $P31c$ bzw. $P3$), ein kubisches ($I\bar{4}3d$) sowie ein pseudokubisches ($P\bar{4}2m$) und ein graphitisches ($P\bar{6}m2$) Carbonitrid. Die graphitische Struktur wies die geringste Bindungsenergie des elektronischen Grundzustands auf und für die kubische, der Willemite-II-Struktur vergleichbare, Strukturannahme ergab sich der höchste E-Modul-Wert von 496 GPa. Für β - C_3N_4 wurde ein E-Modul von 451 GPa berechnet, der immerhin größer als der von Diamant wäre.

Die neueste ausführliche Veröffentlichung von MOLINA und SANORES [77] 1999 weitet die Berechnungen für mögliche Strukturen mit C_3N_4 -Stöchiometrie auf insgesamt sechs aus, vgl. Tabelle 2.1. Grundlage waren die fünf Strukturvorschlägen von TETER und HEMLEY [76], α - und β -Carbonitrid, kubisches (c), pseudokubisches (p) sowie graphitisches (g_1) C_3N_4 , die leicht abgeändert, durch eine weitere graphitische Struktur (g_2) ergänzt wurden. Zur Berechnung wurde ein auf der Molekulardynamik basierendes quantenchemisches *ab initio*-Programm von PAYNE et al. [78] verwendet.

Tabelle 2.1: Strukturvorgaben und Ergebnisse der Berechnungen für mögliche Strukturen mit C₃N₄-Stöchiometrie von MOLINA und SANSORES [77], sortiert nach zunehmender Bindungsenergie im jeweiligen elektronischen Grundzustand

Bezeichnung	Raumgruppe	Dichte ρ [g/cm ³]	rel. Energie [kJ/mol]
g ₂ -C ₃ N ₄	R3m	2,565	0
g ₁ -C ₃ N ₄	P $\bar{6}$ m2	2,350	+3,29
α -C ₃ N ₄	P31c	3,609	+4,50
β -C ₃ N ₄	P6 ₃ /m	3,603	+23,49
c-C ₃ N ₄	I $\bar{4}$ 3d	3,893	+113,51
p-C ₃ N ₄	P $\bar{4}$ 2m	3,818	+138,06

Es wurde lediglich der Trend der Elastizitätsmodulwerte der anderen Veröffentlichungen bestätigt, ohne eigene Werte zu nennen. Dafür wurde durch die Berechnungen der Dichte ein neuer Aspekt in die theoretische Diskussion um Carbonitride gebracht.

Die bisher vorgestellten Berechnungen nahmen ausschließlich kristalline Systeme an. LOWTHER [79] und WEICH et al. [80] führten Berechnungen an amorphen Systemen durch. Dazu mussten Defekte eingebaut oder lokal abweichende Stöchiometrien angenommen werden. Die gefundenen Werte z. B. für Dichte und Elastizitätsmodul liegen erwartungsgemäß unter denen für kristallines β -C₃N₄, sind jedoch für den Vergleich mit bisher hergestellten Carbonitrid-Verbindungen aufgrund des realistischeren Bezugs besser geeignet.

2.1.3 Ternäre Verbindungen im Si-C-N-System: Si₂CN₄, SiC₂N₄

Als strukturhomologe, stöchiometrische Verbindungen zwischen Si₃N₄ und C₃N₄ sind bei sukzessiver Substitution von Silicium durch Kohlenstoff formal Si₂CN₄ und SiC₂N₄ denkbar. Die wichtigsten Ergebnisse aus theoretisch orientierten Abhandlungen über Siliciumcarbonitriden werden im Folgenden zusammengefasst.

Ausgehend von der β -Si₃N₄-Struktur ersetzen WANG et al. [81] im Rahmen quantenchemischer Berechnungen unter Verwendung von Pseudopotentialen sukzessive Si-Atome durch C-Atome und kommen dabei auf einen ansteigenden Elastizitätsmodul. Die Werte ergeben sich zu 252 GPa für β -Si₃N₄, 287 GPa für Si₂CN₄, 319 GPa für SiC₂N₄ und schließlich 444 GPa für β -C₃N₄. Die Symmetrie der Struktur erniedrigt sich auf P2₁/m, aber die tetraedrische Umgebung von Si bzw. C und die fast trigonal planare von N bleiben erhalten.

LOWTHER [82] ersetzt zwei C-Atome im β -C₃N₄-Gitter (14 Atome pro Elementarzelle; P6₃/m) durch Siliciumatome und berechnet mit Hilfe von *Troullier-Martins*-Pseudopotentialen u. a. Struktur, Elektronendichteverteilung und Elastizitätsmodul. Die Struktur ergibt sich zu P2/m und für den Elastizitätsmodul fand sich eine Abhängigkeit von der Anzahl der C-N-Bindungen. Explizit für SiC₂N₄ liegt der Wert bei 330 GPa, vergleichbar mit dem Wert, der auch von WANG et al. [81] angegeben wurde.

Viele Arbeitsgruppen setzen CVD-Methoden unter Verwendung des Precursors Hexamethyldisilazan (HMDS) als Ausgangssubstanz ein. KOREVAAR et al. [83] scheiden Si-C-N-Nanopartikeln ab, indem der Precursor in der Dampfphase durch einen Laserstrahl zersetzt wird. BARATON et al. [84] dagegen leiten mit gleichem Ziel gasförmiges HMDS durch einen Ofen auf ein gekühltes Substrat. BREUNING et al. [85] verwenden einen ähnlichen Aufbau und unterstützen den Abscheidungsprozess durch zusätzliches Überleiten von N₂-, NH₃-Gas oder einem Gemisch aus beiden. Die Gruppe um FAINER [86] erreicht über plasmagestützte Zersetzung des Precursors an heißen Substraten die Bildung von Si-C-N-Verbindungen.

Ausgehend von unterschiedlichen Polysilazanen erhalten BILL et al. [87], GALUSEK et al. [88] und KLEEBE et al. [89] bei ca. 1000°C über inert bzw. reaktiv geführte Pyrolyse Pulver mit unterschiedlichen Anteilen an kristallinen Nanopartikeln. CHEN et al. [90] scheiden mittels PECVD durch Reaktion von SiH₄ mit H₂, N₂ und CH₄ innerhalb des Plasmas Siliciumcarbonitride auf 400-1000°C heißen Substraten ab, und erhalten oberhalb von 800°C Verbindungen mit maximal 40 At.% Stickstoffgehalt. Durch Plasmaätzen von Siliciumsubstraten unter Verwendung von H₂/N₂/CH₄-Plasmagas konnten BADZIAN et al. [91,92] Si-C-N-Verbindungen mit pseudo- α -Si₃N₄-Struktur herstellen, erreichen allerdings auch nicht die theoretische Stöchiometrie, sondern Konzentrationen von maximal 50 At.% Stickstoff und 7,4 At.% Kohlenstoff.

Bis zum heutigen Zeitpunkt ist es mit keinem der genannten CVD-Verfahren gelungen, die angestrebten Siliciumcarbonitride in reiner Form herzustellen. Mit Hilfe der zur Charakterisierung eingesetzten Methoden XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), FTIR- und MAS-NMR-(magic angle spinning-nuclear magnetic resonance) Spektroskopie kann jedoch die Bildung von SiC/Si₃N₄-Mischsystemen ausgeschlossen werden.

Die Verwendung von Lasern zur Synthese von Siliciumcarbonitriden führt bei der Reaktion eines SiH₄/CH₃NH₂/NH₃-Gasgemischs zu Pulvern [93] und bei der Ablation von einem SiC-Target in N₂-Atmosphäre bzw. von einem Si₃N₄/Graphit-Mischtarget bei zusätzlichem N⁺-Ionenbeschuss des Substrats zu dünnen Si-C-N-Schichten [94,95]. GHEORGHIU et al. [93] konnten mit XPS- und EXAFS- (extended X-ray-absorption fine structure spectroscopy) Untersuchungen lediglich nachweisen, dass bei der Herstellung keine Mischung aus SiC und Si₃N₄ entsteht. Vergleichbare Ergebnisse erzielten MACHORRO et al. [94] und THÄRIGEN et al. [95], wobei der Einsatz unterschiedlich zusammengesetzter Mischtargets zu amorphen Ver-

bindungen mit größter Variationsbreite bezüglich der Zusammensetzung führt: 15-30 At.% Stickstoff, 80-30 At.% Kohlenstoff, 0-20 At.% Silicium und 3-13 At.% Sauerstoff. FTIR-Untersuchungen lassen Doppel- bzw. Dreifach-Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff vermuten.

Bei den CVD-Syntheseverfahren ist in den eingesetzten Gasen bzw. Precursoren immer Wasserstoff, oft auch Sauerstoff enthalten, die beide zwangsläufig mit zur Schichtenentstehung beitragen können. In den Veröffentlichungen werden diese beiden Elemente bei der Bestimmung der Si-C-N-Schichtzusammensetzung häufig vernachlässigt, obwohl die Analysen bis zu 30 At.% Wasserstoff und bis zu 20 At.% Sauerstoff ergeben können.

Zwei Arbeitsgruppen verwenden als Herstellungsverfahren HF-Magnetron-Sputtern. Allerdings werden nicht die Elemente eingesetzt, sondern Siliciumcarbid-Targets [96] bzw. NH₃-, CH₄- sowie Ar/N₂/H₂-Reaktivsputtergase [97] in Verbindung mit einem Silicium-Target. Im ersten Fall werden amorphe Schichten erzeugt, die keine reinen Verbindungen enthalten, sondern ein Gemisch vieler CN- und Si-C-N-Verbindungen. Bei der zweiten Arbeitsgruppe werden bewusst wasserstoffhaltige SiCN:H-Verbindungen mit dem Ziel hergestellt, die magneto-optischen Eigenschaften von Speichermedien zu verbessern.

Durch N⁺-Ionenimplantation in Siliciumcarbid-Schichten mit unterschiedlichen Ionendosen und bei verschiedenen Target- oder auch Nachbehandlungstemperaturen können ebenfalls Siliciumcarbonitride hergestellt werden. CAPELLETTI et al. [98] verwendeten dabei gesputterte SiC-Schichten, in die mit 100 keV N⁺-Ionen (Ionendosen zwischen $2 \cdot 10^{17}$ und $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm²) implantiert und anschließend bei Temperaturen bis zu 700°C Reorganisationsprozesse aktiviert werden. USLU et al. [99] verwenden dagegen polykristalline β-SiC-CVD-Schichten, in die ebenfalls mit 100 keV N⁺-Ionen (Ionendosen zwischen $1,1 \cdot 10^{17}$ und $27,1 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm²) implantiert werden. Als zusätzlicher Parameter wird die Targettemperatur zwischen -196°C und 980°C variiert. Mittels RBS werden bei den auf diesem Wege hergestellten Materialien Stickstoffkonzentrationen von maximal 51 At.% nachgewiesen. Durch Mehrfachimplantation von Kohlenstoff- und Stickstoffionen in Silicium konnten Link et al. [100,101] durch die geeignete Wahl der Implantationsparameter Ionenenergie, Fluenz sowie Implantationsreihenfolge beliebige Si-C-N-Zusammensetzung mit bis zu 57 At.% Stickstoff herstellen, vgl. Kapitel 2.2.2.

1997 konnten RIEDEL et al. [102] die zwei ternären Verbindungen Siliciumcarbodiimid Si(NCN)₂ $\hat{=}$ SiC₂N₄ und Silicium(carbodiimid)nitrid Si₂N₂(NCN) $\hat{=}$ Si₂CN₄ durch thermische Zersetzung von zuvor synthetisierten Polyorganosilylcarbodiimiden herstellen. Die Carbodiimid-Gruppe kann als pseudochalkogenidisch angesehen werden, so dass die neuen Verbindungen SiO₂ und Si₂N₂O (Siliciumoxinitrid) entsprechen.

Es werden mehrere Strukturen der erhaltenen kristallinen Verbindungen diskutiert, wobei es sich aber immer um SiN_4 -Tetraeder handelt, die über Carbodiimid-Brücken miteinander verbunden sind. Durch diese linearen Verbrückungen und eine damit einhergehende Aufweitung der Struktur wird bei weitem nicht der Elastizitätsmodul erreicht, wie er bei der β - Si_3N_4 -Struktur zu erwarten gewesen wäre.

Bisher wurde beim formalen Übergang von Siliciumnitrid über mögliche ternäre Zwischenstufen zum C_3N_4 nur durch den sukzessiven Austausch von Silicium durch Kohlenstoff die Strukturhomologie der Verbindungen angenommen. Bei diesen Arbeiten von RIEDEL et al. [102-106] und GREINER [107] wurden jedoch zum ersten Mal andere Strukturen mit der geforderten Stöchiometrie ternärer Si-C-N-Verbindungen beschrieben.

2.2 Syntheseverfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Synthese verunreinigungsfreier Siliciumcarbonitrid-Schichten direkt aus den Elementen HF-Magnetron-Co-Sputtern eingesetzt. Außerdem wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernphysik der Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt/Main, ein Syntheseverfahren mittels Ionenimplantation erarbeitet. Gegenüber allen Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten bzw. zur Modifizierung in oberflächennahen Bereichen zeichnen sich sowohl Sputtern als auch Ionenimplantation dadurch aus, dass hochreine Elemente zur Synthese eingesetzt und damit verunreinigungsfreie Schichtsysteme hergestellt werden können. Beiden Methoden gemeinsam ist die über weite Bereiche einstellbare Zusammensetzung der am Schichtaufbau beteiligten Elemente.

Das Besondere am Sputterverfahren liegt dabei in der angestrebten Übertragung des bekannten und industriell weit verbreiteten Verfahrens zur reaktiv geführten Abscheidung binärer oxidischer Systeme aus den Metallen auf die mittels N_2 -Sputtergas ebenfalls reaktiv geführte Synthese ternärer, nichtoxidischer Keramiken. Ein wesentlicher Vorteil des Sputterns als Synthesetechnik besteht darin, dass es sowohl beim Targetmaterial als auch bei der Substratbeschaffenheit und der Plasmazusammensetzung kaum Einschränkungen gibt.

Im Folgenden wird demnach zunächst das Prinzip des Sputterns erläutert sowie das Schichtwachstum diskutiert. Daran anschließend wird die Ionenstrahlsynthese vorgestellt.

2.2.1 HF-Magnetron-Co-Sputtern

Prinzip

Bei der Festkörper-Zerstäubung (Sputtern) wird der Abtrag einer Targetoberfläche durch energiereiche Partikel, z. B. aus einem Plasma, erreicht. Im großtechnischen Einsatz wird Sputtern, neben den Verdampfungsverfahren, eine der am weitesten verbreiteten Beschichtungsmethode, zur Veredelung von Festkörperoberflächen eingesetzt. Dabei werden die optischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften dieser Festkörperoberflächen zur Herstellung von z. B. Wärmeschutzverglasungen, Spiegeln, Brillen, optischen Filtern, Werkzeugen sowie elektronischen Bauteilen verändert.

Bei der Kathoden-Zerstäubung wird das Plasma durch eine Gasentladung erzeugt. Als Sputtergas werden in der Regel Edelgase bzw. bei reaktiver Prozessführung Edelgas / Sauerstoff- bzw. Edelgas / Stickstoff-Gasgemische hoher Reinheit eingesetzt. Die im elektrischen Feld beschleunigten Gasionen treffen mit einer Energie von einigen 100 eV auf das Sputtertarget (Kathode), wobei durch direkte Impulsübertragung Atome und Molekülfragmente abgelöst werden. Besonders bei hohen Ionenenergien ist der Stoßmechanismus vorherrschend, der zudem die Fraktionierungseffekte bei Mehrkomponentensystemen gegenüber der thermischen Verdampfung verringert. Die Impulsübertragung erfolgt dabei über Stoßkaskaden, bei denen die kinetische Energie des Primärions auf die Gitteratome durch quasi-elastische Zweierstöße verteilt wird. Daraus resultierende Rückstoßatome bzw. Molekülfragmente können das Gitter verlassen, wenn ihre Energie größer ist als die der Oberflächenbindung. Das zerstäubte Material besteht zu 99% aus Neutralteilchen, die sich dann in der Randzone der Gasentladung, z. B. auf einem Substrat, in dünnen Schichten abscheiden. Der Zerstäubungs- oder Sputterkoeffizient wird als die Anzahl der pro einfallendem Ion aus der Festkörperoberfläche herausgelösten Teilchen bezeichnet. Er ist vor allem abhängig von der Masse des einfallenden Ions und dessen Einfallswinkel sowie von der Rauheit, der kristallinen Struktur und der Oberflächenbindungsenergie des Targetmaterials, die in engem Zusammenhang mit der Sublimationswärme steht. Aufgrund dieser komplexen Abhängigkeiten ist eine umfassende mathematische Beschreibung des Sputterprozesses bis heute nicht gelungen. Für viele Elemente wurden die Sputterkoeffizienten über einen weiten Energiebereich experimentell bestimmt und in Tabellen als Richtwerte aufgelistet.

Die Abscheidung der zerstäubten Teilchen mit Energien im Bereich einiger Elektronenvolt erfolgt durch die Übertragung der kinetischen Energie auf die Substratoberfläche [108]. Die Teilchen diffundieren dann entweder entlang der Oberfläche zu einem niederenergetischen Platz, bilden Inseln, die sich zu einer geschlossenen Fläche verbinden oder verlassen sie wieder durch Desorption. Durch Stöße mit Sputtergasteilchen resultieren unterschiedliche

Auftreffwinkel auf dem Substrat, wodurch Abschattungseffekte beim Schichtwachstum minimiert werden.

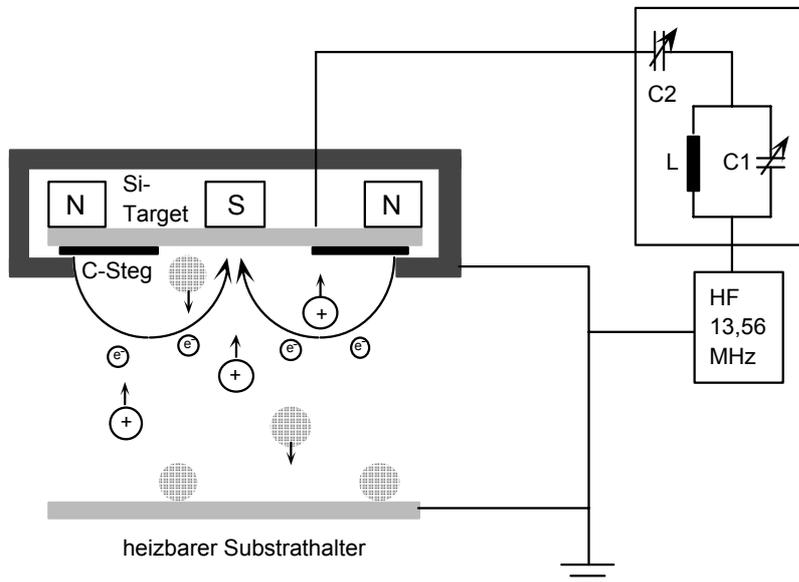


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der verwendeten HF-Planarmagnetron-Sputteranlage

In Abbildung 2.3 ist eine Hochfrequenz (HF)-Sputteranlage schematisch dargestellt, deren Funktionsprinzip im Folgenden erläutert wird.

Beim Einsatz elektrisch leitender Targetmaterialien kann Gleichspannung (DC) zum Sputtern angelegt werden. Zum Zerstäuben von Isolatoren dagegen muss Hochfrequenz-Sputtern angewandt werden, da beim Gleichspannungsverfahren der Zerstäubungsprozess aufgrund der positiven Aufladung des Targets abbrechen würde.

Bei einer planaren Diodenanordnung wird die hochfrequente Wechselspannung (13,56 MHz) über ein Anpassungsnetzwerk, bestehend aus einer Spule L und zwei variablen Kondensatoren C1 und C2, an die Kathode gelegt. Die Anpassung ist notwendig, um die Lastimpedanz des Rezipienten an den $50\ \Omega$ Ausgangswiderstand des HF-Generators, anzugleichen. Da aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit mehr Elektronen während der positiven Halbwelle zur Kathode gelangen als Ionen während der negativen Halbwelle, ist der Kondensator C2 in der Kathodenzuleitung zur Kompensation des entstehenden Gleichspannungspotentials erforderlich. Die Kathode lädt sich dann solange negativ auf, bis ein Gleichgewicht zwischen Elektronen- und Ionenstrom herrscht. An der Elektrode mit dem Kondensator in der Zuleitung entsteht somit ein negatives elektrisches Gleichgewichtspotential (DC-Bias-Spannung), mit dem Ergebnis, dass ausschließlich das Kathodenmaterial zerstäubt wird.

Zur Erhöhung der Abscheiderate auf etwa das Zehnfache gegenüber der Diodenanordnung wird beim Magnetron-Typ dem elektrischen Feld \vec{E} ein magnetisches Feld \vec{B} durch Permanentmagnete hinter der Kathodenplatte überlagert. Dadurch bewegen sich die Ladungsträger

im Plasma nicht mehr parallel zu den Feldlinien, sondern quer und spiralförmig. Die Elektronen werden aufgrund ihrer kleinen Gyrationenradien in der Nähe der Targetoberfläche konzentriert. Der Ionisierungsgrad des Plasmas vor der Kathode und damit die Erosion der Targetoberfläche nimmt zu und ist dort am größten, wo die Vertikalkomponente des Magnetfeldes Null beträgt. Dem Vorteil der erhöhten Abscheiderate steht allerdings der ungleichmäßige Abtrag des Targets gegenüber. Meist wird das Target nur zu 45% ausgenutzt. Obwohl das Magnetronkonzept auf DC-Betrieb basiert (stationäre $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift), lassen sich die Kathoden auch mit HF-Spannung betreiben, wobei die Sputterraten bei gleicher Leistungsdichte etwas kleiner sind, da nun eine sich ständig ändernde Ionisierungswahrscheinlichkeit vorliegt [109,110].

Die Übertragung des Targetmaterials gelingt im Allgemeinen unter Erhaltung der vorgegebenen Stöchiometrie. Ausnahmen sind Oxidgemische, die nur durch zusätzlichen Aufwand, z. B. durch Verwendung einer speziellen Magnetron-Geometrie (Zylindermagnetron) und unter Reaktivgasbedingungen, stöchiometrisch übertragen werden können [111].

In der Regel besitzen Laborsputteranlagen nur eine Kathode, so dass für die Herstellung von Mehrkomponentensystemen aus einfachen Grundmaterialien spezielle Co-Sputtertargets aus Basismaterialien und geeigneten Dopantflächen entwickelt werden müssen, mit denen die Schichtstöchiometrie einfach variiert und optimiert werden kann. Dabei ist es erforderlich, neben der Sputtercharakteristik des Magnetrons auch die Materialeigenschaften von Basistarget und Dopant (Wärmeleitfähigkeit, Schmelzpunkt, Sputterraten etc.) zu berücksichtigen. Diese Targets ermöglichen dann für die jeweiligen Entwicklungsziele die Realisierung nahezu beliebiger Stöchiometrien mit den gewünschten Schichteigenschaften [111].

Normalerweise wird beim Sputtern die Targetstöchiometrie ohne die Bildung neuer Verbindungen auf ein Substrat übertragen. Werden Sauerstoff, Stickstoff oder Mischungen dieser Reaktivgase mit einem Edelgas als Sputtergas eingesetzt, so können über diese reaktiv gesteuerte Synthese neue Verbindungen hergestellt werden [11]. Darüber hinaus können isotoopenreine Elemente eingesetzt werden, wie z. B. reines $^{15}\text{N}_2$ -Sputtergas. Der Einbau spezieller Isotope erlaubt, die erzeugten Schichten weiteren Analysenverfahren z. B. NRA (nuclear reaction analysis, Kernreaktionsanalyse) zuführen zu können, vgl. Kapitel 2.3.2.2.

Einflüsse auf das Schichtwachstum

Die Beschichtungsparameter, wie Restgasdruck, Abscheiderate und Substrattemperatur beeinflussen im Allgemeinen stark die Eigenschaften der durch PVD-Verfahren hergestellten Schichten [112]. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur finden sich unterschiedliche Gefügestrukturen. In Abbildung 2.4 ist das Gefügemodell für gesputterte Schichten nach THORNTON gezeigt [113]. Es basiert auf einem von MOVCHAN und DEMCHISHIN entwickelten

Modell für aufgedampfte Schichten [114], das um die Zone T und die Abhängigkeit vom Sputtergasdruck erweitert wurde.

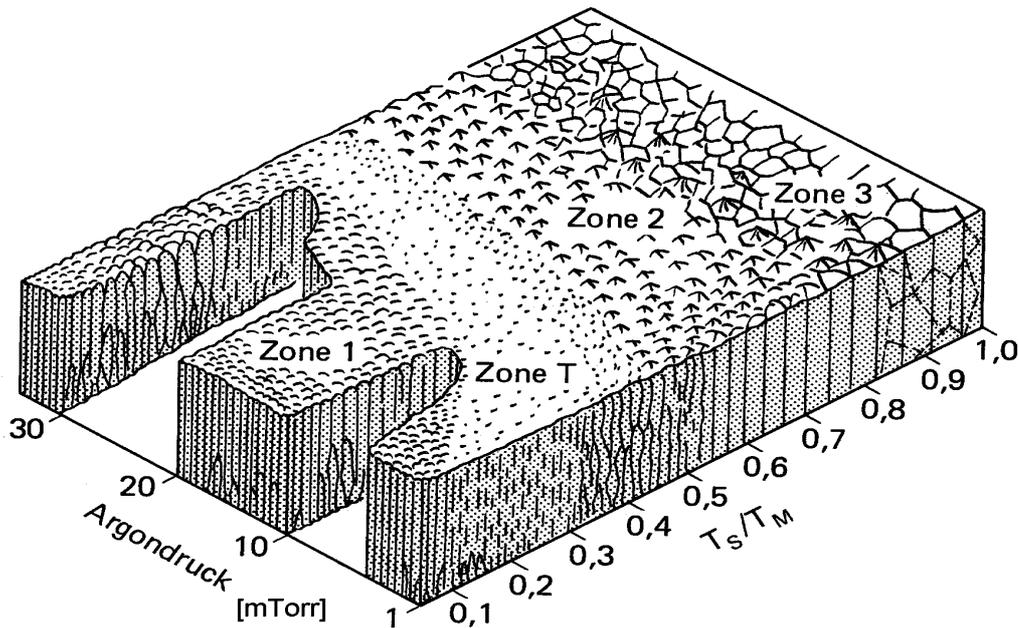


Abbildung 2.4: Gefügestrukturmodell für gesputterte Schichten nach THORNTON [113]

In Abhängigkeit vom Verhältnis Substrattemperatur T_S zu Schmelztemperatur T_M können vier Gefügestrukturen erwartet werden [109]:

In **Zone 1** haben die abgeschiedenen, nur adsorbierten Atome (Adatome) eine sehr geringe Oberflächenbeweglichkeit. Die durch die Rauheit der Substratoberfläche hervorgerufenen geometrischen Abschattungen können nicht ausgeglichen werden, und es entstehen stängelförmige Kristallite. Aufgrund der Hohlräume in Form von Kanälen zwischen diesen "Dendriten" ist eine solche Schicht porös, hat eine geringe Dichte und weist eine raue Oberfläche auf.

In **Zone 2** entstehen durch die höhere Oberflächenbeweglichkeit stängelförmige Strukturen großer Packungsdichte. Die Stängeldurchmesser nehmen mit steigender Substrattemperatur zu.

In **Zone 3** entstehen durch den dominierenden Einfluss der Volumendiffusion Schichten mit isotropen kristallinen Strukturen hoher Packungsdichte und glatter Schichtoberfläche.

Zone T stellt den nicht in jedem Fall auftretenden Übergang zwischen Zone 1 und Zone 2 dar. Sie resultiert aus der höheren kinetischen Energie der abgestäubten gegenüber den verdampften Atomen und aus den verschiedenen Auftreffwinkeln der an Sputtergasteilchen gestreuten Atome. Dadurch werden Abschattungen besser ausgeglichen und es entsteht eine faserförmige, dicht gepackte Gefügestruktur mit geringer Oberflächenrauheit. Mit steigendem Sputtergasdruck verschieben sich die Grenzen zwischen den Zonen zu höheren Temperaturverhältnissen.

Die Schmelztemperatur T_M für Silicium beträgt 1410°C und die für Graphit liegt bei 3652°C [15]. Inwieweit sich das einfache Modell auf die verwendeten Co-Sputtertargets mit völlig verschiedenen Schmelztemperaturen für die Elemente Kohlenstoff und Silicium anwenden lässt, ist unbekannt. Darüber hinaus sind die Schmelzpunkte der ternären Si-C-N-Verbindungen nicht erforscht. Dies ist jedoch für eine Abschätzung nach dem Thorntonmodell Voraussetzung, sofern unterstellt werden kann, dass analog zur reaktiven Abscheidung von Oxiden aus den Metallen auch beim Si-C-N-System die schichtbildenden Verbindungen bzw. Fragmente bereits am Target gebildet und anschließend auf das Substrat übertragen werden.

2.2.2 Ionenimplantation

Beim Beschuss einer Festkörperoberfläche mit Teilchen werden in Abhängigkeit von der Beschussenergie unterschiedliche Elementarprozesse beobachtet. Liegt die Energie unterhalb von 1 eV, so finden Anlagerungsprozesse statt. Der Bereich von 1 bis 10 eV entspricht den Bindungsenergien einzelner Atome in Festkörpern, wodurch es zu Einlagerungen kommt, die die oberflächennahen Schichten verändern. Teilchen mit Energien zwischen 10 und 1000 eV (Maximum zwischen 10 und 100 eV) geben ihre Energie und ihren Impuls nun an ein ganzes Ensemble von Atomen ab. Am Aufschlagort wird das Material über mehrere Atomdurchmesser hinweg kurzzeitig stark komprimiert und erhitzt, wobei seine Nahordnung wesentlich verändert wird. Das Zerstäuben fest gebundener Atome von Festkörperoberflächen gelingt mit Teilchenenergien zwischen 100 eV und 100 keV und spielt bei noch höheren Energien eine nur unwesentliche Rolle. Bei Teilchen mit Energien oberhalb von 10 keV dominiert der Implantationsprozess beim Auftreffen auf eine Festkörperoberfläche. Die Teilchen geben dabei in einer Vielzahl stochastisch verlaufender nuklearer Stoß- und Streuprozesse sowie durch elektronische Anregungs- und Ionisationsprozesse ihre Energie an einzelne Festkörperatome ab und werden abgebremst. Bis zum Stillstand haben z. B. Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Ionen mit einer Einschuss-Energie von 40-50 keV ungefähr 120 nm in Silicium zurückgelegt. Der Einbau der abgebremsten Teilchen führt zu Veränderungen des ursprünglichen Atomgitters des Festkörpers, die durch entsprechende Regenerationsprozesse bei höherer Temperatur wieder ausgeglichen werden können. Der implantierte Bereich besitzt eine gaußförmige Verteilung, dessen Tiefenposition energie- und materialabhängig ist. Es kann ein Abbremsquerschnitt ε definiert werden, der sich aus dem Energieverlust entlang der Eindringstrecke und der reziproken Dichte zusammensetzt. Der Gesamtabbremsquerschnitt wird additiv aus nuklearem und elektronischem Anteil gebildet. Für ein mehrkomponentiges Material setzt sich der Abbremsquerschnitt additiv aus den Ein-

zelabbremsquerschnitten zusammen, gewichtet nach den Anteilen der jeweiligen Elemente, vgl. Gleichung 2.1 am Beispiel einer zweikomponentigen Verbindung A_xB_y :

$$\varepsilon^{A_xB_y} = \frac{x \cdot \varepsilon^A + y \cdot \varepsilon^B}{x + y} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Mit Hilfe verschiedener Simulationsprogramme, basierend auf Monte-Carlo-Methoden, können Reichweite und Tiefenverteilung implantierter Teilchen bei Einfachimplantationen zuverlässig berechnet werden. Für die Synthese von Siliciumcarbonitrid-Schichten sind allerdings Zweifach- und Vierfachimplantationen nötig, so dass deren optimale Herstellungsparameter experimentell ermittelt werden müssen [100,115].

Für die Dotierung von Halbleiterbauelementen werden Fluenzen von 10^{12} Ionen/cm² – 10^{15} Ionen/cm² eingesetzt. Für die Synthese von z. B. Si-C-N-Schichten sind Fluenzen von mehr als 10^{17} Ionen/cm² notwendig. Die maximal erreichbare Konzentration des implantierten Elements sowie die Konzentrationstiefenverteilung werden durch den Zerstäubungsprozess bestimmt, der in Konkurrenz mit der Implantation stattfindet. Durch die gezielte Modifikation der Einschussenergien und Fluenzen können verschiedene Elemente nacheinander gezielt in einer bestimmten Tiefe deponiert werden, so dass sich die Verteilungen der implantierten Elemente optimal überlappen. Die Schichtdicke ist über einen gewissen Bereich variierbar. Sie reicht jedoch in der Regel nicht bis zur Substratoberfläche, sondern bleibt vergraben. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist die isotopenreine Synthese, um hinsichtlich der verwendeten Analysemethoden optimale Bedingungen zu schaffen, sei es für die Kernreaktionsanalyse oder für die zusätzlichen analytischen Informationen durch Isotopenshiftmessungen bei schwingungsspektroskopischen Methoden.

2.3 Analysenmethoden

Neben der Entwicklung geeigneter Syntheseverfahren für die angestrebten Siliciumcarbo- nitrid-Schichten ist die umfassende Charakterisierung der neuen ternären Verbindungen die zweite Zielsetzung der vorliegenden Arbeit. Im folgenden Abschnitt werden die zur Charakterisierung dünner Schichten gebräuchlichen Messmethoden und Prüfverfahren vorgestellt. Über die möglichen Verbindungen, die mit Hilfe der beiden Herstellungsprozesse gebildet werden könnten, z. B. die ternären Si-C-N-Verbindungen, war bislang nichts bekannt, so dass aus der Kombination sich ergänzender Analysenverfahren die Eigenschaften sowie der Aufbau der erzeugten Schichten analysiert werden muss. Der Einsatz von XPS bietet den Vorteil der Speziation (Verbindungszuordnung) und das ebenfalls oberflächensensitive Verfahren AES liefert mit Hilfe von Ionensputtern Informationen über den vertikalen Schichtaufbau. Absolute Angaben über Konzentrationen und Elementverteilungen innerhalb einer Schicht können mit Hilfe der kernphysikalischen Analysenverfahren n-RBS sowie NRA gewonnen werden. Dadurch lassen sich die Ergebnisse der oberflächenanalytischen Methoden XPS und AES verifizieren und kalibrieren. Werden bei der Schichtsynthese bestimmte Isotope eingesetzt, so kann mit Hilfe der Kernreaktionsanalyse das Elementprofil sehr genau und zerstörungsfrei, gegenüber einem AES-Sputtertiefenprofil, analysiert werden. Zusätzliche Informationen zu Bindungspartnern sowie Bindungsarten und damit über Struktureinheiten liefern schwingungsspektroskopische Analysenverfahren wie FTIR- und Raman-Spektroskopie. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten und TEM-Untersuchungen kann die Morphologie der gebildeten Schichten untersucht werden. Die für den Vergleich mit theoretischen Berechnungen wichtigen Eigenschaften, Dichte und Elastizitätsmodul, können durch zusätzliche Schichtdicken- sowie Mikrohärtmessungen quantifiziert werden.

2.3.1 Elektronenspektroskopische Methoden

Elektronenspektroskopische Analysenmethoden können aufgrund der geringen Austrittstiefe von Photoelektronen nur oberflächennahe Schichtinformationen liefern. Erst materialabtragendes Ionensputtern z. B. ermöglicht, tiefenaufgelöste Informationen zu erhalten. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass in der Regel die ursprüngliche chemische Information verloren geht.

Im Folgenden werden die beiden elektronenspektroskopischen Methoden XPS und AES in Kombination mit Ionensputtern zur Aufnahme von Tiefenprofilen vorgestellt.

2.3.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Entwicklung der Röntgenphotoelektronenspektroskopie basiert auf der Entdeckung des photoelektrischen Effekts durch HERTZ 1887 und seiner quantenmechanischen Deutung durch EINSTEIN 1905. Den entscheidenden Fortschritt in Bezug auf eine analytische Methode für die Untersuchung von Festkörperoberflächen stellen aber erst die Arbeiten von STEINHARD 1951 [116] und besonders von SIEGBAHN 1967 [117] dar. Sie führten neben der Entwicklung hochauflösender Elektronenspektrometer für die Untersuchung oberflächennaher Schichten auch zum Nachweis chemischer Verschiebungen von Photoelektronenenergien bedingt durch die chemische Umgebung des untersuchten Atoms und lieferten damit die wesentlichen Grundlagen für die heute weitverbreitete Anwendung dieser Technik zum Element- und Verbindungsnachweis.

Der Photo- und Auger-Effekt

Beim photoelektrischen Effekt tritt ein freies Atom mit einem eingestrahlichten elektromagnetischen Quant in Wechselwirkung. Dabei kann Energie auf ein Elektron in der Elektronenhülle übertragen werden, das dann als Photoelektron emittiert wird, vgl. Abbildung 2.5. Voraussetzung ist, dass die eingestrahelte Quantenenergie $h \cdot \nu$ die Bindungsenergie des betreffenden Elektrons übersteigt.

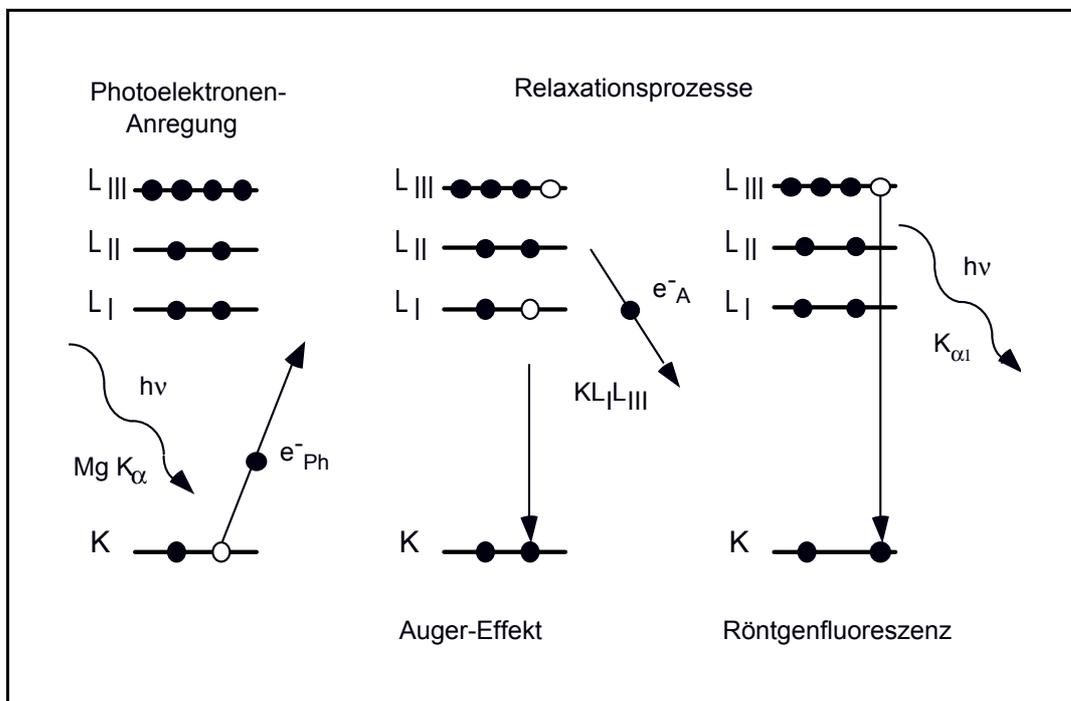


Abbildung 2.5: Röntgenanregung einer Photoemission sowie mögliche Relaxationsprozesse (e^-_{Ph} , e^-_A = Photo- bzw. Auger-Elektron)

Die kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons ergibt sich als Differenz aus eingestrahelter Energie $h \cdot \nu$ und der Bindungsenergie E_B des Elektrons :

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_B \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Zurück bleibt ein einfach ionisiertes Atom im angeregten Zustand, welches über zwei miteinander konkurrierende Relaxationsprozesse in den Grundzustand übergehen kann, vgl. Abbildung 2.5. Erfolgt die Abgabe der im Atom verbliebenen Energie unter Aussendung eines Röntgenquants, wobei keine weitere Ionisation stattfindet, wird von Röntgenfluoreszenz gesprochen. Beim zweiten, strahlungslosen Prozess wird die durch das Auffüllen des Elektronenlochs freiwerdende Energie auf ein weiteres Elektron übertragen und dieses wird als sogenanntes Auger-Elektron emittiert, so dass ein zweifach ionisiertes Atom zurückbleibt. Die kinetische Energie $E_{\text{kin, A}}$ des Auger-Elektrons berechnet sich nach folgender Gleichung aus den Bindungsenergien E_B , der am Relaxationsprozess beteiligten Elektronen:

$$E_{\text{kin, A}} = E_{B, K} - E_{B, L} - E_{B, L}^* \quad \text{Gleichung 2.3}$$

Die Indizes K bzw. L stehen für die entsprechenden Schalen im Atom, aus denen die beteiligten Elektronen stammen. $E_{\text{kin, A}}$ ist somit im Gegensatz zu E_{kin} des Photoelektrons, vgl. Gleichung 2.2 von der primären Anregungsenergie unabhängig. Sind andere als die hier betrachteten Orbitale beteiligt, so ändert sich die Indizierung in Gleichung 2.3 entsprechend. Der Stern in Gleichung 2.3 zeigt an, dass die Bindungsenergie des letztlich emittierten Elektrons gegenüber derjenigen im neutralen Atom erhöht ist, da der Auger-Prozess in einem einfach ionisierten Atom abläuft und zu einem zweifach ionisierten Atom führt.

Die Röntgenfluoreszenz ist bei schweren Elementen bevorzugt, bei leichteren erfolgt die Relaxation hauptsächlich über den Auger-Prozess. Im Bereich der Ordnungszahlen 30 bis 35 haben die beiden Relaxationsprozesse gleiche Wahrscheinlichkeit [118].

Die bisher aufgeführten Gleichungen gelten nur für isolierte Atome. Bei Festkörpern muss zusätzlich noch die Austrittsarbeit $e\Phi$ aufgebracht werden. Maßgebend ist hierbei aber nicht die Austrittsarbeit der jeweiligen Probe, die sich erheblich in Abhängigkeit vom Zustand der Oberfläche ändern kann, sondern die des Spektrometers, $e\Phi_{\text{Sp}}$, in dem sich die emittierten Elektronen bewegen. $e\Phi_{\text{Sp}}$ ist für jedes Spektrometer eine Konstante, die aus Kalibrationsmessungen an Referenzmaterialien mit wohlbekannten Photoelektronenenergien bestimmt werden kann [119]. Unter Berücksichtigung dieser Konstante ändern sich Gleichung 2.2 und Gleichung 2.3 entsprechend zu:

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_{\text{B}} - e\Phi_{\text{Sp}} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

$$E_{\text{kin, A}} = E_{\text{B, K}} - E_{\text{B, L}} - E_{\text{B, L}}^* - e\Phi_{\text{Sp}} \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Bei XPS und AES ist es gängig, kinetische Energien und Bindungsenergien auf das Fermi-niveau des Spektrometers und nicht auf das Vakuumniveau zu beziehen, womit die mit verschiedenen Spektrometern gemessenen Energiewerte vergleichbar sind.

Bei XPS wird zur Anregung der Photoemission im Allgemeinen Mg K_{α} - (1253,6 eV) oder Al K_{α} - (1486,6 eV) Röntgenstrahlung benutzt. Voraussetzung für die Photoelektronenspektroskopie ist, dass die Photoelektronen auf ihrem Weg nach verlassen der Probe zum Detektor keinen Energieverlust erleiden. Ihre mittlere freie Weglänge λ nach dem Verlassen der Probe, also die Strecke, die ein Elektron im Mittel bis zum ersten inelastischen Stoß zurücklegt, muss daher größer sein als die Dimension des Spektrometers. Deshalb muss bei XPS und AES im Ultrahochvakuum (UHV), d.h. bei Drücken $< 10^{-9}$ mbar, gearbeitet werden. Außerdem bewirkt ein niedriger Druck im Spektrometer, dass Kontaminationsschichten aus Restgasmolekülen auf der Probenoberfläche langsamer aufwachsen (1 Monolage bei 10^{-6} mbar: 50 ms; bei 10^{-9} mbar: 10 min). Eine solche Kontaminationsschicht kann mit zunehmender Dicke die eigentlich interessierenden Signale bis zur Nachweisgrenze abschwächen.

Die mittlere freie Weglänge λ von Photoelektronen mit kinetischen Energien zwischen 10 und 1000 eV liegt für alle elementaren Festkörper zwischen 0,2 und 3 nm [120]. Somit beschränkt sich die Informationstiefe von XPS und AES auf einen Bereich von wenigen Monolagen. Die Intensität des Signals nimmt aufgrund von Wechselwirkungen der Photoelektronen mit Materie mit zunehmender Austrittstiefe exponentiell ab. Es lässt sich abschätzen, dass 95% der gemessenen Intensität einer Photolinie aus einer Schicht der Dicke 3λ stammen [121], was einer Informationstiefe von max. 10 nm entspricht.

Generell wird zwischen primären und sekundären Spektrenstrukturen unterschieden, die im Folgenden, soweit sie für diese Arbeit relevant sind, diskutiert werden.

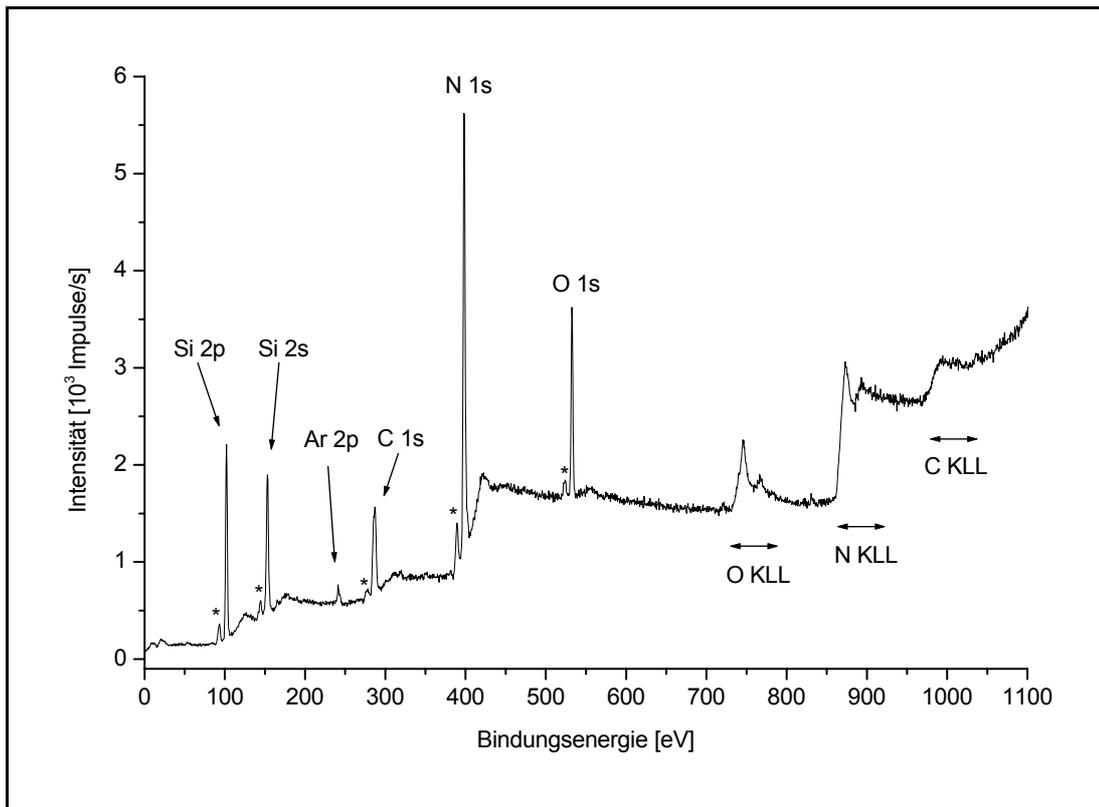


Abbildung 2.6: XPS-Übersichtsspektrum mit Photolinien und röntgeninduzierten Auger-Übergängen einer durch HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Siliciumcarbonitrid-Schicht (* kennzeichnet Röntgensatelliten)

Primäre Spektrenstrukturen

Photolinien

In Abbildung 2.6 ist beispielhaft ein XPS-Übersichtsspektrum einer Siliciumcarbonitrid-Schicht wiedergegeben. Die Photoelektronenlinien können anhand der Bindungsenergien den Elementen Silicium, Kohlenstoff, Stickstoff, Argon und Sauerstoff zugeordnet werden. Die Lagen der Linien spiegeln die elektronische Struktur der Elemente wider. Die Photolinien werden nach dem Elementsymbol mit den Quantenzahlen des Energieniveaus bezeichnet, aus dem das Photoelektron emittiert wurde. Dabei wird zuerst die Hauptquantenzahl n ($n=1,2,3,\dots$), dann die Bahndrehimpulsquantenzahl l ($l=s,p,d,\dots$) und schließlich die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j angegeben. Photolinien für Elektronen aus Orbitalen mit $l>0$ spalten in Dubletts auf. Die relativen Intensitäten eines Dubletts werden dabei durch die Entartung ($2j+1$) jedes Energiezustandes bestimmt.

Auger-Linien

Neben den Photolinien werden in Abbildung 2.6 weiterhin röntgeninduzierte Auger-Linien, vgl. Abbildung 2.5, von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff beobachtet. Auger-Linien werden nach dem Elementsymbol mit drei Großbuchstaben bezeichnet, welche die am Auger-Effekt beteiligten Niveaus angeben, z. B. O(KLL). Als erstes wird das Orbital genannt, aus dem das Photoelektron emittiert wird. Darauf folgt der Buchstabe des Orbitals, von dem aus der Relaxationsprozess einsetzt. Am Ende steht die Bezeichnung für das Ursprungorbital des emittierten Auger-Elektrons.

Sekundäre Spektrenstrukturen

Zu den Sekundärstrukturen werden Beiträge zum Spektrum gezählt, die durch experimentelle Bedingungen oder spezifische Eigenschaften der Proben zusätzlich zu den Hauptlinien auftreten.

Röntgensatelliten

Die XPS-Spektren wurden mit nicht-monochromatisierter Röntgenstrahlung aufgenommen, wodurch Photo- und Auger-Elektronen durch Absorption von Quanten aus dem gesamten von der Röntgenröhre emittierten Spektrum entstehen. Neben den beiden intensivsten charakteristischen Röntgenübergängen $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ des Anodenmaterials, die sich überlagern und nicht aufgelöst werden, treten die extrem schwachen Übergänge aus höheren Schalen (K_{β}) und auch noch Linien höherer kinetischer Energie auf, die durch Röntgenübergänge in mehrfach ionisierten Atomen im Anodenmaterial der Röntgenröhre entstehen. Von diesen müssen die $K_{\alpha 3}$ - und $K_{\alpha 4}$ -Linien dann berücksichtigt werden, wenn sie z. B. im Bereich einer anderen Photolinie liegen, da ihre Intensität 5 bis 10% der jeweiligen Hauptlinienintensität beträgt. Aufgrund der höheren Anregungsenergie sind im bindungsenergiebezogenen Spektrum die Satelliten bei entsprechend kleinerer Bindungsenergie neben der Hauptphotolinie zu finden, vgl. Abbildung 2.6.

Verlustlinien

Neben den instrumentell bedingten Röntgensatelliten können bei einer Vielzahl von Elementen und Verbindungen Satelliten auf der Seite höherer Bindungsenergien beobachtet werden. Ein typisches Beispiel dafür sind Plasmonen. Es handelt sich hierbei um kollektive Schwingungen der Elektronen, die eine charakteristische Frequenz besitzen und die durch Wechselwirkung der emittierten Photo- und Auger-Elektronen mit den Elektronen des Leitungsbandes ausgelöst werden. Der Beitrag dieser Satelliten lässt sich aufgrund nicht diskreter Anregung quantitativ nicht bestimmen und bleibt daher meist unberücksichtigt, wo-

durch ein größerer Fehler bei der Intensitätsbestimmung der entsprechenden Photolinie verursacht wird, gegenüber Photolinien, die keine Verlustpeaks aufweisen. Werden die XPS-Intensitäten jedoch auf absolute Konzentrationen bezogen, wie sie kernphysikalische Messungen liefern, werden die Verlustlinienintensitäten in den entsprechenden Faktoren berücksichtigt.

Untergrund

Photoelektronen, die auf ihrem Weg zum Detektor durch inelastische Streuung Energie verlieren, bilden zusammen mit den durch die unvollständig abgeschirmte kontinuierliche Bremsstrahlung der Röntgenquelle angeregten Elektronen sowie den durch verschiedene andere Prozesse (z. B. Streuung in der Analysenkammer) erzeugten niederenergetischen Elektronen den Untergrund des Spektrums. Für den erstgenannten Beitrag ist an den Stellen im Spektrum, an denen Linien auftreten, die Zahl der Elektronen, die Energie verlieren können, besonders hoch. Daher tritt oberhalb der Linie eine Stufe im Untergrund auf, die zu größeren Bindungsenergien bzw. kleineren kinetischen Energien hin ansteigt. Der zweite Beitrag liefert bei der Anregung mit nicht-monochromatisierter Röntgenstrahlung einen linearen Untergrundanteil. Diese Beiträge werden rechnerisch unter anderem z. B. durch das Subtraktionsverfahren von SHIRLEY [122] berücksichtigt, das auch das in dieser Arbeit angewandte Untergrundsubtraktionsverfahren darstellt.

Chemische Verschiebung

Die chemische Umgebung eines Atoms beeinflusst neben den Orbitalenergien der Valenzelektronen auch die Orbitalenergien der kernnahen Elektronen und demzufolge deren Ionisierungsenergien. Nach KOOPMAN ist die Ionisierungsenergie als die negative Orbitalenergie definiert, die mit der HARTREE-FOCK-Methode berechnet werden kann. Unberücksichtigt bleiben bei dieser Näherung Reorganisationseffekte, Elektronenkorrelationen und relativistische Einflüsse [118].

Eine unterschiedliche chemische Umgebung eines Atoms hat somit eine Änderung der Valenzelektronenverteilung zur Folge, die die Abschirmung der Kernladung verändert und damit zu unterschiedlichen Bindungsenergien der Photoelektronen des gleichen Elements führt. Dieser als chemische Verschiebung bezeichnete Effekt wird als Differenz zwischen der Bindungsenergie eines Atoms in seiner chemischen Umgebung und der Bindungsenergie des Reinelements definiert. Die chemische Verschiebung hängt außer von der molekularen Umgebung und dem Kristallgitterplatz (Matrix) auch noch von Relaxationsprozessen ab. Nach einer Ionisation tritt eine Ladungsverschiebung zur entstandenen Elektronenlücke ein, so dass die positive Kernladung besser abgeschirmt wird. Dadurch erniedrigt sich die Ener-

gie des Elektronenlochs. Entsprechend höher ist die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons. Für viele Verbindungen ist die chemische Verschiebung in etwa proportional zur Oxidationsstufe des betreffenden Elements oder, bei formal konstanter Oxidationsstufe, proportional zur Elektronegativität der an das Atom gebundenen Partner. Je nach Verbindung treten Verschiebungen zwischen Bruchteilen eines Elektronenvolts und mehreren Elektronenvolt auf. Bei ausreichend großen chemischen Verschiebungen ermöglicht XPS als einzige Dünnschichtanalysemethode die Speziation von Verbindungen in oberflächennahen Bereichen.

Probenaufladung

Bei schlecht leitenden Proben oder Isolatoren wird die Probenoberfläche durch Emission der Photoelektronen positiv aufgeladen, und durch das entstehende Potential werden die emittierten Elektronen abgebremst. Daraus resultiert eine Verringerung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen bzw. eine scheinbare Erhöhung der Bindungsenergie. Zur Neutralisation der Aufladung kann eine Probe mit niederenergetischen Elektronen aus einer Elektronendusche beschossen werden. Der Elektronenstrom muss jedoch sehr genau eingestellt werden, um Überkompensation zu vermeiden. Durch das Einpressen pulvriger Proben in Indiumfolie kann ebenfalls ein Ladungsausgleich erzielt werden. Voraussetzung dazu ist jedoch, dass ein geringes Probenvolumen nahezu vollständig von Metall umschlossen wird, um den Ladungsausgleich zu erreichen. Nachteilig ist, dass durch die intensiven Photolinien des Indiums Linien der Probe überdeckt werden können, wodurch die Auswertung erschwert wird. Zur nachträglichen Korrektur der Probenaufladung kann die Bindungsenergie des Au $4f_{7/2}$ -Peaks bei 84,0 eV als Energierferenz dienen, falls zuvor eine sehr dünne Goldschicht auf die Probenoberfläche aufgedampft wurde. Allerdings neigt Gold in sehr geringen Schichtdicken zur Inselbildung, so dass das Ladungsgleichgewicht zwischen dem aufgedampften Standard und der Probe schichtdickenabhängig ist [123]. Zudem wird die Intensität der Photoelektronen aus der eigentlichen Schicht abgeschwächt.

In dieser Arbeit wurde für die XPS-Analysen die Methode der internen Referenzierung verwendet. Dabei werden die Bindungsenergiewerte auf eine bekannte oder vom Schichtsystem unabhängige Photolinie in der Regel die C 1s-Linie des Kontaminationskohlenstoffs bei 285,0 eV bezogen. Allerdings ist im Siliciumcarbonitrid-System der Kohlenstoff ein Bindungspartner, so dass er als interner Standard nicht zur Verfügung steht. Da beim Sputtern Argon in geringen Mengen in die entstehende Schicht eingebaut wird, kann der Ar 2p-Peak zur Aufladungskorrektur verwendet werden. Der Ar $2p_{3/2}$ -Peak wurde auf eine Bindungsenergie von 242,2 eV in Übereinstimmung mit der Literatur festgelegt [118].

Ein weiteres analytisches Zuordnungskriterium stellt die Bestimmung des sogenannten Auger-Parameters nach WAGNER [124-128] dar. Er berechnet sich aus der Summe der Bindungsenergie der Photolinie und der kinetischen Energie des Auger-Übergangs aus dem gleichen Orbital eines Atoms und wird im sogenannten Wagner-Plot besonders anschaulich dargestellt, vgl. Abbildung 4.12. Darin werden einzelnen Verbindungen eines Elements Bereiche zugeordnet, so dass eine eindeutige Abgrenzung ermöglicht wird.

Quantifizierung

Die Photolinienintensität I_A wird durch apparative, meist energieabhängige Faktoren (Röntgenfluss I_0 , Transmission $T(E)$, Detektoreffizienz $D(E)$), durch geometrische Faktoren (Spektrometerkonstante k , erfasste Probenfläche A , Asymmetriefunktion $L(\delta)$) und durch probenspezifische Faktoren (Photoionisationswirkungsquerschnitt σ , Atomdichte n_A , mittlere freie Weglänge $\lambda(E)$) beeinflusst. Gleichung 2.6 beschreibt den mathematischen Zusammenhang zwischen der Photolinienintensität und den genannten Faktoren.

$$I_A = I_0 \cdot k \cdot A \cdot n_A \cdot \sigma_A \cdot \lambda(E) \cdot T(E) \cdot D(E) \cdot L(\delta) \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Da sich die meisten der eingehenden Parameter nur mit großem Aufwand exakt bestimmen lassen, ist es sinnvoll, Relativansätze zu verwenden, bei denen sich bis auf den Photoionisationswirkungsquerschnitt σ alle anderen Faktoren zumindest in etwa herausheben. In der Regel werden die Photoionisationswirkungsquerschnitte σ_A verwendet, die von SCOFIELD [129] nach der *HARTREE-SLATER*-Methode mit Bezug auf die Intensität des Kohlenstoffs gleich 1, berechnet wurden. Danach werden die gemessenen Intensitäten der einzelnen Elemente durch die folgenden Werte dividiert, um vergleichbare Intensitäten zu erhalten: $\sigma_C=1$; $\sigma_N=1,77$; $\sigma_O=2,85$; $\sigma_{Si}=0,865$. Aufgrund der energieabhängigen Parameter, insbesondere der Austrittstiefen für die verschiedenen Photoelektronen, sollten zur Quantifizierung nur solche mit nahe beieinanderliegenden Bindungsenergien herangezogen werden, um den Fehler so gering wie möglich zu halten. Ist diese Bedingung nicht gegeben, müssen Messungen an Standardproben die Korrekturfaktoren ergeben oder eine Kalibrierung mit Hilfe einer absoluten Messmethode (z. B. n-RBS) durchgeführt werden. In dieser Arbeit werden die XPS-Ergebnisse zuerst auf die oben aufgeführten SCOFIELD-Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation korrigiert und anschließend auf die aus kernphysikalischen Messmethoden ermittelten Konzentrationen bezogen.

Fehlerabschätzung

Die Genauigkeit einer XPS-Messung ist sowohl von apparativen Einflüssen als auch von der Art der Auswertung abhängig. Zu den gerätebedingten Fehlerquellen zählen die Linienbreite der Anregungsstrahlung, die Ungenauigkeit der Energiekalibrierung des Spektrometers und die Energieauflösung des Analysators sowie Geometriekompromisse am Spektrometeraufbau, die zu Fehlern bei der Energie- und/oder Intensitätsbestimmung beitragen können. Bei den durch die Auswertung bedingten Fehlern muss ebenfalls zwischen Fehlern, die die Peaklage beeinflussen und solchen, die die Intensität verändern, unterschieden werden. Zu den erstgenannten zählen die Fehler bei der Bestimmung der Referenzenergie und die Abweichungen bei der Kurvensynthese (relative Höhen, Peaklagen, Halbwertsbreiten). Zu den intensitätsbeeinflussenden Faktoren gehört die Durchführung der Untergrundkorrektur und die Festlegung der Parameter für die einzelnen Komponenten in einem Multiplett. Die einzelnen Fehlerbeiträge sind allerdings meist nicht exakt zu ermitteln, so dass eine globale Fehlerabschätzung anzuwenden ist. Bei nicht optimierten Einflussfaktoren können Fehler von 30 bis 40% auftreten.

2.3.1.2 Auger-Elektronen Spektroskopie (AES)

Bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie dienen Elektronen mit Energien im keV-Bereich zur Anregung. Durch den Elektronenbeschuss werden Atome in den inneren Schalen ionisiert und in Folge des Relaxationseffekts wird die Emission eines Röntgenquants oder eines Auger-Elektrons ausgelöst, vgl. Abbildung 2.5 in Kapitel 2.3.1.1.

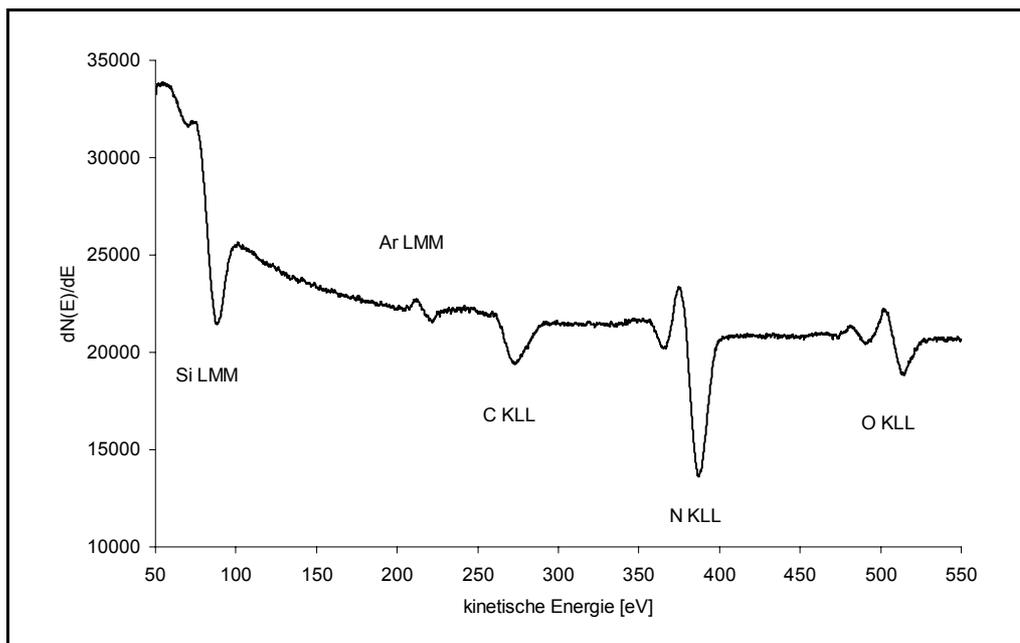


Abbildung 2.7: AES-Übersichtsspektrum einer durch Co-Sputtern hergestellten Siliciumcarbonitrid-Schicht

Augerspektren werden in der Regel wegen der geringen Augerintensität auf extrem hohem Streuuntergrund differenziert dargestellt. Das in Abbildung 2.7 so wiedergegebene AES-Übersichtsspektrum zeigt deutlich voneinander getrennte Auger-Übergänge der am Aufbau von Siliciumcarbonitrid-Schichten beteiligten Elemente, sowie von Sauerstoff aus einer Oberflächenkontamination und Argon als in die Schicht eingebautem Sputtergas. Der Si KLL Auger-Übergang bei ungefähr 1600 eV kinetischer Energie ist wesentlich intensiver als der LMM-Übergang bei ca. 96 eV, aber es ist durch die Wahl der näher beieinanderliegenden Peakenergien gewährleistet, dass die Auger-Elektronen der verschiedenen Elemente aus einem vergleichbaren Probenvolumen stammen und somit die Intensitäten vergleichbar sind. Die Höhendifferenz zwischen Peak-Maximum und Peak-Minimum des bipolaren Peaks ist ein Maß für die Intensität der Auger-Linie. Da Auger-Übergänge meist aus nicht aufgelösten Mehrfachpeaks bestehen, weil am Auger-Prozess mehrere Orbitale beteiligt sind, vgl. Abbildung 2.5, ist eine Speziation in den seltensten Fällen möglich. Beim Si LMM-Auger-Übergang von Silicium und SiO₂ besteht jedoch eine Differenz der kinetischen Energien von 8 eV, so dass zwischen den Komponenten unterschieden werden kann.

AES-Sputtertiefenprofile

Um die vertikale Verteilung der Elemente einer Schicht zu analysieren und damit z. B. die Homogenität des Schichtaufbaus zu verifizieren, wird die Probenoberfläche kontinuierlich durch Sputtern mit Edelgasionen, in der Regel Argonionen, abgetragen und gleichzeitig werden Auger-Elektronenspektren der jeweils freigelegten Oberfläche gemessen. Die Schichtdicke $z(t)$ berechnet sich nach Gleichung 2.7 [130]:

$$z(t) = \frac{j_P \cdot Y_i \cdot M_i \cdot t}{N_A \cdot e_0 \cdot \rho_i} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

Dabei ist j_P die Argonionenstromdichte, N_A die Avogadro-Zahl, e_0 die Elementarladung, t die Sputterzeit und Y_i der Sputterkoeffizient des abzutragenden Schichtmaterials mit der Molmasse M_i und der Dichte ρ_i . Da für die Sputterkoeffizienten, die Molekularmasse und die Dichte in den meisten Fällen keine Werte bekannt sind, müssen generell weitere Analysemethoden eingesetzt bzw. Standards gemessen werden.

2.3.2 Kernphysikalische Methoden

Kernphysikalische Methoden benötigen gegenüber elektronenspektroskopischen Methoden ein größeres Probenvolumen zur Informationsgewinnung. Mit ihrer Hilfe kann die Konzentration der chemischen Elemente in einer Schicht zerstörungsfrei bestimmt werden. Für leichte Elemente eignet sich besonders die non-Rutherford Rückstreu-spektroskopie. Interessieren nur die Verteilungen ganz bestimmter Isotope innerhalb eines Probenvolumens, so ist die Kernreaktionsanalyse die bevorzugt anzuwendende Methode.

2.3.2.1 Non-Rutherford Rückstreu-spektroskopie (n-RBS)

Die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie, deren Prinzip in Abbildung 2.8 schematisch wieder-gegeben ist, arbeitet mit Ionenstrahlen mit Energie bis 2 MeV - vorwiegend $^4\text{He}^+$ -Ionen - und wird hauptsächlich zur Bestimmung der Elementzusammensetzung, der Elementtiefenverteilung und der Flächendichte von dünnen Schichten und im oberflächennahen Bereich von Festkörpern herangezogen. Die Messung von Anzahl und Energie der Ionen, die aus der untersuchten Probe rückgestreut werden, erlaubt die Identifikation der Atommassen und die Ermittlung der Elementverteilung in Abhängigkeit von der Tiefe [131]. Die Methode beruht auf dem charakteristischen Energieverlust, den die Ionen des Analysenstrahls bei der elastischen Streuung an Atomkernen erfahren. Weiterhin verlieren die Projektile beim Durchgang durch die Materie vor und nach dem Stoß stetig Energie (ΔE_{in} bzw. ΔE_{out}), was auf die Wechselwirkungen mit den Elektronenhüllen zurückzuführen ist. Aus diesem Energieverlust lässt sich auf die Dicke der abbremsenden Schicht schließen und damit auf die Tiefe, in der sich die an der Streuung beteiligten Kerne befinden.

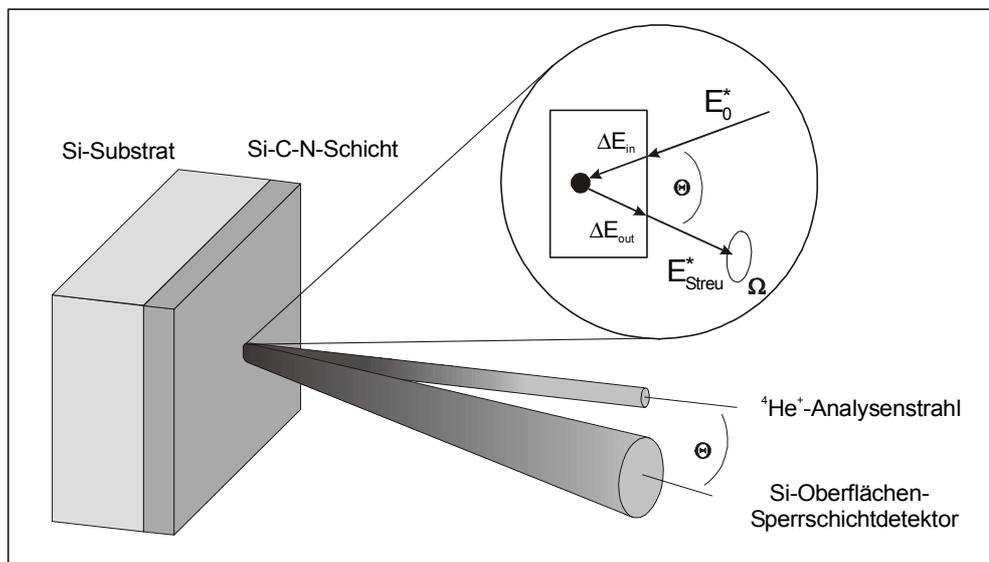


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Rückstreu-spektroskopie

Trifft ein Projektil mit der Masse M_P und der kinetischen Energie E_0 auf einen in Ruhe befindlichen Atomkern mit der Masse M_T , dann wird das Projektil am Coulombfeld des Atomkerns elastisch gestreut. Das Verhältnis der Projektilenergie nach der Streuung E_{Streu} ($E_{\text{Streu}} = E_{\text{Streu}}^* + \Delta E_{\text{out}}$) zu der Energie E_0 ($E_0 = E_0^* - \Delta E_{\text{in}}$) vor der Streuung ist durch den sogenannten kinematischen Faktor κ definiert:

$$\kappa \equiv \frac{E_{\text{Streu}}}{E_0} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

Der κ -Faktor leitet sich aus der Energie- und Impulserhaltung einer nichtrelativistischen Zweikörper Reaktion ab. Im Laborsystem gilt:

$$\kappa = \left[\frac{\sqrt{1 - \left[\left(\frac{M_P}{M_T} \right) \cdot \sin \Theta \right]^2} + \left(\frac{M_P}{M_T} \right) \cdot \cos \Theta}{1 + \left(\frac{M_P}{M_T} \right)} \right]^2 \quad \text{Gleichung 2.9}$$

Der κ -Faktor hängt sowohl vom Streuwinkel Θ als auch von dem atomaren Massenverhältnis von Projektil und Probenatom ab. Die experimentell günstigste Situation würde bei einem Streuwinkel von 180° bezüglich des Projektilstrahls vorliegen. Da dieser Winkel praktisch nicht zu verwirklichen ist, werden die gestreuten He-Teilchen meist unter einem apparativ bedingten Rückstreuwinkel von $\Theta = 171^\circ$ detektiert [132].

Aus Gleichung 2.9 ergibt sich bei gleichem Projektil eine abnehmende Massenauflösung mit zunehmender Probenatommasse. Leichtere Massen lassen sich daher besser voneinander trennen. Die Intensität einer Rückstreuung korreliert mit dem Wirkungsquerschnitt der Zweikörper Reaktion. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Wechselwirkung zwischen Projektil und Probenatom stattfindet. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Rutherford-Streuung im Laborsystem lautet:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_P \cdot Z_T \cdot e^2}{4 \cdot E_0} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \Theta} \cdot \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{M_P}{M_T} \right) \cdot \sin \Theta} + \cos \Theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_P}{M_T} \right)^2}} \quad \text{Gleichung 2.10}$$

mit Z_P : Kernladungszahl des Projektils, Z_T : Kernladungszahl des Probenatoms, M_P : Massenzahl des Projektils, M_T : Massenzahl des Probenatoms, E_0 : Projektilenergie, Θ : Rückstreuwinkel, σ : Rutherford-Wirkungsquerschnitt sowie Ω : vom Detektor erfasster Raumwinkel.

Der Wirkungsquerschnitt ist zum einen proportional zu $(Z_P \cdot Z_T)^2$, d. h. bei gegebenen Probenatomen ist es günstig, Projektile mit höherer Kernladungszahl zu verwenden, und zum anderen umgekehrt proportional zu E_0^2 , was bedeutet, dass bei zunehmender Eindringtiefe die Streurrate steigt.

Die gegenüber herkömmlicher Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (Streuung am Coulombfeld der Atome) verwendete höhere Energie der Heliumteilchen von 3,5 MeV hat den Vorteil, dass die Rückstreuungswirkungsquerschnitte für die nun im Kern stattfindende Streuung für die Isotope ^{12}C , ^{14}N und ^{16}O um die Faktoren 6,4, 2,2 bzw. 3,0 größer sind und somit deutlichere Signale erhalten werden. Für den Energiebereich von 3,2 bis 3,5 MeV können die Rückstreuungswirkungsquerschnitte als konstant angesehen werden

Die Zusammensetzung einer mehrkomponentigen Schicht manifestiert sich im n-RBS-Spektrum einmal durch das Auftreten mehrerer Peaks oder Stufen, die für die massen-, d.h. elementabhängigen Rückstreueenergien spezifisch sind, und zum anderen durch die konzentrationsabhängigen relativen Höhen. Die Halbwertsbreiten der Peaks sind ein direktes Maß für die zusätzliche Abbremsung der Projektile vor und nach der charakteristischen Kernstreuung und damit ein Maß für die Dicken aller Schichten einer Probe.

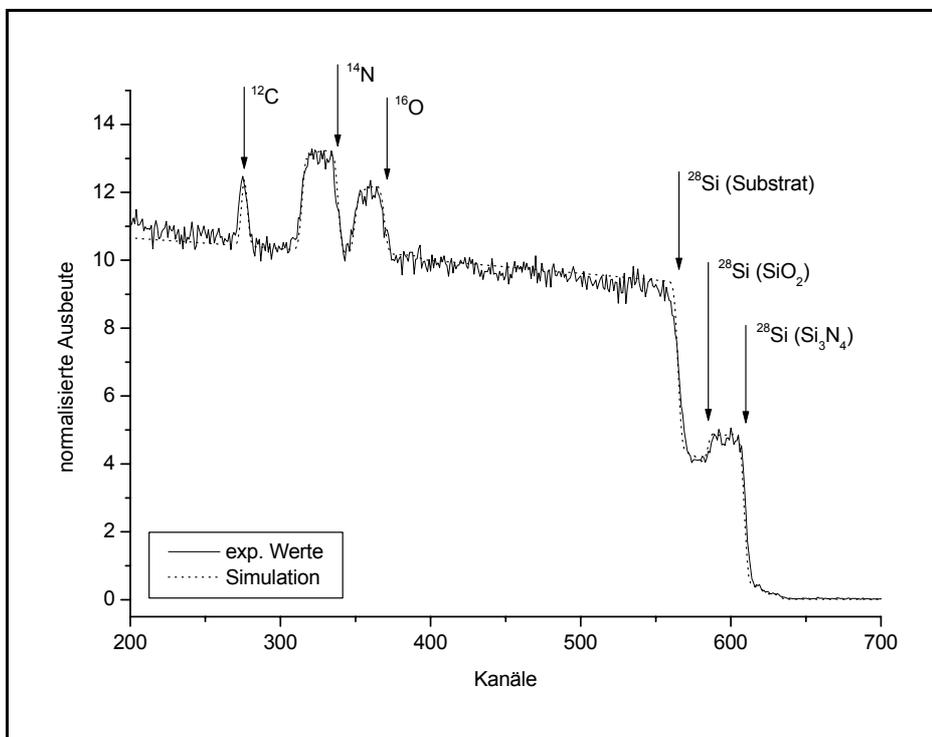


Abbildung 2.9: N-RBS-Spektrum einer Mehrkomponentenschicht der Schichtreihenfolge $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$; der Kohlenstoffpeak steht für eine Oberflächenkontamination; die Pfeile markieren jeweils den Schichtbeginn

Abbildung 2.9 zeigt ein n-RBS-Spektrum eines Mehrschichtsubstrats mit der Schichtfolge Si_3N_4 (150 nm) / SiO_2 (80 nm) / $\text{Si}<100>$ (525 μm). Die hohe Stufe, auf der die Signale von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sitzen, wird durch das Siliciumsubstrat erzeugt. Die Struktur der Siliciumstufe dokumentiert anschaulich, wie n-RBS die drei Schichten auflöst. Die relative Konzentration von Silicium ist im Siliciumdioxid niedriger als im Siliciumnitrid, weshalb im Spektrum an der entsprechenden Stelle ein Tal auftritt. Der Kohlenstoff-Peak resultiert aus einer Oberflächenkontamination.

Der große Vorteil der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie mit Heliumionen liegt in der kalibrationsfreien Konzentrationsbestimmung. Weiterhin sind der schnelle und quasi-zerstörungsfreie Elementnachweis sowie die einfache Durchführung der Messungen hervorzuheben. N-RBS ist somit eine die Elektronenspektroskopie hervorragend ergänzende, von ihr unabhängige Methode. Sie ermöglicht insbesondere den Zugang zu den Empfindlichkeitsfaktoren für die Quantifizierung mittels der elektronenspektroskopischen Verfahren.

2.3.2.2 Resonante Kernreaktionsanalyse (NRA)

Diese Analysenmethode beruht darauf, dass in einer mit beschleunigten Teilchen beschossenen Probe eine Kernreaktion ausgelöst und eine Strahlung (Teilchen und/oder γ -Quant) ausgesendet wird, die für die Kernreaktion zwischen Projektil und nachzuweisendem Isotop charakteristisch ist. Abbildung 2.10 veranschaulicht das Prinzip der Methode.

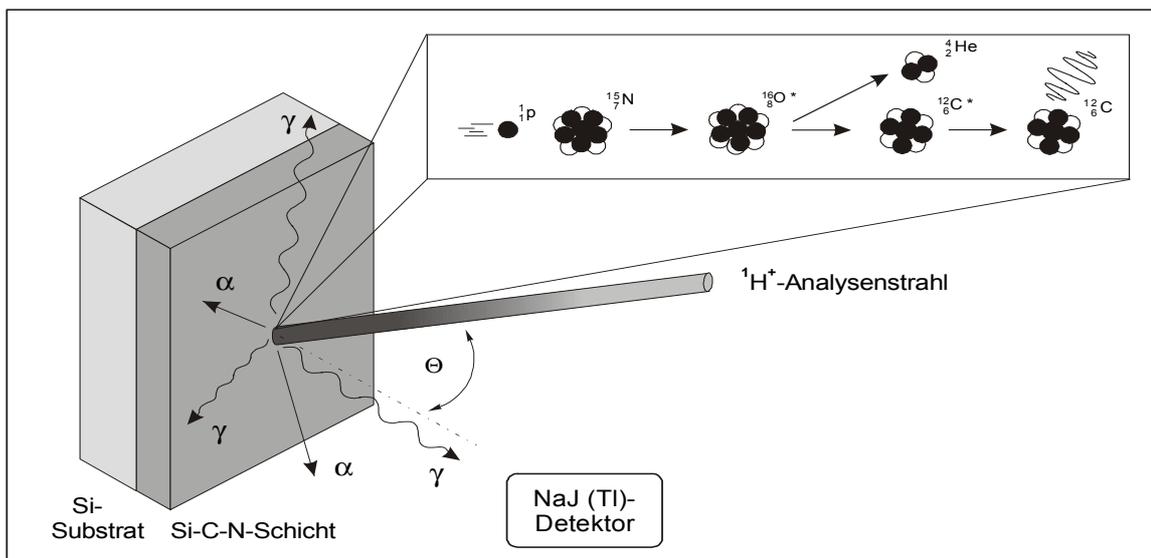


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der NRA-Methode am Beispiel einer $(p, \alpha \gamma)$ -Reaktion

Aus der Intensität der Strahlung kann mit Hilfe eines Standards die Konzentration der jeweiligen Atomsorte bestimmt werden. Weist die Reaktion mit einem Probenatom in ihrer Anregungsfunktion (Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Projektilenergie) eine Resonanz auf, so kann durch Variation der Einschussenergie der Projektile im Bereich der Resonanzenergie die Konzentration dieses Probenatoms tiefenabhängig gemessen werden. Die erreichbare Tiefenauflösung wird durch die Unschärfe des Anregungsstrahls, der Energieaufweitung (Energistraggling) des Ionenstrahls beim Eindringen in die Schicht sowie durch die Breite der Resonanz der Kernreaktion festgelegt. Für die Elemente der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichtsysteme sind die prinzipiell möglichen Kernreaktionen in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der möglichen Kernreaktionen für das Si-C-N-System

Kernreaktion des nachzuweisenden Atoms	Projektilenergie [keV]	Resonanzbreite Γ [eV]	Wirkungsquerschnittserhöhung [Faktor]	γ -Energie [MeV]
${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$	6384	120	10000	4,432
${}^{13}\text{C} (p, \gamma) {}^{14}\text{N}$	1748	75	92	9,170
${}^{15}\text{N} (p, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$	429	120	10000	4,432
${}^{30}\text{Si} (p, \gamma) {}^{31}\text{P}$	620	68	10	7,87

Für die resonante Kernreaktion ${}^{15}\text{N} (p, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$ ist die Verwendung von ${}^{15}\text{N}_2$ - bzw. ${}^{15}\text{N}$ -angereichertem Sputtergas bei der Schichtherstellung notwendig, da die natürliche Konzentration von 0,37% nicht ausreicht, um NRA-Tiefenprofile aufnehmen zu können und zudem die Wirkungsquerschnitte für ${}^{14}\text{N}$ -Kernreaktionen mit Protonen zu klein sind. Bei dieser Kernreaktion wird ein angeregter ${}^{16}\text{O}$ -Kern erzeugt, aus dem durch α -Zerfall ein angeregter ${}^{12}\text{C}$ -Kern entsteht, der wiederum unter Aussendung eines γ -Quants von 4,432 MeV in seinen Grundzustand übergeht. Die Anregungsfunktion dieser Kernreaktion besitzt mehrere Resonanzen, wobei die intensivste bei einer Protonenenergie von 429 keV und einer Breite von nur $\Gamma=120$ eV zum Nachweis von ${}^{15}\text{N}$ verwendet wird. Der Wirkungsquerschnitt liegt um den Faktor 10^4 über dem nicht-resonanten Anteil. In diesem Energiebereich sind kernreaktionsanalytische Untersuchungen an Siliciumcarbonitrid-Schichten äußerst aussagekräftig, da fast kein störender Untergrund durch andere Kernreaktionen erzeugt wird [133].

Zum Wasserstoffnachweis wird diese Kernreaktion in der umgekehrten Richtung eingesetzt: ${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$. Beim Beschuss mit ${}^{15}\text{N}$ -Ionen der Resonanzenergie $E_{\text{res}}=6,384$ MeV erfolgt die resonante Kernreaktion unter Aussendung eines γ -Quants der Energie 4,432 MeV.

Der Kohlenstoff-Nachweis ist über die resonante Kernreaktion ${}^{13}\text{C} (p, \gamma) {}^{14}\text{N}$ bei einer Protonenenergie von 1,748 MeV ebenfalls möglich. Bei dieser Anregungsenergie laufen aber auch Kernreaktionen mit Silicium und Stickstoff ab, die einen hohen Untergrund erzeugen und dadurch das Signal/Untergrund-Verhältnis ungünstig beeinflussen, so dass die geringe Konzentration an ${}^{13}\text{C}$ im natürlichen Kohlenstoff ($\sim 1,1\%$) nicht ausreicht, um ein aussagekräftiges Spektrum aufzunehmen. Hierfür ist eine ${}^{13}\text{C}$ -Anreicherung von mindestens 2% Voraussetzung. Bei den durch Ionenimplantation erzeugten Schichten kann diese Kernreaktion dagegen ohne weiteres angewendet werden, da isotopenrein ${}^{13}\text{C}$ -Ionen implantiert wurden und somit das Signal/Rausch-Verhältnis entsprechend günstiger ist.

Das natürliche Siliciumisotop mit der Massenzahl 30 (Häufigkeit 3,1%) kann mit Protonen der Energie 620 keV die Kernreaktion $^{30}\text{Si} (p, \gamma) ^{31}\text{P}$ unter Aussendung eines γ -Quants der Energie 7,87 MeV eingehen. Die geringe Erhöhung des Wirkungsquerschnitts um einen Faktor 10 und die geringe natürliche Häufigkeit des Isotops erschweren die Messungen. Hinzu kommen noch Störreaktionen der am Schichtaufbau beteiligten Elemente im betreffenden Energiebereich, so dass ^{30}Si -Profile wenig aussagekräftig sind.

2.3.3 Schwingungsspektroskopische Methoden

Die Schwingungsfrequenzen eines Moleküls können mit zwei zueinander komplementären spektroskopischen Methoden bestimmt werden: Der Infrarot- und der Raman-Spektroskopie. Beide Verfahren beruhen auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie, unterscheiden sich jedoch im jeweils ausgenutzten physikalischen Effekt. Daher werden je nach verwendetem Verfahren Änderungen des Dipolmoments bzw. der Polarisierbarkeit erfasst, so dass häufig erst die Kombination beider Verfahren ein vollständiges Bild ergibt.

2.3.3.1 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Heute gebräuchliche Infrarot-Spektrometer sind Einkanal-Fourier-Transform-Geräte, bei denen alle Informationen über einen einzigen Kanal übertragen werden, d. h. alle Elemente eines Signals gleichzeitig beobachtet werden können. Die Signalübertragung und Entschlüsselung erfolgt mit Hilfe der Fourier-Transformation. Die FTIR-Spektrometer besitzen drei entscheidende Vorteile. Für den experimentellen Aufbau sind wenige optische Elemente erforderlich, die die Anregungsstrahlung abschwächen. Daher ist die Strahlungsleistung, die den Detektor erreicht, und damit das Signal/Rausch-Verhältnis, viel größer als in dispersiven Geräten. Ein zweiter Vorteil ist die extrem hohe Wellenlängengenauigkeit. Diese Eigenschaft ermöglicht eine präzise Signalermittlung. Der dritte Vorteil ist, dass das gesamte Spektrum der Quelle den Detektor gleichzeitig erreicht. Dies ermöglicht die Aufnahme eines vollständigen Spektrums in sehr kurzer Zeit. Technisch arbeiten die heutigen Geräte mit Interferometern. Ein Computer übernimmt die Steuerung und führt die Fouriertransformationen des Interferogramms zum Spektrum durch. Um infrarote Strahlung absorbieren zu können, muss sich das Dipolmoment eines Moleküls bei der Schwingungsbewegung ändern. Schwingungsbewegungen werden in zwei Hauptkategorien unterteilt: Streck- und Deformationsschwingungen. Die mathematische Beschreibung stützt sich auf das mechanistische Modell des harmonischen Oszillators.

2.3.3.2 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt unterscheidet sich von gewöhnlicher Streuung dadurch, dass ein Teil der gestreuten Strahlung gequantelte Frequenzänderungen erfährt. Diese Änderungen sind das Ergebnis der Übergänge zwischen Schwingungsenergieniveaus, die in Folge der Polarisierungsprozesse im Molekül auftreten. Daher entspricht der Wellenlängenunterschied der einfallenden und gestreuten Strahlung den Wellenlängen im mittleren Infrarot-Bereich.

Um Raman-Spektren zu erhalten, wird die zu untersuchende Probe mit monofrequenter Strahlung im sichtbaren oder im IR-Bereich mittels starker Laser bestrahlt und die Streustrahlung unter einem Winkel (meist 90°) gemessen. Dabei erreichen die Intensitäten der Raman-Linien nur etwa 0,001% der Intensität der Quelle, was Detektion und Messung erschwert.

Die mathematische Beschreibung basiert auf Wellenmodellen, wobei die Proportionalitätskonstante dem Quadrat der Polarisierbarkeit der entsprechenden Bindung entspricht. Um Raman-aktiv zu sein, muss die Polarisierbarkeit als Funktion der Entfernung zwischen den Atomkernen variieren.

2.3.4 Strukturbestimmende Methoden

2.3.4.1 Röntgenbeugung (XRD)

In Festkörpern liegen die Atomabstände in der Größenordnung der Wellenlänge λ von Röntgenstrahlen. Diese werden beim Auftreffen auf einen kristallinen Festkörper an den verschiedenen Netzebenen einer Netzebenenschar gebeugt. Der daraus resultierende Gangunterschied der gestreuten Röntgenstrahlen führt zu Interferenzen. Unter bestimmten Einfallswinkeln θ beträgt der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der eingestrahnten Wellenlänge $n\lambda$, und als Folge positiver Interferenz tritt ein Intensitätsmaximum (Reflex) auf. Der Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d einer Netzebenenschar im Kristall und dem Glanzwinkel θ zwischen Röntgenstrahl und der Netzebene wird durch die BRAGG-Beziehung in Gleichung 2.11 beschrieben:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \qquad \text{Gleichung 2.11}$$

Für die röntgenographische Untersuchung dünner Schichten können konventionelle Pulverdiffraktometer verwendet werden. Dabei ist es günstig, den Winkel zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und der Probenoberfläche klein zu halten, um so die Materialmenge, die zur Beugung beiträgt, im Vergleich zu senkrechter Inzidenz, zu erhöhen. Dies ist in

Seemann-Bohlin- oder Stoe-Beugungsgeometrie möglich, da hier auch bei feststehender Probe die Fokussierungsbedingung eingehalten wird. Bei einer θ - 2θ -Messung bewegt sich der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit wie die Probe, d.h. der Winkel zwischen einfallendem Primärstrahl und Probenoberfläche ändert sich um θ . Dadurch kommen nur parallel zur Oberfläche liegende Netzebenen in Reflexionsstellung. Diese Technik muss zur Analyse einkristalliner Schichten oder Bereiche angewendet werden [134,135].

2.3.4.2 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie liefert Informationen über die innere Struktur durchstrahlbarer Objekte. Deswegen müssen dünne Präparatschichten hergestellt werden, denn nur in relativ wenigen Fällen ist eine direkte Betrachtung des Untersuchungsmaterials möglich; sei es, weil es im Hochvakuum des Mikroskops und/oder unter der Elektronenstrahlbelastung seine Struktur ändern würde, oder weil es zu dick ist, um von den Elektronen durchstrahlt zu werden. Stabile Festkörper (z. B. Pigmente, Kristalle, keramisches Material etc.), von denen mittels Ionenstrahlätzen sehr dünne Präparate hergestellt werden können, lassen sich unter diesen Voraussetzungen direkt im Transmissionselektronenmikroskop beobachten, während bei biologisch-medizinischen Objekten stets eine umfangreiche Präparation vorausgehen muss. Treten strukturelle Veränderungen der Probe verursacht durch Ionenstrahlätzen auf, so können zumindest bei Schichtabscheideverfahren sogenannte Netzchen als Substrate verwendet werden. Diese Netzchen haben einen Durchmesser von wenigen Millimetern und einen Maschenabstand von wenigen Mikrometern. Dünne abgeschiedene Schichten, die die Öffnungen des Netzchens bedecken, können ohne zusätzliche Behandlung direkt untersucht werden. Im Transmissionselektronenmikroskop wird durch Linsensysteme ein vergrößertes Bild oder Beugungsbild eines Objekts erzeugt. Das TEM kann im Modus für Hellfeldabbildungen oder für Feinbereichsbeugung betrieben werden und somit Informationen über die Struktur eines Präparats liefern.

2.3.5 Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften

2.3.5.1 Profilometrie

In dieser Arbeit wurde das Tastschnittverfahren (Profilometrie) eingesetzt, um die Schichtdicke einer gesputterten Schicht zu bestimmen, nicht deren Rauheit oder Oberflächenprofil. Während der Messung fährt eine Diamantspitze über den entsprechenden Bereich der Probe, wobei die relative vertikale Auslenkung dieser Spitze zur Ausgangslage detektiert wird. Spitzenradius sowie Anpresskraft spielen eine wesentliche Rolle für die Auflösung (im Nanometerbereich) dieser Methode.

2.3.5.2 Mikrohärtemessungen

Bei Eindruckhärtemessungen nach Vickers wird eine reguläre Diamantpyramide mit einem Winkel von 136° zwischen gegenüberliegenden Seitenflächen unter einer bestimmten Prüfkraft L in das zu untersuchende Material gedrückt. Die Länge der beiden Diagonalen d , die durch die plastische Verformung des Materials entstehen, werden durch ein Mikroskop bestimmt. Die Vickers-Härte HV ist dem Quotienten aus Prüfkraft und Oberfläche des bleibenden Pyramideneindrucks proportional:

$$HV \approx \frac{L}{d^2} \quad \text{Gleichung 2.12}$$

Moderne Härtemessgeräte für dünne Schichten erhöhen die Prüfkraft computergesteuert schrittweise bis zum Maximum und schrittweise wieder bis zum Ausgangspunkt. Anstatt die Diagonalen des plastischen Eindrucks zu vermessen, wird elektronisch die Eindringtiefe h gemessen. Die plastische Härte H_{plast} wird aus der maximalen Prüfkraft L_{max} und der plastischen Eindringtiefe h_{plast} wie folgt berechnet:

$$H_{\text{plast}} = \frac{L_{\text{max}}}{26,43 \cdot h_{\text{plast}}^2} \quad \text{Gleichung 2.13}$$

Die universelle Härte H_u wird mit der gleichen Formel berechnet, nur dass h_{plast} durch h_{max} ausgetauscht ist. Die universelle Härte beinhaltet sowohl die plastische wie auch die elastische Verformung. Der lineare Teil der Entlastungskurve korreliert mit der elastischen Verformung des Materials. In diesem Bereich hat das Hook'sche Gesetz seine Gültigkeit und erlaubt, den Elastizitätsmodul E zu berechnen. Die maximale Eindringtiefe darf im Allgemeinen nicht mehr als 10%, bei sehr harten Materialien nicht mehr als 5% der Schichtdicke betragen, damit die Messung nicht durch Eigenschaften des Substrats verfälscht wird.

3 Experimentelles

3.1 Schichtherstellung

3.1.1 HF-Magnetron-Co-Sputtern

Sputteranlage

Die Schichtsynthese wurde mit einer HF-Magnetronkathode vom Typ 3" US Gun II low profile (AP&T, Nürtingen) in einer eigens dafür konzipierten UHV-Sputteranlage durchgeführt. Die Anlage besteht im Einzelnen aus einem UHV-Kugelrezipienten mit 300 mm Durchmesser mit Vorsputterblende, Substratpositionierung mit z-Hub (Target-Substrat-Abstand: 110 - 310 mm), durch Massenfluss geregelten Gasflussreglern für konstanten Sputtergasdruck und konstantes Sputtergasverhältnis (Typ 1179, MKS Instruments, München), Druckmessung und -regelung (TPG 300 mit Pirani- und Penning-Messröhren, Pfeiffer, Aslar, sowie Absolutdruckaufnehmer Baratron Typ 120AA, MKS Instruments, München), Schwingquarzsichtdickenmonitor (XTC/2, Leybold, Hanau) und Schnellschusstür mit Sichtfenster für schnellen Substratwechsel. Mit einem Turbopumpstand (TSU 180H, Korrosivgasausführung, Pfeiffer, Aslar), wird ein Basisdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Der HF-Generator zur Plasmaerzeugung liefert eine maximale Leistung von 300 Watt (Generator und Anpassungsnetzwerk PFG 300 RF, Hüttinger, Freiburg). Der Sputtergaseinlass verfügt über zwei getrennt regelbare Gasflussregelventile mit einer maximalen Durchflussrate von 10 bzw. 50 sccm, die es erlauben, beliebige Sputtergasverhältnisse von 0-100% Edelgas/Stickstoff einzustellen (Typ 1179, MKS Instruments, München). Für die Schichtabscheidung bei erwärmten Substraten wurde eine 3"-Widerstandsheizung (BORALECTRIC, tectra, Frankfurt/Main) verwendet, die mit einer speziell angepassten 1,5 mm starken Aluminiumnitridscheibe (HTM Reetz GmbH, Berlin) abgedeckt wird. Die Temperaturmessung und -Überwachung führte ein Quotientenpyrometer (INFRATHERM ISR10-LO, IMPAC, Frankfurt/Main) durch.

Co-Sputtertarget

Das in Abbildung 3.1 gezeigte Co-Sputtertarget wurde aus einem Silicium-Grundtarget und sechs Kohlenstoffstegen $5 \cdot 25 \text{ mm}^2$ aufgebaut. Letztere wurden radialsymmetrisch auf dem Grundtarget angeordnet und über den Target-Klemmring befestigt. Dieser Aufbau ermöglicht einen schnellen, einfachen sowie kostengünstigen Wechsel der Targetgeometrie. Sowohl die Anzahl der Kohlenstoffstege (vier, sechs und acht) als auch ihre Abmessungen ($2 \cdot 25 \text{ mm}^2$, $2,5 \cdot 25 \text{ mm}^2$, $5 \cdot 25 \text{ mm}^2$) wurden im Verlauf der Untersuchungen variiert. Als Standard-Planartargets wurden ein 99,999% reines Silicium-Target sowie ein 99,9% reines Si_3N_4 -

Target (*ChemCo*, Bad Soden-Salmünster) mit einem Durchmesser von 75 mm und einer Dicke von 6 mm eingesetzt. Die verwendeten Kohlenstoffstege wurden aus einer 0,5 mm dicken, 99,99% reinen Kohlenstoff-Folie (*Goodfellow*, Cambridge, U.K.) herausgeschnitten.

Die Definition der Elementkonzentrationen in den hergestellten Schichten erfolgt über das Si/C-Targetflächenverhältnis.

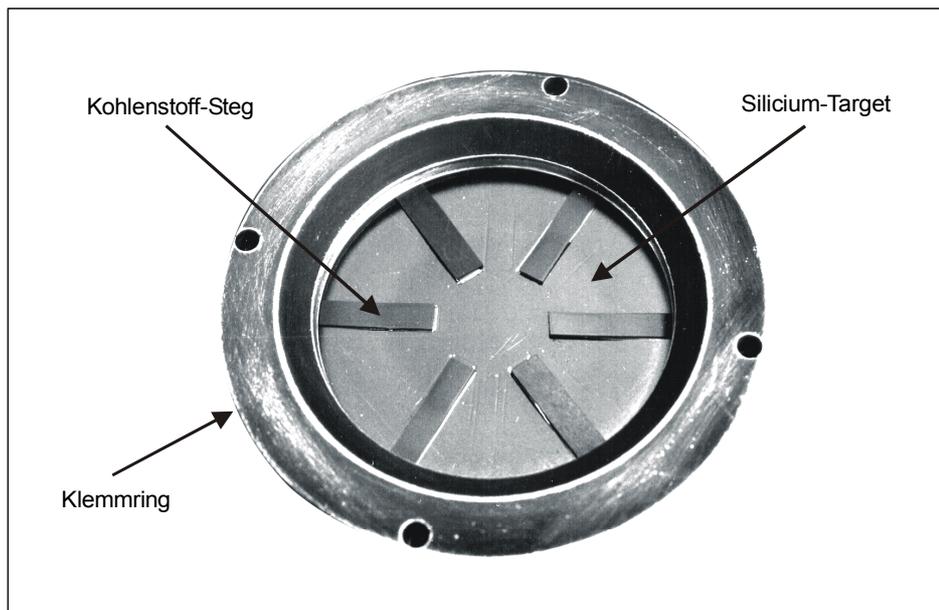


Abbildung 3.1: Foto eines Co-Sputtertargets bestehend aus Silicium-Grundtarget und 6 Kohlenstoff-Stege

Substrate

Quadratisch zugeschnittene Silicium-Wafer vom n-Typ (Kantenlänge 10 mm) der Orientierung $\langle 111 \rangle$ mit einer Dicke von $525 \pm 25 \mu\text{m}$ sowie Silicium-Wafer vom p-Typ der Orientierung $\langle 100 \rangle$, beidseitig poliert mit einer Dicke von $300 \pm 15 \mu\text{m}$ wurden als Substrate eingesetzt (*cis*, Erfurt). Die teureren beidseitig polierten Siliciumsubstrate wurden ausschließlich für die FTIR-Analysen, die in Transmission durchgeführt wurden, verwendet. Weiterhin wurden Testsubstrate mit Halbleiterstrukturen der Schichtfolge Si_3N_4 (150 nm) / SiO_2 (80 nm) / p-Si $\langle 100 \rangle$ (525 μm) sowie SiO_2 (80 nm) / p-Si $\langle 100 \rangle$ (525 μm) (*cis*, Erfurt) der Größe $12,5 \cdot 25 \text{ mm}^2$ eingesetzt. Das Siliciumdioxid wurde durch thermische Oxidation auf den Silicium-Einkristallwafern erzeugt. Das Siliciumnitrid wurde anschließend durch ein LPCVD-Verfahren aufgebracht. Alle Substrate wurden vor der Beschichtung mit Aceton (p.a.-Qualität, *E. Merck*, Darmstadt) und Ethanol (p.a.-Qualität, *Roth*, Karlsruhe) in einem Ultraschallbad gereinigt und über Isopropanoldampf (p.a.-Qualität, *Merck KGaA*, Darmstadt) getrocknet.

Prozessparameter

Der Sputtergasdruck wurde auf die maximale Abscheiderate optimiert und während der Abscheidung bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar konstant gehalten. Die folgenden Prozessparameter, neben dem bereits erwähnten Aufbau des Co-Sputtertargets, wurden in der angegebenen Weise variiert, um den Einfluss auf die Schichtzusammensetzung festzustellen.

- Plasmaionenenergie: 100 V, 240 V sowie 450 V DC-Bias-Spannung
- Sputtergaszusammensetzung:
Edelgase Ar 6.0 (*Messer Griesheim*, Frankfurt/Main), Ne 5.0, Kr 4.8 sowie Xe 4.5 (*Air Liquide*, Ludwigshafen) im Gemisch mit den Reaktiv-Sputtergasen $^{14}\text{N}_2$ 5.5 (*Messer Griesheim*, Frankfurt/Main) oder $^{15}\text{N}_2$ 99%ig (*EURISO-TOP*, Saint Aubin, Frankreich)
- Stickstoffvolumenanteil im Sputtergas: 4 bis 100 Vol. %
- Substrattemperatur: max. 800°C
- Target-Substrat-Abstand: 160 mm

Thermische Nachbehandlung

Um den Einfluss höherer Temperaturen auf die durch Sputtern hergestellten Schichten zu untersuchen, wurden die Proben in einem auf 10^{-4} mbar evakuierten Quarzglasrohr mit Hilfe eines Rohrofens nacheinander auf 350°C, 920°C, 1050°C sowie 1200°C erwärmt. Für die Heizrate wurde 150°C/h vorgegeben, die Endtemperatur wurde 2h konstant gehalten und die Abkühlgeschwindigkeit betrug 100°C/h.

3.1.2 Ionenimplantation

Die für den Vergleich mit den gesputterten Filmen durch Ionenimplantation hergestellten Schichten wurden mit dem 60 kV Implanter des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main präpariert. Die verwendete Ionenstromdichte lag bei $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Kohlenstoff und Stickstoff konnten durch Massenseparation an einem Umlenkmagneten isotopenrein implantiert werden. Während der Implantation wurde die Proben temperatur mittels Kühlung nahe Raumtemperatur gehalten. Der Restgasdruck in der Implantationskammer konnte durch den Betrieb einer $\text{N}_2(\text{l})$ -Kühlfalle in der Umgebung des Probenhalters unter 10^{-6} mbar gehalten werden [100,115,136].

Für die Synthese von Si-N- und Si-C-N-Schichten wurde kristallines Silicium der Orientierung $\langle 111 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ benutzt. Vor der Implantation wurde die auf der Oberfläche befindliche SiO_2 -Schicht mit 5%iger HF abgeätzt. Zur Erzeugung von Siliciumnitridschichten der Stöchiometrie Si_3N_4 wurde Stickstoff in einer Einzelimplantation mit einer Ionenenergie von

40 kV und in einer Zweifachimplantation mit 50 kV und anschließend mit 25 kV implantiert. Die Implantationsparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Zur Synthese von Si-C-N-Schichten wurden zuerst Kohlenstoff ^{13}C -Ionen in Silicium implantiert und in einem zweiten Implantationsschritt in den mit Kohlenstoff modifizierten Bereich Stickstoffionen nachimplantiert. Die ^{15}N -Projektilenergie wurde unter Berücksichtigung der jeweils verwendeten ^{13}C -Projektilenergien so gewählt, dass sich aus der Überlagerung von Kohlenstoff- und Stickstoffverteilung ein Bereich mit konstanter Elementzusammensetzung ergeben konnte. In Tabelle 3.1 sind die für die Synthese von Si_2CN_4 -Schichten verwendeten Implantationsparameter bei Anwendung einer Zweifach- und Vierfachimplantation aufgelistet [100,136].

Tabelle 3.1: Implantationsparameter zur Synthese von Si_3N_4 -Schichten (links) und Si_2CN_4 -Schichten (rechts)

Ion	Energie [keV]	Fluenz [10^{17} Ionen/cm 2]	Ion	Energie [keV]	Fluenz [10^{17} Ionen/cm 2]
Einzelimplantation			Zweifachimplantation		
$^{15}\text{N}^+$	40	6,0	$^{13}\text{C}^+$	40	2,2
$^{14}\text{N}^+$	40	6,0	$^{15}\text{N}^+$	50	6,0
Zweifachimplantation			Vierfachimplantation		
$^{15}\text{N}^+$	50	5,0 / 5,5 / 6,0	$^{13}\text{C}^+$	40 / 20	2,2 / 0,73
$^{15}\text{N}^+$	25	1,6 / 1,8 / 2,0	$^{15}\text{N}^+$	50 / 25	2,0 / 6,0

Bei der Ionenimplantation handelt es sich um einen Nichtgleichgewichtsprozess, bei dem bis zum Ende des Implantationsprozesses permanent Stoß-, Anregungs- und Ionisationsprozesse im implantierten Bereich stattfinden. Wie beim Sputtern resultieren in der Regel amorphe Schichten, in denen durch thermische Nachbehandlung Reaktionen, Umordnungs- und, unter Umständen, Kristallisationsprozesse eingeleitet werden. Ein zur thermischen Nachbehandlung eingesetzter fokussierter Elektronenstrahl (20 keV, 3 mA) wird über die Probe gerastert und erhitzt sie auf bis zu 1200°C. Die Temperatur wird mittels einem Widerstandsthermometer und einem Quotientenpyrometer (INFRATHERM ISR10-LO, IMPAC, Frankfurt/Main) bestimmt und überwacht. Die Aufheizrate liegt bei 240°C/s und die Endtemperatur wird für 2 min konstant gehalten.

3.2 Schichtcharakterisierung

Die für die Charakterisierung der hergestellten Schichten eingesetzten Analysengeräte und die Vorgehensweise bei der entsprechenden Analyse werden im folgenden Kapitel beschrieben.

3.2.1 Elektronenspektroskopie

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden mit einem ESCALAB 5 Multimethodenspektrometer (*Vacuum Generators Ltd.*, East Grinstead, U.K.) durchgeführt, das unter anderem XPS und AES sowie Argonionen-Sputtern als materialabtragendem Verfahren für Tiefenprofile oder zur Oberflächenreinigung im selben Ultrahochvakuum-System (UHV) mit einem Basisdruck $<10^{-10}$ mbar ermöglicht. Das gesamte Ultrahochvakuumssystem ist durch Schieberventile in drei unabhängig gepumpte Kammern getrennt. Die Probeneinlassschleuse gestattet das schnelle Einbringen von Proben in die Apparatur, ohne das UHV der Analysenkammer zu beeinträchtigen. Die Präparationskammer ermöglicht die Durchführung verschiedener Probenvorbereitungsschritte und dient als Puffervakuum. Die Ausführung der Analysenkammer in Kugelform gewährleistet die optimale Nutzung mehrerer Analysemethoden für die im Zentrum positionierte Probe. Der Transport der Proben zwischen den einzelnen Kammern erfolgt über einen UHV-Transfermechanismus aus Zahnstangenantrieben. Die Pumpstände der beiden Ultrahochvakuum-Kammern bestehen aus jeweils einer zweistufigen Drehschieber-Vorpumpe (DUO 16), einer Turbomolekularvorpumpe (TPU 60) mit einer Pumpleistung von 60 l/min als Dampfsperre und einer ölfreien, magnetgelagerten Hauptturbomolekularpumpe (TPU 520, alle *Pfeiffer*, Asstar) mit einer Pumpleistung von 520 l/min. Durch diesen Aufbau kann ein kohlenwasserstoffarmes Ultrahochvakuum innerhalb kurzer Zeit erzeugt und aufrecht erhalten werden. Zusätzlich befinden sich an den Kammern Titansublimationspumpen und Flüssig-Stickstoff-Kühlfallen zur Verbesserung des Vakuums bei Untersuchungen an Proben, die sich im UHV oder unter Röntgeneinfluss zersetzen. Die Druckmessung in den beiden Kammern erfolgt durch Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer, bzw. durch Pirani-Druckmessfühler in der Schleuse.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS-Spektren wurden generell mit Mg K_{α} -Anregung (1253,6 eV) aufgenommen, wobei die Röntgenröhrenleistung 200 Watt (10 kV, 20 mA) betrug. Dadurch wurde eine ovale Fläche von ca. 20 mm² auf der Probe zur Photoemission angeregt. Die Normale der Probenoberfläche wurde bei nicht winkelabhängigen Messungen in Richtung der Spektrometereintrittsachse ausgerichtet. Die kinetischen Energien der Photoelektronen wurden mit einem 150° hemisphärischen Sektorfeldanalysator im CAE-Modus (constant analyzer energy) mit einer Durchlassenergie von 50 eV bei Übersichtsspektren und 20 eV bei Elementspektren gemessen. Mit diesem Verfahren wird eine über den gesamten Energiebereich nahezu konstante Auflösung erzielt. Die Bindungsenergien wurden auf die Photolinie des in die Schicht eingebauten Argonsputtergases Ar 2p_{3/2} = 242,2 eV referenziert. Der Druck in der Analysenkammer betrug während der gesamten Dauer einer Messung weniger als 10⁻⁹ mbar.

Die zur Absicherung der Referenzierung auf die Ar 2p_{3/2}-Bindungsenergie eingesetzten Materialien waren: n-Silicium<111>, p-Silicium<100>, SiO₂ (80 nm) thermisch oxidativ auf p-Silicium<100> aufgebracht, Si₃N₄ (150 nm) mit Hilfe von LPCVD-Verfahren auf dem thermisch oxidierten Silicium abgeschieden (alle *cis*, Erfurt) sowie SiC, hergestellt durch Kohlenstoff-Ionenimplantation in Silicium (*IKF*, Universität Frankfurt/Main), und 99,95% reine Gold-Folie, gewalzt (*Goodfellow*, Cambridge, U.K.).

Die Spektrometersteuerung und die Messwerterfassung wurden mit den Softwarepaketen VGX 900 und COLLECT (beide *Vacuum Generators Ltd.*, East Grinstead, U.K.) durchgeführt. Die Daten wurden mit der speziellen Auswertungssoftware UniFit für Windows analysiert [137]. Bei der Auswertung der XPS-Spektren können bis zu 15 Gauß-Kurven mit verschiedenen Lorentzbeiträgen und Asymmetrien angepasst werden. Weiterhin stehen mehrere Untergrundabzugsalgorithmen, eine Röntgensatellitenkorrektur sowie eine Serienauswertung zur schnellen und komfortablen Auswertung von Serienmessungen bei z. B. Tiefenprofilen oder winkelabhängigen Messreihen zur Verfügung. Die Mg-Anregungsstrahlung weist eine Energiebreite von 0,7 eV auf, die minimale Energieauflösung beträgt 1,2 eV bei der Halbwertsbreite der Au 4f_{7/2}-Photolinie. Aus diesem Grund kann die energetische Aufspaltung des Si 2p-Photopeaks in Si 2p_{1/2} und Si 2p_{3/2} ($\Delta E = 0,6$ eV) nicht aufgelöst werden, und im XPS-Spektrum tritt nur eine Einzellinie auf. Für intensive Photolinien ergab sich eine Ungenauigkeit bei den ermittelten Bindungsenergiewerten von 0,3 eV, für schwache Linien und entfaltete Multipletts von bis zu 0,5 eV.

Die frisch hergestellten Schichten wurden unmittelbar nach einer Abkühlphase in der Sputteranlage in das XPS-Spektrometer eingeschleust und gemessen. Dadurch sollten die Einflüsse durch Oberflächenoxidation so gering wie möglich gehalten werden. Gezielte Luftexposition einiger Proben über eine längere Zeitspanne bei Raumtemperatur sollte den Nachweis erbringen, dass nur eine Oberflächenoxidation vorliegt.

Auger-Elektronen-Spektroskopie

Bei AES-Messungen erfolgt die Anregung der Auger-Elektronenemission durch die Elektronenkanone VG LEG 100 (*Vacuum Generators Ltd.*, East Grinstead, U.K.) mit rasterbarem Elektronenstrahl und 1 μm minimalem Strahlfleckdurchmesser, 5 keV Elektronenenergie und 150-300 nA/mm^2 Probenstromdichte. Die Registrierung der Spektren erfolgt elektronisch differenziert mittels Lock-In-Verstärker. Der Analysator wird im CRR-Modus (constant retard ratio) betrieben, wobei das Verhältnis aus kinetischer Energie und Durchlassenergie konstant gehalten wird. Dadurch bleibt die relative Auflösung ebenfalls konstant und es wird wiederum eine konstant hohe Empfindlichkeit erreicht. Der Materialabtrag wird mit der Ar^+ -Ionenkanone VG EX 05 (*Vacuum Generators Ltd.*, East Grinstead, U.K.) mit rasterbarem Ionenstrahl und 150 μm minimalem Strahlfleckdurchmesser, 5 keV Ionenenergie und 15-30 nA/mm^2 Probenstromdichte erreicht.

Die Spektrometersteuerung sowie die Datenerfassung und die Datenanalyse wurde mit dem Softwarepaket VG-S2000 (*Vacuum Generators Ltd.*, East Grinstead, U.K.) durchgeführt. Die AES-Sputtertiefenprofile wurden aus der Intensitätsdifferenz der bipolaren Signale in den differenzierten Spektren automatisch berechnet, wobei Signalverschiebungen, bedingt durch Leitfähigkeitsänderungen oder durch Änderungen im chemischen Zustand der Komponenten in den jeweils aktuellen oberflächennahen Schichten, berücksichtigt wurden.

3.2.2 Rückstreu-spektroskopie (n-RBS)

Die Rückstreu-spektren wurden am 7 MV Van de Graaff-Beschleuniger des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main gemessen. Der Messaufbau besteht aus zwei Kammern, die durch ein Ventil voneinander getrennt sind und somit einen schnellen Probenwechsel ermöglichen. Die Probe befindet sich auf einem in vertikaler Richtung verstellbaren Halter, der in der Horizontalen gegenüber der Ionenstrahlachse gekippt werden kann. Mit einem Pumpsystem, bestehend aus einer Drehschieber-Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe wird unter Verwendung von Flüssig-Stickstoff-Kühlfallen in der Messapparatur ein Restgasdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Der Heliumionenstrahl, mit einer Ionenenergie von 3,5 MeV, wird mit einem variablen Kollimator auf einen Durchmesser von 1 mm ausgeblendet. Der Strom wird über einen Strommonitor gemessen und die aufgebrachte Ladung mit einem Stromintegrator bestimmt. Für den Nachweis der rückgestreuten Teilchen befindet sich unter einem Winkel von 171° zur Anregungsstrahlachse ein Silicium-Oberflächensperrschichtdetektor mit einer Fläche von 100 mm^2 , der einen Raumwinkel von $\Delta\Omega = 0,3 \text{ msr}$ erfasst, und eine Energieauflösung von 15 keV besitzt. Die Detektorsignale werden verstärkt, digitalisiert und in einem Vielkanalanalysator analysiert. Die Auswertung der Rückstreu-spektren erfolgt durch mathematische Simulation mit Hilfe der Software RUMP [101].

3.2.3 Resonante Kernreaktionsanalyse (NRA)

Die ^{15}N -Tiefenprofile an Siliciumcarbonitrid-Schichten wurden am 2,5 MV Van de Graaff-Beschleuniger des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main gemessen. Der massenseparierte und auf die Energie von 460 keV beschleunigte Protonenstrahl (Energieunschärfe ca. 1‰ der Beschleunigungsspannung) wurde mit einer Quadrupollinse auf die Probe fokussiert, wodurch sich ein Strahlfleck von $2 \cdot 2 \text{ mm}^2$ ergab. Der Strahlstrom wurde über einen Strommonitor gemessen, der als Dreibein durch den Strahl rotiert. Die Strommessung konnte mit Hilfe eines Faraday-Käfigs am Ende der Messkammer absolut bestimmt werden. Durch einen Stromintegrator wurde die auf die Probe aufgebrachte Ladung integriert. Zum Nachweis der γ -Quanten befand sich unter 90° zur Strahlachse ein $5'' \cdot 5''$ NaI(Tl)-Szintillationszähler. Die verstärkten und digitalisierten Signale wurden mittels Vielkanalanalysator nach der Energie diskriminiert und gespeichert. Die Protonenenergie wurde mit einem am Probenhalter angelegten Potential (von 0 bis $\pm 35 \text{ kV}$) variiert, wodurch die Protonen bei konstanter Beschleunigerspannung abgebremst bzw. nachbeschleunigt werden können. Bei einem Abbremspotential von +16 kV wurde bei der eingestellten Beschleunigerspannung von 445 kV gerade die Resonanzenergie von 429 keV für die ^{15}N -Reaktion an der Probenoberfläche erreicht. Durch Variation des Probenhalterpotentials in Schritten zu 500 eV wird die Resonanzenergie erst in entsprechend tieferliegenden Atomlagen erreicht, so dass die Aufnahme eines Tiefenprofils ermöglicht wird. Für die Messungen von ^{13}C und ^1H gilt entsprechendes. Eine homogene $\text{Si}^{15}\text{N}_{1,08}$ -Schicht wurde sowohl für die Kalibration des 2,5 MV Beschleunigers als auch für die Bestimmung der absoluten Stickstoffkonzentration verwendet. Für die Kalibration beim ^{13}C -Nachweis wird eine reine ^{13}C -Schicht auf Silicium eingesetzt. Die Messungen fanden im Hochvakuum bei $<10^{-5} \text{ mbar}$ statt. Zur Verbesserung der Tiefenauflösung wurde die Probe unter einem Winkel $\Theta = 65^\circ$ zum Strahl gekippt. Die Nachweisgrenze mit dem verwendeten Messaufbau beträgt etwa 0,5 At. %.

3.2.4 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Mit Hilfe eines Einkanal-FTIR-Spektrometers (IFS 113v, *Bruker*, Karlsruhe) des Instituts für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe (TH), wurden IR-Spektren im Bereich von $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Anregung im MIR-Bereich erfolgte mit einem Globar und die Detektion mit einem $\text{N}_2(\text{l})$ -gekühlten HgCdTe(MCT)-Detektor. Die Auflösung betrug in der Regel fünf Wellenzahlen. Das Spektrometer und die Probenkammer wurden vor jeder Messung auf 10 mbar evakuiert, um störende H_2O - und CO_2 -Absorptionen zu verringern. Während des Betriebs sorgt die Spülung mit einem schwachen Stickstoffstrom für eine nahezu

reibungsfreie Scannerbewegung. Die in Transmission registrierten Spektren wurden unterstützt durch das Softwarepaket OPUS (V2.06, Bruker, Karlsruhe) ausgewertet.

3.2.5 Raman-Messungen

Die Raman-Messungen wurden am Institut für Festkörperphysik (IFP) des Forschungszentrums Karlsruhe an einem DILOR XY 800 Raman-Spektrometer mit einem dreistufigen Gitter-Monochromator und einem CCD-Chip als Vielkanalanalysator durchgeführt. Als Anregungslicht diente frequenzverdoppeltes Nd:YAG-Laserlicht mit einer Wellenlänge von 532 nm. Der Laserstrahl wird über eine Eingangsoptik eingekoppelt und mit Hilfe eines 80 mm Objektivs auf die Probe fokussiert. Die Polarisationssebene kann für polarisationsabhängige Messungen mit einer $\lambda/2$ -Platte gedreht werden. Das gestreute Licht wird über die selbe Optik kollimiert (Rückstreugeometrie) und auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet. Mit dem Softwarepaket LabSpek erfolgt sowohl die Spektrometersteuerung als auch die Analyse der aufgenommenen Spektren.

3.2.6 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Zweikreisdiffraktometer STOE STADIP (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) am Institut für Festkörperphysik (IFP) des Forschungszentrums Karlsruhe bei feststehender Probe mit einem Einstrahlwinkel von 5° bezüglich der Probenoberfläche aufgenommen. Als Röntgenstrahlung wurde die monochromatisierte Cu- $K_{\alpha 1}$ -Linie ($\lambda=0,154056$ nm) verwendet. Die Röntgenröhre wurde mit einer Leistung von 1,2 kW (40 kV, 30 mA) betrieben. Als Monochromator diente ein Germanium-Einkristall. Der Winkel θ kann auf $0,001^\circ$ genau eingestellt werden.

3.2.7 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)

Am Institut für Materialforschung (IMF II) des Forschungszentrums steht ein hochauflösendes TEM (CM30ST, Philips) zur Verfügung, das für diese Untersuchungen bei 300 kV betrieben wurde. Die Siliciumcarbonitrid-Schichten wurden auf kohlebeschichtete Nickelnetzchen (\varnothing 3 mm, 400 μ m Maschenabstand, Plano, Wetzlar) abgeschieden und sowohl ungetempert als auch bei 920°C sowie 1200°C im Quarzrohrföfen getempert untersucht.

3.2.8 Profilometrie

Die Schichtdickenbestimmung an den beiden dicken Proben wurden mit Hilfe eines DEKTAK 8000 Profilometers (Veeco, Santa Barbara, USA) durchgeführt. Die Anpresskraft betrug 50 mg, die maximale Auflösung 3 nm.

3.2.9 Mikrohärt-Bestimmung

Die Mikrohärt-Bestimmungen wurden mit dem Ultra Micro Indentation System (UMIS-2000, CSIRO, Sydney, Australien) am Institut für Materialforschung (IMF I, FZK, Karlsruhe) durchgeführt. Die Kraftmessung wurde mittels einer Mikrowaage kalibriert, die eine Genauigkeit von 1 μ N aufweist. Bei der Kalibrierung der Eindringtiefenmessung muss berücksichtigt werden, dass bei Kräften über 1 mN eine elastische Verformung des Mess-Schaftes sowie des verwendeten Prüfkörpers auftritt. Die Prüfkraft wurde von 0,5 mN schrittweise bis zu 100 mN erhöht, wobei pro Prüfkraft an fünf verschiedenen Stellen gemessen und die Ergebnisse elektronisch gemittelt wurden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Entscheidung, HF-Magnetron-Co-Sputtern für die Entwicklung von Si-C-N-Schichten zu verwenden, stützt sich auf die erfolgreiche Anwendung der am IFIA des FZK entwickelten Co-Sputtertechnik zur Herstellung dünner Schichten für z. B. Gassensor-Mikrosysteme und elektrochemische Sensoren für die Ionenanalytik [111]. Es konnte bereits am System von Kupfer-Chalkogenidgläsern für Cu^{2+} -sensitive Membranen gezeigt werden, dass durch diese Technik nicht nur variable Dotierungen von Basismaterialien erreicht werden können, sondern sich auch gezielt Verbindungen bestimmter Stöchiometrien herstellen lassen [11]. Bei der Entwicklung von Siliciumcarbonitrid-Schichten wurde erstmals versucht, diese Technik unter N_2 -Reaktivgasbedingungen zu führen, um aus den Elementen Silicium und Kohlenstoff die angestrebten ternären Verbindungen zu erhalten.

Ebenso wie beim Sputtern ist auch von der Ionenimplantation bekannt, dass mit dieser Methode nicht nur variable Dotierungen von Basismaterialien erreicht werden, sondern auch gezielt Verbindungen synthetisiert werden können, z. B. SiC-Schichten, hergestellt durch Kohlenstoff-Ionenimplantation in Silicium am IKF der Universität Frankfurt/Main [12,13].

Gegenüber anderen Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten bzw. zur Modifizierung in oberflächennahen Bereichen zeichnen sich diese beiden Verfahren dadurch aus, dass die Verwendung hochreiner Elemente die Synthese verunreinigungsfreier Schichtsysteme erlaubt. Beiden Methoden gemeinsam ist die über weite Bereiche einstellbare Zusammensetzung der am Schichtaufbau beteiligten Elemente. Gelingt es mit diesen Verfahren, entweder direkt bei der Schichtbildung oder aber durch geeignete Nachbehandlungen die Si-C-N-Molekül- bzw. Phasenbildung zu initiieren, sind diese Verfahren für das angestrebte Ziel die Methoden der Wahl, wobei allerdings bei der Ionenimplantation die gewünschten Schichten in der Regel vergraben sind und aufgrund der Reichweite der implantierten Ionen die Dicke sich auf wenige 100 nm beschränkt.

Die Entwicklung neuartiger Materialien, die Optimierung der zugehörigen Herstellungsparameter sowie die umfassende Charakterisierung der neuen Verbindungen und ihrer Eigenschaften verlangt den Einsatz einer Vielzahl sich ergänzender analytischer Methoden, deren Einfluss auf die Materialien gut bekannt sein bzw. eingehend studiert werden muss. So wird im Folgenden zunächst die Entwicklung des Syntheseverfahrens sowie die Optimierung der Prozessparameter beschrieben. Es schließt sich die Charakterisierung notwendiger Referenzmaterialien an. Nach der Darstellung des Einflusses der unterschiedlichen Analyseverfahren auf die neuen Schichtsysteme und der Speziation der neuen Verbindungen, schließt sich eine Diskussion über die ersten Untersuchungsergebnisse zu den Materialeigenschaften an.

4.1 Si-C-N-Synthesen

Generell zeichnen sich Schichten, die mittels HF-Magnetron-Sputtern hergestellt werden, durch ihre Schichtdickenhomogenität, ihre homogene Elementverteilung sowie durch ihre im Vergleich zu precursorgestützten CVD-Filmen außerordentliche Reinheit aus. Dies soll im Folgenden für ausgewählte Beispiele von Si-C-N-Schichten diskutiert werden, bevor danach auf die Synthese der ternären Systeme durch Variation der Sputterprozessparameter eingegangen wird.

4.1.1 HF-Magnetron-Co-Sputtern

Homogenität und Reinheit

Als Routineanalysenmethode wird zum Nachweis von Schichtdickenhomogenität und Elementverteilung Auger-Elektronenspektroskopie in Verbindung mit Sputtern als materialabtragendem Verfahren eingesetzt. In Abbildung 4.1 ist ein entsprechendes Profil einer Si-C-N-Schicht, abgeschieden auf einem $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat gezeigt. Dieses Mehrschichtsubstrat kann im Hinblick auf Auger-Sensitivitäten als interner Standard verwendet werden, da thermisch abgeschiedenes SiO_2 bzw. LPCVD- Si_3N_4 aufgrund des umfangreichen Einsatzes in der Halbleiterindustrie sehr gut charakterisiert sind.

In AES-Sputtertiefenprofilen ist eine Dickenangabe nur dann möglich, wenn die unterschiedlichen Sputterkoeffizienten für die jeweiligen Schichtmaterialien bekannt sind. Da die Tiefenskala nur im jeweiligen Schichtabschnitt linear ist, wird in den grafischen Darstellungen bei Mehrschichtsystemen generell die Sputterzeit als Abszisse angegeben und die jeweilige Dickenangabe berechnet und zusätzlich eingetragen. Dafür wurden die Sputterkoeffizienten durch Kalibrierung der AES-Daten mittels n-RBS-Messungen bestimmt und die Schichtdicke entsprechend der Gleichung 2.7 in Kapitel 2.3.1.2 berechnet. Die Molmassen für die Si-C-N-Schichten wurden auf die relativen Anteile der einzelnen Elemente bezogen. Darüber hinaus wurden an ausgewählten Schichtsystemen die Schichtdicken mittels Profilometrie an Sputterkratern überprüft. Bei einem Einfallswinkel von 15° für 5 keV Argonionen ergaben sich für die untersuchten Schichten folgende Sputterkoeffizienten:

$$Y_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0,41 \pm 12\% \qquad Y_{\text{SiO}_2} = 1,23 \pm 12\% \qquad Y_{\text{Si-C-N}} = 3,40 \pm 15\%$$

Zur Bestimmung von Sensitivitätsfaktoren, die für die Quantifizierung bei AES-Sputtertiefenprofilen zur korrekten Wiedergabe der Konzentrationsverteilung unerlässlich sind, wird im Rahmen der Diskussion über den Einfluss der eingesetzten spektroskopischen Methoden in Kapitel 4.2.2 eingegangen.

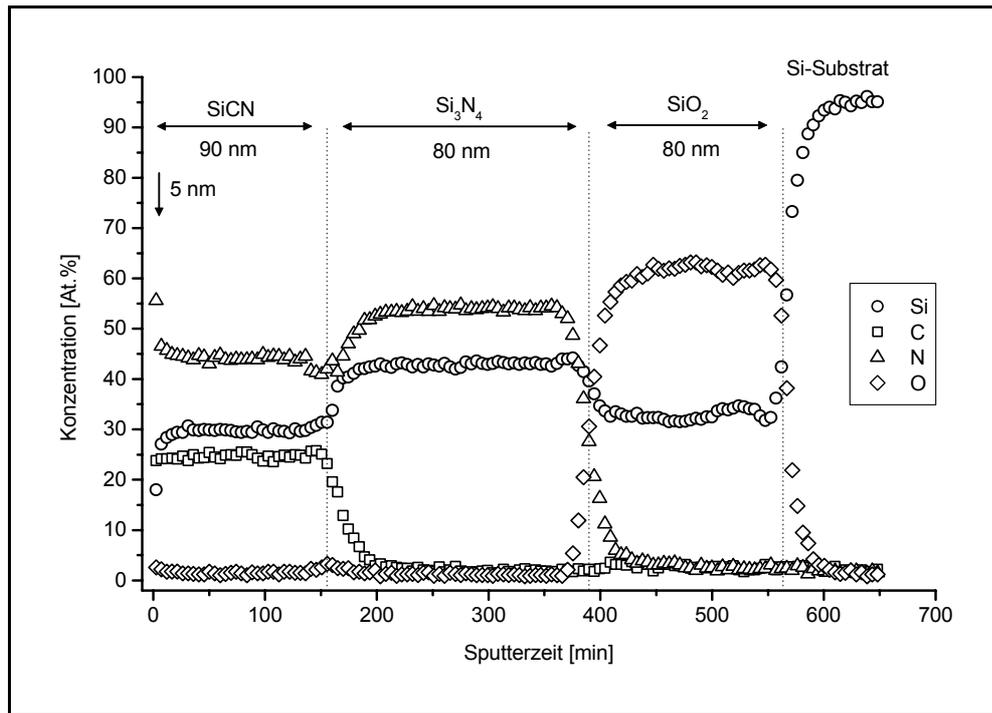


Abbildung 4.1: AES-Sputtertiefenprofil einer Si-C-N-Schicht, abgeschieden auf einem $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern

In Abbildung 4.1 werden die beiden Referenzschichten Si_3N_4 und SiO_2 im Rahmen der experimentellen Unsicherheit sowohl im Hinblick auf die Stöchiometrie als auch bezogen auf die Schichtdicke exakt wiedergegeben. Es darf deshalb angenommen werden, dass auch die neue Si-C-N-Schichten korrekt beschrieben werden.

An der Phasengrenze zum Substrat wird ein geringer, wenige Nanometer dicker Sauerstoffanteil nachgewiesen, der auf die bekannte Bildung von Oxinitriden bei Luftexposition von Si_3N_4 zurückzuführen ist [138]. Diese Oxidschicht am Interface ist nicht zu vermeiden, da sie selbst nach Abätzen unter Vakuumbedingungen in der Sputteranlage durch die Reaktion mit dem Restgas-Sauerstoff erneut gebildet wird. Innerhalb der Schicht wurde der Sauerstoffgehalt mittels AES-Sputtertiefenprofil auf ca. 1,5 At.% bestimmt, vgl. Abbildung 4.2, die den relevanten Ausschnitt von Abbildung 4.1 vergrößert wiedergibt. Zu dem gleichen Ergebnis führen auch n-RBS-Messungen. Die auch durch XPS nachgewiesene Oxidation der Si-C-N-Schicht beschränkt sich demnach auf die ersten Monolagen.

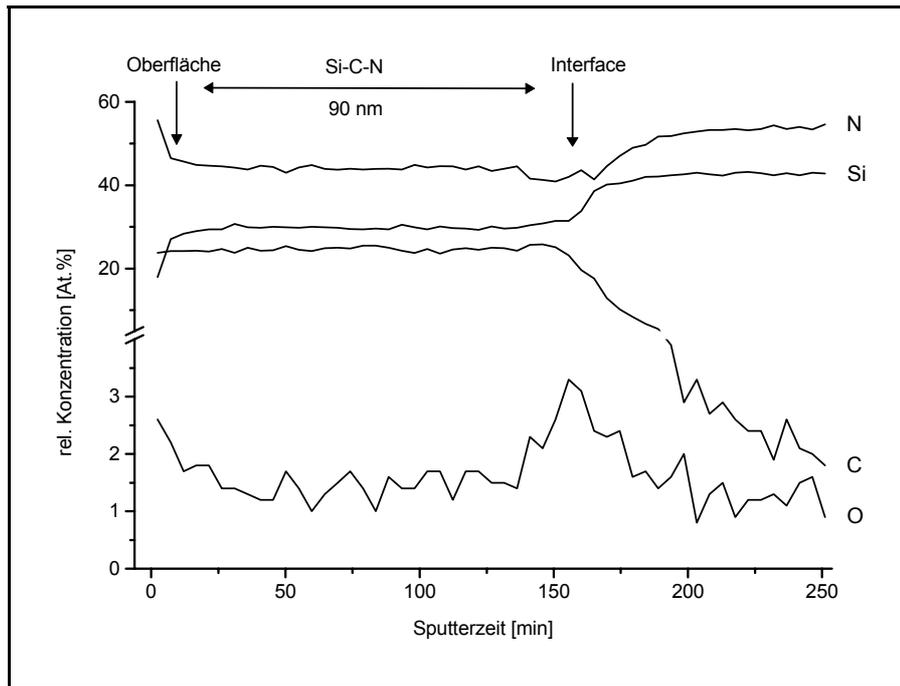


Abbildung 4.2: Ausschnittsvergrößerung des in Abbildung 4.1 wiedergegebenen AES-Sputtertiefenprofils einer Si-C-N-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern

Es wird kaum Sauerstoff bei der Herstellung in die Schicht eingebaut und selbst bei längerem Atmosphärenkontakt kann keine Veränderung der Sauerstoffkonzentration in der Schicht festgestellt werden, vgl. Abbildung 4.3. Es handelt sich somit lediglich um die Reaktion der durch den Herstellungsprozess an der Oberfläche erzeugten reaktiven Zentren.

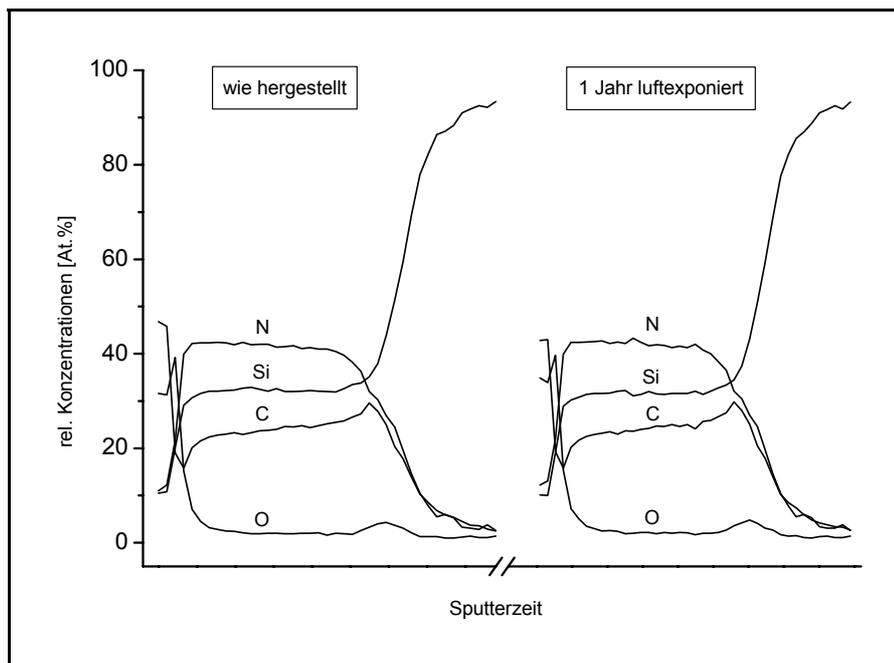


Abbildung 4.3: AES-Sputtertiefenprofile einer Si-C-N-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern, nach der Herstellung und nach einem Jahr Atmosphärenkontakt

Im Gegensatz zu einigen PVD- und fast allen CVD-Verfahren, die wasserstoffhaltige Reaktivgase oder organische Precursoren als Edukte einsetzen, führt die Synthese mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern und Ionenimplantation im Hochvakuum durch den Einsatz hochreiner Elemente zu nahezu wasserstoff- und sauerstoff-freien Schichten. Den Verlauf der Wasserstoffkonzentration innerhalb einer gesputterten Siliciumcarbonitrid-Schicht, unter Zuhilfenahme der Kernreaktion $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ aufgenommen, zeigt Abbildung 4.4.

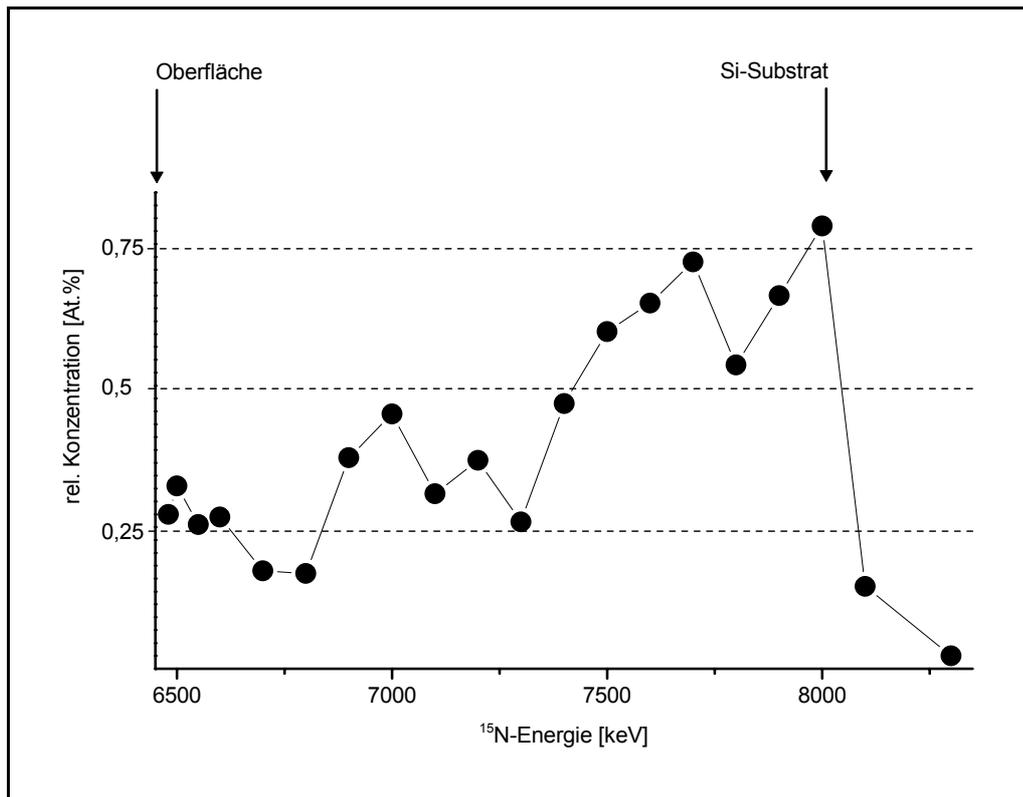


Abbildung 4.4: Mittels Kernreaktionsanalyse bestimmtes Wasserstoffprofil einer Siliciumcarbonitrid-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern

Die Wasserstoffkonzentration fällt in Richtung der Oberfläche ab und beträgt im Mittel weniger als 0,5 At.%. Der Konzentrationsabfall lässt sich dadurch erklären, dass die gesamte Oberfläche des Sputterrezipienten nach und nach mitbeschichtet und dadurch die potentielle wasserabgebende Fläche versiegelt wird. Zusätzlich verringert sich der Wassergehalt im Restgas durch Zersetzung im Plasma.

Sputterparameter

Beim Sputterverfahren beeinflussen eine Vielzahl von meist direkt voneinander abhängigen Prozessparametern die abgeschiedenen Schichten in Bezug auf Zusammensetzung, Homogenität und Schichteigenschaften. Die nachfolgend aufgelisteten Parameter wurden im Rahmen dieser Arbeit grundlegend untersucht und auf die Synthese der stöchiometrischen ternären Si-C-N-Verbindungen optimiert. Während die ersten vier Parameter die Stöchiometrie der Schichten direkt beeinflussen und daher anschließend ausführlich diskutiert werden, spielen Target-Substrat-Abstand, Substrattemperatur und Sputtergasdruck keine wesentliche Rolle und werden deshalb direkt in der Auflistung kurz beschrieben.

- Schichtzusammensetzung als Funktion der *Plasmaionenenergie*
- Schichtzusammensetzung als Funktion des *im Sputtergas eingesetzten Edelgases*
- Schichtzusammensetzung als Funktion des *Stickstoffanteils im Sputtergas*
- Schichtzusammensetzung als Funktion des *Si/C-Targetflächenverhältnisses*

- *Target-Substrat-Abstand*

Wird der Abstand zum Target verringert, so erhöht sich die Abscheiderate und der Bereich homogener Schichtdicke wird kleiner. Auswirkungen auf die Schichtzusammensetzung wurden keine festgestellt. Der Bereich der lateralen Schichthomogenität wurde ermittelt, indem bei mehreren, den gesamten Durchmesser des Probenhalters von 75 mm bedeckenden Substraten, die Abweichungen bei der Elementspeziation sowie bei der Schichtdicke untersucht wurden. Durch den relativ großen Abstand zwischen Target und Substrat von 160 mm wurde gewährleistet, dass wenig mechanischer Stress in den Schichten entsteht und sie daher problemlos, selbst bei hohen Nachbehandlungstemperaturen, auf den Substraten haften. Neben den generell eingesetzten Siliciumsubstraten wurde auch die gute Haftung dünner Si-C-N-Schichten auf PMMA (Polymethylmethacrylat), Quarzglas, Zinn, Titan, Titannitrid, Eisen, Aluminium sowie Kupfer bestätigt.

- *Substrattemperatur*

Die Substrattemperatur beeinflusst im Wesentlichen die Schichtmorphologie. Der Temperaturbereich, bei dem bemerkbare Auswirkungen auftreten, liegt jedoch über 1000°C, vgl. Kapitel 2.2.1, und ist daher technisch, wegen der hohen Wärmeübertragung auf den Rezipienten in der genutzten Plasmaanlage, extrem schwierig zu verwirklichen. Auf Grund dessen wurden die Proben nachträglich getempert. Die Schichten, die bei Substrattemperaturen bis 800°C hergestellt wurden, sind röntgenamorph.

- *Sputtergasdruck*

Der Gasdruck ist ein wesentliches Kriterium für die Eigenschaften des Plasmas. Aus diesem Grund wurde die Abscheiderate in Abhängigkeit vom Gasdruck im Rezipienten bestimmt und der Druck bei maximaler Abscheidung als konstanter Sputtergasdruck für die Experimente zugrunde gelegt.

Für die Bestimmung der Elementkonzentrationen wurde aufgrund des Vorteils, absolute Daten liefern zu können, generell n-RBS eingesetzt, vgl. Kapitel 2.3.2.1. Setzt sich der im Sputtergasgemisch mit Argon angebotene Stickstoff aus den beiden Isotopen ^{14}N und ^{15}N zusammen, so wird das vorgelegte Isotopenverhältnis in den abgeschiedenen Schichten exakt reproduziert. In Abbildung 4.5 ist das n-RBS-Spektrum zusammen mit der für die Konzentrationsbestimmung notwendigen mathematischen Simulation einer mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern bei einer Sputtergaszusammensetzung von $^{14}\text{N} / ^{15}\text{N} / \text{Ar} = 24 / 26 / 50$ Vol.% hergestellten Si-C-N-Schicht dargestellt. Der Konzentrationsberechnung aus den gemessenen n-RBS-Daten liegt für jedes Isotop ein eigener, gegenüber herkömmlicher Rutherford Rückstreuung erhöhter Streuquerschnitt, vgl. Kapitel 2.3.2.1 über n-RBS, zugrunde, so dass die abgebildeten Intensitäten nicht direkt auf die Konzentrationsverhältnisse schließen lassen. Durch den Sputterprozess bedingt, wird Argon mit weniger als 0,5 At.% in die Schicht eingebaut.

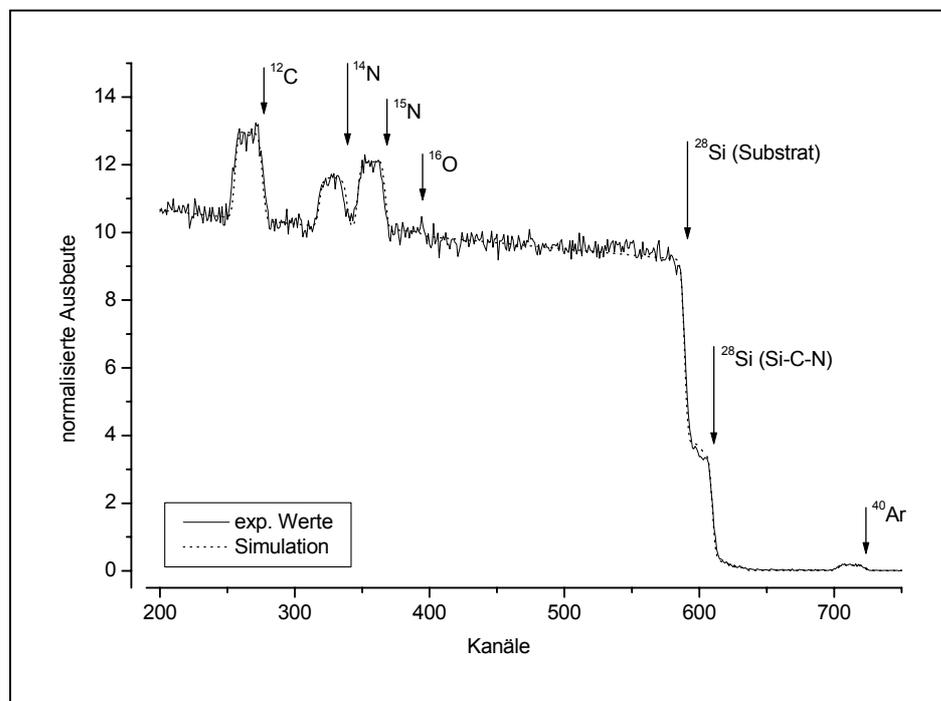


Abbildung 4.5: N-RBS-Spektrum mit zugehöriger mathematischer Simulation einer Si-C-N-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern unter Verwendung von $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2/\text{Ar}$ -Reaktiv-Sputtergas

Schichtzusammensetzung als Funktion der Plasmaionenenergie

Die eingespeiste HF-Leistung wurde für alle Experimente über die sich einstellende DC-Bias-Spannung geregelt, da diese ein direktes Maß für die Energie der materialabtragenden Ionen ist. Für drei DC-Bias-Spannungen (100, 240 und 450 eV) wurde der Einfluss des Edelgases im Sputtergas (Ne, Ar, Kr, Xe) auf die Schichtstöchiometrie untersucht. Das Verhältnis von Stickstoff zu Edelgas im Sputtergasgemisch, das Si/C-Targetflächenverhältnis sowie der Arbeitsdruck wurden konstant gehalten. Im Phasendiagramm in Abbildung 4.6 ist das erhaltene Resultat wiedergegeben.

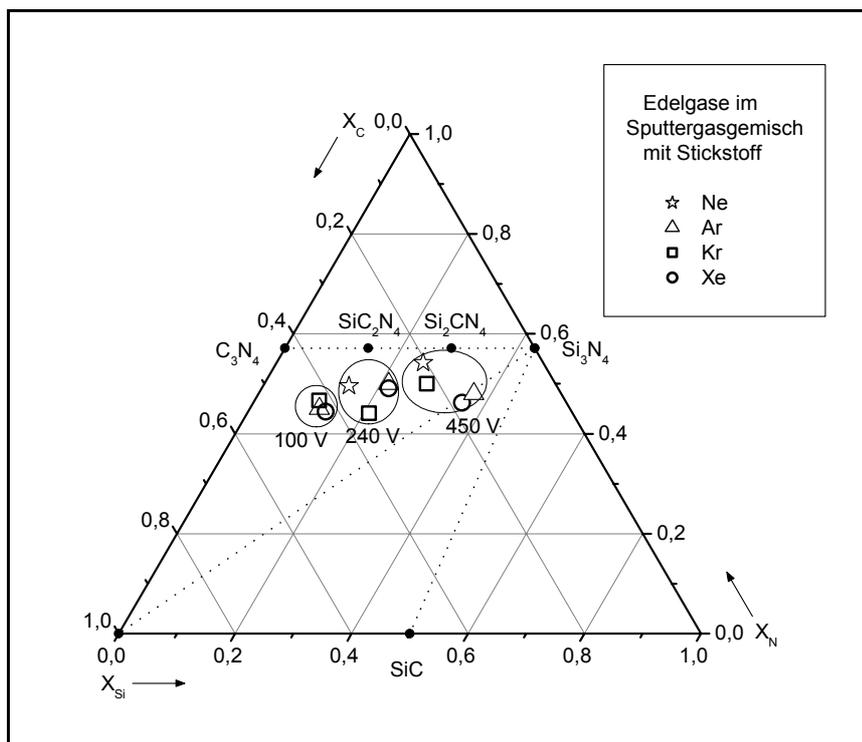


Abbildung 4.6: Si-C-N-Schichtzusammensetzung als Funktion der DC-Bias-Spannung (umkreiste Bereiche) und der Sputtergaszusammensetzung Stickstoff/Edelgas

Es sind für die drei vorgegebenen DC-Bias-Spannungen unabhängig von der Edelgassorte drei deutlich voneinander getrennte Gruppen zu erkennen, die jedoch stets unterhalb der hypothetischen Konode C_3N_4 - Si_3N_4 liegen, und somit die theoretisch notwendige Stickstoffkonzentration nicht erreichen. Durch die Erhöhung der DC-Bias-Spannung lässt sich aber für ein konstantes Si/C-Flächenverhältnis am Sputtertarget das in den Schichten resultierende Si/C Verhältnis zugunsten von Silicium verschieben. Für den Einfluss der Edelgase innerhalb einer Ionenenergiegruppe ergibt sich kein eindeutiges Bild. Allgemein steigt der Sputterkoeffizient mit der Beschussenergie und der Masse der Projektile an. Bei niedrigen DC-Bias-Spannungen spielt der Masseinfluss der unterschiedlichen Edelgase keine Rolle. Zu Beginn

des Sputterprozesses wird bei einem Komposittarget bevorzugt das Material mit dem höchsten Sputterkoeffizienten zerstäubt (präferentielles Sputtern). Schon nach kurzer Zeit stellt sich jedoch ein Gleichgewicht ein und es wird eine konstante Zusammensetzung übertragen. Im vorliegenden Fall handelt es sich nicht um ein homogen aus den Elementen hergestelltes Komposittarget, sondern die einzelnen Bereiche des Targets müssen getrennt betrachtet werden, wodurch sich der Einfluss der Prozessparameter auf die beiden Bereiche Silicium und Kohlenstoff unterschiedlich stark auswirken kann. Vorlaufzeiten von 30 min gewährleisten, dass präferentielles Sputtern während der Schichtherstellung ausgeschlossen werden kann.

Unter Verwendung eines von MATSUNAMI und Mitarbeiter [139] aufgestellten Algorithmus zur Berechnung von Zerstäubungsausbeuten, wurden diese für die Elemente Silicium und Kohlenstoff unter der Annahme der bei der Schichtherstellung eingesetzten Edelgase und deren Plasmaionenenergien berechnet. Daraus sollten sich weiterreichende Informationen über das Zerstäubungsverhalten der einzelnen Targetbereiche ableiten lassen, so dass deren gezielte Veränderung zu den gewünschten stöchiometrischen Schichtzusammensetzungen führt. Es ergab sich jedoch kein eindeutiger Zusammenhang, was daran liegt, dass die Berechnungsmethode für Ionenbeschuss mit Energien über 1 keV ausgelegt ist und für Ionenenergien unter 500 eV keine mathematisch abgesicherten Formalismen zur Verfügung stehen.

Schichtzusammensetzung als Funktion des Stickstoffanteils im Sputtergas

Die Untersuchungen zum Einfluss des Stickstoffanteils im Ar^+ -Sputtergas auf die Schichtstöchiometrie wurden bei einer Ionenenergie von 240 eV, einem Si/C-Targetflächenverhältnis von 4,9 sowie konstantem Arbeitsdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar durchgeführt. Die resultierenden Schichtsysteme wurden mit n-RBS charakterisiert und die ermittelten Konzentrationen in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Schichtzusammensetzungen von Si-C-N-Schichten, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern unter Verwendung unterschiedlicher Stickstoffanteile im Sputtergasgemisch mit Argon, ermittelt mit Hilfe von n-RBS

N ₂ -Volumenanteil im Sputtergas [Vol. %]	Si [At. %]	C [At. %]	N [At. %]
4	56,8	16,4	26,8
8	46,6	15,6	37,8
10	43,8	15,6	40,6
21	31,3	18,3	50,4
36	23,1	20,9	56,0
49	21,4	28,6	50,0
100	13,1	39,5	47,4

(Fehlertoleranz der n-RBS-Ergebnisse: $\pm 0,5$ At. %)

Dem zugehörigen Phasendiagramm, vgl. Abbildung 4.7, lässt sich entnehmen, dass der Stickstoffanteil im Sputtergas offensichtlich einen entscheidenden Einfluss auf die Schichten hat. Bei 36 Vol. % Stickstoff im Sputtergasgemisch lässt sich z. Zt. die höchste Stickstoffkonzentration von 56 At. % in den Siliciumcarbonitrid-Schichten erreichen, die somit annähernd der angestrebten theoretischen Stöchiometrie entspricht, vgl. Kapitel 2.1.3. Damit gelingt es mit HF-Magnetron-Co-Sputtern erstmals, neben der Ionenimplantation, in Si-C-N-Schichten Stickstoffkonzentrationen von über 51 At. % zu realisieren. Bei höheren Stickstoffanteilen im Sputtergas sinkt dessen Konzentration in den Schichten wieder ab. Der Kohlenstoffanteil der Schicht steigt dagegen im untersuchten Bereich linear mit dem steigenden Stickstoffangebot an, der Siliciumanteil nimmt exponentiell ab.

Die in Abbildung 4.7 mit den Buchstaben a, b sowie c gekennzeichneten Si-C-N-Schichten liegen unterhalb der Konode C-Si₃N₄ und weisen bei der XPS-Speziation sowie bei den FTIR-Untersuchungen signifikante Unterschiede gegenüber den Schichten auf, die oberhalb der Konode liegen, worauf im folgenden Kapitel eingegangen wird.

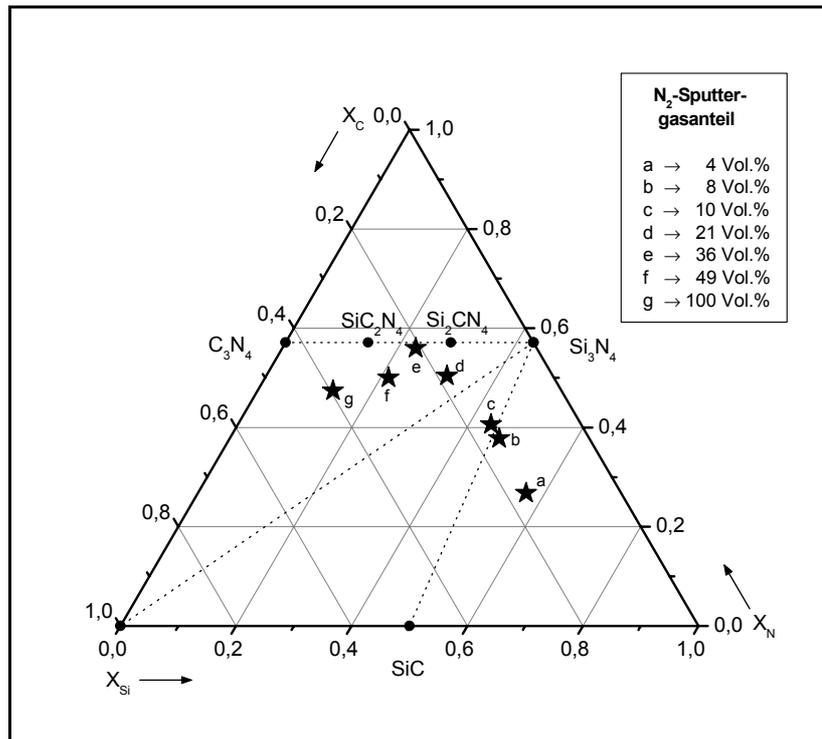


Abbildung 4.7: Si-C-N-Phasendiagramm zum Einfluss des Stickstoffanteils im Sputtergas auf die Si-C-N-Schichtzusammensetzung

Schichtzusammensetzung als Funktion des Si/C-Targetflächenverhältnisses

Als letzter Parameter, der die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten entscheidend beeinflusst, wurde die Abhängigkeit vom Targetaufbau untersucht. Hierfür wurden bei zwei verschiedenen N₂/Ar-Sputtergasmischungen die Flächenanteile von Silicium und Kohlenstoff am Sputtertarget variiert, vgl. Kapitel 3.1.1. In Abbildung 4.8 sind die mit n-RBS ermittelten Konzentrationen für die unterschiedlichen Schichten im Si-C-N-Phasendiagramm wiedergegeben.

Offensichtlich führt die Erhöhung des Siliciumflächenanteils am Target direkt zur höheren Siliciumkonzentrationen in den Schichten. Bestätigt wird darüber hinaus, dass bei einem Stickstoffanteil im Sputtergas von ungefähr einem Drittel die theoretisch notwendige Stickstoffkonzentration, d. h. die Konode C₃N₄-Si₃N₄ erreicht werden kann. Die Erhöhung des N-Anteils im Sputtergas auf die Hälfte führt in der Schicht neben der bereits diskutierten Erniedrigung der Stickstoffkonzentration zu einer Verschiebung des Si/C-Verhältnisses in der Schicht zu Ungunsten von Silicium.

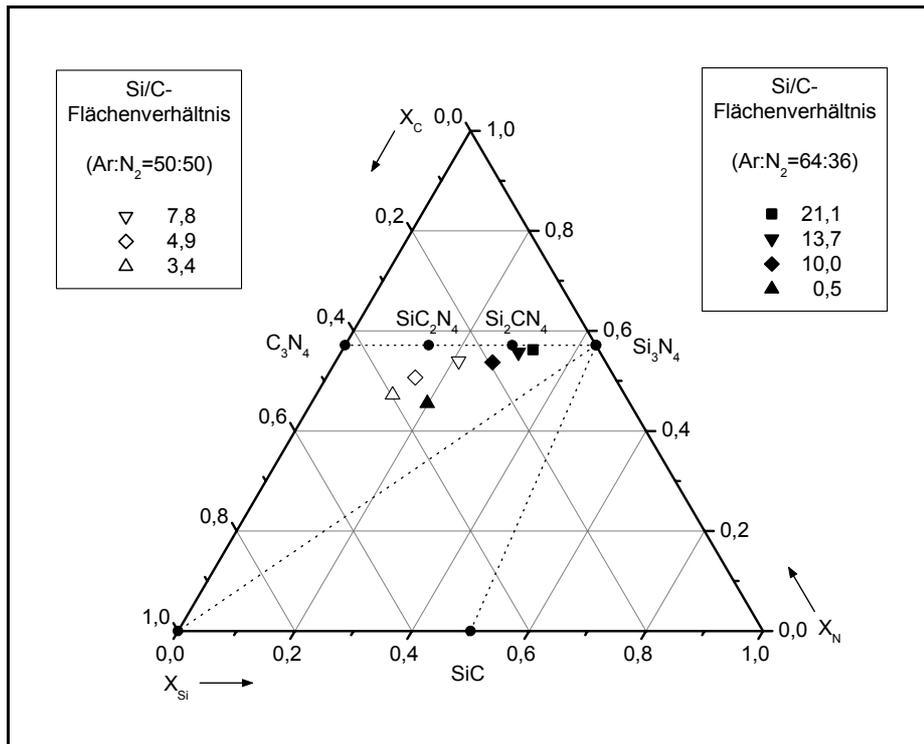


Abbildung 4.8: Si-C-N-Phasendiagramm zum Einfluss des Si/C-Targetflächenverhältnisses auf die Schichtzusammensetzung für zwei verschiedene N_2/Ar -Sputtergasverhältnisse

Durch die Anwendung eines optimalen Sputterprozessparametersatzes (mindestens 240 V DC-Bias-Spannung, 36 Vol.% Stickstoffanteil im Sputtergasgemisch mit Argon sowie ein Si/C-Targetflächenverhältnis von 12) lassen sich demnach mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern Schichtsysteme herstellen, die in ihrer Zusammensetzung Si_2CN_4 , entsprechen, vgl. Abbildung 4.6 bis 4.8.

Die Schichtzusammensetzung SiC_2N_4 konnte mittels der angewandten Syntheseverfahren, HF-Magnetron-Co-Sputtern und Ionenimplantation, nicht erreicht werden. Je kleiner das Si/C-Targetflächenverhältnis wird, umso weniger Stickstoff wird in den hergestellten Schichten gefunden. Daraus lässt sich ableiten, dass in den durch die beiden hier vorgestellten Herstellungsverfahren gebildeten Schichten Kohlenstoff im Gegensatz zu Silicium weniger stickstoffreiche Verbindungen bildet. Die Untersuchungen der möglichen Einflussfaktoren auch bei einem Si/C-Konzentrationsverhältnis kleiner eins eine Stickstoffkonzentration von 57 At.% zu erreichen bleiben zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Zur Kalibrierung der routinemäßig eingesetzten AES-Sputtertiefenprofile wurden an einigen Schichten ^{15}N NRA-Profile aufgenommen. In Abbildung 4.9 sind ^{15}N NRA-Profile von zwei Schichten wiedergegeben, die aufgrund der Variation des Si/C-Targetflächenverhältnisses ebenfalls unterschiedliche Stickstoffkonzentrationen enthalten, vgl. auch Abbildung 4.8, da sich diese ausschließlich prozessbedingt einstellen. Die Profile zeigen eine außerordentlich

gute Homogenität bezüglich der Stickstoffverteilung in den abgeschiedenen Schichten. Der flache Konzentrationsabfall am Schicht/Substrat-Interface ist methodenbedingt auf die Verschlechterung der Energieauflösung durch die Aufweitung der Energiebreite des analysierenden Ionenstrahls (Energiestraggling), die im Wesentlichen die Tiefenauflösung bestimmt, zurückzuführen.

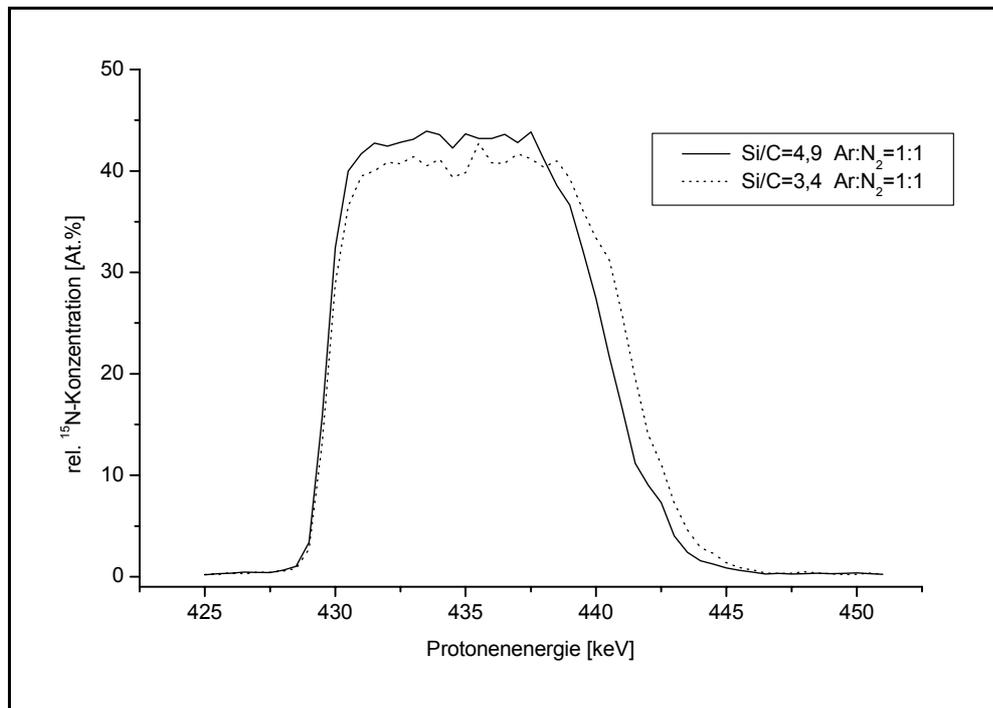


Abbildung 4.9: ^{15}N -Kernreaktionsprofile von zwei Siliciumcarbonitrid-Schichten, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern bei unterschiedlichen Si/C-Targetflächenverhältnissen

Als weitere Variante zum Targetaufbau wurde ein kommerzielles Si_3N_4 -Basistarget mit natürlicher Isotopenverteilung ($^{14}\text{N} = 99,632\%$, $^{15}\text{N} = 0,368\%$) eingesetzt, wobei die ursprüngliche Idee war, bereits im Target einen hohen Stickstoffgehalt vorzulegen, um damit die nicht vordefinierbare, sondern sich prozessbedingt einstellende Stickstoffkonzentration in den abgeschiedenen Schichten, vielleicht auch bei kleinen Si/C-Targetflächenverhältnissen, in den angestrebten Konzentrationsbereich anzuheben. Dazu wurden unter Verwendung von isotopenreinem $^{15}\text{N}_2$ und auch im Gemisch mit Argon bei entsprechenden Si/C-Targetflächenverhältnissen Schichten abgeschieden, die im Ergebnis keine Verbesserung gegenüber der Variante mit Silicium als Basistarget zeigten.

In Abbildung 4.10 sind die n-RBS-Spektren von zwei Schichten wiedergegeben, die bei zwei verschiedenen DC-Bias-Spannungen (240 V und 450 V) unter sonst identischen Bedingungen hergestellt wurden. Offensichtlich wird in den abgeschiedenen Schichten nahezu kein ^{14}N aus dem Si_3N_4 -Target eingebaut. Lediglich bei der hohen Ionenenergie werden geringe ^{14}N -Anteile in der Schicht gefunden. Aufgrund ihrer Dicke (150 nm) überlagern sich in diesem

Spektrum die Bereiche der beiden Stickstoffisotope, wodurch im ^{15}N -Peak eine Erhöhung ab der Stelle auftritt, an der der ^{14}N -Rückstreupeak beginnt. Dieser Sachverhalt wird durch die horizontalen Doppelpfeile in Abbildung 4.10, die nur den Signalbereich der einzelnen Isotope kennzeichnen und kein direktes Maß für die Schichtdicke sein sollen, hervorgehoben. Bei der nur etwa 80 nm dicken Schicht, hergestellt bei 240 V DC-Bias-Spannung, liegen die beiden Isotopenpeaks in jedem Fall getrennt vor, d. h. die Schicht enthält offensichtlich keinen nachweisbaren ^{14}N -Anteil.

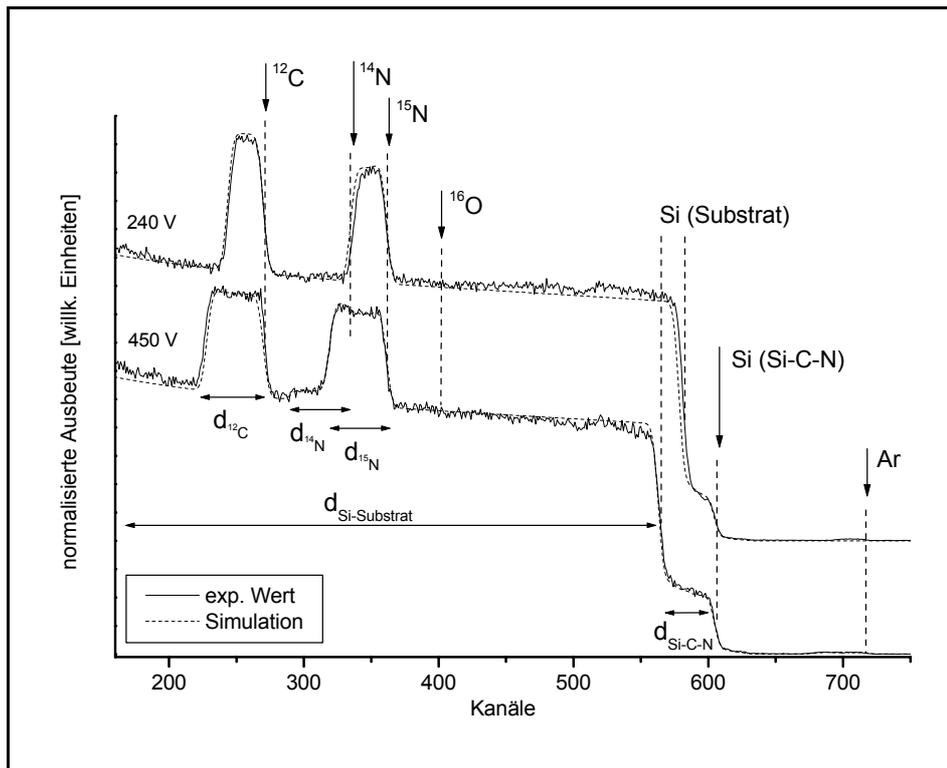


Abbildung 4.10: N-RBS-Spektren mit zugehöriger mathematischer Simulation von zwei Si-C-N-Schichten, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern bei zwei unterschiedlichen DC-Bias-Spannungen unter Verwendung eines Si_3N_4 -Targets und reinem $^{15}\text{N}_2$ als Reaktiv-Sputtergas

Diese Beobachtung ist nur dadurch zu erklären, dass aufgrund des massiven ^{15}N -Ionenbeschusses der Targetoberfläche nach Erreichen des Sputtergleichgewichts der Stickstoff in den jeweils obersten Monolagen des Targets vollständig ausgetauscht wird, und damit nur ^{15}N -haltige Spezies auf das Substrat übertragen werden. Der Anteil an freigesetzten ^{14}N -Teilchen wird durch den Überschuss an ^{15}N -Teilchen in Targetnähe so verdünnt, dass kein nachweisbarer Beitrag in den Schichten zu finden ist. Ähnlich wie bei der großtechnischen Fertigung oxidischer Filme durch reaktives Sputtern von Metallen mit Sauerstoff, wird die zu übertragene Spezies zunächst am Target erzeugt.

Für die Bildung der gewünschten ternären Systeme ist es somit nahezu unerheblich, wie stickstoffreich die übertragenen Si-N- bzw. C-N-Verbindungen sind, wenn unterstellt werden kann, dass das Plasma auch am Substrat hinreichend thermalisierte neutrale N-Atome mit ausreichender Lebensdauer zur Verfügung stellt und somit die notwendige hohe Stickstoffkonzentration durch Reaktion während der Kondensationsphase auf dem Substrat erreicht werden kann. In der Schicht, die mit 450 V DC-Bias-Spannung hergestellt wurde, wurden vermutlich aufgrund der höheren Ionenenergie Si- ^{14}N -Fragmente aus dem Target herausgeschlagen und auf diesem Wege ^{14}N in die Schicht mit eingebaut.

4.1.2 Ionenimplantation

In Abbildung 4.11 sind Kernreaktionstiefenprofile einer durch Vierfach-Ionenimplantation und nachfolgender Temperung bei 960°C hergestellten Si-C-N-Schicht wiedergegeben. Im Gegensatz zu den durch HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Schichten befindet sich der relevante Si-C-N-Bereich bei den durch Ionenimplantation hergestellten Schichten methodenbedingt nicht direkt an der Substratoberfläche. Der annähernd homogene Bereich von ungefähr 120 nm (berechnet unter Annahme der Dichte von Silicium) ist, flankiert von Übergangsgebieten, einige 10 nm vergraben und entzieht sich somit einer unmittelbaren Untersuchung mittels Oberflächenanalytik. Bei der Ionenimplantation wurden die Parameter Energie, Fluenz und Reihenfolge der implantierten Ionen variiert und bezüglich der Schichtzusammensetzung Si_2CN_4 optimiert. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.1, Kapitel 3.1.2 aufgeführt.

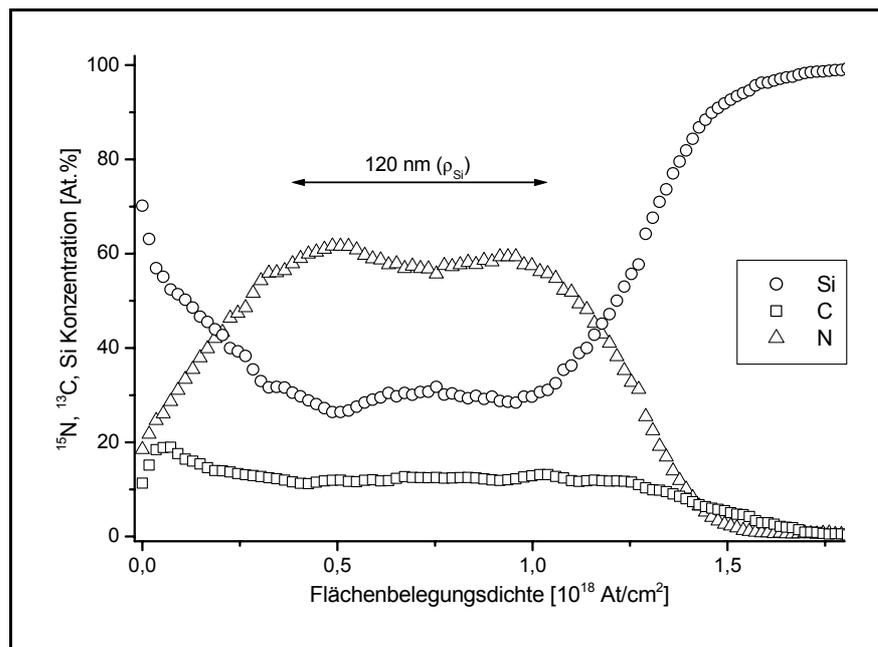


Abbildung 4.11: ^{15}N - sowie ^{13}C -Kernreaktionsprofile einer durch Vierfach-Ionenimplantation hergestellten vergrabenen Si-C-N-Schicht (Silicium-Werte addieren zu 100 At.%)

4.1.3 Thermische Nachbehandlung

Der Einfluss der Vakuumtemperung auf die aus beiden Herstellungsverfahren erhaltenen amorphen Materialien wurde vor allem mit FTIR, XRD und TEM untersucht, und wird im Wesentlichen im Kapitel zur Speziation diskutiert, so dass an dieser Stelle nur die Ergebnisse zur Kristallisation und Stabilität vorgestellt werden.

Für die gesputterten Schichten konnte mittels n-RBS gezeigt werden, dass sie bis 920°C außerordentlich stabil sind. Es war kein Stickstoffverlust nachzuweisen, lediglich eine Graphitisierung sowie der Einbau von Sauerstoff in ausschließlich oberflächennahen Schichten konnte beobachtet werden. Eine einsetzende Kristallisation ist weder mit XRD noch TEM nachzuweisen. Durch Temperaturerhöhung verbreitert sich der geschädigte Bereich merklich und der Stickstoffverlust darin beläuft sich bei 1200°C auf etwa 40 At.%. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben molekularem Stickstoff gasförmige C-N-Verbindungen für diesen Verlust verantwortlich sind. Silicium wird durch aktive Oxidation in gasförmiges SiO umgewandelt und entweicht auf diesem Weg aus den oberen Schichten. Die offensichtlich zur Kristallisation notwendige Temperung bei wesentlich höheren Temperaturen lässt sich demnach nicht mehr im Vakuum durchführen, sondern nur in extrem reiner Stickstoffatmosphäre. Es muss sichergestellt sein, dass unter dem geringsten technisch erreichbaren Sauerstoffgehalt gearbeitet wird. Nur dann sind Oxidationsreaktionen auszuschließen, wie sie mit dem Restgassauerstoff unter Hochvakuumbedingungen nachgewiesen wurden. Zudem sollte es zu keiner Verringerung der Stickstoffkonzentration innerhalb der Schichten kommen. Da dies mit den zur Verfügung stehenden Anlagen gegenwärtig nicht zu realisieren ist, muss die Klärung der Frage hinsichtlich der Erreichbarkeit kristalliner Schichten zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleiben.

Bei den durch Implantation hergestellten Schichten führt erst die Temperung bei 960°C zu einem homogenen, polykristallinen, vergrabenen Bereich der gesuchten Zusammensetzung [100,115].

4.2 Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Charakterisierung der neuen Schichtsysteme diskutiert. Dabei wird zunächst auf grundlegende Untersuchungen an Referenzmaterialien eingegangen und im Weiteren der Einfluss der angewandten Methoden auf die Schichtoberflächen besprochen. Darüber hinaus ist es von grundlegender Bedeutung, sicherzustellen, dass sich die Informationen oberflächensensitiver Methoden auf das gesamte Schichtvolumen übertragen lassen. Erst dann lassen sich, insbesondere im Hinblick auf Speziation und Quantifizierung, sichere Aussagen über die chemische Zusammensetzung der synthetisierten Verbindungen machen. Aufgrund der dichten Verflechtung der drei Themengebiete, ist es an einigen Stellen unvermeidbar, Ergebnisse auch im Vorgriff auf spätere Diskussionen zu verwenden. Am Ende des Kapitels werden schließlich erste Ergebnisse zu den Materialeigenschaften der Si-C-N-Schichten vorgestellt.

4.2.1 Referenzmaterialien

Die zur Speziation und Quantifizierung notwendigen Referenzmaterialien sind die in den neuen ternären Systemen enthaltenen Elemente sowie deren bekannten binären Siliciumverbindungen. Gerade für die zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse eingesetzten elektronenspektroskopischen und schwingungsspektroskopischen Verfahren stützen sich auf den Nachweis oder den Ausschluss bekannter Verbindungen. Zur Quantifizierung werden diese Verfahren mit den absoluten kernphysikalischen Methoden n-RBS und NRA kalibriert, die darüber hinaus auch zusätzliche Beiträge zur umfassenden Charakterisierung liefern. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Referenzmaterialien methodenspezifisch diskutiert.

4.2.1.1 Elektronenspektroskopische Analysenverfahren

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Wesentliche Voraussetzung für die Speziation des neuen ternären Si-C-N-Systems mittels XPS ist die Kenntnis der Photoelektronen-Bindungsenergie der beteiligten Partner in ähnlichen Verbindungssystemen, deren Bildung auch unter den gewählten Sputterbedingungen denkbar wäre, wie z. B. SiC, Si₃N₄ oder in geringerem Maße SiO₂. Dazu wurden die entsprechenden Referenzsubstanzen ausführlich charakterisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeit der Substrate wurde die Energieskala auf den C 1s-Peak des Kontaminationskohlenstoffs bei 285,0 eV bezogen. Es musste dabei sichergestellt werden, dass diese Referenzierung mit derjenigen auf die Ar 2p_{3/2}-Photolinie (242,2 eV) bei den gesputterten

Schichten vergleichbar ist, vgl. Kapitel 2.3.1.1 *Probenaufladung*. Dafür wurden wenige Nanometer der jeweiligen Oberfläche großflächig mit Ar^+ -Ionen abgesputtert und die Proben erneut gemessen. Dieses Verfahren ermöglicht es auch bei den Referenzmaterialien, die Referenzierung auf die $\text{Ar } 2p_{3/2}$ -Photolinie durchzuführen. Dies ist aber nur dann zulässig, wenn sichergestellt ist, dass keine sputterinduzierten chemischen Veränderungen in den Oberflächen auftreten, vgl. das nachfolgende Kapitel. Für Siliciumnitrid ist eine derartige Reaktion bekannt [138] und konnte auch experimentell nachgewiesen werden, so dass in diesem Fall ein direkter Nachweis der Übereinstimmung nicht gelingt.

Die für die Referenzmaterialien ermittelten Bindungsenergien in Tabelle 4.2 stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit Literaturwerten überein. Die Halbwertsbreite der Photolinien ist mit angegeben, da sie ein wichtiges analytisches Kriterium ist, das über die mögliche Anzahl von Komponenten in Multipletts und die resultierende Güte einer Anpassung Auskunft geben kann. Darüber hinaus haben Elementlinien in der Regel eine geringere Halbwertsbreite als Photolinien von Verbindungen [118], so dass auch hier mit der Halbwertsbreite zusätzliche Informationen zur Verfügung stehen. Leider wird in der Literatur oft auf diese Angabe verzichtet, so dass nur für Siliciumnitrid Vergleichsdaten zur Verfügung stehen (HWB (Si 2p) = 2,0 eV, HWB (N 1s) = 2,1 eV [140]).

Tabelle 4.2: XPS-Bindungsenergien und Halbwertsbreiten von Referenzsubstanzen im Vergleich zu Literaturwerten

Photopeak		diese Arbeit		Literatur ^[141]
		BE [eV]	HWB [eV]	BE [eV]
Si 2p	Si^0	$99,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$99,5$ ^[142]
	SiC	$100,2 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	100,1
	Si_3N_4	$101,8 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	101,6
	SiO_2	$103,6 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	103,4
C 1s	SiC	$283,4 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	283,1 - 283,9
N 1s	Si_3N_4	$397,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$	397,4
O 1s	SiO_2	$533,0 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	533,4

Auger-Parameter

Ein weiteres Hilfsmittel zur Zuordnung chemischer Bindungszustände, besonders bei Photolinien, die aufgrund ihrer chemischen Umgebung nur geringe Verschiebungen ihrer Bindungsenergie erfahren, ist der sogenannte Auger-Parameter nach WAGNER [124-128]. Er berechnet sich aus der Summe der Bindungsenergie der Photolinie und der kinetischen Energie des Auger-Übergangs aus dem gleichen Orbital eines Atoms. Besonders anschaulich ist seine Darstellung im sogenannten Wagner-Plot. In Abbildung 4.12 ist eine solche Darstellung für die gemessenen Silicium-Referenzsubstanzen zusammen mit Literaturdaten wiedergegeben. Die gemessenen kinetischen Energien der röntgeninduzierten Si KLL-Auger-Übergänge sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Kinetische Energien des röntgeninduzierten Si KLL-Auger-Übergangs der verwendeten Referenzsubstanzen im Vergleich zu Literaturwerten

Augerpeak		diese Arbeit	Literatur ^[143]
		KE [eV]	KE [eV]
Si KLL	Si ⁰	1616,6 ± 0,3	1616,6
	SiC	1614,8 ± 0,3	keine Angabe
	Si ₃ N ₄	1612,4 ± 0,3	1612,6
	SiO ₂	1608,5 ± 0,3	1608,3-1608,8

Auf der Abszisse wird die XPS-Bindungsenergie und auf der Ordinate die kinetische Energie des röntgeninduzierten Auger-Übergangs eines Elements aufgetragen, vgl. Abbildung 4.12. Der Auger-Parameter ergibt sich als Diagonale. Es können deutlich voneinander getrennte Bereiche für die unterschiedlichen Siliciumverbindungen erkannt werden, in die sich die in dieser Arbeit bestimmten Daten sehr gut einordnen, so dass auch für die neuen Si-C-N-Verbindungen eine eigene Gruppierung erwartet wird. Die große Streuung der Literaturwerte für die XPS-Bindungsenergie für SiO₂ ergibt sich aus der Vielfalt unterschiedlichster Siliciumdioxid-Verbindungen. Der Aufbau aus kovalenten Bindungen oder aber aus ionischen Netzwerken z. B. hat einen wesentlichen Einfluss auf die Lage der Bindungsenergie [144,145].

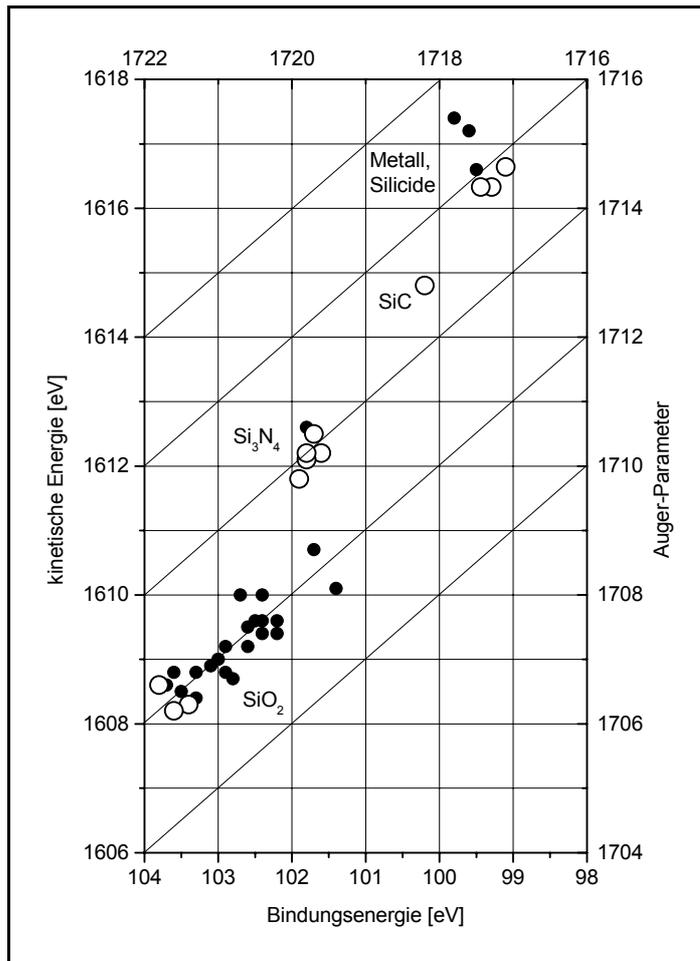


Abbildung 4.12: Silicium-Auger-Parameter verschiedener Siliciumverbindungen, dargestellt im sogenannten Wagner-Plot; ● Literaturwerte [143], ○ eigene Ergebnisse der Referenzmaterialien

AES-Sputtertiefenprofile

AES-Sputtertiefenprofile zeigen die Verteilung der am Schichtaufbau beteiligten Elemente und können, sofern entsprechende Sensitivitätsfaktoren zur Verfügung stehen, auch direkt Konzentrationsangaben liefern. Diese Faktoren sind von der Probenbeschaffenheit und vom Spektrometer abhängig, und sind in der Regel nur für die reinen Elemente und nur für einen bestimmten Analyser Typ (cylindrical mirror analyzer, CMA) bestimmt worden [146]. Die Literaturwerte können aus diesem Grund für die mit dem ESCALAB 5 charakterisierten Referenzsubstanzen nur Richtwerte sein. In der vorliegenden Arbeit werden die Sensitivitätsfaktoren durch Kalibration mit n-RBS als unabhängiger und absoluter Methode, vgl. Kap. 2.3.2.1, bestimmt. In Tabelle 4.4 sind die ermittelten Sensitivitätsfaktoren Literaturwerten gegenübergestellt.

Tabelle 4.4: Experimentell ermittelte AES-Sensitivitätsfaktoren im Vergleich zu Literaturangaben

Element	Sensitivitätsfaktor S	Literaturwerte ^[146]
Si	1,65	1,5005
C	0,57	0,4763
N (in Si ₃ N ₄)	0,70	0,9157
O	1,10	1,1012

4.2.1.2 Schwingungsspektroskopische Analysenverfahren

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Siliciumnitrid ist das wichtigste Referenzmaterial für die schwingungsspektroskopische Charakterisierungen, mit dem die neuen ternären Verbindungen verglichen werden können. Polykristallines Siliciumnitrid kann durch Stickstoff-Ionenimplantation in Silicium mit nachfolgender Temperung bei mindestens 1200°C hergestellt werden. Ungetemperte oder nur bei Temperaturen unterhalb 1200°C getemperte und somit amorphe Proben weisen in den FTIR-Spektren keine aufgelösten Linien auf, sondern nur eine sehr breite Absorptionsbande, deren Maximum zu niedrigeren Wellenzahlen ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$) verschoben ist [147-149]. Abbildung 4.13 zeigt die FTIR-Spektren im Bereich von 400-1200 cm^{-1} der mit den jeweils reinen Isotopen ^{14}N und ^{15}N hergestellten kristallinen Materialien [115]. Der Isotopenshift ermöglicht die eindeutige Identifizierung der Absorptionsbanden von Siliciumnitrid. Die unveränderten Banden werden Si-O-Schwingungen der Oberflächenoxidation bzw. Siliciumsubstratabsorptionen zugeordnet. Erst durch die Kristallisation erfolgt eine Verschiebung der dann deutlich getrennten Linien an die in der Abbildung 4.13 angegebenen Positionen.

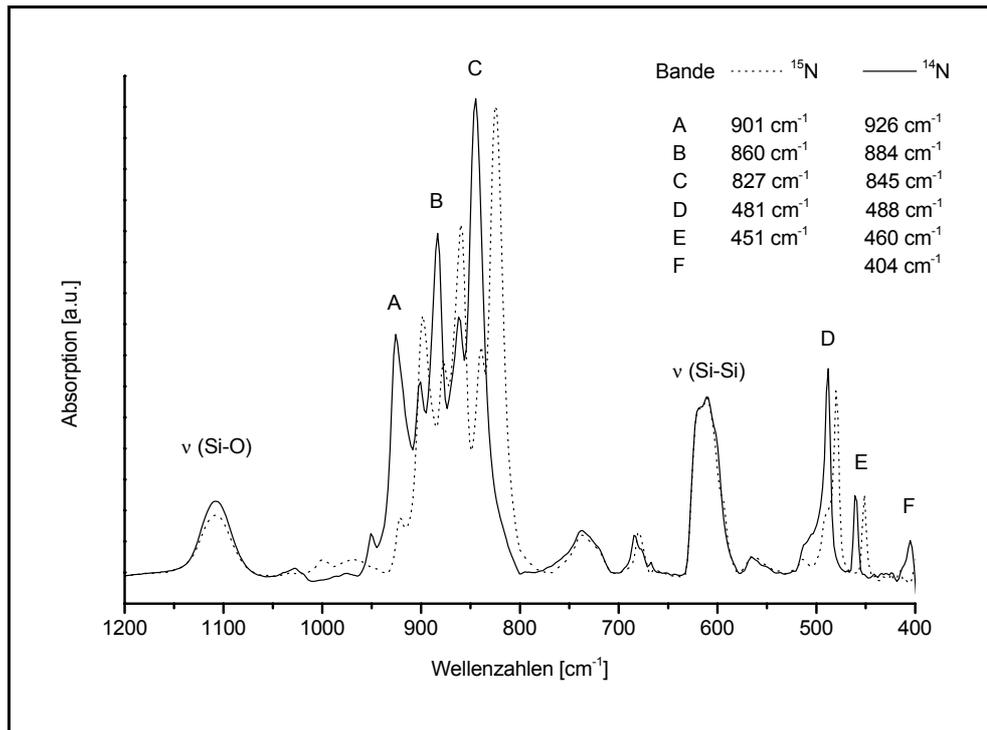


Abbildung 4.13: FTIR-Spektrum von polykristallinem Si_3N_4 , hergestellt durch Stickstoff-Ionenimplantation in Silicium und nachfolgender Temperung bei 1200°C (gemessen bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung GSI, Darmstadt) [115]

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ist aus eckenverknüpften SiN_4 -Tetraeder aufgebaut. Der Stickstoff ist trigonal planar von Silicium umgeben, vgl. Abbildung 2.2. Berechnungen der Wellenzahlen unter der Annahme von Bindungswinkeln an den verknüpfenden Stickstoffatomen zwischen 120° und 150° ergaben, in Bezug auf die experimentell ermittelten Wellenzahlen bei den mit den Isotopen ^{14}N sowie ^{15}N hergestellten Schichten, dass die Absorptionsbande C in Abbildung 4.13 der F_2 -Schwingung von SiN_4 -Tetraedern zuzuordnen ist. Die Banden A und B sind auf Schwingungen der verknüpfenden Einheiten zwischen den Tetraedern zurückzuführen. Unter der Annahme einer trigonal planaren Anordnung (D_{3h}) mit einem Bindungswinkel von 120° zwischen dem verknüpfenden Stickstoff und den Siliciumatomen wäre eine E' -Schwingung ($\nu_{\text{as}}(\text{NSi}_3)$) anzunehmen. Bei einem verbrückenden Stickstoffatom mit einem Bindungswinkel von 150° würde es sich dagegen um eine antisymmetrische Schwingung der Si-N-Si-Einheiten ($\nu_{\text{as}}(\text{Si-N-Si})$) handeln. Die berechneten Wellenzahlen für diese beiden Annahmen weichen nur geringfügig von den experimentell ermittelten Werten ab, wodurch die Banden A und B nicht eindeutig den möglichen Bindungsverhältnissen zuzuordnen sind. Das Vorhandensein beider Banden ist jedoch ein eindeutiger Hinweis, dass die SiN_4 -Tetraeder über verschiedene Bindungsverhältnisse verknüpft sein müssen. Die Banden D, E sowie F werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Wird Siliciumnitrid mittels HF-Magnetron-Sputtern aus Silicium mit reinem Stickstoff-Sputtergas bzw. Edelgas/Stickstoff-Sputtergasgemisch hergestellt, zeigen die resultierenden FTIR-Spektren vergleichbare Strukturen, wie sie auch bei implantierten Schichten vor der Temperung auf 1200°C gemessen wurden, vgl. Abbildung 4.14. Besonders auffällig ist die erhöhte Absorption im Bereich um 950 cm⁻¹ bei Schichten, die mit Argon als Sputtergasbestandteil hergestellt wurden. Dies deutet auf veränderte Verknüpfungsverhältnisse der SiN₄-Tetraeder untereinander hin. Die unvollkommene Ausbildung der Tetraederstruktur in amorphen Schichten verursacht die Verschiebung der SiN₄-Tetraeder-Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu denen in polykristallinem Si₃N₄, vgl. Abbildung 4.13.

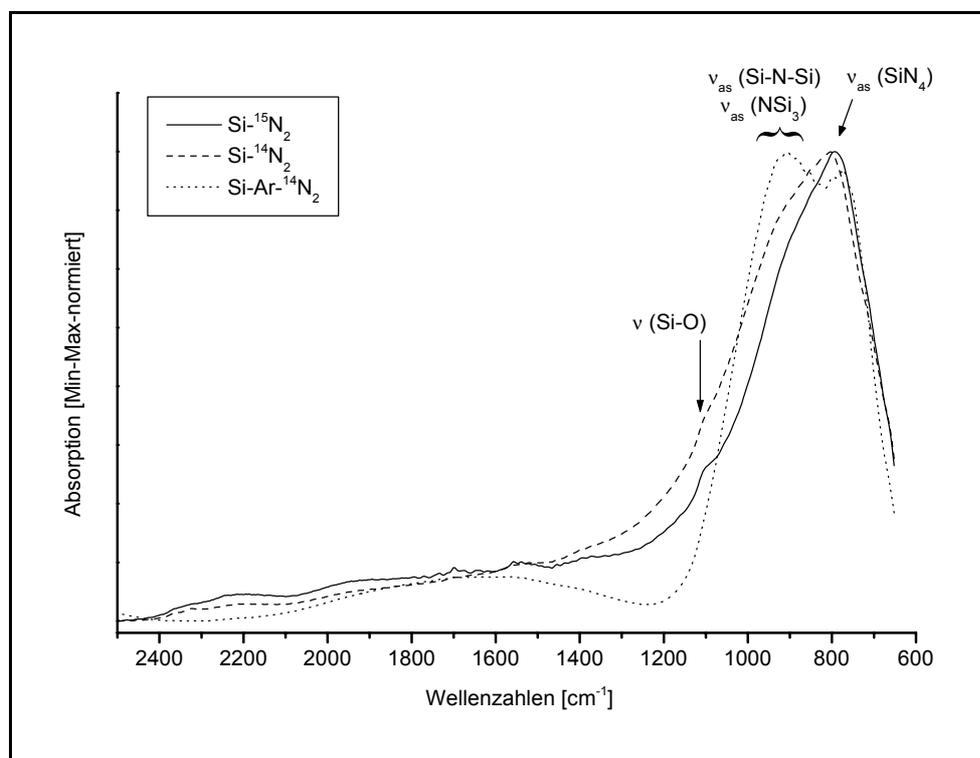


Abbildung 4.14: FTIR-Spektren von Si-N-Schichten, hergestellt mittels HF-Magnetron-Sputtern unter Verwendung verschiedener Sputtergase

FTIR-Spektren gesputterter Schichten, die bei 1200°C getempert wurden, zeigen weder eine Ausbildung schmaler Absorptionslinien, wie sie bei implantierten Schichten gefunden werden, noch eine Verschiebung der Bandenlage zu höheren Wellenzahlen. Offensichtlich können diese Schichten auf diese Weise nicht in den kristallinen Zustand überführt werden. Nach [150] verhindert eine Oberflächen-Siliciumoxidschicht die Kristallisation des Siliciumnitrids. Die vergrabenen implantierten Schichten dagegen sind vor diesem Einfluss geschützt.

Raman-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Absorptionswellenzahlen von Kohlenstoffbanden wurden Kohlenstoff-Proben unterschiedlichster Herstellung herangezogen. Einen Überblick gibt Abbildung 4.15.

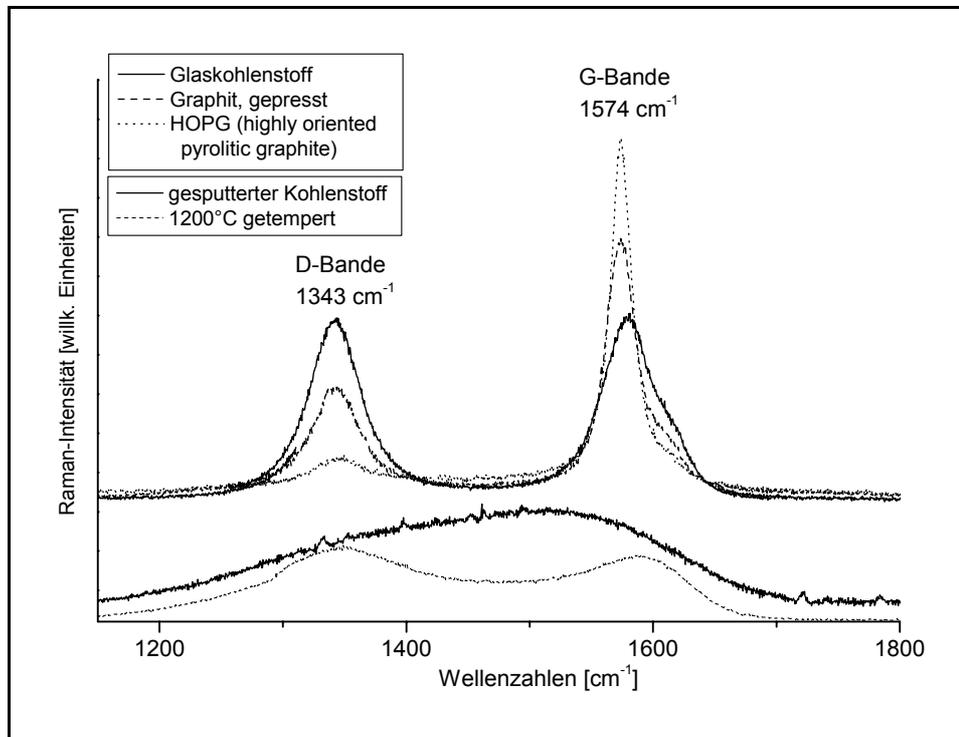


Abbildung 4.15: Raman-Spektren verschiedener Kohlenstoff-Proben im Bereich von 1200-1800 cm⁻¹ im Vergleich zu gesputtertem Kohlenstoff im präparierten wie im getemperten Zustand

Die beiden intensiven Signale werden den sogenannten G- und D-Banden des Kohlenstoffs zugeordnet. Die Bandenbreite korreliert stark mit der strukturellen Perfektion des Kohlenstoffs. Die G-Bande (in-plane; E_{2g}) ergibt sich aus der symmetrischen Schwingungsabsorption graphitischer Mikrostrukturen und tritt bei perfekten Graphiteinkristallen als einzige schmale Bande auf. Sie ist vergleichbar mit der E_g-Bande bei Benzol (~1595 cm⁻¹). Eine Bandenverbreiterung zeigt strukturelle Störungen innerhalb der graphitischen Struktur auf. Die D-Bande steht für die Unordnung (*disorder*) zwischen den graphitischen Mikrostrukturen [151,152]. Der durch Zerstäubung hergestellte Kohlenstoff ist amorph. Durch Temperung auf über 900°C können sich jedoch mikrokristalline Strukturen ausbilden [153].

4.2.2 Einfluss der Messmethoden

Zur umfassenden Charakterisierung der neuen Schichten ist es notwendig, eine Vielzahl unabhängiger Methoden einzusetzen, die sich gegenseitig ergänzen. Für jede dieser Methoden ist es unabdingbar, eingehend zu studieren, ob und in welcher Weise sie die untersuchte Probe beeinflusst, um Fehlinterpretationen auszuschließen. So ist es z. B. auch für die als weitgehend zerstörungsfrei angesehene Röntgenphotoelektronenspektroskopie bekannt, dass während der Messung die analysierte Oberfläche reduziert (z. B. Cu^{2+} nach Cu^+/Cu^0) oder Bindungen aufgebrochen werden können, wie z. B. bei Kohlenwasserstoffen. Derartige Reaktionen sind über die Aufnahme von Zeitprofilen leicht nachweisbar. Dazu werden die relevanten Bereiche der XPS-Spektren in kurzen Abständen über längere Zeit hinweg gemessen und damit Reaktionen der Probenoberfläche aufgrund der Röntgenstrahlung erfasst. Durch geeignete Maßnahmen, wie etwa das Kühlen der Probe während der Messung auf -196°C , lässt sich die Veränderung der Probe vermeiden oder wenigstens soweit zurückdrängen, dass sie im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachweisbar ist. Dies konnte kürzlich grundlegend am Beispiel der Untersuchungen von Kupferpatina gezeigt werden [154].

Entsprechend wurde bei den neuen Si-C-N-Systemen vorgegangen. Sowohl für die elektronenspektroskopischen Verfahren XPS und AES als auch für die schwingungsspektroskopischen Methoden FTIR und Raman wurden bei Zeitprofilen keine signifikanten Veränderungen der Proben festgestellt, die auf die eingesetzte Methode zurückzuführen wären. Somit war der Einsatz aufwändiger Schutzmaßnahmen nicht notwendig. Die beiden kernphysikalischen Methoden n-RBS und NRA sind sowohl für die absolute Aussage als auch für die zerstörungsfreie Analyse bekannt, d. h. bei der Kernreaktionsanalyse ist die Anzahl der Kernumwandlungen im Vergleich zu den vorhandenen Atomen so gering, dass die Veränderung nicht mit den verwendeten Analysemethoden nachzuweisen ist. Zudem beschränkt sich der beeinflusste Bereich auf den wenige Quadratmillimeter großen Strahlfleck.

Bei Schichtdicken von einigen hundert Nanometern ist für tiefenaufgelöste Untersuchungen mittels XPS und AES der Einsatz von Sputtern als materialabtragendem Verfahren unerlässlich. Aufgrund der standardmäßig verwendeten Ar^+ -Ionenenergien von 3 bis 5 keV sind aber Speziationen, d. h. Aussagen zu chemischen Bindungen, nicht mehr möglich, da in der Regel das analysierte Probenvolumen durch den Ionenbeschuss massiv geschädigt wird. Daher können gegenwärtig die durch Ionenimplantation hergestellten vergrabenen Schichten nicht bezüglich ihrer chemischen Verbindungen charakterisiert werden. Als wichtige Aussage bleibt die Verteilung der am Schichtaufbau beteiligten Elemente mit einer Tiefenauflösung von wenigen Nanometern. Allerdings ist auch hier nachzuweisen, dass nicht etwa präferentielles Sputtern die Ergebnisse verfälscht. Besonders bei XPS-Sputtertiefenprofilen, deren

Aufnahme im Gegensatz zu AES-Sputtertiefenprofilen diskontinuierlich erfolgt, ist dieser Nachweis bei dem vorliegenden Si-C-N-System äußerst schwierig.

Wie in Kapitel 2.3.2.2 beschrieben, wurde für die Kernreaktionsanalytik ein Teil der Schichtsysteme mit isotonenreinem $^{15}\text{N}_2$ hergestellt. Mit diesen Daten sollen die AES-Sputtertiefenprofile kalibriert werden, damit diese im Ergebnis allein zur Charakterisierung der Vielzahl der Proben dienen können, die dann mit dem kostengünstigeren Stickstoff natürlicher Isotopenverteilung hergestellt werden können. Abbildung 4.16 zeigt das Stickstoffprofil einer gesputterten Si-C-N-Schicht, bestimmt durch ^{15}N NRA, im Vergleich zum entsprechenden AES-Sputtertiefenprofil. Nach Normierung der AES-Intensitäten auf die Konzentrationsdaten von n-RBS-Messungen sowie nach der Anpassung der NRA-Flächenbelegungsichte an die AES-Zeitskala, kann nachgewiesen werden, dass das ^{15}N NRA-Profil exakt durch die AES-Daten wiedergegeben wird.

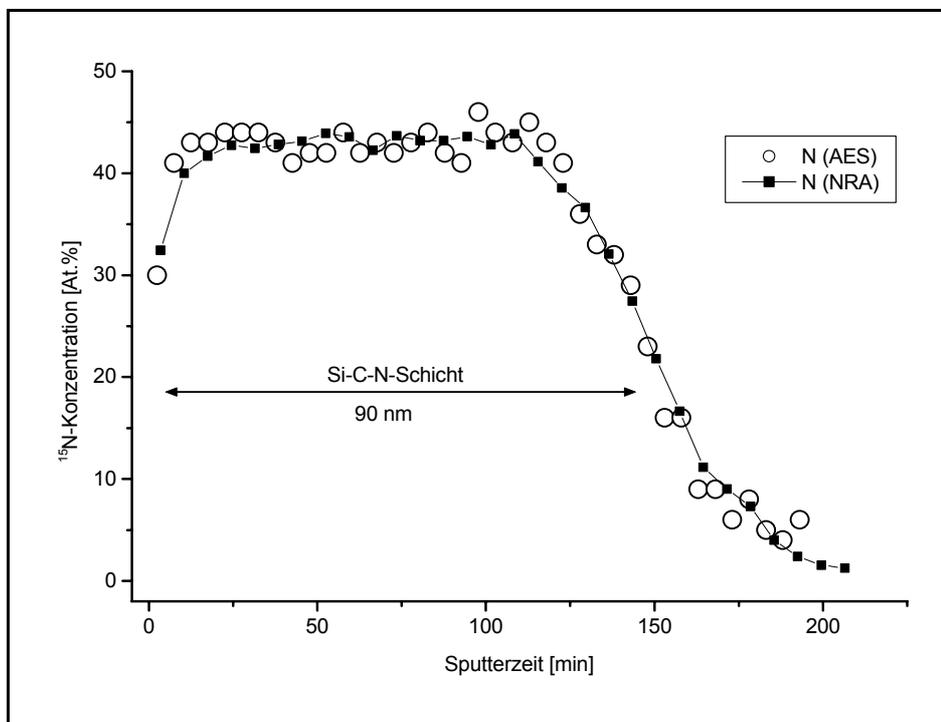


Abbildung 4.16: ^{15}N Kernreaktionsprofil und N AES-Sputtertiefenprofil einer durch HF-Magnetron-Co-Sputtern auf Silicium abgeschiedenen Si-C-N-Schicht ($\text{Si}/\text{C}=4,9$). (Die AES-Konzentration ist auf n-RBS-Daten normiert; die NRA-Flächenbelegungsichte-Skala ist der Zeitskala des AES-Sputtertiefenprofils angepasst).

Gerade wegen der sehr guten Übereinstimmung der AES- bzw. NRA-Profile ist der große Unterschied zwischen den AES-Sensitivitätsfaktoren der sehr ähnlichen Systeme Si_3N_4 ($S_N = 0,70$) und Si-C-N ($S_N = 0,50$), vgl. Kapitel 4.2.1, ohne zusätzliche Experimente nicht zu erklären. Aufgrund des äußerst langsamen Tiefenvorschubs sowie des kontinuierlichen Sputterns bei gleichzeitiger Datenaufnahme, ist präferentielles Sputtern, wie es z. B. bei Sputterprozessen im Nichtgleichgewicht beobachtet wird, sicher auszuschließen. Es kann

daher vermutet werden, dass während des Sputterprozesses die eingesetzten Ar^+ -Ionen mit Energien zwischen 3 und 5 keV eine Schädigung, einhergehend mit massivem Stickstoffverlust, induzieren. Der Nachweis kann nur durch eine absolute und zerstörungsfreie Methode gelingen, die darüber hinaus eine vergleichbare Tiefenauflösung wie AES-Sputtertiefenprofile zur Verfügung stellt. Dies gelingt mittels ^{15}N -Kernreaktionsanalytik. Zu diesem Zweck wurde eine 90 nm dicke Si-C-N-Schicht im Herstellungszustand sowie nach Abtrag von etwa 10 nm durch 3,25 keV Ar^+ -Ionenbeschuss mittels ^{15}N NRA gemessen. In Abbildung 4.17 sind die so bestimmten ^{15}N -Tiefenverteilungen einander gegenüber gestellt. Für die abgeätzte Schicht wird im oberflächennahen Bereich eine ca. 15 nm breite Zone gefunden, in der der Stickstoff in Abhängigkeit von der Tiefe zwischen 30 und 40 At.% abgereichert ist. Dies entspricht in etwa der projizierten Reichweite von 3,25 keV Ar^+ -Ionen in Materialien vergleichbarer Dichte und Elementzusammensetzung, die mit Hilfe des Simulationsprogramms PRAL [155] berechnet wurde. Die Abreicherungsschicht ist damit ungefähr doppelt so dick wie die Informationstiefe elektronenspektroskopischer Methoden, vgl. Kapitel 2.3.1.1. Diese Zone wird demnach bei kontinuierlichem Sputtern sukzessive in Richtung Substrat geschoben, ohne dass AES diesen sputterinduzierten Stickstoffverlust erfassen kann. Es wird deshalb eine um den Betrag des sputterinduzierten Stickstoffverlusts geringere Stickstoffkonzentration festgestellt, was sich wiederum nach Kalibrierung durch n-RBS in dem 30% kleineren AES-Sensitivitätsfaktor widerspiegelt.

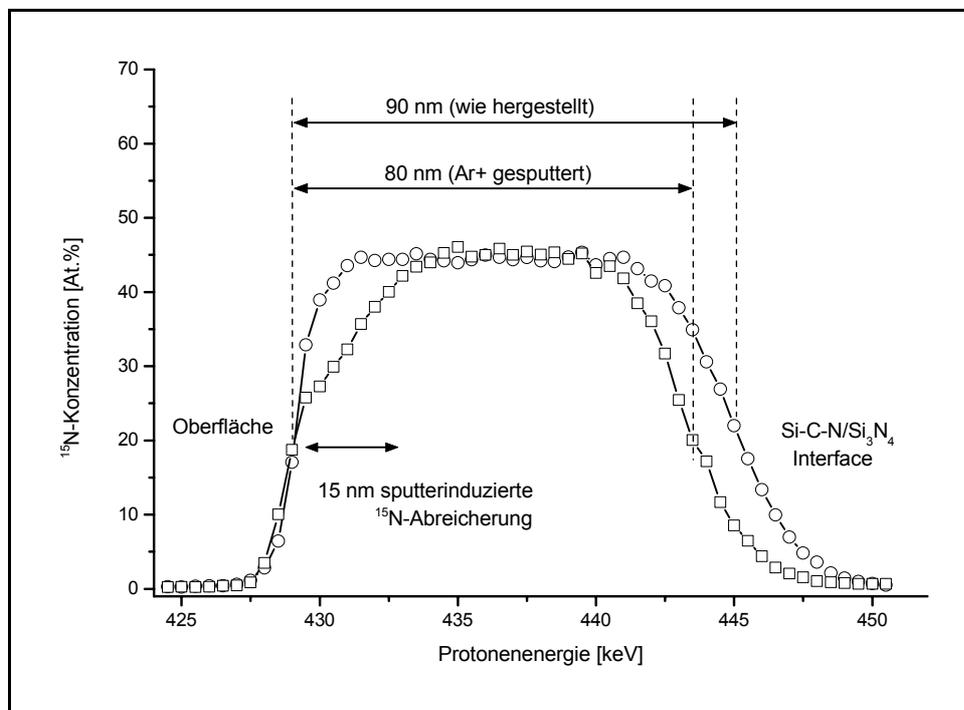


Abbildung 4.17: ^{15}N NRA-Profil einer mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Si-C-N-Schicht im unbehandelten (O) und im mit 3,25 keV Argon-Ionen geätzten (□) Zustand

Für nahezu ungestörte AES-Sputtertiefenprofile ist es demnach erforderlich, die Beschussenergie der Ar^+ -Ionen wesentlich zu erniedrigen. Bei Ionenenergien von 250 eV ergibt sich die berechnete projizierte Reichweite von Argon auf etwa 1 nm, wodurch das geschädigte Schichtvolumen im Bereich der Informationstiefe oberflächensensitiver Analysenmethoden nur noch einem kleinen Anteil entspricht. Bedingung für diese Vorgehensweise ist, dass die zur Verfügung stehende Sputterquelle den drastisch sinkenden Materialabtrag bei den niedrigen Ionenenergien durch höhere Stromdichten ausgleichen kann, damit in vertretbaren Messzeiten die Analysen durchgeführt werden können. Dies konnte mit Hilfe der Ionenquelle am Auger-Elektronenspektrometer PHI 680 (Scanning Auger Nanoprobe, *Physical Electronics*) des Instituts für Materialforschung (IMF I, FZK) realisiert werden. In Abbildung 4.18 sind die entsprechenden AES-Sputtertiefenprofile wiedergegeben, die mit Ar^+ -Ionenenergien von 5 keV bzw. 250 eV durchgeführt wurden. Durch umfangreiche Untersuchungen an Si_3N_4 - und SiO_2 -Systemen ist es gesichert, dass die Siliciumkonzentration über die freigelegten Schichten nicht sputterinduziert verfälscht wird, vgl. Kapitel 4.1.1 *HF-Magnetron-Co-Sputtern* und [136,144,156]. Aus diesem Grund sind beide Auger-Sputtertiefenprofile ohne Einbezug von Sensitivitätsfaktoren auf die Intensität des Siliciumsignals $I_{\text{Si}}=1,0$ normiert worden. Der Vergleich der Spektren zeigt, dass durch den Einsatz niederenergetischer Argonionen offensichtlich die Stickstoffeffusion weitgehend zurückgedrängt werden kann. Eine Bestätigung darüber, bis in welche Tiefen der Ionenbeschuss bei den oben genannten Ionenenergien die Schichtzusammensetzung bezüglich der Stickstoffkonzentration beeinflusst, sollte mit Hilfe der Kernreaktionsanalytik erbracht werden. Aufgrund des wesentlich größeren Durchmessers des Protonenstrahls bei der Kernreaktionsanalytik gegenüber den Ar^+ -Ionen-Sputterkratern, konnten zu Abbildung 4.17 vergleichbare Ergebnisse noch nicht gewonnen werden. Die Vergrößerung des Sputterbereichs unter Verwendung der Ionenquelle am Auger-Spektrometer PHI 680 führt zu einer drastischen Verringerung der Ionenstromdichte und somit zu unzureichenden Abtragsraten.

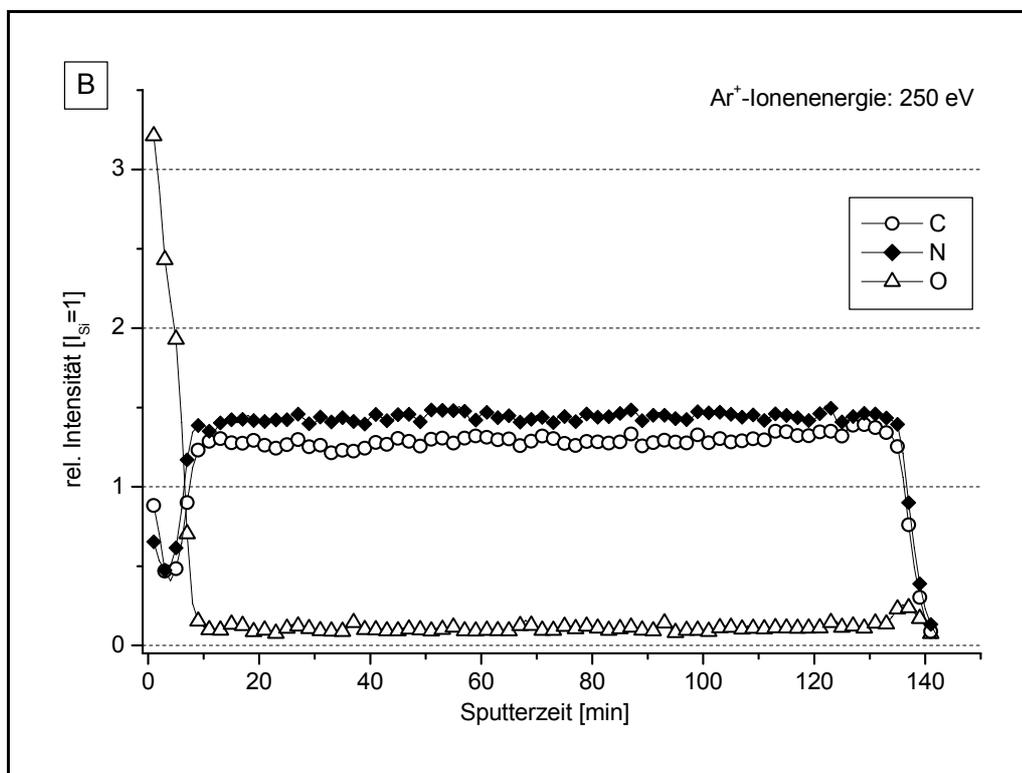
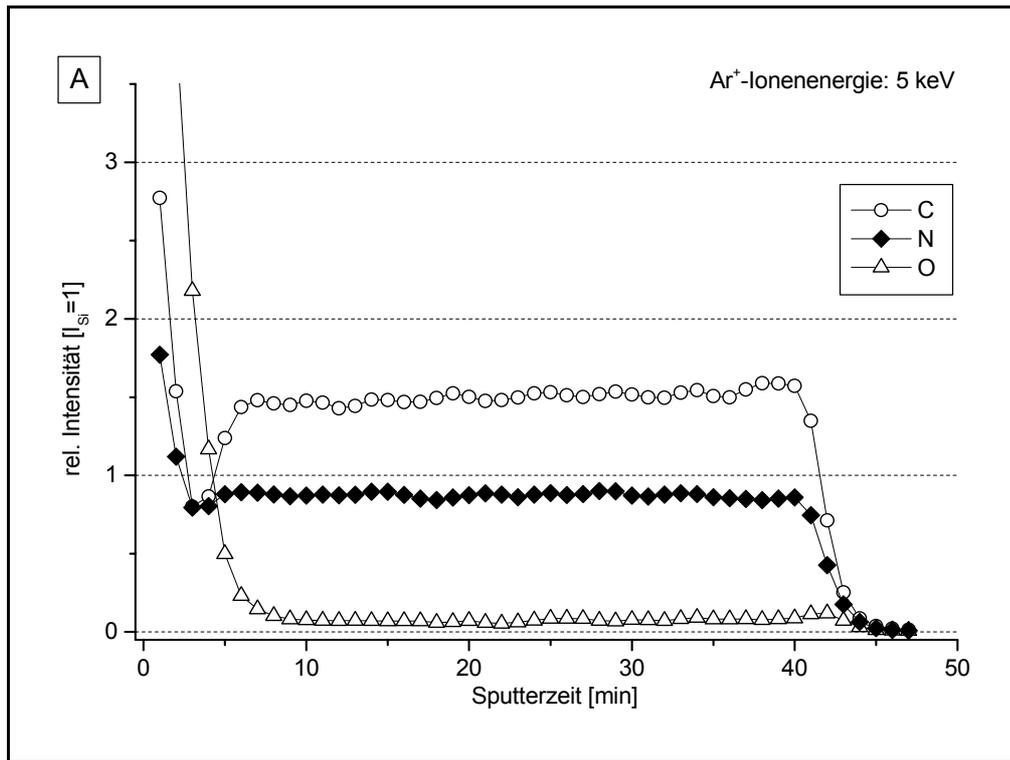


Abbildung 4.18: AES-Sputtertiefenprofile einer Si-C-N-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern, aufgenommen unter Verwendung von 5 keV Ar⁺-Ionen (A) bzw. 250 eV Ar⁺-Ionen (B) für den Materialabtrag; die Intensitäten sind normiert auf Silicium = 1

Eine Aussage darüber, inwieweit der absolute Kohlenstoffanteil in den mit 5 keV gesputterten Schichten konstant bleibt, kann nur die Untersuchung unter Einsatz der Kernreaktionsanalytik liefern, vgl. mögliche Kernreaktionen des Si-C-N-Systems in Tabelle 2.2. Leider ist es nicht gelungen, Kohlenstoff-Sputtertargets mit angereichertem ^{13}C herzustellen, weshalb keine entsprechenden NRA-Messungen durchgeführt werden konnten. Unter der Voraussetzung, dass der absolute Kohlenstoffanteil in der Schicht konstant bleibt, kann die erhöhte Intensität des Kohlenstoffsignals in dem mit 5 keV Ar-Ionenenergie erzeugten Sputtertiefenprofil dadurch erklärt werden, dass aufgrund des Stickstoffverlusts, der relative Kohlenstoffgehalt im Informationsvolumen steigen muss.

Dieser Ansatz ist von genereller Bedeutung für die Aufnahme von XPS-Sputtertiefenprofilen zur Aufklärung chemischer Bindungsverhältnisse in tieferliegenden Schichten und somit Vorbedingung für die eindeutige Speziation der durch Implantation hergestellten vergrabenen Si-C-N-Schichten. Erst dann ist ein direkter Vergleich der gebildeten Verbindungen der beiden unterschiedlichen Herstellungsverfahren möglich. Wesentliches Kriterium ist die Verringerung der Reichweite der zum Materialabtrag eingesetzten Ionen auf einen Bruchteil der Informationstiefe von XPS, die durch die dreifache mittlere freie Weglänge λ der jeweiligen Photoelektronen im Festkörper definiert ist. Da am Institut keine geeignete Ionenquelle am XPS-Spektrometer zur Verfügung stand, wurden mit einem 400 eV Ar^+ -Ionenstrahl am Implanter des IKF einige 10 nm von Si-C-N-Schichten, hergestellt durch Sputtern bzw. mittels Ionenstrahlsynthese, abgeätzt und anschließend mittels XPS am IFIA charakterisiert. Dieses Verfahren ist sehr aufwändig und erfordert darüber hinaus Atmosphärenkontakt der behandelten Proben, wodurch u. a. eine verstärkte Oberflächenoxidation gegenüber dem Verbleib im Ultrahochvakuum stattfindet, so dass die Untersuchungen nur exemplarisch an wenigen Proben durchgeführt wurden. Die in Tabelle 4.5 zusammengefassten Ergebnisse von unbehandelten Systemen sowie von Schichten, die mit 5 keV bzw. 400 eV Ar^+ -Ionen geätzt wurden, zeigen deutlich, dass bei Verwendung der niederenergetischen Ionen die Schädigung weitgehend zurückgedrängt ist. Die Zuordnung der XPS-Bindungsenergien wird im nachfolgenden Kapitel 4.2.3 *Speziation* ausführlich diskutiert. In Zukunft soll eine Sputterquelle mit ebenem Strahlprofil am VG ESCALAB 5-Spektrometer eingesetzt werden, die neben niedrigen Ionenenergien von 300 eV auch den notwendigen hohen Probenstrom für ausreichenden Materialabtrag zur Verfügung stellt. Als Filamentquelle kann sie mit nahezu allen Gasen betrieben werden, so dass das Sputterverfahren für Tiefenprofile auch hinsichtlich der einzusetzenden Edelgase (Ne, Ar, Kr, Xe) optimiert werden kann.

Tabelle 4.5: Gegenüberstellung von Bindungsenergien gemessen an Schichten, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern bzw. durch Ionenimplantation, im unbehandelten Zustand sowie nach Ionenätzen mit Ar⁺-Ionenenergien von 5 bzw. 0,4 keV

Bindungsenergie [eV]		HF-gesputterte Filme			Implantierte Schichten	
Photo-peak	Komponenten	unbehandelt	nach Ar ⁺ -Ionen ätzen		nach Ar ⁺ -Ionen ätzen	
			5 keV	0,4 keV	5 keV	0,4 keV
Si 2p	Si ₃ N ₄	-	101,8 ± 0,3	-	101,8 ± 0,3	-
	Si-NC	102,8 ± 0,3	102,8 ± 0,3	102,6 ± 0,3	-	102,7 ± 0,3
	SiO _x	103,6 ± 0,3	-	103,7 ± 0,3	-	103,7 ± 0,3
C 1s	C	-	284,1 ± 0,3	284,6 ± 0,3	283,9 ± 0,3	284,8 ± 0,3
	C-N {	285,9 ± 0,3	285,3 ± 0,3	285,9 ± 0,3	285,4 ± 0,3	285,9 ± 0,3
		-	286,8 ± 0,3	-	-	-
	Si-NC	288,2 ± 0,3	-	287,7 ± 0,3	-	287,9 ± 0,3
	C-O	289,4 ± 0,3	-	289,7 ± 0,3	-	-
N 1s	Si-NC	398,9 ± 0,3	398,4 ± 0,3	398,8 ± 0,3	398,2 ± 0,3	398,7 ± 0,3
	N-C {	-	399,8 ± 0,3	-	399,7 ± 0,3	-
		400,6 ± 0,3	-	400,9 ± 0,3	-	400,3 ± 0,3
		403,2 ± 0,3	403,5 ± 0,3	403,6 ± 0,3	-	403,9 ± 0,3

Wie bereits erwähnt, kann aufgrund der Schichtschädigung durch Ionenbeschuss, keine XPS-Speziation an den vergrabenen implantierten Schichten durchgeführt werden. In der folgenden Abbildung 4.19 ist gezeigt, dass jedoch das Konzentrationstiefenprofil, vorgegeben durch NRA-Messungen, exakt durch ein im diskontinuierlichen Betrieb aufgenommenes XPS-Sputtertiefenprofil wiedergegeben wird.

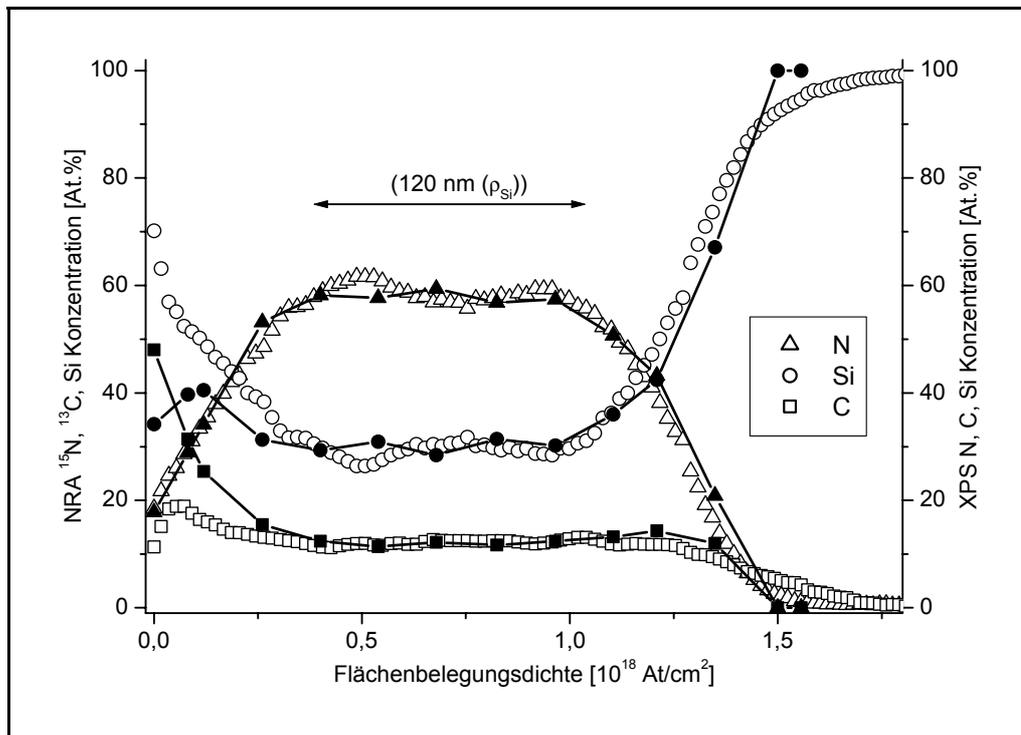


Abbildung 4.19: Vergleich eines XPS-Sputtertiefenprofils (Linien) mit einem NRA-Profil (Symbole) einer durch Ionenimplantation hergestellten Si-C-N-Schicht; die XPS-Konzentrationen wurden auf die NRA-Werte normiert

4.2.3 Speziation

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln der Einfluss der spektroskopischen Methoden auf die neuen Verbindungen eingehend beschrieben und ein umfangreicher Datensatz bezüglich notwendiger Referenzmaterialien erarbeitet worden ist, sollen im Folgenden die durch Variation der Sputterprozessparameter realisierten Si-C-N-Schichtsysteme im Hinblick auf die chemischen Bindungsverhältnisse diskutiert werden. Wie bereits in Kapitel 2.3.1.1 und 2.3.3.1 beschrieben, können nur XPS sowie FTIR- und Raman-Spektroskopie die entsprechenden Aussagen hierfür liefern. Exemplarisch für die unterschiedlichen Herstellungsweisen werden diejenigen Schichten detailliert charakterisiert, die durch Variation des Stickstoffanteils im Sputtergas realisiert werden konnten, vgl. Kapitel 4.1.1.

4.2.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In den nachfolgenden Abbildungen 4.20 bis 4.22 sind die Multiplettanalysen der XPS-Spektren in den Bereichen der Si 2p-, C 1s-, und N 1s-Photolinien für alle Schichtsysteme, hergestellt in Abhängigkeit vom Stickstoffanteil im Sputtergas, wiedergegeben. Dabei wurden alle Spektren aus Vergleichbarkeitsgründen auf das jeweilige Intensitätsmaximum normiert. Wie schon im Si-C-N-Phasendiagramm in Abbildung 4.7 und der dazugehörigen Tabelle 4.1, vgl. Kapitel 4.1.1, dienen auch hier die Vol.-%-Angaben bei den einzelnen Darstellungen der Multiplettanalysen der eindeutigen Identifizierung der jeweiligen Proben.

Die beim Transfer der Proben von der Sputteranlage in das UHV-System des Spektrometers gegenwärtig nicht zu vermeidende Oxidation der oberflächennahen Schichten durch Atmosphärenkontakt, vgl. Kapitel 4.2.1.1, wird durch die XPS-Spektren bestätigt (vgl. Komponentenzuordnung Si4 bzw. C6). Die Oxidationsreaktionen der durch den Herstellungsprozess an der Oberfläche gebildeten reaktiven Zentren kann nur dadurch zurückgedrängt werden, wenn bei einer direkten Ankopplung des Sputterrezipienten an das Spektrometer der Probentransfer ohne Atmosphärenkontakt erfolgen kann. Die Oberflächenoxidation liegt bei den Si-C-N-Schichten lediglich im Bereich von wenigen At.% und beeinträchtigt damit nicht die Aussage zur Speziation der Schichten. Darüber hinaus wird bei den derzeitigen Sputterbedingungen stets weniger als 1 At.% des Sputtergases in die abgeschiedenen Schichten mit eingebaut. Das Argon kann dabei als Energiereferenz bezüglich Aufladungskorrektur bei den XPS-Analysen genutzt werden, der entsprechende Stickstoffanteil wird als hochenergetische, intensitätsschwache Komponente (N5) in den N 1s-Spektren ebenfalls nachgewiesen.

In Tabelle 4.6 sind, im Vergleich zu Literaturangaben, den aus den XPS-Speziationen ermittelten Bindungsenergien und den zugehörigen Halbwertsbreiten die entsprechenden Verbindungen zugeordnet. Die Bezeichnungsabkürzungen werden in den Abbildung 4.20 bis 4.22 für die Zuordnung der Multiplettanalysen benutzt.

Tabelle 4.6: Bindungs- und kinetische Energien (BE, KE) für Photo- und Auger-Elektronen von Si-C-N-Schichten, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern im Vergleich zu Literaturangaben

Photo-peak	Verbindungs-zuordnung	Bezeichnung *	BE [eV] (diese Arbeit)	HWB [eV] (diese Arbeit)	BE [eV]
Si 2p	Si-NC	Si3	102,8 ± 0,2	1,8 ± 0,2	-
C 1s	C=N	C3	285,9 ± 0,3	2,2 ± 0,2	285,9 ^[157]
	C≡N	C4	287,0 ± 0,3	2,2 ± 0,2	286,8 ^[95]
	SiN=C	C5	288,2 ± 0,3	2,1 ± 0,2	-
	C-O	C6	289,4 ± 0,3	2,3 ± 0,2	288,6 ^[158]
N 1s	Si-NC	N4	398,9 ± 0,2	2,1 ± 0,2	398,1 ^[159]
	N=C	N2	400,6 ± 0,3	2,1 ± 0,2	400,25 ^[157]
	N ₂ , N-O	N5	403,3 ± 0,3	1,8 ± 0,2	403,2 ^[158]
Auger-Peak	Verbindungs-zuordnung		KE [eV] (diese Arbeit)		KE [eV]
Si KLL	Si-NC		1611,5 ± 0,4	2,4 ± 0,3	-

*Bezeichnung entspricht den in den Spektren in Abbildung 4.20 bis 4.22 getroffenen Zuordnungen

Wie bereits in dem auf Schichtzusammensetzungen basierenden Phasendiagramm abzu-sehen ist, vgl. Abbildung 4.7, lassen sich auch aufgrund der XPS-Ergebnisse zwei Gruppen von Schichtsystemen identifizieren. Für Schichten, die mit bis zu 10 Vol.% Stickstoffanteil im Sputtergas hergestellt wurden, liegen alle Schichtzusammensetzungen unterhalb der Kono-de C-Si₃N₄. In den dazugehörigen XPS-Spektren, vgl. Abbildung 4.20 bis 4.22 (jeweils linke Spalte), werden für die am Schichtaufbau beteiligten Elemente neben graphitischem Kohlenstoff (C2), bedingt durch den hohen, nichtreaktiven Argon-Anteil im Sputtergas, zwei Komponenten gefunden, die aufgrund des Vergleichs mit den XPS-Bindungsenergielagen der Referenzmaterialien, vgl. Tabelle 4.2, carbidischen (Si1/C1) bzw. nitridischen (Si2/N1) binären Verbindungen zuzuordnen sind. Mit steigendem Stickstoffanteil im Sputtergas

wächst erwartungsgemäß die nitridische Komponente auf Kosten des carbidischen Beitrags. Mit geringen Anteilen finden sich schließlich Verbindungen, in denen der Kohlenstoff mit Stickstoff über C-N-Doppelbindungen (C3/N2) oder C-N-Dreifachbindungen (C4/N3) verknüpft ist. Allerdings kann zwischen diesen intensitätsschwachen Komponenten im Rahmen der experimentellen Unsicherheit nicht mehr sicher differenziert werden.

Ab 21 Vol.% Stickstoffanteil im Sputtergas werden für die zweite Gruppierung Schichtzusammensetzungen gefunden, die sich im Phasendiagramm in der Nähe der Konode C_3N_4 - Si_3N_4 befinden. Die entsprechenden XPS-Spektren sind in den Abbildungen 4.20 bis 4.22 jeweils in der rechten Spalte dargestellt. Alle Bindungsenergien stimmen gut mit verfügbaren Literaturwerten überein und sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

In den Si 2p-Photoelektronenspektren können nun keine binären Verbindungen mehr identifiziert werden. Vielmehr wird neben der bekannten Oxidkomponente (Si4) nur noch eine Hauptkomponente beobachtet, die aufgrund ihrer energetischen Lage der neuen ternären Verbindung Si-NC (Si3) zugeordnet wird. Die entsprechenden Bindungspartner können in den jeweiligen Spektren (C5 bzw. N2) ebenfalls nachgewiesen werden. Eine Quantifizierung nach Kalibrierung der XPS-Daten mittels n-RBS ergibt für die ternäre Verbindung die exakte Stöchiometrie Si_2CN_4 , wie sie auch bei den mittels Ionenstrahlsynthese erhaltenen Schichten angenommen wird, vgl. Kapitel 2.2.2. Allerdings liegt das gesuchte System vermutlich nicht in reiner Form vor, da sowohl in den C 1s- als auch in den N 1s-Photoelektronenspektren eine Komponente (C3/N2) gefunden wird, die für Carbonitride typisch ist [157] und deshalb einem C-N-System mit graphitähnlichem Aufbau zugeordnet wird. Mit steigendem Stickstoffgehalt am Sputtergas verschiebt sich das Verhältnis der im C 1s-Photoelektronenspektrum beobachteten Komponenten C3/C5 zugunsten der ternären Verbindung. Entsprechende Veränderungen finden sich auch in den zugehörigen Spektren der Bindungspartner.

Offensichtlich lässt sich durch den Stickstoffanteil im Sputtergas die Bildung der ternären Verbindung bzw. deren Anteil im Schichtaufbau direkt beeinflussen, so dass durch weitere, sicherlich sehr aufwändige, Feinabstimmung der Prozessparameter bzw. zusätzlicher Beeinflussung der Schichtbildung oder weiterer Nachbehandlungen die Herstellung der reinen Verbindung Si_2CN_4 möglich erscheint. Wie bereits in Abbildung 4.8 gezeigt, gelingt es bei einem Stickstoffgehalt im Sputtergas von 36 Vol.% bereits durch Veränderung des Si/C-Targetflächenverhältnisses, Schichtzusammensetzungen im Bereich der Stöchiometrie Si_2CN_4 entlang der Konode C_3N_4 - Si_3N_4 zu realisieren. Allerdings bleibt es der Speziation und Quantifizierung mittels XPS vorbehalten, darüber zu entscheiden, ob die reine Substanz vorliegt oder aber ein Gemisch aus Carbo- und Siliciumcarbonitriden.

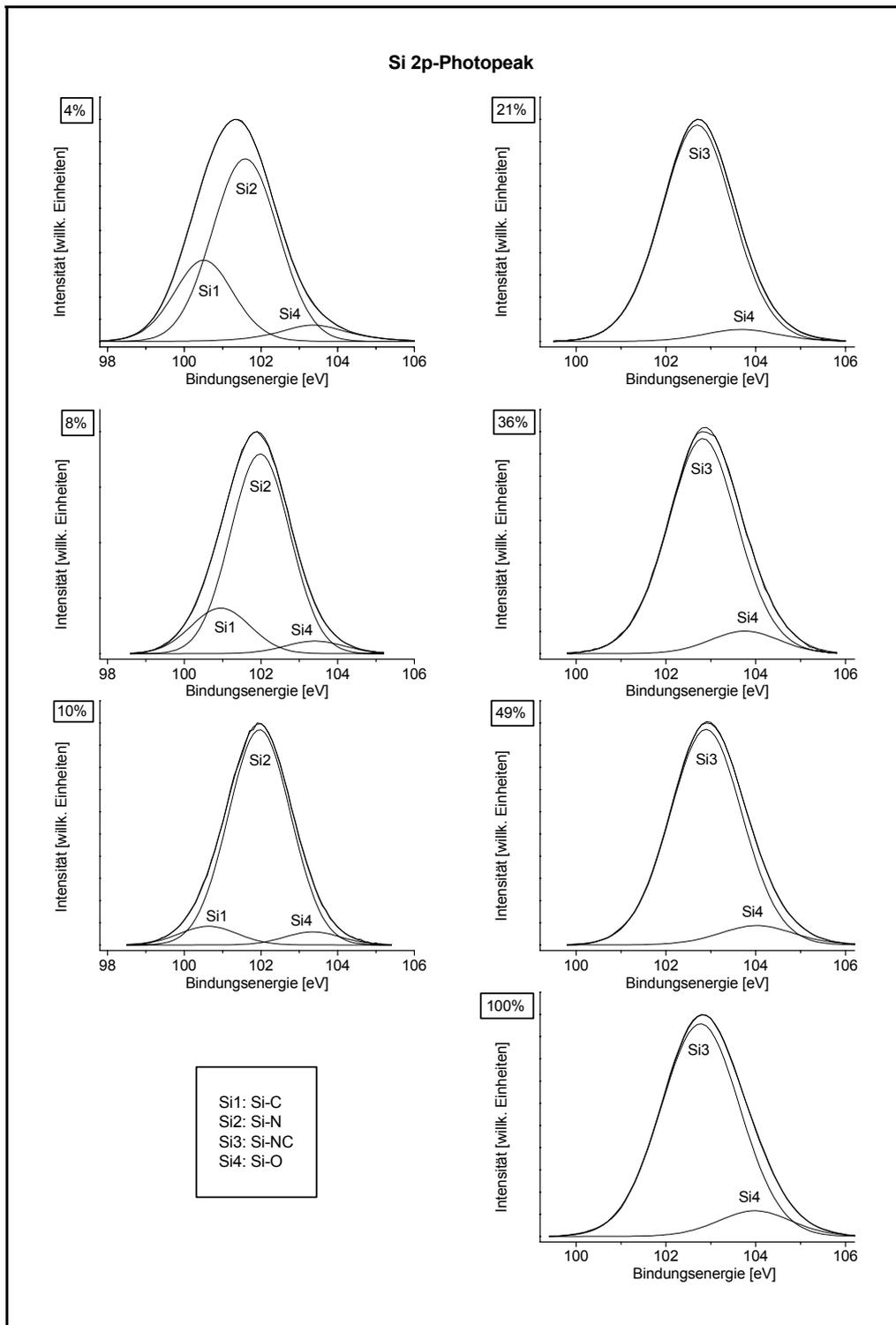


Abbildung 4.20: XPS-Spektren im Bereich der Si 2p-Photolinie mit Multipliettanalysen von Si-C-N-Schichten, hergestellt durch HF-Magnetron-Co-Sputtern bei verschiedenen Stickstoffanteilen im Sputtergasgemisch mit Argon; Lage der jeweiligen Zusammensetzung im Phasendiagramm siehe Abbildung 4.7

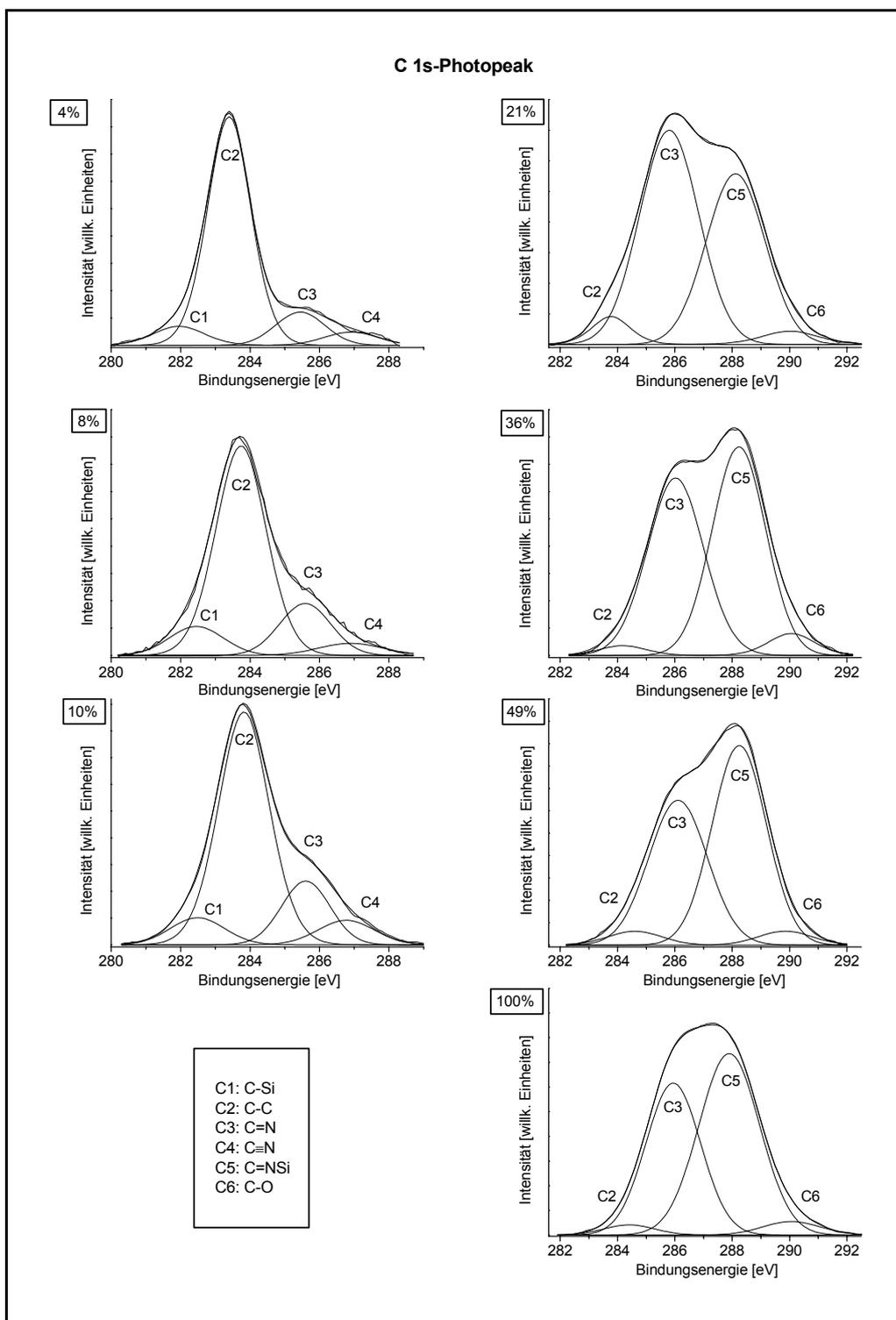


Abbildung 4.21: XPS-Spektren im Bereich der C 1s-Photolinie mit Multiplettanalysen von Si-C-N-Schichten, hergestellt durch HF-Magnetron-Co-Sputtern bei verschiedenen Stickstoffanteilen im Sputtergasgemisch mit Argon; Lage der jeweiligen Zusammensetzung im Phasendiagramm siehe Abbildung 4.7

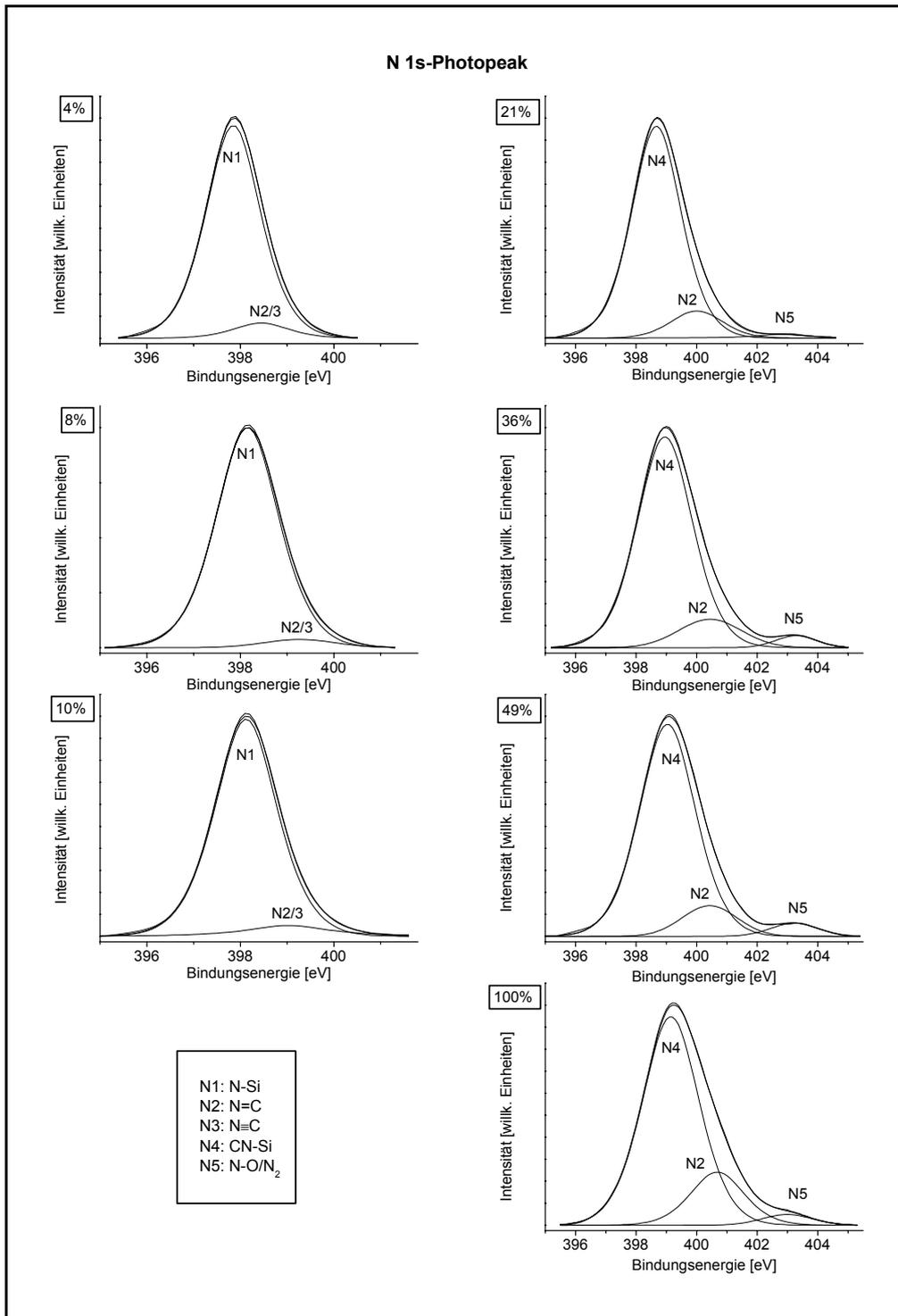


Abbildung 4.22: XPS-Spektren im Bereich der N 1s-Photolinie mit Multiplettanalysen von Si-C-N-Schichten, hergestellt durch HF-Magnetron-Co-Sputtern bei verschiedenen Stickstoffanteilen im Sputtergasgemisch mit Argon; Lage der jeweiligen Zusammensetzung im Phasendiagramm siehe Abbildung 4.7

Auger-Parameter

Wie bereits in Kapitel 4.2.1.1, Abbildung 4.12, erwähnt, stellt der Auger-Parameter nach WAGNER ein weiteres Hilfsmittel zur Zuordnung chemischer Bindungszustände dar. Mit Hilfe der aus den XPS-Speziationen erlangten Bindungsenergiewerten für den Si 2p-Photopeak sowie den Si KLL-Auger-Übergang konnte im sogenannten Wagner-Plot den Siliciumcarbonitrid-Verbindungen ein eigener Bereich zugeordnet werden, vgl. Abbildung 4.23. Zur deutlichen Abgrenzung sind die zugeordneten Bereiche der Referenzmaterialien aus Abbildung 4.12 ebenfalls abgebildet.

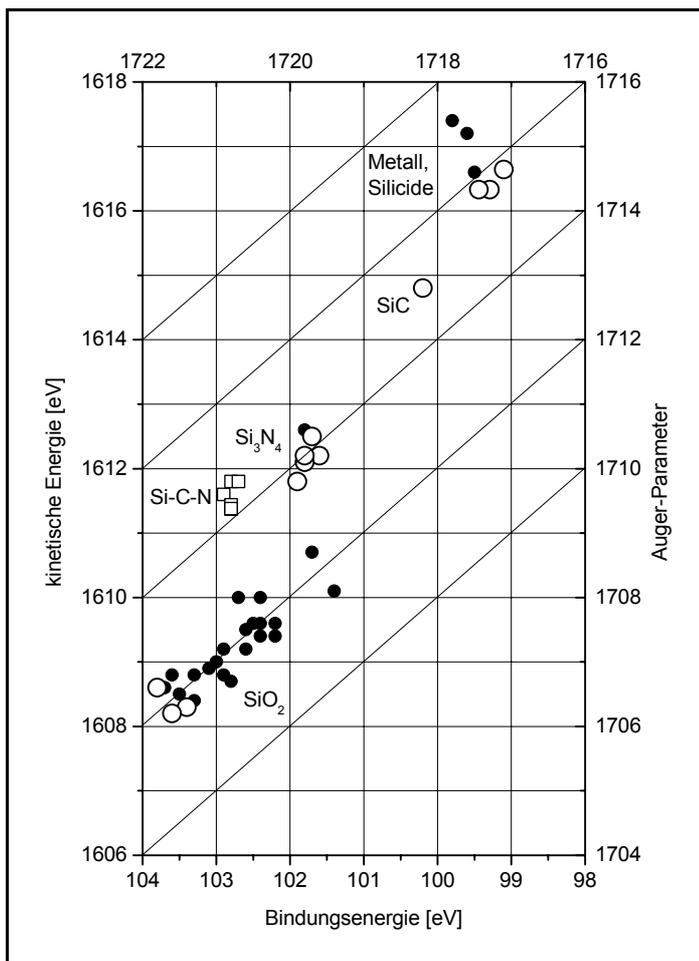


Abbildung 4.23: Silicium-Auger-Parameter verschiedener bekannter Siliciumverbindungen dargestellt im sogenannten Wagner-Plot und ergänzt um die neuen Siliciumcarbonitride;
 • Literaturwerte [143], ○ eigene Messergebnisse an Referenzmaterialien, □ Si-C-N-Verbindungen

Wie im nachfolgenden Kapitel anhand von FTIR-Untersuchungen gezeigt wird, setzt sich die Siliciumcarbonitrid-Verbindung aus SiN₄-Einheiten zusammen, die über Carbodiimid-Brücken (-N=C=N-) miteinander verknüpft sind. Diese verbrückenden Einheiten können als pseudo-chalkogenidisch betrachtet werden [102,107], womit die Lage im Wagner-Plot zwischen den Bereichen für Siliciumnitride und Siliciumoxide erklärbar ist.

4.2.3.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Aus den XPS-Speziationen des vorangegangenen Kapitels geht deutlich hervor, dass sich neuartige ternäre Verbindungen gebildet haben. Als weitere Analysenmethode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung dünner Schichten wurde die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie eingesetzt, mit deren Hilfe die Ergebnisse der XPS-Analysen gestützt und ergänzt werden sollen. In Abbildung 4.24 ist ein typisches FTIR-Spektrum einer Siliciumcarbonitrid-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern sowie zum Vergleich das eines unbeschichteten Silicium-Substrats, dargestellt.

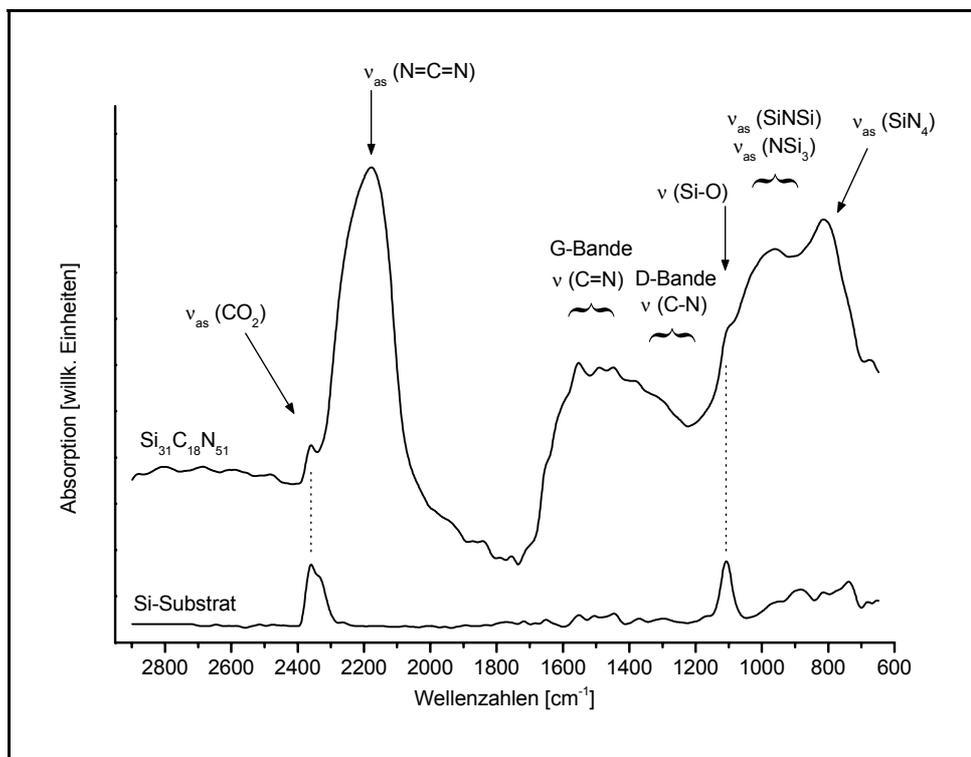


Abbildung 4.24: FTIR-Spektrum einer Siliciumcarbonitrid-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern im Vergleich zum Spektrum eines unbeschichteten Silicium-Substrats

Auffällig ist neben den erwarteten Absorptionen von C=N, Si-N sowie Si-O eine starke Absorptionsbande bei 2171 cm^{-1} , die der antisymmetrischen Valenzschwingung einer dreiatomigen Carbodiimid-Gruppe ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$) zugeordnet wird. Die Schulter an diesem Peak ist auf die Absorption einer C=N-Gruppe zurückzuführen. Im Bereich zwischen 1200 und 1800 cm^{-1} können aufgrund einer Symmetrieaufhebung, die zuvor IR-verbotenen D- bzw. G-Banden von Kohlenstoff auftreten, vgl. Abbildung 4.28.

Die Zuordnung des Absorptionspeaks bei 2171 cm^{-1} zu einer N=C=N-Gruppe wird durch ein Isotopenaustauschexperiment bestätigt. Für dreiatomige lineare Moleküle gelten die beiden folgenden Gleichungen zur Berechnung der Wellenzahlen für die symmetrische bzw. anti-symmetrische Valenzschwingung [160,161]:

$$\tilde{\nu}_s^2 = f_1 \cdot \mu_N \cdot c \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$$\tilde{\nu}_{as}^2 = f_2 \cdot (\mu_N + 2\mu_C) \cdot c \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Dabei werden die Schwingungswellenzahlen in cm^{-1} , die reziproken Massen μ_N und μ_C unter Benutzung der Atomgewichtseinheiten auf der Basis des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C verwendet, woraus sich für die Umrechnungskonstante c der Wert $1697372,1$ ergibt.

Werden Gleichung 4.1 und Gleichung 4.2 auf die vier möglichen Zusammensetzungen einer Carbodiimid-Gruppe aus den Stickstoffisotopen ^{14}N und ^{15}N sowie den Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C angewendet, so ergeben sich die in Tabelle 4.7 aufgelisteten Werte.

Tabelle 4.7: Experimentell bestimmte und berechnete Wellenzahlen für die Carbodiimid-Bande bei unterschiedlichen Isotopenkombinationen in gesputterten bzw. durch Ionenimplantation hergestellten Si-C-N-Schichten (für die Berechnungen wurde die Kraftkonstante zugrunde gelegt, die für die Isotopenkombinationen $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ aus der gemessenen Wellenzahl berechnet wurde)

Isotopen- kombination	$\tilde{\nu}_{as}$ -Werte [cm^{-1}]			$\tilde{\nu}_s$ -Werte [cm^{-1}]	
	gemessen (gesputterte Schichten)	gemessen (implantierte Schichten)	berechnet	gemessen	berechnet
$^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	2171 ± 4	2171 ± 2	2171	-	1333
$^{12}\text{C}^{15}\text{N}$	2152 ± 4	2148 ± 2	2149	-	1288
$^{13}\text{C}^{14}\text{N}$	-	2112 ± 2	2112	-	1333
$^{13}\text{C}^{15}\text{N}$	-	2091 ± 2	2091	-	1288

Die isotoopenreine Schichtherstellung wurde für die beiden Stickstoffisotope durch einfachen Austausch des Sputtergases realisiert. Der Einsatz von ^{13}C , der einen größeren Isotopenshift bewirken würde, war aus technischen Gründen nicht möglich, vgl. Kapitel 4.2.2. In Abbildung 4.25 ist die Verschiebung der Carbodiimid-Absorptionsbande aufgrund des Stickstoffisotopenaustauschs dargestellt. Bei der Ionenimplantation dagegen werden nur die reinen Isotope nacheinander eingesetzt, so dass hierfür alle vier möglichen Kohlenstoff-Stickstoff-

Isotopenkombinationen hergestellt und die Isotopenshifts bestimmt werden konnten [115]. Die berechneten Werten stimmen bis auf geringe Abweichungen aufgrund der Vernachlässigung der Anharmonizität sehr gut mit den experimentellen Werten überein, wodurch die Zuordnung zu einer dreiatomigen Carbodiimid-Gruppe korrekt ist.

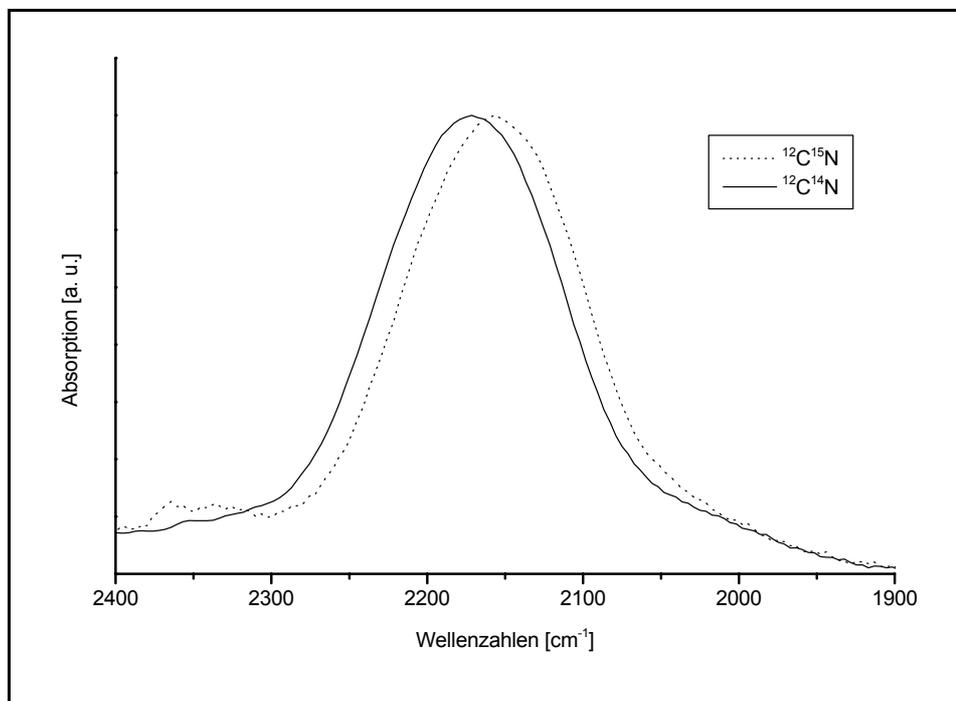


Abbildung 4.25: FTIR Spektren von Si-C-N-Schichten, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern, zum Nachweis des Isotopenshifts der Carbodiimid-Absorptionsbande

In der neueren Literatur über die Synthese und Charakterisierung von Carbonitriden und Siliciumcarbonitriden wird die Absorptionsbande bei ungefähr 2200 cm^{-1} jedoch meist einer $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe zugeordnet. Für die Berechnung der Schwingungsfrequenzen zweiatomiger Moleküle gilt Gleichung 4.3:

$$\tilde{\nu} = 1303 \cdot \sqrt{f \cdot (\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{N}})} \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Wird wieder die Kraftkonstante aus dem experimentell ermittelten Wert der Zusammensetzung $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ berechnet und auf die Zusammensetzung $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ übertragen, so sollte sich die Absorptionsbande von 2171 cm^{-1} ($^{12}\text{C}^{14}\text{N}$) auf 2137 cm^{-1} ($^{12}\text{C}^{15}\text{N}$) erniedrigen. Dieser große berechnete Isotopenshift wird durch die aktuellen Experimente nicht bestätigt, vgl. Abbildung 4.25, d. h. die Zuordnung zu einer Schwingung einer zweiatomigen $\text{C}\equiv\text{N}$ -Spezies ist nicht korrekt.

Im Vergleich zu den XPS-Speziationen an den mittels unterschiedlicher Stickstoffvolumenanteile im Sputtergas hergestellten Schichten, vgl. Abbildung 4.7, zeigen auch die FTIR-Spektren signifikante Abhängigkeiten vom Stickstoffangebot, vgl. Abbildung 4.26.

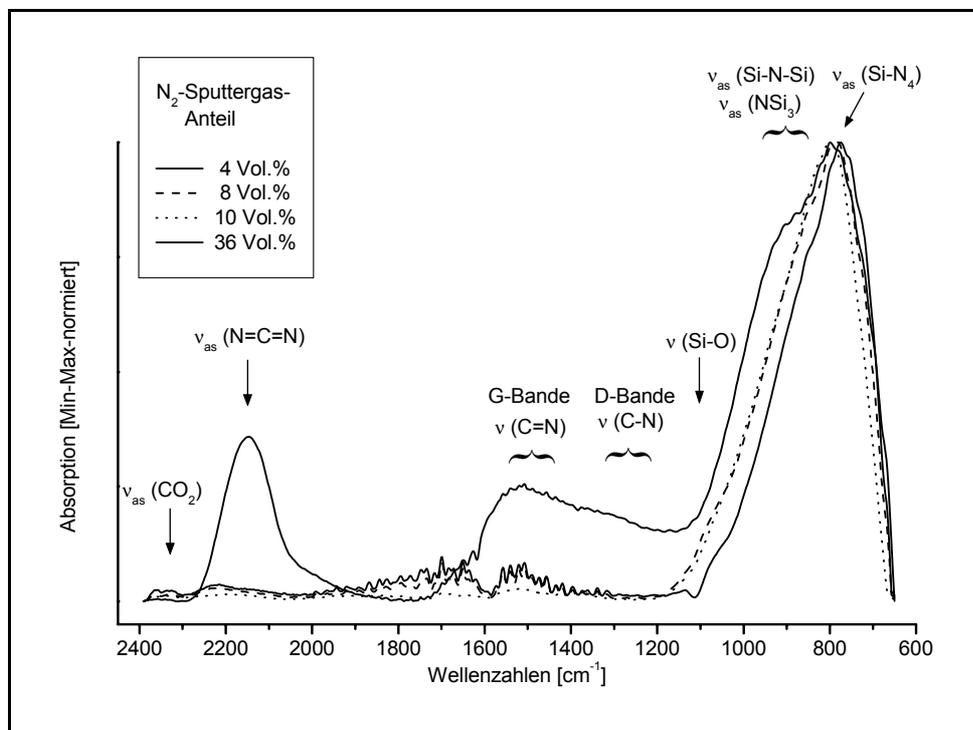


Abbildung 4.26: FTIR-Spektren von Si-C-¹⁴N-Schichten, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern bei verschiedenen Stickstoffvolumenanteilen im Reaktiv-Sputtergas

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle gemessenen Spektren der bei verschiedenen Stickstoff-Sputtergasanteilen hergestellten Schichten wiedergegeben. Die FTIR-Spektren der Schichten, die mit mehr als 21 Vol.% Stickstoff im Sputtergas hergestellt wurden, sind bezüglich der Wellenzahlen gleich; ebenso diejenigen, die mit weniger als 21 Vol.% Stickstoffsputtergasanteil hergestellt wurden. Die bei der Herstellung mit 36 Vol.% Stickstoffanteil im Sputtergas präparierte Schicht ist hier exemplarisch dargestellt, da es sich um die mit dem höchsten Stickstoffgehalt in der Si-C-N-Schicht handelt, vgl. Abbildung 4.7. Weiterhin ist zu beobachten, dass in den FTIR-Spektren die Carbodiimid-Bande erst in den Si-C-N-Schichten auftritt, die mit mindestens 21 Vol.% Stickstoff am Sputtergas hergestellt wurden. Dies bestätigt die XPS-Ergebnisse, die ebenfalls ein Auftreten der Siliciumcarbonitrid-Komponente ab der genannten Stickstoffkonzentration im Sputtergas ergaben.

Werden die Schichten nachträglich bei verschiedenen Temperaturen getempert und die FTIR-Absorptionsintensitäten in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen, so ergeben sich die in Abbildung 4.27 wiedergegebenen Spektren.

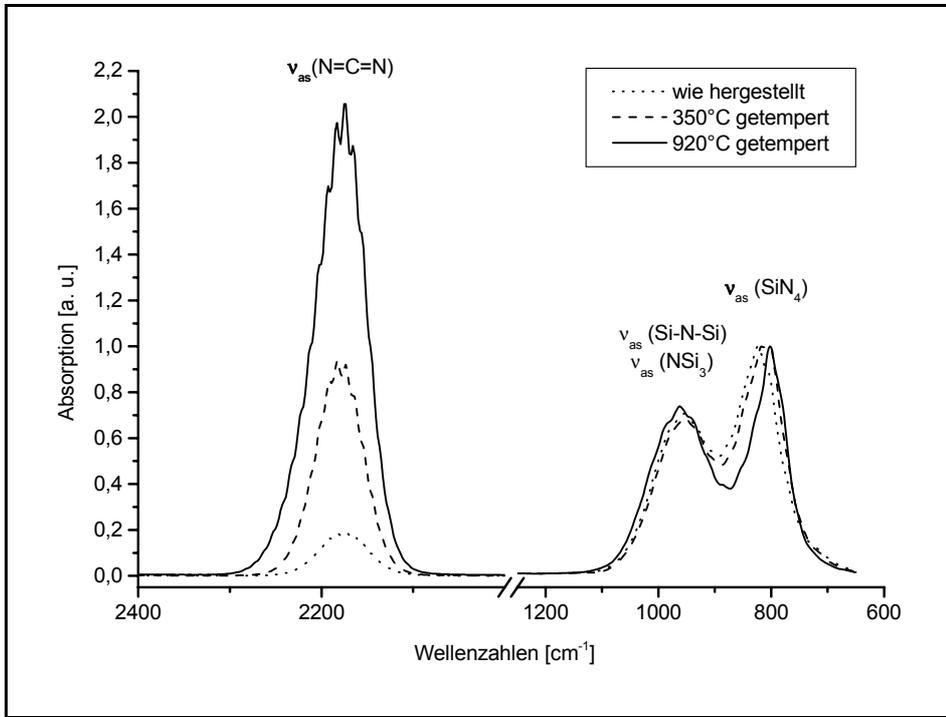


Abbildung 4.27: FTIR-Spektren einer mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten $\text{Si-C-}^{14}\text{N}$ -Schicht in Abhängigkeit von der Nachbehandlungstemperatur (Intensitäten normiert auf die Fläche des Bereichs bei niedrigeren Wellenzahlen)

Um die Spektren besser vergleichen zu können, wurde bei dieser Darstellung auf das Integral der Banden zwischen 600 und 1100 cm^{-1} normiert. Die Intensität der Carbodiimid-Bande verstärkt sich enorm mit der Steigerung der Temperatur, was auf die thermisch induzierte Bildung dieser Gruppe schließen lässt. Zusätzlich wird die Si-N-Bande schmaler, woraus sich eine beginnende Ordnung gegenüber dem zuvor amorphen Zustand ableiten lässt. Dies steht im Einklang mit den im Folgenden zu diskutierenden Ergebnissen aus Raman-spektroskopischen Untersuchungen.

4.2.3.3 Raman-Spektroskopie

Beim Zerstäubungsprozess bilden sich amorphe Schichten, was sich in den extrem breiten Raman-Banden widerspiegelt. Durch Temperung werden Prozesse eingeleitet, die zu mikrokristallinen Strukturen führen und wobei sich die D- und G-Banden deutlicher ausbilden, vgl. Abbildung 4.15.

Zur Absicherung der FTIR-Spektreninterpretation bezüglich der Carbodiimid-Bande kann neben dem Nachweis der Isotopenverschiebung auch die Untersuchung der symmetrischen Schwingungsbande im Raman-Spektrum herangezogen werden. In Abbildung 4.28 sind die Raman-Spektren einer gesputterten Si-C-N-Schicht im unbehandelten Zustand wie auch bei 1200°C getempert dargestellt.

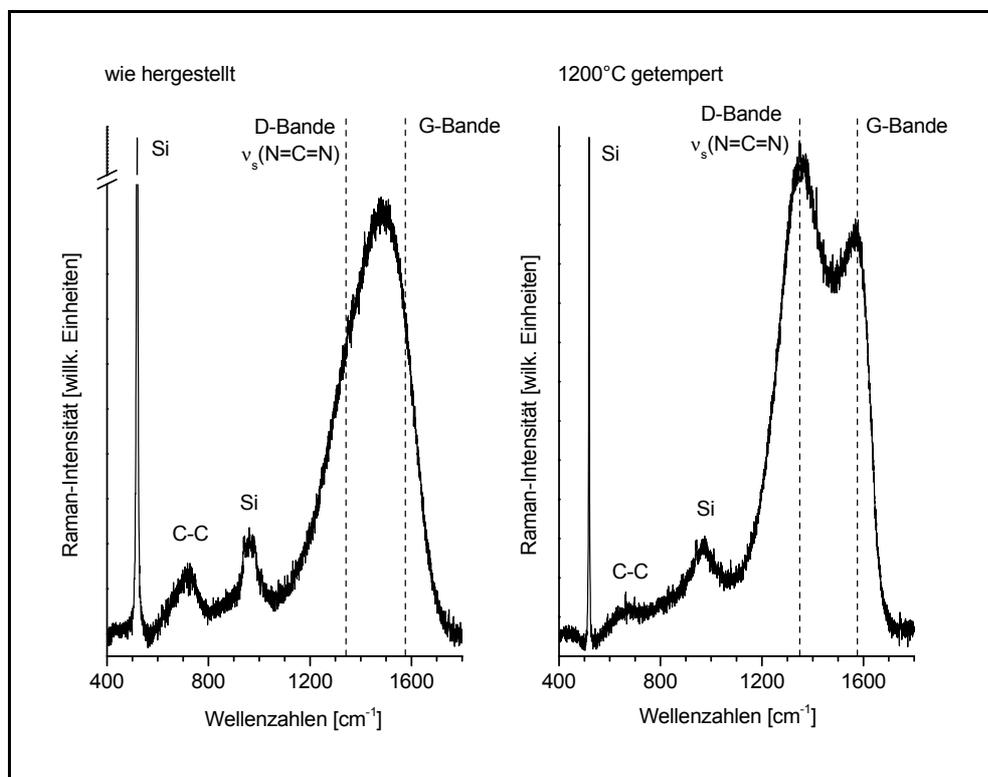


Abbildung 4.28: Raman-Spektren einer mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Si-C-¹⁴N-Schicht nach der Herstellung (links) und nach Temperung auf 1200°C (rechts)

Wie die Berechnungen der symmetrischen Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe ergaben, vgl. mit dem vorangegangenen Kapitel, liegt diese im Bereich der D-Bande. Durch die enorme Breite und die hohe Sensitivität auf strukturelle Unordnung der Raman-Banden lässt sie sich nicht direkt nachweisen. Multiplettanalysen erlauben die Entfaltung in die entsprechenden Peaks, wobei allerdings der Spielraum der Halbwertsbreiten sowie des Gauß-/Lorentzanteils groß ist, und der Nachweis dadurch nicht eindeutig erbracht werden kann.

Die Zuordnung und Struktur der G- sowie D-Bande wurde bereits in Kapitel 4.2.1 erklärt. Eine zusätzliche N-Bande wird von CHOWDHURY [162] vorgeschlagen. Durch den Einbau von

Stickstoff in die graphitische Struktur soll erstens das IR-Verbot aufgehoben werden und somit diese Absorptionen auch im FTIR-Spektrum sichtbar werden, und zweitens eine weitere Raman-Bande im Bereich $1460\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$, je nach Stickstoffgehalt, auftreten. Es ist noch unklar, ob es sich dabei um eine N=N-Gruppe oder aber um eine C=N-Gruppe innerhalb graphitischer Schichten handelt. In Abbildung 4.29 wurde durch ein Stickstoffisotopenaustauschexperiment gezeigt, dass Stickstoff am Entstehen der breiten Bande beteiligt sein kann. Die Veränderung der breiten Bande im Bereich von $1100\text{ bis }1800\text{ cm}^{-1}$ kann aber auch auf leicht unterschiedliche Mikrostrukturen der beiden Schichten zurückgeführt werden. Die beiden Siliciumbanden sind dem Substrat zuzuordnen, da das Laserlicht tiefer als 100 nm , was der durchschnittlichen Dicke der gesputterten Schichten entspricht, in die Probe eindringt.

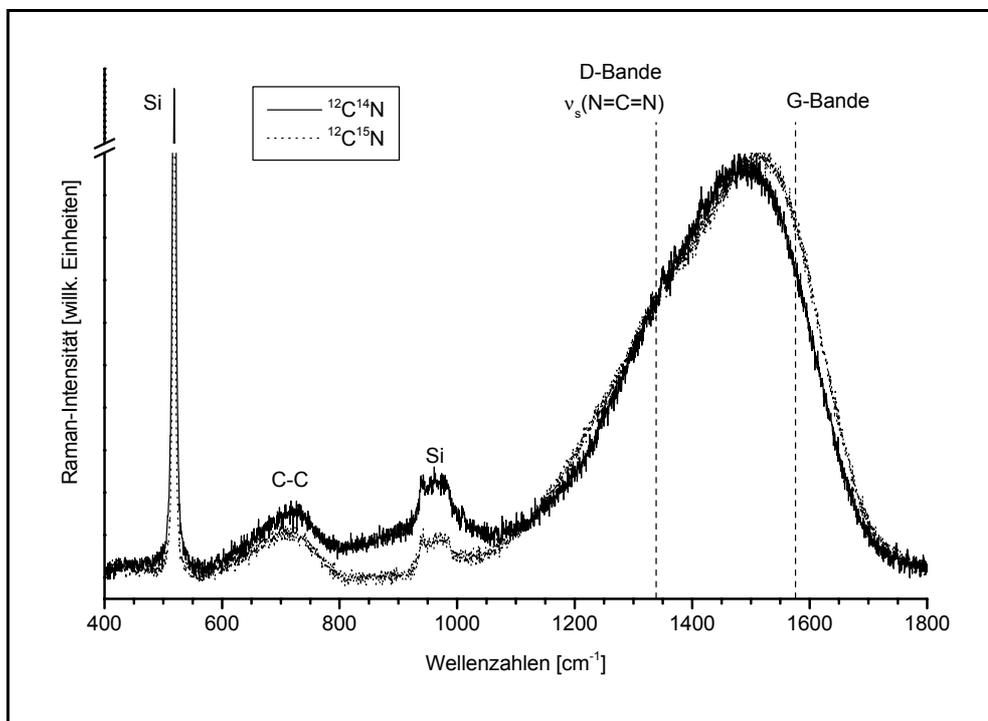


Abbildung 4.29: Möglicher Stickstoffisotopeneinfluss auf die Raman-Spektren von Si-C-N-Schichten, hergestellt durch HF-Magnetron-Co-Sputtern

Durch steigenden Temperatureinfluss verändern sich die Raman-Spektren der mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Schichten im Bereich zwischen $1100\text{ und }1800\text{ Wellenzahlen}$ drastisch, vgl. Abbildung 4.30. Eine deutliche Herausbildung der beiden Kohlenstoffbanden kann festgestellt werden, wobei dies auf ein temperaturbedingtes Wachstum der graphitischen Mikrostrukturen ab 900°C und eine Orientierung derselben zurückzuführen ist [153]. Von CHOWDHURY und Mitarbeiter [162] wird die Ausbildung eines Tales zwischen der D- und G-Bande auf den Verlust von Stickstoff aus den graphitischen Strukturen und den damit einhergehenden Rückgang der N-Bande gedeutet.

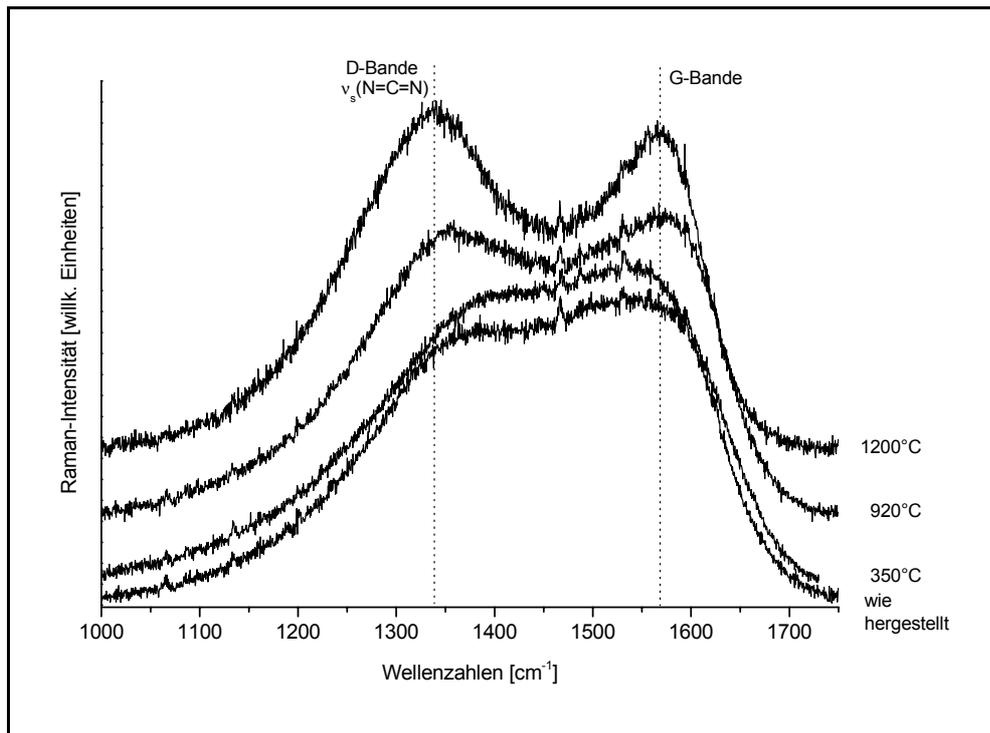


Abbildung 4.30: Temperatureinfluss auf die Raman-Spektren einer mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Si-C-¹⁴N-Schicht

Die beiden mittels ¹⁴N- bzw. ¹⁵N-Sputtergasanteil hergestellten Schichten aus Abbildung 4.29 wurden nachträglich bei 1200°C getempert. In Abbildung 4.31 ist der Bereich zwischen 1100-1800 cm⁻¹ dargestellt. In beiden Fällen, ungetempert und getempert, kann bei höheren Wellenzahlen ein Unterschied in den Spektren festgestellt werden, der auf den Einbau von Stickstoff in die graphitische Struktur schließen lässt und diese Banden somit auch IR-aktiv werden lässt.

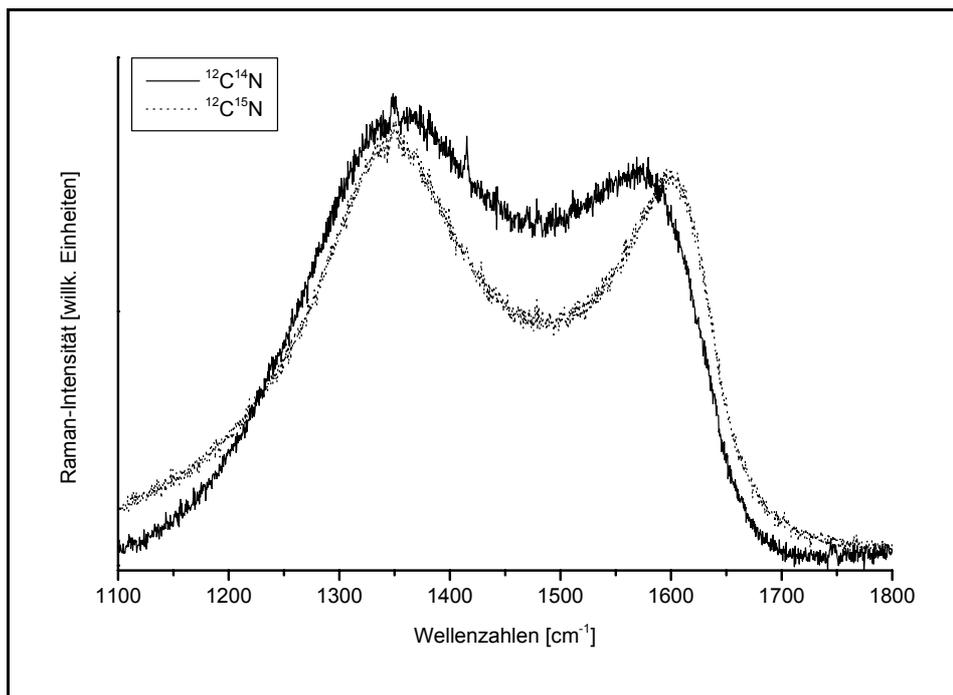


Abbildung 4.31: Raman-Spektren der mit unterschiedlichen Stickstoffisotopen mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Si-C-N-Schichten aus Abbildung 4.29 nach Temperung auf 1200°C

Es ist jedoch nicht ganz auszuschließen, dass diese Effekte andere Ursachen haben. Steigende Unordnung und/oder sinkende Kristallinität können zu einer erniedrigten G-Bandenposition führen. Auf der anderen Seite verursachen Defekte, speziell unterschiedliche interatomare Abstände an den Kanten gegenüber denen innerhalb graphitischer Mikrostrukturen, eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Stress innerhalb der Schichten führt dagegen wieder zu einer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen [153].

Strukturvorschlag

Aus den Ergebnissen der XPS-Speziation sowie den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen und dem Vergleich mit den von RIEDEL [102] bzw. GREINER [107] hergestellten Verbindungen kann der in Abbildung 4.32 gezeigte Vorschlag für die Struktur des Siliciumcarbonitrids Si_2CN_4 abgeleitet werden.

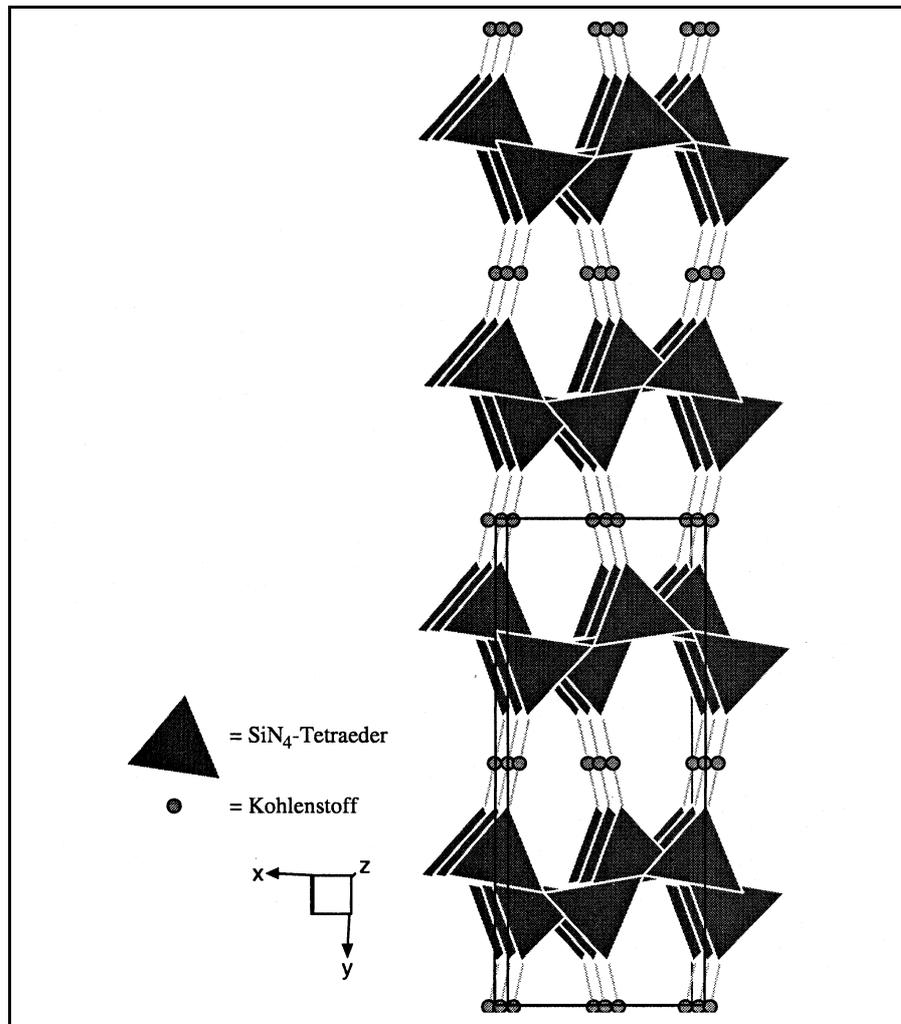


Abbildung 4.32: Strukturvorschlag für Si_2CN_4 nach GREINER [107]

Abbildung 4.32 zeigt die Kristallstruktur des Silicium(carbodiimid)nitrids Si_2CN_4 in Polyederdarstellung. In dieser Abbildung wird der Aufbau der Kristallstruktur aus den über die Kohlenstoffatome der Carbodiimid-Gruppe verknüpften SiN -Schichten besonders deutlich. Die SiN -Schichten bestehen aus eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern. Die aus der Ebene herausragenden N-Atome gehören jeweils zu Carbodiimid-Gruppen, die die Schichten in Richtung der b-Achse verknüpfen. GREINER konnte diese Struktur mit Hilfe von TEM-Untersuchungen bestätigen [107].

4.2.4 Materialeigenschaften

An den mit Hilfe von HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Schichten wurden erste Untersuchungen zu den Materialeigenschaften durchgeführt. Im Vordergrund standen dabei die Dichte sowie die Mikrohärtigkeit. Für beide Untersuchungsmethoden war es notwendig, wesentlich dickere Schichten herzustellen, vgl. Kapitel 2.3.5. Auch diese für Sputtern ungewöhnlich dicken Schichten können mit den optimierten Prozessparametern, vgl. Kapitel 4.1.1, stabil und ohne mechanisch induziertem Stress hergestellt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen näher beschrieben.

4.2.4.1 Dichtebestimmung

Zur Bestimmung der Dichte muss die Schichtdicke durch ein unabhängiges Verfahren wie die Profilometrie bestimmt werden. Dazu wurden die zur Schichtabscheidung eingesetzten Silicium-Substrate zur Hälfte abgedeckt, damit eine für das Tastschnittverfahren notwendige scharfe Kannte, deren Höhe gemessen wird, während der Beschichtung erzeugt werden konnte. Auf diese Weise hergestellte Schichten wurden sowohl im Herstellungszustand als auch nach Temperung bei 920°C für 2 Stunden im Vakuum mit einem Profilometer an mehreren Stellen vermessen. Das Resultat der Schichtdickenbestimmung ist in Abbildung 4.33 für eine ausgewählte Schicht wiedergegeben.

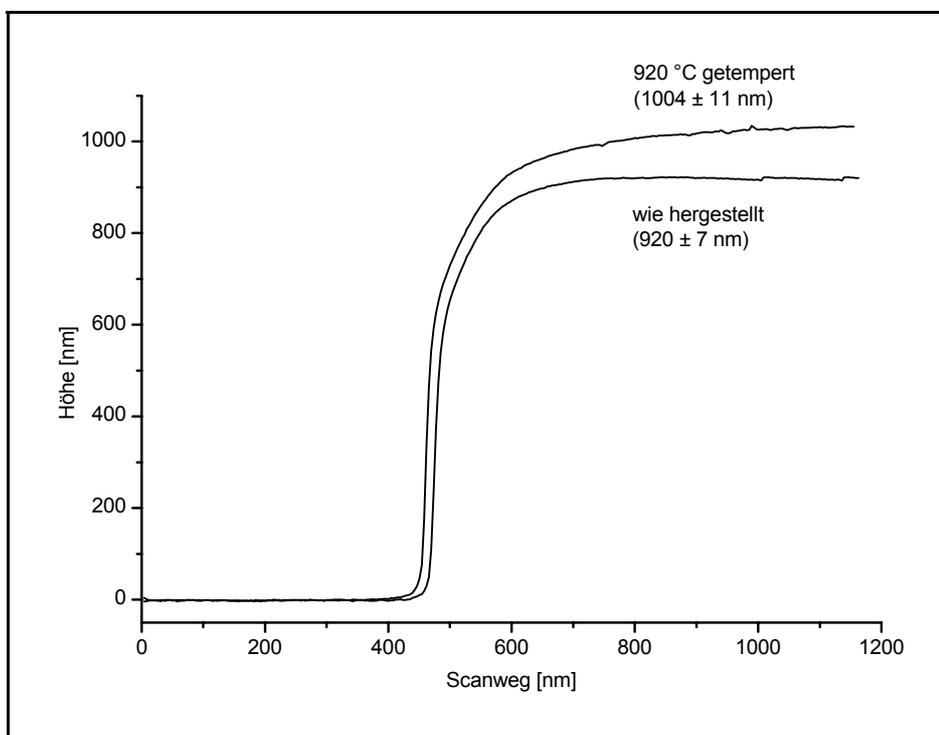


Abbildung 4.33: Profilometer-Scans zur Bestimmung der Schichtdicke vor und nach Temperung auf 920°C einer Si-C-N-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern

Im ungetemperten Zustand wurde eine Schichtdicke von 920 ± 7 nm und für die gleiche Schicht nach der Temperung bei gleichbleibender Zusammensetzung eine Aufweitung um etwa 9% auf 1004 ± 11 nm Dicke festgestellt. Die für den Nachweis der konstanten Elementanteile x_i an der Schicht gemessenen n-RBS-Spektren ergeben darüber hinaus auch die jeweilige Flächenbelegungsdichten A_i . Anhand dieser Daten wurde die Dichte ρ nach Gleichung 4.4 berechnet:

$$\rho = \sum_i \left(\frac{A_i}{d_i} \cdot x_i \cdot m_p \cdot M_i \right) \quad \text{Gleichung 4.4}$$

mit ρ : Dichte, d_i : gemessene Schichtdicke, m_p : Protonenmasse, M_i : relative Atommasse des entsprechenden Elements.

Aus der gemessenen Schichtaufweitung bei konstanter Schichtzusammensetzung resultiert eine Verringerung der Dichte von $2,26 \pm 0,02$ g/cm³ auf $1,99 \pm 0,02$ g/cm³ nach der Temperung. Diese Schichtaufweitung könnte einerseits auf eine Umorientierung zu höherer Ordnung hinweisen, wobei Kristallinität aufgrund von XRD-Messungen ausgeschlossen ist, vgl. Kapitel 4.1.3. Andererseits fügt sie sich gut in die auf den FTIR-Ergebnissen basierende Strukturvorstellung ein, vgl. Kapitel 4.2.3.3, bei der sich durch Temperung die Carbodiimid-Verknüpfungen erst bei höheren Nachbehandlungstemperaturen in größerem Umfang ausbilden. Es ist daher auch nicht überraschend, dass die experimentell bestimmten Dichten nicht mit den für β -C₃N₄ erwarteten Werten übereinstimmt, vgl. Kapitel 2.1.2.

4.2.4.2 Mikrohärtete

Für die Mikrohärteteuntersuchungen wurde der Elastizitätsmodul der Si-C-N-Schichten, ebenfalls vor und nach Temperung bei 920°C für 2 Stunden im Hochvakuum, mit Hilfe eines Nanoindenters gemessen, wobei die Schichtdicken so gewählt wurden, dass ein Einfluss des Siliciumsubstrats mit $E(\text{Si}) = 100$ GPa ausgeschlossen werden kann. Die auf diese Weise bestimmten Werte für den E-Modul sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Tabelle 4.8: Elastizitätsmodul-Werte zweier unterschiedlich dicker Si-C-N-Schichten vor und nach Temperung auf 920°C; Vergleich $E(\text{Si}) = 100 \text{ GPa}$

Nr.	Schichtdicke [nm] (wie hergestellt)	E-Modul [GPa]	
		wie hergestellt	920°C getempert
1	920	$176,2 \pm 3$	$152,0 \pm 3$
2	2175	$147,4 \pm 3$	$120,7 \pm 3$

Die abnehmenden Werte für den Elastizitätsmodul nach Temperung auf 920°C stehen in guter Übereinstimmung mit der gleichzeitigen Schichtaufweitung, die durch Profilometrie-Untersuchungen festgestellt wurde. Eine Beeinflussung durch das Substrat kann ausgeschlossen werden, da dessen E-Modul geringer ist, als der der gesputterten Schichten. Gegenüber den postulierten Elastizitätsmodul-Werten für $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ von mehr als 400 GPa, vgl. Kapitel 2.1.2, sind diese Messergebnisse weniger als halb so groß und ordnen sich damit gut in die durch FTIR-Ergebnisse gestützte Strukturvorstellung ein.

5 Schlussbemerkung

Das Ziel dieser Arbeit war es, mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern ein Verfahren zu erarbeiten, das es erlaubt, die Siliciumcarbonitride Si_2CN_4 und SiC_2N_4 in reiner Form und reproduzierbar direkt aus den Elementen herzustellen und anschließend umfassend zu charakterisieren. Sowohl in der Optimierungsphase für die Synthese als auch besonders für die Charakterisierung war es notwendig, eine Kombination aus einer Vielzahl voneinander unabhängiger und sich ergänzender Analysenmethoden einzusetzen. Um Fehlinterpretationen auszuschließen musste der Einfluss der als nahezu zerstörungsfrei geltenden Röntgenphotoelektronenspektroskopie auf die neuen Systeme eingehend studiert werden. Darüber hinaus musste für die Speziation ein Datensatz von Referenzmaterialien erarbeitet werden, damit die Zuordnung zu chemischen Bindungen eindeutig und die Bildung verwandter binäre Systeme ausgeschlossen werden kann.

Für die Entwicklung hochreiner Siliciumcarbonitrid-Verbindungen aus den Elementen haben sich HF-Magnetron-Co-Sputtern und Ionenimplantation als besonders geeignete Verfahren herausgestellt, da mit ihnen neben der variablen Dotierung von Basismaterialien auch gezielt Verbindungen in hoher Reinheit direkt aus den Elementen synthetisiert werden können. Beim HF-Magnetron-Co-Sputtern wurde unter Verwendung eines Siliciumtargets mit darauf befestigten Kohlenstoffstegen, wodurch das Si/C-Targetflächenverhältnis definiert wird, bei reaktiver Prozessführung unter Edelgas/Stickstoff-Plasmabedingungen die Schichten hergestellt. Dazu wurde der Einfluss mehrerer Herstellungsparameter auf die Schichtzusammensetzung untersucht. Darunter zeigen die Plasmaionenenergie, das verwendete Edelgas und der Stickstoffanteil im Sputtergas sowie das Targetflächenverhältnis von Silicium zu Kohlenstoff bemerkenswerte Einflüsse. Je höher die Plasmaionenenergie liegt, desto mehr Silicium wird, bei konstantem Si/C-Targetflächenverhältnis, in der hergestellten Schicht gefunden. Durch die Variation des Stickstoffanteils im Sputtergas konnte gezeigt werden, dass bei 36 Vol.% ein maximaler Stickstoffgehalt von $56 \pm 0,5$ At.%, d. h. die nahezu stöchiometrische Stickstoffkonzentration der gesuchten ternären Siliciumcarbonitride, in den Schichten erhalten wird. Wird dieser Parameter konstant gehalten, lässt sich durch Veränderung des Si/C-Targetflächenverhältnisses im Bereich ≥ 1 jede beliebige Stöchiometrie auf der C_3N_4 - Si_3N_4 -Konode realisieren, so auch die angestrebte Zusammensetzung Si_2CN_4 .

Die Schichtzusammensetzung der zweiten möglichen ternären Verbindung SiC_2N_4 konnte dagegen bisher weder mit HF-Magnetron-Co-Sputtern noch mit Ionenimplantation erreicht werden. Je kleiner das Si/C-Targetflächenverhältnis wird, umso weniger Stickstoff wird in den hergestellten Schichten gefunden. Daraus lässt sich ableiten, dass der Kohlenstoff

offensichtlich gegenüber Silicium stickstoffärmere Komponenten bildet. Der Nachweis ob auch bei einem Si/C-Konzentrationsverhältnis kleiner eins durch weitere Prozessparameter-optimierung oder durch z. B. nachträgliche Stickstoff-Ionenimplantation die stöchiometrisch notwendige Stickstoffkonzentration zu erreichen ist, bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Mit Hilfe von AES-Sputtertiefenprofilen konnte für alle hergestellten Schichten ein homogener Schichtaufbau nachgewiesen werden. Selbst in Proben, die mindestens ein Jahr unter Atmosphärenbedingungen aufbewahrt wurden, ergab sich ein Sauerstoffgehalt innerhalb der Schichten von weniger als 1,5 At.%, woraus sich eine Stabilität gegenüber allgemeinen Umgebungseinflüssen ableiten lässt. Eine noch geringere Wasserstoffkonzentration von ungefähr 0,5 At.% wurde mittels Kernreaktionsanalytik gemessen, wodurch eine deutliche Abgrenzung zu den mittels CVD-Verfahren hergestellten meist wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Siliciumcarbonitrid-Schichten gegeben ist.

Um die bei der Ionenimplantation erhaltenen, vergrabenen Si-C-N-Schichten detaillierter charakterisieren zu können, ist der Einsatz von Ionenätzen zum Materialabtrag notwendig. Bei den routinemäßig verwendeten Ionenenergien von 3 bis 5 keV wird eine Schädigung der Schicht bis in Tiefen, die größer als die maximale Austrittstiefe von Auger- bzw. Photoelektronen sind, festgestellt. Mit Hilfe der Kernreaktion $^{15}\text{N} (p, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$ kann diese Schädigung tatsächlich bezüglich des Stickstoffs in den Schichten nachgewiesen werden. Die geschädigte Zone wird bei kontinuierlichem Sputtern während der Tiefenprofilaufnahme stets in Richtung Substrat geschoben, so dass mittels AES die Schädigung nicht erfasst werden kann. Ein entsprechender Nachweis für Kohlenstoff war jedoch aufgrund des zu geringen natürlichen Anteils an ^{13}C , der mit Hilfe der Kernreaktion $^{13}\text{C} (p, \gamma) ^{14}\text{N}$ nachgewiesen werden kann, bisher nicht möglich und die Herstellung von mit ^{13}C angereicherten Kohlenstoffstegen war technisch bislang nicht zu erreichen.

In ersten Experimenten konnte gezeigt werden, dass der geschädigte Schichtbereich durch den Einsatz von Ionen mit Energie im Bereich weniger hundert Elektronenvolt auf einen Bruchteil der Informationstiefe elektronenspektroskopischer Verfahren verringert werden kann, wobei hohe Ionenstromdichten Voraussetzung für einen hinreichenden Materialabtrag sind. Mit einem auf 400 eV abgebremsten Argon-Ionenstrahl aus einem Van de Graaff-Beschleuniger konnte eine geringere Schädigung gegenüber dem Einsatz hochenergetischer Ionen mit Hilfe von XPS bestätigt werden. Die Aufnahme von AES-Sputtertiefenprofilen unter Verwendung von 250 eV Argon-Ionen beweist ebenso eine verringerte Schädigung. Allerdings ist der Strahlfleck zu klein, um an den behandelten Stellen XPS-Messungen durchführen zu können. In Zukunft soll eine Sputterquelle mit ebenem Strahlprofil am VG ESCALAB 5-Spektrometer eingesetzt werden, die neben Ionenenergien von 300 eV auch den notwendigen hohen Probenstrom für ausreichenden Materialabtrag zur Verfügung stellt. Als Filamentquelle kann sie mit nahezu allen Gasen betrieben werden, so dass das Sputter-

verfahren für Tiefenprofile auch hinsichtlich der einzusetzenden Edelgase (Ne, Ar, Kr, Xe) optimiert werden kann.

Die gesputterten Schichten sind bis über 900°C stabil und zeigen, zwar unter Stickstoffverlust, bis 1200°C keine Neigung zur Kristallisation. Dies ist für die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen vorteilhaft, da hierbei die hohe Widerstandsfestigkeit gegen Kristallisation eine wesentliche Voraussetzung darstellt. Die offensichtlich zur Kristallisation notwendige Temperung bei wesentlich höheren Temperaturen lässt sich demnach nicht mehr im Vakuum durchführen, sondern nur in extrem reiner Stickstoffatmosphäre. Es muss sichergestellt sein, dass unter dem geringsten technisch erreichbaren Sauerstoffgehalt gearbeitet wird. Nur dann sind Oxidationsreaktionen auszuschließen, wie sie mit dem Restgassauerstoff unter Hochvakuumbedingungen nachgewiesen wurden. Zudem sollte es zu keiner Verringerung der Stickstoffkonzentration innerhalb der Schichten kommen. Da dies mit den zur Verfügung stehenden Anlagen gegenwärtig nicht zu realisieren ist, muss die Klärung der Frage hinsichtlich der Erreichbarkeit kristalliner Schichten zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleiben. Im Gegensatz zu den mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Schichten können die implantierten durch entsprechende Temperung polykristallin erhalten werden. Die durch die Ionenimplantation verursachten Schädigungen der Festkörperstruktur können durch thermische Nachbehandlungen ausgeglichen werden. Zusätzlich wird die Bildung von Verbindungen zwischen den implantierten Ionen und den Substrateilchen initiiert.

Die Schichtzusammensetzung wurde in der Regel mittels n-RBS bestimmt, da mit diesem Analysenverfahren quantitative Konzentrationsangaben erhalten werden können. Allerdings bleibt es der Speziation und Quantifizierung mittels XPS vorbehalten, darüber zu entscheiden, ob eine reine Substanz oder ein Gemisch aus Carbo- und Siliciumcarbonitriden vorliegt. Aufgrund der ausführlich erarbeiteten XPS-Bindungsenergiedaten für die Referenzmaterialien, konnte bei der Speziation eindeutig eine neue Komponente ermittelt werden, die einer ternären Si-C-N-Verbindung zugeordnet wird.

Anhand von FTIR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Verbindungen aus über verschiedene Bindungswinkel verknüpfte SiN_4 -Tetraeder bestehen, die zusätzlich über Carbodiimid-Brücken verbunden sind. Eine weitere Bestätigung der Carbodiimid-Gruppe durch die Beobachtung der symmetrischen Valenzschwingung im Raman-Spektrum war durch das Auftreten des überaus intensiven Signals der Kohlenstoff D-Bande im gleichen Wellenzahlenbereich verwehrt. Durch Isotopenaustauschexperimente gelang jedoch erstmals eine eindeutige Identifizierung und Zuordnung der Carbodiimid-Absorptionsbande in den FTIR-Spektren. So kann die ursprüngliche Annahme, dass es unter Strukturerehalt gelingen sollte, ausgehend von Si_3N_4 sukzessive Silicium durch Kohlenstoff auszutauschen und über die ternären Verbindungen Si_2CN_4 und SiC_2N_4 zu C_3N_4 zu gelangen, nicht aufrecht erhalten werden. Der Syntheseweg scheint tatsächlich über die Verbrü-

ckung von Siliciumnitridverbindungen über Carbodiimide zu führen. Gestützt auf die Ergebnisse der XPS-Speziation sowie der schwingungsspektroskopischen Analysen ist der für die mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern hergestellten Siliciumcarbonitrid-Schichten angenommene strukturelle Aufbau, im Vergleich zu der für $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ zugrunde gelegten Struktur, weniger dicht. Dies wird durch die Ergebnisse der Untersuchungen zur Dichte und zum Elastizitätsmodul deutlich, die gegenüber den theoretischen Werten entsprechend niedriger sind.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen erwarten, dass das vorgestellte Sputterverfahren zur gezielten Synthese definierter Si-C-N-Verbindungen direkt aus den Elementen auch auf eine Vielzahl anderer Materialien anwendbar ist. Durch weitere sicher noch aufwändige Feinabstimmungen der Prozessparameter sowie der Nachbehandlungen scheint auch die Herstellung der reinen ternären Verbindungen möglich. Damit steht ein einfaches, kostengünstiges und zudem vielseitig einsetzbares Verfahren zur gezielten Herstellung dünner Schichten aus mehreren Komponenten mit definierter Stöchiometrie in einem weiten Konzentrationsbereich zur Verfügung. Mit der eingesetzten Kombination unabhängiger Analysenverfahren steht ein wirkungsvolles Handwerkszeug zur Verfügung, um sowohl entwicklungsbegleitend und prozessoptimierend als auch zur umfassenden Charakterisierung neuer Verbindungen die notwendigen Informationen zu liefern.

6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Sung, M. Sung
Carbon nitride and other speculative superhard materials
Mater. Chem. Phys. 43(1) (1996) 1-18
- [2] S. Veprék
The search for novel, superhard materials
J. Vac. Sci. Technol. A 17(5) (1999) 2401-2420
- [3] S. Veprék, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, J. Dian
Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials
Surf. Coat. Technol. 86-87(1-3) (1996) 394-401
- [4] F. Aldinger
Werkstoffe, die die Welt verändern
Phys. Bl. 55(11) (1999) 31-37
- [5] L. C. Chen, K. H. Chen, S. L. Wei, P. D. Kichambare, J. J. Wu, T. R. Lu, C. T. Kuo
Crystalline SiCN: A hard material rivals to cubic BN
Thin Solid Films 355-356 (1999) 112-116
- [6] J. H. Gong, J. J. Wu, Z. D. Guan
Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics
J. Eur. Ceram. Soc. 19(15) (1999) 2625-2631
- [7] S. Veprék, J. Weidmann, F. Glatz
Plasma chemical vapor deposition and properties of hard C₃N₄ thin films
J. Vac. Sci. Technol. A 13(6) (1995) 2914-2919
- [8] H. Sjöström, I. Ivanov, M. Johansson, L. Hultman, J.-E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page,
L. R. Wallenberg
Reactive magnetron sputter deposition of CN_x films on Si(001) substrates: film growth,
microstructure and mechanical properties
Thin Solid Films 246 (1994) 103-109
- [9] A. Y. Liu, M. L. Cohen
Prediction of new low compressibility solids
Science 245 (1989) 841-842
- [10] A. Y. Liu, M. L. Cohen
Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β-Si₃N₄ and
hypothetical β-C₃N₄
Phys. Rev. B 41(15) (1990) 10727-10734

- [11] M. Bruns, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, E. Bychkov, H. J. Ache
Production and surface analytical characterization of various chalcogenide glass thin films for analytical microdevices
Surf. Coat. Technol. 97(1-3) (1997) 707-712
- [12] E. Theodossiu, H. Baumann, E. K. Polychroniadis, K. Bethge
Ion beam synthesis and characterization of thin SiC surface layers
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 161-163 (2000) 941-945
- [13] E. Theodossiu, H. Baumann, K. Bethge
Formation of SiC-surface layer by ion implantation
J. Appl. Phys. 86(8) (1999) 4703-4705
- [14] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry
8. Edition, Springer Verlag, Heidelberg, B 5d1 und B 5e
- [15] Handbook of Chemistry and Physics
77. Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA, 1996-1997
- [16] T. Sekine, H. Kanda, Y. Bando, M. Yokoyama, K. Hojou
A graphitic carbon nitride
J. Mater. Sci. Lett. 9 (1990) 1376-1378
- [17] A. F. Hollemann, E. Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1995
- [18] P. Yang, H. Fun, I. A. Rahman, M. I. Saleh
Two phase refinements of the structures of α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ made from rice husk by Rietveld analysis
Ceram. Int. 21 (1995) 137-142
- [19] T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai, K. Suzuki
An X-ray diffraction study of the amorphous structure of chemically vapor-deposited silicon nitride
J. Non-Cryst. Solids 33 (1979) 131-139
- [20] L. Cartz, J. D. Jorgensen
The high-pressure behavior of α -quartz, oxynitride, and nitride structures
J. Appl. Phys. 52(1) (1981) 236-244
- [21] J. Schneider, F. Frey, N. Johnson, K. Laschke
Structure refinements of β -Si₃N₄ at temperatures up to 1360°C by X-ray powder investigation
Z. Kristallogr. 209 (1994) 328-333
- [22] R. Grün
The crystal structure of β -Si₃N₄; structural and stability considerations between α - and β -Si₃N₄
Acta Crystallogr. B 35 (1979) 800-804

- [23] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler
Synthesis of cubic silicon nitride
Nature 400 (1999) 340-342
- [24] Y. S. Gu, Y. P. Zhang, Z. J. Duan, X. R. Chang, Z. Z. Tian, N. X. Chen, C. Dong, D. X. Shi,
X. F. Zhang, L. Yuan
Crystalline β -C₃N₄ synthesized by MPCVD
J. Mater. Sci. 34(13) (1999) 3117-3125
- [25] D. X. Shi, X. F. Zhang, L. Yuan, Y. S. Gu, Y. P. Zhang, Z. J. Duan, X. R. Chang, Z. Z. Tian,
N. X. Chen
Synthesis of crystalline C₃N₄ by MPCVD
Appl. Surf. Sci. 148(1-2) (1999) 50-55
- [26] D. M. Bhusari, C. K. Chen, K. H. Chen, T. J. Chuang, L. C. Chen, M. C. Lin
Composition of SiCN crystals consisting of a predominantly carbon-nitride network
J. Mater. Res. 12(2) (1997) 322-325
- [27] Y. Gu, Y. Zhang, X. Chang, Z. Tian, N. Chen, D. Shi, X. Zhang, L. Yuan
Synthesis and characterization of C₃N₄ hard films
Sci. China, Ser. A 43(2) (2000) 185-198
- [28] Y. S. Gu, Y. P. Zhang, Z. J. Duan, X. R. Chang, Z. Z. Tian, D. X. Shi, L. P. Ma, X. F. Zhang,
L. Yuan
Crystalline β -C₃N₄ films deposited on metallic substrates by microwave plasma chemical vapor
deposition
Mater. Sci. Eng. A 217-218 (1999) 206-212
- [29] M. Kohzaki, A. Matsumuro, T. Hayashi, M. Muramatsu, K. Yamaguchi
Preparation of carbon nitride thin films by ion beam assisted deposition and their mechanical
properties
Thin Solid Films 308-309 (1997) 239-244
- [30] F. Cerny, J. Gurovie, I. Huttel, J. Suchanek, A. Djouadi, V. Hnatowicz
Properties of CN_x films prepared by PECVD
Diamond Relat. Mater. 8(8-9) (1999) 1730-1731
- [31] S. F. Lim, A. T. S. Wee, J. Lin, D. H. C. Chua
Crystalline carbon nitride deposition by r.f.-PECVD using a C₂H₄-NH₃-H₂ source gas mixture
Surf. Interface Anal. 28(1) (1999) 212-216
- [32] Z. Zhang, H. Guo, G. Zhong, F. Yu, Q. Xiong, X. Fan
Formation of cubic C₃N₄ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition
Thin Solid Films 346(1-2) (1999) 96-99

- [33] W. C. Chan, M. K. Fung, K. H. Lai, I. Bello, S. T. Lee, C. S. Lee
Mechanical properties of amorphous carbon nitride films synthesized by electron cyclotron resonance microwave plasma chemical vapor deposition
J. Non-Cryst. Solids 254(1-3) (1999) 180-185
- [34] W.-C. Chan, M.-K. Fung, I. Bello, C.-S. Lee, S.-T. Lee
Nitrogenated amorphous carbon films synthesized by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition
Diamond Relat. Mater. 8(8-9) (1999) 1732-1736
- [35] S. L. Sung, C. H. Tseng, F. K. Chiang, X. J. Guo, X. W. Liu, H. C. Shih
A novel approach to the formation of amorphous carbon nitride film on silicon by ECR-CVD
Thin Solid Films 340(1-2) (1999) 169-174
- [36] S. Rodil, N. A. Morrison, W. I. Milne, J. Robertson, V. Stolojan, D. N. Jayawardane
Deposition of carbon nitride films using an electron cyclotron wave resonance plasma source
Diamond Relat. Mater. 9(3-6) (2000) 524-529
- [37] A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula
Physical properties of thin carbon nitride films deposited by electron cyclotron resonance assisted vapor deposition
J. Vac. Sci. Technol. A 13(3) (1995) 1639-1643
- [38] A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula, A. Schultz
Formation of carbon nitride films on Si(100) substrates by electron cyclotron resonance plasma assisted vapor deposition
Appl. Phys. Lett. 65(6) (1994) 696-698
- [39] J. Martin-Gil, M. J. Martin-Gil, M. Sarikaya, M. Qian, M. José -Yacamán, A. Rubio
Evidence of a low compressibility carbon nitride with defect-zincblende structure
J. Appl. Phys. 81(6) (1997) 2555-2559
- [40] C. Spaeth, U. Kreissig, F. Richter
Sputtering and chemical erosion during CN_x synthesis by ion beam assisted filtered cathodic arc evaporation
Thin Solid Films 355-356 (1999) 64-72
- [41] L. Wan, R. F. Egerton
Preparation and characterization of carbon nitride thin films
Thin Solid Films 279(1-2) (1996) 34-42
- [42] D. G. McCulloch, A. R. Merchant
The effect of annealing on the structure of cathodic arc deposited amorphous carbon nitride films
Thin Solid Films 290-291 (1996) 99-102

- [43] H. W. Lu, X. R. Zou, J. Q. Xie, J. Y. Feng
Carbon nitride films synthesized by the reactive ionized cluster beam technique
J. Phys. D 31(4) (1998) 363-367
- [44] J. Feng, Y. Zheng, J. Xie
Formation of β -C₃N₄ phase in C-N films deposited by reactive ionized cluster beam method
Mater. Lett. 27(4-5) (1996) 219-223
- [45] S. Trusso, C. Vasi, F. Neri
CN_x thin films grown by pulsed laser deposition: Raman, infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study
Thin Solid Films 355-356 (1999) 219-222
- [46] Z. J. Zhang, J. Huang, S. Fan, C. M. Lieber
Phases and physical properties of carbon nitride thin films prepared by pulsed laser deposition
Mater. Sci. Eng. A 209(1-2) (1996) 5-9
- [47] Y. Aoi, K. Ono, E. Kamijo
Preparation of amorphous CN_x thin films by pulsed laser deposition using a radio frequency radical beam source
J. Appl. Phys. 86(4) (1999) 2318-2322
- [48] E. D'Anna, A. Luches, A. Perrone, S. Acquaviva, R. Alexandrescu, I. N. Mihailescu, J. Zemek, G. Majni
Deposition of C-N films by reactive laser ablation
Appl. Surf. Sci. 106 (1996) 126-131
- [49] K. Ogata, J. Fernando, D. Chubaci, F. Fujimoto
Properties of carbon nitride films with composition ratio C/N=0.5-3.0 prepared by the ion and vapor deposition method
J. Appl. Phys. 76(6) (1994) 3791-3796
- [50] Z. J. Zhang, S. Fan, C. M. Lieber
Growth and composition of covalent carbon nitride solids
Appl. Phys. Lett. 66(26) (1995) 3582-3584
- [51] R. Alexandrescu, F. Huisken, G. Pugna, A. Crunteanu, S. Petcu, S. Cojocaru, R. Cireasa, I. Morjan
Preparation of carbon nitride fine powder by laser induced gas-phase reactions
Appl. Phys. A 65(2) (1997) 207-213
- [52] A. Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur
Tetra(amino)methanes: Implications of their structure and reactivity pattern for hypothetical carbon nitride frameworks
Chem. Ber. 130 (1997) 1739-1744

- [53] D. L. Yu, F. R. Xiao, T. S. Wang, Y. J. Tian, J. L. He, D. C. Li, W. K. Wang
Synthesis of graphite-C₃N₄ crystal by ion beam sputtering
J. Mater. Sci. Lett. 19(7) (2000) 553-556
- [54] M. A. Baker, P. Hammer, C. Lenardi, J. Haupt, W. Gissler
Low-temperature sputter deposition and characterisation of carbon nitride films
Surf. Coat. Technol. 97(1-3) (1997) 544-551
- [55] P. Hammer, M. A. Baker, C. Lenardi, W. Gissler
Synthesis of carbon nitride films at low temperatures
J. Vac. Sci. Technol. A 15(1) (1997) 107-112
- [56] S. Kobayashi, S. Nozaki, H. Morisaki, S. Fukui, S. Masaki
Carbon nitride thin films deposited by the reactive ion beam sputtering technique
Thin Solid Films 281-282(1-2) (1996) 289-293
- [57] K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr, J. W. Rabalais
Formation of C-N thin films by ion beam deposition
J. Vac. Sci. Technol. A 13(4) (1995) 2110-2122
- [58] A. Hoffman, I. Gouzman, R. Brenner
Possibility of carbon nitride formation by low-energy nitrogen implantation into graphite:
In situ electron spectroscopy studies
Appl. Phys. Lett. 64(7) (1994) 845-847
- [59] Y. S. Jin, T. Shibata, Y. Matsuda, H. Fujiyama
Structural and bonding properties of carbon nitride prepared by dc magnetron sputtering
Thin Solid Films 345(1) (1999) 18-22
- [60] M. Friedrich, Th. Welzel, R. Rochotzki, H. Kupfer, D. R. T. Zahn
Optical properties of nitrogen-rich carbon films deposited by d.c. magnetron sputtering
Diamond Relat. Mater. 6(1) (1997) 33-40
- [61] Y. Kusano, C. Christou, Z. H. Barber, J. E. Evetts, I. M. Hutchings
Deposition of carbon nitride films by ionised magnetron sputtering
Thin Solid Films 355-356 (1999) 117-121
- [62] G. Beshkov, V. Krastev, N. Velchev, Ts. Marinova
XPS study of plasma treated carbon layers deposited on porous silicon
Mater. Sci. Eng. B 56(1) (1998) 1-4
- [63] G. L. Chen, Y. Li, J. Lin, C. H. A. Huan, Y. P. Guo
Post-annealing effect in reactive r.f.-magnetron-sputtered carbon nitride thin films
Surf. Interface Anal. 28(1) (1999) 245-249
- [64] A. K. M. S. Chowdhury, D. C. Cameron, M. A. Monclus
Effect of substrate bias on the bonding structure of carbon nitride thin films
Thin Solid Films 355-356 (1999) 85-88

- [65] G. L. Chen, Y. Li, J. Lin, C. H. A. Huan, Y. P. Guo
Crystallization by post-treatment of reactive r.f.-magnetron-sputtered carbon nitride films
Diamond Relat. Mater. 8(10) (1999) 1906-1912
- [66] S. Kumar, T. L. Tansley
Growth and structure of C-N thin films prepared by radio frequency reactive sputtering
Solid State Commun. 88(10) (1993) 803-806
- [67] N. Laidani, A. Miotello, J. Perrière
Chemical, mechanical and electrical properties of CN_x -films produced by reactive sputtering and N^+ -implantation in carbon films
Appl. Surf. Sci. 99(4) (1996) 273-284
- [68] H. Sjöström, W. Lanford, B. Hjörvarson, K. Xing, J.-E. Sundgren
Growth of CN_xH_y films by reactive magnetron sputtering of carbon in Ar/NH_3 discharges
J. Mater. Res. 11(4) (1996) 981-988
- [69] A. K. M. S. Chowdhury, D. C. Cameron, M. S. J. Hashmi, J. M. Gregg
Evidence for continuous areas of crystalline β - C_3N_4 in sputter-deposited thin films
J. Mater. Res. 14(6) (1999) 2359-2363
- [70] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, I. C. Wu
Observation of crystalline C_3N_4
Phys. Rev. B 49(7) (1994) 5034-5037
- [71] I. Gouzman, R. Brener, A. Hoffman
Carbon nitride formation by low-energy nitrogen implantation into graphite
Thin Solid Films 253 (1994) 90-94
- [72] I. Gouzman, R. Brener, A. Hoffman
Nitridation of diamond and graphite surfaces by low energy N_2^+ ion irradiation
Surf. Sci. 331-333(1) (1995) 283-288
- [73] A. Y Liu, R. M. Wentzcovitch
Stability of carbon nitride solids
Phys. Rev. B 50(14) (1994) 10362-10365
- [74] S. Han, J. Ihm
Structural and electronic properties of diamond with hypothetical vacancies stabilized by nitrogen or boron atoms
Phys. Rev. B 55(23) (1997) 15349-15352
- [75] M. Côté, M. L. Cohen
Carbon nitride compounds with 1:1 stoichiometry
Phys. Rev. B 55(9) (1997) 5684-5688

- [76] D. M. Teter, R. J. Hemley
Low-compressibility carbon nitrides
Science 271 (1996) 53-55
- [77] B. Molina, L. E. Sansores
Electronic structure of six phases of C_3N_4 . A theoretical approach
Mod. Phys. Lett. B 13(6-7) (1999) 193-201
- [78] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos
Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients
Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045-1095
- [79] J. E. Lowther
Defective and amorphous structure of carbon nitride
Phys. Rev. B 57(10) (1998) 5724-5727
- [80] F. Weich, J. Widany, Th. Frauenheim
Paracyanogenlike structures in high-density amorphous carbon nitride
Phys. Rev. Lett. 78(17) (1997) 3326-3329
- [81] C.-Z. Wang, E.-G. Wang, Q. Dai
First principles calculations of structural properties of β - $Si_{3-n}C_nN_4$ ($n = 0, 1, 2, 3$)
J. Appl. Phys. 83(4) (1998) 1975-1978
- [82] J. E. Lowther
Structural stability of some possible phases of SiC_2N_4
Phys. Rev. B 60(17) (1999) 11943-11946
- [83] G. Korevaar, W. Besling, A. Goossens, J. Schoonman
In situ mass spectrometry during laser-induced chemical vapor deposition of siliconcarbonitride
J. Phys. IV 9 (1999) 763-768
- [84] M.-I. Baraton, W. Chang, B. H. Kear
Surface chemical species investigation by FT-IR spectrometry and surface modification of a nanosized SiCN powder synthesized via chemical vapor condensation
J. Phys. Chem. 100(41) (1996) 16647-16652
- [85] T. Breuning, A. Neumann, G. Boden
Investigations on surface reactivity of silicon-carbonitride powders by thermoanalytical methods
Solid State Ionics 101-103(2) (1997) 811-817
- [86] N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Y. M. Romyantsev, F. A. Kuznetsov
RPECVD thin silicon carbonitride films using hexamethyldisilazane
J. Phys. IV 9(P8 Part 2) (1999) 769-775

- [87] J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer, F. Aldinger
Structure analysis and properties of Si-C-N ceramics derived from polysilazanes
Phys. Status Solidi A 166(1) (1998) 269-296
- [88] D. Galusek, S. Reschke, R. Riedel, W. Dressler, P. Sajgalik, Z. Lencees, J. Majling
In-situ carbon content adjustment in polysilazane derived amorphous SiCN bulk ceramics
J. Eur. Ceram. Soc. 19(10) (1999) 1911-1921
- [89] H.-J. Kleebe, D. Suttor, H. Müller, G. Ziegler
Decomposition-crystallization of polymer-derived Si-C-N ceramics
J. Am. Ceram. Soc. 81(11) (1998) 2971-2977
- [90] L. C. Chen, C. K. Chen, S. L. Wei, D. M. Bhusari, K. H. Chen, Y. F. Chen, K. H. Jong, Y. S. Huang
Crystalline silicon carbon nitride: A wide band gap semiconductor
Appl. Phys. Lett. 72(19) (1998) 2463-2465
- [91] A. Badzian, T. Badzian, W. D. Drawl, R. Roy
Silicon carbonitride: A rival to cubic boron nitride
Diamond Relat. Mater. 7(10) (1998) 1519-1525
- [92] A. Badzian, T. Badzian, R. Roy, W. Drawl
Silicon carbonitride, a new hard material and its relation to the confusion about 'harder than diamond' C_3N_4
Thin Solid Films 354(1-2) (1999) 148-153
- [93] A. Gheorghiu, C. Sénémaud, H. Roulet, G. Dufour, T. Moreno, S. Bodeur, C. Reynaud, M. Cauchetier, M. Luce
Atomic configurations and local order in laser-synthesized Si, Si-N, Si-C, and Si-C-N nanometric powders, as studied by X-ray-induced photoelectron spectroscopy and extended X-ray-absorption fine structure analysis
J. Appl. Phys. 71(9) (1992) 4118-4127
- [94] R. Machorro, E. C. Samano, G. Soto, L. Cota
 SiC_xN_y thin films alloys prepared by pulsed excimer laser deposition
Appl. Surf. Sci. 127-129 (1998) 564-568
- [95] T. Thärigen, G. Lippold, V. Riede, M. Lorenz, K. J. Koivusaari, D. Lorenz, S. Mosch, P. Grau, R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan
Hard amorphous CSi_xN_y thin films deposited by rf nitrogen plasma assisted pulsed laser ablation of mixed graphite/ Si_3N_4 -targets
Thin Solid Films 348(1-2) (1999) 103-113

- [96] X. Xiao, Y. Li, L. Song, X. Peng, X. Hu
Structural analysis and microstructural observation of SiC_xN_y films prepared by reactive sputtering of SiC in N₂ and Ar
Appl. Surf. Sci. 156(1-4) (2000) 155-160
- [97] H. Misaki, M. Asano, K. Kasai, M. Fukuda, N. Imamura
Hydrogen-containing SiCN protective films for magneto-optical media
IEEE Trans. Magn. 25(5) (1989) 4030-4032
- [98] R. Capelletti, A. Miotello, P. M. Ossi
Phase formation and stability of N⁺ implanted SiC thin films
J. Appl. Phys. 81(1) (1997) 146-149
- [99] C. Uslu, D. H. Lee, Y. Berta, B. Park, D. B. Poker, L. Riester
Enhanced surface hardness in nitrogen-implanted silicon carbide
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 118(1-4) (1996) 693-697
- [100] F. Link, H. Baumann, K. Bethge, H. Klewe-Nebenius, M. Bruns
C and N depth profile of SiCN layers determined with nuclear reaction analysis and AES
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 139(1-4) (1998) 268-272
- [101] L. R. Doolittle
A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 15 (1986) 227-231
- [102] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dressler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger
Synthese der ersten kristallinen Feststoffe im ternären Si-C-N-System
Angew. Chem. 109(6) (1997) 657-660
- [103] P. Kroll, R. Riedel, Hoffmann. R.
Silylated carbodiimides in molecular and extended structures
Phys. Rev. B 60(5) (1999) 3126-3139
- [104] A. O. Gabriel, R. Riedel
Nichtoxidische Silicium-Keramiken über einen wasserfreien Sol-Gel-Prozeß
Angew. Chem. 109(4) (1997) 371-373
- [105] R. Franke, S. Bender, A. A. Pavlychev, P. Kroll, R. Riedel, A. Greiner
Si and N K-XANES spectroscopic study of novel Si-C-N ceramics
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 96(1-3) (1998) 253-257
- [106] A. O. Gabriel, R. Riedel, W. Dressler, S. Reichert, Ch. Gervais, J. Maquet, F. Babonneau
Thermal decomposition of poly(methylsilsesquicarbodiimide) to amorphous Si-C-N ceramics
Chem. Mater. 11(2) (1999) 412-420
- [107] A. Greiner
Keramiken aus Silylcarbodiimiden
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1997

- [108] H. Oechsner
Energieverteilung bei der Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuss
Z. Physik 238 (1970) 433-451
- [109] H. Frey, G. Kienel (Hrsg.)
Dünnschichttechnologie
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1987
- [110] R. F. Bunshah (Ed.)
Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings
2. Edition, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA, 1994
- [111] M. Bruns, S. Dosenbach, U. Geckle, H. Klewe-Nebenius, H. Lutz, E. Willam, H.-J. Ache
Herstellung von dünnen sensitiven Membranen für Gas- und elektrochemische Sensoren mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern
Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5852, 1996
- [112] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy
Revised structure zone model for thin film physical structure
J. Vac. Sci. Technol. A 2(2) (1984) 500-503
- [113] J. A. Thornton
Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings
J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 666-670
- [114] B. A. Movchan, A. V. Demchishin
Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide
Phys. Met. Metallogr. 28 (1969) 653-660
- [115] F. Link
Untersuchungen zur Phasenbildung mittels Ionenimplantation im Si-C-N System
Dissertation, Universität Frankfurt/Main, 1999
- [116] R. G. Jr. Steinhard, E. J. Serfass
Anal. Chem. 23 (1951) 1585
- [117] K. Siegbahn et al.
ESCA: Atomic, Molecular, and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy
Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967
- [118] D. Briggs, M. P. Seah
Practical Surface Analysis, Volume 1, Auger- and X-ray Photoelectron-Spectroscopy
2. Edition, Wiley & Sons Ltd., Great Britain, 1990

- [119] H. Moers
Oberflächenanalytische Untersuchungen zum Freisetzungsverhalten flüchtiger Spaltprodukte bei simulierten Kernschmelzunfällen und zum Reaktionsverhalten von Iod mit Silberoberflächen
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) und KfK-Bericht 4073, 1986
- [120] M. P. Seah, W. A. Dench
Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids
Surf. Interface Anal. 1(1) (1979) 2-11
- [121] D. Briggs (Ed.)
Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
Heyden & Son, London, 1978
- [122] D. A. Shirley
High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold
Phys. Rev. B 5(12) (1972) 4709-4714
- [123] T. Gross, K. Richter, H. Sonntag, W. Unger
A method for depositing well defined metal particles onto a solid sample suitable for static charge referencing in X-ray photoelectron spectroscopy
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 48 (1989) 7-12
- [124] C. D. Wagner
Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter
Disc. Far. Div., Chem. Soc. 60 (1975) 291-300
- [125] C. D. Wagner
Auger parameter in electron spectroscopy for the identification of chemical species
Anal. Chem. 47(7) (1975) 1201-1203
- [126] C. D. Wagner
A new approach to identifying chemical states, comprising combined use of Auger and photoelectron lines
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 10 (1977) 305-315
- [127] C. D. Wagner, L. H. Gale, R. H. Raymond
Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy
Anal. Chem. 51(4) (1979) 466-482
- [128] C. D. Wagner, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor
Improving the accuracy of determination of line energies by ESCA: Chemical state plots for silicon-aluminium compounds
Appl. Surf. Sci. 9 (1981) 203-213

- [129] J. H. Scofield
Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129-137
- [130] R. Kaufmann
Oberflächenanalytische Untersuchungen zum thermischen Verhalten von passivierten Zircaloy-4 Oberflächen und Reaktionsverhalten von Iod an Zircaloy-4 Oberflächen
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) und KfK-Bericht 4417, 1988
- [131] J. R. Tesmer, M. Nastasi
Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis
Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA, 1995
- [132] E. Theodossiu
Kernphysikalische Analysen von ionenstrahlsynthetisierten SiC_x-Schichten
Diplomarbeit, Universität Frankfurt/Main, 1995
- [133] J. W. Mayer, E. Rimini
Ion Beam Handbook of Materials Analysis
Academic Press, New York, 1977
- [134] H. Neff
Grundlagen und Anwendungen der Röntgen-Feinstrukturanalyse
R. Oldenbourg, München, 1962
- [135] C. Klemp
Untersuchungen zur Herstellung planarer IR-Wellenleiter
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1996
- [136] H. Lutz, M. Bruns, F. Link, H. Baumann
Surface- and microanalytical characterization of silicon-carbonitride thin films prepared by means of radio-frequency magnetron co-sputtering
Thin Solid Films 332(1-2) (1998) 230-234
- [137] R. Hesse, T. Chassé, R. Szargan
Peak shape analysis of core level photoelectron spectra using UNIFIT for WINDOWS
Fres. J. Anal. Chem. 365 (1999) 48-54
- [138] T. Olschewski
Untersuchungen von Oberflächeneigenschaften und Haftmechanismen bei der Verbindung unterschiedlicher Schichten mit Hilfe oberflächenanalytischer Methoden
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1991
- [139] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Moritani, R. Shimizu, H. Tawara
At. Data Nucl. Data Tables 31 (1984) 1

- [140] S. M. Castanho, R. Moreno, J. L. G. Fierro
Influence of process conditions on the surface oxidation of silicon nitride green compacts
J. Mater. Sci. 32(1) (1997) 157-162
- [141] T. D. Xiao, K. E. Gonsalves, P. R. Strutt, P. G. Klemens
Synthesis of Si(N,C) nanostructured powders from an organometallic aerosol using a hot-wall reactor
J. Mater. Sci. 28 (1993) 1334-1340
- [142] M. Seher, J. Bill, R. Riedel, F. Aldinger
Processing and properties of carbon containing silicon nitride ceramics derived from the pyrolysis of polyhydridochlorosilazanes
Key Eng. Mater. 89-91 (1994) 101-106
- [143] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben
Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy
Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN., USA, 1992
- [144] M. Bruns, R. Schlesinger, H. Klewe-Nebenius, H. Baumann, R. Becht, H.-J. Ache
Development of Na⁺-sensitive membranes based on sputtered Na-Al-Si-Glasses
Mikrochim. Acta 121 (1995) 73-85
- [145] C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor
Auger and photoelectron line energy relationships in aluminium-oxygen and silicon-oxygen compounds
J. Vac. Sci. Technol. 21(4) (1982) 933-944
- [146] C.L. Hedberg (Ed.)
Handbook of Auger Electron Spectroscopy
3. Edition, Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, MN, USA, 1995
- [147] P. Bourguet, J. M. Dupart, E. Le Tiran, P. Auvray, A. Guivarch, M. Salvi, G. Pelous, P. Henoc
Study of buried silicon nitride layers synthesized by ion implantation
J. Appl. Phys. 51(12) (1980) 6169-6175
- [148] J. P. Luongo
Infrared characterization of α - and β -crystalline silicon nitride
J. Electrochem. Soc. 130(7) (1983) 1560-1562
- [149] F. F. Komarov, I. A. Rogalevich, V. S. Tishkov
Properties investigation of thin silicon nitride layers synthesized by ion implantation
Radiat. Eff. 39 (1978) 163-167
- [150] E. Hensel, W. Skorupa
Zur Erzeugung von SiO₂ und Si₃N₄ durch Sauerstoff- bzw. Stickstoffimplantation in Silicium
Dissertation, ZfK Rossendorf, 1984

- [151] M. A. Monclus, D. C. Cameron, A. K. M. S. Chowdhury, R. Barkley, M. Collins
Investigation of valence band states of reactively sputtered carbon nitride films
Thin Solid Films 355-356 (1999) 79-84
- [152] J. H. Kaufman, S. Metin, D. D. Saperstein
Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands
Phys. Rev. B 39(18) (1989) 13053-13060
- [153] R. Schlesinger, M. Bruns, H. J. Ache
Development of thin film electrodes based on sputtered amorphous carbon
J. Electrochem. Soc. 144(1) (1997) 6-15
- [154] R. Schlesinger, H. Klewe-Nebenius, M. Bruns
Characterization of artificially produced copper and bronze patina by XPS
Surf. Interface Anal. 30(1) (2000) 135-139
- [155] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark
The stopping and ranges of ions in solids
Academic Press, New York, 1983
- [156] H. Lutz, M. Bruns, F. Link, H. Baumann
Synthesis of silicon carbonitride thin films by means of r.f.-sputtering and ion implantation
Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 419-423
- [157] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, J. W. Rabalais
Carbon nitride deposited using energetic species: A two-phase system
Phys. Rev. Lett. 73(1) (1994) 118-121
- [158] H. Sjöström, L. Hultman, J.-E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page, G. S. A. M. Theunissen
Structural and mechanical properties of carbon nitride CN_x ($0.2 < x < 0.35$) films
J. Vac. Sci. Technol. A 14(1) (1996) 56-62
- [159] Z. He, G. Carter, J. S. Colligon
Ion-assisted deposition of C-N and Si-C-N films
Thin Solid Films 283(1-2) (1996) 90-96
- [160] U. Berger, W. Schnick
Synthesis, crystal structure, and vibrational spectroscopic properties of $MgCN_2$, $SrCN_2$, and $BaCN_2$
J. Alloys Comp. 206 (1994) 179-184
- [161] A. Fadini, F.-M. Schnepel
Schwingungsspektroskopie: Methoden, Anwendungen
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1985

- [162] A. K. M. S. Chowdhury, D. C. Cameron, M. S. J. Hashmi
Vibrational properties of carbon nitride films by Raman spectroscopy
Thin Solid Films 332(1-2) (1998) 62-68

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Holger Lutz
Wohnort: Werderstr. 51, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen
Geburtsdatum: 14.10.1971
Geburtsort: Karlsruhe
Familienstand: ledig

SCHULAUFBILDUNG

08/1978 - 07/1982 Albert-Schweitzer Grundschule Muggensturm
08/1982 - 07/1988 Werner-von-Siemens-Realschule Kuppenheim
08/1988 - 06/1991 Technisches Gymnasium Rastatt

WEHRDIENST

07/1991 - 09/1992 Wehrdienst in Weert/NL und Karlsruhe

HOCHSCHULAUFBILDUNG

10/1992 - 09/1997 Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)
02/1997 Diplomhauptprüfung
03/1997 - 09-1997 Diplomarbeit am Forschungszentrum Karlsruhe unter Anleitung von Prof. H. Schnöckel

PROMOTION

11/1997 Beginn der vorliegenden Dissertation am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe, am Institut für Kernphysik der Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt/Main sowie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
02/2001 Abschluss der Promotion