



KfK 5022  
April 1992

# **Zum Einfluß innerer Grenzflächen auf Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger Hartstoffschichten**

G. Hilz  
Institut für Materialforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Institut für Materialforschung

KfK 5022

**ZUM EINFLUSS INNERER GRENZFLÄCHEN AUF AUFBAU UND  
EIGENSCHAFTEN MEHRPHASIGER HARTSTOFFSCHICHTEN \***

Gabriela Hiltz

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

---

\* von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Im System TiC-TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C-SiC wurden durch Magnetronspütern Schichten mit einer unterschiedlichen Zahl von Phasengrenzen hergestellt: mehrlagige Schichten mit 10, 100 und 1000 Einzellagen bei einer konstanten Gesamtschichtdicke von 5 µm sowie einlagig mehrphasige Schichten, die von gemischten Targets auf beheizte und unbeheizte Substrate abgeschieden wurden. Um den Einfluß der inneren Grenzflächen in diesen Schichten ermitteln zu können, wurden jedoch zunächst Aufbau und Eigenschaften der entsprechenden einlagigen Schichten untersucht.

TEM-Untersuchungen an Querschnitten beschichteter Proben zeigten, daß B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten amorph sind, während sich in den kristallinen TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten mit zunehmender Schichtdicke eine je nach Abscheidebedingungen unterschiedlich stark ausgeprägte Textur ausbildet. Aus diesem Grund hängt auch die Textur der TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen in mehrlagigen Schichten von der Dicke der Einzellagen ab.

Während der Aufbau der Einzellagen in mehrlagigen SiC-TiC-, SiC-TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten dem einlagiger Schichten mit gleicher Dicke entspricht, wird in TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten das Aufwachsen der einzelnen Lagen zusätzlich durch die Textur der jeweils vorhergehenden Lage beeinflusst. Die Beschaffenheit der Phasengrenzen zwischen den einzelnen Lagen hängt einerseits von der Materialpaarung ab, andererseits davon, ob die jeweils untere Lage amorph oder kristallin ist.

Die Eigenschaften einlagiger kristalliner Schichten werden überwiegend von deren Textur bestimmt, während in mehrlagigen Schichten zusätzlich die Beschaffenheit der Phasengrenzen einen Einfluß hat. Der Einfluß von Textur und Phasengrenzen zeigt sich besonders deutlich bei mehrlagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten: Die günstigsten Eigenschaften haben diejenigen Schichten, bei denen die (111)-Ebenen der TiC-Kristallite direkt auf den dazu kohärenten (001)-Ebenen der TiB<sub>2</sub>-Kristallite aufwachsen und umgekehrt. Dazu ist eine Mindestdicke der TiB<sub>2</sub>-Lagen erforderlich, die bei einem Argondruck von 0,2 Pa und einer spezifischen Leistung von 8,5 W/cm<sup>2</sup> ohne angelegte Biasspannung 20-50 nm beträgt, mit einer Biasspannung von 40 V dagegen 10 nm. Eine weitere Optimierung der Eigenschaften dürfte nach den vorliegenden Ergebnissen durch Abscheiden unterschiedlich dicker TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen möglich sein.

Ein Abscheiden zweiphasig kristalliner Schichten auf beheizten Substraten ist im untersuchten Temperaturbereich nur bei der Materialpaarung TiC-TiB<sub>2</sub> möglich; die übrigen Schichten sind dagegen nur teilweise kristallin. Mit steigender Substrattemperatur ist eine Zunahme der Härte festzustellen, die auf wachsende Kristallitgrößen zurückzuführen ist. Da die gemessenen Kristallitgrößen nur bei wenigen nm liegen, ist der Grenzflächenanteil in diesen Schichten sehr hoch und beeinflusst die Schichteigenschaften entsprechend stark.

## Abstract

### On the influence of internal interfaces on structure and properties of multiphase hard material coatings

In the system TiC-TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C-SiC coatings with different amounts of phase boundaries were prepared by magnetron sputtering: multilayer coatings with 10, 100, and 1000 individual layers and a total thickness of 5 μm as well as single layer multiphase coatings deposited from multiphase targets on heated and unheated substrates. To know the influence of internal interfaces in those coatings, structure and properties of the corresponding single phase coatings were studied also.

TEM examinations of cross-section samples showed that B<sub>4</sub>C and SiC coatings are amorphous whereas TiC and TiB<sub>2</sub> coatings are crystalline with a texture which depends on deposition parameters and is developed with growing thickness of the coating. Therefore the texture of TiC and TiB<sub>2</sub> layers in multilayer coatings depends on the thickness of the individual layer. While the texture of single layers in multilayer SiC-TiC, SiC-TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, and B<sub>4</sub>C-SiC coatings corresponds to the structure of single phase coatings of the same thickness, in TiC-TiB<sub>2</sub> coatings the texture of the individual layers is also influenced by the texture of the previous layer. The occurrence of mixing zones between the layers depends on the materials, but also on the crystallinity of the previous layer.

The properties of single phase crystalline coatings are fixed mainly by their texture whereas in multilayer coatings they are also influenced by the constitution of the phase boundaries. This becomes evident in TiC-TiB<sub>2</sub> multilayer coatings: The best properties are obtained if the (111) planes of the TiC crystallites grow on the coherent (001) planes of the TiB<sub>2</sub> crystallites and vice versa. Necessary for that is a minimal thickness of the TiB<sub>2</sub> layers of 20-50 nm without bias and 10 nm with 40 V bias ( argon pressure 0,2 Pa, target power 8,5 W/cm<sup>2</sup> ). According to these results a further optimization of the properties should be possible by deposition of TiC and TiB<sub>2</sub> layers with different thickness.

The deposition of two phase crystalline TiC/TiB<sub>2</sub> coatings on heated substrates ( max. 1000 °C ) is possible whereas other coatings are only partially crystalline. With increasing substrate temperature the hardness of the coatings increases because of the growing crystallite size. Owing to the crystallite sizes of few nm the interface volume in these coatings is very high and has a marked influence on the properties.

# INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1. Kompakte Hartstoffe	3
2.1.1. Struktur und Eigenschaften der verwendeten Hartstoffe	3
2.1.2. Mehrphasige Hartstoffe	7
2.2. Hartstoffschichten	12
2.2.1. Beschichtungsverfahren	12
2.2.2. Einfluß der Herstellungsparameter auf das Schichtwachstum	14
2.2.3. Einlagige Schichten	18
2.2.4. Mehrlagige Schichten	26
2.2.5. Einlagig mehrphasige Schichten	29
3. Experimentelles	31
3.1. Schichtherstellung	31
3.1.1. Substratvorbereitung	32
3.1.2. Targets	32
3.1.3. Beschichtungsanlage	34
3.1.4. Prozeßparameter	37
3.2. Untersuchungen zu Schichtaufbau und -zusammensetzung	40
3.2.1. Röntgendiffraktometrie	40
3.2.2. Mikrosondenuntersuchungen	40
3.2.3. Auger-Elektronenspektroskopie	41
3.2.4. Rasterelektronenmikroskopie	41
3.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie	41
3.3. Untersuchung der Schichteigenschaften	47
3.3.1. Eigenspannungen	47
3.3.2. Haftfestigkeit	48

3.3.3. Härte	49
3.3.4. Zähigkeit	49
4. Ergebnisse	50
4.1. Einlagige Schichten	50
4.1.1. Zusammensetzung	50
4.1.2. Schichtaufbau	55
4.1.3. Eigenschaften	81
4.2. Mehrlagige Schichten	95
4.2.1. Schichtaufbau	95
4.2.2. Aufbau der inneren Grenzflächen	121
4.2.3. Eigenschaften	136
4.3. Einlagige mehrphasige Schichten	150
4.3.1. Zusammensetzung	150
4.3.2. Schichtaufbau	151
4.3.3. Eigenschaften	163
5. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	170
6. Literatur	181



## 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Entwicklung neuer bzw. die gezielte Optimierung bereits vorhandener Werkstoffe erfordert in immer stärkerem Maße detaillierte Kenntnisse über den Aufbau der betreffenden Materialien. Dies gilt für kompakte Werkstoffe ebenso wie für Schichten. Durch Kombination verschiedener Materialien wird versucht, unterschiedliche und zum Teil gegensätzliche Eigenschaften ( wie z.B. Härte und Zähigkeit ) in einem Werkstoff zu vereinen. Damit kann besonders bei keramischen Materialien eine Erweiterung des Einsatzbereiches erreicht werden. Die größte Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten findet man jedoch bei Schichten, da Herstellungsprobleme, die bei kompakten Materialien häufig auftreten, umgangen werden können.

Die Eigenschaften eines Werkstoffs werden in hohem Maße von Anzahl und Beschaffenheit innerer Grenzflächen ( Korn- und Phasengrenzen ) beeinflusst. Bei Metallen läßt sich beispielsweise durch eine hohe Zahl an Korngrenzen, d. h. feinkörniges Gefüge, die Festigkeit deutlich steigern. An den Korngrenzen werden Versetzungsbewegungen blockiert und damit eine plastische Verformung erschwert.

Im Gegensatz dazu bewirkt eine hohe Anzahl von Korngrenzen in Hartstoffen eine Steigerung der Zähigkeit, da bevorzugt an diesen Stellen eine Energie-dissipation möglich ist. Trotzdem ist die erreichbare Zähigkeit für viele Anwendungen nicht ausreichend. Die Herstellung solcher einphasigen Werkstoffe mit ausreichender Dichte ist zudem im allgemeinen sehr aufwendig, was für einen technischen Einsatz ebenfalls von Nachteil ist.

Geeigneter sind mehrphasige Hartstoffe mit einer hohen Anzahl günstiger, d. h. möglichst kohärenter Phasengrenzen. Mehrphasige Materialien lassen sich leichter verdichten als einphasige, außerdem wird das Kornwachstum durch die Körner der jeweils anderen Phase behindert. Man erhält dichte, feinkörnige Werkstoffe, deren Zähigkeit jedoch von der Ausbildung der Phasengrenzflächen abhängig ist und damit von Bindungscharakter, Struktur und Phasenbeziehungen der verwendeten Materialien.

Diese Vorgehensweise kann nach Holleck [1-3] auch auf die Herstellung von Hartstoffschichten übertragen werden. Die direkte Analogie zu kompakten mehrphasigen Hartstoffen sind einlagig mehrphasige kristalline Hartstoffschichten, in denen die einzelnen Phasen feinverteilt nebeneinander vorliegen. Die Mikrostruktur solcher Schichten läßt sich durch eine Wärmebehandlung während oder nach der Beschichtung beeinflussen, um optimale Eigenschaften zu erreichen [4].

Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung mehrlagiger Hartstoffschichten,

bei denen der Anteil der Phasengrenzen am Schichtvolumen durch Veränderung der Lagendicke bei konstanter Schichtdicke variiert werden kann. Die Schichteigenschaften werden dabei jedoch nicht nur durch die Anzahl der Einzellagen, sondern auch durch die Beschichtungsparameter beeinflusst, wie beispielsweise Untersuchungen im System TiC-TiB<sub>2</sub> zeigten [5,6].

In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluß innerer Grenzflächen auf den Aufbau und die mechanischen Eigenschaften mehrphasiger Hartstoffschichten untersucht werden. Dazu wurden mit TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC die ( mit Ausnahme von Diamant ) wichtigsten Hartstoffe im System B-C-Si-Ti ausgewählt.

An einlagigen Schichten soll zunächst der Einfluß der Herstellungsparameter ( d.h. vor allem des Argondruckes ) auf den Schichtaufbau ( Textur, Korngröße ) und auf mechanische Eigenschaften wie Schichthaftung, Härte und Zähigkeit ermittelt werden. Damit sollen einerseits zusätzliche Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Schichtaufbau und mechanischen Eigenschaften einlagiger Schichten erarbeitet werden, andererseits sind diese Informationen Voraussetzung für die Beurteilung des Einflusses der Grenzflächen in mehrkomponentigen Schichten.

Aus den koexistenten Kombinationen von TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC, d.h. TiC-TiB<sub>2</sub>, SiC-TiC, SiC-TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> und B<sub>4</sub>C-SiC, sollen mehrphasige Hartstoffschichten in Form von mehrlagigen und einlagig mehrphasigen Schichten hergestellt werden. Unter Berücksichtigung der Herstellungsparameter sollen Informationen über die Beschaffenheit der inneren Grenzflächen sowie ihren Einfluß auf den Aufbau und die mechanischen Eigenschaften der Schichten erarbeitet werden. Von besonderem Interesse sind dabei die TiC-TiB<sub>2</sub>-Grenzflächen: Wie frühere Untersuchungen zeigen, zeichnen sich TiC-TiB<sub>2</sub>-Werkstoffe ( kompakte Hartstoffe und Schichten ) durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus, die offensichtlich dem positiven Einfluß der Phasengrenzen zuzuschreiben sind. Bisher wurden jedoch die TiC-TiB<sub>2</sub>-Phasengrenzen nur in kompaktem Material untersucht. Ein Schwerpunkt der Arbeiten sollen daher detaillierte Untersuchungen zum Aufbau der Phasengrenzen in mehrlagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten sein.

Abschließend soll gezeigt werden, inwieweit die erarbeiteten Informationen zu einer gezielten Optimierung von Schichtwerkstoffen genutzt werden können und Kenntnisse über den Einfluß innerer Grenzflächen in kompakten Hartstoffen auf Schichtmaterialien übertragbar sind.

## 2. LITERATURÜBERSICHT

### 2.1. Kompakte Hartstoffe

#### 2.1.1. Struktur und Eigenschaften der verwendeten Hartstoffe

Im quaternären System B-C-Si-Ti ( siehe Abb. 1 ) existieren mit TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC vier Materialien, die wegen Eigenschaften wie hoher Härte, hohem Schmelzpunkt und anderen ( vgl. Tab. 1 ) für einen technischen Einsatz interessant sind und auf einigen Gebieten bereits Anwendung finden.

Im folgenden werden einige Informationen über die verwendeten Hartstoffe zusammengestellt, jedoch können diese Angaben nicht ohne weiteres auf Schichten übertragen werden, da sie sich hinsichtlich Struktur und Eigenschaften oft deutlich vom kompakten Material unterscheiden.

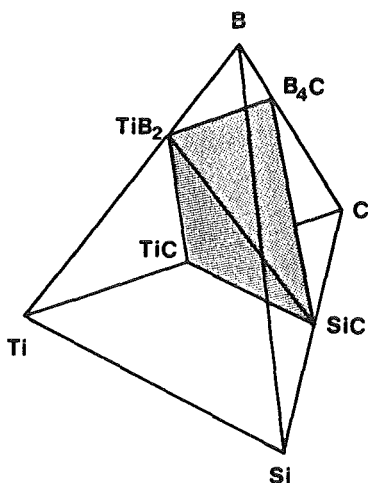


Abb. 1:  
Ausgewählte Hartstoffe  
im System B-C-Si-Ti

#### *Titancarbide*

Die einzige Verbindung, die im System Ti-C zu finden ist, ist das TiC. TiC kristallisiert im NaCl-Gitter, das dadurch entsteht, daß C-Atome die Oktaederlücken im kubisch dichtest gepackten Titan-Wirtsgitter besetzen ( siehe Abb. 2a ). Es handelt sich also um eine typische Einlagerungsverbindung [7].

Der weite Homogenitätsbereich, der von TiC<sub>1,0</sub> bis herunter zu etwa TiC<sub>0,43</sub> [8] reicht, wird durch unvollständige Besetzung der Lückenpositionen mit Kohlenstoff möglich. Eine überstöchiometrische Zusammensetzung wird für kom-

paktes TiC in der Literatur nicht angegeben; man nimmt daher an, daß bei  $\text{TiC}_{1,0}$  alle Lückenpositionen im Titangitter besetzt sind [9].

Die Carbide der Übergangsmetalle weisen gleichzeitig Anteile von metallischer, kovalenter und heteropolarer Bindung auf. Dabei besitzen die Carbide der IV. Gruppe des Periodensystems den geringsten Anteil an metallischer und den höchsten Anteil an kovalenter Bindung. Die heteropolaren Bindungsanteile sind bei allen Carbiden sehr gering [10].

### *Titandiborid*

Das  $\text{TiB}_2$  wird, anders als die meisten anderen Boride, in der Literatur ebenfalls zu den Einlagerungsverbindungen gezählt, was vom Bauprinzip her sinnvoll erscheint. Die Metallatome bilden ein einfach hexagonales Gitter, in dem jedes Boratom in der Mitte eines trigonalen Prismas aus sechs Titanatomen sitzt ( siehe Abb. 2b ) [11]. Der wesentliche Unterschied zu den einfachen Einlagerungsstrukturen besteht in der Tendenz der Boratome, miteinander Ketten oder Netze zu bilden. Im  $\text{TiB}_2$  liegen die Boratome in Form zweidimensionaler Netze vor [11], während z.B. im TiC die Nichtmetallatome keine direkte Verbindung untereinander haben [10].

$\text{TiB}_2$  besitzt ebenfalls Anteile an kovalenter und metallischer Bindung. Zwischen den Boratomen, die für sich gesehen Netze mit hexagonalen Maschen bilden, liegt nach Nowotny [12] kovalente Bindung ähnlich wie in reinem Bor vor. Trotzdem überwiegt der metallische Bindungsanteil wie bei den anderen Verbindungen zwischen Übergangsmetallen und B, C oder N.

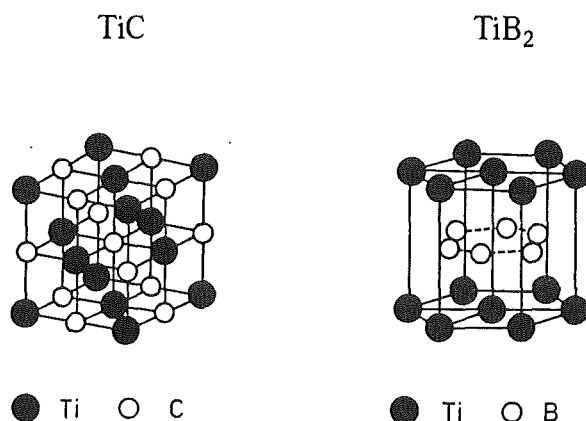


Abb. 2:  
Kristallstruktur von  
 $\text{TiC}$  und  $\text{TiB}_2$

### Borcarbid

Für das System B-C existiert eine große Anzahl von Phasendiagrammen, die z.T. stark voneinander abweichen und von denen keines bisher allgemein anerkannt ist. Bei Lange [13] findet sich eine kritische Gegenüberstellung verschiedener Phasendiagramme. Abb. 3 zeigt eine rhomboedrische Elementarzelle des Borcarbids  $B_{12}C_3$  ( $B_4C$ ), in der die drei Kohlenstoffatome entlang der Raumdiagonalen angeordnet sind. An den Ecken des Rhomboeders befinden sich fast reguläre Ikosaeder aus Boratomen.

Der breite Homogenitätsbereich des Borcarbids, der nach Bouchacourt *et al.* [14] von 8 bis 20 at. % C reicht, läßt sich dadurch erklären, daß wegen der ähnlichen Größe der kovalenten Atomradien ( $r_B = 0,088$  nm,  $r_C = 0,077$  nm [15]) C-Atome durch B-Atome ersetzt werden. Nach Thevenot [16] gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten, das B/C-Verhältnis zu verändern:

- Substitution auf der zentralen C-Kette
- Einlagerung in das kristalline Gerüst
- Substitution in den Bor-Ikosaedern

Wird das mittlere C-Atom der Raumdiagonalen gegen ein B-Atom ausgetauscht, erhält man die Verbindung  $B_{13}C_2$ , die nach Ploog [17] die thermodynamisch stabile Zusammensetzung besitzt. Als C-reichste Verbindung findet Ploog  $B_{13}C_3$ , das durch interstitielle Lösung von C-Atomen im  $B_{13}C_2$ -Gitter entsteht.

Borcarbid ist ein typischer Vertreter der kovalenten Hartstoffe.

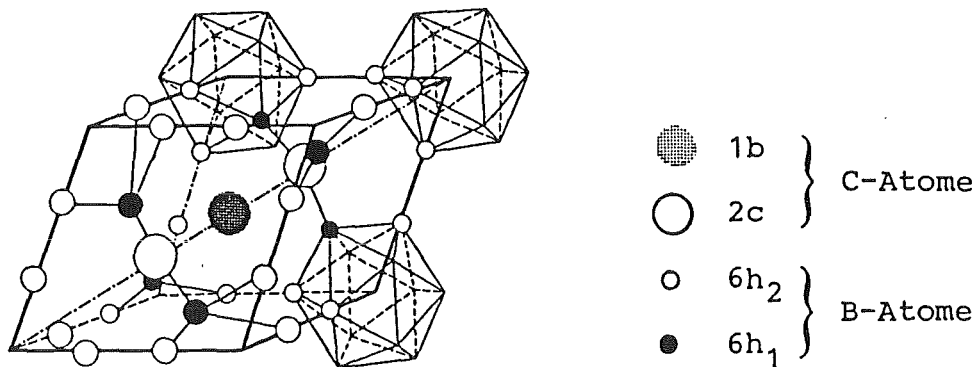


Abb. 3: Kristallstruktur von Borcarbid ( nach Thevenot [16] )

### Siliziumcarbid

SiC ist das am meisten untersuchte polytype Material. Es kommt in zwei Modifikationen vor: das kubische  $\beta$ -SiC ist die Tieftemperaturmodifikation, die sich bei ca. 2100 °C in hexagonales oder rhomboedrisches  $\alpha$ -SiC umwandelt.  $\alpha$ -SiC existiert in einer großen Anzahl von Polytypen [18].

Im SiC ist jedes C-Atom von vier Si-Atomen umgeben und umgekehrt. Diese kovalent gebundenen Tetraeder bilden die Grundeinheiten, aus denen alle SiC-Strukturen aufgebaut sind. Die Si- und C-Atome bilden jeweils hexagonal dichtest gepackte Doppелеbenen, die in unterschiedlicher Anordnung übereinander gestapelt werden können. Abb. 4 zeigt zwei einfache Strukturbeispiele, die Zinkblendestruktur (kubisches SiC) und die Wurtzitstruktur (hexagonales SiC). Man erkennt bei der Zinkblendestruktur die drei verschiedenen Positionen, die die Doppелеbenen aus Si und C einnehmen können. Bezeichnet man diese Positionen mit A, B und C, so kann man durch Variation der Stapelfolge nahezu beliebig viele unterschiedliche Strukturen aufbauen. Auch Zinkblende- und Wurtzitstruktur unterscheiden sich nur durch ihre Stapelfolge: Die Stapelfolge der hexagonalen Struktur ist ABABA... mit einer Identitätsperiode von 2 Doppелеbenen, die der kubischen Struktur ABCABC... mit einer Identitätsperiode von 3 Doppелеbenen [19].

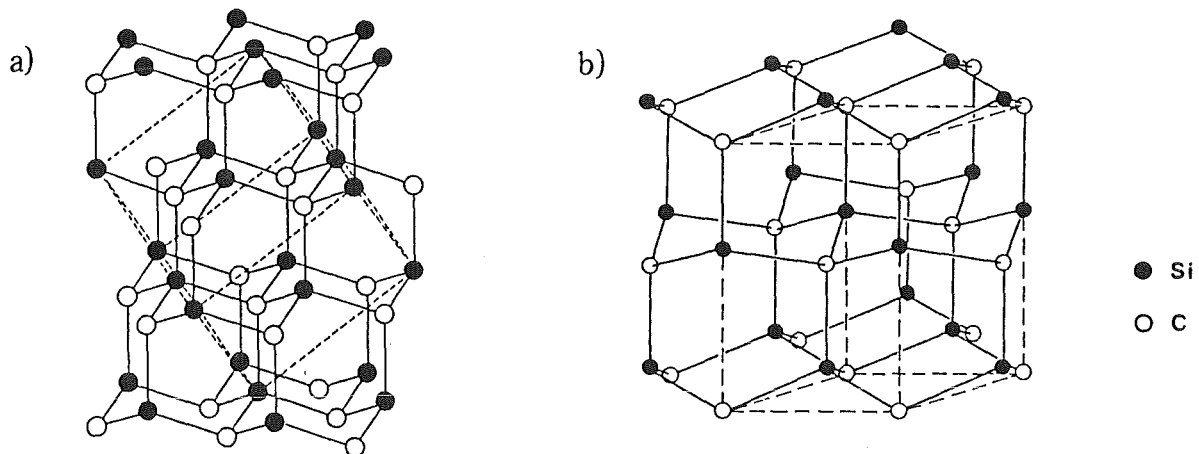


Abb. 4: Kristallstruktur von a) 3C-SiC ( Zinkblendestruktur )  
b) 2H-SiC ( Wurtzitstruktur )  
( nach Kleber [19] )

Die Nomenklatur nach Ramsdall bezeichnet die einzelnen Polytypen mit C, H und R ( für kubisch, hexagonal und rhomboedrisch ) und der Anzahl der Doppеле-

ebenen pro Identitätsperiode, also z.B. 3C ( Zinkblendestruktur ) und 2H (Wurtzitstruktur ) [20]. Die häufigsten Polytypen sind ( in dieser Reihenfolge ) 6H, 15R, 4H und 8H, alle anderen sind vergleichsweise selten [21].

Die Art der Bindung zwischen den Atomen hat deutliche Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes. Kovalente Bindung bewirkt häufig hohe Härte und Festigkeit, geringe Ausdehnungskoeffizienten sowie gute Isolatoreigenschaften. Dagegen führen hohe metallische Bindungsanteile zu guter elektrischer Leitfähigkeit und größerem thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie geringerer Härte. Heteropolar gebundene Stoffe besitzen gute Isolatoreigenschaften und hohe Härte, letzteres jedoch in Verbindung mit starker Sprödigkeit. Die jeweils typischen Eigenschaften überlagern sich, wenn Mischbindungen vorliegen. Tab. 1 zeigt eine Zusammenstellung wichtiger Eigenschaften der verwendeten Hartstoffe [3]. Die angegebenen Werte können jedoch nicht ohne weiteres auf Schichten übertragen werden, wie die folgenden Kapitel zeigen werden.

Phase	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Schmelzpunkt (°C)	Härte HV	E-Modul (kN/mm <sup>2</sup> )	spez. elektr. Widerstand (μΩcm)	Ausdehnungskoeffizient (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
TiC	4,93	3067	2800	470	52	8,0 - 8,6
TiB <sub>2</sub>	4,50	3225	3000	560	7	7,8
B <sub>4</sub> C	2,52	2450	3-4000	441	0,5·10 <sup>6</sup>	4,5
SiC	3,22	2760	2600	480	10 <sup>5</sup>	5,3

Tab. 1: Wichtige Eigenschaften der verwendeten Hartstoffe

### 2.1.2. Mehrphasige kompakte Hartstoffe

Da TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC wegen ihrer Sprödigkeit nur begrenzt einsetzbar sind, wurde versucht, die geringe Zähigkeit der einphasigen Materialien durch Beimischung anderer Hartstoffe zu steigern. Alle koexistenten Mischungen der genannten Hartstoffe wurden bereits in Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht.

Mehrphasige TiC-TiB<sub>2</sub>-Hartstoffe zeigen im Vergleich mit den einphasigen Materialien deutlich bessere Eigenschaften. Nach Holleck und Kühl [22] lassen sich mehrphasige kompakte Hartstoffe leichter herstellen und weisen eine geringere Korngröße sowie eine höhere Zähigkeit als die einphasigen Hartstoffe auf. Der Verschleiß beim Drehen von Proben mit etwa eutektischer Zusammensetzung liegt trotz geringerer Härte und geringerem Abrasionswiderstand deutlich niedriger als bei Proben anderer Zusammensetzung. Offensichtlich spielen die Anzahl und Art der TiC-TiB<sub>2</sub>-Phasengrenzen eine wesentliche Rolle für das Verschleißverhalten.

Nach Holleck und Leiste [23] existieren zwischen TiC und TiB<sub>2</sub> eine Reihe von Kohärenzbeziehungen, die in Tab. 2 dargestellt sind. Von besonderer Bedeutung ist die Kohärenzbeziehung 1, nach der die Bildung kohärenter Grenzflächen zwischen den dichtest gepackten Ebenen (111)<sub>TiC</sub> und (001)<sub>TiB<sub>2</sub></sub> mit einer geringen Fehlpassung möglich ist. Die Atomanordnung in diesen Ebenen und in einer Ebene senkrecht zur Grenzfläche (111)<sub>TiC</sub>-(001)<sub>TiB<sub>2</sub></sub> ist in Abb. 5 dargestellt. Untersuchungen heißgepreßter TiC-TiB<sub>2</sub>-Proben im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zeigten, daß die Orientierungsbeziehungen zwischen den einzelnen Körnern jeweils mit einer der in Tab. 2 aufgeführten Kohärenzbeziehungen übereinstimmen. Daraus kann man schließen, daß die Bildung kohärenter Phasengrenzen zwischen TiC- und TiB<sub>2</sub>-Körnern und ihre hohe Festigkeit die wesentliche Ursache für das günstige Verhalten mehrphasiger TiC-TiB<sub>2</sub>-Materialien ist.

Kohärenz- Beziehung Nr.	TiC a <sub>0</sub> = 0,433 nm			TiB <sub>2</sub> a <sub>0</sub> = 0,303 nm C <sub>0</sub> = 0,323 nm			Fehlpassung Metallabstand in % für TiC/TiB <sub>2</sub>	
	Ebene	D	Richtung	Ebene	D	Richtung		
1	(100)	10.5	[001] [010]	(101)	10.5	[010] [21-2]	4.9	-4.0
2	(100)	7	[001] [010]	(102)	7	[010] [21-1]	-5.2	4.9
3	(100)	84.7	[011] [01-1]	(100)	81.2	[001] [010]	-1.1	5.4
4	(100)	42.3	[011] [01-1]	(102)	42.5	[010] [21-1]	0.6	-1.1
5	(110)	29.9	[001] [1-10]	(100)	27	[001] [010]	4.9	5.4
6	(110)	29.9	[001] [1-10]	(101)	31.5	[010] [21-2]	-4.0	-1.1
7	(110)	19.9	[001] [1-10]	(102)	21.2	[010] [21-1]	-5.2	-1.1
8	(111)	97.8	[-110] [11-2]	(001)	100	[010] [-2-10]	-1.1	-1.1
9	(111)	16.3	[-110] [11-2]	(101)	15.7	[010] [21-2]	-1.1	4.6
10	(111)	48.9	[-110] [11-2]	(110)	46.9	[001] [1-10]	5.4	-1.1
11	(111)	16.3	[-110] [11-2]	(112)	17.1	[1-10] [-1-11]	-3.7	-1.1
12	(111)	16.3	[-110] [11-2]	(210)	15.3	[-120] [001]	5.4	0.7
13	(210)	9.4	[001] [-120]	(100)	9	[001] [010]	4.9	0.0
14	(210)	4.7	[001] [-120]	(102)	4.7	[010] [21-1]	4.9	-4.6
15	(211)	17.2	[-111] [0-11]	(001)	16.6	[010] [-2-10]	-1.1	4.9
16	(211)	17.2	[-111] [0-11]	(110)	15.6	[001] [1-10]	5.4	4.9
17	(211)	5.7	[-111] [0-11]	(112)	5.7	[1-10] [-1-11]	-3.7	4.9
18	(221)	28.2	[-1-14] [-110]	(100)	27	[001] [010]	-1.1	5.4
19	(221)	14.1	[-1-14] [-110]	(102)	14.1	[010] [21-1]	-1.1	0.6
20	(310)	13.3	[-130] [001]	(100)	13.5	[001] [010]	-5.7	4.9
21	(311)	25.5	[01-1] [-233]	(001)	25	[010] [-2-10]	-1.1	3.3
22	(311)	25.5	[01-1] [-233]	(100)	27	[001] [010]	-1.1	-4.6
23	(311)	25.5	[01-1] [-233]	(110)	23.4	[001] [1-10]	5.4	3.3
24	(311)	8.5	[01-1] [-233]	(112)	8.5	[1-10] [-1-11]	-3.7	3.3
25	(322)	10.2	[01-1] [-433]	(101)	10.5	[010] [21-2]	-1.1	-1.2
26	(322)	20.5	[01-1] [-433]	(102)	21.2	[010] [21-1]	-1.1	-2.4
27	(322)	10.2	[01-1] [-433]	(210)	10.2	[-120] [001]	5.4	-4.8

Tab. 2: Mögliche Kohärenzbeziehungen zwischen TiC und TiB<sub>2</sub> ( nach [23] )



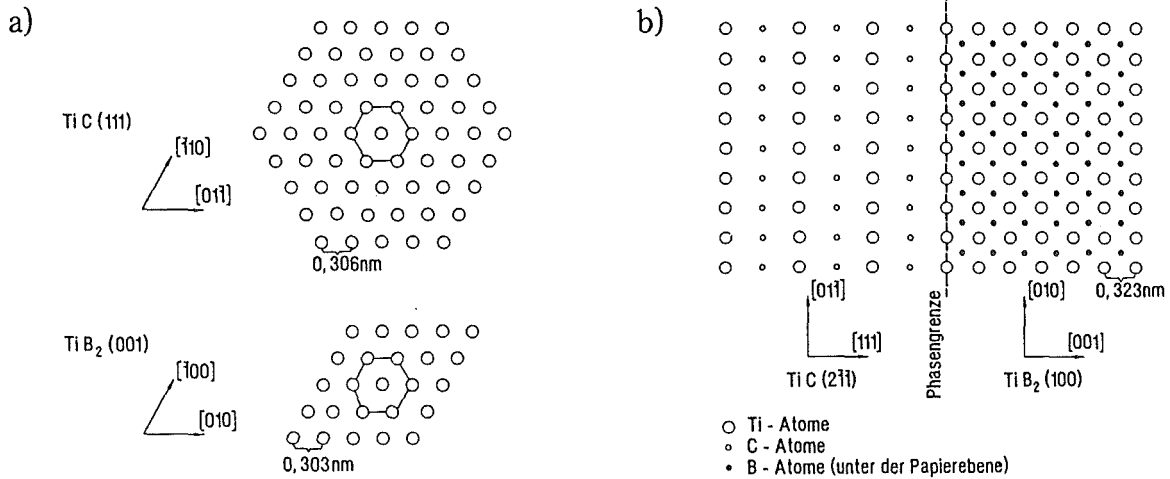


Abb. 5: a) Ti-Atome in den dichtestgepackten Ebenen von TiC und TiB<sub>2</sub>  
b) Atomanordnung an der Phasengrenzfläche ( nach [23] )

Im Gegensatz dazu wurde mit Auger-Elektronen-Spektroskopie ( AES ) an mehrphasigen heißgepreßten TiC-TiB<sub>2</sub>-Proben die Bildung einer Ti-B-C-Grenzflächenphase festgestellt [24]. Obwohl TiC und TiB<sub>2</sub> nach dem quasibinären Phasendiagramm ( siehe Abb. 6 ) nur in sehr geringem Maß ineinander löslich sind, trat auch bei diffusionsgeschweißten TiC-TiB<sub>2</sub>-Proben auf der TiC-Seite nahe der Grenzfläche eine Mischphase mit der Zusammensetzung TiBC<sub>0,5</sub> auf [26].

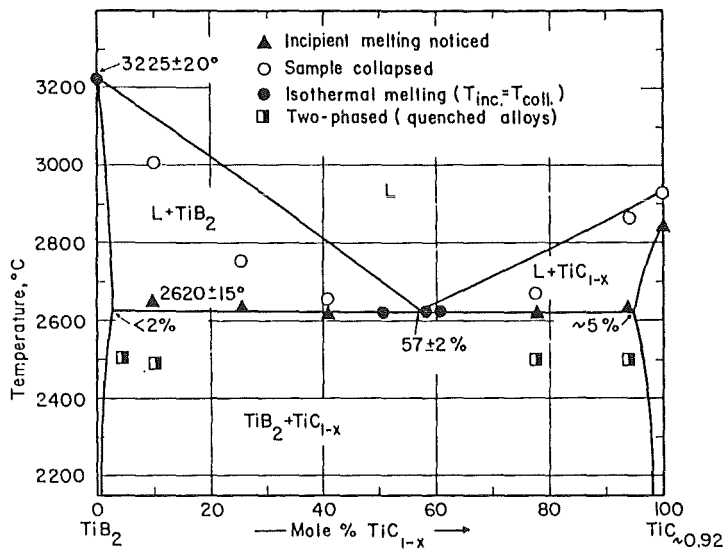


Abb. 6:  
Quasibinäres Phasendiagramm TiC-TiB<sub>2</sub>  
nach Rudy [25]

Mehrphasige **TiC-SiC**-Hartstoffe zeigen eine deutliche Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften wie Härte und Reißfähigkeit sowie der Porosität von Zusammensetzung und Temperatur beim Heißpressen. Optimal ist ein TiC/SiC-Verhältnis von 60:40 und eine Temperatur von 2100 °C [27].

Wei und Becher [28] und Jiang *et al.* [29] steigerten die Zähigkeit und Festigkeit von SiC durch Zugabe von TiC-Partikeln. Wesentlich ist dabei jedoch eine gleichmäßige Verteilung der TiC-Partikel in der Matrix ohne Bildung von Agglomeraten. Die Zähigkeitssteigerung wird durch eine Ablenkung und Verzweigung der Risse an den TiC-Körnern verursacht, wobei Spannungsfelder, die infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von SiC-Matrix und TiC-Partikeln auftreten, eine wichtige Rolle spielen.

Nach eigenen Untersuchungen sind heißgepreßte **SiC-TiB<sub>2</sub>**-Proben unabhängig von der Zusammensetzung derart spröde, daß eine Bestimmung von Härte und Reißfähigkeit wegen starker Ausbrüche an den Härteeindrücken nicht möglich ist [27].

Im Gegensatz dazu wurde von McMurtry *et al.* [30] und Janney [31] eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Bruchzähigkeit von SiC durch Zugabe von etwa 15 Vol% TiB<sub>2</sub> erreicht. Die eingelagerten TiB<sub>2</sub>-Körner bewirken eine Ablenkung und Verzweigung der auftretenden Risse.

De Mestral und Thevenot [32] optimierten **TiB<sub>2</sub>-TiC-SiC**-Mischungen in Hinblick auf Bruchfestigkeit und Bruchzähigkeit. Dabei zeigte sich, daß optimale Eigenschaften nur dann erreicht werden können, wenn keine direkten Kontakte zwischen SiC- und TiB<sub>2</sub>-Körnern auftreten. Dies konnte in eigenen Arbeiten ebenfalls nachgewiesen werden [27].

Diffusionsuntersuchungen an Zylindern aus TiC, TiB<sub>2</sub> und SiC bestätigten diese Ergebnisse. Während TiC und TiB<sub>2</sub> sowie TiC und SiC sehr gut aneinander haften, konnten TiB<sub>2</sub> und SiC bei den gleichen Temperaturen nicht miteinander verbunden werden [32].

Experimentell bestimmte Phasendiagramme in den Systemen TiC-SiC und TiB<sub>2</sub>-SiC konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Die mechanischen Eigenschaften von **B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>**-Hartstoffen mit ungefähr eutektischer Zusammensetzung ( 80:20, vgl. Abb. 7 ) wurden von Lange [13,33] untersucht. Durch die zweite Phase wird die hohe Härte des Borcarbids gesenkt, gleichzeitig steigt jedoch der Reißwiderstand sowie der Abrasionswiderstand ( Abrasionsmedium SiC bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ).

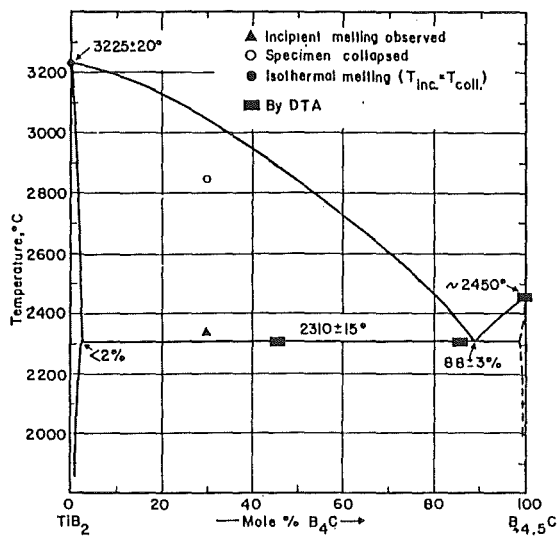


Abb. 7:  
Quasibinäres Phasendiagramm  
 $B_4C$ - $TiB_2$  nach Rudy [25]

Kang *et al.* [34,35] verbesserten das Sinterverhalten, die Festigkeit und die Zähigkeit von  $TiB_2$  durch Zugabe von Borcarbidpartikeln. Die höhere Festigkeit resultiert aus der höheren Dichte und der geringeren Korngröße, während die Zähigkeit durch Rißumlenkung an den  $B_4C$ -Partikeln gesteigert wird. Als Sinterhilfsmittel wurden jedoch geringe Mengen an Fe zugegeben, so daß keine reinen  $B_4C$ - $TiB_2$ -Grenzflächen vorliegen.

Polierte  $B_4C$ - und  $TiB_2$ -Plättchen ließen sich durch Diffusionsschweißen bei Temperaturen bis 2200 °C nicht miteinander verbinden. Bei AES-Untersuchungen an diesen Proben konnte keine Diffusion von Bor ins  $TiC$  oder von Titan ins  $B_4C$  festgestellt werden [26].

Kompakte **SiC- $B_4C$** -Werkstoffe wurden unter anderem von Lange [13,33] und Thevenot *et al.* [36,37] hergestellt. Im Gegensatz zu Thevenot, der keinen Unterschied in der Zähigkeit von reinem  $B_4C$  und  $B_4C$ -SiC feststellte, wird von Lange für  $B_4C$ -SiC mit eutektischer Zusammensetzung ( 70:30, vgl. Abb. 8 ) eine deutlich höhere Zähigkeit als für reines  $B_4C$  angegeben.

Detaillierte Untersuchungen an  $B_4C$ -SiC-Phasengrenzen wurden bisher nicht durchgeführt.

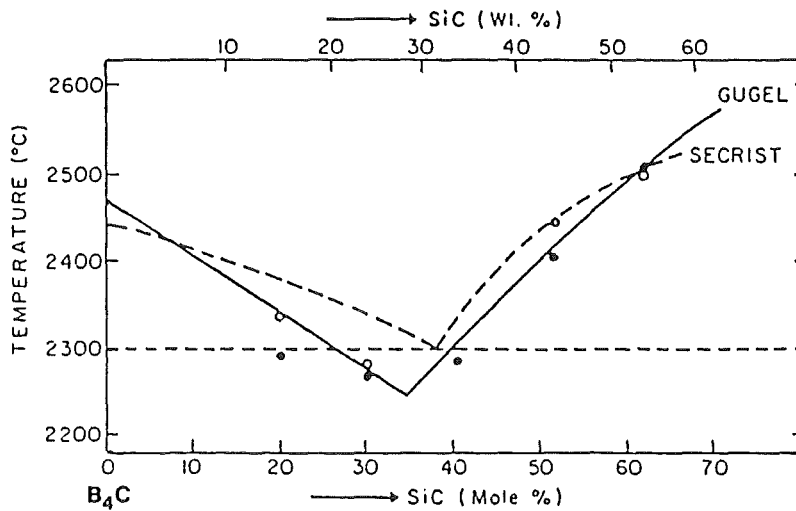


Abb. 8: Quasibinäres Phasendiagramm B<sub>4</sub>C-SiC nach Hong [38]

## 2.2. Hartstoffschichten

### 2.2.1. Beschichtungsverfahren

Die Herstellung dünner Schichten ist mit unterschiedlichen Verfahren möglich. Von besonderer Bedeutung für Hartstoffschichten ist die Abscheidung mit PVD ( Physical Vapour Deposition ) - und CVD ( Chemical Vapour Deposition ) - Verfahren.

Bei den CVD-Verfahren scheidet sich das Schichtmaterial aufgrund chemischer Reaktionen zwischen den Prozessgasen an der erhitzten Oberfläche des Substrates ab. Die vergleichsweise hohen Temperaturen haben eine starke Belastung des Substratwerkstoffes bzw. eine deutliche Einschränkung der Zahl von verwendbaren Materialien zur Folge. Die Tendenz geht dahin, Verfahren zu entwickeln, die einen Prozessablauf bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen. Dazu gehören neben dem LPCVD ( Low Pressure CVD ), das bei reduziertem Druck und geringeren Temperaturen arbeitet, vor allem plasmaunterstützte Verfahren, bei denen den Teilchen in einer Plasmaentladung die für die Reaktion nötige Energie zugeführt wird.

Dagegen wird bei den PVD-Verfahren das Schichtmaterial in die Dampfphase übergeführt und auf dem Substrat kondensiert. Üblicherweise unterscheidet man drei PVD-Verfahren: Aufdampfen, Kathodenzerstäuben und Ionenplattieren. Beim Aufdampfen wird das Schichtmaterial aus einer heizbaren Quelle verdampft

( z.B. durch Widerstandsheizung, Elektronenstrahl ) und kondensiert auf dem Substrat. Die Abscheideraten liegen üblicherweise zwischen 1000 und 25000 nm /min. Problematisch ist die Herstellung mehrkomponentiger Schichten durch Verdampfen aus einer einzigen Quelle, wenn die einzelnen Materialien stark unterschiedliche Dampfdrücke haben.

Beim Kathodenzerstäuben werden in einer Glimmentladung Argon-Ionen erzeugt und durch ein elektrisches Feld zu einer Kathode hin beschleunigt. Diese Kathode ( Target ) besteht aus dem zu zerstäubenden Material. Beim Aufprall schlagen die Ar-Ionen durch Impulsübertragung und Stoßprozesse Oberflächenatome aus dem Target heraus, die sich auf dem Substrat niederschlagen.

Beim Hochleistungskathodenzerstäuben ( Magnetronspütern ) wird dem elektrischen Feld ein Magnetfeld überlagert, indem hinter der Kathodenplatte ein Permanentmagnet angebracht wird ( Magnetronkathode, siehe Abb. 9 ). Durch das Zusammenwirken von elektrischem und magnetischem Feld werden die Ladungsträger auf spiralförmige Bahnen umgelenkt, wobei sich die Elektronen aufgrund ihrer geringeren Masse vor der Targetoberfläche konzentrieren. In diesem Bereich kann durch Stoßprozesse eine höhere Anzahl von Argon-Atomen ionisiert werden, so daß der Ionisierungsgrad des Plasmas vor dem Target zunimmt. Aus der höheren Ladungsträgerdichte resultiert eine wesentlich höhere Zerstäubungsrate als beim konventionellen Kathodenzerstäuben [39].

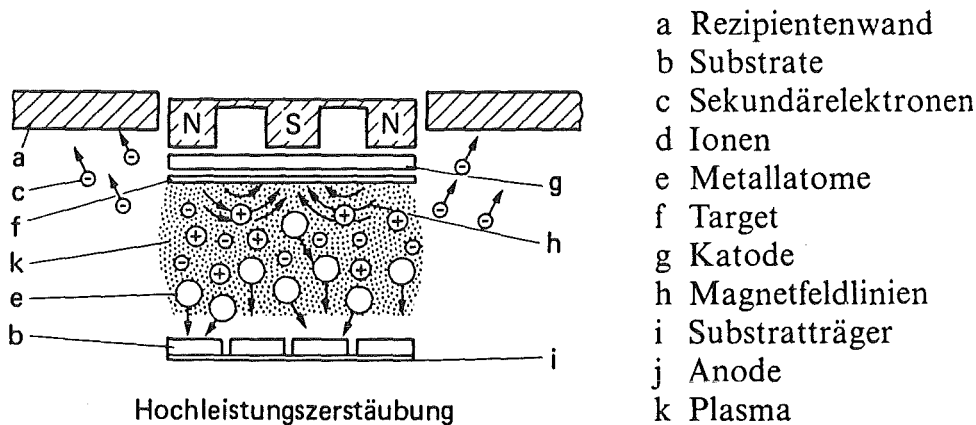


Abb. 9: Schematische Darstellung der magnetfeldgestützten Hochleistungskathodenzerstäubung ( nach [39] )

Beim Ionenplattieren erfolgt die Vorbehandlung der Substrate sowie das Abscheiden der Schicht unter dem Einfluß eines Ionenbombardements. Es kann sich dabei um Füllgasionen ( z.B. Argonionen ) oder auch um Ionen des Beschich-

tungsmaterials handeln. Die Art der Ionenquelle bleibt nach dieser Definition ebenso offen wie die Frage, ob das Schichtmaterial durch Verdampfen oder Kathodenzerstäuben in die Gasphase übergeführt wird. Nach Haefer [40] fällt daher auch das Biassputtern unter den Oberbegriff des Ionenplattierens. Beim Biassputtern wird an das Substrat eine negative Vorspannung angelegt, so daß das Substrat bzw. die aufwachsenden Schichten ständig mit Sputtergasionen bombardiert werden.

Von allen drei Verfahren existieren auch reaktive Varianten, bei denen das gewünschte Schichtmaterial durch Reaktion des verdampften oder zerstäubten Stoffes mit einem Reaktionsgas entsteht. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Verfahren besteht hinsichtlich der Energie der Teilchen, die auf das Substrat auftreffen, wie in Abb. 10 für unterschiedliche PVD-Verfahren dargestellt ist.

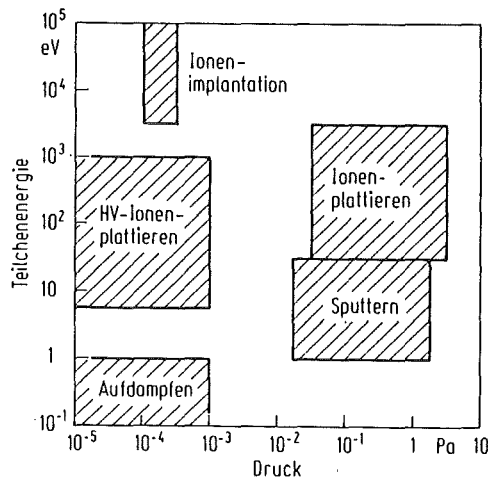


Abb. 10:  
Druckbereiche und Energien der auf das Substrat auftreffenden Teilchen für unterschiedliche PVD-Verfahren ( nach [40] )

### 2.2.2. Einfluß der Herstellungsparameter auf das Schichtwachstum

Der Kondensationsprozeß der Schichtatome auf dem Substrat läuft im wesentlichen in drei Schritten ab:

1. Auftreffende Atome geben ihre kinetische Energie an das Gitter ab und lagern sich als lose gebundene Adatome an
2. Die Adatome diffundieren über die Oberfläche, wobei ein Energieaustausch mit den Gitterbausteinen stattfindet. Dies geschieht so lange, bis entweder eine Desorption des Atoms stattfindet oder es an einem energetisch günstigen Platz ins Gitter eingebaut wird
3. Kondensierte Atome diffundieren innerhalb des Gitters

Dieser Ablauf wird von vier grundlegenden Prozessen bestimmt: Abschattungseffekte gegenüber einfallenden Atomen aufgrund der Oberflächenrauheit, Oberflächendiffusion, Volumendiffusion und Desorption. Nach Thornton [41] ist jeder dieser Prozesse in einem bestimmten Temperaturbereich  $T/T_M$  ( Substrattemperatur bezogen auf die Schmelztemperatur des Schichtmaterials ) dominierend.

Auf dieser Überlegung beruht das Strukturzonenmodell von Movchan und Demchishin [42] ( siehe Abb. 11a ), das für aufgedampfte Schichten gilt. Dieses Modell wurde von Thornton [43] ( siehe Abb. 11b ) weiterentwickelt und auf Sputterschichten übertragen. Neben der Substrattemperatur wird dabei auch der Druck des Sputtergases als wesentlicher Einflußfaktor berücksichtigt.

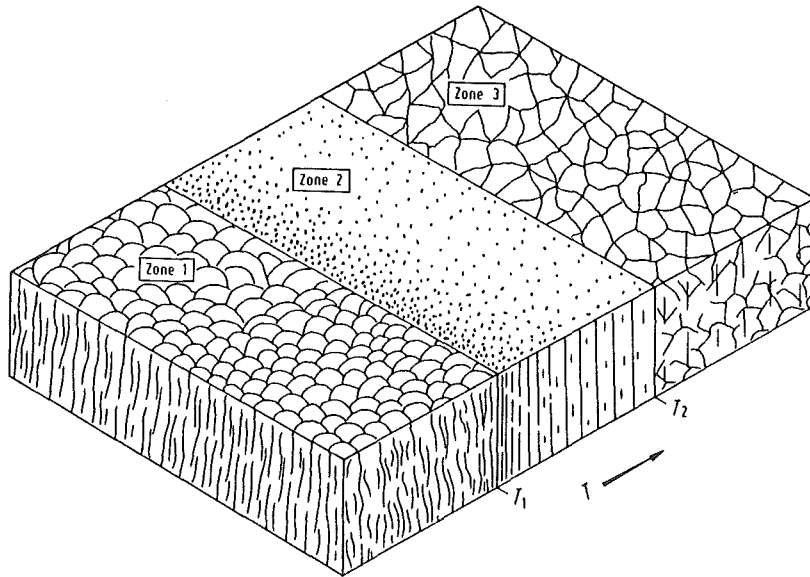
Die Struktur der Zone 1 bildet sich, wenn die Diffusion der Adatome nicht ausreicht, um Abschattungseffekte auszugleichen. Es bilden sich ausgehend von einer relativ geringen Anzahl von Keimen nadelförmige Kristallite, die mit zunehmender Höhe durch Einfangen von Schichtatomen breiter werden. Sie entwickeln sich dadurch zu auf der Spitze stehenden Kegeln, deren Basisflächen gewölbt sind. Die Schicht ist porös mit Hohlräumen zwischen den einzelnen Kristalliten. Diese Struktur wird durch eine große Rauheit des Substrates begünstigt, da so besonders ausgeprägte Abschattungseffekte auftreten können. Durch einen hohen Argondruck wird diese Struktur bis zu höheren Temperaturen stabilisiert: Die abgestäubten Atome verlieren durch Stöße mit Gasteilchen Energie, so daß die Oberflächenbeweglichkeit der kondensierten Teilchen zu gering ist, um Abschattungseffekte durch Diffusion auszugleichen.

Zwischen Zone 1 und Zone 2 liegt nach Thornton [41] eine Übergangszone T. Die Schicht besitzt hier eine dichte, faserartige Struktur mit geringen Kristallitgrößen; ihre Oberfläche ist im Gegensatz zur Zone 1 glatt. Schichten mit Zone T-Struktur bilden sich auf glatten, homogenen Substraten bei Temperaturen, die zum Ausgleich der Abschattungseffekte durch Diffusion ausreichend sind. Mit steigendem Argondruck verschiebt sich auch diese Zone zu höheren Temperaturen.

Im Bereich der Zone 2 ist die Oberflächendiffusion der dominierende Vorgang. Es bilden sich stengelförmige Kristallite, deren Durchmesser mit steigender Substrattemperatur zunimmt. Die Schichten besitzen eine glatte Oberfläche; ihre Porosität nimmt mit steigender Temperatur ab.

Als Zone 3 ist der Temperaturbereich definiert, in dem die Volumendiffusion überwiegt. Es entsteht ein rekristallisiertes, dichtes Gefüge.

a)



	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Metalle $T/T_m$	< 0,3	0,3...0,45	> 0,45
Oxide $T/T_m$	< 0,26	0,26...0,45	> 0,45

b)

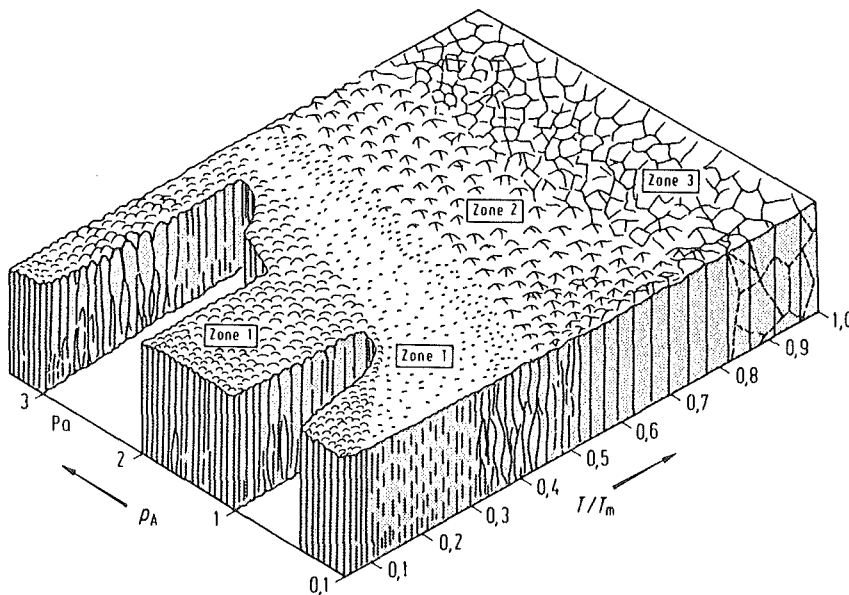


Abb. 11: Strukturzonenmodelle a) nach Movchan und Demchishin  
b) nach Thornton ( aus [40] )

Das Strukturmodell nach Thornton wurde inzwischen durch neuere Untersuchungen modifiziert. Grovenor *et al.* [44] stellten fest, daß Schichten mit einer Struktur der Zone 1 aus feinen Kristalliten bestehen, die in alle Richtungen etwa gleiche Abmessungen haben und nahezu gleich orientiert sind. Wegen der geringeren Auflösung von Licht- und Rasterelektronenmikroskopen wurden diese



texturierten Bündel von Kristalliten bei früheren Untersuchungen als einzelne Körner identifiziert.

Mit diesen Kenntnissen wird auch das Auftreten der Zone T erklärt: Ausgehend von Keimen, die sich auf der Substratoberfläche bilden, wachsen bei ausreichender Beweglichkeit der auftreffenden Atome feine stengelförmige Kristallite. Dieses Phänomen wird als "granulare Epitaxie" bezeichnet, um zu unterstreichen, daß die Orientierung der Kristallitkeime die Orientierung der aufwachsenden Stengelkristallite bestimmt. Mit steigender Beweglichkeit der Oberflächenatome nimmt die Länge dieser Stengel zu, so daß der Übergang von Zone 1 über Zone T zur Zone 2 durch eine kontinuierliche Zunahme der Kristallitlänge gekennzeichnet ist ( siehe Abb. 12 ).

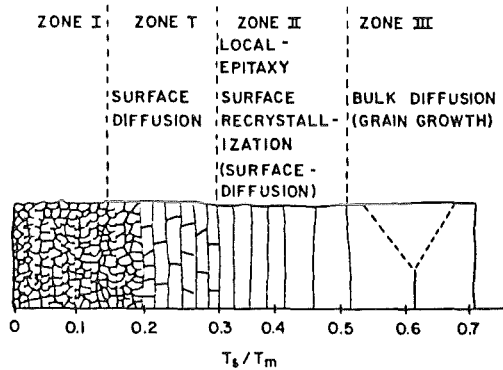


Abb. 12:  
Modifiziertes Strukturzonenmodell  
nach Grovenor et al. [44]

Ein wichtiger Einflußfaktor ist neben Temperatur und Argondruck auch ein eventueller Ionenbeschuß der Schicht. Auf dem Substrat erzeugt ein Ionenbombardement Punktdefekte und erhöht damit die Keimdichte; außerdem wird die Beweglichkeit der Adatome erhöht. Die Grenze zwischen Zone 1 und T im Strukturmodell verschiebt sich daher unter Ionenbeschuß zu tieferen Temperaturen ( siehe Abb. 13 ).

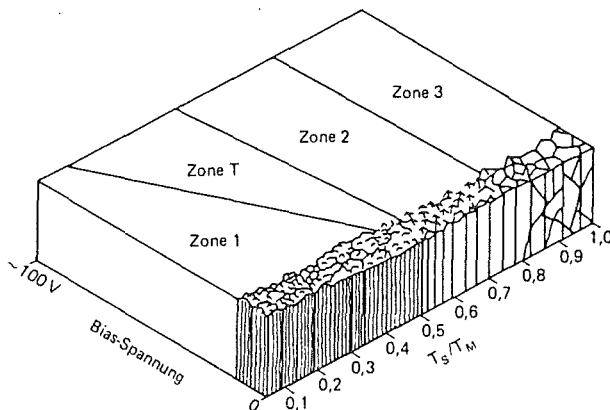


Abb. 13:  
Einfluß der Biasspannung auf  
die Struktur gesputterter  
Schichten ( nach [39] )

Gute mechanische Eigenschaften sind vor allem bei den Schichten zu finden, die in ihrer Struktur der Zone T entsprechen. Nähere Angaben zum Einfluß der Herstellungsparameter auf die Eigenschaften von Schichten aus TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC sind in den folgenden Kapiteln zu finden.

### 2.2.3. Einlagige Schichten

In der Literatur findet man eine große Anzahl von Arbeiten über einlagige Schichten, die mit den verschiedensten PVD- und CVD-Verfahren hergestellt wurden. Daher wurde der folgende Überblick im wesentlichen auf zwei Schwerpunkte beschränkt:

1. Informationen über gesputterte Schichten ( Zusammensetzung, auftretende Phasen, Schichtstruktur und mechanische Eigenschaften )
2. Untersuchungen an PVD- und CVD-Schichten zum Einfluß innerer Grenzflächen ( bei einlagigen Schichten ist dies vor allem die Grenzfläche Schicht-Substrat ) auf Schichtwachstum und mechanische Eigenschaften

Eine Zusammenstellung weiterer Arbeiten an PVD- und CVD-Schichten aus TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC findet man beispielsweise bei Sundgren und Hentzell [45].

#### *Titancarbidsschichten*

Titancarbidsschichten werden bereits seit dem Ende der 60er Jahre als Verschleißschutzschichten für Hartmetallwerkzeuge eingesetzt [46], sind aber auch als Erste-Wand-Materialien für Fusionsreaktoren [47] und für elektronische Bauteile [48] von Interesse.

Zusammensetzung und Struktur reaktiv gesputterter TiC-Schichten hängen in hohem Maße von Prozeßparametern wie Partialdruck des Reaktionsgases [47,49] und Biasspannung [50,51] ab. Über die Zusammensetzung nichtreaktiv gesputterter TiC-Schichten finden sich in der Literatur keine einheitlichen Angaben. Shikama *et al.* [52] erhielten beim Sputtern eines stöchiometrischen TiC-Targets Schichten mit C-Überschuß, während von Mah *et al.* [53] sowie Pan und Greene [54] stöchiometrische Schichten abgeschieden wurden.

Die Vorzugsorientierung der Kristallite in nichtreaktiv gesputterten Schichten hängt vom Abscheidedruck ab. Bei niedrigen Argondrücken weisen die Schichten

eine (200)-Textur auf [55], während bei hohem Argondruck eine (111)-Textur auftritt [54,55]. Von Shikama *et al.* [56] wird zudem eine Abhängigkeit der Vorzugsorientierung von der Stöchiometrie beschrieben: Während Schichten mit C-Überschuß eine (111)-Textur aufweisen, tritt bei Schichten mit Ti-Überschuß eine (200)-Textur auf. Ein Einfluß der Textur auf die mechanischen Eigenschaften wurde auch von Peyre *et al.* [57] beobachtet, die feststellten, daß Schichten mit (200)-Textur eine geringere Duktilität besitzen als Schichten mit (111)-Textur.

Die Korngrößen von Schichten, die auf unbeheizte Substrate gesputtert wurden, liegen bei weniger als 100 nm [48,50,58]. Zu einer Verringerung der Korngröße führt neben einer Erhöhung der Biasspannung [50,51] auch eine Erhöhung des Kohlenstoffanteils in den Schichten [58]. Der Einfluß der Mikrostruktur auf die Eigenschaften von TiC-Schichten beschreiben Sundgren *et al.* [59].

Die Härte von PVD-TiC-Schichten wird in besonderem Maß durch ihre Zusammensetzung beeinflusst [59]. Nach Sundgren *et al.* [60] ist die Härte unterstöchiometrischer Schichten sehr gering, während stöchiometrische Schichten mit 2800 HV etwa die Härte von kompaktem Titancarbid haben. Überstöchiometrische Schichten erreichen sogar Werte von 4000-5000 HV. Der überschüssige Kohlenstoff ist nach Shikama *et al.* [52,56] interstitiell gelöst, d. h. es existiert keine zweite Phase ( z. B. Graphit ).

Nach Eizenberg und Murarka [58] sind die Spannungen in reaktiv gesputterten TiC-Schichten von der Zusammensetzung der Schichten abhängig: bei stöchiometrischer Zusammensetzung finden sich die größten Druckeigenspannungen. In nichtreaktiv gesputterten TiC-Schichten hängen die Druckeigenspannungen von der Argonkonzentration in den Schichten ab, die mit abnehmendem Druck zunimmt [54]. Die höchsten inkrementalen Druckeigenspannungen werden jeweils an der Grenzfläche Schicht-Substrat gemessen.

Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich direkt mit dem Einfluß der Grenzfläche Substrat-Schicht auf die Eigenschaften gesputterter TiC-Schichten. Im Vordergrund stehen dabei Versuche, die Schichthaftung durch gezielte Veränderungen der Substratoberfläche oder des Übergangs Substrat-Schicht zu verbessern.

Greene und Zilko [61] untersuchten den Übergangsbereich zwischen TiC-Schichten und Stahl-Substraten in Abhängigkeit von Biasspannung, Substrattemperatur und Sputtergaszusammensetzung. Alle Schichten zeigten eine starke Durchmischung zwischen Schicht und Substrat. In dieser Durchmischungszone wurden große Mengen an Sauerstoff, jedoch extrem wenig Kohlenstoff gefunden. Offensichtlich bildet sich ein kontinuierlicher Übergangsbereich aus verschiedenen, ineinander löslichen Oxiden (  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeTiO}_3$  ), der eine gute Haftung der

TiC-Schichten bewirkt.

Eine spätere Arbeit von Pan und Greene [62] beschäftigt sich ebenfalls mit diesem Problem. Bei konstanter Biasspannung wurde der O<sub>2</sub>-Anteil im Sputtergas variiert. Bei einem O<sub>2</sub>-Anteil von weniger als 10 mol% bilden sich einphasige TiC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>-Verbindungen, ab 10 mol% O<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> und FeTiO<sub>3</sub>. Die beste Haftung der Schichten wird mit möglichst dünnen TiC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>-Zwischenlagen erreicht.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen: Mukherjee et al. [63] fanden eine Steigerung der Schichthaftung mit abnehmendem Argon-Sputterdruck, die sie auf eine stärkere Durchmischung an der Grenzfläche Substrat-Schicht zurückführen.

Odrey et al. [64] untersuchten die Haftung von TiC-Schichten auf Hartmetall in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Substrates und des Übergangs Substrat-Schicht. Eine Verarmung der Substratoberfläche an Kobalt, die durch Sputterätzen vor der Beschichtung erreicht wurde, wirkt sich positiv auf Haftung und Verschleißverhalten bei Drehtests aus.

An Schichten, die durch DIM ( Dynamic Ion Beam Mixing ) hergestellt wurden, bildet sich im Gegensatz zu aufgedampften Schichten an der Grenzfläche Schicht-Substrat eine Durchmischungszone, die die Haftung der Schichten deutlich verbessert [65].

Eine größere Anzahl von Arbeiten beschäftigt sich detailliert mit der Grenzfläche Substrat-Schicht in CVD-TiC-Schichten.

Allgemein wird in CVD-TiC-Schichten eine Änderung von Kornform und -größe mit der Schichtdicke gefunden. Bis zu einer Dicke von 1,5-2 µm sind die Schichten feinkörnig mit einer Korngröße von weniger als 100 nm [66], während in größerem Abstand zum Substrat die Korngröße zunimmt und sich je nach verwendetem Reaktionsgas ( CH<sub>4</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ) runde oder säulenförmige Körner bilden [67,68]. Die unterschiedliche Schichtmorphologie in verschiedenen Abständen vom Substrat wird damit erklärt, daß die Wachstumskinetik der Schicht nahe am Substrat durch die Diffusion von Kohlenstoff aus dem Substrat bestimmt wird. Ab einer gewissen Schichtdicke wird die Kohlenstoffdiffusion aus dem Substrat so behindert, daß nur noch die Kohlenstoffaktivität des Gases entscheidend ist [68].

Die Verarmung des Substrates an Kohlenstoff infolge der C-Diffusion in die Schicht führt häufig zur Bildung einer spröden Zwischenschicht ( η-Phase bei WC-Co-Substraten ) an der Grenzfläche Substrat-Schicht, die sich besonders auf die Schichthaftung negativ auswirken kann. Durch eine geeignete Wahl der Prozeßparameter ist es jedoch möglich, die Bildung einer solchen Schicht zu unterdrücken [45].

Bei WC-Co-Substraten ist ein deutlicher Einfluß der Gefügebestandteile auf die Größe der aufwachsenden TiC-Körner festzustellen. Auf der Co-Bindephase erfolgt die Keimbildung leichter, da sie hohe Konzentrationen an Kohlenstoff enthält, der schnell zur Substratoberfläche diffundieren kann. Daher finden sich auf Kobalt viele kleine Körner [69].

Auf WC-Körnern ist strenggenommen kein epitaktisches Aufwachsen der TiC-Schichten festzustellen. Die Schichten bestehen an diesen Stellen aus vielen einzelnen Körnern, deren Orientierung durch die des WC-Korns stark beeinflusst wird [69]. Echigoya *et al.* [70], Chatfield [71] und Vuorinen [72] geben die auftretenden Orientierungsbeziehungen und die entsprechenden Fehlpassungen der Gitter an.

### *Titanboridschichten*

Wegen Eigenschaften wie hoher Härte, hohem Schmelzpunkt, guter thermischer Leitfähigkeit, hoher chemischer Stabilität und hohem Korrosionswiderstand ist  $TiB_2$  auch als Schichtmaterial interessant. Denkbare Anwendungen sind neben der Werkzeugbeschichtung [55,73] der Einsatz als Erste-Wand-Material in Fusionsreaktoren [74] und als Diffusionsbarriere in integrierten Schaltungen [75,76].

Die Herstellung kann mit PVD- und CVD-Verfahren erfolgen. Soll eine breite Variation der Stöchiometrie möglich sein, bietet sich besonders die Herstellung durch CVD-Prozesse an, die jedoch wegen der vergleichsweise hohen Temperaturen nicht für jedes beliebige Substratmaterial geeignet sind. Eine ähnlich große Variationsbreite in der Zusammensetzung läßt sich aber auch durch reaktives Sputtern bei entsprechend niedrigeren Temperaturen erreichen. In diesem Fall wird dem Sputtergas Diboran als Borquelle zugegeben und ein Target aus reinem Bor verwendet [76-78]. Eine weitere Möglichkeit ist das Co-Sputtern von Bor und Titan, wie es z.B. von Shikama *et al.* [79,80] beschrieben wurde. Das gebräuchlichste PVD-Verfahren zur Herstellung von Titanboridschichten ist jedoch das nichtreaktive Magnetronsputtern [55,73,74,81,82].

Nichtreaktiv gesputterte Titanboridschichten weisen i. a. einen deutlichen Bor-Überschuß auf, der mit steigender Biasspannung zunimmt [73,81]. Shappirio und Finnegan [75] fanden zudem eine Abhängigkeit des Bor-Gehalts in den Schichten vom Substratmaterial. Trotz überstöchiometrischer Zusammensetzung bestehen die Schichten offensichtlich aus hexagonalem  $TiB_2$ ; freies Bor und andere Phasen konnten röntgenographisch nicht nachgewiesen werden [73]. Überschüssiges Bor kann prinzipiell auf zwei Arten in den Schichten vorliegen:

Zum einen könnten zusätzliche Bor-Atome in das  $\text{TiB}_2$ -Gitter eingebaut werden; eine andere Möglichkeit wäre die Bildung von amorphem Bor, beispielsweise an den Korngrenzen [73,76].

Die Struktur der  $\text{TiB}_2$ -Schichten zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von den Sputterparametern. Nach Lohmann *et al.* [81] erhält man bei niedrigen Biasspannungen dichte, stengelartige Strukturen, während bei höheren Biasspannungen faserartige Strukturen auftreten. Eine ähnliche Änderung der Schichtstruktur findet Schulz [55] bei einer Verringerung des Argondrucks.

Gesputterte  $\text{TiB}_2$ -Schichten weisen im allgemeinen eine deutliche (001)-Textur auf [55,73,79,80], jedoch treten abhängig von den Abscheideparametern auch andere Vorzugsorientierungen auf [75,81]. Die angegebenen Korngrößen liegen zwischen 1 und 100 nm [74,75,83].

Hinsichtlich der Härtewerte finden sich unterschiedliche Angaben: Während Shikama *et al.* [79] für stöchiometrische  $\text{TiB}_2$ -Schichten eine Härte von maximal 3000 HV 0,25 angeben, wurden von Mitterer *et al.* [73] 5200 HV 0,25 bzw. 4000 HV 0,5 gemessen. Die Werte von Schulz [55] liegen je nach Argondruck und Leistung zwischen 1000 und 3400 HV 0,5.

Schichten, die durch Verdampfen von  $\text{TiB}_2$  hergestellt wurden, erreichten Härten zwischen 2500 bis 3000 HV 0,5 [84]. Dabei zeigten sich aufgrund der starken Vorzugsorientierung in den Schichten deutliche Unterschiede zwischen Messungen, die in Ebenen senkrecht bzw. parallel zur Substratoberfläche durchgeführt wurden.

Die Eigenspannungen gesputterter  $\text{TiB}_2$ -Schichten sind abhängig von Argondruck [55] und Biasspannung [81]. Überwiegend wurden Druckspannungen gemessen [55,73,81], die Werte bis 4 GPa erreichten; bei hohen Drücken und niedriger Leistung treten jedoch auch Zugspannungen auf [55]. Von Yoshizawa *et al.* [74] wurden bei niedrigen Substrattemperaturen ( 200 °C ) unabhängig vom verwendeten Substrat ebenfalls Zugeigenspannungen festgestellt.

Hinweise auf einen Einfluß des Substrates auf die Schichtstruktur fanden sich bei  $\text{TiB}_2$ -Schichten im Gegensatz zu  $\text{TiC}$  nicht. Nach Riviere [85] kann jedoch die Haftung aufgedampfter  $\text{TiB}_2$ -Schichten verbessert werden, indem durch zusätzlichen Ionenbeschuß eine Durchmischungszone an der Grenzfläche Substrat-Schicht erzeugt wird.

### *Borcarbidschichten*

In der Literatur findet man vorwiegend Arbeiten, die sich mit der CVD-Abschei-

dung von Borcarbidschichten und den dabei entstehenden Phasen beschäftigen. Ausgehend von den Eigenschaften des reinen Borcarbids wird vor allem die Eignung als Verschleißschicht bei abrasiver und erosiver Beanspruchung untersucht [86].

Arbeiten über gesputterte Borcarbidschichten finden sich in der Literatur kaum. Zwei Patente beziehen sich jedoch auf die Beschichtung von Werkzeugen zur Metallbearbeitung mit  $B_xC_{1-x}$ -Schichten ( $x = 0,60 - 0,90$ ) [87,88]. Durch DC-Magnetronspultern wurden von einem  $B_4C$ -Target Schichten mit einer Dicke zwischen 0,08 und 5  $\mu m$  abgeschieden. Die Standzeit von Bohrern soll durch diese Beschichtung um den Faktor 12 höher liegen als bei unbeschichteten Bohrern.

Ein neuerer Versuch, Borcarbidschichten mit PVD-Verfahren herzustellen, stammt von Shinno *et al.* [89], die durch Lichtbogen-Verdampfung einer Mischung aus Bor und Kohlenstoff in Ar bzw.  $H_2$  Schichten herstellten. Bei Substrattemperaturen zwischen 500 und 800  $^{\circ}C$  wurden unter Argon nur pulverige oder sehr dünne Schichten abgeschieden, während sich unter  $H_2$  dicke, glatte Schichten bildeten. Die Struktur der B-C-Schichten ist wie die von Graphit, jedoch mit einer großen Anzahl von Defekten. Borcarbidepeaks wurden bei röntgenographischen Untersuchungen erst ab einem C-Gehalt von mehr als 18 % festgestellt.

Üblicherweise werden Borcarbidschichten durch CVD-Verfahren aus  $BX_3-CH_4-H_2$ -Mischungen ( $X = Cl, Br$ ) hergestellt [86,90-94]. Wegen der hohen Temperaturen zwischen 1200 und 2000 K sind nur wenige Substrate brauchbar, z.B. Molybdän [90] und Graphit [93]. Auch WC-Co-Substrate werden verwendet, jedoch nur mit einer Diffusionssperre aus Titancarbid [86,94] die eine Diffusion von Bor aus der Schicht ins Substrat verhindern soll.

Die thermodynamisch stabilste Verbindung im System B-C ist rhomboedrisches  $B_{13}C_2$  mit stöchiometrischer Zusammensetzung. Diese Phase läßt sich in einem weiten Homogenitätsbereich von ca. 7 bis 21 Atom% abscheiden [90,91]. Neben  $B_{13}C_2$  wurde ein kohlenstoffreicheres rhomboedrisches Borcarbide gefunden, das von Amberger [95] als  $B_{13}C_3$  identifiziert wurde. Nach Jansson *et al.* [91] sind jedoch zwischen diesen beiden Phasen keine strukturellen Unterschiede erkennbar. Eine Unterscheidung scheint anhand der Breite der Röntgenreflexe möglich zu sein, die bei  $B_{13}C_3$  wesentlich größer ist. Nach Olsson *et al.* [96] unterscheiden sich die beiden Phasen auch hinsichtlich ihrer Morphologie.

Mit CVD wurden auch mehrere Borcarbidephasen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt abgeschieden.  $B_{51}C$ ,  $B_{50}C$ ,  $B_{50}C_2$  und  $B_{49}C_3$  haben tetragonale Struktur [17], daneben existiert auch ein orthorhombisches Borcarbide  $B_8C$  [17,91].

Entscheidenden Einfluß auf die Bildung der einzelnen Phasen haben Temperatur

und Verhältnis der Reaktionsgase zueinander. CVD-Phasendiagramme für das System B-C finden sich z.B. bei Jansson und Carlsson [90] und Vandenbulcke und Vuillard [93]. Danach bilden sich kristalline Phasen bevorzugt bei höheren Temperaturen, amorphe Phasen dagegen bei sehr hohem oder sehr niedrigem C-Gehalt in den Schichten und bei niedrigen Temperaturen ( unter 1400 K ). Nach Jansson und Carlsson [90] kann der Übergang kristallin-amorph jedoch als kontinuierliche Abnahme der Korngröße betrachtet werden, so daß eine Grenzlinie zwischen dem rhomboedrischen und dem amorphen Borcarbid nicht angegeben werden kann.

Niihara *et al.* [97] untersuchten Härte und Reißfähigkeit von Borcarbidschichten in Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Maximale Werte werden in beiden Fällen bei der stöchiometrischen Zusammensetzung  $B_4C$  erreicht. Die Abnahme von Härte und Reißfähigkeit wird bei kohlenstoffreichen Schichten mit freiem Kohlenstoff an den Korngrenzen erklärt, bei borreichen Schichten mit abnehmenden Bindungskräften.

Die mechanischen Eigenschaften von Borcarbidschichten wurden auch von Olsson *et al.* [86], von Cholet *et al.* [92] und von Rey *et al.* [94] untersucht. Danach liegt die Härte von kristallinen Schichten bei 4000-4500 HV, von amorphen Schichten bei 1000-5000 HV. Die Haftfestigkeit kristalliner Schichten auf TiC ist sehr gut, vermutlich wegen einer Reaktion an der Grenzfläche, bei der  $TiB_2$  entsteht; amorphe Schichten haften dagegen sehr schlecht. Als Werkzeugbeschichtung ist kristallines Borcarbid trotz guter Haftung und hoher Härte offenbar ungeeignet [86].

### *Siliziumcarbidschichten*

SiC zeichnet sich durch hohe Härte, gute Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen, gute chemische Beständigkeit und elektrische Leitfähigkeit aus. Entsprechend vielfältig sind die Einsatzmöglichkeiten, z.B. als Schleifmaterial, als feuerfester Werkstoff im Ofenbau oder in Form von oxidationsbeständigen Heizelementen.

SiC-Schichten sind vor allem als Halbleitermaterial für elektronische Bauteile interessant. Realisiert wurden bisher neben SiC-Hochleistungs-Dioden auch Metall- und Metalloxid-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren mit guten Hochtemperatureigenschaften [98]. In Hinblick auf andere Einsatzbereiche, wie z.B. als Erste-Wand-Material in Fusionsreaktoren [99] und als Schutzschichten gegen Verschleiß [100,101], Oxidation [102] und Korrosion [103], werden SiC-



Schichten ebenfalls untersucht.

Bei Substrattemperaturen unterhalb von 600-700 °C werden gesputterte SiC-Schichten amorph abgeschieden [104,105]. Diese Schichten bestehen nach Kaloyeros *et al.* [106] nicht aus einer Mischung statistisch verteilter C- und Si-Atome, sondern weisen eine Nahordnung auf. Wie kristallines SiC sind sie aus Tetraedern aufgebaut, in denen jeweils ein C-Atom von vier Si-Atomen umgeben ist und umgekehrt.

Amorphe SiC-Schichten können durch eine nachträgliche Wärmebehandlung in kristallines  $\beta$ -SiC umgewandelt werden. Die erforderliche Temperatur hängt nach Yoshii *et al.* [107] von der Zusammensetzung der Schichten ab: Mit zunehmender Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung sinkt die Kristallisationstemperatur von 1100 °C auf etwa 800 °C ab.

Zur Herstellung kristalliner  $\beta$ -SiC-Schichten werden überwiegend CVD-Verfahren eingesetzt, jedoch lassen sich auch durch Sputtern bei ausreichend hohen Substrattemperaturen kristalline Schichten abscheiden. Nach Wasa *et al.* [104] ist eine minimale Temperatur von 700 °C für die Bildung von  $\alpha$ -SiC erforderlich, während Hirohata *et al.* [99] abhängig vom Substrat Temperaturen zwischen 300 und 800 °C angeben. Unabhängig davon, ob das Target aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -SiC besteht, bildet sich unter den angegebenen Bedingungen  $\alpha$ -SiC [104].

Einkristalline SiC-Schichten, z.B. für Halbleiterbauelemente, können durch epitaktisches Aufwachsen auf Si und SiC-Substrate hergestellt werden. Dazu sind beim Sputtern Substrattemperaturen zwischen 1000 und 1200 °C erforderlich [108,109].

Einen wesentlichen Einfluß auf die Qualität einkristalliner Schichten hat offensichtlich das Substratmaterial. Die geringste Fehlpassung zwischen Schicht und Substrat ist bei  $\beta$ -SiC-Schichten auf  $\alpha$ -SiC-Substraten zu erwarten [110]. Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenmikroskopie zeigen eine kohärente Grenzfläche zwischen einer CVD- $\beta$ -SiC-Schicht und einem einkristallinen  $\alpha$ -SiC-Substrat [111]. Die Auswirkungen der Fehlpassung zwischen  $\beta$ -SiC-Schichten und Si-Substraten wurden von Nishino *et al.* [112] durch eine polykristalline Zwischenschicht aus  $\beta$ -SiC minimiert, auf der einkristalline Schichten aufwachsen.

Da die Mehrzahl der Arbeiten über SiC-Schichten mit Blick auf elektronische oder optische Anwendungen durchgeführt wurde, finden sich in der Literatur nur vereinzelt Angaben über mechanische Eigenschaften von SiC-Schichten. Nach Brüttsch [100] hängt die Härte von CVD-Siliziumcarbid ( $\beta$ -SiC) vom Kohlenstoffgehalt der Schicht und der Abscheidetemperatur ab. Die maximale

Härte von 6000 HV 0,5 erreichten stöchiometrische Schichten, die bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C abgeschieden wurden.

Stiglich und Bhat [101] geben Werte zwischen 2500 und 4800 HV für  $\beta$ -SiC-Schichten an, die mit dem CNTD-Prozeß ( Controlled Nucleation Thermochemical Deposition ) hergestellt wurden. Aufgrund ihrer geringen Korngröße von ca. 100 nm zeigen diese Schichten erheblich höhere Biegebruchfestigkeiten und höheren Widerstand gegen erosive Beanspruchung als heißgepreßtes oder gesintertes SiC.

Die Härte gesputterter Schichten liegt nach Wasa *et al.* [104] bei etwa 4000 HV 0,25, unabhängig davon, ob sie amorph oder kristallin sind. Dagegen geben Yoshihara *et al.* [103] für amorphe SiC-Schichten eine maximale Härte von ca. 1600 HV 0,25 an.

#### 2.2.4. Mehrlagige Schichten

Die Arbeiten über mehrlagige Schichten lassen sich anhand ihrer Einsatzbereiche im wesentlichen in drei Gruppen unterteilen:

1. Untersuchungen an Materialien, die für die Mikroelektronik von Interesse sind
2. Untersuchungen an Schichten für die Röntgenoptik
3. Untersuchungen an verschleißmindernden Schutzschichten

Entsprechend stehen bei den einzelnen Arbeiten unterschiedliche Aspekte im Vordergrund, die im folgenden an einigen Beispielen dargestellt werden.

##### *Schichten für die Mikroelektronik und Röntgenoptik*

In mehrlagigen Strukturen für die Mikroelektronik steht vor allem die Frage der thermischen Stabilität im Vordergrund. Wegen der geringen Dicke der einzelnen Lagen hat Diffusion an den Grenzflächen sehr schnell negative Auswirkungen auf die Funktionsfähigkeit von Bauteilen. Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich daher mit Diffusionsuntersuchungen an unterschiedlichen Materialien, z.B. Al-SiC [113] und Ti-Ni-Si [114]. Zusätzlich werden Stoffe für Diffusionssperrschichten gesucht. Nach Untersuchungen von Larsson *et al.* [115] und Blom *et al.* [76] scheint  $TiB_2$  hierfür besonders geeignet zu sein, da es neben einer geringen Reaktionsneigung mit Si und Al einen geringen elektrischen Widerstand besitzt und sich im thermischen Ausdehnungskoeffizienten nur wenig von Silizium unterscheidet.

Bei Bauteilen für die Röntgenoptik kann mit solchen Diffusionsbarrieren nicht gearbeitet werden. Spiegel für harte und weiche Röntgenstrahlung bestehen aus Mehrlagenschichten, in denen jeweils ein Material mit hoher und eines mit niedriger Ordnungszahl kombiniert wird. Geringe Rauigkeit an der Grenzfläche und exakte Abmessungen der einzelnen Lagen sind extrem wichtig für die Funktion dieser Bauteile. Daher werden neben den Eigenschaften vor allem Struktur und Aufbau dieser Schichten sowie evtl. auftretende Diffusion an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen ermittelt. Untersucht wurden beispielsweise W-C [116,117] und W-Si [117]. Diese Schichten werden bei ausreichend geringer Dicke der Einzellagen amorph abgeschieden. Nachteilig ist ihre relativ geringe thermische Stabilität: bei Temperaturen um 500 °C können einerseits die Einzellagen auskristallisieren, andererseits Reaktionen an den Grenzflächen auftreten. Besser geeignet sind nach Jankowski *et al.* [118,119] W-B<sub>4</sub>C-Mehrlagenschichten, die im gleichen Temperaturbereich keine strukturellen Veränderungen zeigen.

#### *Verschleißmindernde Schutzschichten*

An Verschleißschutzschichten werden im allgemeinen Anforderungen gestellt, die mit einem einzigen Material kaum realisierbar sind. Neben hoher Härte und Zähigkeit muß die Schicht eine gute Haftung auf dem Substrat und eine geringe Tendenz zu Wechselwirkungen an der Schichtoberfläche aufweisen. Daher werden mehrlagige Hartstoffschichten hergestellt, deren einzelne Lagen jeweils unterschiedliche Aufgaben erfüllen. Beispiele dafür sind TiC-Ti(C,N)-TiN-, TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN- [120,121] und Ti(N,C)-SiC-Schichten [122].

Nach dem gleichen Prinzip sind reibungsmindernde Schichten aufgebaut, die aus einer harten Unterlage ( TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C oder BN ) und einem Überzug aus Festschmierstoff ( MoS<sub>2</sub> ) bestehen [123].

Ein weiterer Aspekt ist das Einbringen einer zweiten Phase in das Schichtmaterial zur Erhöhung der Zähigkeit. Moustakas *et al.* [124] stellten WC-Co-Mehrlagenschichten her, um - wie in Hartmetallen - die hohe Härte von WC mit der Zähigkeit von Kobalt zu kombinieren.

Analog zu bindemetallfreien Hartstoffen können auch in Hartstoffschichten Eigenschaften wie Härte und Zähigkeit durch eine hohe Zahl an Phasengrenzen verbessert werden. Eine Variation der Anzahl von Einzellagen bei konstanter Gesamtschichtdicke bewirkt eine deutliche Änderung der Schichteigenschaften wie Härte [125], Zähigkeit [55] und Elastizitätsmodul [126].

Movchan *et al.* [127] untersuchten mehrlagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten, die durch

Elektronenstrahlverdampfen hergestellt wurden und anschließend von den Substraten abgelöst wurden. Die Titancarbidlagen bestehen aus  $\text{TiC}_{0,8}$  mit (111)-Textur, die Boridlagen aus  $\text{TiB}_2$  und  $\text{TiB}$  mit (001)- und (020)-Textur. Die Härte der Schichten hängt von der Dicke der einzelnen Lagen ab; der maximale Wert von 31 GPa wird bei einer Einzellagendicke von 1,5  $\mu\text{m}$  erreicht. Dagegen nimmt die Biegefestigkeit mit steigender Einzellagendicke zu.

Schulz [55] stellte durch Magnetronspütern mehrlagige Schichten aus  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  und  $\text{TiB}_2$  her, bei denen der Anteil des Grenzflächenvolumens am Gesamtvolumen der Schicht durch Änderung der Anzahl von Einzellagen ( bei konstanter Schichtdicke ) variiert wurde. Der Aufbau der Schichten wurde mit Augerelektronen-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Röntgendiffraktogramme mehrlagiger Schichten zeigen mit zunehmender Anzahl von Einzellagen eine Änderung der Textur gegenüber einlagigen  $\text{TiC}$ -,  $\text{TiB}_2$ - und  $\text{TiN}$ -Schichten. Mit AES wurden - abhängig vom Material - an den Grenzflächen Durchmischungszonen zwischen 1 und 4 nm festgestellt [128].

Wird  $\text{TiC}$  oder  $\text{TiN}$  auf  $\text{TiB}_2$  gesputtert, bildet sich nach Holleck und Schulz [5] eine  $\text{Ti(B,C)}$ - bzw.  $\text{Ti(B,N)}$ -Mischphase, in der die Titan-Atome die gleiche Position einnehmen wie in der (001)-Ebene von hexagonalem  $\text{TiB}_2$ . Auf dieser Durchmischungszone wächst  $\text{TiC}$  epitaktisch auf, d.h. mit (111)-Vorzugsorientierung. Ab einer Dicke von 20 nm weisen die  $\text{TiC}$ -Lagen wieder eine (200)-Vorzugsorientierung auf. Die Orientierung der  $\text{TiN}$ -Lagen wird dagegen nur in sehr geringem Maß von der  $\text{Ti-B-N}$ -Mischphase beeinflusst.

Wird  $\text{TiB}_2$  auf  $\text{TiC}$  oder  $\text{TiN}$  gesputtert, bildet sich dagegen an der Grenzfläche eine  $\text{Ti(C,B)}$ - bzw.  $\text{Ti(N,B)}$ -Phase mit stark gestörtem Gitter, auf dem  $\text{TiB}_2$  bis zu einer Dicke von 5 bzw. 10 nm amorph aufwächst. Wird  $\text{TiC}$  auf  $\text{TiN}$  oder  $\text{TiN}$  auf  $\text{TiC}$  abgeschieden, bildet sich eine kubische  $\text{Ti(C,N)}$ -Mischphase mit einer Dicke von 3-4 nm.

Die Zähigkeit dieser mehrlagigen Schichten wird in hohem Maß von der Anzahl der Phasenübergänge beeinflusst; optimal sind Schichten mit 100 Einzellagen bei einer Gesamtschichtdicke von 5  $\mu\text{m}$ .

Werden  $\text{TiC-TiB}_2$ -Schichten mit zusätzlichem Ionenbeschuß ( Biasspannung 40 V ) hergestellt, liegt die optimale Anzahl von Einzellagen bei 500. Nach Holleck *et al.* [6] ist dies auf Unterschiede im Aufbau der Schichten zurückzuführen. Bei Schichten, die ohne Biasspannung abgeschieden wurden, ist in den  $\text{TiC}$ -Lagen eine Texturänderung von (111) in (200) festzustellen, die als innere Grenzfläche zu betrachten ist und bei Schichten mit zusätzlichem Ionenbeschuß fehlt. Daher ist eine höhere Zahl von Phasenübergängen notwendig, um den gleichen Anteil innerer Grenzflächen am Gesamtvolumen der Schicht zu erhalten.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden im Rahmen

dieser Arbeiten nicht durchgeführt, wären jedoch sinnvoll, um detailliertere Informationen zu erhalten. Insofern ist die vorliegende Arbeit auch als Fortsetzung der zitierten Untersuchungen zu verstehen.

### 2.2.5. Einlagig mehrphasige Schichten

Schichten, die aus mehreren Komponenten bestehen, wurden bisher überwiegend in Form von einphasigen Mischcarbiden ( z.B. (Ti,V)C, (Ti,W)C ) oder -nitriden ( z.B. (Ti,Hf)N, (Ti,Nb)N ) oder als Carbonitridschichten ( Ti(C,N) ) hergestellt [129]. Die dabei verwendeten Hartstoffe sind nach den Phasendiagrammen vollständig ineinander löslich oder entmischen sich erst bei niedrigen Temperaturen. Es wird aber auch versucht, Materialien, die nicht ineinander löslich sind, als einphasige Schichten abzuscheiden. Ein aktuelles Beispiel dafür ist (Ti,Al)N. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung oder ausreichend hohe Substrattemperaturen beim Abscheiden können jedoch auch zweiphasig kristalline Schichten hergestellt werden. Bei entsprechender Wahl der Parameter kann dabei die Korngröße, d.h. die Anzahl innerer Grenzflächen, variiert werden und so eine Optimierung der Schichteigenschaften erreicht werden.

Im Folgenden werden nur Arbeiten berücksichtigt, die sich mit den Systemen Ti-B-C ( bzw. TiC/TiB<sub>2</sub> oder TiB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C ), Si-B-C ( bzw. SiC/B<sub>4</sub>C ) und Si-Ti-B-C (bzw. SiC/TiB<sub>2</sub> ) befassen. Einlagig mehrphasige TiC/SiC-Schichten werden im Rahmen einer anderen Arbeit untersucht [130]. Eine Übersicht über Arbeiten an verwandten Systemen, wie z.B. Ti-B-N, ist bei Lahres [131] zu finden.

Aivazov und Stenashkina [132] versuchten, durch CVD einphasige Ti-B-C-Schichten abzuscheiden. Bis zu einer Zusammensetzung von TiC<sub>0,81</sub>B<sub>0,17</sub> sind die Schichten einphasig, während sich bei höherem Bor-Gehalt zweiphasige Schichten bilden ( TiB<sub>2</sub> + C oder TiB<sub>2</sub> + TiC ). Im Gegensatz dazu zeigt das Phasendiagramm TiC-TiB<sub>2</sub> ( siehe Abb. 6 ) wesentlich geringere Löslichkeiten von TiB<sub>2</sub> in TiC.

Von Bunshah *et al.* [84] wurden TiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten durch Elektronenstrahlverdampfen bei Temperaturen zwischen 700 und 1350 °C hergestellt. Die Röntgendiffraktogramme der einzelnen Schichten zeigen keine scharf ausgeprägten Reflexe; trotzdem sind die auftretenden Phasen identifizierbar. Der Hauptbestandteil der Schichten ist TiC, jedoch bilden sich abhängig von der Temperatur unterschiedliche Ti-B-Phasen: bei 740 °C Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, bei 1040 °C TiB<sub>2</sub> und TiB, bei

1350 °C  $TiB_2$  und  $Ti_2B_5$ . Die Schichthärte liegt bei 3100-3300 HV 0,5, gemessen in einer Ebene senkrecht zum Substrat. Die auf der Schichtoberfläche gemessene Härte ist etwas niedriger.

Mitterer *et al.* [73] untersuchten reaktiv gesputterte  $TiC/TiB_2$ -Schichten ( Target:  $TiB_2$ , Reaktionsgas: Propan ). Bei niedrigem Propan-Durchfluß bildet sich eine hexagonale Ti-B-C-Phase mit einem C/Ti-Verhältnis von weniger als 0,5. Schichten mit höherem C-Gehalt ( höherer Propan-Durchfluß ) bestehen aus der hexagonalen Ti-B-C-Phase und einer kfz Ti-B-C-Phase, die sich von TiC ableiten läßt. Außerdem dürfte bei hohem C-Anteil in den Schichten auch freier Kohlenstoff vorhanden sein, der jedoch röntgenographisch nicht nachgewiesen wurde. Die Härte der Schichten nimmt von ca. 4000 HV 0,5 bei niedrigem Propan-Durchfluß auf weniger als 2000 HV 0,5 bei hohem Propan-Durchfluß ab. Ursache dürfte der freie Kohlenstoff in den Schichten sein.

Lahres [4] untersuchte  $TiC/TiB_2$ -Schichten, die unter Verwendung eines zweiphasigen  $TiC/TiB_2$ -Targets durch nichtreaktives Magnetronspütern hergestellt wurden. Während die Schichten direkt nach dem Abscheiden röntgenamorph sind, führt eine nachträgliche Wärmebehandlung bei Wahl geeigneter Parameter zur Bildung von TiC- und  $TiB_2$ -Kristalliten mit einer Größe von ca. 100 nm. Dadurch wird gegenüber ungeglühten Schichten eine deutliche Verbesserung der Schichteigenschaften erreicht.

$TiB_2/B_4C$ -Schichten bzw. Ti-B-C-Schichten mit hohem Boranteil wurden bisher nicht systematisch untersucht.

(Si,B)C-Schichten wurden von Wasa *et al.* [104] durch HF-Sputtern eines zweiphasigen  $B_4C/SiC$ -Targets bei Substrattemperaturen zwischen 300 und 900 °C hergestellt. Diese Schichten zeigen eine deutlich bessere Haftung auf Glas-, Saphir- und Silizium-Substraten als reines  $B_4C$ . Ihre Härte wird mit 4500 HV angegeben.

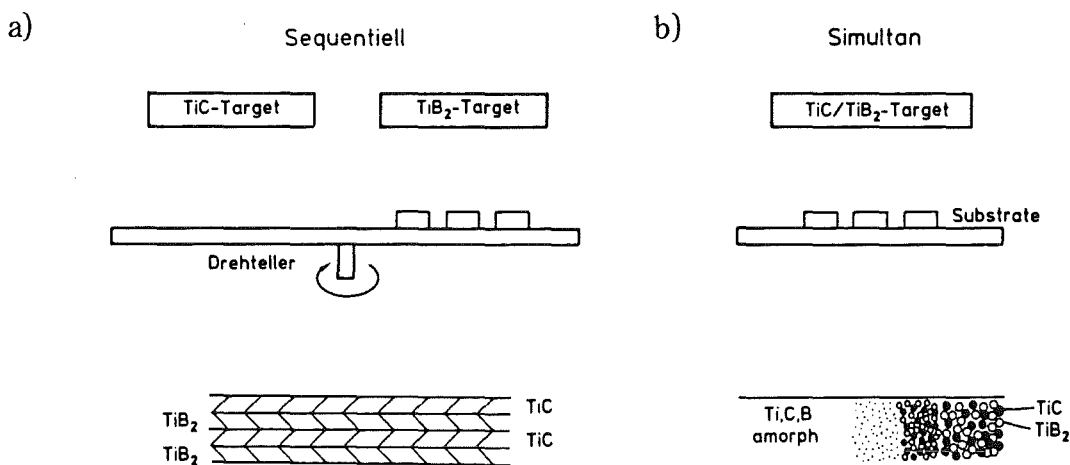
Hinweise auf Untersuchungen an Ti-Si-B-C- bzw.  $SiC/TiB_2$ -Schichten konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

### 3. EXPERIMENTELLES

#### 3.1. Schichtherstellung

Schichten mit einer hohen Zahl innerer Grenzflächen wurden in Form von mehrlagigen und einlagig mehrphasigen Schichten hergestellt.

Zur Abscheidung mehrlagiger Schichten wird das Substrat auf einem rotierenden Probenteller unter den Targets hindurchbewegt ( sequentielles Sputtern, siehe Abb. 14a ). Der Grenzflächenanteil in den Schichten kann durch Variation der Anzahl von Einzellagen bei konstanter Gesamtschichtdicke eingestellt werden. Einlagig mehrphasige Schichten werden von einem Target abgeschieden, das aus den gewünschten Hartstoffkomponenten besteht ( simultanes Sputtern, siehe Abb. 14b ). In diesen Schichten hängt der Grenzflächenanteil von der Korngröße ab, die durch Beheizen des Substrates während der Beschichtung oder auch durch nachträgliche Wärmebehandlung verändert werden kann. Für die vorliegende Arbeit wurde die erste Variante gewählt, da auf diese Art die gewünschten Effekte möglicherweise schon bei niedrigeren Temperaturen auftreten.



abhängig von Herstellungsparametern

Abb. 14: Herstellung von Schichten mit einer hohen Zahl von Phasengrenzen durch sequentielles (a) und durch simultanes (b) Sputtern ( nach [55] )

Während im Fall der mehrlagigen Schichten sämtliche koexistente Paarungen der Ausgangsmaterialien TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC untersucht wurden ( d.h. TiC-TiB<sub>2</sub>, TiC-SiC, TiB<sub>2</sub>-SiC, TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C und B<sub>4</sub>C-SiC ), war dies bei den einlagig mehrphasigen Schichten nicht erforderlich, da das System TiC/SiC bereits im

Rahmen einer anderen Arbeit untersucht wird [130]. Die Arbeiten von Lahres [131] an TiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten, die auf beheizte Substrate abgeschieden wurden, wurden durch weiterführende Untersuchungen ergänzt, wobei besonderer Wert auf die Charakterisierung der Schichten mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie gelegt wurde.

Einlagige Schichten aus den reinen Materialien TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC wurden ebenfalls hergestellt. Dadurch sollte es möglich sein, Grenzflächeneffekte von materialspezifischen Eigenschaften unterscheiden zu können.

### 3.1.1. Substratvorbereitung

Um Vergleiche mit anderen Arbeiten zu ermöglichen, wurden als Substrate kommerzielle WC-Co Hartmetallwendeschneidplatten ( 94 Gew.% WC, 6 Gew.% Co ) der Geometrie SNUN 12408 verwendet. Dieses Material wurde in früheren Arbeiten für röntgenographische Untersuchungen verwendet, da kaum störende Koinzidenzen der Röntgenreflexe von Schicht- und Substratmaterial auftraten.

Die Oberfläche der Substrate wurde wie folgt bearbeitet:

- Schleifen auf Diamantschleifscheiben ( Körnung: 30 und 15 µm )
- Polieren auf harten Tüchern mit Diamantpaste ( 7 µm und 1 µm )

Zwischen den einzelnen Bearbeitungsschritten wurden die Substrate mit Wasser und Propanol gereinigt.

Schichten, die im Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden sollten, wurden auf Hartmetallsubstrate mit den Abmessungen 6 x 12 x 0,15 mm abgeschieden. Diese dünnen Plättchen wurden durch Erodieren aus Hartmetallwendeschneidplatten hergestellt und wie diese geschliffen und poliert ( siehe oben ). Beim Schleifen ist darauf zu achten, daß oberflächennahe Bereiche, die durch das Erodieren geschädigt sind, vollständig abgetragen werden, da Einflüsse auf Schichtwachstum und -haftung nicht auszuschließen sind.

Vor dem Einbau in die Beschichtungsanlage wurden sämtliche Substrate in einem Ultraschallbad mit Aceton gereinigt.

### 3.1.2. Targets

Zum Abscheiden der Schichten wurden heißgepreßte Targets mit einem Durchmesser von 75 mm verwendet, die - mit Ausnahme von B<sub>4</sub>C und SiC - selbst



aus hochreinen Pulvern hergestellt wurden. Tab. 3 zeigt eine Zusammenstellung von Verunreinigungen, die bei einer chemischen Analyse in den einzelnen Pulvern festgestellt wurden. Der relativ hohe Sauerstoffgehalt ist bei sehr feinen Pulvern infolge der großen spezifischen Oberfläche kaum zu vermeiden, während Eisen, Wolfram und Kobalt als Abrieb beim Mahlen ins Pulver gelangen.

Elemente	Konzentration in Gew. %			
	TiC	TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C	SiC
C	(19,86)	0,213	(22,4)	(30,21)
N	0,1	0,07	0,44	0,01
O	0,59	1,00	1,01	0,31
Fe	-	-	0,045	0,033
W	0,58	0,20	0,35	-
Co	0,066	0,036	-	-

Tab. 3: Verunreinigungen in TiC-, TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C- und SiC-Pulvern

Während die Pulver zur Herstellung einphasiger Targets keine besondere Vorbehandlung benötigten, wurden für die mehrphasigen Targets Pulvermischungen hergestellt. Eine Einwaage von jeweils 50:50 Vol.% der einzelnen Komponenten wurde zunächst 30 min. trocken vorgemischt, anschließend in Heptan 2 h naß gemischt. Nachdem die Pulvermischung 1 - 2 Tage an Luft vorgetrocknet worden war, wurden die Lösungsmittelreste in einem Vakuumofen bei ca. 50 °C entfernt. Das Pulver wurde gesiebt und gewogen.

Auf ein Mahlen der Pulver wurde trotz der besseren Durchmischung der Komponenten verzichtet. Chemische Analysen gemahlener Pulver zeigten nämlich, daß besonders bei stark abrasiv wirkenden Stoffen wie B<sub>4</sub>C und TiB<sub>2</sub> der Gehalt an Verunreinigungen infolge des Mahlens stark zunimmt.

In einer Heißpresse wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Dicke von ca. 10 mm hergestellt. Durch Erodieren und Schleifen wurden die Rohlinge auf die gewünschten Maße ( Ø 75 mm, Dicke ca. 7 mm ) gebracht und mit einem elektrisch leitenden Klebstoff auf die Target-Halteplatte aufgebondet.

Tab. 4 zeigt die Zusammensetzung der verwendeten mehrphasigen Targets. Um

gleiche Volumenanteile der Komponenten und damit möglichst viele Grenzflächen in der Schicht zu erreichen, wurde als Zusammensetzung des Targets jeweils 50:50 Vol% gewählt. Lahres [131] verwendete ein TiC-TiB<sub>2</sub>-Target mit einem Verhältnis TiC:TiB<sub>2</sub> von 50:50 mol%, das jedoch von 50:50 Vol.% nur geringfügig abweicht.

Verhältnis der Komponenten in	TiC:TiB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub> :B <sub>4</sub> C	TiB <sub>2</sub> :SiC	B <sub>4</sub> C:SiC
Vol.%	1:1,06	1:1	1:1	1:1
Gew.%	1:1,16	1,78:1	1,40:1	0,78:1
mol%	1:1	1,42:1	0,8:1	0,56:1

Tab. 4: Zusammensetzung der verwendeten Targets

### 3.1.3. Beschichtungsanlage

Die Beschichtung der Proben durch Magnetronspütern erfolgte in einer Laboranlage ( Z 550, Fa. Leybold ), die in Abb. 15 schematisch dargestellt ist.

Der Rezipient wird vor der Beschichtung auf einen Restdruck von weniger als  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar evakuiert und anschließend mit Argon geflutet, bis der gewünschte Arbeitsdruck erreicht ist. Ein Drosselventil zwischen Rezipient und Pumpsystem verringert die Pumpleistung während der Beschichtung auf 10 %, so daß der Argonverbrauch möglichst niedrig gehalten wird.

Vor dem Beschichten werden die Proben durch Sputterätzen nochmals gereinigt. Dadurch werden Verunreinigungen vom Substrat abgetragen und die Substratoberfläche aufgeraut. Beides verbessert die Haftung der Schicht auf dem Substrat in hohem Maße.

Das Zerstäuben der Targets kann wahlweise mit Gleichspannung oder Wechselspannung ( 13,56 MHz ) erfolgen. Für elektrisch gut leitende Materialien bietet sich wegen der höheren Abscheiderate das Sputtern mit Gleichspannung an, während bei schlecht- oder nichtleitenden Materialien im DC-Modus Aufladungseffekte auftreten.

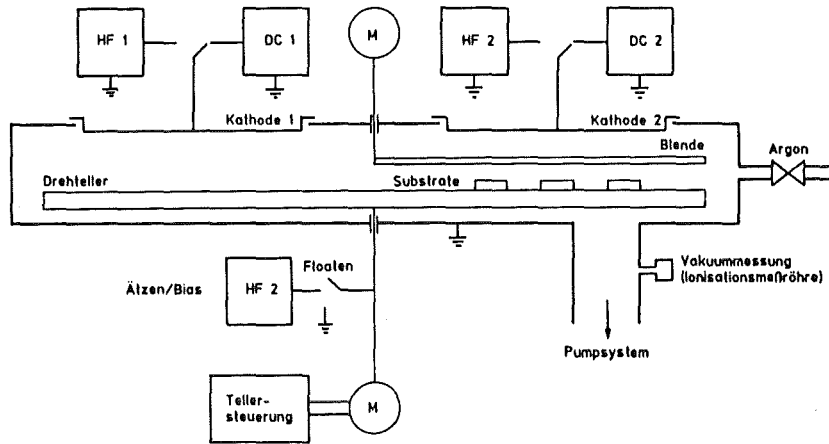


Abb. 15: Schematischer Aufbau der Sputteranlage ( nach [55] )

Die Laboranlage verfügt über einige Zusatzeinrichtungen, die zur Durchführung der Experimente von großem Wert waren.

Mehrlagige Schichten werden - wie bereits beschrieben - hergestellt, indem der Probensteller unter den Targets rotiert. Die Dicke der einzelnen Lagen wird dabei durch die Haltezeit der Probe unter dem jeweiligen Target bestimmt, die mit der vorhandenen, rechnergestützten Steuerung des Drehtellers sehr exakt eingehalten wird. Die Steuerung erfolgt mit einem PC, der über einen Meßgeber ( Winkelcodierer ) und eine programmierbare Spannungsversorgung mit dem Drehteller bzw. dessen Antriebsmotor verbunden ist. Diese Steuerung erlaubt jedoch nur Haltezeiten von mindestens 8 s. Kürzere Haltezeiten werden mit einer einfacheren Steuerung realisiert, bei der die Zeit über Potentiometer eingestellt und mit einer Stoppuhr kontrolliert wird. Die Folge ist eine entsprechend geringere Genauigkeit bei der Einstellung der Zeiten und der Dicke der Einzel-lagen.

Einlagig mehrphasige Schichten wurden bei unterschiedlichen Substrattemperat-uren abgedungen. Dazu wurde die Substratoberfläche in einer ( bereits vor-handenen ) Widerstandsheizung auf Temperaturen bis maximal 1000 °C aufge-heizt, die auch während der anschließenden Beschichtung beibehalten wurden. Ein Sputterätzen der in die Heizung eingebauten Proben ist jedoch konstruk-tionsbedingt nicht möglich.

Zu Herstellung einlagiger und mehrlagiger Schichten wurde eine von außen be-dienbare Probenabdeckung [133] gebaut, deren Aufbau in Abb. 16 dargestellt ist. Mit Hilfe dieser Abdeckung ist es möglich, bis zu vier Proben hintereinander mit unterschiedlichen Materialien unter verschiedenen Bedingungen zu beschich-ten, ohne den Rezipienten zwischen den Versuchen zum Probenwechsel zu belüften.

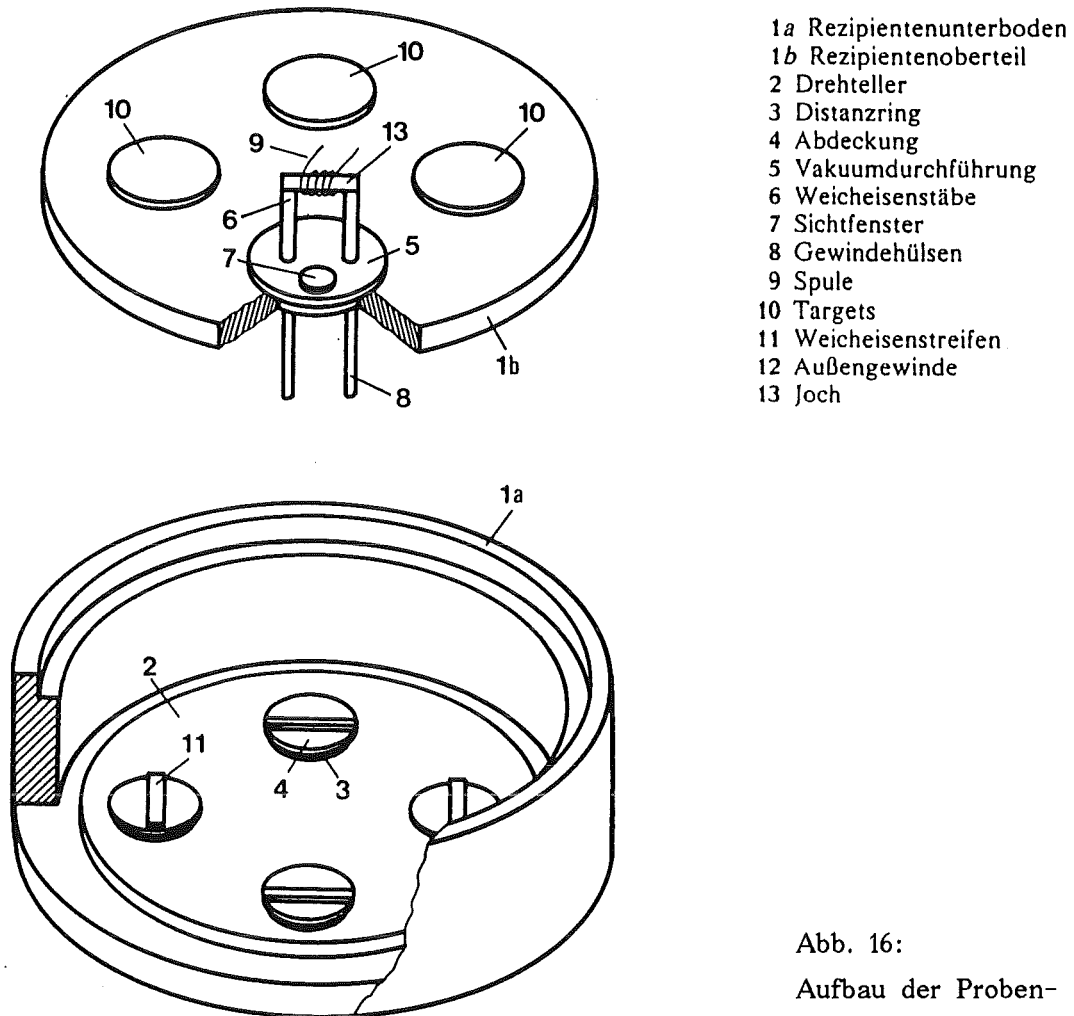


Abb. 16:  
Aufbau der Proben-  
abdeckung

Die Proben werden beim Einbau mit magnetisierbaren Deckeln, die auf Distanzringen liegen, gegen eine unerwünschte Beschichtung abgeschirmt. Nach dem Vorsputtern zur Reinigung des Targets wird der erste Deckel von außen über einen Elektromagneten ( bestehend aus den Teilen 6, 8, 9 und 13 in Abb. 16 ) angehoben. Der drehbare Probenteller wird ein Stück weit bewegt, bis der Deckel neben dem Distanzring abgelegt werden kann. Die freigelegte Probe wird durch Sputterätzen gereinigt und danach beschichtet; anschließend wird der Deckel von der nächsten Probe abgehoben und über die beschichtete Probe gedeckt. Eine Beeinflussung des Plasmas wird dadurch ausgeschlossen, daß einerseits die Spule samt Weicheisenkern abnehmbar ist, andererseits alle magnetisierbaren Teile, die sich im Rezipienten befinden, aus Weicheisen bestehen. Der verbleibende Restmagnetismus ist daher sehr gering.

Die Zeitersparnis durch dieses Verfahren ist besonders bei kurzen Beschichtungszeiten ( wenige Minuten bis 1 h ) erheblich, da bei der verwendeten Sputteranlage Pumpzeiten von ca. 4 h erforderlich sind, um den gewünschten Enddruck von  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar zu erreichen.

### 3.1.4. Prozeßparameter

TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten wurden ausschließlich mit Gleichspannung gesputtert, da sich nach Schulz [55] die Hochfrequenzzerstäubung bei metallischen Hartstoffen negativ auf Abscheiderate und Schichtqualität auswirkt. B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten konnten trotz der geringen elektrischen Leitfähigkeit dieser Materialien nicht nur mit HF-Spannung, sondern auch mit Gleichspannung abgeschieden werden. Ein Argondruck von 0,2 Pa während der Beschichtung, der für einen Vergleich mit früheren Arbeiten [6,55,131] sinnvoll ist, konnte bei diesen Schichten nur mit Hochfrequenz erreicht werden. Beim DC-Betrieb sind entsprechend höhere Drücke erforderlich ( 1 Pa bei SiC, 4 Pa bei B<sub>4</sub>C ), um das Plasma stabil zu halten und extreme Aufladungen des Targets zu vermeiden. Aus diesen Rahmenbedingungen ergaben sich die Prozeßparameter, die in Tab. 5 dargestellt sind. Bei einem Targetdurchmesser von 75 mm und der angegebenen Leistung von 500 W beträgt die Flächenleistung am Target 11 W/cm<sup>2</sup>.

Zur Messung der Schichtdicke wurde mit einer Stahlkugel eine Kugelkalotte in die Schichtoberfläche eingeschliffen ( Calotest, LSRH ) und unter dem Lichtmikroskop mit Hilfe eines Digitalisiertableaus und eines angeschlossenen Rechners ausgewertet. Mit den ermittelten Beschichtungsraten ( vgl. Tab. 6 ) wurden die Haltezeiten unter dem Target ermittelt, die zur Herstellung 5 µm dicker einlagiger und mehrlagiger Schichten erforderlich sind.

Mehrlagige Schichten wurden mit 10, 100 und 1000 Einzellagen, d.h. einer Einzellagendicke von 500, 50 und 5 nm bei einer Gesamtschichtdicke von 5 µm, hergestellt. Auch hier wurden B<sub>4</sub>C- und SiC-Lagen jeweils mit HF- und DC-Spannung und damit bei zwei unterschiedlichen Drücken abgeschieden ( siehe Tab. 7 ).

Sämtliche einlagig mehrphasigen Schichten wurden bei einem Argondruck von 0,2 - 0,4 Pa und einer Leistung von 500 W abgeschieden; variiert wurde hier nur die Substrattemperatur ( vgl. Tab. 8 ).

Schicht	Argondruck	Leistung
TiC	0,2 ; 1 Pa	500 W DC
TiB <sub>2</sub>	0,2 ; 1 ; 4 Pa	500 W DC
B <sub>4</sub> C	0,2 ; 4 Pa	500 W HF
	4 Pa	500 W DC
SiC	0,2 ; 1 Pa	500 W HF
	1 ; 4 Pa	500 W DC

Tab. 5: Variation der Prozeßparameter bei einlagigen Schichten

Schicht	Leistung	Abscheiderate
TiC	500 W DC	5 µm/h
TiB <sub>2</sub>	500 W DC	6,0 µm/h
B <sub>4</sub> C	500 W HF	1,4 µm/h
	500 W DC	1,6 µm/h
SiC	500 W HF	3,4 µm/h
	500 W DC	6,2 µm/h

Tab. 6: Abscheideraten der verwendeten Materialien

Schicht	Argondruck	Leistung	Anzahl der Einzellagen
TiC-TiB <sub>2</sub>	0,2 Pa	500 W DC/DC	10, 100, 1000
	1 Pa	500 W DC/DC	10, 100, 1000
TiC-SiC	0,2 Pa	500 W DC/HF	10, 100, 1000
	1 Pa	500 W DC/DC	10, 100, 1000
TiB <sub>2</sub> -SiC	0,2 Pa	500 W DC/HF	10, 100, 1000
	1 Pa	500 W DC/DC	10, 100, 1000
TiB <sub>2</sub> -B <sub>4</sub> C	0,2 Pa	500 W DC/HF	10, 100, 1000
	4 Pa	500 W DC/DC	10, 100, 1000
B <sub>4</sub> C-SiC	0,2 Pa	500 W HF/HF	10, 100, 1000
	4 Pa	500 W DC/DC	10, 100, 1000

Tab. 7: Variation der Prozeßparameter bei mehrlagigen Schichten

Schicht	Argondruck	Leistung	Substrattemperatur
TiC/TiB <sub>2</sub>	0,4 Pa	500 W DC	RT, 600, 700, 800, 900, 1000 °C
TiB <sub>2</sub> /SiC	0,2 Pa	500 W HF	RT, 600, 700, 800, 900, 1000 °C
TiB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C	0,2 Pa	500 W HF	RT, 600, 700, 800, 900, 1000 °C
B <sub>4</sub> C/SiC	0,2 Pa	500 W HF	RT, 600, 700, 800, 900, 1000 °C

Tab. 8: Variation der Prozeßparameter bei einlagig mehrphasigen Schichten

## 3.2. Untersuchungen zu Schichtaufbau und -zusammensetzung

### 3.2.1. Röntgendiffraktometrie

Die abgeschiedenen Phasen, ihre Aufwachstexturen und Gitterkonstanten wurden mit einem Diffraktometer ( Seiffert PAD II ) mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung bestimmt.

Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe wurde mit der Formel von Scherrer

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \Theta} \quad ( 1 )$$

die Korngröße in den Schichten abgeschätzt. Dabei ist K der Formfaktor des Reflexes,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\beta$  die Linienverbreiterung und  $\Theta$  der halbe Beugungswinkel [134].

### 3.2.2. Mikrosondenuntersuchungen

Stöchiometrie und Verunreinigungen einlagiger Schichten wurden mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde ( Camebax Microbeam ) bestimmt. Die laterale Auflösung liegt bei ca. 2  $\mu\text{m}$ , während die Informationstiefe ( i.a. 1  $\mu\text{m}$  und mehr ) von Beschleunigungsspannung und Probenmaterial abhängig ist. Bei Proben, die aus leichten Elementen bestehen, ist die Eindringtiefe des Elektronenstrahls größer als bei Proben, die aus schweren Elementen bestehen.

Die in der Probe erzeugte Röntgenstrahlung wird von Spektrometern erfaßt, und die einzelnen Elemente anhand ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung identifiziert. Für quantitative Analysen wird die Röntgenintensität des zu analysierenden Elements mit der Intensität der Röntgenstrahlung eines Standards verglichen. Ein Programm berechnet iterativ ( unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren für Absorption und Fluoreszenz sowie für die Ordnungszahlkorrektur ) aus dem Verhältnis der Röntgenintensitäten von Probe und Standard die Konzentration C des Elements.



### 3.2.3. Auger-Elektronen-Spektroskopie

Zu Untersuchung von sehr dünnen Schichten bietet sich die Auger-Elektronen-spektroskopie ( AES ) an. Wegen der geringen Austrittstiefe der Auger-Elektronen beschränken sich Analysen auf einen oberflächennahen Bereich von ca. 1 nm Tiefe. Der Strahldurchmesser liegt mit 200 nm um einen Faktor 10 unter dem der Mikrosonde.

Aufgrund der besseren Auflösung ist es möglich, mit AES-Messungen die Zusammensetzung einzelner Lagen in mehrlagigen Schichten zu bestimmen. Durch gleichmäßiges Abtragen mit einem Ionenstrahl wurden darüberhinaus Tiefenprofile der Elemente aufgenommen, aus denen die Durchmischung an der Grenzfläche zwischen einzelnen Lagen ermittelt werden kann. Die Messungen wurden mit einem hochauflösenden Scanning-Augerelektronenspektroskop ( Perkin Elmer 600 ) durchgeführt.

### 3.2.4. Rasterelektronenmikroskopie

Bruchflächen gesputterter Schichten wurden im Rasterelektronenmikroskop ( JSM 840 ) untersucht, um einen ersten Eindruck von der Schichtmorphologie zu erhalten. Im Gegensatz zur Transmissionselektronenmikroskopie erhält man so jedoch nur Informationen über die Oberfläche, nicht aber über das Schichtvolumen. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit aus der Bruchstruktur Schlüsse auf den Schichtaufbau, d.h. auf die Kristallinität der Schicht sowie auf Kristallitform und -größe möglich sind.

### 3.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie

#### *Allgemeines*

Die Transmissionselektronenmikroskopie hat gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie neben der höheren Vergrößerung vor allem den Vorteil, daß eine Abbildung von Kristalliten mit einer bestimmten Orientierung möglich ist ( Dunkelfeldbild ). Dadurch lassen sich z.B. Unterschiede in Form und Verteilung von Kristalliten mit und ohne Vorzugsorientierung erkennen.

Im Vergleich zur Röntgenbeugung ist mit Elektronenbeugung ein Nachweis der

Kristallinität einer Schicht auch bei wesentlich geringeren Kristallitgrößen möglich. Auftretende Vorzugsorientierungen sind in Elektronenbeugungsbildern zum Teil deutlicher erkennbar als in Röntgendiffraktogrammen. Dies gilt vor allem dann, wenn Vorzugsorientierungen auftreten, bei denen die Netzebenen nicht parallel zur Substratoberfläche liegen. Solche Texturen sind mit dem verwendeten Röntgendiffraktometer nicht identifizierbar.

Daß im TEM nur ein geringes Probenvolumen untersucht wird, kann von Vorteil sein, wenn es darum geht, beispielsweise Veränderungen der Textur oder Kristallitgröße innerhalb kleiner Bereiche zu erfassen. Bei der Beurteilung einer Schicht, die z.B. hinsichtlich ihrer Textur stark inhomogen ist, kann jedoch die Röntgendiffraktometrie günstiger sein, da man einen Überblick über die Schicht als Ganzes erhält. Elektronenbeugungsbilder sind in solchen Fällen unter Umständen nicht repräsentativ für die Schicht.

Von besonderer Bedeutung ist bei der Transmissionselektronenmikroskopie die Präparation der Proben, die im folgenden Abschnitt detailliert dargestellt wird. Die Untersuchung der Schichten erfolgte in einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma Jeol ( JEM - 2000 FX ) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV.

### *Querschnittspräparation von beschichteten Proben für das TEM*

Um ein Maximum an Information zu erhalten, ist es sinnvoll, die Proben parallel zur Substratoberfläche zu durchstrahlen, d.h. die Probe in einer Ebene senkrecht zur Substratoberfläche zu schneiden. Auf diese Art ist beispielsweise die Entwicklung einer Textur oder auch ein Einfluß des Substrates auf die Orientierung und Größe der Kristallite in den Schichten zu erkennen.

Die erste Beschreibung dieser Querschnittspräparation ( X-TEM ) stammt von Abrahams und Buiocchi [135] aus dem Jahr 1974. Seitdem wurde eine Vielzahl von Variationen dieses Verfahrens und neuen Methoden veröffentlicht, die jeweils für spezielle Fragestellungen entwickelt wurden. Die Transmissionselektronenmikroskopie an Querschnitten wurde besonders zur Untersuchung von Halbleiterbauelementen [136-141], aber auch von ein- und mehrlagigen Schichten [142-145] und Oxidschichten [146-148] eingesetzt. Eine Zusammenfassung von Präparationsmethoden für die unterschiedlichsten Materialien findet sich bei Bravman et al. [149].

Ausgangspunkt für die eigene Methode ist ein Verfahren, das von Helmersson und Sundgren [150] beschrieben wurde und auf frühere Arbeiten von Newcomb und Stobbs [151] zurückgeht. Im folgenden wird die eigene, leicht modifizierte

Vorgehensweise beschrieben.

Die Schichten werden auf polierte Hartmetallplättchen mit den Abmessungen 6 x 12 x 0,1 mm abgeschieden. Diese Plättchen werden mit Wachs ( Schmelzpunkt ca. 150 °C ) auf einen Abrichtstein aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgeklebt und mit einer feinen Diamanttrennscheibe in Streifen ( 6 x 1,5 x 0,1 mm ) gesägt. Durch Aufschmelzen des Wachses können die Streifen abgelöst werden; Wachsreste werden mit Propanol entfernt.

Zur Herstellung des in Abb. 17 dargestellten, zweiteiligen Probenhalters wird  $\text{V}_2\text{A}$ -Rundmaterial (  $\varnothing$  2 mm ) und Kupferrohr (  $\varnothing$  3 mm x 0,5 ) verwendet. Beide Teile werden vor dem Zusammenbau im Ultraschallbad in Aceton gereinigt, ebenso auch die beschichteten Streifen.

Die beiden Teile des Probenhalters werden ineinandergeschoben und die Streifen in den Schlitz im Rundmaterial hineingelegt. Die Streifen sollen dabei möglichst dicht aneinander liegen, ohne sich zu verspannen. Die verbleibenden Zwischenräume werden mit Araldit gefüllt, das mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch das Probenröhrchen hindurchgesaugt wird. Auf diese Art wird die Bildung von Luftblasen im Araldit vermieden und eine gleichmäßige Füllung des Röhrchens gewährleistet. Um diesen Vorgang zu erleichtern, befinden sich seitlich am inneren Teil des Probenhalters Kerben, durch die das Araldit hindurchgezogen wird. Anschließend wird das Röhrchen in Alufolie verpackt und senkrecht aufgestellt, um ein Herauslaufen des zunächst noch flüssigen Araldits zu verhindern. Sobald das Araldit fest geworden ist, wird es zusätzlich im Ofen bei ca. 100 °C 1 h lang ausgehärtet.

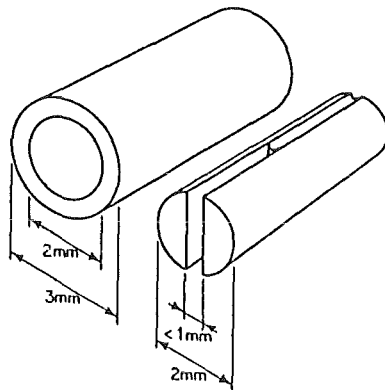


Abb. 17:  
Zweiteiliger Probenhalter  
zum Herstellen von TEM-  
Proben

Mit einer feinen Trennscheibe wird der zylindrische Probenhalter in 0,3 - 0,4 mm dicke Scheiben zersägt, die anschließend von Hand auf eine Dicke von 100  $\mu\text{m}$  geschliffen werden. Diese Scheiben werden mit Wachs auf einen Probenhalter aus Glas aufgeklebt. Mit einem Dimple Grinder ( Fa. Gatan ) wird nacheinander von beiden Seiten eine Mulde in die Probenmitte geschliffen.

Gegenüber dem einseitigen Schleifen hat dies den Vorteil, daß die Probenränder mit der ursprünglichen Dicke von  $100\ \mu\text{m}$  breiter sind und die Probe dadurch eine höhere mechanische Stabilität behält. Allerdings ist darauf zu achten, daß die zuerst geschliffene Mulde vor dem Umdrehen der Probe vollständig mit Wachs gefüllt wird, da die Probe sonst beim Schleifen der zweiten Mulde zerbrechen kann.

Die Probe kann bei diesem Arbeitsgang auf eine Restdicke ( in Probenmitte ) von ca.  $10 - 15\ \mu\text{m}$  gebracht werden ( siehe Abb. 18 ). Nach dem Ablösen und Reinigen in Propanol wird sie durch Ionendünnen in einer Dual Ion Mill 600 der Fa. Gatan auf eine durchstrahlbare Dicke gebracht.

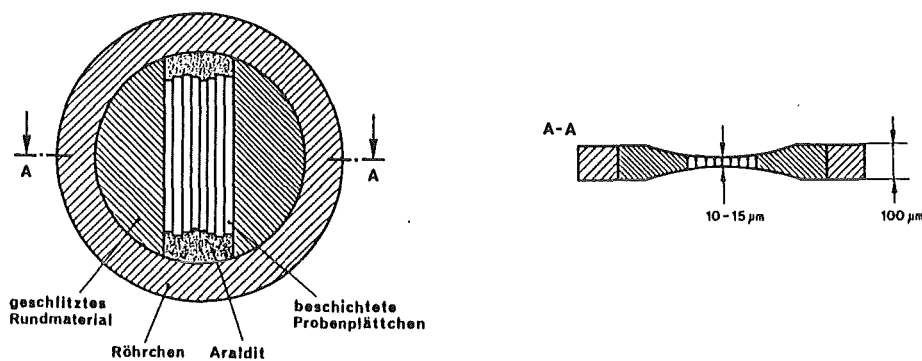


Abb. 18: TEM-Probe nach der Bearbeitung im Dimple Grinder ( nach [150] )

In dieser Anlage befindet sich die Probe auf einem rotierenden Probenteller und wird von beiden Seiten mit je einem Ionenstrahl abgetragen. Um die Lochblenden der beiden Ionenkanonen nicht übermäßig abzunutzen, wird die Spannung auf maximal  $4\ \text{kV}$ , der Kanonenstrom auf  $0,5\ \text{mA}$  begrenzt. Der Winkel zwischen Ionenstrahl und Probenoberfläche ist mit etwa  $8-9^\circ$  vergleichsweise gering, begünstigt jedoch einen gleichmäßigen Abtrag.

Beim Ionendünnen werden Araldit, Schicht und Substrat vom Ionenstrahl unterschiedlich stark abgetragen, so daß ohne zusätzliche Vorkehrungen deutliche Stufen an den Übergängen zwischen den einzelnen Materialien erkennbar sind. Im Extremfall ist nach kurzer Zeit kein Araldit mehr zwischen den beschichteten Streifen vorhanden, während die Schichten selbst noch nicht ausreichend dünn sind. Ähnliche Probleme treten auch bei Mehrlagenschichten auf, wenn die einzelnen Lagen stark unterschiedliche Abtragsraten aufweisen.

Läßt man den Ionenstrahl jedoch nur senkrecht zur Grenzfläche Schicht-Substrat einfallen, werden die Unterschiede in den Abtragsraten durch zwei Effekte größtenteils kompensiert:

Trifft der Ionenstrahl von der Seite mit der geringeren Abtragsrate auf die Probe

auf, so werden Abschattungseffekte wirksam, die Höhenunterschiede zwischen den Materialien ausgleichen. Trifft der Ionenstrahl jedoch von der Seite mit der höheren Abtragsrate auf die Probe auf, macht sich die starke Abhängigkeit der Abtragsrate vom Winkel bemerkbar. Bei kleinen Winkeln ist der Abtrag durch den Ionenstrahl wesentlich geringer als bei großen Winkeln, so daß bevorzugt die Stufe zwischen den Materialien abgetragen wird ( vgl. Abb. 19 ).

Um eine möglichst gleichmäßige Probendicke zu erreichen, wurde eine Abschirmung am Probenstisch angebracht ( siehe Abb. 20 ), die gewährleisten soll, daß der Ar-Strahl nicht parallel zum Übergang Schicht-Substrat einfallen kann. Trotzdem ist an nahezu allen Proben eine deutliche Stufe sichtbar, die sich jedoch im Verlauf des Dünnens von der Grenzfläche Araldit-Schicht bis ins Substrat hinein verschiebt und daher keine negativen Auswirkungen hat.

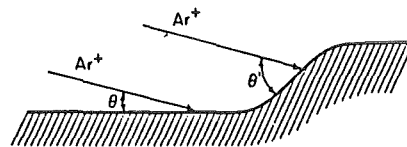
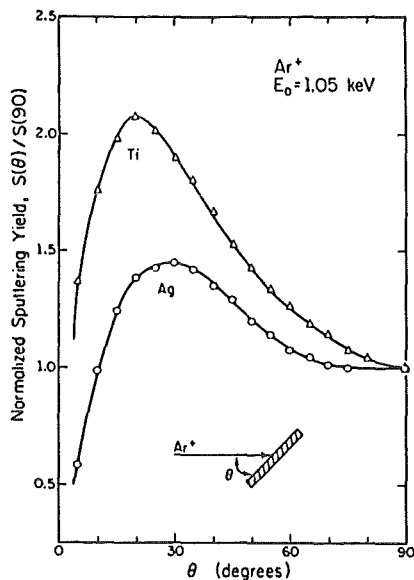


Abb. 19:  
Winkelabhängigkeit des Abtrags  
beim Ionendünnen

Die Verwendung einer Abschirmung hat jedoch auch Nachteile:

Während des Dünnens kann sich Material, das von der Abschirmung abgetragen wird, auf der Probe niederschlagen. Diese Verunreinigungen können nach Chang *et al.* [152] durch reduzierten Abstand zwischen den Abschirmungen minimiert werden und wurden bei den hier untersuchten Proben durch abschließendes Reinigen mit dem Ionenstrahl ohne Abschirmung verhindert werden.

Ein weiterer Nachteil des Ionendünnens im Allgemeinen ist die Entstehung von Oberflächenstrukturen, die z.B. von Blanc *et al.* [153] beschrieben wurden. Bei Verwendung einer Abschirmung treten vorwiegend längliche Vertiefungen auf, ähnlich wie beim Ionendünnen einer nicht rotierenden Probe. Nach Chang *et al.* nehmen diese Artefakte mit steigender Dünnungszeit zu, so daß bei den beschriebenen Arbeiten [152] zunächst ohne Abschirmung gedünnt wurde und

erst am Ende für max. 2 h eine Abschirmung eingesetzt wurde. Aufgrund der oben beschriebenen Probleme mit den unterschiedlichen Abtragsraten verschiedener Materialien wurden die eigenen Proben jedoch - abgesehen von der abschließenden Reinigung - ausschließlich mit Abschirmung gedünnt.

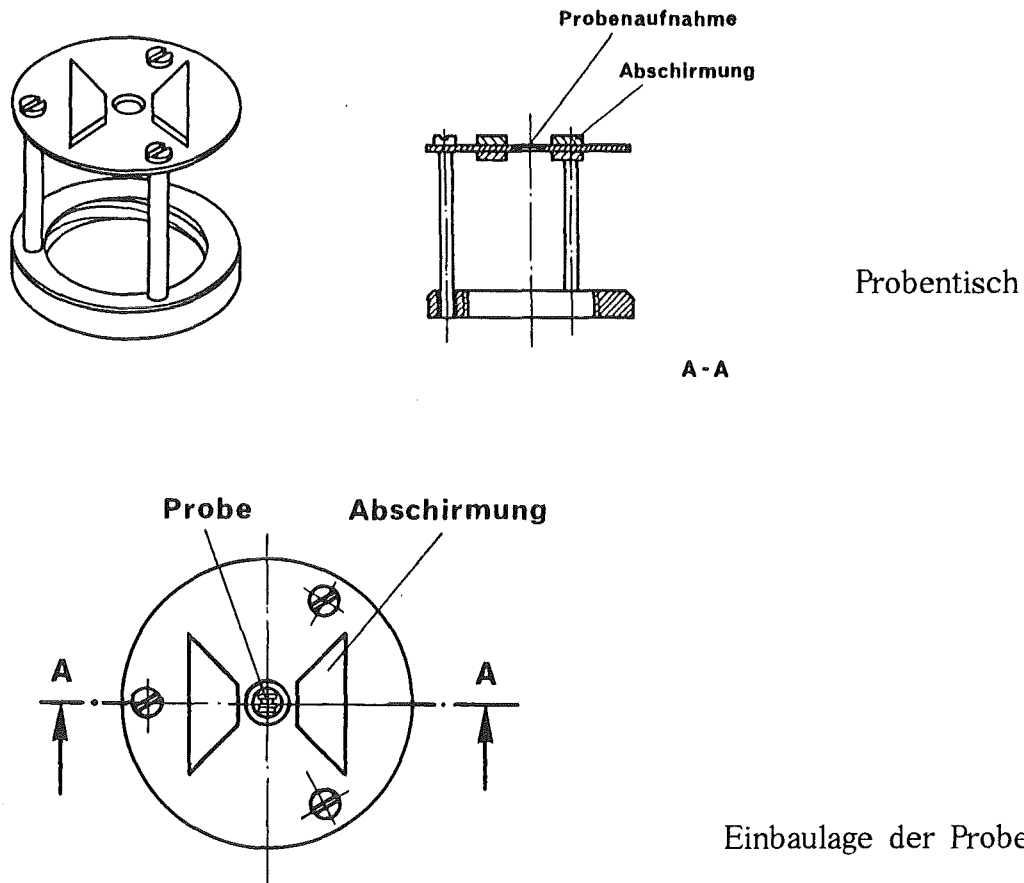


Abb. 20: Probentisch mit Abschirmung zum Ionendünnen und Einbaulage der Proben

Eine fertig präparierte TEM-Probe ist in Abb. 21 dargestellt, in Abb. 22 ein Ausschnitt der gleichen Probe in höherer Vergrößerung. Abb. 22 zeigt zwei Probenstreifen ( oben und unten im Bild ), zwischen denen durch das Ionendünnen ein Spalt entstanden ist ( schwarzer Streifen in Bildmitte; wird nach rechts breiter ). Unterhalb des Spaltes ist in der linken Bildhälfte die Schicht als heller Streifen zu erkennen, der durch einen Pfeil markiert ist. Durchstrahlbar sind jeweils nur kleine Probenbereiche am Rand des Spaltes, die überwiegend rechts vom Pfeil liegen. Der dunkle Streifen oberhalb des Spaltes kennzeichnet dagegen einen Bereich, in dem die unbeschichtete Seite des oberen Probenstreifens teilweise abgetragen wurde. Im Gegensatz zur beschichteten Seite ist der dadurch entstehende keilförmige Probenbereich kaum durchstrahlbar, da die Probendicke sehr schnell zunimmt.

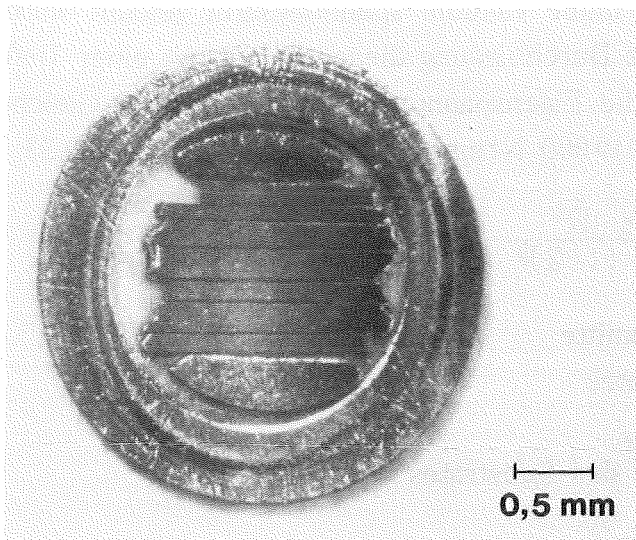


Abb. 21:  
Fertig präparierte  
TEM-Probe

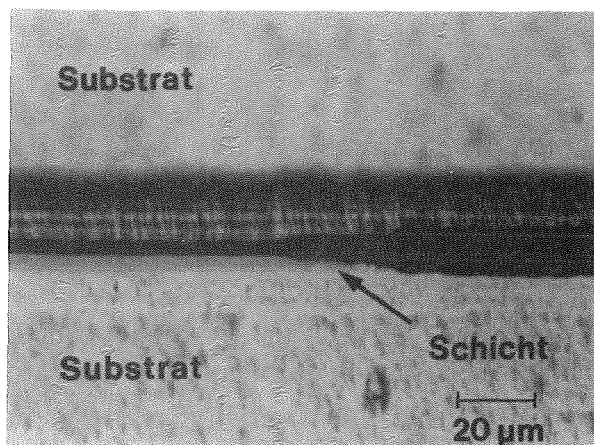


Abb. 22:  
Vergrößerter Aus-  
schnitt der Probe  
aus Abb. 21

### 3.3. Untersuchung der Schichteigenschaften

#### 3.3.1. Eigenspannungen

Eigenspannungen in Schichten setzen sich aus einem thermischen und einem wachstumsbedingten Anteil zusammen. Während die thermischen Eigenspannungen von der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat abhängen, werden die wachstumsbedingten Eigenspannungen durch unterschiedliche Beschichtungsparameter beeinflusst, wie z.B. Argondruck sowie Energien und Winkel der einfallenden Teilchen [154].

Zur Abschätzung der auftretenden Eigenspannungen wurden Titanfolien mit den Abmessungen 25 x 5 x 0,1 mm verwendet, die vor der Beschichtung ( Schichtdicke ca. 2  $\mu\text{m}$  ) bei 700  $^{\circ}\text{C}$  2h unter Vakuum spannungsarm gegläht wurden. Nach der Beschichtung wurde die Durchbiegung dieser Folien mit einer Tiefenmeßschraube ausgemessen und die Eigenspannungen nach folgender Gleichung berechnet ( E-Modul für Titan: 110 000 N/mm<sup>2</sup>; Querkontraktionszahl 0,33 ):

$$\sigma = \frac{\delta \cdot E_S \cdot D^2}{3(1-\nu_S) \cdot (l/2)^2 \cdot d} \quad ( 2 )$$

mit:  $\delta$  Auslenkung in Folienmitte  
 $E_S$  E-Modul des Substrates  
 $D$  Dicke der Folie  
 $\nu_S$  Querkontraktionszahl des Substrates  
 $l$  Länge der Folie  
 $d$  Schichtdicke

Da E-Modul, Querkontraktionszahl und thermischer Ausdehnungskoeffizient besonders bei amorphen Schichten kaum mit den Angaben für kompaktes Material übereinstimmen dürften, wurde auf eine Differenzierung in thermische und wachstumsbedingte Eigenspannungen verzichtet.

### 3.3.2. Haftfestigkeit

Die Beurteilung der Haftfestigkeit erfolgte mit einem automatischen Scratch-Tester ( Revetest, CSEM ). Bei diesem Verfahren wird ein Rockwell-Diamant ( Spitzenradius 0,2 mm, Kegelwinkel 120 $^{\circ}$  ) mit konstanter Geschwindigkeit ( 5 mm/min ) über die Probe gezogen. Dabei wird die Last kontinuierlich erhöht ( 100 N/min ). Die kritische Last  $L_c$ , bei der Schichtversagen auftritt, wird durch das Aufnehmen der akustischen Emission ermittelt.

Da die  $L_c$ -Werte von Schicht- und Substratmaterial abhängen und zudem von den Geschwindigkeiten beeinflußt werden, mit denen die Belastung aufgebracht bzw. der Diamant über die Probe gezogen wird, sind zahlenmäßige Vergleiche mit anderen Arbeiten wenig sinnvoll. Dagegen lassen sich durch eine Auswertung der auftretenden Versagensmuster qualitative Aussagen hinsichtlich der Versagensart ( kohäsives Versagen: Ausbrechen der Schicht; adhäsives Versagen: Abplatzungen entlang der Grenzfläche ) treffen.



### 3.3.3. Härte

Die Mikrohärtemessungen wurden mit einem Vickersdiamanten bei einer Prüflast von 0,5 N ( HV 0,05 ) durchgeführt; die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens 5 Messungen. Die Eindruckdiagonalen wurden bei 1250facher Vergrößerung ausgemessen und über ein Digitalisiertableau mit angeschlossenen Rechner ausgewertet. Die Härte wird dabei nach der folgenden Gleichung berechnet, bei der  $d$  die Länge der Eindruckdiagonalen in mm und  $F$  die Prüflast in N ist:

$$HV = \frac{0,1891 \cdot F}{d^2} \quad ( 3 )$$

Besonders in harten Schichten sind die Eindruckdiagonalen bei einer Prüflast von 0,5 N sehr klein, so daß Fehler beim Ausmessen stark ins Gewicht fallen. Aufgrund der Breite des Meßpunkts von  $0,5 \mu\text{m}$  bei 1250facher Vergrößerung kann man beim Ausmessen mit einem Fehler von bis zu  $\pm 0,25 \mu\text{m}$  rechnen, d.h. einer Abweichung von maximal  $\pm 250$  HV bei 3000 HV 0,05 und  $\pm 450$  HV bei 4000 HV 0,05. Der relative Fehler in den Mittelwerten der einzelnen Messungen liegt jedoch weitaus niedriger.

### 3.3.4. Zähigkeit

Die Zähigkeit der Schichten wurde mit zwei Verfahren beurteilt:

Bei der Methode nach Palmqvist werden mit einem Vickers-Diamanten bei unterschiedlichen Lasten Härteeindrücke in die beschichteten Substrate eingebracht. An den Ecken der Eindrücke bilden sich die sogenannten Palmqvistrisse, deren Länge mit Hilfe des Digitalisiertableaus ausgemessen wurde. Zwischen der Rißlängensumme ( Summe der Rißlängen an den vier Ecken des Härteeindrucks ) und der Prüflast besteht im allgemeinen ein linearer Zusammenhang. Als Rißausbreitungswiderstand wird der Kehrwert der Steigung der Geraden bezeichnet, die man erhält, wenn man die Rißlängen über der Prüfkraft aufträgt. Dieser Wert ist ein Maß für die Schichtzähigkeit.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der Schichtzähigkeit bei Hertzscher Pressung. Mit einem Rockwell-Diamanten ( Spitzenradius  $0,2 \text{ mm}$  ) werden Eindrücke in die Schicht eingebracht, wobei die Last in Schritten von 5 N so lange gesteigert wird, bis sich ein kreisförmiger Oberflächenriß bildet. Als kritische Last  $L_H$  wird diejenige Last bezeichnet, bei der sich gerade noch kein vollständig geschlossener Riß gebildet hat.

## 4. ERGEBNISSE

### 4.1. Einlagige Schichten

Voraussetzung für Untersuchungen an mehrlagigen Schichten sind Kenntnisse über Struktur und Eigenschaften der einlagigen Schichten. Nur so lassen sich Grenzflächeneinflüsse von materialspezifischen Eigenschaften unterscheiden. Beim Abscheiden der einlagigen Schichten wurden neben den eigentlichen Prozeßparametern auch die Lage der Substrate unter dem Target variiert ( siehe Abb. 23 ), da sich die Substrate bei der Herstellung mehrlagiger Schichten ebenfalls kurzzeitig an unterschiedlichen Positionen befinden, wenn sie unter die jeweiligen Targets gefahren werden. Dieser Vorgang könnte einen - wenn auch geringen - Einfluß auf die Ausbildung der Grenzfläche zwischen den einzelnen Lagen haben.

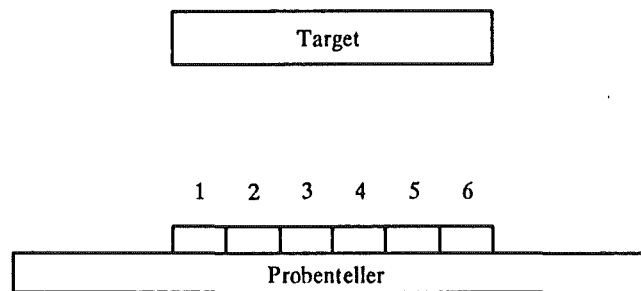


Abb. 23: Positionen der Substrate unter dem Target

#### 4.1.1. Zusammensetzung

Abhängig von Argondruck und Lage der Substrate unter dem Target weisen die Schichten zum Teil deutliche Stöchiometrieunterschiede auf ( vgl. Tab. 9 ). In TiC-Schichten, die bei 0,2 Pa Argondruck gesputtert wurden, ist durchgehend ein Kohlenstoffüberschuß festzustellen. Bei 1 Pa Argondruck zeigt sich eine Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Lage der Substrate unter dem Target: Während unter der Targetmitte Schichten mit stöchiometrischer Zusammensetzung abgeschieden werden, steigt das C/Ti-Verhältnis zum Rand hin an.

Argon- druck in Pa	Substrat- position	atomares Verhältnis					
		C/Ti (TiC)	B/Ti (TiB <sub>2</sub> )	B/C (B <sub>4</sub> C)		C/Si (SiC)	
				HF	DC	HF	DC
0,2	3	1,14	2,52	3,90	-	1,15	-
	2	1,17	2,43	3,82	-	1,15	-
	1	1,14	2,50	3,75	-	1,09	-
1	3	1,02	2,32	-	-	1,11	0,98
	2	1,10	2,23	-	-	1,10	0,98
	1	1,16	2,18	-	-	1,10	1,01
4	3	-	2,25	4,05	4,10	-	1,10
	2	-	2,32	4,07	3,96	-	1,03
	1	-	2,20	3,74	4,07	-	1,03

Tab. 9: Stöchiometrie von TiC-, TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C-, SiC-Schichten in Abhängigkeit von Argondruck und Substratposition ( Pos. 1: unter dem Erosionsgraben; Pos. 3: unter der Targetmitte; Pos. 2: zwischen Pos. 1 und 3 )

Nach Literaturangaben wurden nichtreaktiv gesputterte TiC-Schichten mit C-Überschuß [52], aber auch mit stöchiometrischer Zusammensetzung [53,54] hergestellt. Schulz [55] kommt mit verschiedenen Analyseverfahren ( Mikrosonde, AES, naßchemische Analyse ) zu unterschiedlichen Ergebnissen ( stöchiometrisches TiC bzw. C/Ti = 1,14-1,27 ). Da in diesen Arbeiten keine Angaben über die Position der Substrate unter dem Target gemacht werden und auch die jeweilige Anlagengeometrie einen Einfluß haben dürfte, sind Vergleiche nur mit Einschränkungen möglich.

Der gemessene C-Überschuß in den TiC-Schichten steht im Gegensatz zu Untersuchungen von Wehner [155], der bei gesputterten TiC-Schichten keine Unterschiede zwischen Target- und Schichtzusammensetzung feststellte.

Die gesputterten TiB<sub>2</sub>-Schichten weisen durchgehend einen deutlichen Bor-Überschuß auf, der mit abnehmendem Argondruck zunimmt. Entsprechendes wird auch in anderen Arbeiten beschrieben: Lohmann *et al.* [81] geben ein atomares B/Ti-Verhältnis von 2,08 bei 1,5 Pa Argondruck an, Mitterer *et al.* [73] dagegen 2,8 , allerdings ohne Angabe des Argondruckes. Nach Schulz

[55] nimmt der Bor-Überschuß ebenfalls mit abnehmendem Druck zu; die gemessenen Werte liegen zwischen 2,93 bei 0,08 Pa und 2,74 bei 0,4 Pa.

Die Stöchiometrie von Borcarbidschichten, die mit HF gesputtert wurden, hängt von der Position der Substrate ab: Zum Targetrand hin nimmt der Bor-Gehalt in den Schichten ab, während unter der Targetmitte nahezu stöchiometrische Schichten abgeschieden werden. Eine geringfügige Zunahme des Bor-Gehaltes mit steigendem Argondruck ist ebenfalls festzustellen. Im Gegensatz dazu ist bei DC-gesputterten Schichten keine Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Substratposition erkennbar.

Mit HF gesputterte SiC-Schichten weisen durchgehend einen Kohlenstoffüberschuß auf, der jedoch bei 0,2 Pa in Schichten, die unter dem Erosionsgraben abgeschieden wurden, etwas niedriger liegt als an den übrigen Substratpositionen. Mit DC gesputterte SiC-Schichten sind bis auf eine Ausnahme ( Argondruck 4 Pa, Substrat unter der Targetmitte ) stöchiometrisch.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Kortright und Windt [105] bei DC-gesputterten SiC-Schichten; sie geben die Zusammensetzung mit  $\text{Si}_{0,9}\text{C}$  bzw.  $\text{Si}_{0,95}\text{C}$  an.

Folgende Tendenzen sind klar erkennbar:

1. Der Kohlenstoffüberschuß in TiC-,  $\text{B}_4\text{C}$ - und SiC-Schichten sowie der Bor-Überschuß in  $\text{TiB}_2$ -Schichten nimmt mit steigendem Argondruck ab.
2. Es existiert bei jedem Material ein Druckbereich, in dem eine Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Lage des Substrates unter dem Target auftritt.

Dies kann mehrere Ursachen haben:

Da die Stöchiometrieabweichungen in den Schichten unabhängig von der Betriebsdauer des Targets sind, ist anzunehmen, daß die Elemente im gleichen Verhältnis abgetragen werden, wie sie im Target vorliegen. Nach Betz und Wehner [156] unterscheiden sich jedoch die Winkelverteilungen der abgestäubten Atomsorten, so daß die Elemente je nach Austrittsrichtung in einem unterschiedlichen Verhältnis vorliegen. Diese Winkelverteilungen ändern sich auch mit der Energie der auftreffenden Argonionen [156], die beim DC-Sputtern mit abnehmendem Druck abhängig vom Material unterschiedlich stark ansteigt, da die Spannung am Target zunimmt. Auch die zunehmende Streuung der Teilchen im Plasma mit steigendem Argondruck kann einen Einfluß auf die Stöchiometrie haben. Nach Schulz [55] hat die Druckabhängigkeit der Stöchiometrie folgende Ursache: Der Haftkoeffizient, d.h. das Verhältnis der adsorbierten Teilchen zur

Menge der einfallenden Teilchen, kann bei hohen Teilchenenergien kleiner als 1 sein, während er bei niedrigen Energien den Wert 1 erreicht. Bestehen bei hohen Energien ( d.h. niedrigen Argondrücken ) große Unterschiede in den Haftkoeffizienten der einzelnen Atomsorten, treten entsprechende Abweichungen von der Stöchiometrie auf, die mit steigendem Argondruck abnehmen.

Argon- druck in Pa	Substrat- position	Argongehalt in At %					
		TiC	TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C		SiC	
				HF	DC	HF	DC
0,2	3	0,12	0,03	1,41	-	1,12	-
	2	0,11	0,02	1,35	-	0,99	-
	1	0,09	0,02	1,30	-	1,48	-
1	3	0,05	0,01	-	-	0,87	0,02
	2	0,06	0,01	-	-	0,92	0,02
	1	0,06	0,01	-	-	0,86	0,02
4	3	-	0	0,95	0	-	0,01
	2	-	0	0,94	0	-	0,01
	1	-	0	0,85	0	-	0,01

Tab. 10: Argongehalt von TiC-, TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C-, SiC-Schichten in Abhängigkeit von Argondruck und Substratposition ( Pos. 1: unter dem Erosionsgraben; Pos. 3: unter der Targetmitte; Pos. 2: zwischen Pos. 1 und 3 )

Der Argongehalt in den Schichten nimmt mit steigendem Argondruck ab, wobei HF-gesputterte Schichten deutlich höhere Werte als DC-gesputterte Schichten aufweisen ( siehe Tab. 10 ). Auch Pan und Greene [54] beobachteten bei der Untersuchung von TiC-Schichten eine Zunahme des Argongehalts mit abnehmendem Druck, jedoch liegen die gemessenen Argonkonzentrationen wesentlich höher. In TiB<sub>2</sub>-Schichten wurden dagegen in Übereinstimmung mit Literaturangaben ( Shikama *et al.* [79] ) nur geringe Mengen von Argon gefunden. Zum Argongehalt in gesputterten SiC- oder B<sub>4</sub>C-Schichten finden sich in der Literatur keine Hinweise.

Die Ursache für die Zunahme des Argongehalts in den Schichten mit abnehmendem Argondruck liegt nach Pan und Greene [54] in den höheren kinetischen

Energien der auftreffenden Argonatome. Materialabhängige Unterschiede im Argongehalt, wie z.B. zwischen TiC und TiB<sub>2</sub>, können damit jedoch nicht erklärt werden.

Argon- druck in Pa	Substrat- position	Sauerstoffgehalt in At %					
		TiC	TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C		SiC	
				HF	DC	HF	DC
0,2	3	1,59	3,75	0,91	-	0,62	-
	2	1,58	3,51	1,10	-	0,61	-
	1	1,64	3,53	1,19	-	0,82	-
1	3	1,92	4,48	-	-	0,73	0
	2	1,85	4,07	-	-	0,57	0
	1	2,02	4,44	-	-	0,68	0
4	3	-	10,50	0,76	0,66	-	5,02
	2	-	10,60	0,77	0,66	-	6,22
	1	-	11,43	0,82	1,08	-	7,83

Tab. 11: Sauerstoffgehalt von TiC-, TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C-, SiC-Schichten in Abhängigkeit von Argondruck und Substratposition ( Pos. 1: unter dem Erosionsgraben; Pos. 3: unter der Targetmitte; Pos. 2: zwischen Pos. 1 und 3 )

Die Zunahme des Sauerstoffgehalts in den Schichten mit steigendem Argondruck ist abhängig vom Schichtmaterial, wie Tab. 11 zeigt. In Borcarbidschichten sind auch bei hohem Argondruck nur geringe Mengen Sauerstoff nachweisbar, während TiB<sub>2</sub>-Schichten bereits bei 0,2 Pa mehr als 3 % O enthalten. Shappirio und Finnegan [75] geben für TiB<sub>2</sub>-Schichten, die bei 0,3 Pa Argondruck abgeschieden wurden, sogar einen O-Gehalt von 12 % an.

Die Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes mit dem Argondruck läßt auf eine Verunreinigung des Sputtergases schließen. Da die Höhe des O-Gehaltes auch vom Schichtmaterial abhängig ist, erfolgt offensichtlich eine chemische Reaktion zwischen der entstehenden Schicht und dem Sauerstoff im Rezipienten. Aufgrund der Getterwirkung des Titans weisen deshalb TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten höhere Sauerstoffgehalte auf als B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten.

#### 4.1.2. Schichtaufbau

##### *Bruchgefüge von TiC-, TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten*

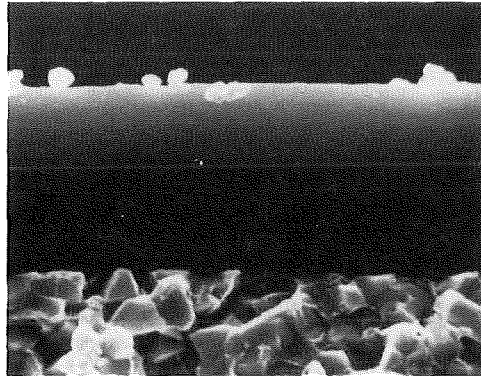
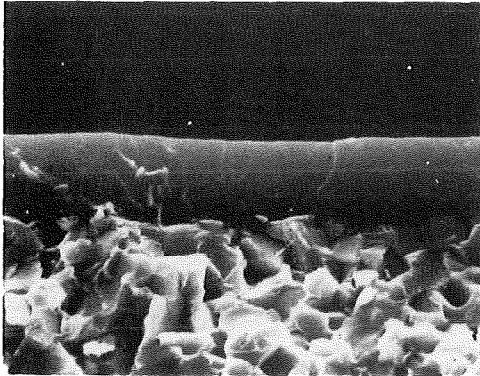
Die Struktur der Bruchflächen von TiC-, TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten in Abhängigkeit vom Argondruck ( Substratposition unter der Targetmitte ) ist in Abb. 24 bis 26 dargestellt.

TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten zeigen mit steigendem Argondruck eine zunehmende Tendenz zur Bildung strukturierter Bruchflächen, die Schulz [55] auf eine Vergrößerung von Durchmesser und Länge der wachsenden Kristallite zurückführt. Das Bruchgefüge der Schichten entspricht bei 0,2 und 1 Pa der Zone T im Thornton-Diagramm, bei 4 Pa dagegen eher der Zone 1. Allerdings handelt es sich bei den stengelartigen Strukturen, die beispielsweise in Abb. 24 ( TiB<sub>2</sub>-Schicht bei 4 Pa ) zu erkennen sind, nicht um einzelne Kristallite, sondern um Kristallitbündel, die aus aneinandergelagerten, runden oder länglichen Kristalliten ähnlicher Orientierung bestehen [44]. Die einzelnen Kristallite können jedoch wegen der vergleichsweise geringen Auflösung des Rasterelektronenmikroskops nicht identifiziert werden. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, aus dem Bruchgefüge auf die Größe und Form der Kristallite zu schließen.

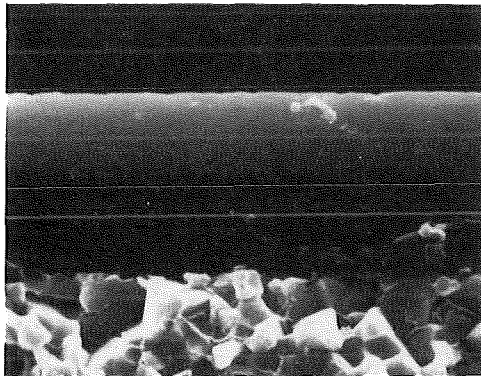
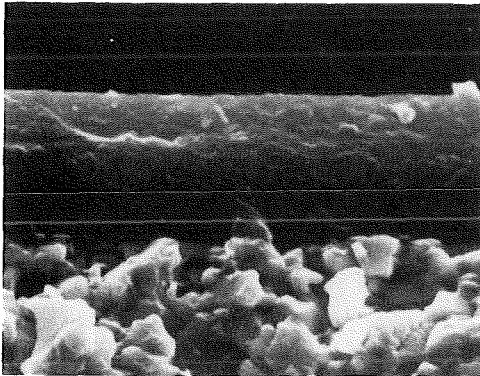
Auch in B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten ist ein Übergang von einem nahezu strukturlosen Bruch bei niedrigem Argondruck ( 0,2-1 Pa ) zu einem strukturierten Bruchgefüge mit z.T. stengelartigen Strukturen bei hohem Argondruck ( 4 Pa ) zu erkennen. Borcarbidschichten, die bei gleichem Argondruck einmal mit HF und einmal mit DC abgeschieden wurden, unterscheiden sich hinsichtlich des Bruchgefüges deutlich voneinander ( vgl. Abb. 25 ), während dies bei SiC-Schichten nicht der Fall ist. Trotz der Unterschiede im Bruchgefüge sind jedoch sämtliche B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten röntgen- und elektronenamorph, wie im folgenden gezeigt wird. Die Bruchstrukturen der untersuchten Schichten lassen daher keinerlei Rückschlüsse auf Größe und Form der Kristallite zu, bzw. darauf, ob die Schichten kristallin oder amorph sind. Für detaillierte Informationen über den Aufbau solcher Schichten sind daher Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop erforderlich.

TiC

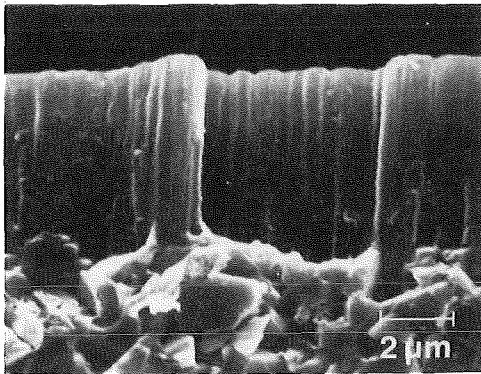
TiB<sub>2</sub>



0,2 Pa



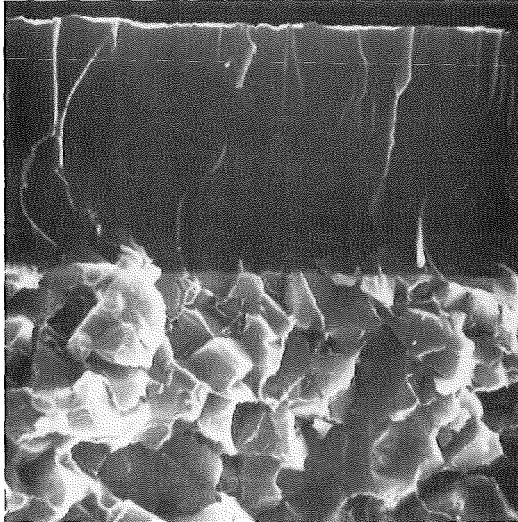
1 Pa



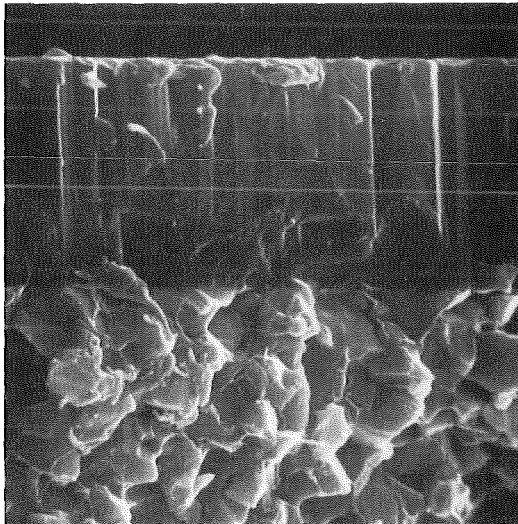
4 Pa

Abb. 24: Bruchgefüge einlagiger TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten

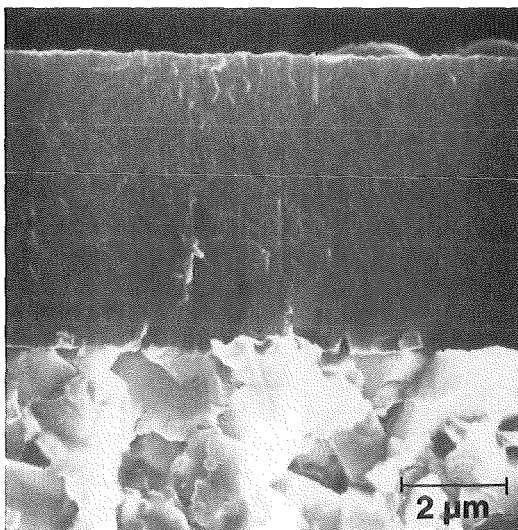




0,2 Pa HF

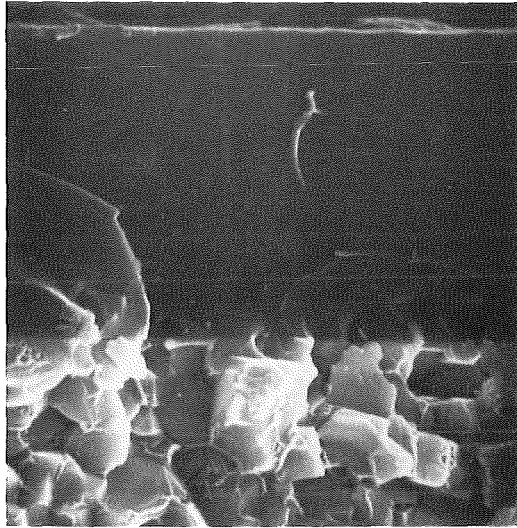


4 Pa HF

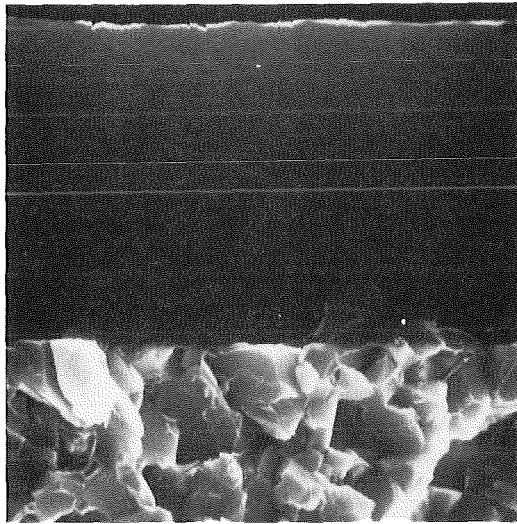


4 Pa DC

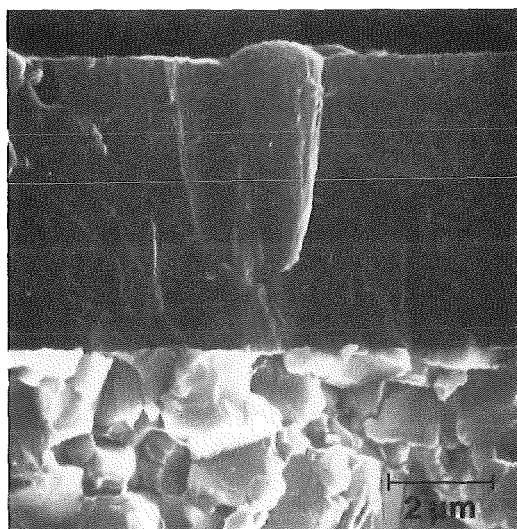
Abb. 25: Bruchgefüge einlagiger  $B_4C$ -Schichten



0,2 Pa HF



1 Pa DC und HF  
( identisch )



4 Pa DC

Abb. 26: Bruchgefüge einlagiger SiC-Schichten

### *Aufbau der TiC-Schichten*

Die untersuchten TiC-Schichten weisen abhängig vom Argondruck und der Position der Substrate unter dem Target ( vgl. Abb. 23 ) eine unterschiedlich stark ausgeprägte (200)-Textur auf ( siehe Abb. 27 ). Der TiC-(111)-Reflex ist in den Röntgendiffraktogrammen nicht zu erkennen, da er mit dem WC-(100)-Reflex zusammenfällt. Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse  $I_{WC(100)} + I_{TiC(111)} / I_{WC(101)}$  in diesen Schichten mit den am unbeschichteten Substrat gemessenen Werten, zeigt sich, daß der TiC-(111)-Reflex nur in den Schichten einen nennenswerten Beitrag zu den gemessenen Intensitäten liefert, die bei 1 Pa abgeschieden wurden. Zahlenmäßige Angaben über den Grad der (111)-Textur, beispielsweise durch Berechnung eines Texturparameters ( vgl. z.B. [55] ) sind bei den untersuchten TiC-Schichten jedoch nicht möglich, da die Intensität des TiC-(111)-Reflexes nicht ausgemessen werden kann. Die (111)-Textur in den Schichten nimmt zwar mit dem Argondruck zu, jedoch überwiegt im Gegensatz zu Literaturangaben [54,55] auch bei 1 Pa noch die (200)-Textur. Dies hängt mit den unterschiedlichen Versuchsbedingungen zusammen. Schulz [55] verwendete Targets mit einem Durchmesser von 150 mm und arbeitete mit einer maximalen spezifischen Leistung von 8,5 W/cm<sup>2</sup>. Eine Erhöhung der spezifischen Leistung ( 11 W/cm<sup>2</sup> bei den eigenen Arbeiten ) bewirkt höhere Druckeigenspannungen in den Schichten [55] und wirkt sich damit in ähnlicher Weise auf die Schichtstruktur aus wie eine Verringerung des Argondrucks. Deshalb sind bei höherer Leistung auch höhere Argondrücke erforderlich, um die (111)-Textur in den TiC-Schichten zu stabilisieren.

Diese (200)-Textur ist nicht über die gesamte Schichtdicke gleichmäßig stark ausgeprägt. Bei TEM-Untersuchungen an TiC-Schichten, die bei 0,2 und 1 Pa Argondruck abgeschieden wurden, wurde eine Änderung der Textur mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche Substrat-Schicht festgestellt ( siehe Abb. 28 ).

In den folgenden Abbildungen sind jeweils ein Hellfeldbild, ein Elektronenbeugungsbild sowie zwei Dunkelfeldbilder zusammengestellt. Während im Hellfeldbild die gesamte Schicht, d.h. sämtliche Kristallite abgebildet werden, erscheinen in den Dunkelfeldbildern nur Kristallite mit bestimmten Orientierungen hell; in Abb. 28 c beispielsweise diejenigen, deren (111)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind. Damit lassen sich Aussagen über Kristallitgröße und -form sowie die Verteilung von Kristalliten mit bestimmter Orientierung innerhalb der Schicht machen. Zur Vereinfachung werden im folgenden die-

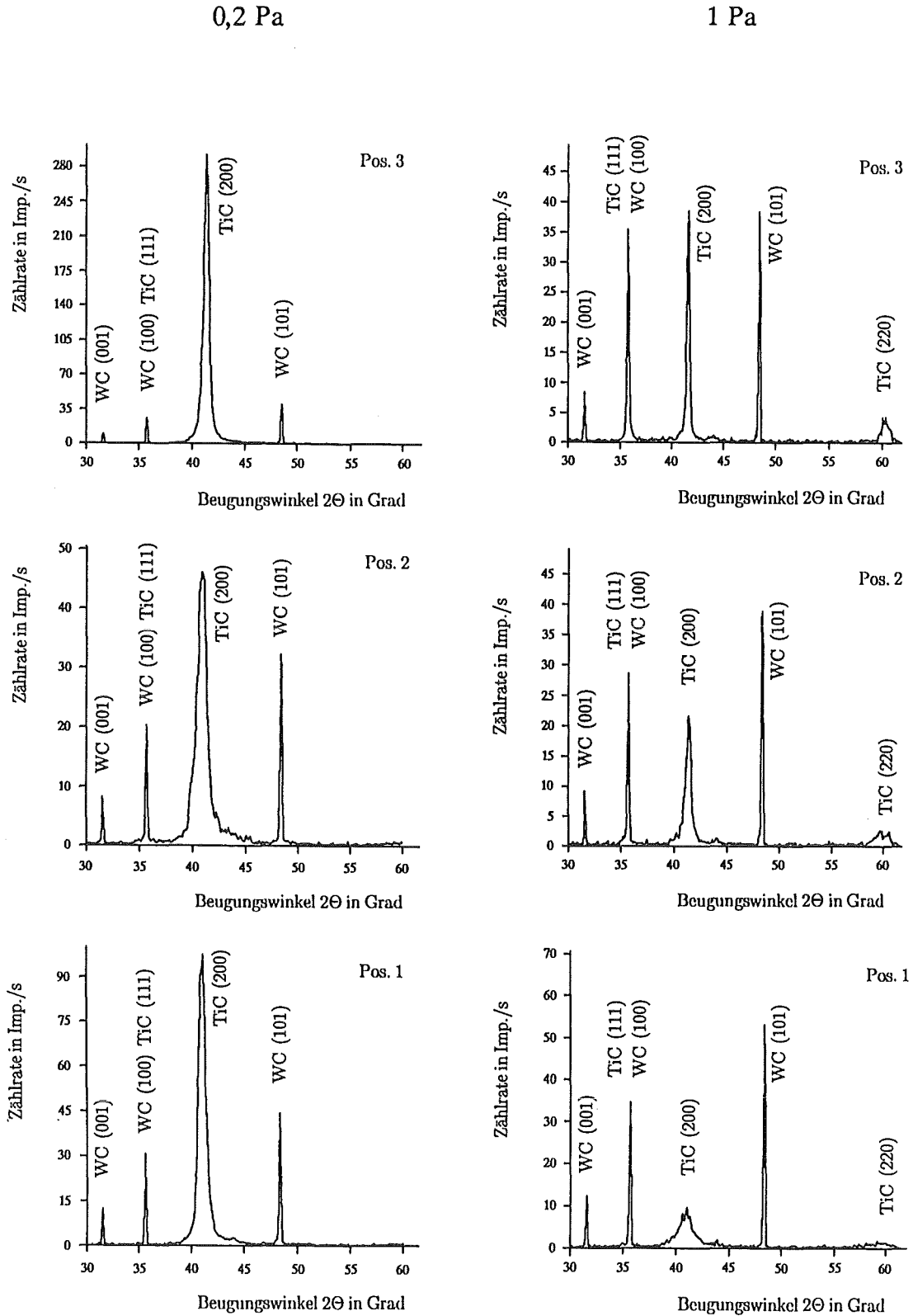


Abb. 27: Röntgendiffraktogramme gesputterter TiC-Schichten für unterschiedliche Argondrücke und Substratpositionen

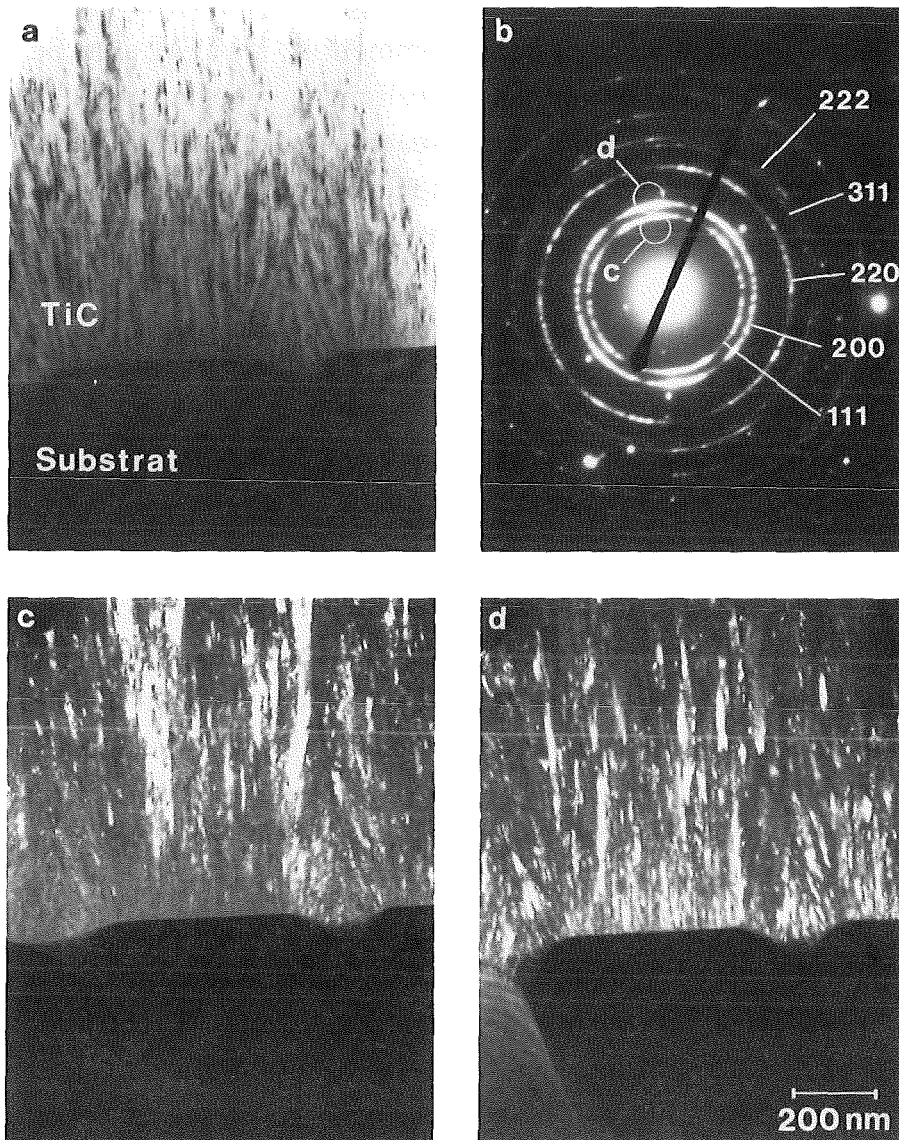


Abb. 28: Übergang Schicht-Substrat in einer TiC-Schicht ( 1Pa, Substratposition unter der Targetmitte): Hellfeldbild (a); Elektronenbeugungsbild (b); Dunkelfeldbilder von Kristalliten, deren (111)-Ebenen (c) bzw. (200)-Ebenen (d) parallel zur Substratoberfläche liegen

jenigen Kristallite, deren (111)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche liegen, als (111)-orientiert oder als Kristallite mit (111)-(Vorzugs-)Orientierung bezeichnet. Anhand der Elektronenbeugungsbilder läßt sich feststellen, ob eine Textur in den Schichten vorliegt. Bei untexturierten Schichten bestehen die Beugungsbilder aus konzentrischen Ringen, deren Radien umgekehrt proportional zu den entsprechenden Netzebenenabständen sind. Liegt eine Vorzugsorientierung bestimm-

ter Netzebenen vor, bilden sich auf den Ringen Knoten. Die Stärke der Knotenbildung gibt den Grad der Vorzugsorientierung der Kristallite an.

Im Gegensatz zu den Röntgendiffraktogrammen ist im TEM eine Schichttextur auch dann zu erkennen, wenn die betreffenden Ebenen nicht parallel zur Substratoberfläche liegen. Dabei ist zu beachten, daß die Elektronenbeugungsbilder gegenüber den Hellfeld- und Dunkelfeldbildern um einen Winkel von ca.  $11^\circ$  entgegen dem Uhrzeigersinn verdreht sind.

Die unterschiedliche Entwicklung der Textur bei verschiedenen Argondrücken zeigen Abb. 28 und 29:

In TiC-Schichten, die bei 1 Pa Argondruck unter der Targetmitte abgeschieden wurden (entsprechendes Röntgendiffraktogramm in Abb. 27: 1 Pa, Pos. 3), ändert sich die Textur mit dem Abstand zur Grenzfläche Substrat-Schicht, wie Abb. 28 c und d zeigen. Direkt am Substrat wachsen die TiC-Kristallite mit (200)-Orientierung auf, während sich mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche Substrat-Schicht vermehrt (111)-orientierte Kristallite bilden. Mit wachsender Schichtdicke überwiegt jedoch wieder die (200)-Textur in den Schichten.

Eine ähnliche Änderung der Textur mit zunehmendem Abstand zum Substrat wurde von Perry [157] in TiN-Schichten festgestellt: Direkt am Substrat bildet sich i.a. eine (200)-Textur, während sich mit zunehmender Schichtdicke eine (111)-Textur entwickelt. Abhängig von den Beschichtungsparametern kann die (111)-Textur auch bei großen Schichtdicken erhalten bleiben; es kann aber auch eine eher statistische Anordnung der Kristallite oder - besonders bei hohen Biasspannungen - eine (200)- oder (220)-Textur auftreten.

Vereinzelt wurden im TEM auch Probenbereiche gefunden, in denen direkt am Substrat Kristallite mit (111)-Orientierung auftreten. Es konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob die Orientierung dieser TiC-Kristallite durch die Orientierung der WC-Körner im Substrat beeinflusst wird. Dies ist in CVD-TiC-Schichten der Fall, wäre aber auch in gesputterten Schichten trotz der geringeren Beweglichkeit der Schichtatome durchaus denkbar. Um diese Frage zu klären, sind jedoch Untersuchungen an Schichten erforderlich, die auf WC-Einkristalle mit definierten Orientierungen der Oberflächen abgeschieden werden, da auf polierten polykristallinen Substraten die Wahrscheinlichkeit gering ist, daß ein WC-Korn mit geeigneter Orientierung gerade an einer durchstrahlbaren Stelle der Probe liegt.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen jedoch den Schluß zu, daß sich am Substrat normalerweise eine (200)-Textur bildet und andere Kristallitorientierungen evtl. durch die Orientierung des Substrates verursacht werden.

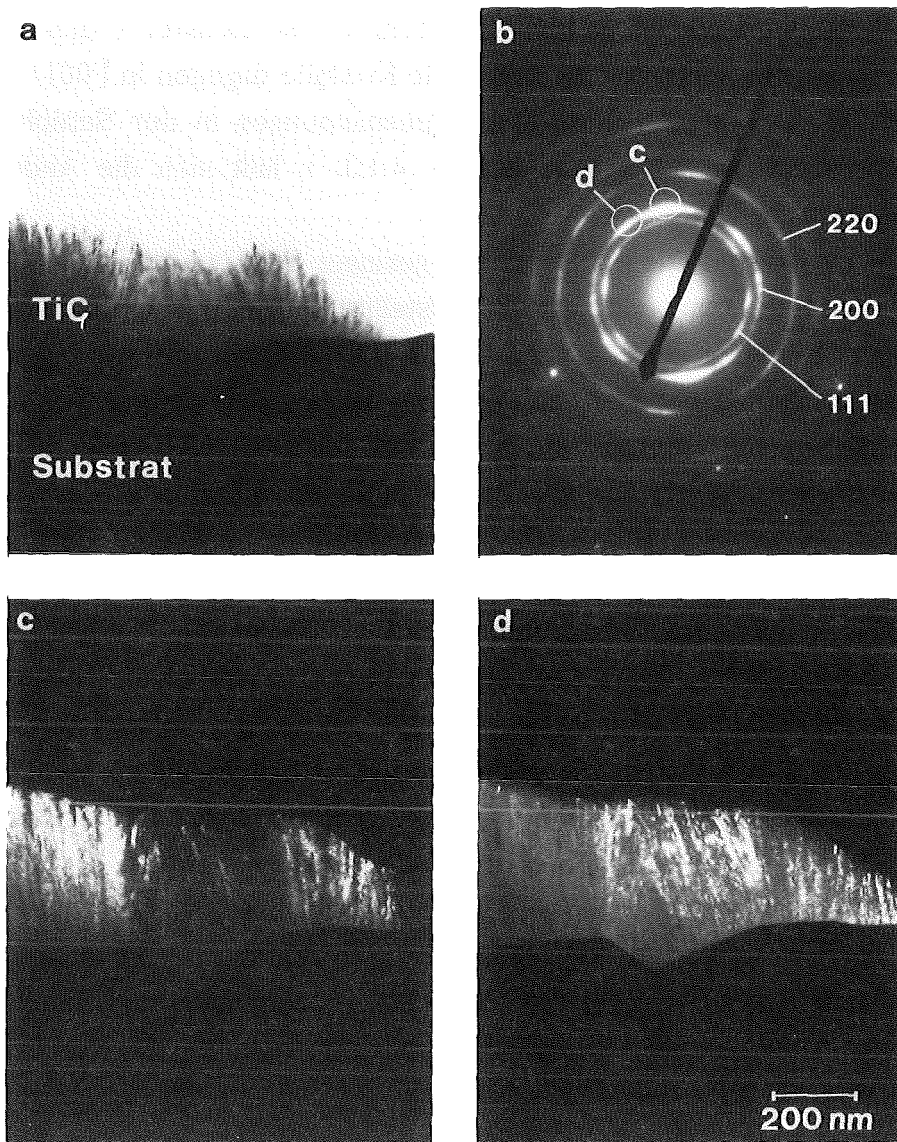


Abb. 29: Übergang Schicht-Substrat in einer TiC-Schicht ( 0,2 Pa, Substratposition unter der Targetmitte); Hellfeldbild (a); Elektronenbeugungsbild (b); Dunkelfeldbilder von Kristalliten, deren (200)-Ebenen jeweils parallel zur lokalen Substratoberfläche liegen (c,d)

In Schichten, die bei 0,2 Pa Argondruck unter der Targetmitte abgeschieden wurden ( entsprechendes Röntgendiffraktogramm in Abb. 27: 0,2 Pa, Pos. 3 ), entwickelt sich die Textur ausgehend von statistisch orientierten Körnern innerhalb der ersten 100 nm der Schicht ( siehe Abb. 29 c ). Dies entspricht dem "Prinzip der evolutionären Selektion", das von van der Drift [158] beschrieben wurde: Sind die Wachstumsraten der Kristallite von ihrer Orientierung abhängig, setzen sich diejenigen Kristallitorientierungen durch, die das schnellste Wachstum in vertikaler Richtung aufweisen.

Kubische Kristalle wachsen in  $[111]$ -Richtung am schnellsten ( dies entspricht einer (111)-Textur in Schichten ), tetragonale Kristalle dagegen in  $[001]$ -Richtung. Berücksichtigt man die Zunahme der Eigenspannungen in der Schicht mit abnehmendem Argondruck ( vgl. auch Kap. 4.1.3. ), läßt sich die Änderung der Textur folgendermaßen erklären:

Bei hohem Argondruck und entsprechend geringen Spannungen in den Schichten überwiegt die (111)-Textur, da sich die Kristallite mit dem schnellsten Wachstum in vertikaler Richtung durchsetzen. Wird der Argondruck verringert, treten höhere Druckeigenspannungen auf, die zu einer Verformung der einzelnen Kristallite führen. Bei TiC-Kristalliten, die mit der (001), (100) oder (010)-Ebene parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind, verringert sich der Gitterparameter  $a$  parallel zur Substratoberfläche, während er senkrecht dazu zunimmt. Die Kristallite werden also - je nach Betrag der Eigenspannungen - eher tetragonal. Das schnellste Wachstum müßte in diesem Fall in  $[001]$ -Richtung auftreten, d.h. die Schichten müßten eine (001)-Textur aufweisen. Dies entspricht bei TiC der experimentell festgestellten (200)-Textur, die sich bei 0,2 Pa Argondruck ausgehend von statistisch orientierten Kristalliten bildet.

Nach Pan und Greene [54] sind die Druckeigenspannungen an der Grenzfläche Substrat-Schicht wesentlich höher als in der übrigen Schicht. Damit ist auch die (200)-Textur, die bei 1 Pa-Schichten direkt am Substrat vorliegt, zu verstehen. Ursache dürften O-Verunreinigungen der Substratoberfläche sein, da nach Alexander und Hoffman [159] Sauerstoffanteile zumindest in Metallschichten Druckeigenspannungen hervorrufen. Bei niedrigem Argondruck werden dagegen geringere Mengen von Sauerstoff adsorbiert, so daß die Druckeigenspannungen an der Grenzfläche Substrat-Schicht im Vergleich zum Rest der Schicht bei 0,2 Pa entsprechend niedriger liegen dürften.

Ist die Substratoberfläche nicht vollständig eben, wachsen die Kristallite mit ihrer  $[200]$ -Richtung senkrecht zur lokalen Oberfläche auf. Dadurch entstehen auf den Ringen im Beugungsbild nicht nur in Richtung der Substratnormalen Knoten, sondern auch an anderen Stellen ( siehe Abb. 29 ). Diese Störungen beschränken sich nicht auf einen Schichtbereich nahe dem Substrat, sondern setzen sich durch die ganze Schicht fort. Abb. 30 zeigt einen Ausschnitt einer TiC-Schicht, in dem nahezu perfekt texturierte Bereiche ( (200)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche ) vorhanden sind, aber auch Bereiche, in denen die  $[100]$ -Richtung der Kristallite etwas gegenüber der Substratnormalen verkippt ist. Während im ersten Fall das Elektronenbeugungsbild nur einzelne Beugungspunkte zeigt, sind an den gestörten Stellen bereits Andeutungen von Ringen zu erkennen. Die verkippten Kristallite machen sich in Form von zusätzlichen Beugungspunkten bzw. Knoten auf den Ringen bemerkbar.



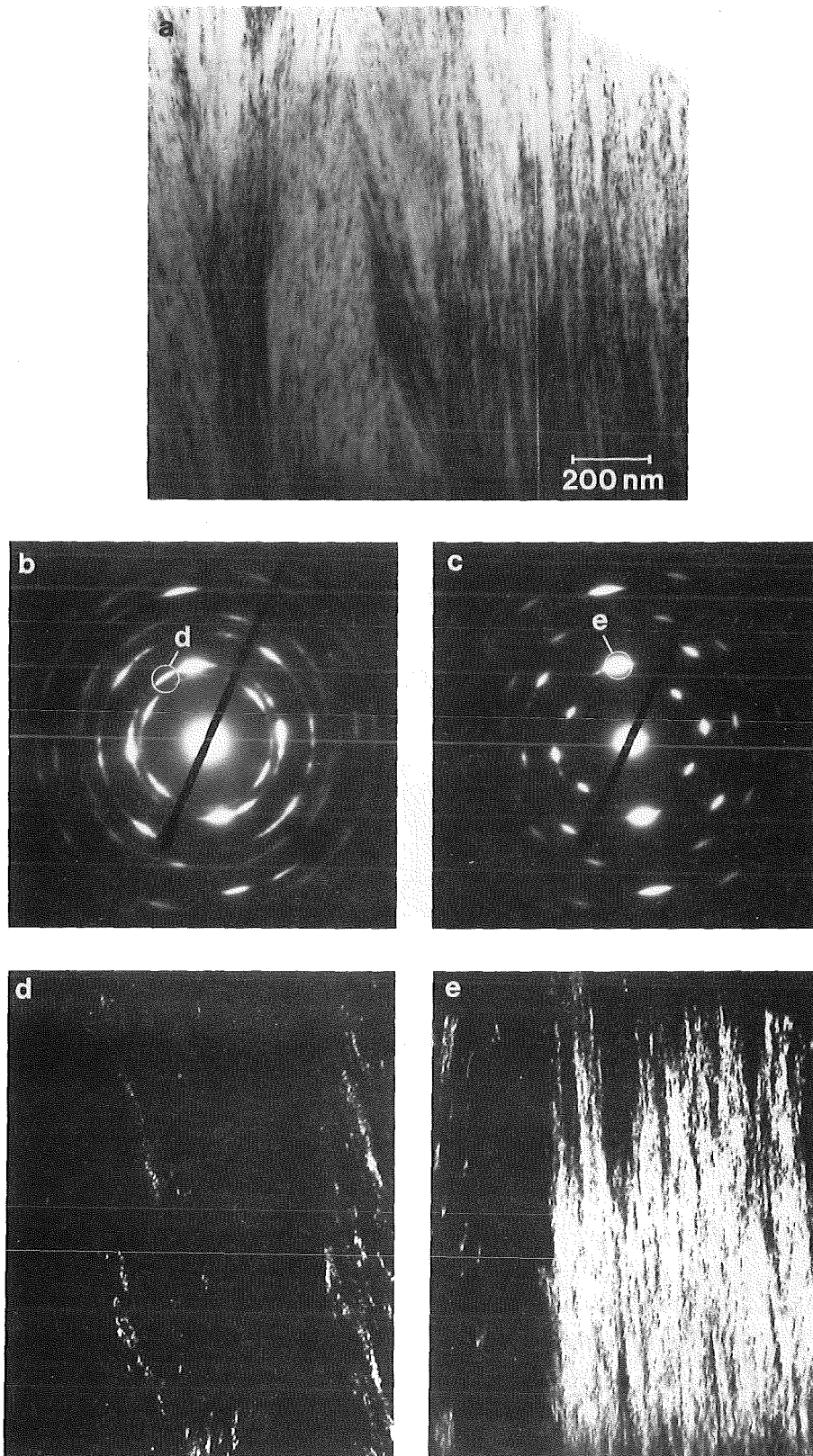


Abb. 30: Schichtbereich mit Störungen der (200)-Textur in einer TiC-Schicht ( 0,2 Pa, Substratposition unter der Targetmitte); Hellfeldbild (a); Elektronenbeugungsbilder (b) und (c); Dunkelfeldbilder von Kristalliten, deren (200)-Ebenen schräg (d) bzw. parallel (e) zur Substratoberfläche liegen

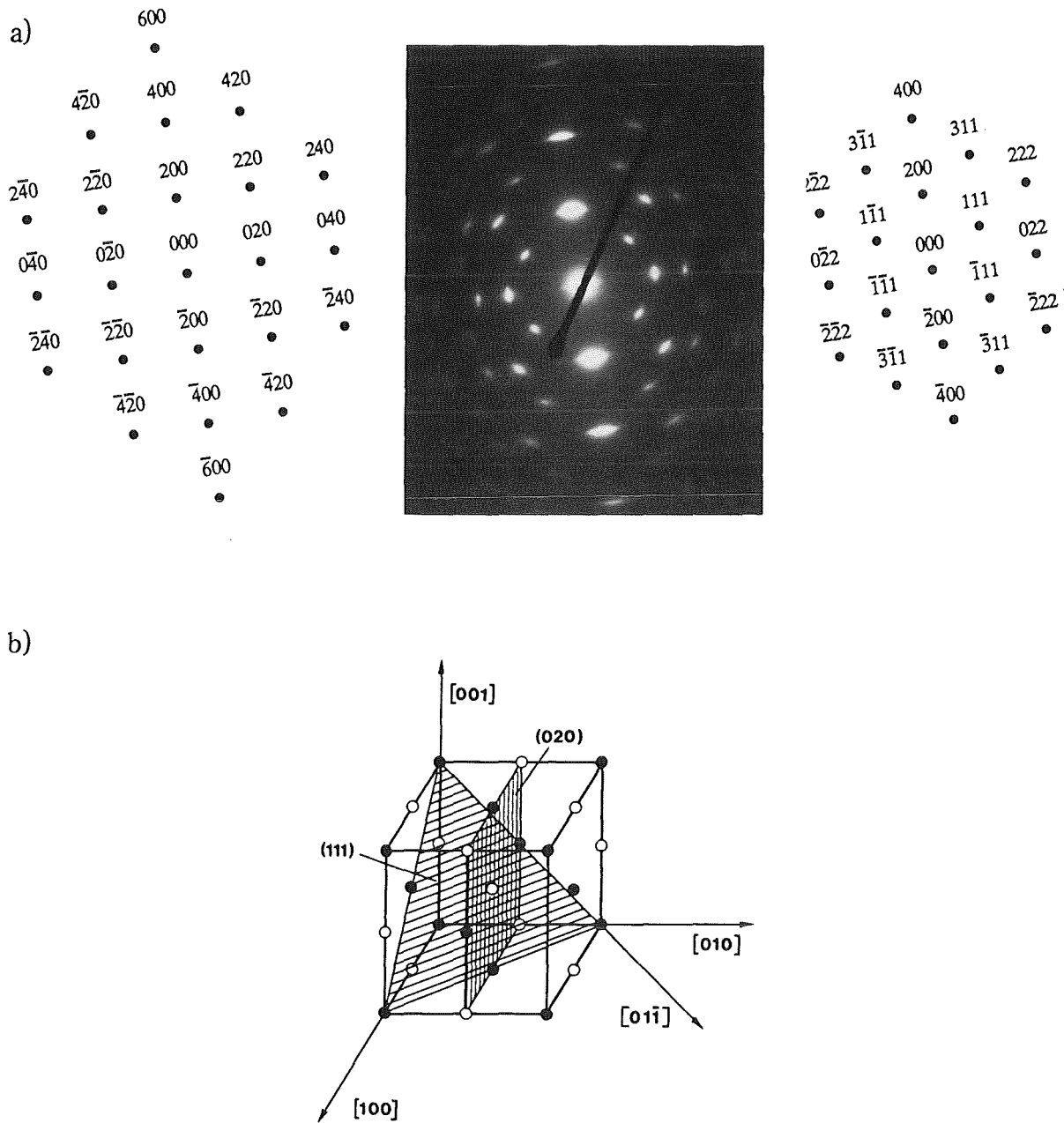


Abb. 31: a) Elektronenbeugungsbild einer TiC-Schicht mit (200)-Textur und schematische Beugungsbilder:

links: Elektronenstrahl (E)  $\parallel$   $[001]$ -Richtung ( (200)- und (020)-Ebene  $\parallel$  E )

rechts: E  $\parallel$   $[01\bar{1}]$ -Richtung ( (200)- und (111)-Ebene  $\parallel$  E )

b) Lage der (020)- und (111)-Ebene sowie der  $[001]$ - und  $[01\bar{1}]$ -Richtung im TiC-Gitter

Wie eine genaue Betrachtung der Beugungsbilder stark texturierter Bereiche zeigt, liegen zwar nahezu alle Kristallite mit den (200)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche, sind aber um die [100]-Achse gegeneinander verdreht. Das Elektronenbeugungsbild eines stark texturierten Bereiches läßt sich aus den Beugungsbildern zweier unterschiedlich orientierter Einkristalle zusammensetzen, wie in Abb. 31 a dargestellt ist. In Wirklichkeit ist es jedoch eine Überlagerung aller Beugungsbilder, die entstehen können, wenn man einen TiC-Einkristall, dessen (200)-Ebenen parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet sind, um seine [100]-Achse rotieren läßt. Die (200)-Beugungspunkte sind am stärksten, da die (200)-Ebenen nahezu aller Kristallite in diesem Schichtbereich parallel zum Elektronenstrahl liegen.

Fällt der Elektronenstrahl parallel zur  $[01\bar{1}]$  bzw.  $[010]$ -Richtung auf das Kristallgitter ( vgl. Abb. 31 b ), ergeben sich die in Abb. 31 a schematisch dargestellten Beugungsbilder. Identische Beugungsbilder erhält man jeweils bei einer Rotation des Kristallgitters um  $90^\circ$ . Kristallite mit anderen Orientierungen, die bei einer Rotation um die [100]-Achse auftreten können, tragen zwar nicht zum Beugungsbild bei, sind aber in der Schicht ebenfalls vorhanden.

Während die (200)-Textur mit abnehmendem Argondruck zunimmt, wird sie schwächer, wenn die Schichten nicht unter der Mitte, sondern unter dem Erosionsgraben des Targets abgeschieden wurden ( vgl. Abb. 27 ). TEM-Untersuchungen zeigten, daß dies nicht auf eine eher statistische Anordnung der Kristallite zurückzuführen ist. TiC-Schichten, die bei 1 Pa unter dem Erosionsgraben des Targets abgeschieden wurden, weisen eine ausgeprägte (220)- und (111)-Textur auf, wobei die (220)- und (111)-Ebenen der Kristallite jedoch nicht parallel zur Substratoberfläche liegen, so daß diese Textur in den Röntgendiffraktogrammen nicht zu erkennen ist.

Die Kristallitgrößen, die nach der Formel von Scherrer ( vgl. Kap. 3.2.1. ) aus den Halbwertsbreiten der (200)-Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen abgeschätzt wurden ( siehe Tab. 12 ), stimmen relativ gut mit den Werten überein, die aus den Dunkelfeldbildern bestimmt wurden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die ermittelten Werte der Ausdehnung der Kristallite senkrecht zu den reflektierenden Ebenen entsprechen, in diesem Fall also der Länge der Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche. Wie in den Dunkelfeldbildern zu sehen ist, bestehen die TiC-Schichten aus länglichen Kristalliten mit einem Durchmesser von 10-20 nm ( 1 Pa ) bzw. 5-10 nm ( 0,2 Pa ) sowie einer Länge von 10-100 nm ( 1 Pa ) bzw. 5-50 nm ( 0,2 Pa ). Größere Bereiche, die im Dunkelfeldbild einheitlich hell erscheinen, bestehen meistens aus mehreren neben- und über-

einanderliegenden Kristalliten, die etwa die gleiche Orientierung haben. Eine Änderung der Kristallitgröße mit dem Abstand zur Grenzfläche Substrat-Schicht, die bei höheren Substrattemperaturen beobachtet wird [67], ist nach den ersten 100-200 nm nicht mehr festzustellen.

Argon- druck in Pa	Substrat- position	Gitter- parameter $a_0$ in nm	Gitter- dehnung in %	Kristallit- größe in nm
0,2	3	0,438	+ 1,21	25
	2	0,442	+ 2,13	10
	1	0,440	+ 1,67	15
1	3	0,435	+ 0,46	70
	2	0,437	+ 0,98	20
	1	nicht meßbar	nicht meßbar	8

Tab. 12: Gitterparameter, Gitterdehnungen und Kristallitgrößen in TiC-Schichten bei unterschiedlichen Drücken und Substratpositionen

Sämtliche (200)-Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen sind zu kleineren Winkeln verschoben, was einer Vergrößerung der Abstände von parallel zur Substratoberfläche angeordneten Netzebenen entspricht. Dies kann zwei Ursachen haben:

1. Durch Druckspannungen in der Schicht treten infolge der Querkontraktion senkrecht zur Substratoberfläche größere Netzebenenabstände auf
2. Ein Kohlenstoffüberschuß in den Schichten kann eine Aufweitung des Gitters und damit größere Netzebenenabstände bewirken, wenn die überschüssigen C-Atome auf Zwischengitterplätzen sitzen. Dies wurde in der Literatur mehrfach beschrieben ( z.B. [52,56] )

Vergleicht man die Gitterdehnungen in Tab. 12 ( bezogen auf einen Gitterparameter von 0,43274 nm ) mit den C/Ti-Verhältnissen in Tab. 9, so fällt auf, daß Schichten mit hohem Kohlenstoffüberschuß stärkere Abweichungen im Gitterparameter aufweisen als stöchiometrische Schichten. Da die Gitterdehnung auch bei nahezu stöchiometrischen Schichten noch 0,5 % beträgt, dürften die gemessenen Peakverschiebungen teilweise auf Eigenspannungen zurückzuführen sein, zu einem großen Teil jedoch auf den Kohlenstoffüberschuß in den Schichten.

Insgesamt weisen die untersuchten TiC-Schichten überwiegend eine (200)-Textur auf, die mit abnehmendem Argondruck bzw. bei einer Verschiebung der Substrate unter dem Target zur Mitte hin zunimmt. Bei steigendem Argondruck ist eine zunehmende Tendenz zur Bildung einer (111)-Textur zu erkennen. Die (200)-Textur ist abhängig vom Argondruck in einem unterschiedlichen Abstand zur Grenzfläche Substrat-Schicht voll ausgebildet. Bei 0,2 Pa Argondruck entwickelt sich die (200)-Textur ausgehend von statistisch orientierten Kristalliten innerhalb der ersten 100 nm der Schicht. Die Kristallite erreichen bei einem Durchmesser von 5-10 nm eine Länge von 5-50 nm; bei höherem Argondruck nimmt die Kristallitgröße etwas zu.

Wie Kap. 4.1.3. zeigt, hat die Textur einen großen Einfluß auf die Eigenschaften einlagiger Schichten. Aus diesem Grund führt die Abhängigkeit der Textur von der Schichtdicke zu Unterschieden in den Eigenschaften von Schichten bzw. Einzellagen ( in mehrlagigen Schichten ) mit verschiedener Dicke.

#### *Aufbau der TiB<sub>2</sub>-Schichten*

Die Röntgendiffraktogramme der TiB<sub>2</sub>-Schichten lassen trotz des Bor-Überschusses keine weiteren Phasen erkennen. Daher ist anzunehmen, daß überschüssiges Bor entweder in das TiB<sub>2</sub>-Gitter eingebaut wird oder aber in Form von freiem Bor als amorphe Korngrenzenphase vorliegt.

Wie Abb. 32 zeigt, ist eine deutliche Abhängigkeit der Textur vom Argondruck und der Position der Substrate unter dem Target festzustellen. Schichten, die bei 0,2 oder 1 Pa Argondruck abgeschieden wurden, weisen eine ausgeprägte (001)-Textur auf, während bei höheren Argondrücken ( 4 Pa ) nur eine vergleichsweise geringe Vorzugsorientierung auftritt. Unter der Targetmitte abgeschiedene Schichten zeigen eine wesentlich stärkere Textur als solche, die unter dem Erosionsgraben positioniert waren. Bei hohem Argondruck macht sich der Einfluß der Substratposition jedoch wegen der insgesamt geringeren Intensitäten kaum bemerkbar.

Im TEM unterscheiden sich Schichten, die bei 0,2 Pa bzw. 1 Pa unter der Targetmitte abgeschieden wurden, nur hinsichtlich ihrer Korngröße, nicht aber ihrer Textur voneinander. Die (001)- und (002)-Texturreflexe sind in den Elektronenbeugungsbildern deutlich zu erkennen. Auch der (101)-Ring zeigt Knoten, die jedoch nicht auf eine weitere Textur in der Schicht zurückzuführen sind, sondern sich aus der (001)-Textur ergeben.

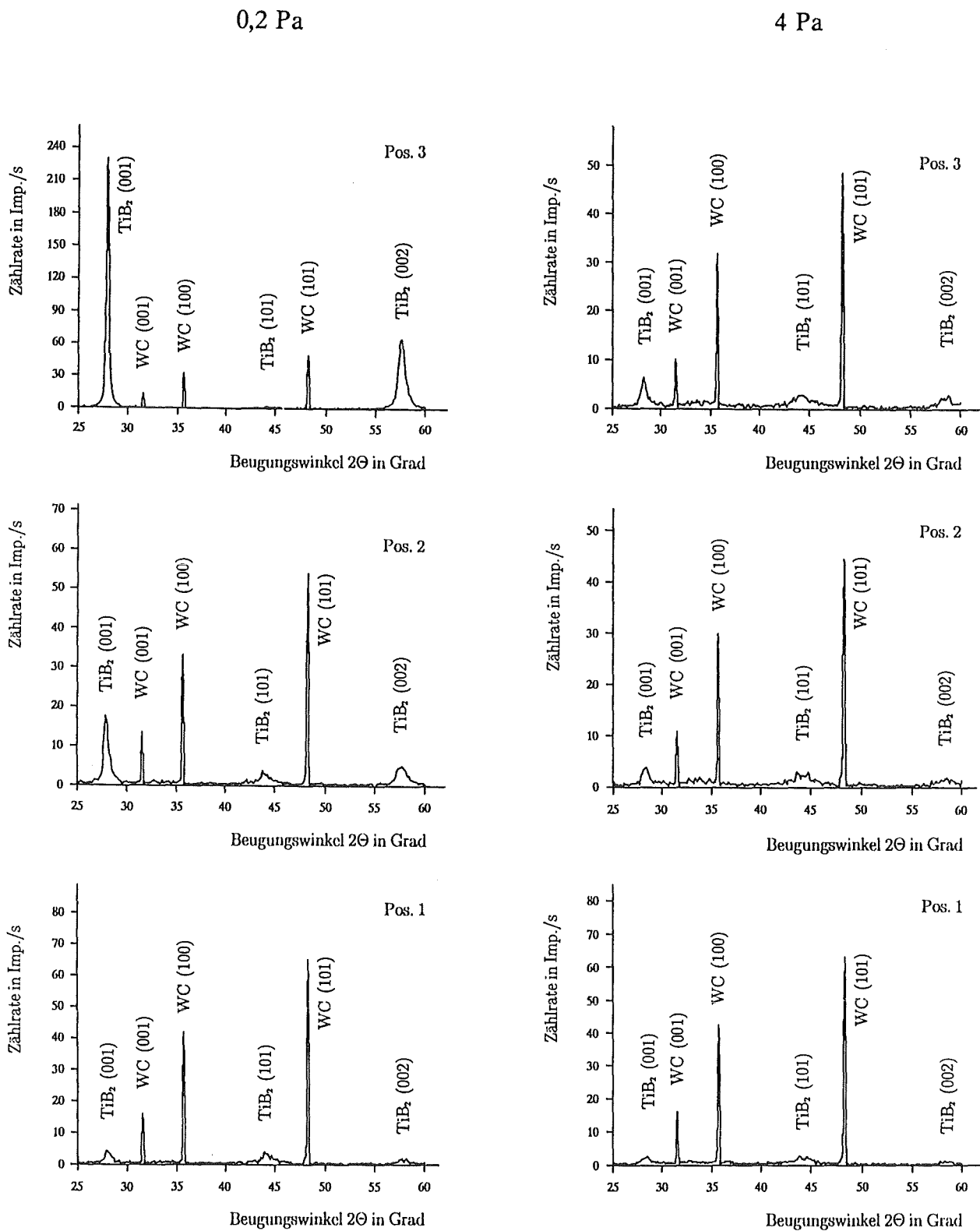


Abb. 32: Röntgendiffraktogramme gesputterter TiB<sub>2</sub>-Schichten für unterschiedliche Argondrücke und Substratpositionen

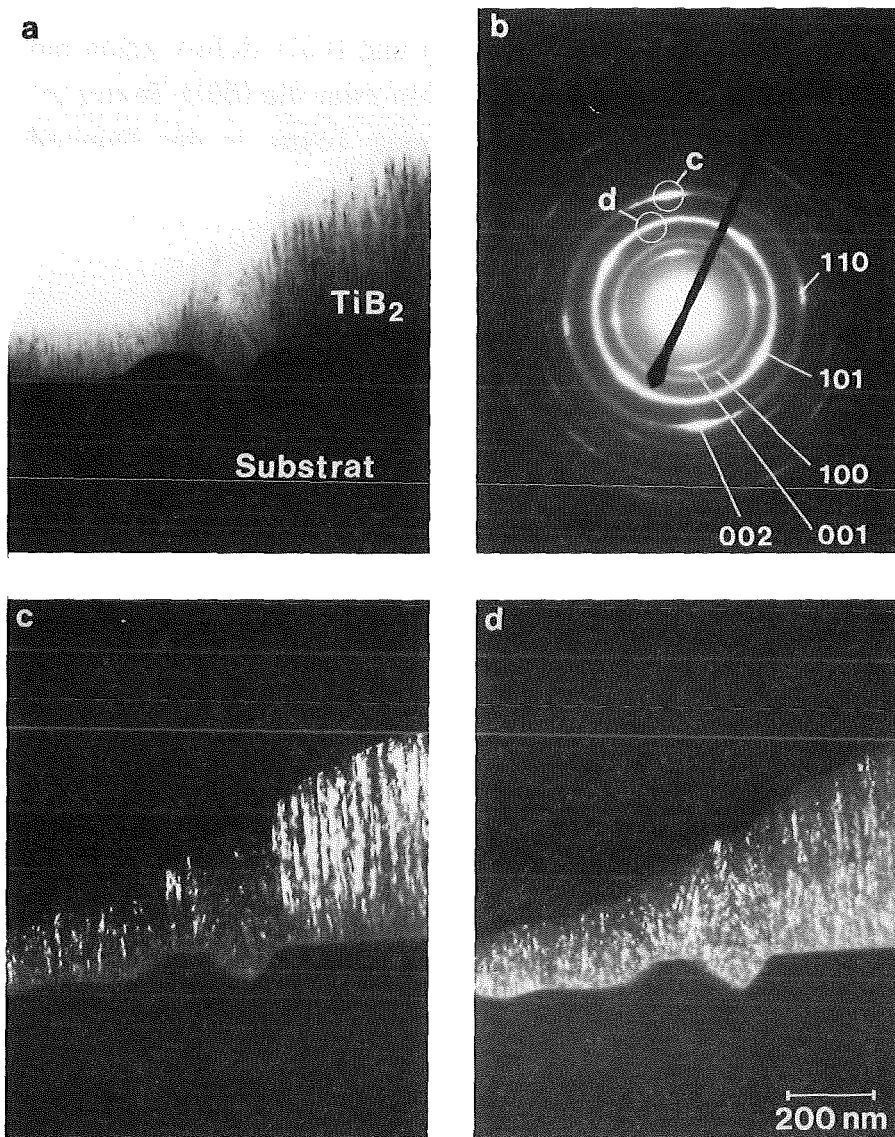


Abb. 33: Übergang Schicht-Substrat in einer  $\text{TiB}_2$ -Schicht ( 1 Pa, Substratposition unter der Targetmitte): Hellfeldbild (a); Elektronenbeugungsbild (b); Dunkelfeldbilder von Kristalliten mit (002)-Textur (c) bzw. ohne Vorzugsorientierung (d)

Abb. 33 zeigt den Übergang Substrat-Schicht einer bei 1 Pa Argondruck gesputterten  $\text{TiB}_2$ -Schicht, Abb. 34 die Schicht in einem Abstand von ca.  $3 \mu\text{m}$  zum Substrat. In den Dunkelfeldbildern ist die Verteilung von Kristalliten mit (002)-Vorzugsorientierung ( (002)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche; siehe Abb. 33 c und 34 c ) bzw. von Kristalliten, deren (101)-Ebenen unter einem Winkel von etwa  $5\text{-}10^\circ$  zur Substratoberfläche angeordnet sind ( Abb. 33 d und 34 d ), zu sehen. Die Verteilung der Kristallite in Abb. 33 d und 34 d ist

repräsentativ für alle Kristallite ohne Vorzugsorientierung innerhalb der Schicht. Eine Abbildung von Kristalliten mit (001)-Textur im Dunkelfeldbild ist wegen des geringen Abstands zwischen Nullstrahl und (001)-Reflex kaum möglich. Aus diesem Grund wird in den folgenden Kapiteln zwar die (001)-Textur in den  $\text{TiB}_2$ -Schichten beschrieben, die Darstellung dieser Textur in den Dunkelfeldbildern erfolgt jedoch mit Hilfe der (002)-Texturreflexe.

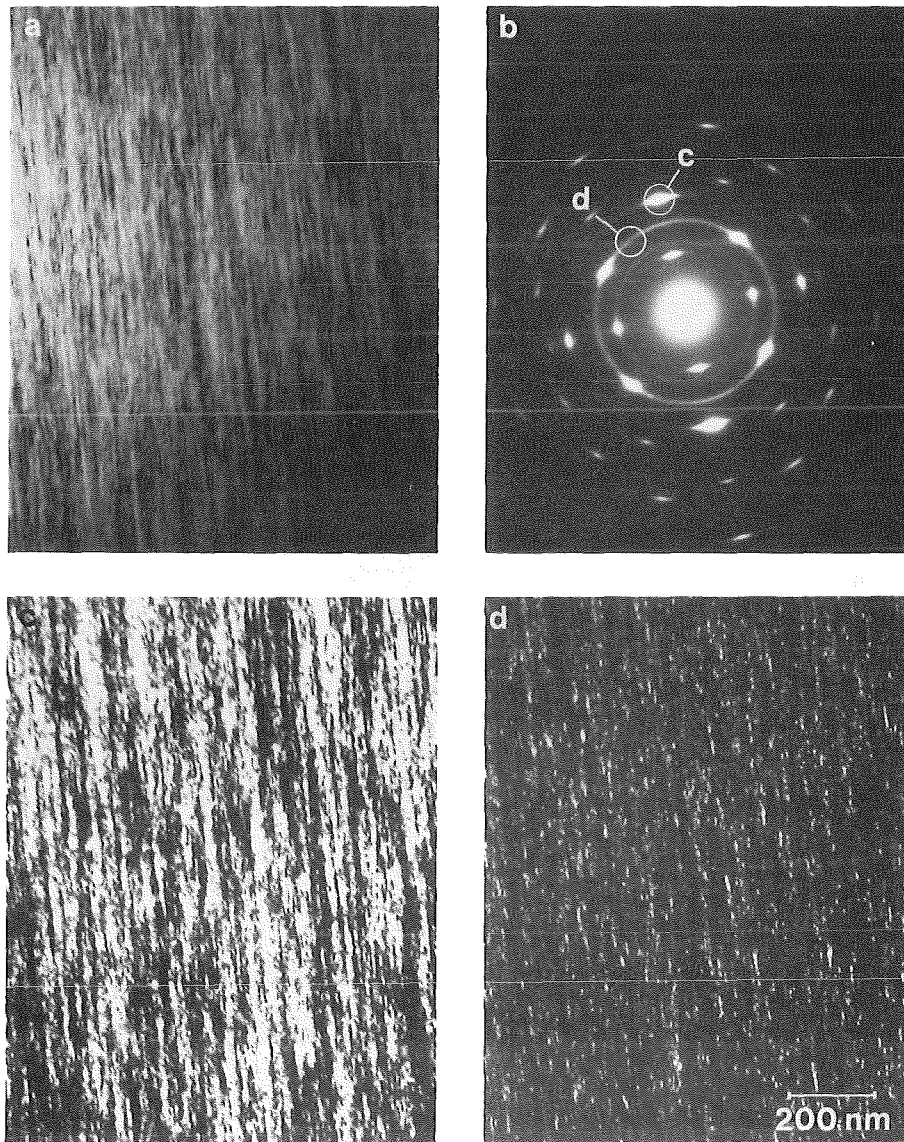


Abb. 34:  $\text{TiB}_2$ -Schicht, abgeschieden bei 1 Pa, Substratposition unter der Targetmitte: Hellfeldbild (a); Elektronenbeugungsbild (b); Dunkelfeldbilder von Kristalliten mit (002)-Textur (c) bzw. ohne Vorzugsorientierung (d); Abstand zur Grenzfläche Substrat-Schicht ca.  $3 \mu\text{m}$



Direkt an der Grenzfläche Schicht-Substrat ist keine Vorzugsorientierung der Kristallite zu erkennen ( vgl. Abb. 33 c und d ). Ausgehend von statistisch orientierten Kristalliten mit Durchmessern von ca. 5 - 10 nm bildet sich innerhalb der ersten 50-100 nm eine ausgeprägte (001)-Textur ( im Bild anhand der (002)-Textur dargestellt, vgl. S. 72 ) aus. Die Kristallite mit Vorzugsorientierung haben gleiche Durchmesser wie diejenigen im untexturierten Bereich, dabei aber Längen zwischen 10 und 50 nm, bei größerem Abstand zum Substrat ( mehr als 200 nm ) auch darüber. Die Textur und die Kristallitgrößen ändern sich ab einer Entfernung von einigen 100 nm zur Grenzfläche Schicht-Substrat mit zunehmender Schichtdicke nicht mehr ( vgl. Abb. 34 ). Schichten, die bei 0,2 Pa abgeschieden wurden, erscheinen feinkörniger als 1 Pa-Schichten, jedoch schwanken die Kristallitlängen und -durchmesser innerhalb der einzelnen Schichten sehr stark.

Die Entwicklung der (001)-Textur in diesen Schichten entspricht dem "Prinzip der evolutionären Selektion" [158], da sich auch hier diejenigen Kristallite durchsetzen, deren Wachstumsgeschwindigkeit normal zur Substratoberfläche am größten ist ( in hexagonalen Kristallen weist die [001]-Richtung die größte Wachstumsgeschwindigkeit auf ). Die Kristallite wachsen grundsätzlich senkrecht zur lokalen Oberfläche des Substrates auf, wie in Abb. 33 c und d zu erkennen ist.

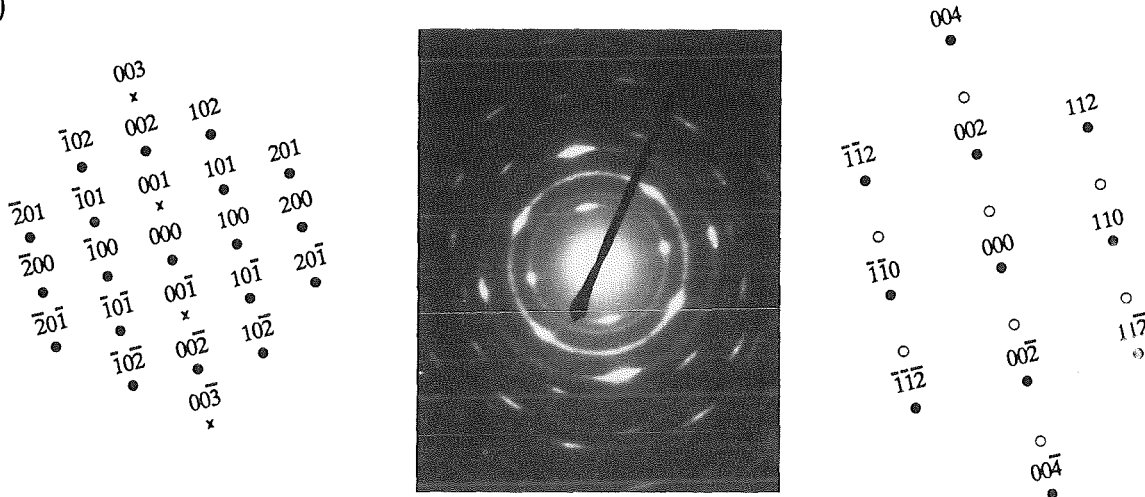
Während das Elektronenbeugungsbilder mancher Bereiche in TiC-Schichten nur aus Beugungspunkten bestehen, sind bei TiB<sub>2</sub>-Schichten auch in großem Abstand zum Substrat noch Ringe im Beugungsbild zu erkennen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Textur in den TiB<sub>2</sub>-Schichten schwächer ausgeprägt ist als im TiC. Abgesehen von den Ringen kann auch das TiB<sub>2</sub>-Beugungsbild durch die Überlagerung zweier Einkristall-Beugungsbilder aufgebaut werden. Fällt der Elektronenstrahl in Richtung der [010]- bzw. [110]-Richtung auf das Kristallgitter ( vgl. Abb. 35 b ), ergeben sich die in Abb. 35 a schematisch dargestellten Beugungsbilder.

Die mit einem Kreuz bzw. Kreis markierten Gitterpunkte sind sogenannte verbotene Reflexe, die nach den Auslöschungsregeln nicht auftreten dürften. Durch Doppelbeugung in der Probe, d.h. dadurch, daß ein abgebeugter Strahl nochmals abgebeugt wird, treten die mit einem Kreuz gekennzeichneten Reflexe dennoch auf.

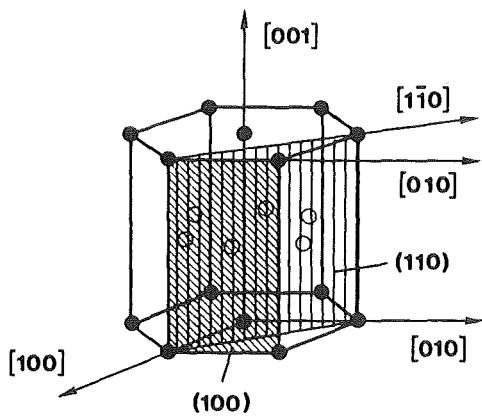
Die gleichen Beugungsbilder ergeben sich jeweils bei einer Drehung des Kristalls um 60° um die [001]-Achse, während andere Orientierungen des Kristalls, die bei einer Drehung um die [001]-Achse auftreten können, keine zusätzlichen Reflexe im Beugungsbild bewirken. Die Schicht besteht in diesem Fall also überwiegend aus Kristalliten, deren (001)-Ebenen parallel zur Substrat-

oberfläche angeordnet sind, jedoch sind auch in größerem Abstand zum Substrat noch Kristallite ohne Vorzugsorientierung vorhanden. Die texturierten Kristallite sind um die  $[001]$ -Achse gegeneinander verdreht.

a)



b)



- Beugungsreflexe
- x verbotene Reflexe, treten durch Doppelbeugung auf
- verbotene Reflexe, treten nicht auf

Abb. 35: a) Elektronenbeugungsbild einer  $\text{TiB}_2$ -Schicht mit  $(001)$ -Textur und schematische Beugungsbilder:

links: Elektronenstrahl  $(E) \parallel [010]$ -Richtung (  $(001)$ - und  $(100)$ -Ebene  $\parallel E$  )

rechts:  $E \parallel [110]$ -Richtung (  $(001)$ - und  $(110)$ -Ebene  $\parallel E$  )

b) Lage der  $(100)$ - und  $(110)$ -Ebenen im Kristallgitter

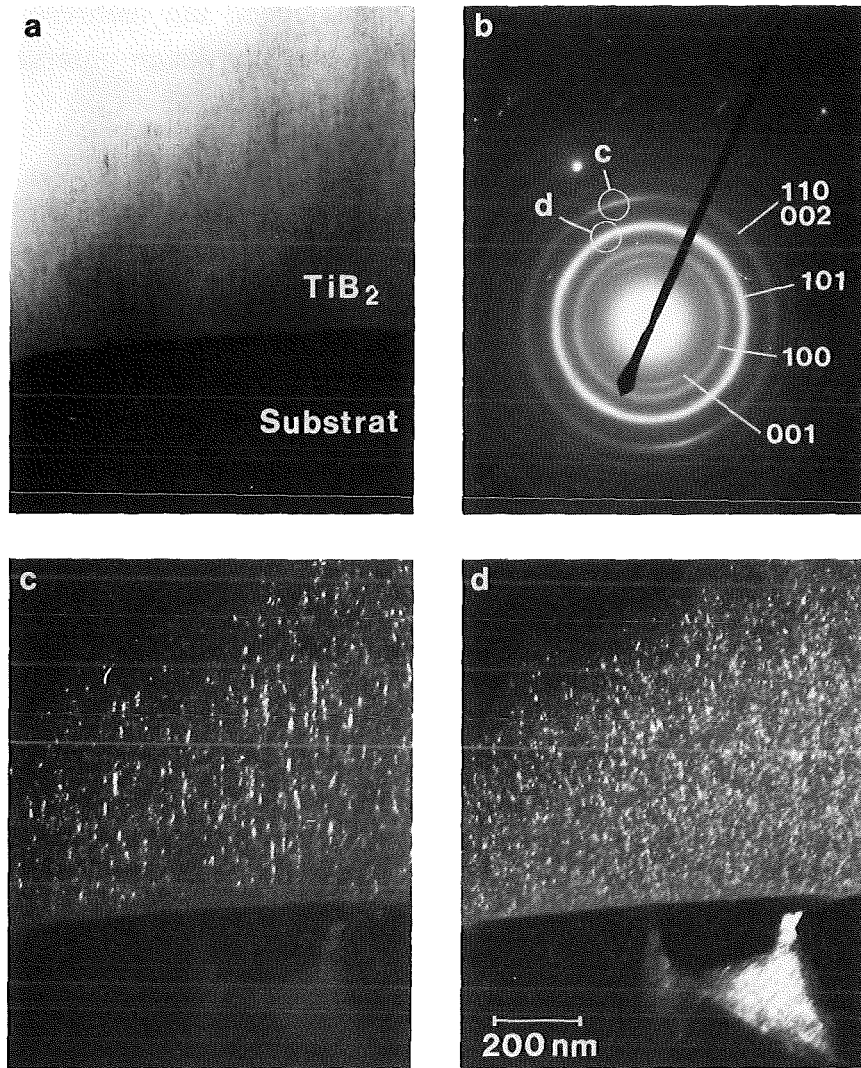


Abb. 36: Übergang Schicht-Substrat in einer  $\text{TiB}_2$ -Schicht ( 4 Pa, Substratposition unter der Targetmitte): Hellfeldbild (a); Elektronenbeugungsbild (b); Dunkelfeldbilder von Kristalliten mit (002)-Textur (c) bzw. ohne Vorzugsorientierung (d)

Eine Erhöhung des Argondruckes auf 4 Pa ( Abb. 36 und 37 ) oder eine Verschiebung des Substrates unter den Rand des Targets haben die gleichen Auswirkungen auf die Struktur der Schichten. In beiden Fällen ist die (001)-Textur sehr schwach ausgeprägt und es treten kaum längliche Kristallite auf. An der Grenzfläche Schicht-Substrat sind erst ab einem Abstand von weniger als 50 nm Kristallite mit (002)-Textur zu erkennen, d.h. auch hier entwickelt sich die - allerdings sehr schwache - Textur mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche Schicht-Substrat. Die Kristallite ohne Vorzugsorientierung sind näherungsweise rund mit einem Durchmesser von wenigen nm ( Abb. 36 d und 37 d ),

während Kristallite mit (002)-Textur eher länglich erscheinen ( Abb. 36 c und 37 c ). In den meisten Fällen handelt es sich jedoch um mehrere Kristallite, die übereinander liegen und sich in ihrer Orientierung kaum unterscheiden.

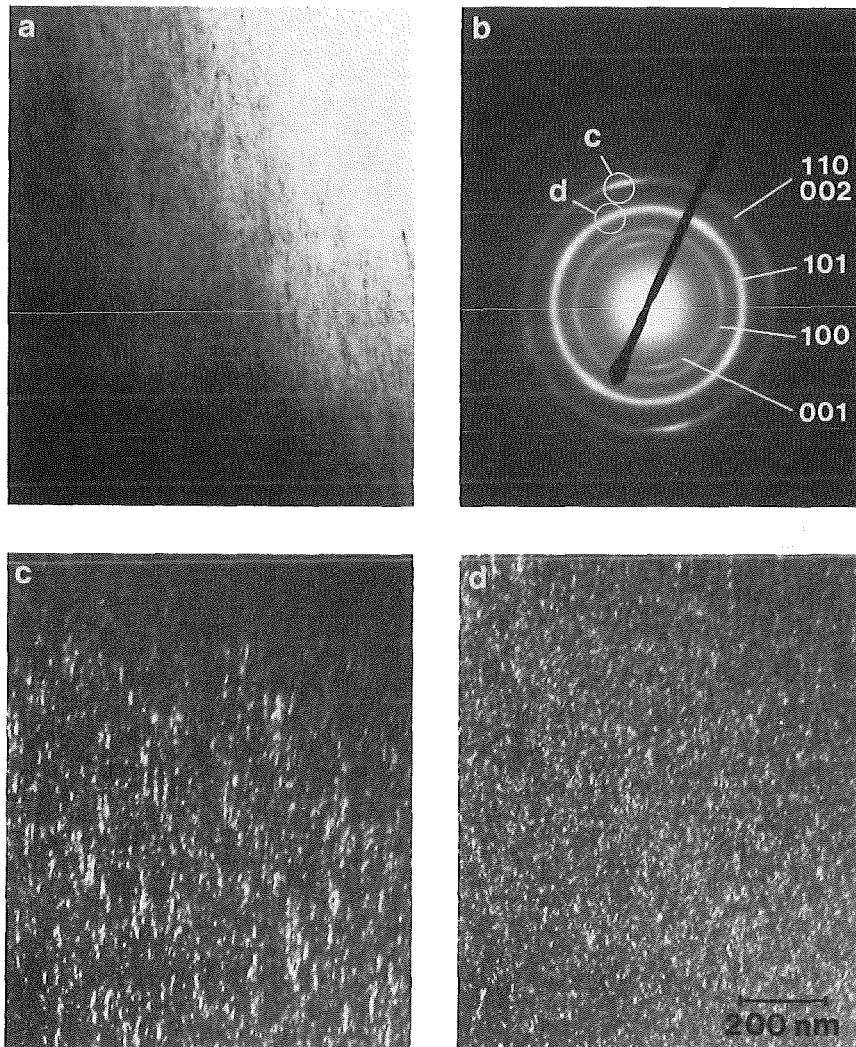


Abb. 37:  $\text{TiB}_2$ -Schicht, abgeschieden bei 4 Pa, Substratposition unter der Targetmitte: Hellfeldbild (a); Elektronenbeugungsbild (b); Dunkelfeldbilder von Kristalliten mit (002)-Textur (c) bzw. ohne Vorzugsorientierung (d)

Bei der Bestimmung der Teilchengrößen aus Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde vorausgesetzt, daß die Linienverbreiterung nur durch die geringe Größe der Teilchen verursacht wird. Die Unterschiede in den Kristallitgrößen, die aus den Halbwertsbreiten des (001)- bzw. (002)-Reflexes abgeschätzt wurden ( vgl. Tab. 13 ), zeigen jedoch, daß eine zusätzliche Linienverbreiterung durch Gitter-

verzerrungen auftritt. Bei niedrigen Beugungswinkeln ist die Teilchengröße für die Linienverbreiterung ausschlaggebend [160], daher müßten die Kristallitgrößen, die aus der Halbwertsbreiten der (001)-Reflexe abgeschätzt wurden, annähernd der Länge der TiB<sub>2</sub>-Kristallite entsprechen. Dagegen ist bei großen Beugungswinkeln eher die Gitterverzerrung entscheidend [160], so daß die Kristallitgröße, die aus dem (002)-Reflex abgeschätzt wurde, aufgrund der zusätzlichen Linienverbreiterung infolge der Eigenspannungen zu niedrig liegt.

Argon- druck in Pa	Substrat- position	Gitter- parameter $c_0$ in nm	Gitter- dehnung in %	Kristallit- größe in nm aus (001)/(002)
0,2	3	0,320	-0,62	70/15
	2	0,320	-0,62	20/10
	1	nicht meßbar	nicht meßbar	10/5
1	3	0,320	-0,62	120/30
	2	0,320	-0,62	30/15
	1	nicht meßbar	nicht meßbar	20/10
4	3	0,316	-1,8	15/10
	2	nicht meßbar	nicht meßbar	12/5
	1	nicht meßbar	nicht meßbar	10

Tab. 13: Gitterparameter, Gitterdehnungen und Kristallitgrößen in TiB<sub>2</sub>-Schichten bei unterschiedlichen Drücken und Substratpositionen

Die im TEM gemessenen Kristallitgrößen liegen etwas niedriger als die röntgenographisch ermittelten Werte, zeigen jedoch die gleiche Abhängigkeit vom Argondruck:

Bei niedrigem Argondruck bestehen die Schichten aus sehr feinen Kristalliten, da infolge der hohen kinetischen Energie der auftreffenden Atome verstärkt Oberflächendefekte auftreten, die zu einer höheren Keimdichte führen [154]. Wegen der hohen Zahl an Defekten in der Schicht erreichen diese Kristallite trotz der höheren Mobilität der Adatome nur eine begrenzte Länge.

Bei einem Argondruck von 4 Pa ist die Energie der auf das Substrat auftreffenden Atome aufgrund von Stößen im Plasma geringer. Einerseits entstehen so weniger Oberflächendefekte, andererseits ist die Beweglichkeit der Adatome geringer. Da jedoch die Abscheiderate der Schicht nicht geringer wird, bleibt den kondensierten Atomen weniger Zeit, eine günstige Position im Kristallgitter einzunehmen, bevor sie von der nächsten Atomlage zugedeckt werden. Zudem wird eine große Anzahl von Sauerstoffatomen in die Schicht eingebaut, so daß insgesamt die Anzahl der Defekte in der Schicht recht hoch ist.

Der Gitterparameter  $c_0$ , der aus den (001)- und (002)-Reflexen berechnet wurde, liegt durchgehend unter dem Wert von 0,3228 nm, der in der JCPDS-Kartei angegeben wird ( siehe Tab. 13 ). Dies ist überraschend, da infolge der gemessenen Druckeigenspannungen ( ca. 1400 N/mm<sup>2</sup> bei 0,2 Pa, ca. 600 N/mm<sup>2</sup> bei 1 Pa und nahezu spannungsfrei bei 4 Pa ) eine Querkontraktion des Gitters und damit eine Vergrößerung der (001)-Netzebenenabstände zu erwarten wäre. Auch wegen der geringen Kristallitgrößen ( vgl. Tab. 13 ) sollten nach Chopra [154] eher größere Netzebenenabstände auftreten.

Falls die überschüssigen Bor-Atome ins Kristallgitter eingebaut wären, müßten ebenfalls größere Netzebenenabstände gemessen werden. Wegen der geringen Kristallitgrößen und der niedrigen Gitterparameter ist es jedoch wahrscheinlicher, daß überschüssiges Bor als amorphe Phase an den Korngrenzen zu finden ist. Auch in der Literatur sind für TiB<sub>2</sub>-Schichten sehr niedrige Netzebenenabstände zu finden:

Der von Lohmann [81] angegebene Wert von 0,315 nm bei 1,5 Pa paßt gut in die Reihe der eigenen Meßwerte. Auch Mitterer [73] gibt einen d(001)-Wert an, der um 0,3 % unter dem Referenzwert von 0,3228 nm liegt.

Lohmann stellte mit zunehmenden Eigenspannungen eine Vergrößerung der (001)-Netzebenenabstände senkrecht zur Substratoberfläche fest, die bestätigt werden kann. Die Unterschiede zwischen 0,2 und 1 Pa sind zwar geringer, als nach den Unterschieden in den Eigenspannungen zu erwarten wäre, die Tendenz ist jedoch deutlich erkennbar.

Die Angabe des Gitterparameters  $c_0$  ist für 4 Pa-Schichten nicht möglich, da die Röntgenpeaks extrem breit sind, so daß die Lage des Maximums nur abgeschätzt werden kann. Außerdem verschiebt sich die Lage eines Reflexes nicht nur durch Eigenspannungen, sondern auch infolge geringer Kristallitgrößen.

Der Aufbau der TiB<sub>2</sub>-Schichten hängt also vor allem vom Argondruck und der Lage der Substrate unter dem Target ab. Bei niedrigem Argondruck ( 0,2-1 Pa ) weisen die Schichten eine ausgeprägte (001)-Textur auf, die mit steigendem

Argondruck schwächer wird. Diese (001)-Textur entwickelt sich innerhalb der ersten 50-100 nm der Schicht ausgehend von statistisch orientierten Kristalliten mit 5-10 nm Durchmesser. Die in (001)-Orientierung wachsenden Kristallite erreichen Längen von 50 nm und mehr.

Eine Verschiebung der Substrate zum Targetrand hat im Hinblick auf den Schichtaufbau die gleichen Auswirkungen wie eine starke Druckerhöhung, d.h. es wachsen Schichten, die nahezu keine Textur mehr aufweisen.

Ähnlich wie in TiC-Schichten hat die Textur in TiB<sub>2</sub>-Schichten einen großen Einfluß auf die Eigenschaften, so daß infolge der Abhängigkeit der Textur von der Schichtdicke unterschiedlich dicke Schichten bzw. Einzellagen in mehrlagigen Schichten auch Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften zeigen.

#### *B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten*

Unabhängig von den Abscheidebedingungen sind alle Borcarbid- und Siliziumcarbidschichten röntgen- und elektronenamorph. Nach Chopra [154] ist dies zu erwarten, da kovalente Materialien eine wesentlich geringere Koordinationszahl als z.B. Metalle oder metallische Hartstoffe aufweisen. Die geringere Koordinationszahl, aber vor allem auch die gerichteten Bindungen führen dazu, daß größere Verschiebungen der in statistischer Anordnung kondensierten Atome nötig sind, um kristalline Strukturen zu bilden. Dichtgepackte Strukturen unterscheiden sich dagegen in geringerem Maß von der statistischen Anordnung kondensierter Atome.

Die Borcarbidringe erscheinen im Elektronenbeugungsbild ( Abb. 38 a ) weniger diffus als die des SiC ( Abb. 38 b ); trotzdem konnten auch hier im Dunkelfeldbild keine Kristallite abgebildet werden.

Eine Verbreiterung der Ringe im Elektronenbeugungsbild tritt nach Hornbogen [187] erst bei Kristallitgrößen unter 5 nm auf. Aus der im Film gemessenen Linienbreite  $\Delta x$  läßt sich die Kristallitgröße wie folgt abschätzen:

$$S = \frac{\lambda}{2 \Delta\theta} \quad ( 4 )$$

mit S Teilchengröße  
 $\lambda$  Wellenlänge des Elektronenstrahls  
( bei 200 kV: 0,00251 nm [188] )  
 $\Delta\theta$  Linienverbreiterung

wobei  $\Delta\vartheta = \frac{\Delta x}{D}$  ( 5 )

mit  $\Delta x$  im Film gemessene Linienbreite  
D Kameralänge

Die Linienbreite wurde mit einem Glasmaßstab ausgemessen, wobei ein Fehler von etwa  $\pm 0,15$  mm angenommen werden kann. Überraschenderweise hatten unterschiedliche Belichtungszeiten und damit eine unterschiedliche Schwärzung des Films nur unwesentliche Auswirkungen auf die gemessenen Linienbreiten. Für SiC erhält man auf diese Art eine Kristallitgröße von ca. 0,7 nm, für  $B_4C$  1,2 nm. Dies entspricht einer Ausdehnung der Kristallite von 3 bzw. 5 Atomlagen oder anders ausgedrückt 1-2 Elementarzellen. Unter diesen Umständen kann man nicht mehr von kristallinen Materialien sprechen.

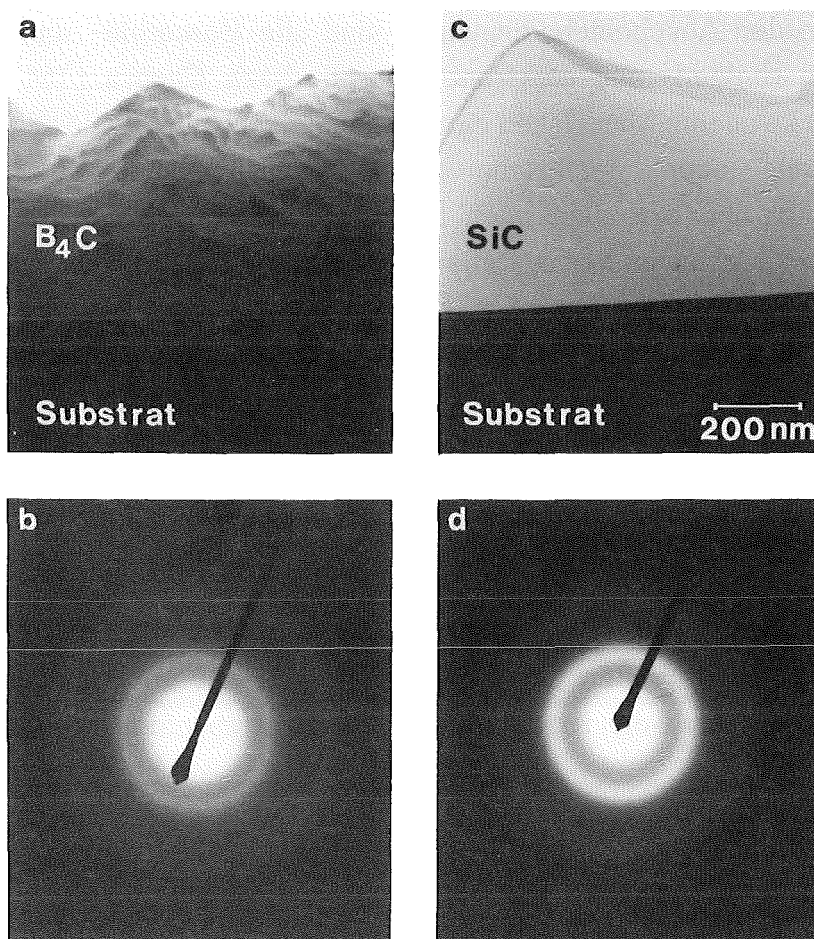


Abb. 38: Hellfeld- und Elektronenbeugungsbilder einer  $B_4C$ -Schicht (a,b) und einer SiC-Schicht (c,d)



Die mittleren Radien der inneren, stärkeren Ringe entsprechen bei beiden Materialien ungefähr den Netzebenenabständen, bei denen laut JCPDS-Kartei die stärksten Röntgenreflexe auftreten. Bei Borcarbid sind dies die (104)- bzw. (021)-Ebenen mit 80 bzw. 100 % relativer Intensität, bei kubischem SiC die (111)-Ebene ( 100 % rel. Intensität ) und bei hexagonalem SiC je nach Modifikation unterschiedliche Ebenen mit d-Werten von 0,25-0,27 nm und relativen Intensitäten zwischen 60 und 100 %.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist zu vermuten, daß in den amorphen B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten eine Nahordnung der Atome vorliegt.

Zumindest im Falle des SiC bestätigen Literaturangaben diese Vermutung: Kaloyeros *et al.* [106] stellten fest, daß amorphe SiC-Schichten nicht aus einer statistischen Anordnung von Si- und C-Atomen bestehen, sondern aus den gleichen Tetraedern wie kristallines SiC. Die Koordinationszahl in der ersten Koordinationssphäre, d.h. die Anzahl nächster Nachbarn, erreicht bei diesen Schichten trotz ihrer wesentlich geringeren Dichte mit 3,99 nahezu den Wert von kubischem SiC.

Entsprechende Untersuchungen an amorphen Borcarbidschichten liegen derzeit noch nicht vor. Da der Übergang kristallin-amorph jedoch fließend ist und im Prinzip einer kontinuierlichen Verringerung der Kristallitgröße entspricht [90], ist es durchaus möglich, daß auch in Borcarbidschichten eine Nahordnung der Atome vorliegt.

#### 4.1.3. Eigenschaften

##### *Eigenspannungen*

Die einlagigen Schichten weisen durchgehend Druckeigenspannungen auf oder sind spannungsfrei; Zugeigenspannungen wurden im untersuchten Argondruckbereich nicht festgestellt. Die Eigenspannungen in den einlagigen Schichten hängen in erster Linie vom Argondruck ab, zum Teil jedoch auch von der Lage der Substrate unter dem Target ( siehe Abb. 39 ). In HF-gesputterten Schichten wurden bei gleichem Argondruck höhere Druckeigenspannungen als in DC-gesputterten Schichten gemessen.

Die in Abb. 39 dargestellten Eigenspannungswerte sind die Summe aus thermischen und wachstumsbedingten Eigenspannungen; der thermisch bedingte Anteil dürfte jedoch vernachlässigbar sein, da er bei niedrigen Substrattemperaturen

nach Hoffman und Thornton [161] in der Größenordnung der Meßwertstreuung liegt. Außerdem sind bei TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat ( Titanfolie ) sehr gering.

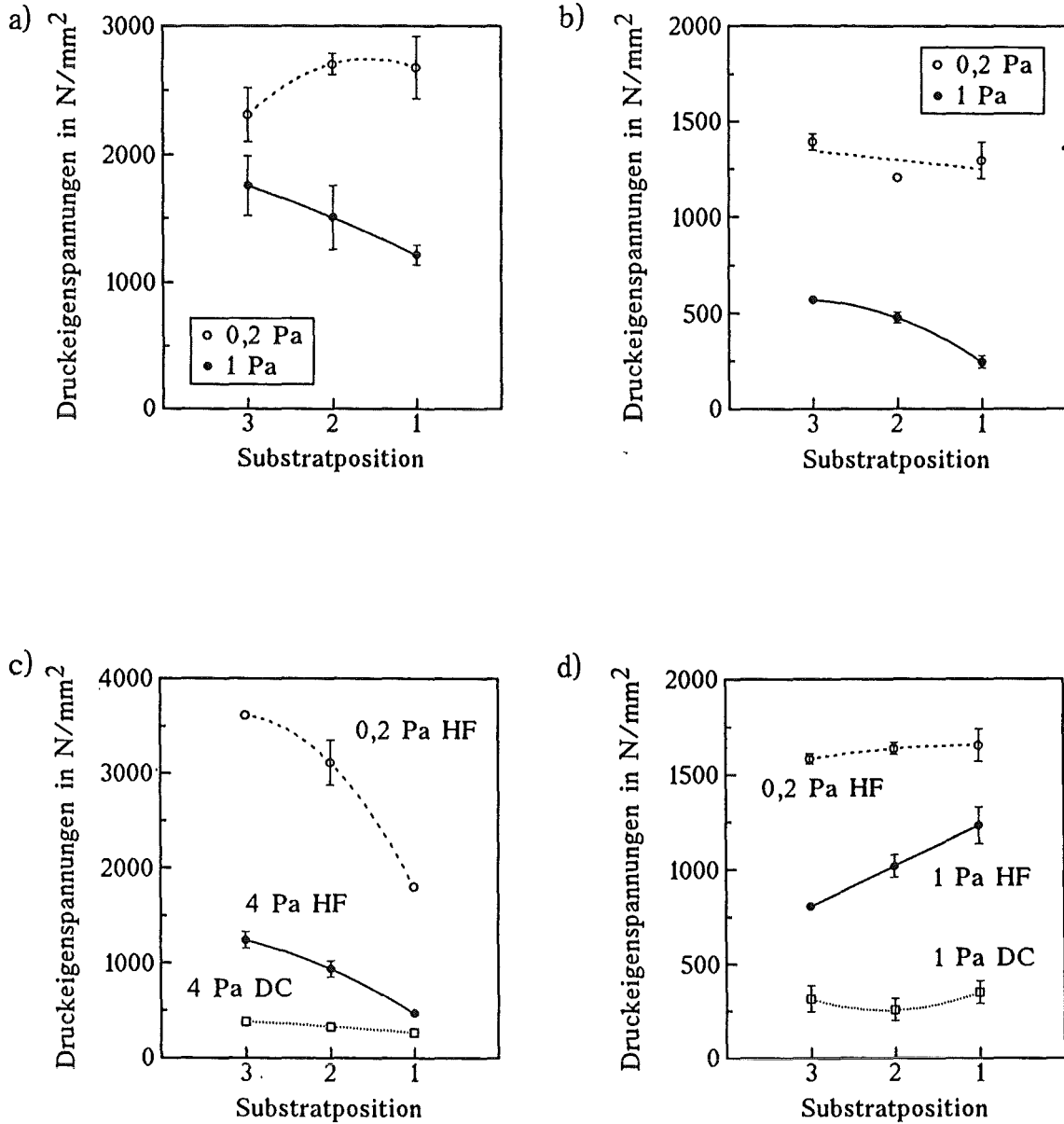


Abb. 39: Druckeigenstressungen in einlagigen Schichten in Abhängigkeit vom Argondruck und der Lage der Substrate unter dem Target ( Pos. 3: unter der Targetmitte, Pos. 1: unter dem Erosionsgraben, Pos. 2: zwischen Pos. 1 und 3 ) in TiC (a), TiB<sub>2</sub> (b), B<sub>4</sub>C (c), und SiC (d)

Die Zunahme der Druckeigenspannungen in gesputterten Schichten mit abnehmendem Argondruck wird in der Literatur vielfach beschrieben [54,162,163]. Ursache ist der Beschuß der aufwachsenden Schicht mit energetischen Teilchen ( atomic peening mechanism ), die vom Target abgesputterte Schichtatome oder am Target reflektierte neutrale Argonatome sein können. Dadurch können auf verschiedene Art Druckspannungen in der Schicht entstehen, z.B. durch Einbau von Argonatomen, Bildung einer dichten Mikrostruktur infolge einer Umlagerung bereits abgeschiedener Atome und durch Erzeugen von Punktdefekten in der Schicht [163].

Die Druckabhängigkeit ergibt sich dabei aus der Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen sowie ihrem Einfallswinkel. Nach Hoffman und Thornton [162] hängt die Höhe der erzeugten Druckeigenspannungen von der Geschwindigkeitskomponente normal zur Schichtoberfläche ab, die mit steigendem Argondruck abnimmt. Dabei ist nicht nur die insgesamt niedrigere Energie der Teilchen entscheidend, sondern auch die Tatsache, daß sie aufgrund der Stöße im Plasma eine statistische Richtungsverteilung aufweisen. Je größer der Einfallswinkel der einfallenden Teilchen ist, desto höher ist der Zugspannungsanteil in den Schichten, bzw. desto geringer sind die auftretenden Druckspannungen [164]. Pan und Greene [54] vermuten, daß die Eigenspannungen in TiC-Schichten durch den Einbau von Argonatomen hervorgerufen werden. Dies erscheint plausibel, wenn man den Verlauf der Eigenspannungen in Abb. 40 betrachtet. Bei einem Vergleich der entsprechenden Literatur konnte jedoch von Windischmann [165] kein ursächlicher Zusammenhang zwischen Argongehalt und Eigenspannungen in den Schichten festgestellt werden.

Die Eigenspannungen in den TiC-Schichten liegen um ca.  $500 \text{ N/mm}^2$  höher als die Vergleichswerte von Schulz [55], während bei den TiB<sub>2</sub>-Schichten eine gute Übereinstimmung festzustellen ist. Eine Erhöhung der spezifischen Leistung bei der Beschichtung von  $8,5 \text{ W/cm}^2$  auf  $11 \text{ W/cm}^2$  bewirkt offensichtlich je nach Material eine unterschiedlich starke Erhöhung der Druckeigenspannungen.

Insgesamt nehmen die Druckeigenspannungen in den Schichten mit abnehmendem Argondruck zu, wobei besonders in B<sub>4</sub>C-Schichten extrem hohe Werte erreicht werden. HF-gesputterte B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten weisen deutlich höhere Druckeigenspannungen auf als die entsprechenden DC-gesputterten Schichten. Wie die folgenden Abschnitte zeigen, hat die Höhe der Druckeigenspannungen Auswirkungen auf Schichteigenschaften wie z.B. die Härte.

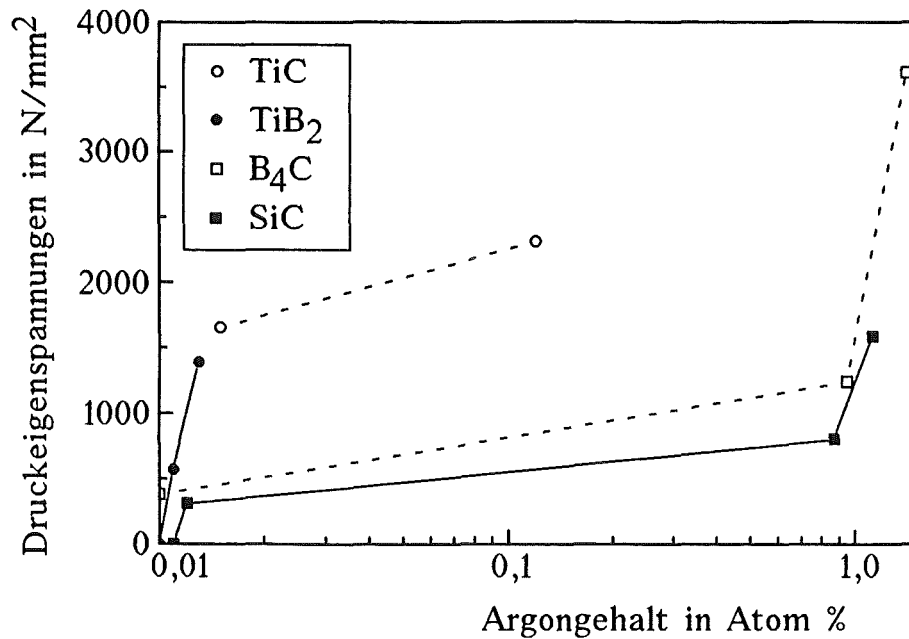


Abb. 40: Abhängigkeit der Druckeigenstressungen in einlagigen Schichten vom Argongehalt

### Härte

Die Härte einlagiger Schichten wird durch eine Reihe von Faktoren wie Stöchiometrie, Textur und Eigenspannungen beeinflusst.

Druckeigenstressungen in Schichten wirken einem Eindringen des Prüfkörpers bei der Härtemessung entgegen und steigern so die gemessene Härte. Dieser Effekt ist so groß, daß die Härtemessung auch als Verfahren zur Spannungsermittlung vorgeschlagen wird [166].

Aufgrund der Härteanisotropie, die z.B. an TiC- und TiB<sub>2</sub>-Einkristallen festgestellt wurde ( TiC: (001)-Ebene 3100 HV 0,2, (110)-Ebene 2700 HV, (111)-Ebene 2850 HV [167]; TiB<sub>2</sub>: (0001)-Ebene 3230 HK 0,1, (1010)-Ebene 2430 HK 0,1, (1012)-Ebene 2590 HK 0,1 [168] ) ist die Schichthärte auch von der Textur abhängig. Dies wurde von Bunshah *et al.* [84] bei Härtemessungen an stark texturierten Schichten bestätigt.

Ein Einfluß der Stöchiometrie auf die Härte von TiC-Schichten wird u.a. von Sundgren *et al.* [59] beschrieben. Danach steigt die Härte in TiC-Schichten mit zunehmendem C-Gehalt stark an, während in Borcarbidschichten jede Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung zu einer Verringerung

der Schichthärte führt [97]. Auch in SiC-Schichten ist die Härte bei stöchiometrischer Zusammensetzung am höchsten [100].

In TiC-Schichten, die bei 0,2 Pa Argondruck abgeschieden wurden, sind die Änderungen von Textur und Stöchiometrie äußerst gering. Entsprechend folgt der Verlauf der Härte dem der Eigenspannungen ( siehe Abb. 41a ). Die Härte von TiC-Schichten, die bei 1 Pa Argondruck gesputtert wurden, liegt insgesamt deutlich niedriger, was einerseits auf die geringeren Eigenspannungen, andererseits aber auch auf die schwächere (200)-Textur zurückzuführen ist. Da an TiC-Einkristallen die höchste Härte an (200)-Oberflächen gemessen wurde [167], ist zu erwarten, daß eine Abnahme der (200)-Textur in TiC-Schichten mit einer Härteabnahme verbunden ist. Der Verlauf der Härte entspricht bei 1 Pa dem des C/Ti-Verhältnisses, d.h. die Härte nimmt mit steigendem C-Überschuß zu.

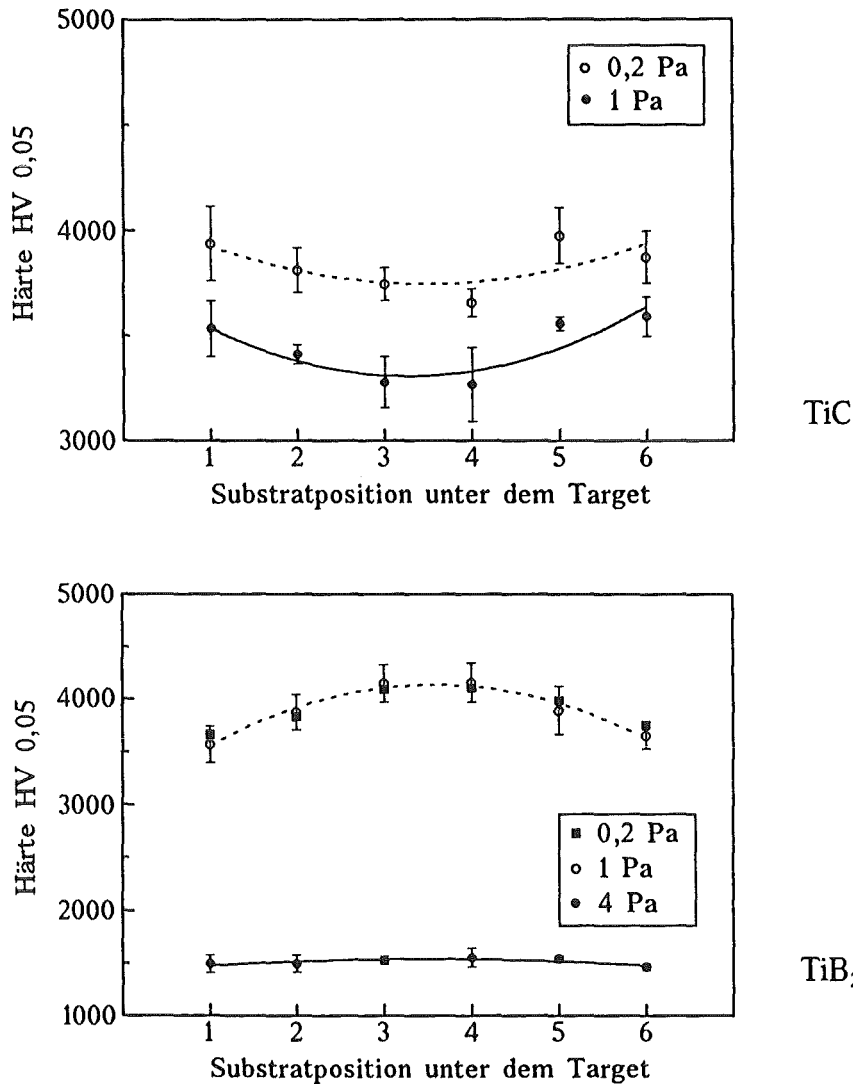


Abb. 41: Härte einlagiger Schichten in Abhängigkeit vom Argondruck und der Lage der Substrate unter dem Target

Die Härteunterschiede in  $TiB_2$ -Schichten werden - zumindest zwischen 0,2 und 1 Pa-Schichten - vorwiegend durch die Textur in den Schichten bestimmt ( siehe Abb. 41b ). Obwohl nämlich bei 0,2 Pa wesentlich höhere Eigenspannungen in den Schichten entstehen als bei 1 Pa, sind in der Härte keine Unterschiede festzustellen. Die schwächere Textur in Schichten, die unter dem Erosionsgraben des Targets positioniert waren bzw. bei hohem Argondruck abgeschieden wurden, ist dementsprechend mit einer geringeren Härte verbunden. Da auch in  $TiB_2$ -Einkristallen in der (001)-Ebene die höchste Härte gemessen wurde, erscheint es plausibel, daß die Härte in  $TiB_2$ -Schichten vorwiegend vom Grad der (001)-Textur abhängt. Der starke Härteabfall zwischen 1 und 4 Pa ist jedoch zusätzlich von anderen Faktoren beeinflusst; neben den Eigenspannungen wäre auch ein Einfluß des hohen Sauerstoffgehaltes denkbar.

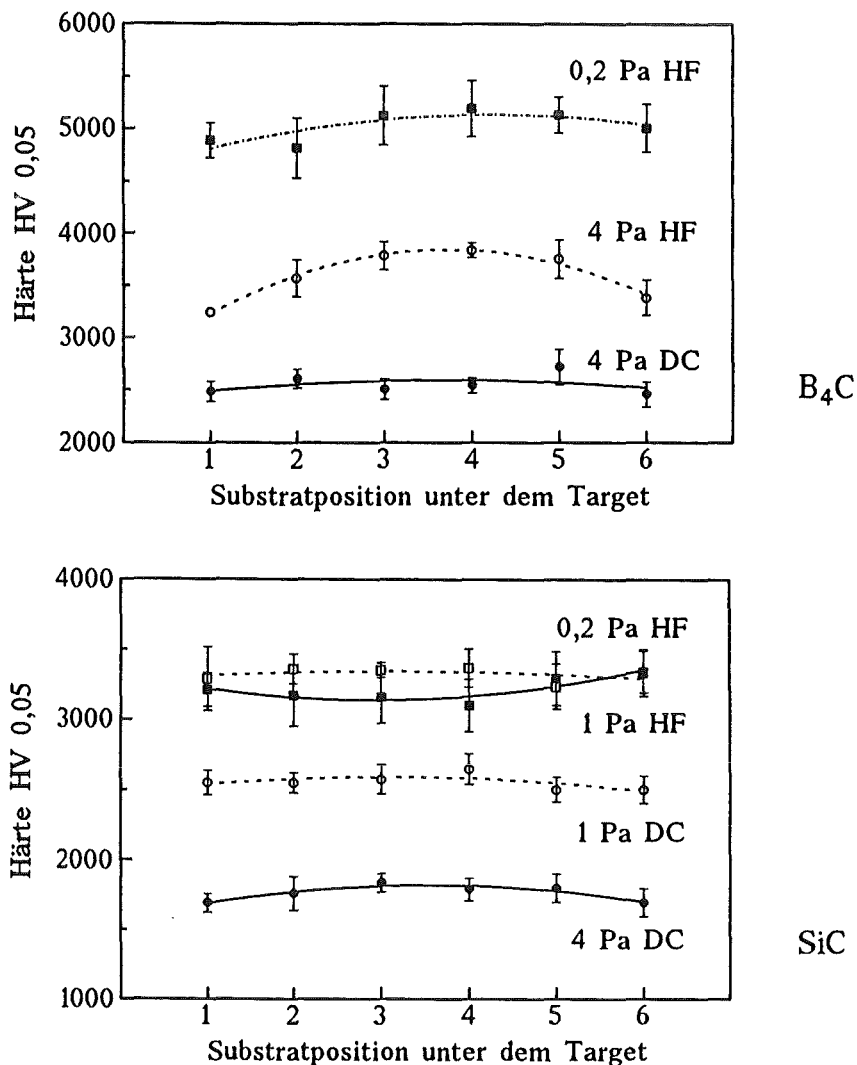


Abb. 42: Härte einlagiger Schichten in Abhängigkeit vom Argondruck und der Lage der Substrate unter dem Target

In  $B_4C$ - und  $SiC$ -Schichten entspricht der Verlauf der Härte dem der gemessenen Eigenspannungen ( vgl. Abb. 42 a und b ). Dies ist zu erwarten, da in amorphen Schichten einerseits die Textur als Einflußfaktor wegfällt, andererseits Stöchiometrieunterschiede keinen wesentlichen Einfluß haben dürften.

Die extrem hohen Härtewerte für amorphes Borcarbid wurden auch in der Literatur mehrfach gefunden: Eichen und Flasck [87] geben für magnetrongesputterte amorphe  $B_xC_{1-x}$ -Schichten (  $x = 0,60-0,90$  ) eine Härte von 4700 HV an; nach Cholet *et al.* [92] liegt die Härte amorpher CVD-Borcarbidschichten zwischen 1000 und 5000 HV.

Ein Vergleichswert für gesputterte  $SiC$ -Schichten findet sich nur bei Wasa *et al.* [104]; er liegt mit 4000 HV bei 0,5 Pa Argondruck nur geringfügig über dem eigenen Meßwert.

Die Härte kristalliner Schichten (  $TiC$ ,  $TiB_2$  ) hängt nach den vorliegenden Ergebnissen vorwiegend von der Textur ab, wird aber zum Teil auch von den Druckeigenspannungen beeinflusst. Da der Textureinfluß in amorphen Schichten entfällt, wird die Härte der  $B_4C$ - und  $SiC$ -Schichten nur von den Druckeigenspannungen bestimmt. Mit höheren Druckeigenspannungen läßt sich auch die höhere Härte HF-gesputterter Schichten im Vergleich zu DC-gesputterten Schichten erklären.

Eine hohe Schichthärte wird also durch einen möglichst niedrigen Argondruck erreicht, wobei neben den hohen Druckeigenspannungen in  $TiC$ - und  $TiB_2$ -Schichten auch eine besonders günstige Textur auftritt. Da diese Textur jedoch erst ab einer Schichtdicke von etwa 100 nm voll ausgebildet ist, dürften die maximalen Härtewerte erst ab einer Schichtdicke von mindestens 0,5-1  $\mu m$  erreichbar sein.

### *Haftfestigkeit bzw. Schichtversagen beim Scratch-Test*

Beim Scratch-Test wird als Maß für die Schichthaftung die kritische Last  $L_c$  angegeben, bei der entlang der Spur des Prüfdiamanten Ausbrüche in der Schicht auftreten. Nach Butler *et al.* [169] und Greene *et al.* [170] ist dieser Test jedoch nur für einen quantitativen Vergleich der Haftung ähnlicher Schichten auf identischen Substraten geeignet, da die gemessenen kritischen Lasten von einer großen Zahl an Faktoren beeinflusst werden. Dazu gehören neben Schichtdicke [171] und Substrathärte [172] vor allem der Zustand des Prüfdiamanten [55]. Ein Vergleich der Zahlenwerte in Tab. 14 ist daher nur mit Ein-

schränkungen möglich. Wesentlich wichtiger ist dagegen die Beurteilung der Versagensmuster, die zudem vom Zustand des Prüfdiamanten unabhängig sind [55].

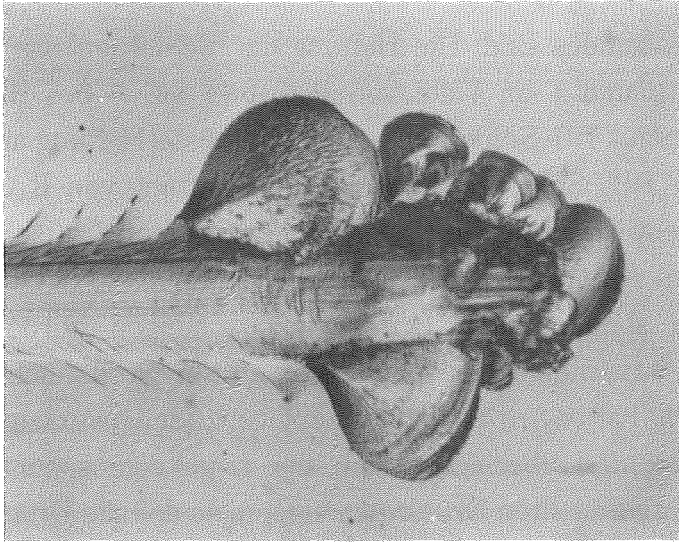
TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten zeigen bei Argondrücken bis 1 Pa überwiegend Schichtversagen ( kohäsives Versagen ), d.h. die Festigkeit der Grenzfläche Schicht-Substrat ist höher als die der Schicht. Gleichzeitig ist in beiden Materialien bei einer Erhöhung des Argondrucks eine steigende Tendenz zum Grenzflächenversagen ( adhäsives Versagen ) erkennbar, wie in Abb. 43 für TiB<sub>2</sub>-Schichten dargestellt ist.

Ein Vergleich der Versagensbilder mit den Zahlenwerten aus Tab. 14 zeigt deutlich, daß anhand der kritischen Lasten alleine keine Aussage hinsichtlich der Schichthaftung möglich ist. Die bei 4 Pa Argondruck abgeschiedene Schicht weist die höchste kritische Last auf, versagt aber aufgrund mangelnder Haftung an der Grenzfläche Substrat-Schicht.

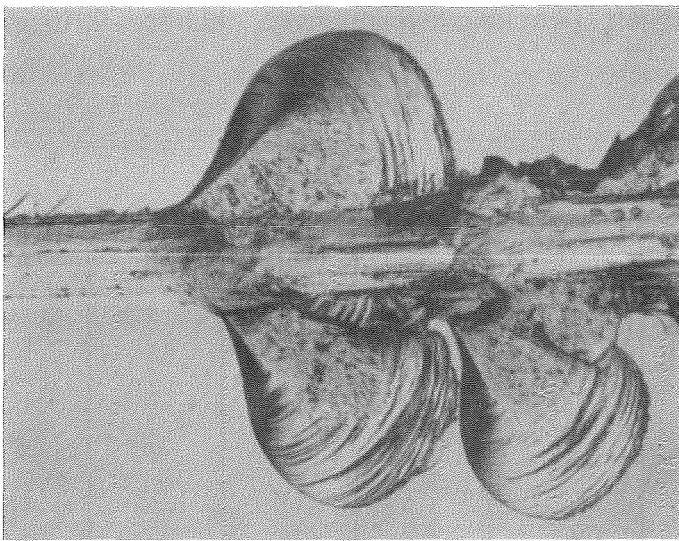
Die Druckabhängigkeit der Versagensart dürfte mehrere Ursachen haben: Nach Mukherjee *et al.* [63] nimmt die Haftung von TiC-Schichten mit abnehmendem Argondruck zu, da aufgrund der höheren Energie der auftreffenden Teilchen eine stärkere Durchmischung an der Grenzfläche Schicht-Substrat erfolgt. Auch geringe Korngrößen sowie eine hohe Keimdichte bewirken nach Hintermann [173] eine gute Schichthaftung.

HF-gesputterte B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten haften besser als DC-gesputterte, jedoch können bei niedrigen Argondrücken die Druckeigenstressungen in den Schichten so hoch werden, daß die Haftfestigkeit an der Grenzfläche Schicht-Substrat durch die entstehenden Schubspannungen überschritten wird. Aus diesem Grund versagen nicht nur die DC-gesputterten SiC- und B<sub>4</sub>C-Schichten aufgrund mangelnder Haftung an der Grenzfläche, sondern auch die HF-gesputterten SiC-Schichten sowie die bei 0,2 Pa Argondruck abgeschiedene B<sub>4</sub>C-Schicht. Nur die bei 4 Pa HF-gesputterte B<sub>4</sub>C-Schicht zeigt Schichtversagen, was der üblichen Tendenz zu Grenzflächenversagen bei höherem Argondruck entgegenläuft und einen Einfluß der bei HF-gesputtertem B<sub>4</sub>C extrem hohen Eigenstressungen in der oben beschriebenen Weise nahelegt.

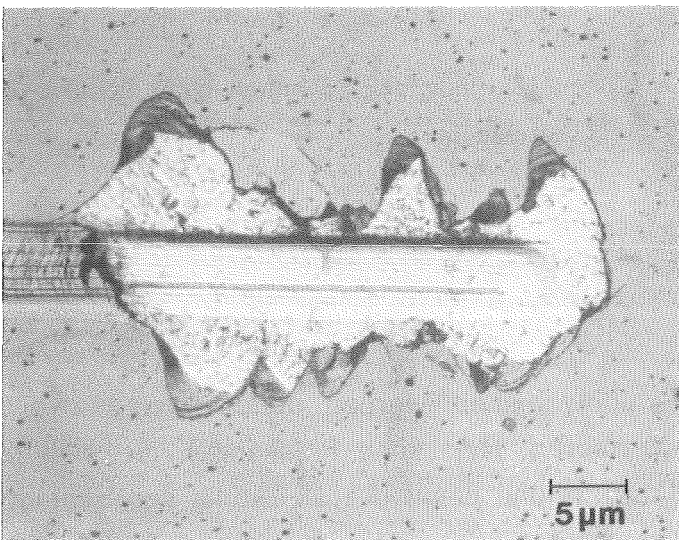




0,2 Pa



1 Pa



4 Pa

Abb. 43: Versagen von TiB<sub>2</sub>-Schichten beim Scratch-Test

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild: Die Haftung der Schichten nimmt mit abnehmendem Argondruck und - im Falle von B<sub>4</sub>C und SiC - bei HF-Sputtern gegenüber DC-Sputtern zu. TiC-Schichten zeigen die beste Haftung auf WC-Co-Substraten, gefolgt von TiB<sub>2</sub>-Schichten, während die Haftung von B<sub>4</sub>C- und vor allem SiC-Schichten deutlich schlechter ist. Die gemessenen kritischen Lasten nehmen mit steigendem Argondruck zu; nach Chollet *et al.* [174] und Schulz [55] ist dies auf die abnehmenden Druckeigenspannungen zurückzuführen. Druckeigenspannungen bewirken Schubspannungen an der Grenzfläche Schicht-Substrat, die bei schlecht haftenden Schichten ein Grenzflächenversagen fördern. Bei gut haftenden Schichten überlagern sich die Druckeigenspannungen den durch den Prüfkörper aufbrachten Druckspannungen, so daß die Druckfestigkeit der Schicht früher überschritten wird. Aus diesem Grund werden bei hohem Argondruck, d.h. geringen Druckeigenspannungen, höhere kritische Lasten gemessen.

Argon- druck in Pa	kritische Last L <sub>c</sub> in N					
	TiC	TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C		SiC	
			HF	DC	HF	DC
0,2	40	56	39	-	17	-
1	43	51	-	-	28	13
4	-	68	40	19	-	16

Tab. 14: Kritische Lasten L<sub>c</sub> einlagiger Schichten beim Scratch-Test  
( " - " : nicht untersucht )

### Zähigkeit

Zur Bestimmung der Schichtzähigkeit werden üblicherweise zwei Methoden verwendet ( Palmqvist-Verfahren, Hertzsche Pressung ), die sich hinsichtlich der Geometrie des Prüfkörpers und damit der Belastung des Schicht-Substrat-Verbundes deutlich unterscheiden.

Infolge der unterschiedlichen Spannungsverteilung bilden sich an verschiedenen Stellen Risse, wie in Abb. 44 schematisch dargestellt ist.

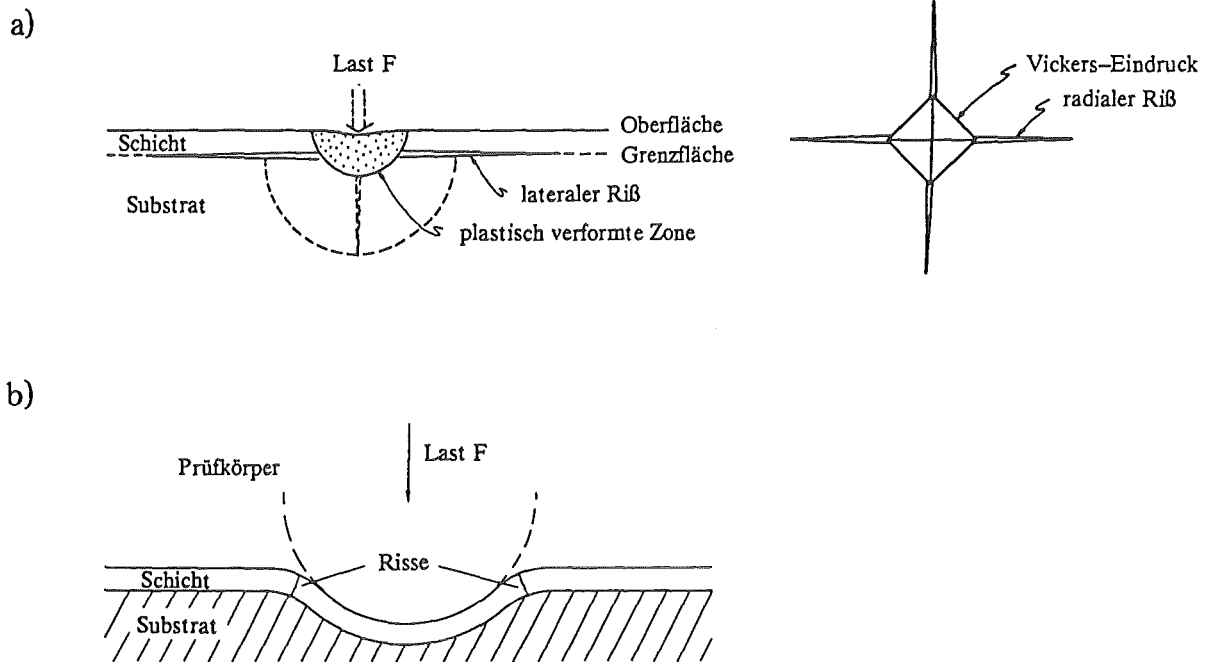


Abb. 44: a) Rißbildung an einem Vickers-Eindruck ( nach [175] ) und  
b) Rißbildung an einem Hertzschens Eindruck ( nach [55] )  
in einem Substrat-Schicht-Verbund

Bei Hertzscher Pressung liegen im Kontaktbereich Druckspannungen vor, außerhalb des Kontaktbereiches Zugspannungen, die an der Schichtoberfläche am höchsten sind, jedoch innerhalb der Schicht mit zunehmender Tiefe abnehmen [176]. Diese Zugspannungen führen bei Überschreitung der Zugfestigkeit in der Schicht zur Bildung von ringförmigen Rissen, die in Abb. 44b im Querschnitt dargestellt sind. Die Eindringtiefe des Risses in die Probe ist wegen der stark abnehmenden Zugspannungen relativ gering [177]. Aus diesem Grund hängt bei Hertzscher Pressung die Rißbildung und Rißausbreitung vorwiegend von der Festigkeit und Zähigkeit der jeweiligen Schicht ab.

Im Gegensatz dazu bilden sich an einem Vickers-Eindruck nicht nur die zur Zähigkeitsbestimmung herangezogenen Radialrisse, sondern auch laterale Risse, die üblicherweise unterhalb des durch den Eindruck plastisch verformten Bereichs verlaufen. Handelt es sich jedoch um einen Schicht-Substrat-Verbund, verläuft der laterale Riß bevorzugt entlang der Grenzfläche Substrat-Schicht, vorausgesetzt der Rißwiderstand dieser Grenzfläche ist niedriger als die von Substrat- und Schichtmaterial. Aus diesem Grund wird die Auswertung von Vickers-Eindrücken mehrfach als ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der

Haftfestigkeit von Schichten herangezogen [175,178]. Viel stärker als bei Hertz-scher Pressung ist also beim Palmqvist-Verfahren die Haftfestigkeit der Schichten von Bedeutung. Daher kann eine Interpretation der Meßergebnisse in Tab. 15 nur unter Berücksichtigung der Schichthaftung durchgeführt werden.

Argon- druck in Pa	Rißwiderstand in N/mm					
	TiC	TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C		SiC	
			HF	DC	HF	DC
0,2	613	373	678	-	abgeplatzt	-
1	518	289	-	-	abgeplatzt	abgeplatzt
4	-	abgeplatzt	340	206	-	abgeplatzt

Tab. 15: Rißwiderstand einlagiger Schichten nach dem Palmqvist-Verfahren  
( " - " : nicht untersucht )

Dies zeigt sich besonders am Beispiel der SiC-Schichten, die - wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben - die geringste Haftung auf dem Substrat aufweisen. Bei diesen Proben platzen die Schichten ab, bevor die Spannungen an den Ecken des Vickersindrucks eine Bildung radialer Risse in der Schicht bewirken können. Auch die bei 4 Pa abgeschiedene TiB<sub>2</sub>-Schicht zeigt Abplatzungen, die auf die schlechte Haftung an der Grenzfläche Schicht-Substrat zurückzuführen sind.

Bei Schichten, die gut auf dem Substrat haften, sind dagegen die Druckeigen-spannungen entscheidend, die den Zugspannungen an den Ecken des Vickersindrucks überlagert werden und damit die Belastung der Schicht verringern. Daher wird von Lawn und Fuller [179] die Länge der Radialrisse an Vickersindrücken zur Bewertung des Spannungszustandes in der Oberfläche dünner Schichten herangezogen.

Der Einfluß der Druckeigen-spannungen auf den Verlauf des Rißwiderstandes von TiC-, TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-Schichten ist in Abb. 45 dargestellt.

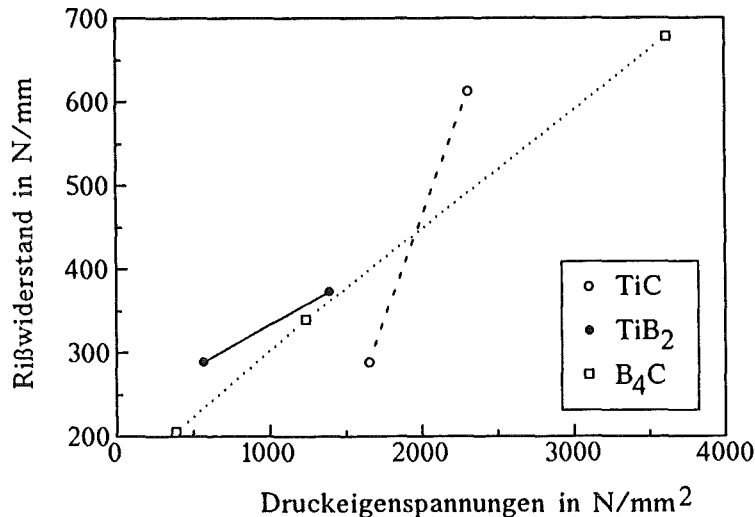


Abb. 45: Rißwiderstand einlagiger TiC-, TiB<sub>2</sub> und B<sub>4</sub>C-Schichten in Abhängigkeit von den Druckeigenspannungen

Bei Hertzscher Pressung treten keinerlei Abplatzungen auf, da die Rißbildung in jedem Fall in der Schichtoberfläche beginnt. Infolge von Schubspannungen ausreichender Größe kann auch hier eine Ablösung der Schichten erfolgen, jedoch ist dieser Effekt für die untersuchten Materialien vernachlässigbar [176]. Daher scheint die kritische Last  $L_H$  bei Hertzscher Pressung ein gut vergleichbarer Wert zur Beurteilung der Schichtzähigkeit zu sein. Die Ergebnisse in Tab. 16 zeigen jedoch keine einheitliche Tendenz: bei TiC, B<sub>4</sub>C und DC-gesputtertem SiC nimmt die kritische Last mit steigendem Argondruck ab, bei TiB<sub>2</sub> und HF-gesputtertem SiC dagegen zu. Insgesamt weisen HF-gesputterte Schichten gegenüber DC-gesputterten Schichten eine höhere Zähigkeit auf. In Schichten, deren Zähigkeit mit steigendem Argondruck abnimmt, spielen möglicherweise die Druckeigenspannungen eine Rolle: Werden den Zugspannungen, die um den Eindruck des Prüfkörpers herum auftreten, Druckspannungen überlagert, so wird die Rißbildung zu höheren Prüflasten hin verschoben. Die Ursache für den entgegengesetzten Verlauf der Zähigkeit in TiB<sub>2</sub>-Schichten könnte mit der Schichtmorphologie zusammenhängen: Die starke (001)-Textur bewirkt eine geringere Zähigkeit (vgl. Schulz [55]), so daß eine Abnahme der Vorzugsorientierung und die Bildung eines feinkörnigen Gefüges mit nahezu runden Körnern günstiger ist. Dieses Gefüge ermöglicht zum einen eine Rißablenkung, zum anderen aber auch evtl. stärkere plastische Verformung wegen des hohen Korngrenzenanteils.

Argon- druck in Pa	kritische Last $L_H$ in N					
	TiC	TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C		SiC	
			HF	DC	HF	DC
0,2	50	30	50	-	30	-
1	35	40	-	-	60	30
4	-	60	45	35	-	25

Tab. 16: Kritische Lasten  $L_H$  einlagiger Schichten bei Hertzscher Pressung  
( " - " : nicht untersucht )

Nach den vorliegenden Ergebnissen kann das Palmqvist-Verfahren vor allem bei schlecht haftenden Schichten nur eingeschränkt zur Zähigkeitsbeurteilung eingesetzt werden, während die kritische Last bei Hertzscher Pressung besser geeignet ist. Die kritischen Lasten nehmen bei TiC-, B<sub>4</sub>C- und SiC-(DC)-Schichten mit steigendem Argondruck ab, was nicht zwangsläufig eine höhere Zähigkeit bedeuten muß, sondern vor allem den Einfluß der Eigenspannungen auf die gemessenen Werte dokumentiert. Das Gleiche gilt für die Unterschiede zwischen HF- und DC-gesputterten B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten. Dagegen steigt die Zähigkeit von TiB<sub>2</sub>-Schichten mit zunehmendem Argondruck wegen des feinkörnigeren Gefüges an.

## 4.2. Mehrlagige Schichten

### 4.2.1. Schichtaufbau

#### *TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten*

Mehrlagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten wurden bei 0,2 Pa und 1 Pa Argondruck abgeschieden. Die Röntgendiffraktogramme in Abb. 46 zeigen eine deutliche Abnahme der Intensitäten von TiB<sub>2</sub>-(001)-, TiB<sub>2</sub>-(002)- und TiC-(200)-Reflexen mit zunehmender Anzahl der Einzellagen, d.h. abnehmender Einzellagendicke. Dabei ist weniger die Intensität in Impulsen pro Sekunde entscheidend als vielmehr die relative Intensität bezogen auf die der Substratreflexe. Vergleicht man unter diesem Aspekt die Röntgendiffraktogramme der einlagigen TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten mit denen der Mehrlagenschichten, so ist auch zwischen einlagigen und 10-lagigen Schichten eine Abnahme der Intensitäten von TiB<sub>2</sub>-(001)-, TiB<sub>2</sub>-(002)- und TiC-(200)-Reflex festzustellen. Dies ist bis zu einem gewissen Maß zu erwarten, da bei den Mehrlagenschichten jeweils die Hälfte der Schicht aus einem anderen Material besteht; die gemessenen Intensitäten besonders der TiB<sub>2</sub>-Reflexe liegen jedoch weit unter den erwarteten Werten.

Der TiC-(111)-Reflex ist bei 1 Pa-Schichten aufgrund der starken Verschiebung aller TiC-Reflexe zu niedrigeren Winkeln (= größeren Netzebenenabständen) deutlich zu erkennen. Während bei 10-lagigen Schichten in den TiC-Lagen die (200)-Textur überwiegt, liegt bei 100-lagigen Schichten eine (111)-Textur vor. Die Intensität des (111)-Reflexes ändert sich - verglichen mit den Substratreflexen - bei einer Änderung der Lagendicke nur wenig.

Da bei den 0,2 Pa-Schichten der TiC-(111)-Reflex mit dem WC-(100)-Reflex zusammenfällt, wurden diese Schichten zusätzlich auf Molybdänsubstrate abgeschieden und röntgenographisch untersucht. Bei 10-lagigen Schichten ist die Intensität des TiC-(200)-Reflexes etwa zehnmal so hoch wie die des TiC-(111)-Reflexes und bei 100 Einzellagen noch doppelt so hoch, während bei 1000-lagigen Schichten die Intensitäten der beiden Reflexe nahezu gleich sind.

Die Änderungen der Röntgendiffraktogramme mit der Anzahl der Einzellagen lassen sich leicht mit dem Aufbau einlagiger Schichten (vgl. Kap. 4.1.2.) erklären: Die (001)-Textur in TiB<sub>2</sub> bzw. die (200)-Textur in TiC entwickeln sich bei einlagigen Schichten erst in einem Abstand von ca. 50-100 nm von der Grenzfläche Schicht-Substrat. Aus diesem Grund weisen dickere Einzellagen eine stärkere Textur auf als dünne, d.h. die Intensität der entsprechenden Reflexe nimmt mit der Dicke der Einzellagen zu.

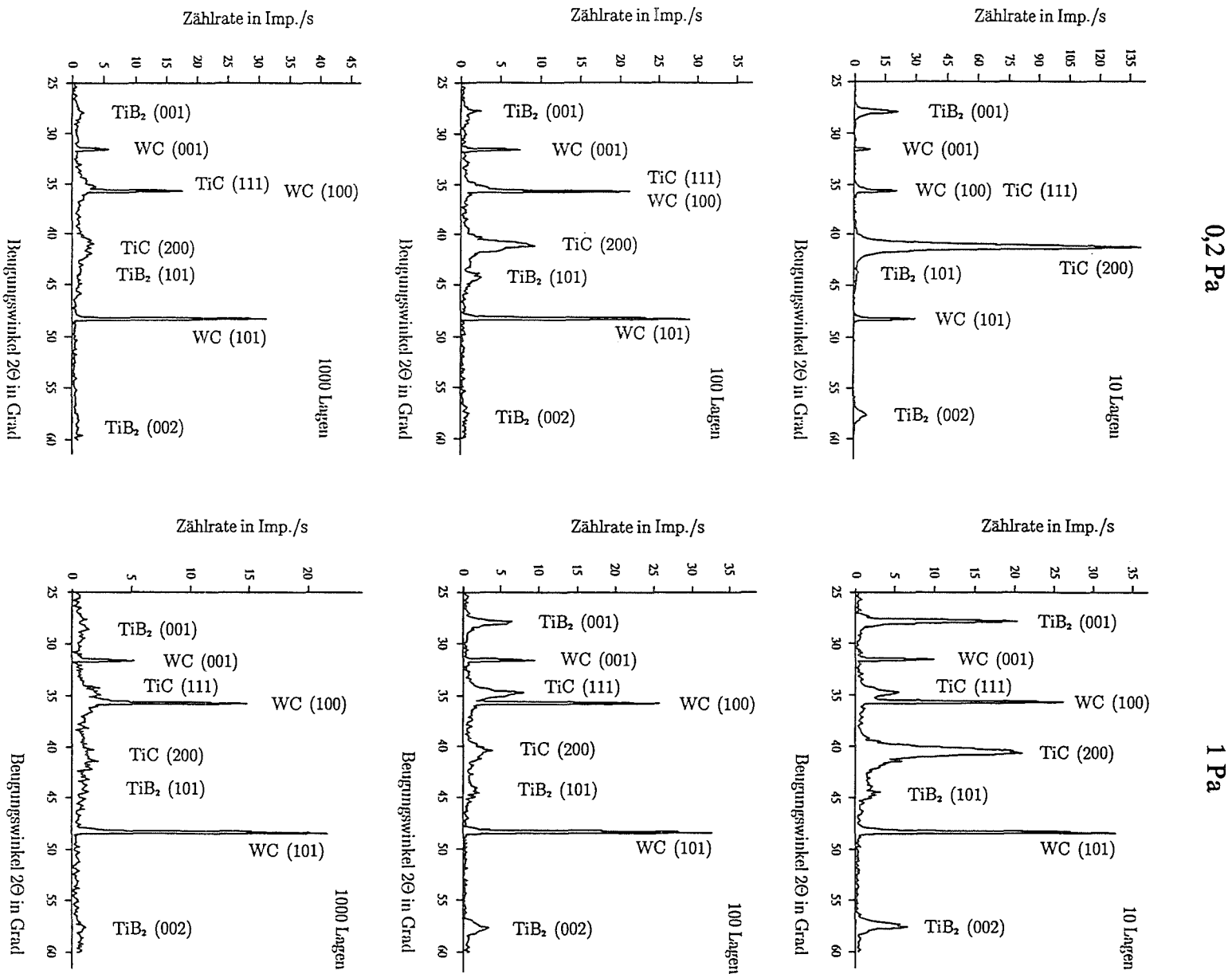


Abb. 46: Röntgendiffraktogramme mehrlagiger TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten



Unabhängig von der Lagenzahl stimmen die Gitterparameter in den  $\text{TiB}_2$ -Lagen mit den in einlagigen Schichten gemessenen Werten überein; das Gleiche gilt für den Gitterparameter  $a$  in TiC-Lagen, die bei 0,2 Pa abgeschieden wurden. Eine Erhöhung des Argondruckes auf 1 Pa führt dagegen zu einer starken Verschiebung der TiC-(111)- und -(200)-Reflexe, die einer Gitterdehnung von etwa 3 % ( (111): 3,2 %, (200): 2,7 % ) entspricht.

Als Ursache für die starke Verschiebung des TiC-(111)-Reflexes bei 1 Pa Argondruck kommen mehrere Faktoren in Frage, z.B. Druckeigenspannungen in der Schicht, Stöchiometrieabweichungen oder Einbau von Fremdatomen in das Gitter. Druckeigenspannungen infolge von Argoneinbau und Beschuß der Schicht mit energetischen Teilchen scheidet als Ursache aus, da die Peakverschiebung in diesem Fall mit abnehmendem Argondruck zunehmen müßte.

Eine Möglichkeit wäre eine Aufweitung des TiC-Gitters durch den Einbau von Boratomen, die vom gegenüberliegenden  $\text{TiB}_2$ -Target herübergestreut werden. Mit AES konnte jedoch kein Bor im Titancarbid nachgewiesen werden. Auch der Sauerstoffgehalt in den Schichten, der mit steigendem Argondruck zunimmt, scheidet als Ursache aus, da in einlagigen Schichten keine derartige Peakverschiebung auftritt. Aus diesem Grund muß die Verschiebung der TiC-Reflexe gegenüber einlagigen Schichten mit dem Aufwachsen der TiC-Lagen auf den  $\text{TiB}_2$ -Lagen zusammenhängen.

Die vergleichsweise hohe Intensität des TiC-(111)-Reflexes in den 0,2 Pa-Schichten läßt vermuten, daß die TiC-Kristallite auf den (001)-texturierten  $\text{TiB}_2$ -Lagen bevorzugt in (111)-Orientierung aufwachsen, so daß sich kohärente Grenzflächen zwischen den Phasen bilden ( vgl. Abb. 5 in Kap. 2.1. ).

Um zusätzliche Informationen zu erhalten, wurden unterschiedliche mehrlagige Schichten auch im TEM untersucht.

Hellfeld-, Dunkelfeld- und Elektronenbeugungsbilder 10-lagiger TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten, die bei 1 Pa bzw. 0,2 Pa Argondruck abgeschieden wurden, sind in Abb. 47 und 49 dargestellt. Da die einzelnen Ringe in den Elektronenbeugungsbildern mehrlagiger TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten sehr dicht beieinander liegen ( vgl. Abb. 48 ), ist es nicht möglich, im Dunkelfeldbild nur Kristallite mit einer bestimmten Orientierung darzustellen. So sind beispielsweise in Abb. 47 auf den Dunkelfeldbildern folgende Kristallite zu sehen:

Abb. 47b:  $\text{TiB}_2$ -Kristallite mit (002)-Textur und TiC-Kristallite mit (220)-Orientierung

Abb. 47c: TiC-Kristallite mit (111)-Textur und  $\text{TiB}_2$ -Kristallite mit (100)-Orientierung

Abb. 47d: TiC-Kristallite mit (200)-Textur und TiB<sub>2</sub>-Kristallite mit (101)-Orientierung

Dies gilt entsprechend auch für die übrigen Dunkelfeldbilder von TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten.

In 10-lagigen Schichten, die bei 1 Pa abgeschieden wurden, entwickelt sich die (200)-Textur in den TiC-Lagen erst in einem Abstand von ca. 50 nm zur Grenzfläche TiC-TiB<sub>2</sub> ( Abb. 47 d ), während TiC-Kristallite mit (111)-Vorzugsorientierung ( (111)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche ) gleichmäßig über die TiC-Lage ( Abb. 47 c ) und TiB<sub>2</sub>-Kristallite mit (001)-Vorzugsorientierung ( bzw. (002)-Vorzugsorientierung in Abb. 47 b ) gleichmäßig über die TiB<sub>2</sub>-Lage verteilt sind.

Die Intensität des TiC-(200)-Reflexes in den Röntgendiffraktogrammen nimmt also im Gegensatz zum TiC-(111)-Reflex mit abnehmender Einzellagendicke deshalb ab, weil der Anteil der Kristallite mit Vorzugsorientierung immer geringer wird. Anders als in einlagigen Schichten entwickelt sich in den TiB<sub>2</sub>-Lagen keine ausgeprägte Textur, jedoch erscheint die (001)-Textur nahe der Grenzfläche TiC-TiB<sub>2</sub> etwas stärker zu sein als in entsprechenden einlagigen Schichten. Möglicherweise wächst dort ein Teil der TiB<sub>2</sub>-Kristallite auf (111)-orientierte TiC-Kristallite in (001)-Orientierung auf, so daß sich von Anfang an eine schwache (001)-Textur bildet. Eine mögliche Erklärung für die schwache (001)-Textur ist eine Veränderung des Eigenspannungszustandes innerhalb der TiB<sub>2</sub>-Lagen gegenüber einlagigen TiB<sub>2</sub>-Schichten, die durch die vorhergehenden oder folgenden TiC-Lagen verursacht werden könnte.

Im Gegensatz dazu bildet sich bei 10-lagigen Schichten, die bei 0,2 Pa abgeschieden wurden, in den TiB<sub>2</sub>-Lagen innerhalb der ersten 50-100 nm eine ausgeprägte (001)-Textur aus ( Abb. 49 b ). Die ersten 50 nm der TiC-Einzelagen bestehen überwiegend aus (111)-orientierten Kristalliten ( Abb. 49 c ), während sich mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche TiB<sub>2</sub>-TiC vermehrt Kristallite mit (200)-Orientierung bilden. Der Einfluß der vorhergehenden TiB<sub>2</sub>-Lage nimmt infolge der hohen Defektdichte in den Schichten langsam ab, bis nach ca. 100 nm nur noch Kristallite mit (200)-Orientierung vorhanden sind. Abb. 49 d zeigt die ausgeprägte (200)-Textur in diesem Teil der TiC-Lagen.

Obwohl in einlagigen TiC-Schichten bei 1 Pa die Tendenz zur Bildung einer (111)-Textur wesentlich größer ist als bei 0,2 Pa, ist in 10-lagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten bei 1 Pa keine ausgeprägte (111)-Textur in den TiC-Lagen zu erkennen. Offensichtlich ist die (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen, die bei 0,2 Pa Argondruck wesentlich stärker ist, von größerer Bedeutung für die Bildung (111)-texturierter Bereiche in den TiC-Lagen.

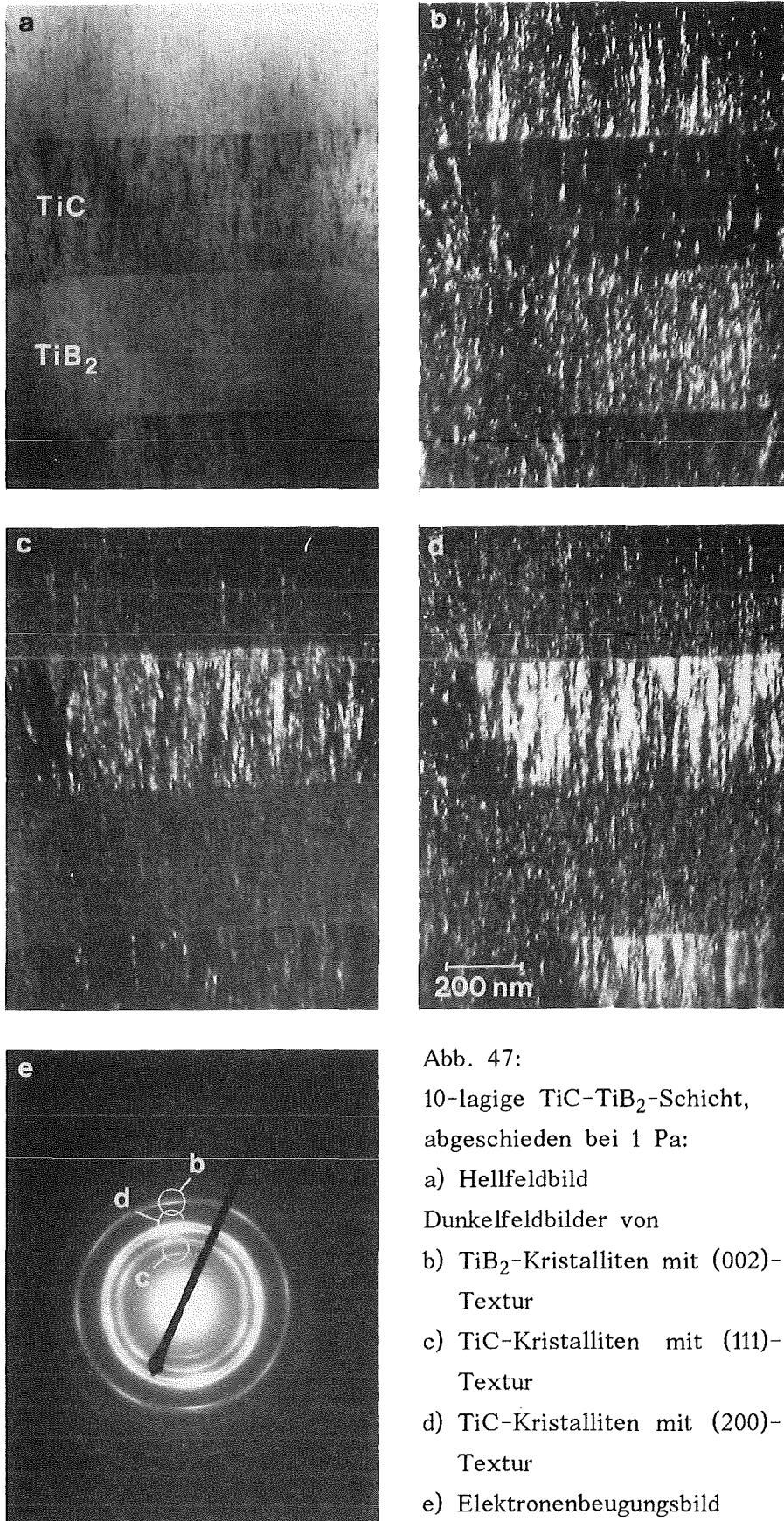


Abb. 47:  
10-lagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht,  
abgeschieden bei 1 Pa:  
a) Hellfeldbild  
Dunkelfeldbilder von  
b) TiB<sub>2</sub>-Kristalliten mit (002)-  
Textur  
c) TiC-Kristalliten mit (111)-  
Textur  
d) TiC-Kristalliten mit (200)-  
Textur  
e) Elektronenbeugungsbild

In 100-lagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten, die ebenfalls bei 0,2 Pa gesputtert wurden, ist an den Grenzflächen TiB<sub>2</sub>-TiC keine derart ausgeprägte (111)-Textur der TiC-Kristallite zu erkennen. Ursache dafür dürfte die (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen sein, die wesentlich schwächer ist als in 10-lagigen Schichten ( vgl. Abb. 49 c und 50 c sowie Abb. 49 d und 50 d ). Dementsprechend bildet sich die (200)-Textur in den TiC-Lagen bereits in kurzem Abstand zur Grenzfläche TiB<sub>2</sub>-TiC aus. Dies gilt selbstverständlich nicht für die unterste TiC-Lage, die mit starker (200)-Textur auf dem Substrat aufwächst und in der nur sehr wenige (111)-orientierte TiC-Kristallite zu erkennen sind ( Abb. 50 c und d ).

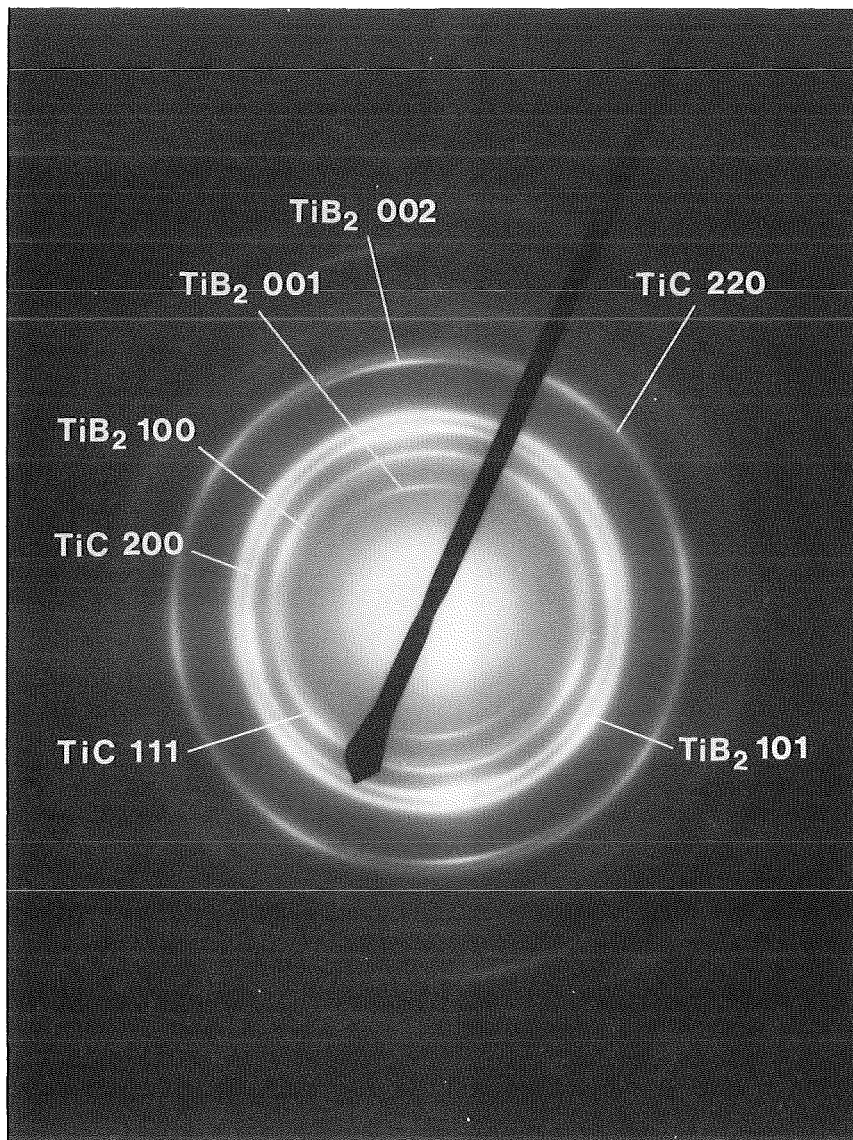


Abb. 48: Elektronenbeugungsbild einer 10-lagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht  
( 1 Pa Argondruck )

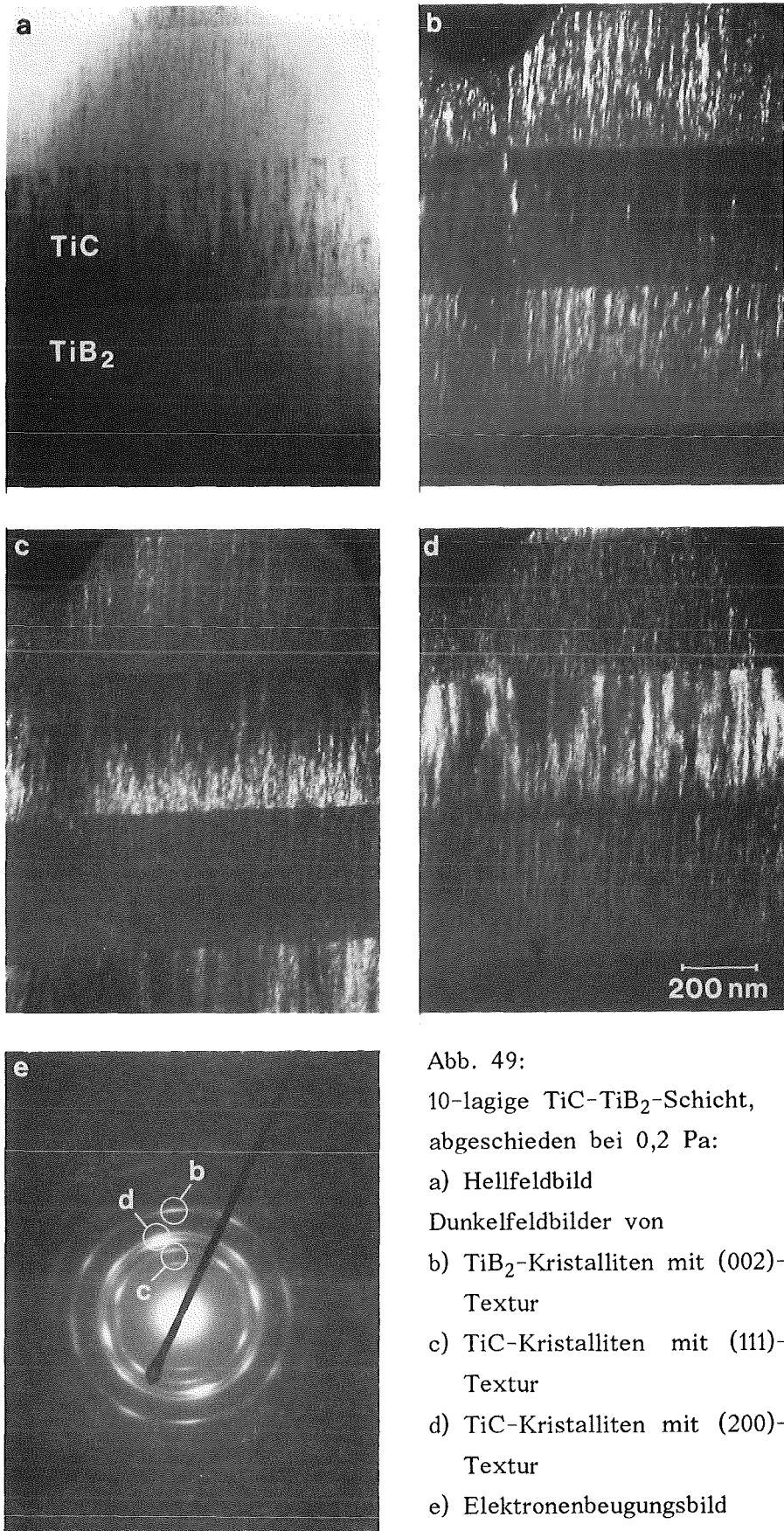


Abb. 49:  
10-lagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht,  
abgeschieden bei 0,2 Pa:  
a) Hellfeldbild  
Dunkelfeldbilder von  
b) TiB<sub>2</sub>-Kristalliten mit (002)-  
Textur  
c) TiC-Kristalliten mit (111)-  
Textur  
d) TiC-Kristalliten mit (200)-  
Textur  
e) Elektronenbeugungsbild

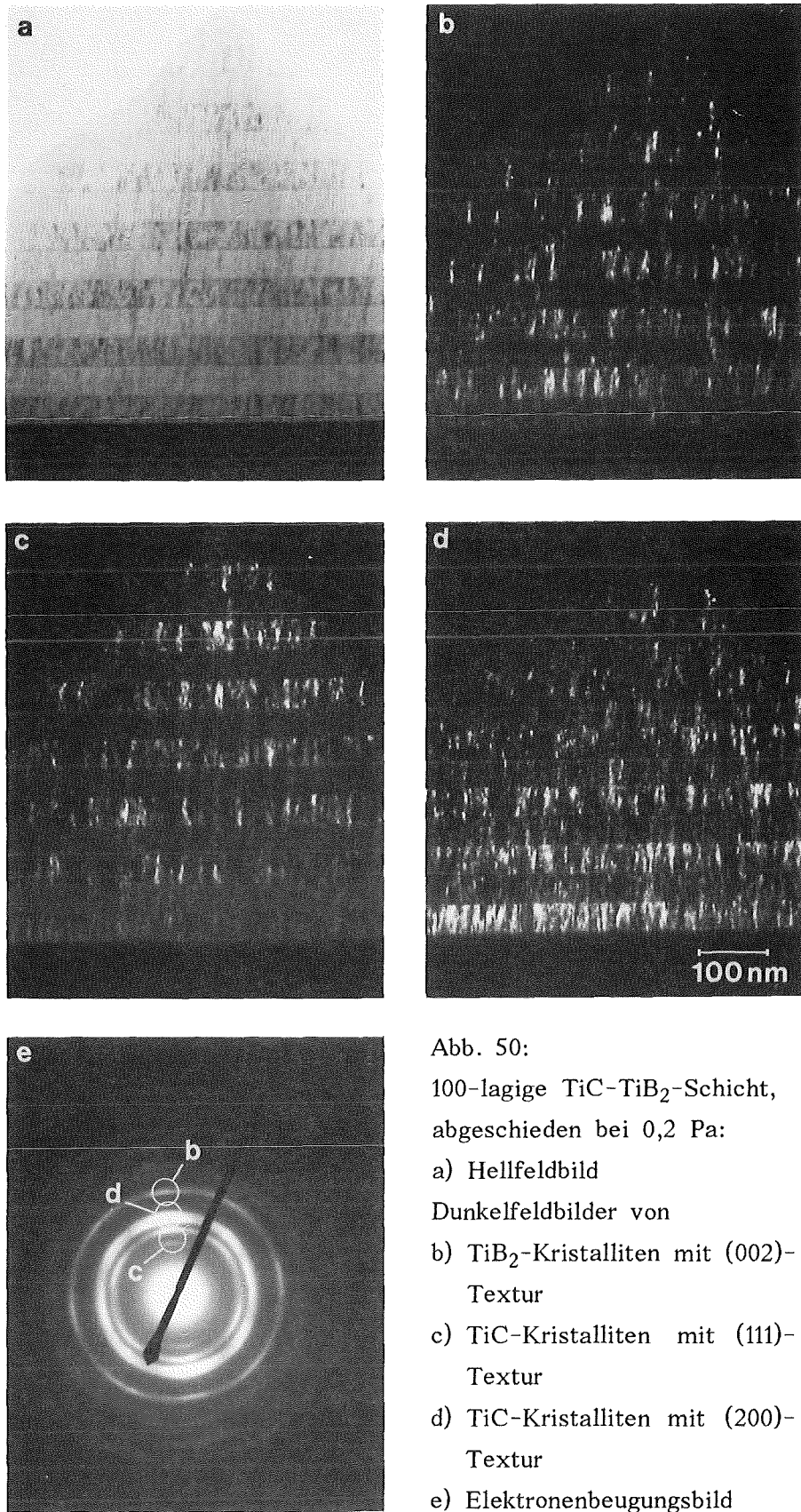


Abb. 50:  
100-lagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht,  
abgeschieden bei 0,2 Pa:  
a) Hellfeldbild  
Dunkelfeldbilder von  
b) TiB<sub>2</sub>-Kristalliten mit (002)-  
Textur  
c) TiC-Kristalliten mit (111)-  
Textur  
d) TiC-Kristalliten mit (200)-  
Textur  
e) Elektronenbeugungsbild

In 1000-lagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten bildet sich wie erwartet keine Textur mehr aus; die Schichten sind jedoch kristallin, obwohl die TiC- und TiB<sub>2</sub>-Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen nur sehr geringe Intensitäten haben und fast im Untergrundrauschen verschwinden.

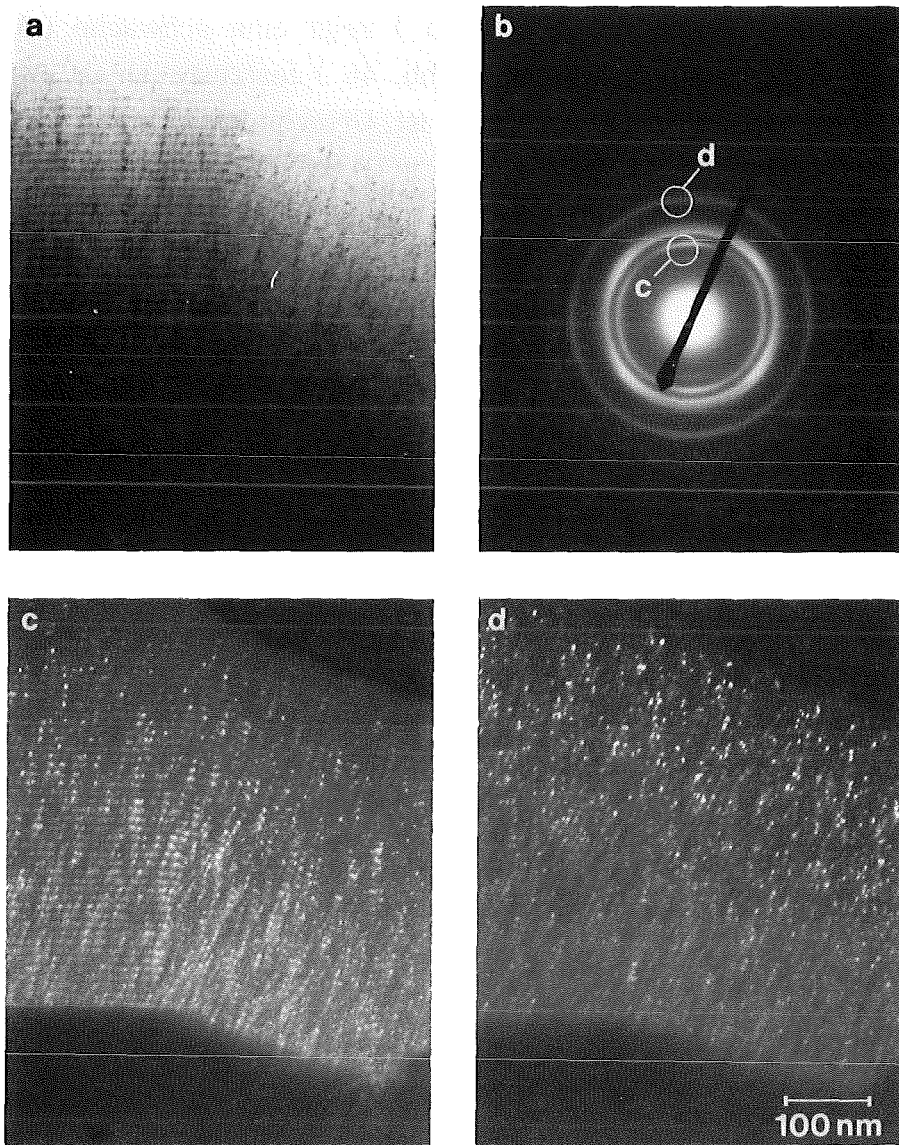


Abb. 51: 1000-lagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht, abgeschieden bei 0,2 Pa: Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b), Dunkelfeldbilder von: TiC-Kristalliten mit (111)-Textur (c) und TiC-Kristalliten mit (200)-Textur (d)

Abb. 51 zeigt eine 1000-lagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht, die bei 1 Pa abgeschieden wurde. Die Ringe im Elektronenbeugungsbild weisen keine übermäßige Verbreiterung

auf, so daß keine größeren amorphen Anteile in der Schicht vorhanden sein dürften. Die einzelnen TiC- und TiB<sub>2</sub>-Kristallite sind im Dunkelfeldbild ( Abb. 51 c und d ) ebenfalls gut zu erkennen; ihre Länge entspricht etwa der Einzel-lagendicke, beträgt also maximal 5 nm. Die TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen sind nur dann gut sichtbar, wenn die Substratoberfläche eben ist ( linke Bildhälfte in Abb. 51 a, c und d ), Unebenheiten führen dagegen leicht zu einer Störung des mehr-lagigen Aufbaus ( rechte Bildhälfte in Abb. 51 a, c und d ).

Das Elektronenbeugungsbild ( Abb. 51 b ) zeigt eine schwache (111)-Textur, die auch im Röntgendiffraktogramm ( Abb. 46 ) festzustellen ist, während in 0,2 Pa-Schichten keine Textur erkennbar ist. Ursache ist vermutlich die größere Tendenz zur Bildung einer (111)-Textur in 1 Pa-TiC-Schichten, da die TiB<sub>2</sub>-Textur bei beiden Drücken sehr schwach ausgeprägt ist und somit wenig Einfluß auf die Textur in den TiC-Lagen haben dürfte.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß ein Aufwachsen der TiC-Kristallite mit (111)-Textur nur dann zu erreichen ist, wenn am Ende der vorhergehenden TiB<sub>2</sub>-Lage eine möglichst vollständige (001)-Textur vorliegt. Dazu ist eine von den Versuchsbedingungen abhängige Mindestdicke der TiB<sub>2</sub>-Lagen erforderlich. Da die erste TiC-Lage auf dem Substrat entweder ohne starke Textur, oder aber mit (200)-Textur aufwächst, gilt dies in jedem Fall für die erste TiB<sub>2</sub>-Lage, auch wenn die folgenden TiB<sub>2</sub>-Lagen bei ausreichend geringer Lagendicke auf (111)-texturiertem TiC aufwachsen können.

Die Mindestdicke der TiB<sub>2</sub>-Lagen liegt nur bei 0,2 Pa Argondruck unterhalb von 50 nm, nicht aber bei höherem Druck. Wie ein Vergleich von Abb. 47 und 33 zeigt, entspricht sie nicht dem Abstand zur Grenzfläche Substrat-Schicht, in dem sich bei einlagigen Schichten eine ausgeprägte Textur ausgebildet hat, sondern wird wahrscheinlich durch Spannungen innerhalb der einzelnen Lagen beeinflußt.

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit früheren Arbeiten [6,55] sind bereits in den Röntgendiffraktogrammen deutliche Unterschiede festzustellen. Abb. 52 zeigt die Röntgendiffraktogramme mehrlagiger TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten, die mit 40 V Biasspannung [6] bzw. ohne angelegte Biasspannung [55] abgeschieden wurden. Die Unterschiede in den Versuchsbedingungen gegenüber den eigenen Experimenten ( Targetdurchmesser 150 statt 75 mm, Leistung 5,6 W/cm<sup>2</sup> statt 11 W/cm<sup>2</sup> ) bewirken bereits ohne Biasspannung eine Zunahme der Intensität von TiB<sub>2</sub>-(001)- und TiC-(111)-Reflexen in Schichten mit mehr als zehn Einzel-lagen. Durch das Anlegen einer Biasspannung wird die Bildung einer (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen weiter verstärkt, so daß auch bei einer Lagendicke von



10 nm noch eine (111)-Textur in den TiC-Lagen vorliegt. Die Mindestdicke der TiB<sub>2</sub>-Lagen, die für das Aufwachsen von TiC-Lagen mit starker (111)-Textur ( wie in Abb. 49 c ) erforderlich ist, wird offensichtlich dann unterschritten, wenn kein scharfer TiB<sub>2</sub>-Peak mehr auftritt. Sie verringert sich infolge der Biasspannung von 20 nm [55] auf 10 nm [6].

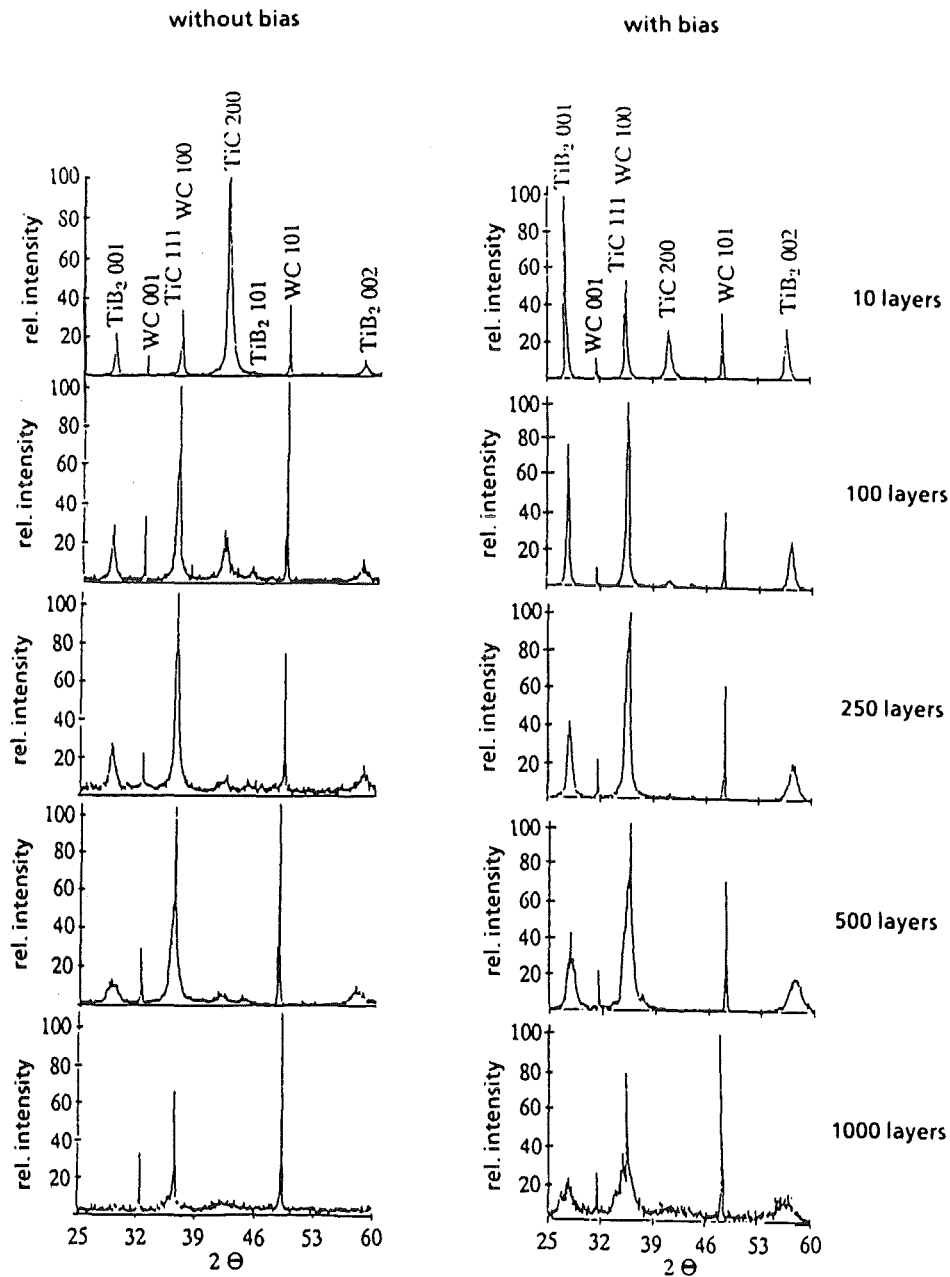


Abb. 52: Röntgendiffraktogramme mehrlageriger TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ohne und mit 40 V Biasspannung ( nach [6] )

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden im TEM TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten untersucht, die bei einer Biasspannung von 40 V abgeschieden wurden. Wie Abb. 53 zeigt, ist die (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen einer 10-lagigen Schicht weitaus stärker ausgeprägt als in entsprechenden Schichten ohne Bias. Der Übergang von (111)- zu (200)-Textur in den TiC-Lagen erfolgt in einem größeren Abstand ( ca. 200 nm ) zur Grenzfläche TiB<sub>2</sub>-TiC ( vgl. Abb. 49 und 53 ). Da die Kristallite am Ende jeder TiC-Lage überwiegend (200)-Vorzugsorientierung haben, kann die folgende TiB<sub>2</sub>-Lage jedoch nicht auf (111)-orientierten TiC-Kristalliten aufwachsen.

Verringert man die Dicke der Einzellagen, so erfolgt kein Übergang von (111)- auf (200)-Textur mehr, wie in Abb. 54 c und d zu erkennen ist. Entsprechend können die TiB<sub>2</sub>-Kristallite in (001)-Orientierung direkt auf den (111)-orientierten TiC-Kristalliten aufwachsen ( Abb. 54 b ). Dies ist jedoch nur deshalb möglich, weil die (001)-Textur in der ersten TiB<sub>2</sub>-Lage der 250-lagigen Schicht wesentlich stärker ausgeprägt ist als in den Schichten, die bei den eigenen Experimenten hergestellt wurden.

Der Aufbau mehrlagiger TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten hängt also von Einzellagenzahl und Herstellungsparametern ab.

Bei einem Argondruck von 1 Pa ist unabhängig von der Zahl der Einzellagen keine Beeinflussung der Textur in den TiC-Lagen durch die vorhergehende TiB<sub>2</sub>-Lage zu erkennen. Die (200)-Textur in den TiC-Lagen erscheint etwas stärker als in entsprechenden einlagigen Schichten, die (001)-Textur der TiB<sub>2</sub>-Lagen dagegen etwas schwächer.

Bei 0,2 Pa Argondruck können dagegen die TiC-Lagen mit (111)-Textur auf den TiB<sub>2</sub>-Lagen aufwachsen. Voraussetzung dafür ist eine starke (001)-Textur in den jeweils vorhergehenden TiB<sub>2</sub>-Lagen. Da die (001)-Textur im TiB<sub>2</sub> erst in einem gewissen Abstand zum Substrat bzw. zur vorhergehenden Grenzfläche TiC-TiB<sub>2</sub> voll ausgebildet ist ( vgl. Kap. 4.1.2. ), ist eine Mindestdicke der TiB<sub>2</sub>-Lagen erforderlich. Diese Mindestdicke ist von den Herstellungsparametern abhängig; sie liegt bei den eigenen Schichten ( 0 V Bias, 11 W/cm<sup>2</sup> ) zwischen 100 und 200 nm, kann jedoch durch Anlegen einer Biasspannung ( hier 40 V ) und Verringerung der Targetleistung ( 5,6 W/cm<sup>2</sup> ) auf etwa 10 nm gesenkt werden. Entsprechend ist eine (111)-Textur in den TiC-Lagen je nach Herstellungsbedingungen bis zu einer unterschiedlichen Zahl von Einzellagen zu beobachten ( 0 V Bias, 11 W/cm<sup>2</sup>: bis 10 Lagen; 0 V Bias, 5,6 W/cm<sup>2</sup>: bis 250 Lagen; 40 V Bias, 5,6 W/cm<sup>2</sup>: bis 500 Lagen ).

Auf den stark texturierten TiB<sub>2</sub>-Lagen wachsen die TiC-Lagen zunächst mit starker (111)-Textur auf, jedoch bilden sich in einem Abstand von 50 nm ( 0 V

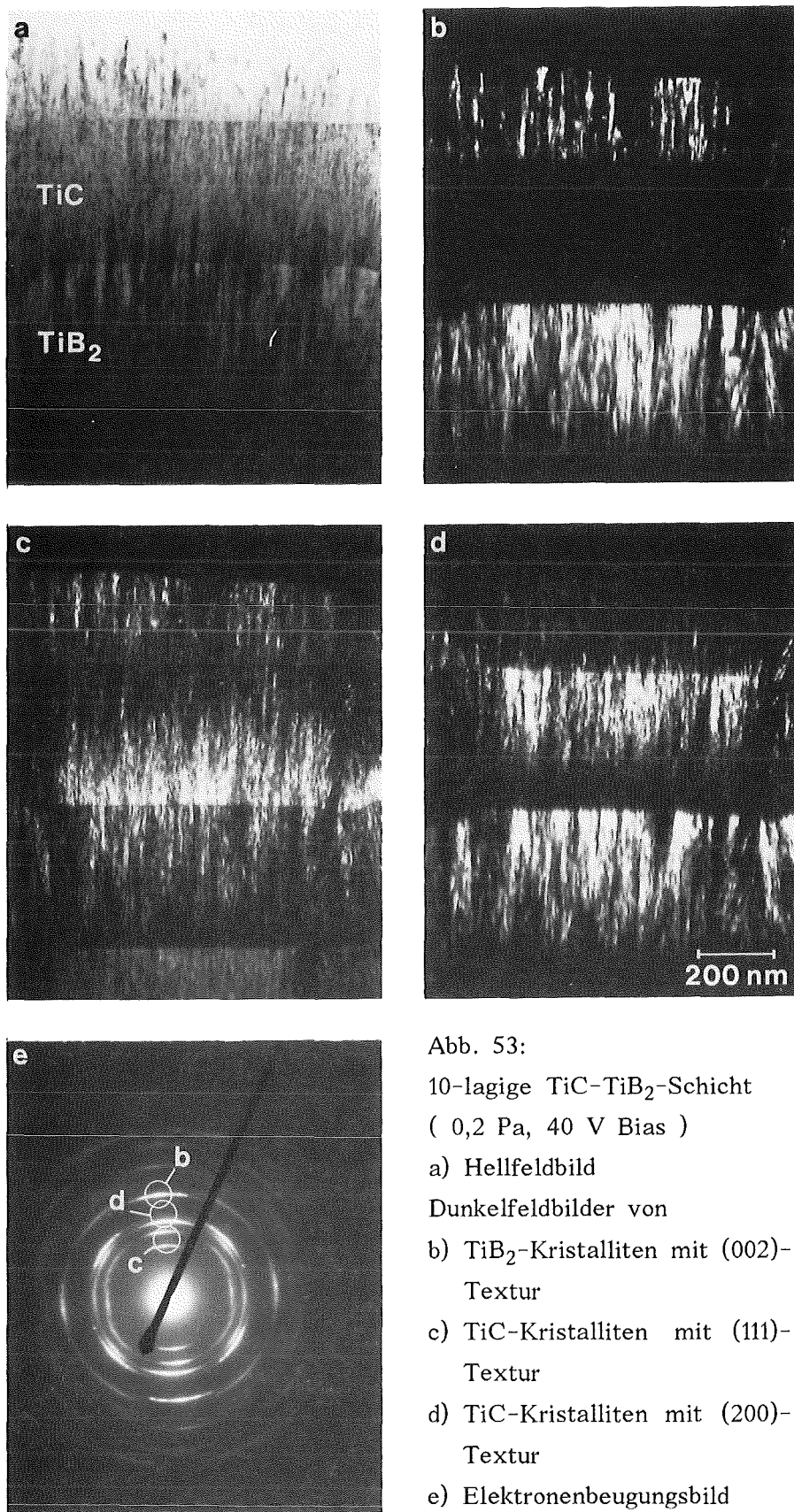


Abb. 53:  
10-lagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht  
( 0,2 Pa, 40 V Bias )  
a) Hellfeldbild  
Dunkelfeldbilder von  
b) TiB<sub>2</sub>-Kristalliten mit (002)-  
Textur  
c) TiC-Kristalliten mit (111)-  
Textur  
d) TiC-Kristalliten mit (200)-  
Textur  
e) Elektronenbeugungsbild

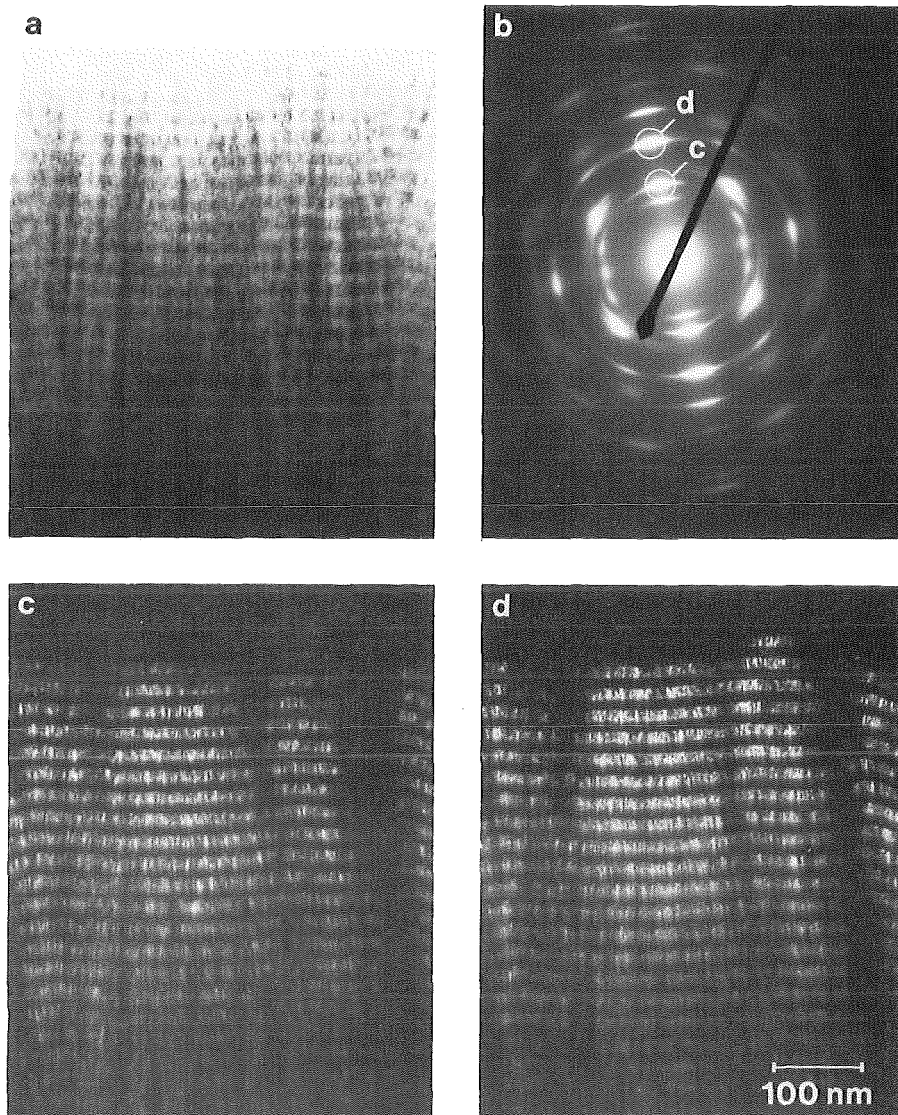


Abb. 54: 250-lagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht, abgeschieden bei 0,2 Pa und 40 V Biasspannung  
Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b), Dunkelfeldbilder von TiC-Kristal-  
liten mit (111)-Textur (c) und TiB<sub>2</sub>-Kristalliten mit (002)-Textur (d)

Bias, 11 W/cm<sup>2</sup> ) bis 200 nm ( 40 V Bias, 5,6 W/cm<sup>2</sup> ) infolge von Defekten in der Schicht vermehrt Kristallite mit (200)-Orientierung. Sind die einzelnen TiC-Lagen dünn genug, so daß kein Übergang zur (200)-Textur stattfindet, können die TiB<sub>2</sub>-Lagen wiederum direkt auf den (111)-texturierten TiC-Lagen mit (001)-Textur aufwachsen. In Hinblick auf die entstehenden Phasengrenzen dürfte dies optimal sein, jedoch hat nach Literaturangaben [57] auch die (111)-Textur in TiC besonders günstige Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften wie z.B. die Zähigkeit.

### *Schichten mit amorphen Zwischenlagen*

Ein Vergleich derjenigen Schichten, in denen TiC und TiB<sub>2</sub> mit amorphen Zwischenlagen aus B<sub>4</sub>C und SiC kombiniert werden, soll zeigen, inwieweit ein Einfluß der Zwischenlagen auf den Aufbau der TiC- bzw. TiB<sub>2</sub>-Lagen ( und umgekehrt ) festzustellen ist. In Abb. 55-57 sind zunächst die Röntgendiffraktogramme mehrlagiger SiC-TiC-, SiC-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schichten dargestellt.

In SiC-TiC-Schichten ( Abb. 55 ) ist die (200)-Textur in den TiC-Lagen bei 0,2 Pa wesentlich stärker ausgeprägt als bei 1 Pa, nimmt jedoch mit steigender Anzahl von Einzellagen, d.h. abnehmender Lagendicke stark ab. Dies entspricht den Ergebnissen aus Kap. 4.1., nach denen sich die (200)-Textur in einlagigen Schichten im Verlauf des Schichtwachstums ausbildet und erst in einigem Abstand zur Grenzfläche Substrat-Schicht voll ausgeprägt ist.

Im Gegensatz zu mehrlagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten sind die TiC-(111)-Reflexe auch bei 1 Pa Argondruck nur zu erahnen. Die Verschiebung des TiC-(200)-Reflexes zu kleineren Winkeln ist bei 0,2 Pa Argondruck ähnlich wie in einlagigen TiC-Schichten, nimmt jedoch bei 1 Pa wie in mehrlagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten deutlich zu.

Die TiB<sub>2</sub>-Lagen in 10-lagigen SiC-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schichten weisen eine (001)-Textur auf, die bei 0,2 Pa Argondruck auf SiC geringfügig stärker ausgeprägt ist als auf B<sub>4</sub>C ( Abb. 56 und 57 ). Während eine Druckerhöhung auf 1 Pa keine wesentliche Änderung bewirkt, ist die Textur der TiB<sub>2</sub>-Lagen bei 4 Pa Argondruck sehr schwach, wie nach den Ergebnissen aus Kap. 4.1.2. zu erwarten ist.

In den Röntgendiffraktogrammen 100- und 1000-lagiger SiC-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schichten ist nur noch der TiB<sub>2</sub>-(101)-Reflex deutlich erkennbar, der bei statistischer Orientierung der Kristallite die größte Intensität besitzt. Im Vergleich dazu nimmt bei TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten die Intensität der TiB<sub>2</sub>-(001)- und -(002)-Reflexe mit abnehmender Lagendicke langsamer ab, besonders bei 1 Pa Argondruck. Für diesen Unterschied gibt es mehrere mögliche Erklärungen:

Die amorphen Zwischenlagen könnten die Kristallisation der entstehenden TiB<sub>2</sub>-Lagen behindern, so daß sich erst in einem größeren Abstand zu den Grenzflächen SiC-TiB<sub>2</sub> bzw. B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> kristallines TiB<sub>2</sub> und entsprechend auch die (001)-Textur bildet. Die gleiche Wirkung könnten aber auch sehr breite Durchmischungszonen und die damit verbundene Änderung der Zusammensetzung nahe der Grenzfläche haben.

Denkbar ist jedoch auch, daß die (001)-Textur in TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten von den (111)-orientierten Kristalliten in den TiC-Lagen verstärkt wird, so daß bereits

0,2 Pa

1 Pa

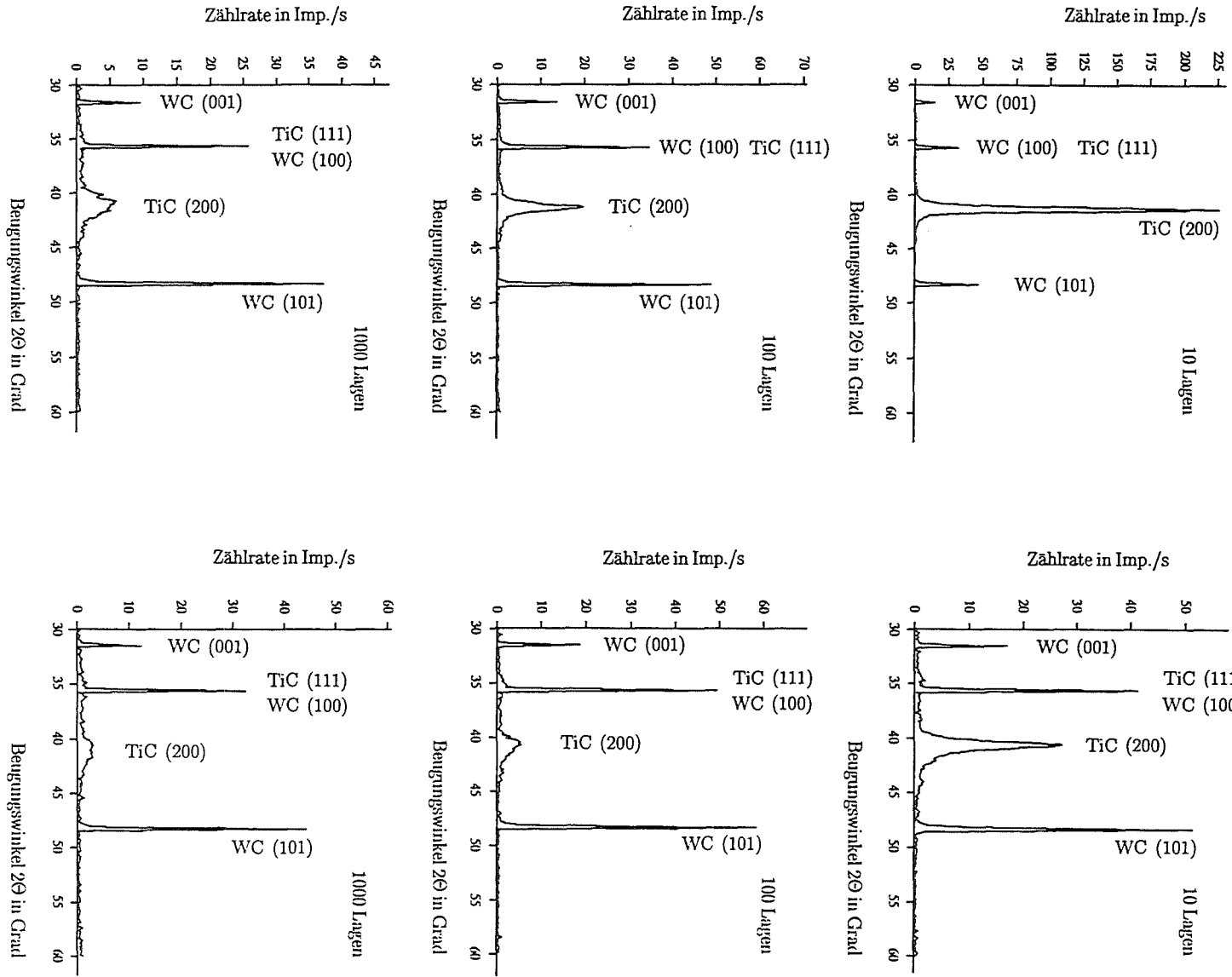


Abb. 55: Röntgendiffraktogramme mehrlagiger SiC-TiC-Schichten

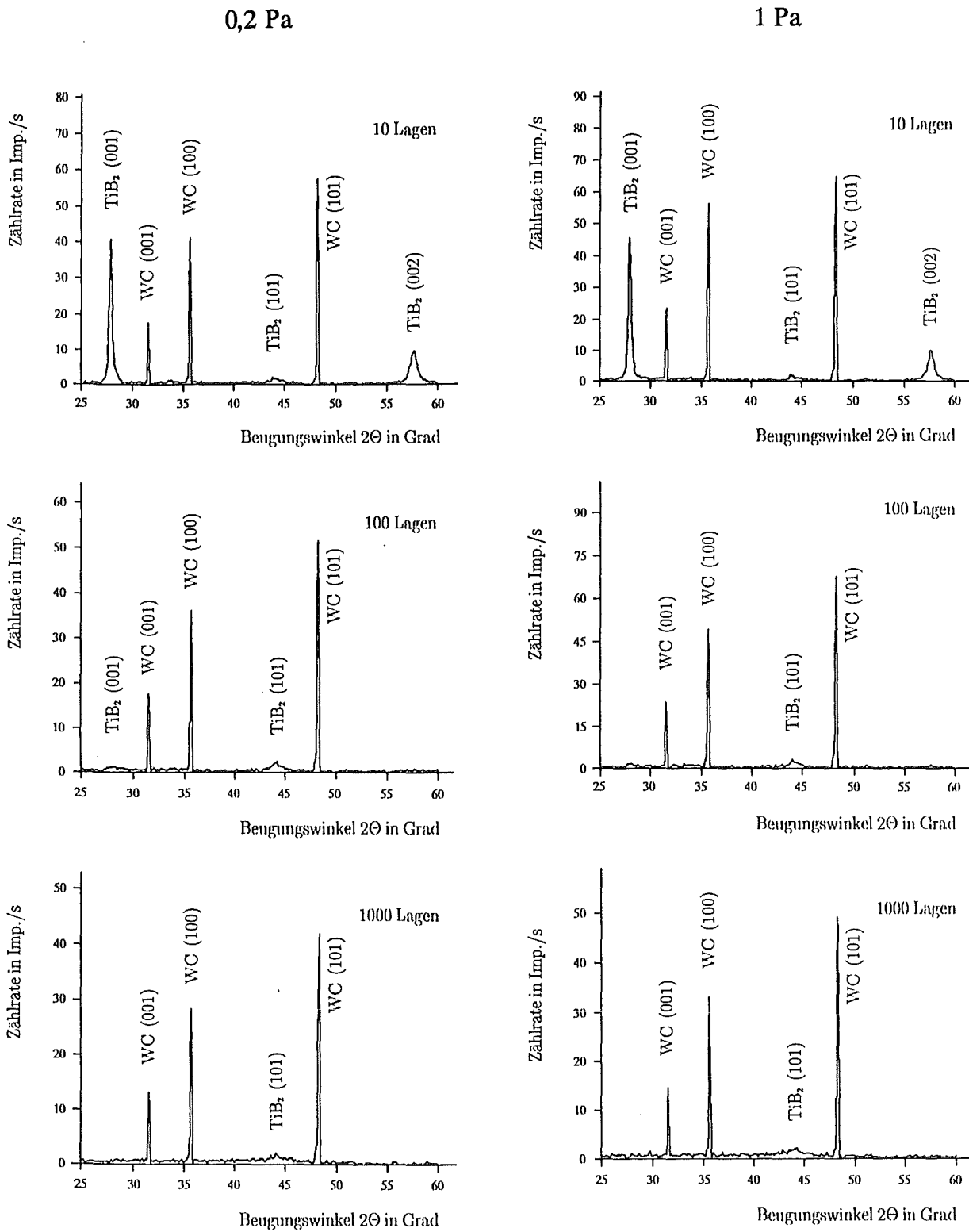


Abb. 56: Röntgendiffraktogramme mehrlagiger SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten

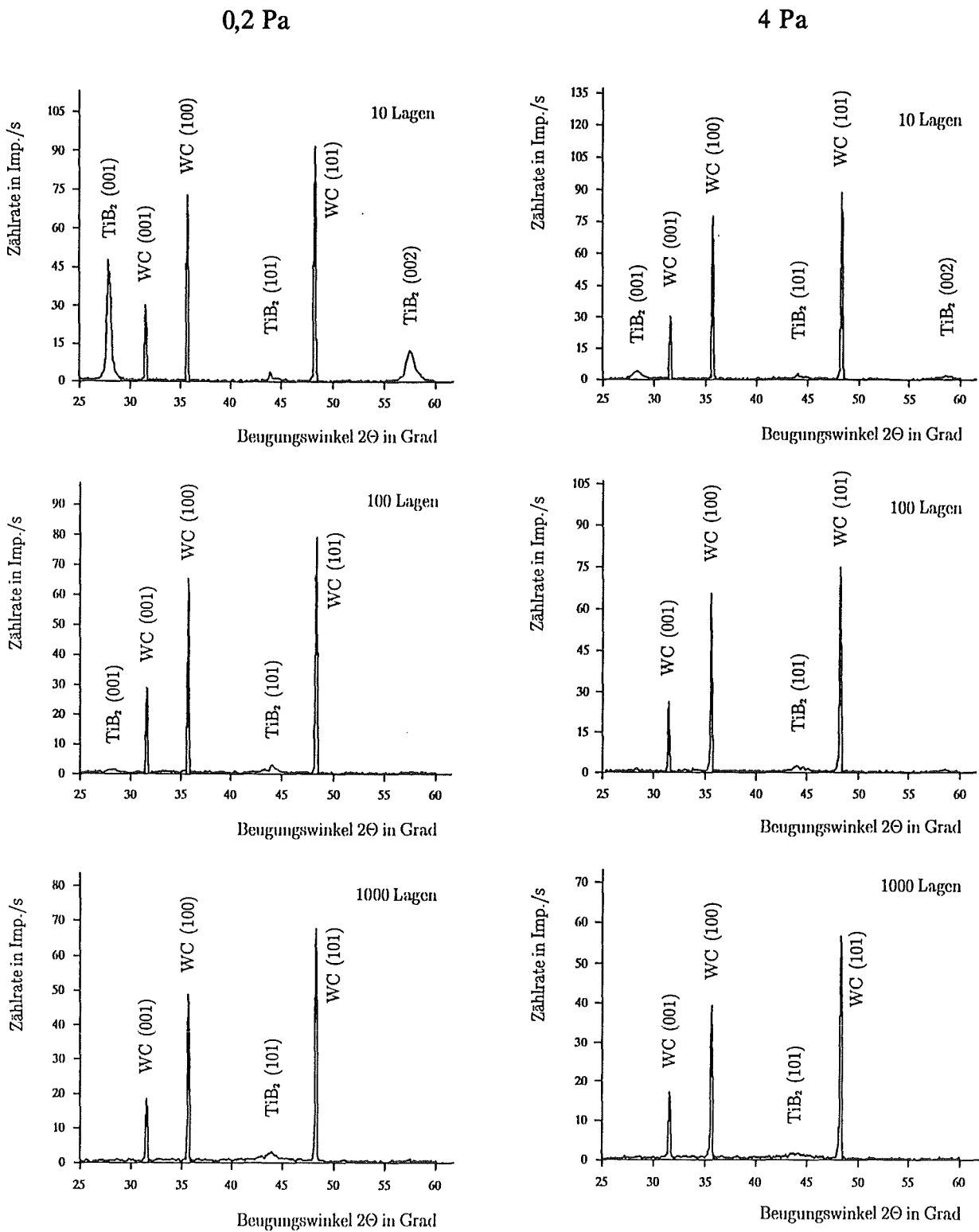


Abb. 57: Röntgendiffraktogramme mehrlagiger  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schichten



an den TiC-TiB<sub>2</sub>-Grenzflächen eine relativ große Anzahl von TiB<sub>2</sub>-Kristalliten mit (001)-Orientierung vorliegt. Während nämlich die TiB<sub>2</sub>-(001)-Textur in TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten bei 0,2 Pa mit abnehmender Lagendicke genauso schnell abnimmt wie in SiC-TiB<sub>2</sub>- bzw. B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schichten, bleibt sie bei 1 Pa auch bei einer Lagendicke von weniger als 500 nm noch erhalten. Da die (001)-Textur in einlagigen TiB<sub>2</sub>-Schichten mit abnehmendem Argondruck eher zunimmt, kann dies nur auf die mit steigendem Argondruck zunehmende Anzahl (111)-orientierter Kristallite in den TiC-Schichten zurückzuführen sein.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen also den Schluß zu, daß das Wachstum der Kristallite bzw. die Ausbildung einer Textur in TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten nicht davon beeinflußt wird, ob das Substrat kristallin oder amorph ist. Eine Ausnahme ist nur dann gegeben, wenn die einzelnen TiC- oder TiB<sub>2</sub>-Kristallite auf dem Substrat epitaktisch aufwachsen können.

TEM-Untersuchungen sollten genauere Informationen über den Aufbau der einzelnen Lagen in mehrlagigen SiC-TiC-, SiC-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schichten geben:

Die Dunkelfeldbilder 10-lagiger SiC-TiC-Schichten, die bei 0,2 bzw. 1 Pa abgeschieden wurden, unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander ( vgl. Abb. 58 b und e ), was jedoch auf eine längere Belichtungszeit bei Abb. 58 e im Vergleich zu Abb. 58 b zurückzuführen sein könnte. Die (200)-Textur ist nämlich bei 0,2 Pa deutlich stärker, wie die Elektronenbeugungsbilder zeigen. Eine größere Anzahl von (111)-orientierten Kristalliten ist in mehrlagigen SiC-TiC-Schichten im Gegensatz zu einlagigen TiC-Schichten auch bei 1 Pa Argondruck nicht zu finden.

In SiC-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schichten entwickelt sich die (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen etwa wie in einlagigen Schichten: Ausgehend von statistisch orientierten Kristalliten wachsen längliche Kristallite mit (001)-Orientierung, wobei die (001)-Textur bei niedrigem Argondruck stärker ausgeprägt ist.

SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten, die bei 0,2 bzw. 1 Pa Argondruck gesputtert wurden, unterscheiden sich in den Hell- und Dunkelfeldbildern so wenig wie in den Röntgendiffraktogrammen. Nur die Elektronenbeugungsbilder zeigen bei 0,2 Pa eine geringfügig stärkere (001)-Textur. Als Beispiel ist in Abb. 59 eine SiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht dargestellt, die bei 1 Pa Argondruck abgeschieden wurde. Da die Textur nicht extrem stark ausgeprägt ist, ist in den TiB<sub>2</sub>-Lagen eine große Anzahl Kristallite ohne Vorzugsorientierung vorhanden ( Abb. 59 d ).

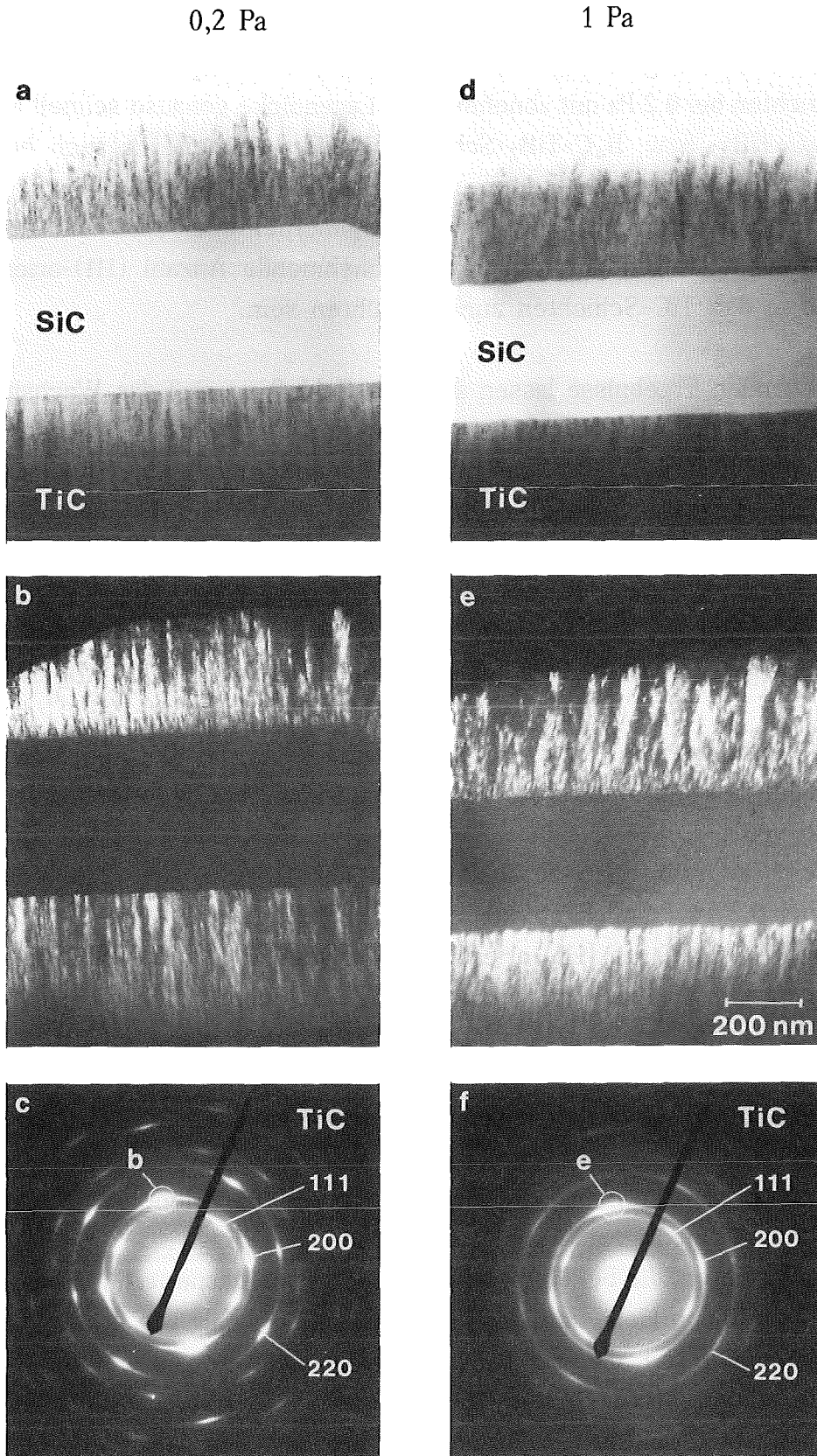


Abb. 58: 10-lagige SiC-TiC-Schichten: Hellfeldbilder (a,d), Dunkelfeldbilder von Kristalliten mit (200)-Textur (b,e) und Elektronenbeugungsbilder (c,f)

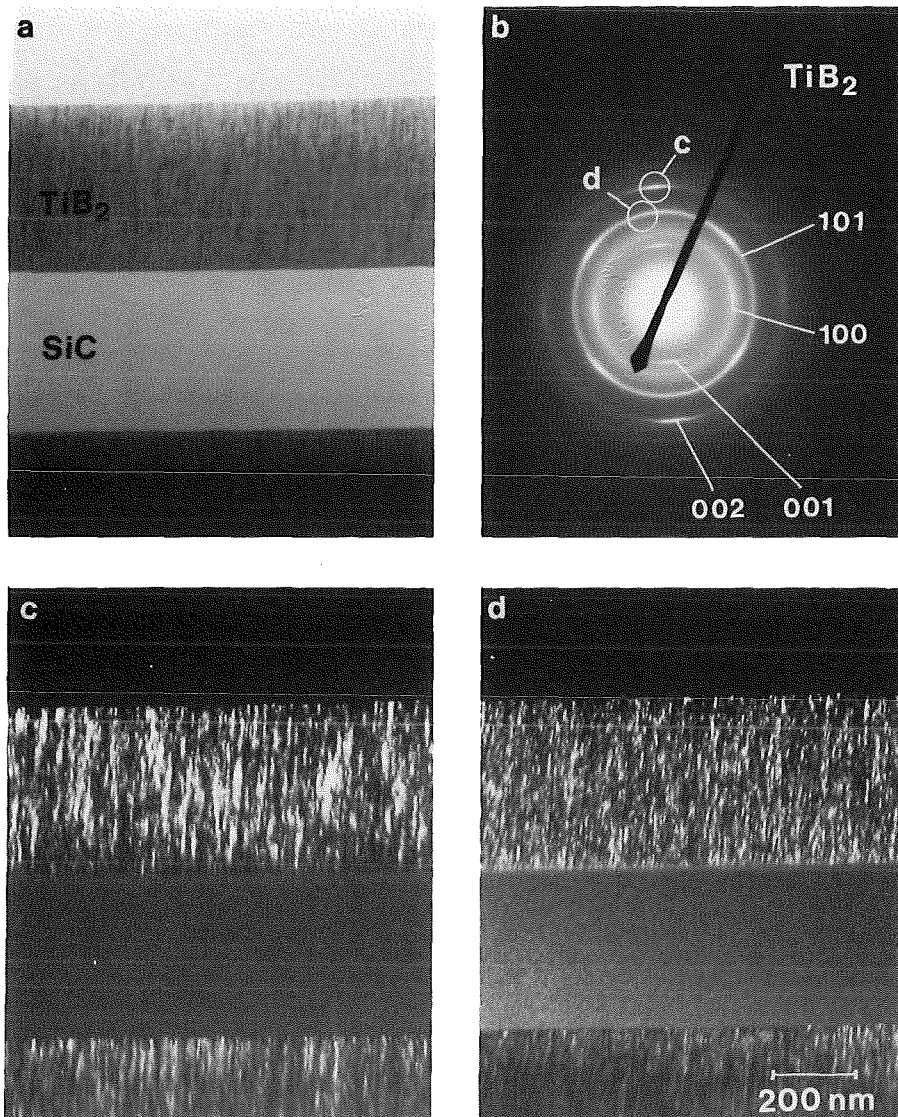


Abb. 59: 10-lagige SiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht, abgeschieden bei 1 Pa Argondruck: Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b) und Dunkelfeldbilder von Kristalliten mit (002)-Textur (c) bzw. ohne Vorzugsorientierung (d)

Die Unterschiede im Grad der (001)-Textur sind bei 10-lagigen B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schichten wegen des größeren Druckunterschiedes deutlich erkennbar: Bei 4 Pa abgeschiedene TiB<sub>2</sub>-Lagen bestehen größtenteils aus statistisch orientierten Kristalliten ( Abb. 60 ), während bei 0,2 Pa nur die ersten 50-100 nm der TiB<sub>2</sub>-Lagen untexturiert sind ( Abb. 61 ).

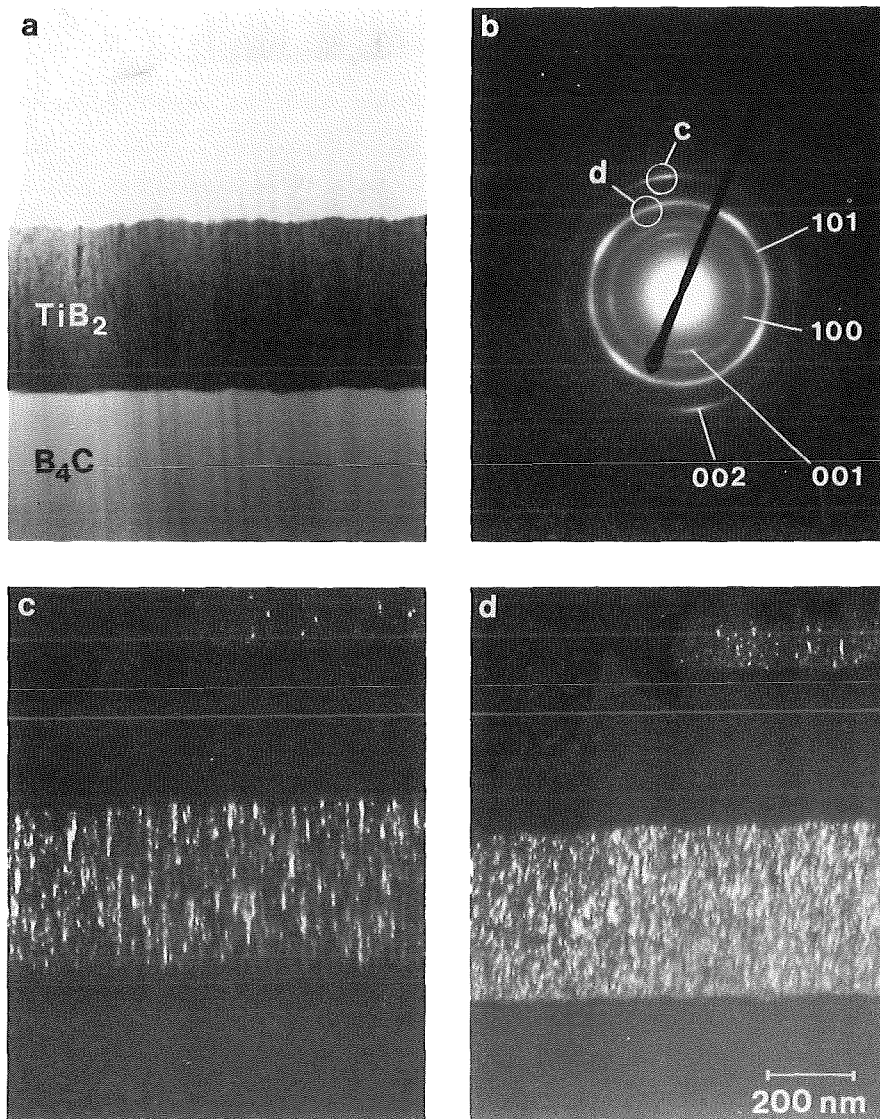


Abb. 60: 10-lagige  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schicht, abgeschieden bei 4 Pa Argondruck: Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b) und Dunkelfeldbilder von Kristalliten mit (002)-Textur (c) bzw. ohne Vorzugsorientierung (d)

Die Größe der Kristallite mit (001)-Orientierung ist in allen  $TiB_2$ -Lagen ähnlich, erscheinen jedoch sehr uneinheitlich, da Bereiche, in denen mehrere Kristallite gleicher Orientierung aneinanderstoßen, als größere helle Flecke erscheinen, in denen die einzelnen Kristallite kaum mehr unterschieden werden können. Der Durchmesser einzelner Kristallite dürfte bei etwa 10 nm liegen, während die Länge 20-50 nm beträgt. Kristallite ohne Vorzugsorientierung sind etwas weniger langgezogen, haben aber ähnliche Durchmesser.

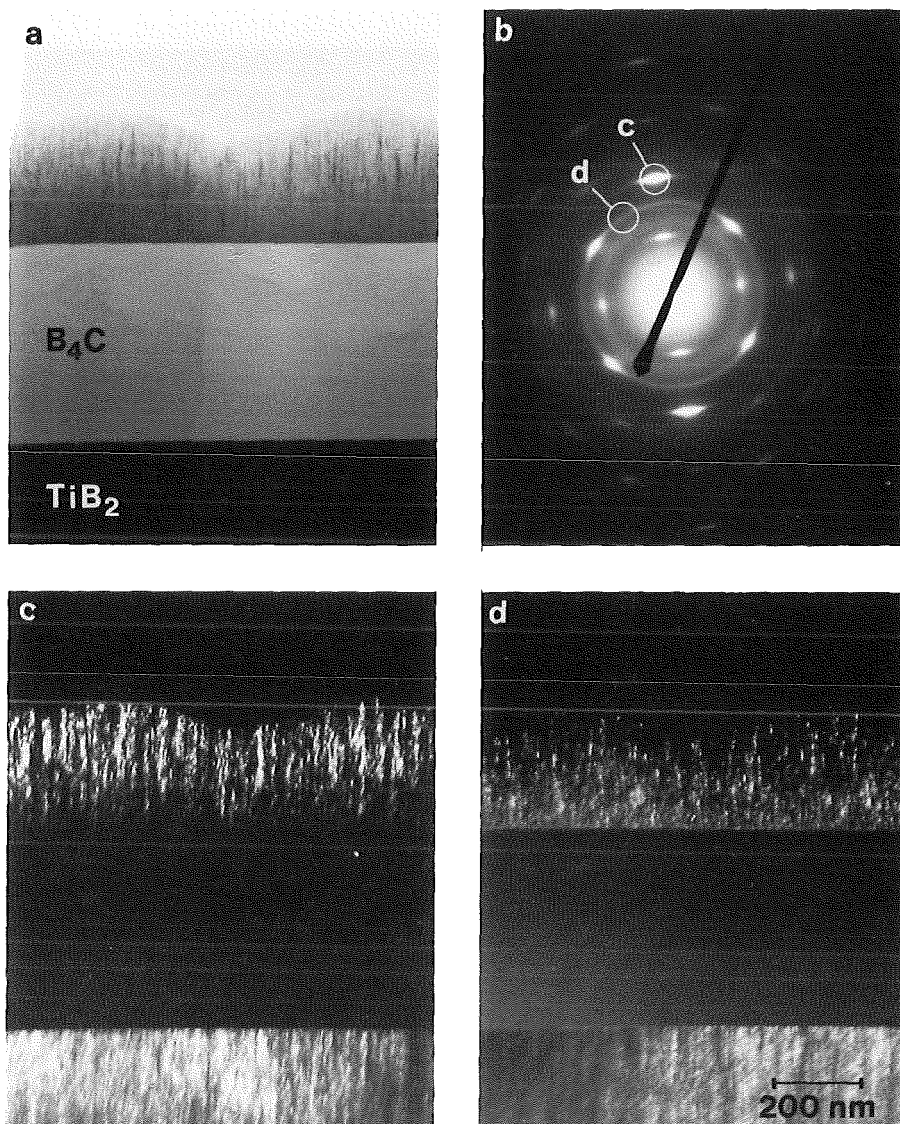


Abb. 61: 10-lagige  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schicht, abgeschieden bei 0,2 Pa Argondruck: Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b) und Dunkelfeldbilder von Kristalliten mit (002)-Textur (c) bzw. ohne Vorzugsorientierung (d)

Die Untersuchung 1000-lagiger Schichten im TEM ergab, daß auch 5 nm dünne Lagen aus  $TiC$  und  $TiB_2$  kristallin auf den amorphen Zwischenlagen aufwachsen. In  $SiC$ - $TiC$ -Schichten bildet sich bei 0,2 Pa Argondruck sogar eine (200)-Textur in den  $TiC$ -Lagen aus ( vgl. Abb. 62 ), bei 1 Pa dagegen nicht. Die einzelnen  $TiC$ -Kristallite sind im Dunkelfeldbild einwandfrei zu erkennen.

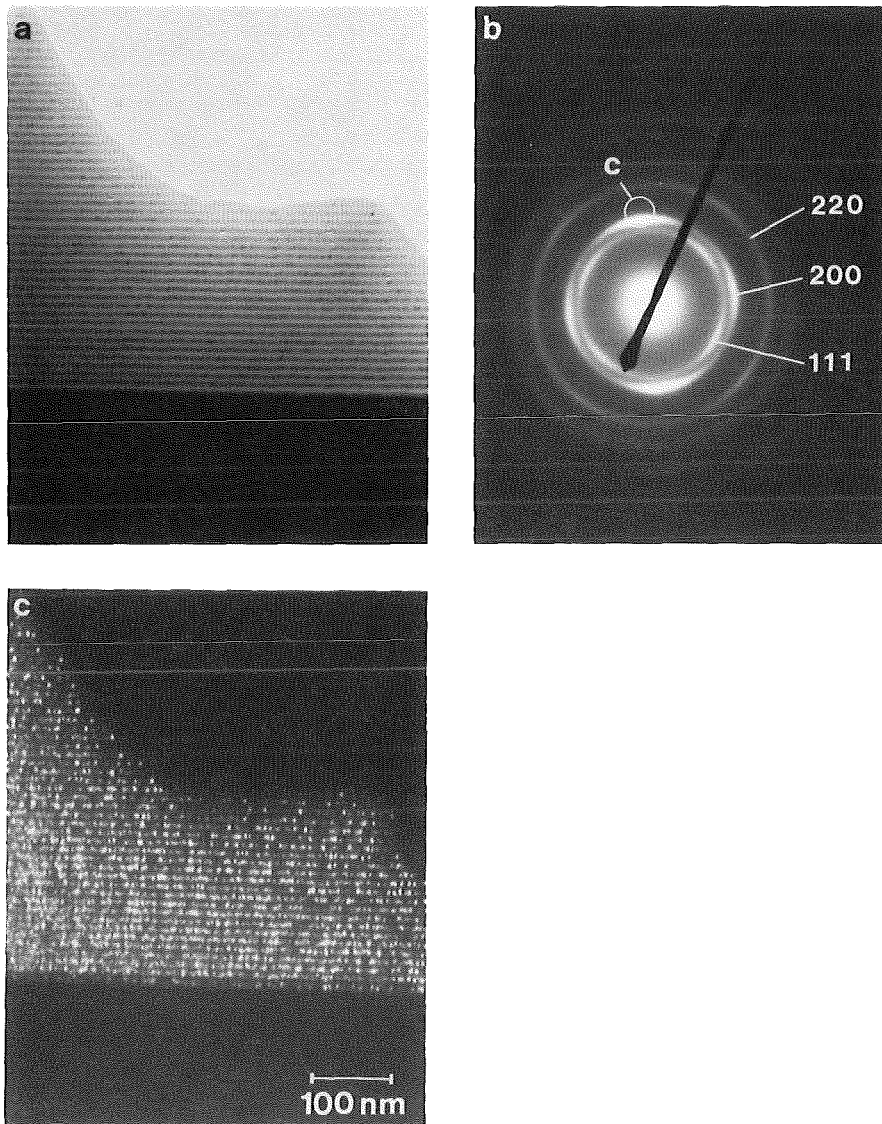


Abb. 62: 1000-lagige SiC-TiC-Schicht, abgeschieden bei 0,2 Pa Argondruck: Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b) und Dunkelfeldbild von Kristalliten mit (200)-Textur (c)

Auch die Kristallite in 5 nm dicken  $TiB_2$ -Lagen auf  $B_4C$  oder SiC sind im Dunkelfeldbild deutlich zu erkennen, jedoch bildet sich auch bei niedrigem Argondruck keine Textur aus. Da einlagige  $TiB_2$ -Schichten direkt am Substrat untexturiert sind, ist dies zu erwarten. Abb. 63 zeigt Hellfeld-, Dunkelfeld- und Elektronenbeugungsbilder 1000-lagiger  $B_4C$ - $TiB_2$ - und SiC- $TiB_2$ -Schichten, die bei 0,2 Pa abgeschieden wurden. Die Ringe in den Elektronenbeugungsbildern

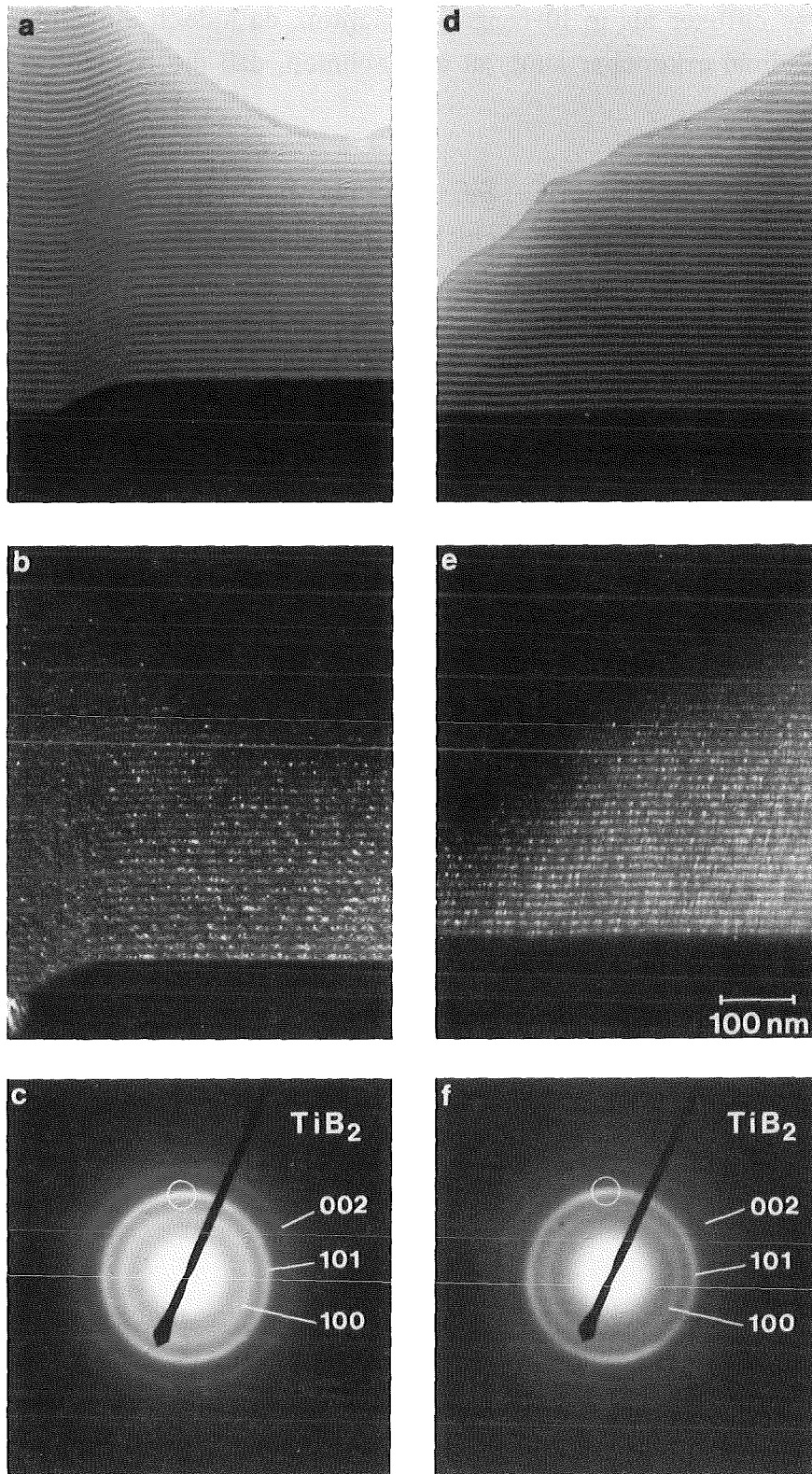


Abb. 63: 1000-lagige B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schicht (a-c) und 1000-lagige SiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht (d-f), abgeschieden bei 0,2 Pa Argondruck: Hellfeldbilder (a,d), Dunkelfeldbilder von TiB<sub>2</sub>-Kristalliten mit (001)-Orientierung (b,e) und Elektronenbeugungsbilder (c,f)

wirken etwas diffuser als in 10-lagigen Schichten; da jedoch einzelne Kristallite im Dunkelfeldbild erkennbar sind, ist anzunehmen, daß die Schicht größtenteils kristallin ist.

Der Aufbau mehrlagiger SiC-TiC-, SiC-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>-Schichten entspricht im wesentlichen dem einlagiger Schichten mit gleicher Dicke. B<sub>4</sub>C- und SiC-Lagen sind unabhängig von Lagendicke und Argondruck amorph. In 500 nm dicker TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen bildet sich in einem Abstand von 50-100 nm eine (200)- bzw. (111)-Textur aus, die mit zunehmendem Argondruck schwächer ausgeprägt ist. TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen mit geringerer Dicke ( 5-50 nm ) weisen dementsprechend keine oder nur eine schwache Textur auf.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann man davon ausgehen, daß die Kristallisation dünner TiC- oder TiB<sub>2</sub>-Lagen durch amorphe Substrate nicht beeinflusst wird und sich Textur und Kristallitgrößen weitgehend wie in einlagigen Schichten auf kristallinen Substraten entwickeln. Die Frage, ob Durchmischungszonen zwischen den einzelnen Lagen auftreten, läßt sich anhand von TEM-Untersuchungen nicht zweifelsfrei klären. An unebenen Stellen der Proben scheint eine Durchmischung der Einzellagen aufzutreten ( vgl. Abb. 58 a und b ), es sind aber auch Stellen vorhanden, an denen die Grenzfläche eben und scharf erscheint. Aus diesem Grund dürfte es sich bei den beobachteten Vermischungen der Lagen um Ätzeffekte infolge des Ionendünnens handeln. Für diese Annahme spricht auch, daß die Durchmischungen bei höherem Argondruck stärker sind, obwohl wegen der höheren Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen bei niedrigem Argondruck mit einer stärkeren Durchmischung gerechnet werden müßte.

#### *B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten*

B<sub>4</sub>C-SiC-Mehrlagenschichten sind wie erwartet röntgen- und elektronenamorph. Abb. 64 zeigt ein Hellfeldbild sowie ein Elektronenbeugungsbild einer 10-lagigen B<sub>4</sub>C-SiC-Schicht, die bei 4 Pa abgeschieden wurde. Die wellenartige Struktur innerhalb der B<sub>4</sub>C-Lage ist auf Dickenunterschiede in der Probe zurückzuführen, die durch ungleichmäßigen Abtrag während des Ionendünnens verursacht werden.

Eine Aussage darüber, ob eine Durchmischungszone zwischen den einzelnen Lagen existiert und wie breit sie ist, ist anhand von TEM-Untersuchungen aus den bereits erwähnten Gründen nicht möglich.



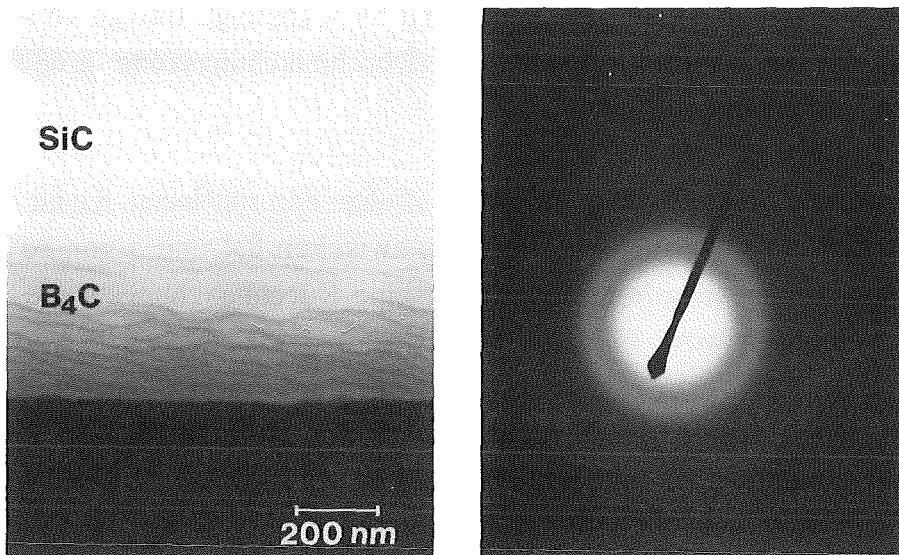


Abb. 64: 10-lagige  $B_4C$ -SiC-Schicht, abgeschieden bei 4 Pa: Hellfeldbild und Elektronenbeugungsbild

#### 4.2.2. Aufbau der inneren Grenzflächen

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Ergebnisse der TEM-Untersuchungen lassen bereits einige Schlüsse auf den Aufbau der Grenzflächen zu. Die Frage nach der Existenz und Breite von Durchmischungszonen kann auf diesem Weg jedoch ebensowenig geklärt werden wie die Frage, ob an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen nicht doch amorphe Durchmischungszonen geringer Dicke vorhanden sind. Daher wurden einerseits mit AES an mehrlagigen Schichten Tiefenprofile der einzelnen Elemente aufgenommen, andererseits die Phasenübergänge in ausgewählten TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten mit hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht.

##### *Durchmischung der Einzellagen*

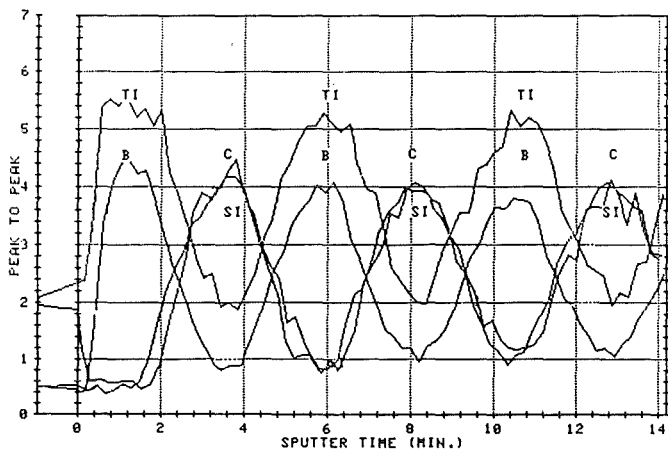
Mit AES wurde durch kontinuierliches Abtragen der Oberfläche mit einem Ionenstrahl und gleichzeitige Bestimmung der Signalintensitäten Tiefenprofile der einzelnen Elemente aufgenommen. Als Durchmischungsbreite wird die Abtragstiefe angegeben, innerhalb der die Intensität von 84 auf 16 % der

maximalen Signalthöhe abfällt bzw. von 16 auf 84 % ansteigt. Infolge verschiedener Effekte ist die so ermittelte Breite der Durchmischungszone größer als die tatsächlich vorhandene:

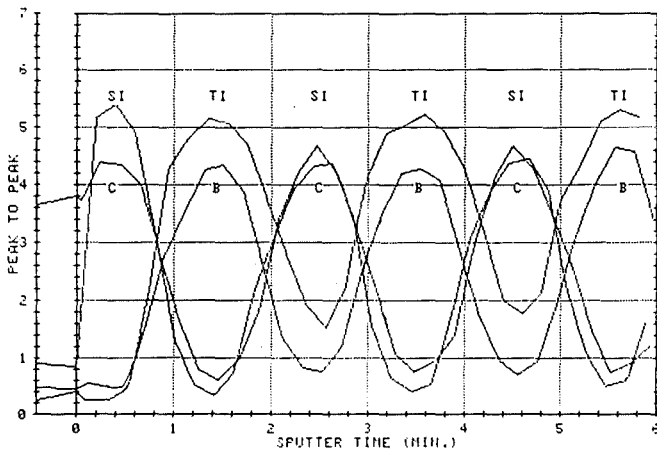
1. Die Informationstiefe liegt bei AES infolge der mittleren freien Weglänge ( Austrittstiefe ) der Auger-Elektronen zwischen 0,4 und 3 nm, so daß auch an einer atomar scharfen Grenzfläche eine Durchmischungsbreite von etwa 2 nm gemessen wird
2. Durch das Abtragen der Schicht erfolgt eine Aufrauung der Oberfläche, die mit zunehmender Abtragstiefe stärker wird. Dieser Effekt wird durch die Rauigkeit von Substratoberfläche und Schicht, aber auch durch die Orientierung der Kristallite in der Schicht beeinflusst.
3. Durch das Abtragen mit dem Ionenstrahl wird nicht nur eine Aufrauung der Oberfläche, sondern auch eine Durchmischung der einzelnen Elemente verursacht. Diese Durchmischung durch aufeinanderfolgende Stoßkaskaden während des Sputtervorgangs ( atomic mixing ) stellt nach Hofmann [180] die fundamentale Begrenzung für die Tiefenauflösung bei derartigen Messungen dar.

Um den Einfluß von Substrat- und Schichtrauigkeit zu ermitteln, wurden Schichten mit 10 Lagen ( je 5 nm ) auf verschiedene Substrate ( oxidierte Silizium-Wafer und WC-Co-Hartmetall ) abgeschieden und Tiefenprofile der einzelnen Elemente ermittelt. Parallel dazu wurden 1000-lagige Schichten ( ebenfalls je 5 nm Lagendicke ), die auf auf WC-Co-Hartmetallsubstrate abgeschieden wurden, untersucht. Die deutlichsten Unterschiede sind bei SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten zu erkennen ( siehe Abb. 65 ), während bei den übrigen Materialpaarungen nur graduelle Unterschiede festzustellen sind.

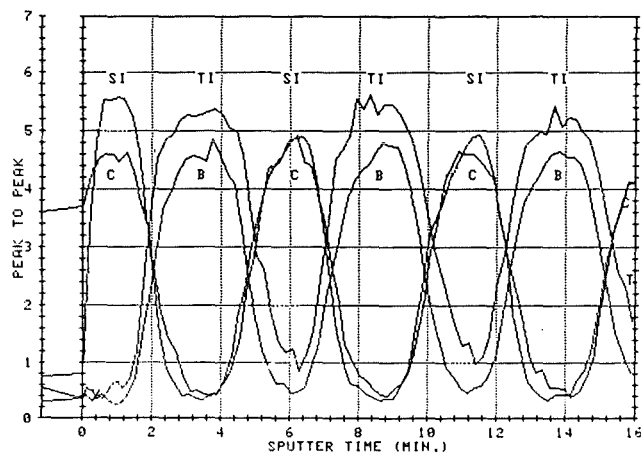
Um jedoch optimale Bedingungen zu schaffen, wurden zur Bestimmung der Durchmischungsbreiten nur solche Schichten ausgewählt, die auf oxidierte Silizium-Wafer abgeschieden worden waren. Da zum Teil eine sehr starke Durchmischung der einzelnen Lagen auftrat, wurden zusätzlich bei 1 Pa ( TiC-TiB<sub>2</sub>, TiC-SiC, TiB<sub>2</sub>-SiC ) bzw. 4 Pa ( B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C-SiC ) Schichten hergestellt, in denen die einzelnen Lagen eine Dicke von 15 nm haben. Aufgrund der wegen der größeren Abtragstiefe entsprechend stärkeren Aufrauung liegen die so ermittelten Werte für die Durchmischungsbreiten deutlich zu hoch, können jedoch einen Anhaltspunkt für die tatsächliche Durchmischung geben. Die gemessenen Durchmischungsbreiten wurden um 2 nm korrigiert ( Austrittstiefe der Augerelektronen ) und sind in Tab. 17 zusammengestellt.



a) 1000-lagige Schicht  
Substrat: WC-Co-  
Hartmetall  
Lagendicke: 5 nm



b) 10-lagige Schicht  
Substrat: WC-Co-  
Hartmetall  
Lagendicke: 5 nm



c) 10-lagige Schicht  
Substrat: Silizium-  
Wafer  
Lagendicke: 5 nm

Abb. 65: AES-Tiefenprofile an den ersten Lagen von SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten, abgeschieden bei 1 Pa Argondruck

Schicht	Übergang	Elemente	korrigierte Durchmischungsbreiten			
			Einzellagendicke 5 nm			15 nm
			Argondruck			
0,2 Pa	1 Pa	4 Pa				
TiC-TiB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub> auf TiC	B	< 1 nm	< 1 nm	-	2 nm
		C	< 1 nm	< 1 nm	-	2 nm
	TiC auf TiB <sub>2</sub>	B	< 1 nm	< 1 nm	-	3 nm
		C	< 1 nm	< 1 nm	-	3 nm
SiC-TiC	SiC auf TiC	Si	< 1 nm	< 1 nm	-	2 nm
		Ti	< 1 nm	< 1 nm	-	3 nm
	TiC auf SiC	Si	nicht meßbar			3 nm
		Ti				2 nm
SiC-TiB <sub>2</sub>	SiC auf TiB <sub>2</sub>	Ti	< 1 nm	< 1 nm	-	1 nm
		C	< 1 nm	< 1 nm	-	2 nm
		Si	< 1 nm	< 1 nm	-	1 nm
		B	< 1 nm	< 1 nm	-	2 nm
	TiB <sub>2</sub> auf SiC	Ti	< 1 nm	< 1 nm	-	3 nm
		C	< 1 nm	< 1 nm	-	2 nm
		Si	1 nm	1 nm	-	4 nm
		B	< 1 nm	< 1 nm	-	2 nm
B <sub>4</sub> C-TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C auf TiB <sub>2</sub>	C	1 nm	-	1 nm	5 nm
		Ti	< 1 nm	-	< 1 nm	3 nm
	TiB <sub>2</sub> auf B <sub>4</sub> C	C	nicht meßbar	-	nicht meßbar	n. meßbar
		Ti	nicht meßbar	-	nicht meßbar	5 nm
B <sub>4</sub> C-SiC	SiC auf B <sub>4</sub> C	Si	nicht meßbar	-	nicht meßbar	3 nm
		B	nicht meßbar	-	nicht meßbar	3 nm
	B <sub>4</sub> C auf SiC	Si	nicht meßbar	-	nicht meßbar	5 nm
		B	nicht meßbar	-	nicht meßbar	4 nm

Tab. 17: Meßwerte für Durchmischungsbreiten in mehrlagigen Schichten bei unterschiedlicher Einzellagendicke ( " - " : nicht untersucht; " nicht meßbar " : wegen der starken Durchmischung steigt die Signalintensität der betreffenden Elemente nicht bis auf 84 % bzw. nimmt nicht bis auf 16 % ab )

In TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ist unabhängig vom Argondruck keine Durchmischung der einzelnen Lagen festzustellen, die 1 nm, d.h. etwa 3 Atomlagen, übersteigt. Die gemessene Durchmischungsbreite liegt niedriger als die von Schulz [55] angegebenen Werte von ca. 2 nm, die jedoch in 1000-lagigen Schichten auf Hartmetallsubstraten am Übergang von der 999. zur 1000. Einzellige bestimmt wurden. Da - wie bereits erwähnt - die größere Rauigkeit von Hartmetallsubstraten und die größere Gesamtschichtdicke zu einer Verbreiterung der gemessenen Durchmischungsbreiten führen können, dürfte dies die Ursache für die Abweichungen sein. Die tatsächliche Breite der Durchmischungszone dürfte deutlich unter 1 nm, d.h. bei 1-2 Atomlagen liegen.

Ein Vergleich der Durchmischungsbreiten in Schichten mit 5 nm- und 15 nm-Lagen zeigt deutlich die Auswirkungen der größeren Abtragstiefe: Die gemessenen Werte liegen bei Schichten mit 15 nm-Lagen aufgrund der größeren Rauigkeit um ca. 1 nm höher als bei Schichten mit dünneren Einzellen. Abb. 66 zeigt das Tiefenprofil einer TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht mit 15 nm dicken Einzellen.

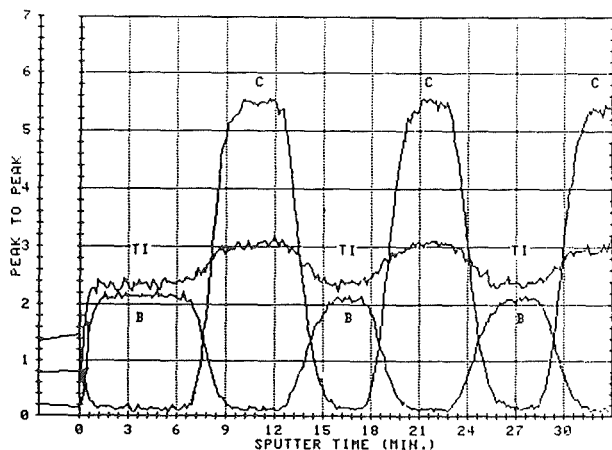


Abb. 66:  
AES-Tiefenprofil über  
die ersten Lagen einer  
TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht  
Substrat: Si-Wafer,  
Argondruck: 1 Pa,  
Lagendicke: 15 nm

Auch in SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ist die Durchmischung der einzelnen Lagen untereinander sehr gering. Die gemessenen Durchmischungsbreiten sind bei 0,2 und 1 Pa Argondruck etwa identisch, jedoch scheint bei 1 Pa die SiC-Lage leicht mit Titan durchmischt zu sein, da das Titan-Signal nicht auf Null zurückgeht. Die entsprechenden Tiefenprofile sind in Abb. 65 c und 67 dargestellt. Offensichtlich dringen Titanatome in die amorphe SiC-Lage leichter ein als Si in die kristalline TiB<sub>2</sub>-Lage. Da der gleiche Effekt in SiC-TiC-Schichten in wesentlich stärkerem Maß auftritt, dürfte auch die Art der beteiligten Materialien eine Rolle spielen.

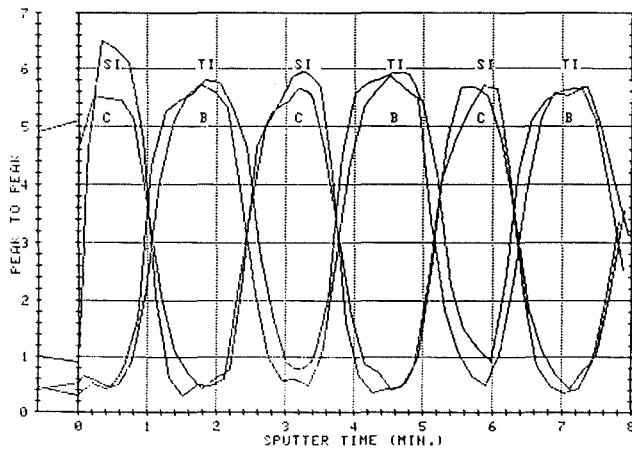


Abb. 67:  
AES-Tiefenprofil über  
die ersten Lagen einer  
SiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht  
Substrat: Si-Wafer,  
Argondruck: 0,2 Pa,  
Lagendicke: 5 nm

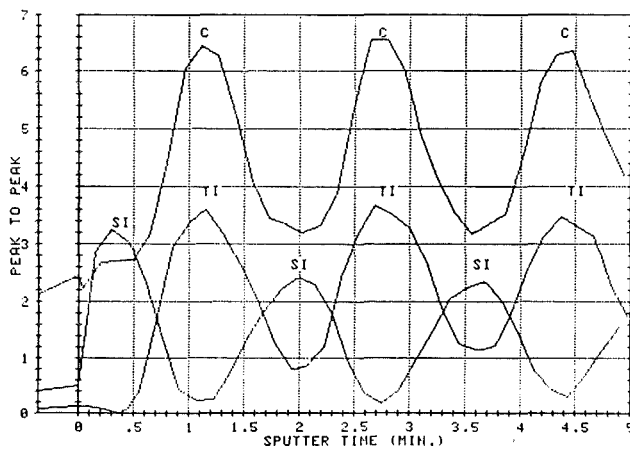


Abb. 68:  
AES-Tiefenprofil über  
die ersten Lagen einer  
SiC-TiC-Schicht  
Substrat: Si-Wafer,  
Argondruck: 0,2 Pa,  
Lagendicke: 5 nm

Im Vergleich zu SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ist die Durchmischung der SiC-Lagen mit Titan in SiC-TiC-Schichten deutlich größer (vgl. Abb. 67 und 68). Die Durchmischungsbreiten liegen am Übergang von einer SiC-Lage auf die folgende TiC-Lage bei ca. 2 nm, wie aus Schichten mit 15 nm Einzellagendicke unter Berücksichtigung der zusätzlichen Probenaufrauung ermittelt wurde. Am Übergang von der obersten SiC-Lage zur darunterliegenden TiC-Lage ist dagegen keine Durchmischung (weniger als 1 nm) festzustellen. Offensichtlich dringen die Titanatome weiter in das amorphe SiC ein als Si-Atome ins kristalline TiC. Daß nicht nur der amorphe oder kristalline Zustand der vorhergehenden Lage entscheidend ist, zeigen jedoch die Ergebnisse an SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten: Wie in kompakten Materialien ist in SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten die Durchmischung wesentlich

geringer als in SiC-TiC-Schichten.

In SiC-TiC-Schichten nimmt die gemessene Durchmischungsbreite ebenfalls mit steigendem Argondruck zu. Eine Zunahme der Interfacebreiten mit steigendem Argondruck wurde auch von Somekh *et al.* [189] bei Untersuchungen an magnetrongesputterten Ni/Zr-Mehrlagenschichten festgestellt. Dafür werden in [189] zwei mögliche Erklärungen angegeben: Einerseits nimmt die Rauigkeit der Schichten mit steigendem Argondruck zu, so daß an der Grenzfläche mehr Atome in Kontakt sind. Andererseits nimmt die Dichte der Schichten ab und gleichzeitig die Defektdichte zu, was zu einer stärkeren Diffusion während des Schichtwachstums führt.

TEM-Untersuchungen an 1000-lagigen SiC-TiC-Schichten zeigen, daß die erste Erklärung eher zutreffen dürfte. Die Rauigkeit der SiC-TiC-Schichten nimmt mit zunehmender Dicke bei 1 Pa Argondruck stärker zu als bei 0,2 Pa ( vgl. Abb. 62 und 69 ), so daß größere Durchmischungsbreiten gemessen werden als bei glatten Oberflächen.

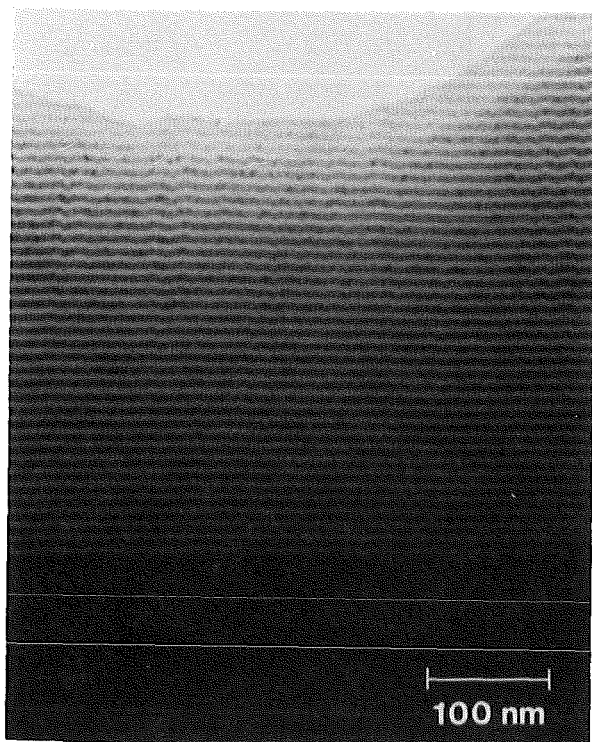


Abb. 69:  
Zunehmende Rauigkeit  
in einer 1000-lagigen  
SiC-TiC-Schicht, ab-  
geschieden bei 1 Pa  
Argondruck

In  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schichten ist ebenfalls eine Durchmischung der  $B_4C$ -Lagen mit Titan festzustellen, die jedoch mit steigendem Argondruck stärker zunimmt als bei SiC-TiC-Schichten ( vgl. Abb. 70 a und b ). Ursache dafür ist wie bei SiC-TiC-Schichten die Schichtrauigkeit, die mit steigendem Argondruck zunimmt. Die Durchmischung der  $B_4C$ -Lagen mit Titan ist bei  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schichten derart groß, daß auch bei Schichten, in denen die Lagendicke 15 nm beträgt, kein

Rückgang des Titan-Signals auf Null beobachtet werden konnte. Da jedoch die Oberflächenrauigkeit bei 1 Pa zu einer weiteren Vergrößerung der gemessenen Durchmischung führen dürfte, kann man nicht davon ausgehen, daß die einzelnen Lagen tatsächlich so stark durchmischt sind.

Genauere Messungen, bei denen die Schichtrauhigkeit kaum Einfluß haben dürfte, sollten an Schichten durchgeführt werden, die bei 0,2 Pa Argondruck abgeschieden wurden. Eine Herstellung solcher Proben war jedoch aus folgendem Grund nicht möglich: Die Substrate wurden vor der Beschichtung nicht durch Sputterätzen gereinigt, da sonst die Substratrauhigkeit größer wird. Ohne Sputterätzen ist die Haftung der Schichten jedoch schlechter und die Schichten platzen aufgrund der bei niedrigem Argondruck besonders hohen Eigenspannungen bzw. der daraus resultierenden Schubspannungen an der Grenzfläche Substrat-Schicht ab. Während also 50 nm dicke Schichten ( 5 nm Lagendicke ) noch ausreichend gut haften, ist dies bei 150 nm dicken Schichten nicht der Fall.

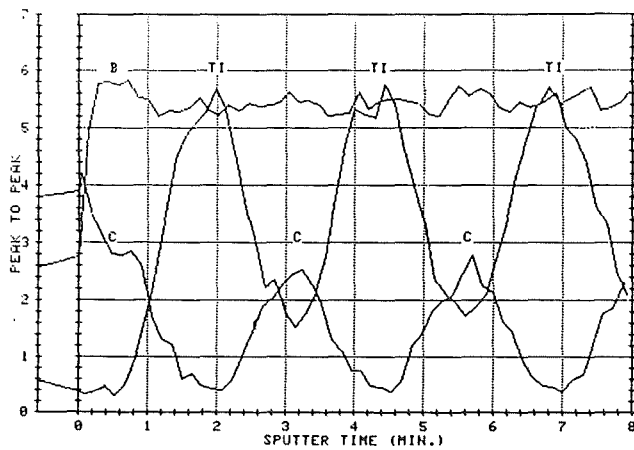
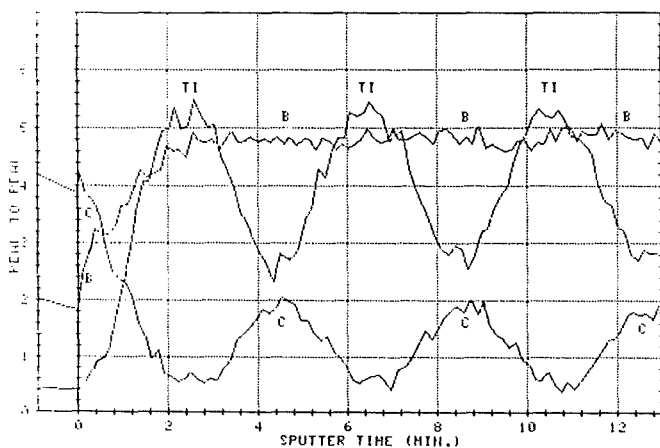


Abb. 70:

a) AES-Tiefenprofil über die ersten Lagen einer  $B_4C-TiB_2$ -Schicht  
Substrat: Si-Wafer,  
Lagendicke: 5 nm,  
Argondruck: 0,2 Pa



b) AES-Tiefenprofil über die ersten Lagen einer  $B_4C-TiB_2$ -Schicht  
Substrat: Si-Wafer,  
Lagendicke: 5 nm,  
Argondruck: 4 Pa



In  $B_4C$ -SiC-Schichten sind wie erwartet die  $B_4C$ -Lagen mit Si und die SiC-Lagen mit Bor durchmischt ( vgl. Abb. 71 ) Die Durchmischungsbreiten konnten hier nur aus Messungen an 15 nm-Lagen ermittelt werden. Berücksichtigt man die zusätzliche Aufrauhung infolge der größeren Abtragstiefe, so liegen die Durchmischungsbreiten bei etwa 3 nm.

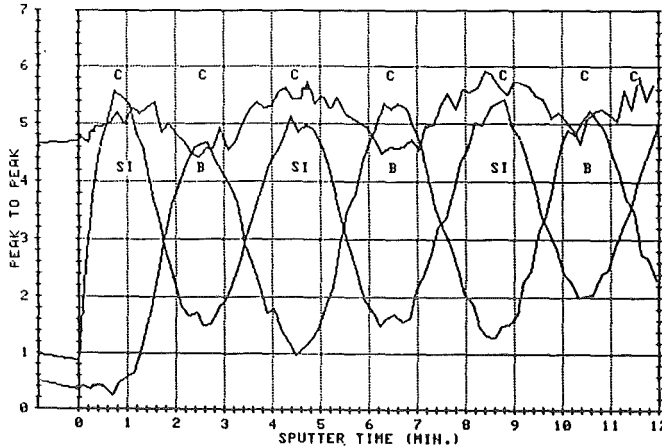


Abb. 71  
AES-Tiefenprofil über  
die ersten Lagen einer  
 $B_4C$ -SiC-Schicht  
Substrat: Si-Wafer,  
Argondruck: 0,2 Pa,  
Lagendicke: 5 nm

Die gemessenen Durchmischungsbreiten in den Schichten hängen offensichtlich von der Materialpaarung ebenso ab wie vom Aufbau der Einzellagen. Daher ist es unwahrscheinlich, daß die Durchmischungszonen durch Hineinschießen von Atomen in die jeweils vorhergehende Lage entstehen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die auftreffenden Atome durch Diffusion an ihre endgültigen Plätze gelangen. In einer amorphen Lage dürfte die Diffusion solcher Atome wesentlich leichter erfolgen als in einem kristallinen Gitter. Aus diesem Grund dringen zwar auftreffende Atome vergleichsweise weit in amorphes  $B_4C$  oder SiC ein, nicht aber in das kristalline TiC oder  $TiB_2$ .

Die Wahrscheinlichkeit, daß durch die Energien der auftreffenden Atome in großem Maß Atome aus einem Kristallgitter herausgelöst werden, die sich mit denen der folgenden Lage vermischen, erscheint dagegen eher gering. So erfolgt eine Durchmischung vorwiegend dann, wenn die vorhergehende Lage amorph ist. Dabei hängt es auch von der jeweiligen Materialpaarung ab, wie weit Atome in die vorhergehende Lage eindringen können.

An kompakten Materialien wurde festgestellt, daß sich zwar TiC und  $TiB_2$  sowie TiC und SiC gut miteinander verbinden lassen, nicht aber  $TiB_2$  und SiC. Berücksichtigt man die Tatsache, daß in Schichten auch die Frage, ob die einzelnen Lagen kristallin oder amorph sind, eine Rolle spielt, zeigen die untersuchten Schichten das gleiche Verhalten wie kompaktes Material.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß in TiC-SiC-, TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C- und B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten eine starke Durchmischung zwischen den TiC- bzw. TiB<sub>2</sub>-Lagen und der jeweils vorhergehenden B<sub>4</sub>C- oder SiC-Lage, aber auch zwischen B<sub>4</sub>C- und SiC-Lagen auftritt. Diese starke Durchmischung ist dadurch möglich, daß die auftreffenden Atome in einer amorphen Lage leichter diffundieren können als in einer kristallinen Lage. Bei TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ist die Durchmischung sehr gering, da beide Materialien kristallin sind, während bei TiB<sub>2</sub>-SiC-Schichten aufgrund der geringen Diffusionsneigung zwischen TiB<sub>2</sub> und SiC [32] keine Durchmischung auftritt. Eine Abhängigkeit der Durchmischungsbreiten vom Argondruck konnte nicht festgestellt werden; eine Zunahme der gemessenen Werte mit steigendem Argondruck ist vielmehr auf eine größere Oberflächenrauigkeit der entsprechenden Schichten zurückzuführen.

### *Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie*

Für die Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie wurde eine 10-lagige TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht ausgewählt, die bei 0,2 Pa abgeschieden wurde ( vgl. Abb. 49 in Kap. 4.2.1. ). Die Probe war in einem großen Bereich durchstrahlbar, so daß das Aufwachsen der ersten TiC-Lage auf dem Substrat ( Abb. 72 ), das Aufwachsen einer TiB<sub>2</sub>-Lage auf der vorhergehenden TiC-Lage ( Abb. 73 ) und das Aufwachsen einer TiC-Lage auf der vorhergehenden TiB<sub>2</sub>-Lage ( Abb. 74 ) untersucht werden konnten. Die einzelnen Aufnahmen wurden bei verschiedenen Firmen an unterschiedlichen Geräten gemacht:

Abb. 72: Hitachi, H-9000 NAR

Abb. 73: Philips, CM 30

Abb. 74: Jeol, 4000 FX

Am Übergang Substrat/TiC ( Abb. 72 ) sind die Netzebenen im WC wegen der im Vergleich zur Schicht größeren Probendicke relativ schlecht zu erkennen. Der breite Streifen zwischen Substrat und Schicht kann mehrere Ursachen haben: Entweder liegt die Grenzfläche zwischen dem Substrat und der TiC-Lage nicht genau parallel zum Elektronenstrahl oder es ist eine dünne Zwischenschicht von etwa 2 nm vorhanden. Welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, ist nicht eindeutig zu entscheiden. Einerseits kann sich trotz des Sputterätzens vor der Beschichtung noch Sauerstoff an der Substratoberfläche befinden, der mit den auftreffenden Titan-Atomen beispielsweise zu TiO<sub>2</sub> reagieren könnte. Andererseits ist eine Verkippung der Probe ebenfalls nicht auszuschließen: In

einer stark (200)-texturierten TiC-Lage wäre eine Abbildung der (200)-Netzebenen nur dann möglich, wenn auch die lokale Substratoberfläche parallel zum Elektronenstrahl liegt, da diese Netzebenen immer parallel zur lokalen Substratoberfläche liegen. Da jedoch die TiC-Lage direkt am Substrat nicht texturiert ist und entsprechend die einzelnen Kristallite beliebig orientiert sind, finden sich auch in einer verkippten Probe Netzebenen, die parallel zum Elektronenstrahl liegen.

Das TiC wächst von Anfang an auf dem Substrat kristallin auf, wobei die Größe der einzelnen Kristallite bei etwa 5-10 nm liegt. Diese Werte stimmen gut mit den Abschätzungen aus den Dunkelfeldbildern in Kap. 4.1.2. überein. Eine Textur ist in diesem Bereich noch nicht vorhanden.

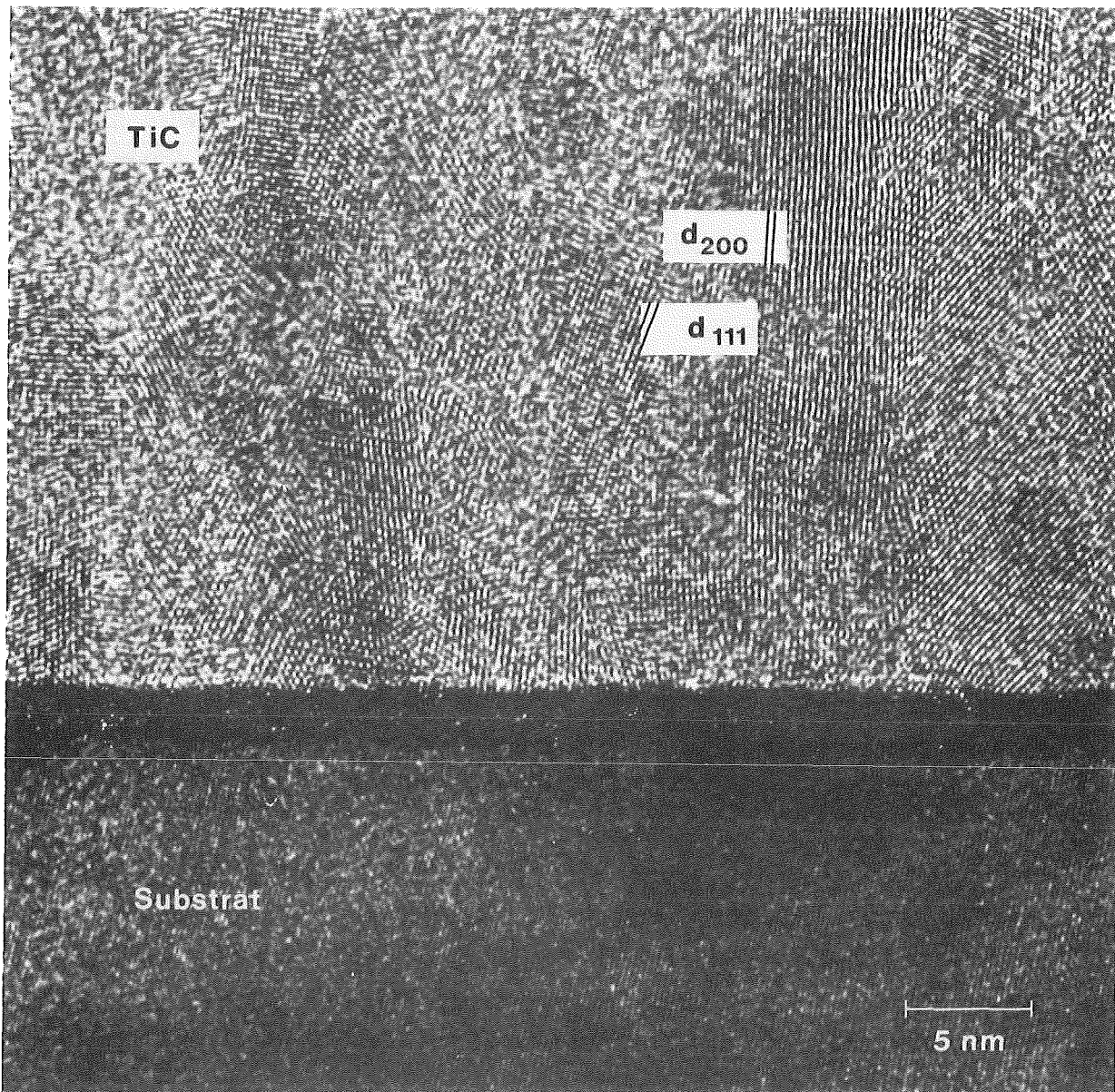


Abb. 72: Grenzfläche Substrat/TiC in einer 10-lagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht

Abb. 73 zeigt das Aufwachsen einer  $TiB_2$ -Lage auf der vorhergehenden  $TiC$ -Lage. Wie bereits in Kap. 4.2.1. beschrieben wurde, ist die  $TiC$ -Lage sehr stark texturiert. In Abb. 73 ist dies besonders gut zu erkennen, wenn man das Bild entlang der Grenzfläche  $TiC-TiB_2$  unter einem flachen Winkel betrachtet. Der Abstand der (200)-Netzebenen in der  $TiC$ -Lage beträgt nach röntgenographischen Untersuchungen etwa 0,219 nm.

Die einzelnen  $TiC$ -Kristallite erscheinen wesentlich kleiner als nach den Dunkelfeldbildern zu erwarten ist. Es sind zwar große Bereiche gleicher Orientierung zu erkennen, jedoch scheinen sie aus einzelnen Kristalliten zu bestehen, die durch gestörte bzw. anders orientierte Bereiche voneinander getrennt sind.

Es ist nicht auszuschließen, daß es sich hierbei um Dünnungseffekte handelt. Wie bereits beschrieben, können beim Ionendünnen längliche Vertiefungen in der Probe entstehen, da der Ionenstrahl nur aus zwei Richtungen auf die Probe auftrifft. An diesen Stellen ist die Probe dünner, so daß das Kristallgitter durch den Ionenbeschuß vollständig zerstört werden kann. Ähnliches wird auch an den Rändern gedünnter Proben beobachtet, wo sich durch das Ionendünnen amorphe Säume bilden können.

Es ist aber durchaus möglich, daß auch in den stark texturierten Bereichen der Schichten die Größe der einzelnen Kristallite nur bei 5-10 nm liegt. Im Dunkelfeldbild erscheinen nebeneinanderliegende Kristallite ähnlicher Orientierung nämlich als ein heller Bereich, in dem einzelne Kristallite kaum unterschieden werden können. Aus diesem Grund können die Kristallitgrößen, die aus Dunkelfeldbildern ermittelt wurden, stark von den tatsächlichen Werten abweichen.

Auch in der  $TiB_2$ -Lage sind an einigen Stellen Netzebenen zu erkennen, jedoch handelt es sich durchgehend um (101)-Ebenen. Die einzelnen Kristallite sind nur wenige nm groß und damit wesentlich kleiner als die  $TiC$ -Kristallite direkt am Substrat.

Die Grenzfläche ist an einigen Stellen sehr scharf und durch einen abrupten Übergang zwischen den  $TiC$ -(200)-Netzebenen und dem  $TiB_2$  gekennzeichnet ( Pfeil 1 in Abb. 73 ). Daß an solchen Stellen keine Netzebenen im  $TiB_2$  zu erkennen sind, bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß das  $TiB_2$  an diesen Stellen amorph ist; es können auch  $TiB_2$ -Kristallite vorhanden sein, in denen keine Netzebenen parallel zum Elektronenstrahl liegen. Geht man davon aus, daß die  $TiB_2$ -Kristallite in diesem Bereich statistisch orientiert sind, ist es sogar eher unwahrscheinlich, daß Netzebenen so günstig orientiert sind, daß eine Abbildung möglich ist.

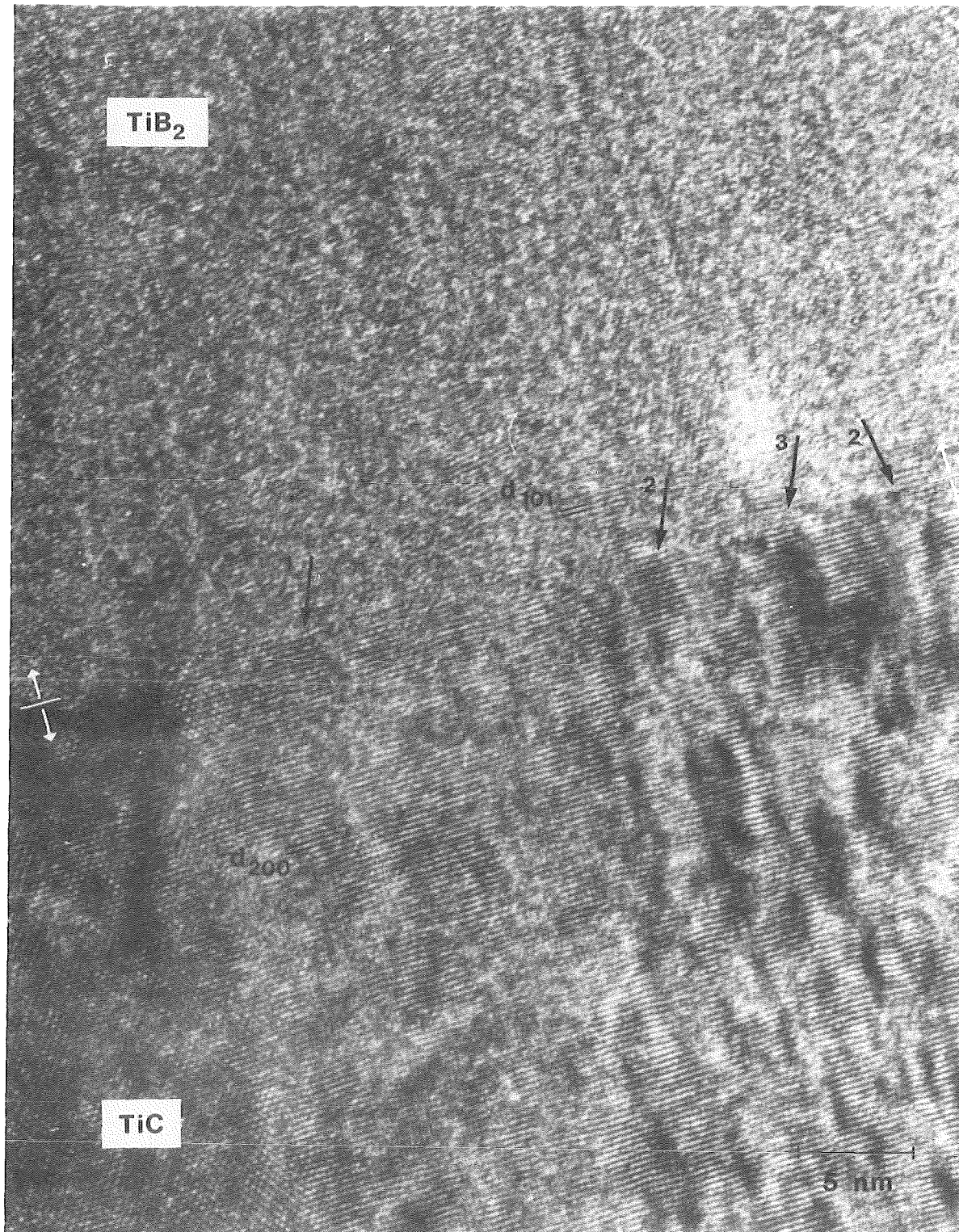


Abb. 73: Aufwachsen einer  $\text{TiB}_2$ -Lage auf der vorhergehenden  $\text{TiC}$ -Lage in einer 10-lagigen  $\text{TiC}$ - $\text{TiB}_2$ -Schicht; folgende Grenzflächenbereiche sind durch Pfeile gekennzeichnet:

- 1:  $\text{TiB}_2$ -Kristallite wachsen in beliebiger Orientierung auf den  $\text{TiC}$ -Ebenen auf
- 2:  $(101)$ -Ebenen des  $\text{TiB}_2$  wachsen direkt auf den  $(200)$ -Ebenen des  $\text{TiC}$  auf
- 3: wie 2., aber Bildung eines gestörten Gitterbereichs zwischen  $\text{TiC}$ - $(200)$ - und  $\text{TiB}_2$ - $(101)$ -Ebenen

An anderen Stellen ist ein kontinuierlicher Übergang zwischen den (200)-Ebenen im TiC und den (101)-Ebenen im TiB<sub>2</sub> zu erkennen ( Pfeil 2 in Abb. 73 ). Einzelne TiB<sub>2</sub>-Kristallite wachsen direkt auf der TiC-Lage auf, wobei die (101)-Ebenen parallel zur Grenzfläche angeordnet sind. Dies ist überraschend, da zwar nach Tab. 2 eine Kohärenzbeziehung zwischen den (200)-Ebenen des TiC und den (101)-Ebenen des TiB<sub>2</sub> existiert, die Fehlpassung jedoch mit 4,9 bzw. -4,0 % für TiC bzw. TiB<sub>2</sub> vergleichsweise groß ist.

Zwischen den TiC-(200)- und den TiB<sub>2</sub>-(101)-Ebenen ist stellenweise an der Grenzfläche ein Bereich von ca. 2 Atomlagen zu erkennen, in dem kein geordnetes Gitter vorhanden zu sein scheint ( Pfeil 3 in Abb. 73); Ursache dürfte die Fehlpassung zwischen den genannten Ebenen sein.

Eine geringfügige Durchmischung der beiden Lagen in der Form, daß innerhalb weniger Atomlagen Bor-Atome ins TiC bzw. C-Atome ins TiB<sub>2</sub>-Gitter eingebaut werden, ist zwar durchaus denkbar, kann aber auf diese Art nicht nachgewiesen werden. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß das TiB<sub>2</sub> auf einer Ti-B-C-Durchmischungsphase zunächst amorph aufwächst, wie es von Schulz [55] vermutet wurde.

Abb. 74 zeigt das Aufwachsen einer TiC-Lage auf der vorhergehenden TiB<sub>2</sub>-Lage. Die TiB<sub>2</sub>-Lage in Abb. 74 erscheint schwächer texturiert als die TiC-Lage in Abb. 73, wie es auch aufgrund der Elektronenbeugungsbilder zu vermuten war. Die TiB<sub>2</sub>-Kristallite sind deutlich kleiner als die TiC-Kristallite; außerdem sind an vielen Stellen keine Netzebenen sichtbar, so daß anzunehmen ist, daß sich dort Kristallite mit anderer Orientierung befinden.

Auf den (001)-orientierten Kristalliten wächst das TiC mit (111)-Textur auf, wobei ein kontinuierlicher Übergang zwischen den TiB<sub>2</sub>-(001)- und den TiC-(111)-Ebenen zu sehen ist. Einige dieser Übergänge sind in Abb. 74 durch Pfeile gekennzeichnet. Vereinzelt treten jedoch auch Störungen des Gitters an der Grenzfläche TiB<sub>2</sub>/TiC auf.

Eine Durchmischungsphase zwischen den TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen, die sich in irgendeiner Art von TiC bzw. TiB<sub>2</sub> unterscheidet, konnte nicht festgestellt werden. Die Bildung scharfer Grenzflächen in TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten steht zwar im Widerspruch zu Schulz [55], erscheint aber nach anderen Literaturangaben sehr wahrscheinlich. Sundgren *et al.* [189] stellten Mo-V- sowie TiN-VN-Mehrlagenschichten her, in denen die Interfacebreite weniger als  $\pm 1$  Atomlage beträgt. Dies wurde durch Röntgenbeugung in Verbindung mit Computersimulationen sowie durch hochauflösende Elektronenmikroskopie nachgewiesen.

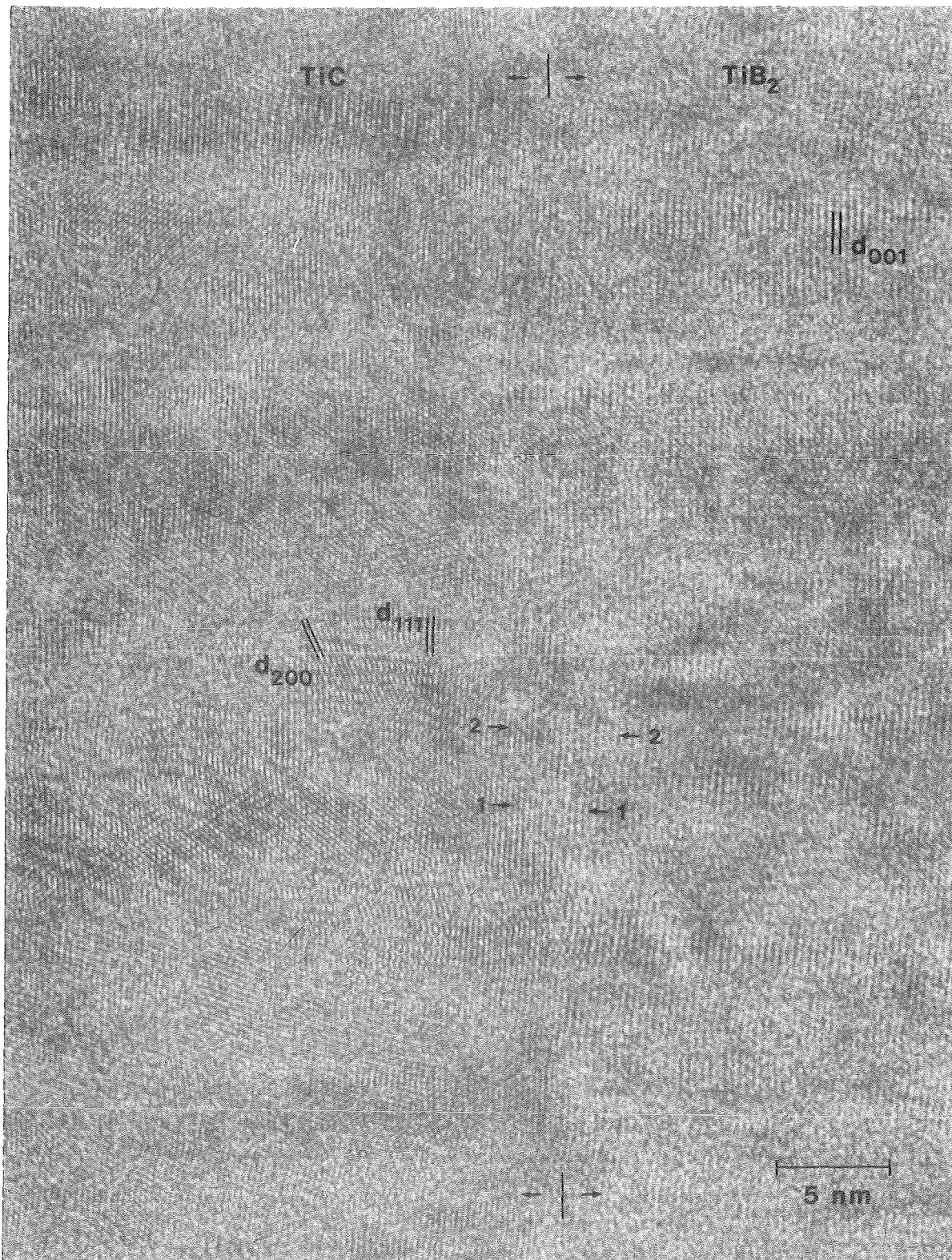


Abb. 74: Aufwachsen einer TiC-Lage auf der vorhergehenden TiB<sub>2</sub>-Lage in einer 10-lagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schicht; durch Pfeile ( 1-1, 2-2 ) sind diejenigen Stellen gekennzeichnet, an denen die TiC-(111)-Ebenen weitgehend ungestört auf den TiB<sub>2</sub>-(001)-Ebenen aufwachsen

Da nach Schulz [55] in Systemen, in denen die einzelnen Komponenten untereinander mischbar sind ( wie z.B. TiN-VN ), eher größere Durchmischungszonen auftreten sollten, ist die Bildung von Grenzflächen mit Durchmischungsbreiten von max. 2 ( d.h.  $\pm 1$  ) Atomlagen in TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ohne weiteres denkbar. Aufgrund ungünstiger Versuchsbedingungen ( vgl. Abschnitt AES-Untersuchungen ) dürften die gemessenen Durchmischungsbreiten bei Schulz ohnehin zu hoch liegen.

Auch das Auftreten eines Röntgenpeaks zwischen den (111)-bzw. (200)-Reflexen von TiC und TiN, das bei 1000-lagigen TiC-TiN-Schichten beobachtet wurde, muß nicht zwangsläufig als Mischkristallbildung interpretiert werden. Nach Jankowski *et al.* [190] zeigen auch die Röntgendiffraktogramme von mehrlagigen Au-Ni-Schichten ( Einzellagendicke 1,9 nm ) einen einzigen Reflex zwischen der Lagen der (111)-Reflexe von Au und Ni, obwohl die einzelnen Lagen im TEM deutlich zu unterscheiden sind und offensichtlich keine nennenswerte Durchmischung stattgefunden hat. Dieser Reflex wird nach [190] dadurch verursacht, daß die Fehlpassung zwischen Au- und Ni-Gitter nicht nur direkt an der Grenzfläche, sondern gleichmäßig innerhalb der einzelnen Lagen ausgeglichen wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß an den Phasengrenzen zwischen den TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen keine Bildung einer Grenzflächenphase zu erkennen ist. Die einzelnen Kristallite wachsen - soweit möglich - kohärent auf den (001)-orientierten TiB<sub>2</sub>-Kristalliten auf ( (111)<sub>TiC</sub> parallel (001)<sub>TiB<sub>2</sub></sub> ). Auf den (200)-orientierten TiC-Kristalliten am Ende der TiC-Lage wachsen häufig auch die TiB<sub>2</sub>-Kristallite kohärent auf ( (101)<sub>TiB<sub>2</sub></sub> parallel (200)<sub>TiC</sub> ), jedoch bildet sich im Gegensatz zu den TiC-Lagen kein größerer Bereich mit (101)-Textur innerhalb der TiB<sub>2</sub>-Lage aus.

### 4.2.3. Eigenschaften

#### *Eigenspannungen*

Die Abschätzung von Eigenspannungen aus der Durchbiegung beschichteter Titanstreifen liefert ausschließlich einen Mittelwert für die gesamte Schicht und damit vergleichsweise wenig Information, wenn mehrlagige Schichten untersucht werden. Für die Eigenschaften solcher Schichten ist auch der Verlauf der Eigenspannungen über die einzelnen Lagen von Bedeutung, der mit dem verwen-



deten Verfahren nicht ermittelt werden kann. Aus diesem Grund wurden nur an mehrlagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten Eigenspannungsmessungen durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 75 dargestellt ist.

Die Druckeigenspannungen in den Schichten nehmen mit steigender Anzahl der Einzellagen und mit steigendem Argondruck ab. Letzteres war zu erwarten, da in einlagigen TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten die Eigenspannungen mit steigendem Argondruck ebenfalls deutlich abnehmen. Im Vergleich zu den Werten von Schulz [55] liegen die Eigenspannungen in Schichten, die bei 0,2 Pa abgeschieden wurden, etwas höher, was auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist.

Für die Abnahme der Eigenspannungen mit abnehmender Lagendicke gibt es mehrere mögliche Erklärungen:

Untersuchungen an einlagigen Schichten zeigten, daß hohe Eigenspannungen in kristallinen Schichten besonders dann auftreten, wenn eine starke Textur vorliegt. Als Konsequenz müßten die Eigenspannungen in dünnen Einzellagen, in denen sich keine ausgeprägte Textur ausbilden kann, entsprechend niedriger sein als in dicken Lagen, die eine ausgeprägte Textur aufweisen.

In einlagigen TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten hängen die Eigenspannungen zudem von der Lage des Substrates unter dem Target ab ( vgl. Kap. 4.1.3. ). Für mehrlagige Schichten kann dies von Bedeutung sein, da sich die Substrate kurzzeitig außerhalb der Targetmitte befinden, wenn sie von einem Target zum nächsten bewegt werden. Während in 10-lagigen Schichten nur ein geringer Bruchteil des Schichtvolumens außerhalb der Mittelposition abgeschieden wird, sind es bei 1000-lagigen Schichten fast zwei Drittel, so daß ein Einfluß auf die Eigenspannungen zu erwarten ist.

Darüber hinaus wurde in vielen Arbeiten eine Abhängigkeit der durchschnittlichen Eigenspannungen von der Schichtdicke festgestellt. Je nach Material und Herstellungsbedingungen kann nahe der Grenzfläche Substrat-Schicht eine Zunahme oder auch eine Abnahme der inkrementalen Eigenspannungen auftreten [154]. Nach Pan und Greene [54] liegen beispielsweise in gesputterten TiC-Schichten Druckeigenspannungen vor, die nahe der Grenzfläche Substrat-Schicht am höchsten sind. Ob diese Effekte auch an den Grenzflächen zwischen einzelnen Lagen in mehrlagigen Schichten auftreten, geht aus der Literatur nicht hervor. Nach Springer und Hoffman [182] sind Unterschiede im Verlauf der Eigenspannungen über der Schichtdicke nicht nur materialabhängig, sondern können auch auf verschiedene Arten der Substratbehandlung zurückzuführen sein.

Auch die Fehlpassung beim Aufwachsen der TiC-(111)-Ebenen auf die TiB<sub>2</sub>-

(001)-Ebenen könnte zur Überlagerung einer zusätzlichen Spannungskomponente führen, die vor allem bei 0,2 Pa Argondruck in 10-lagigen Schichten stark ausgeprägt sein dürfte, dort jedoch wenig ins Gewicht fallen kann, da die Anzahl der Phasenübergänge nur gering ist.

Insgesamt ist nicht eindeutig zu klären, was die Hauptursache für die Abnahme der Eigenspannungen mit steigender Anzahl von Einzellagen ist. Es ist jedoch anzunehmen, daß alle genannten Faktoren zu dem gemessenen Verlauf der Eigenspannungen beitragen.

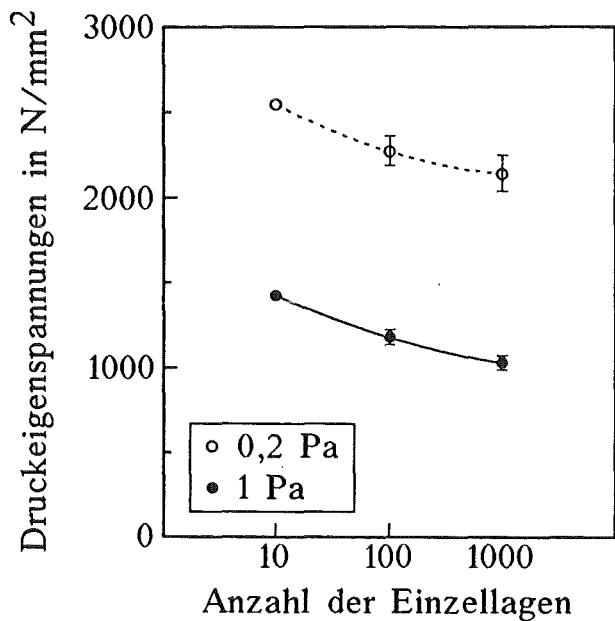


Abb. 75:  
Druckeigenspannungen in mehrlagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit von der Anzahl der Einzellagen

### Härte

Die Härte mehrlagiger Schichten in Abhängigkeit von der Anzahl der Einzellagen ist in Abb. 76 dargestellt. Allgemein nimmt die Härte mit abnehmendem Argondruck in gleichem Maße zu wie bei den einlagigen Schichten. Der Verlauf der Härtekurven ergibt sich aus den in einlagigen Schichten gemessenen Druckeigenspannungen und der Textur in den Einzellagen.

In borcarbidhaltigen Schichten sind die Härteunterschiede bei unterschiedlichem Argondruck analog zu einlagigen Schichten besonders groß, da HF-gesputtertes B<sub>4</sub>C von allen untersuchten Materialien die höchsten, DC-gesputtertes B<sub>4</sub>C da-

gegen nur sehr geringe Eigenspannungen aufweist. Bei  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schichten kommt dazu, daß auch die Härte der einlagigen Schichten bei 4 Pa wesentlich geringer ist als bei 0,2 Pa. Dagegen sind die druckabhängigen Härteunterschiede bei  $TiC$ - $TiB_2$ -Schichten wie bei einlagigen  $TiC$ - und  $TiB_2$ -Schichten zwischen 0,2 und 1 Pa sehr gering.

In  $SiC$ - $TiC$ - und  $SiC$ - $TiB_2$ -Schichten ist die Zunahme der Härte mit abnehmendem Druck überwiegend auf die Tatsache zurückzuführen, daß DC-gesputtertes  $SiC$  auch bei gleichem Argondruck infolge der niedrigen Druckeigenspannungen eine geringere Härte aufweist als HF-gesputtertes  $SiC$ . Die druckabhängigen Härteunterschiede bei einlagigen  $TiC$ - und  $TiB_2$ -Schichten sind in diesem Druckbereich extrem gering.

Da  $SiC$ - und  $B_4C$ -Schichten amorph sind, ist nicht zu erwarten, daß eine unterschiedliche Dicke der Einzellagen einen Einfluß auf die Härte der Schichten hat. Anders ist es dagegen bei  $TiB_2$ , dessen Textur sich erst mit zunehmender Schichtdicke entwickelt. Der Einfluß der  $TiB_2$ -Textur auf die Härte zeigt sich besonders deutlich bei  $B_4C$ - $TiB_2$ - und  $SiC$ - $TiB_2$ -Schichten, wo die Härte mit zunehmender Lagenzahl nahezu linear abfällt. Der Härteabfall ist bei hohem Argondruck weniger steil, da die Textur ohnehin schwächer ausgeprägt ist als bei niedrigem Argondruck. Zudem ist die Härte von  $TiB_2$  im Vergleich zu  $B_4C$  wesentlich geringer, so daß sich bei  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schichten die Texturänderungen des  $TiB_2$  wesentlich weniger bemerkbar machen als bei  $SiC$ - $TiB_2$ -Schichten.

In  $TiC$ -haltigen Schichten findet dagegen ein starker Härteabfall erst beim Übergang auf 5 nm dünne Einzellagen statt, da im Gegensatz zu  $TiB_2$  auch in 100-lagigen Schichten noch eine Textur vorhanden ist. Da die Textur in den  $TiC$ -Lagen mehrlagiger  $TiC$ - $TiB_2$ -Schichten durchgehend stärker ausgeprägt ist als in den  $TiB_2$ -Lagen, sind die Auswirkungen auf die Schichthärte bei einer Texturänderung in den  $TiC$ -Lagen entsprechend stärker als bei  $TiB_2$ .

Auf einen Einfluß der Durchmischungszonen auf die Härte der mehrlagigen Schichten kann aus den Härtewerten der  $B_4C$ - $SiC$ -Schichten geschlossen werden. Ein hoher Anteil von Durchmischungsphase am gesamten Schichtvolumen wirkt sich offensichtlich negativ auf die Härte aus; die Unterschiede sind jedoch vergleichsweise gering. Es ist daher anzunehmen, daß die Härte der Durchmischungsphase etwas niedriger ist als die von Borcarbid und auch die Eigenspannungen in der Durchmischungszone geringer sind als in den  $B_4C$ -Lagen und möglicherweise auch in den  $SiC$ -Lagen. Der Einfluß von Argondruck und Textur der Einzellagen auf die Härte übersteigt jedoch den der Durchmischungszonen bei weitem.

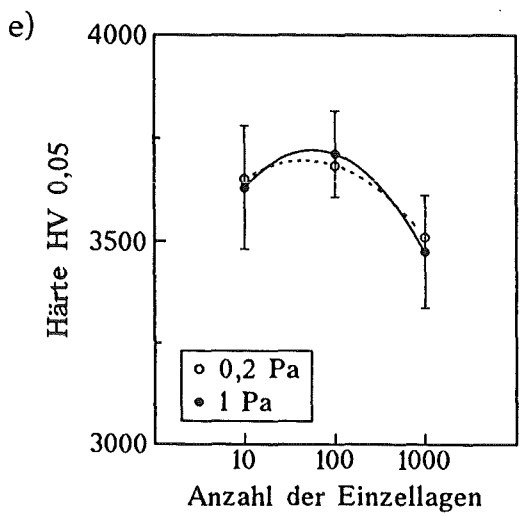
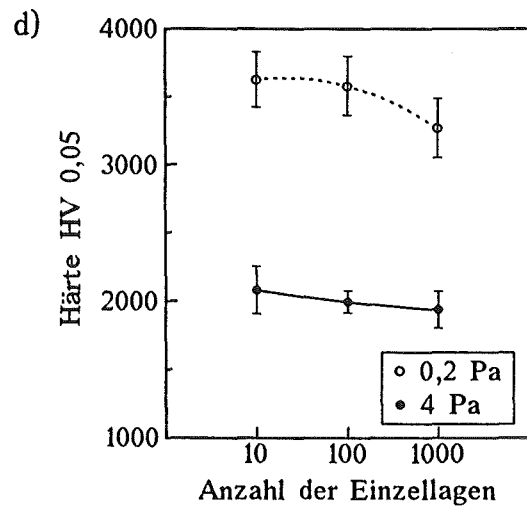
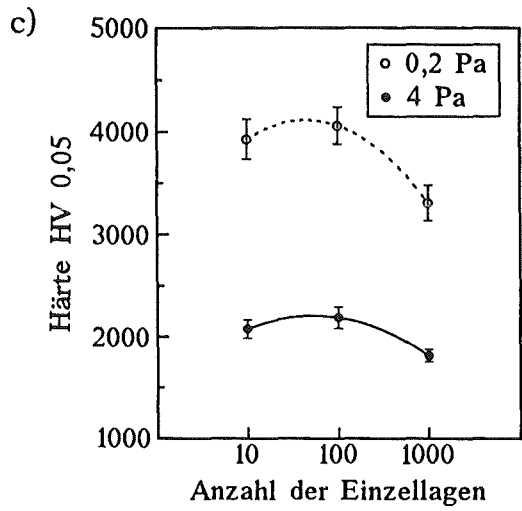
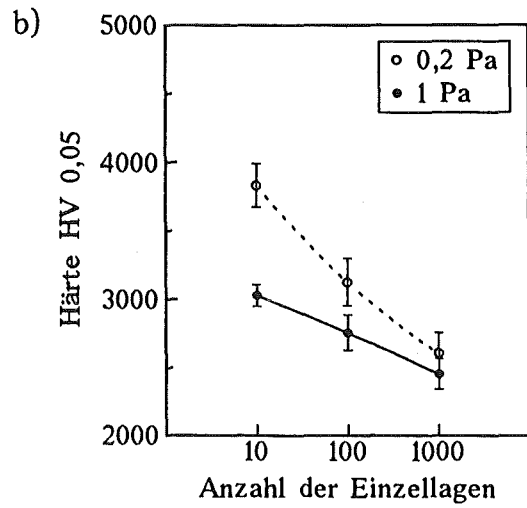
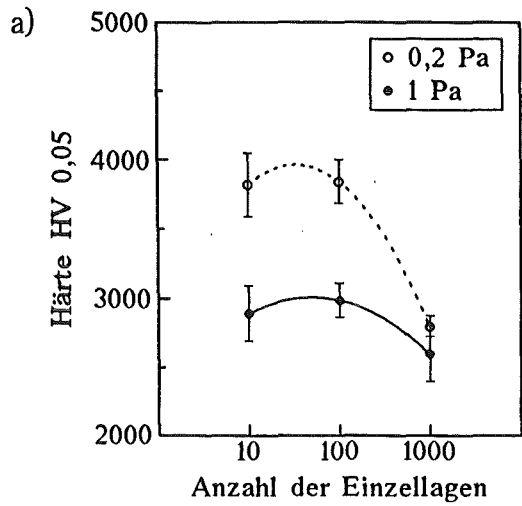


Abb. 76:

Härte mehrlagiger Schichten in Abhängigkeit von Argondruck und Anzahl der Einzellen:

- a) SiC-TiC
- b) SiC-TiB<sub>2</sub>
- c) B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>
- d) B<sub>4</sub>C-SiC
- e) TiC-TiB<sub>2</sub>

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Härte mehrlagiger Schichten ähnlich wie die einlagiger Schichten vor allem von Textur und Druckeigenstresszustand innerhalb der einzelnen Lagen bestimmt wird. Die maximalen Härtewerte, die bei sämtlichen Materialpaarungen zwischen 3500 und 4000 HV liegen, werden daher von  $B_4C$ - und  $SiC$ -haltigen Schichten bei einem Argondruck von 0,2 Pa und einer Einzellagenzahl von 10 (  $B_4C$ - $TiB_2$ : 100 ) erreicht. In  $TiC$ - $TiB_2$ -Schichten spielt dagegen der Argondruck ( im Bereich 0,2-1 Pa ) keine Rolle, da sich die Textur der Einzellagen wenig ändert ( nur in 10-lagigen Schichten bei 0,2 Pa, vgl. Kap. 4.2.1. ) und die Eigenstressungen im Vergleich zur Textur kaum einen Einfluß haben.

### *Haftfestigkeit bzw. Schichtversagen beim Scratch-Test*

Die kritischen Lasten beim Scratch-Test, die in Abb. 77 dargestellt sind, zeigen deutliche Abhängigkeiten von Argondruck und Schichtmaterial. Wie bei einlagigen Schichten ist jedoch eine Berücksichtigung der Versagensart bei der Interpretation der Zahlenwerte erforderlich.

$TiC$ - $TiB_2$ -Schichten, die bei 0,2 Pa abgeschieden wurden, weisen die höchsten kritischen Lasten auf. Im Gegensatz zu 1 Pa-Schichten wird hier ausschließlich Schichtversagen beobachtet, während mit steigendem Argondruck analog zu den einlagigen Schichten vermehrt eine Tendenz zum Versagen an der Grenzfläche Substrat/1.Lage (  $TiC$  ) festzustellen ist. Mit zunehmender Anzahl von Einzellagen erscheinen die Versagensbilder wie die einlagiger Schichten, während bei 10-lagigen Schichten eher ein treppenartiger Verlauf der Risse auftritt.

Die kritischen Lasten von  $SiC$ - $TiC$ - und  $SiC$ - $TiB_2$ -Schichten liegen wesentlich niedriger, da die Haftung zwischen  $SiC$ - und  $TiC$ - bzw.  $TiB_2$ -Lagen extrem schlecht ist. In 10- und 100-lagigen Schichten treten starke Abplatzungen an den Grenzflächen auf ( vgl. Abb. 78 a ), während 1000-lagige Schichten ähnliche Versagensbilder zeigen wie einlagige  $TiC$ - bzw.  $TiB_2$ -Schichten. Entsprechend steigen die kritischen Lasten mit zunehmender Lagenzahl an.

Bei  $SiC$ - $TiC$ -Schichten zeigt sich die mit steigendem Argondruck verminderte Haftung, die bei einlagigen Schichten festgestellt wurde, auch in einer Abnahme der kritischen Lasten, während dies bei  $SiC$ - $TiB_2$ -Schichten nicht der Fall ist. Offenbar wirken sich aufgrund der geringeren Durchmischung an den Grenzflächen bei letzteren die mit abnehmendem Argondruck und HF- statt DC-

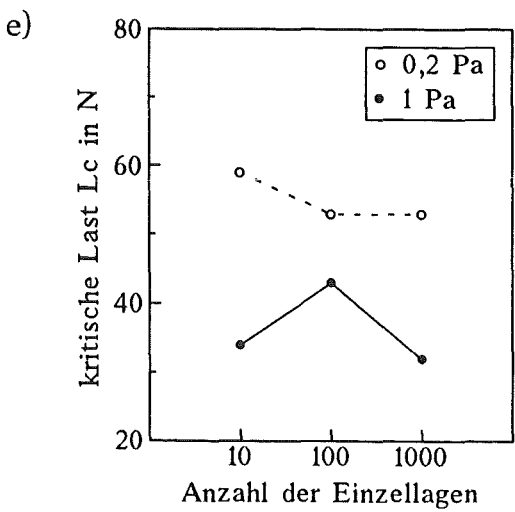
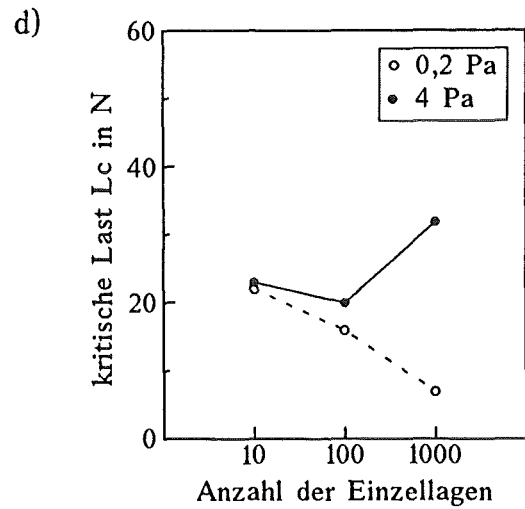
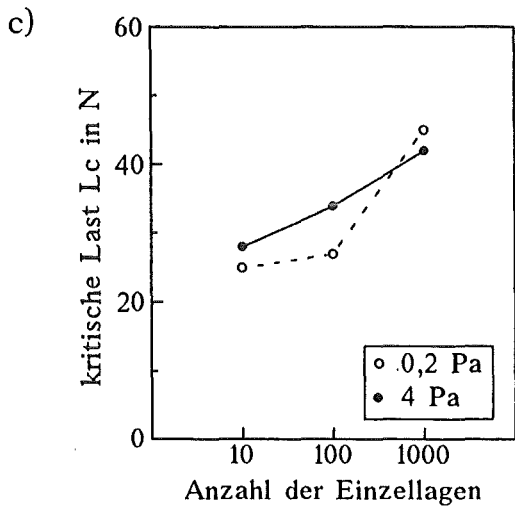
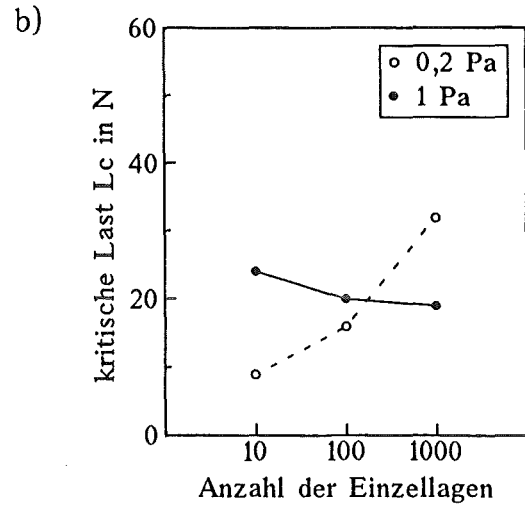
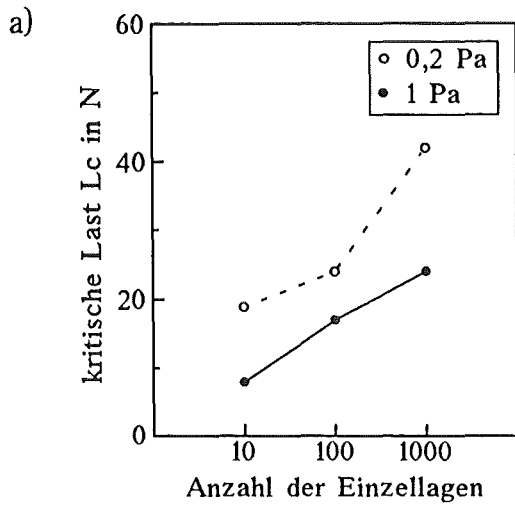
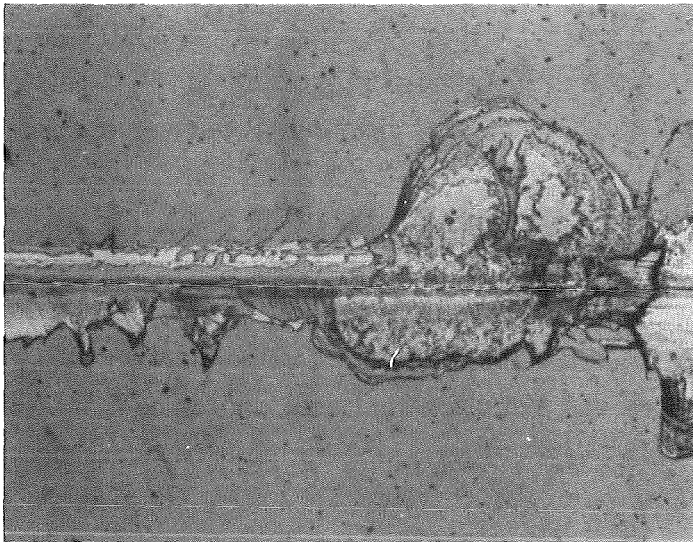


Abb. 77:

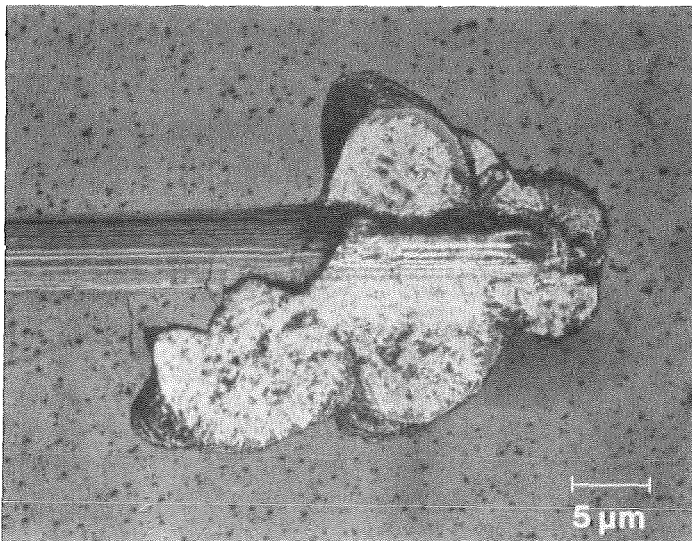
Kritische Lasten mehrlagiger Schichten beim Scratch-Test in Abhängigkeit von Argondruck und Anzahl der Einzellagen:

- a) SiC-TiC
- b) SiC-TiB<sub>2</sub>
- c) B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>
- d) B<sub>4</sub>C-SiC
- e) TiC-TiB<sub>2</sub>

Abscheidung steigenden Druckeigenspannungen stärker aus als bei SiC-TiC-Schichten, so daß bereits bei niedrigen Lasten ein Versagen der Schicht auftritt.



a) SiC-TiB<sub>2</sub>



b) B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>

Abb. 78: Versagen 10-lagiger Schichten beim Scratch-Test

B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten, die bei 4 Pa Argondruck abgeschieden wurden, versagen aufgrund schlechter Haftung der ersten TiB<sub>2</sub>- bzw. B<sub>4</sub>C-Lage auf dem Substrat ( vgl. Abb. 78 b ), während bei 0,2 Pa-Schichten Schichtversagen festzustellen ist. Abplatzungen entlang den Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen wurden unabhängig vom Argondruck nicht festgestellt. Die gute Haftung

zwischen  $B_4C$ - und  $SiC$ - bzw.  $TiB_2$ -Lagen ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Durchmischungen an den Grenzflächen zurückzuführen.

Der Übergang von Grenzflächen- zu Schichtversagen bei abnehmendem Argondruck dürfte bei  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schichten durch die stark zunehmenden Druckeigen-  
spannungen verursacht werden, die den durch den Prüfkörper aufgebrauchten  
Druckspannungen überlagert werden. Die Druckfestigkeit der Schicht wird da-  
durch eher überschritten als die Haftfestigkeit an der Grenzfläche Substrat-  
Schicht, die bei niedrigem Argondruck ohnehin höher ist. Bei  $B_4C$ - $SiC$ -Schichten  
ist eine ähnliche Tendenz zu beobachten, die jedoch weniger ausgeprägt ist.

Parameter wie Argondruck und Lagenzahl wirken sich also je nach Material  
unterschiedlich auf die gemessenen kritischen Lasten aus. Wie in einlagigen  
Schichten ist allgemein mit zunehmendem Argondruck eine steigende Tendenz  
zum Versagen an der Grenzfläche Substrat-Schicht zu beobachten. Mit steigender  
Anzahl von Einzellagen wird das Versagensbild dem einlagiger Schichten immer  
ähnlicher, wobei die Haftung der ersten Lage auf dem Substrat entscheidend  
dafür ist, ob Grenzflächen- oder Schichtversagen auftritt. Dagegen scheint die  
Festigkeit der Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen bei einer hohen  
Zahl von Einzellagen weniger wichtig zu sein. Möglicherweise hat die periodische  
Änderung der Eigenspannungen innerhalb der Schicht, die auch von der Dicke  
der Einzellagen abhängt, einen Einfluß auf die Versagensart. Die beste Haftung  
zwischen den einzelnen Lagen wird bei  $TiC$ - $TiB_2$ -Schichten beobachtet, jedoch  
zeigen auch 1000-lagige  $SiC$ - $TiC$ - und  $B_4C$ - $TiB_2$ -Schichten ähnlich gute Haftung.

### *Zähigkeit*

Auch bei den mehrlagigen Schichten zeigt sich, daß die Unterschiede in der  
Geometrie des Prüfkörpers bei beiden Verfahren zu stark abweichenden Ergeb-  
nissen führen ( vgl. Abb. 79 und 80 ).

Mit dem Palmqvist-Verfahren ist eine Beurteilung der Zähigkeit von  $SiC$ - $TiB_2$ -  
und  $SiC$ - $TiC$ -Schichten nicht möglich, da die Haftung der  $SiC$ -Lagen auf  $TiC$ -  
bzw.  $TiB_2$ -Lagen ebenso schlecht ist wie die von einlagigen Schichten auf dem  
Substrat. Daher platzen die Schichten beim Einbringen der Vickers-Eindrücke  
ab, bevor sich Risse an den Ecken der Eindrücke bilden können. Auch bei  $B_4C$ -  
 $TiB_2$ - und  $B_4C$ - $SiC$ -Schichten, die bei 0,2 Pa Argondruck abgeschieden wurden,  
treten Abplatzungen auf. Ursache sind hier möglicherweise Unterschiede im



Spannungszustand der einzelnen Lagen, die Schubspannungen in der Grenzfläche zur Folge haben. So sind die Druckeigenspannungen in Borcarbid-schichten, die bei 0,2 Pa Argondruck abgeschieden wurden, wesentlich höher als in entsprechenden SiC-Lagen. Mangelnde Haftung der einzelnen Lagen aufeinander dürfte hier nicht die wesentliche Ursache sein, wie die Haftfestigkeitsuntersuchungen vermuten lassen.

Die Zunahme der Zähigkeit von SiC-TiC- und SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten bei Hertzscher Pressung mit steigender Anzahl von Einzellagen, die bei 0,2 Pa Argondruck gemessen wurde, könnte durch die abnehmende Textur in den TiC- bzw. TiB<sub>2</sub>-Lagen verursacht werden. Bei 1 Pa Argondruck ist jedoch ein Minimum bei einer Lagenzahl von 100 zu beobachten, obwohl nach den TEM-Untersuchungen aufgrund der Textur zumindest für SiC-TiC bei 1 Pa ein ähnlicher Verlauf wie bei 0,2 Pa zu erwarten wäre.

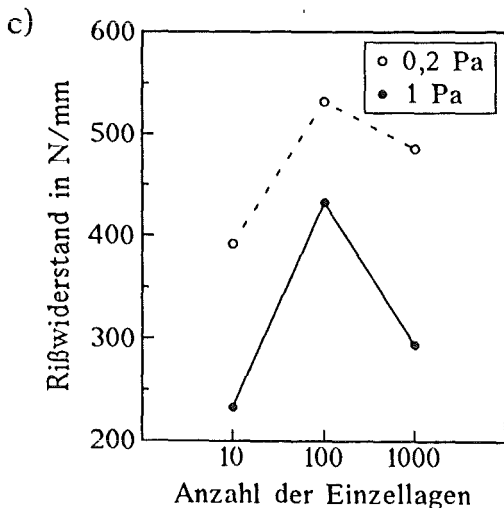
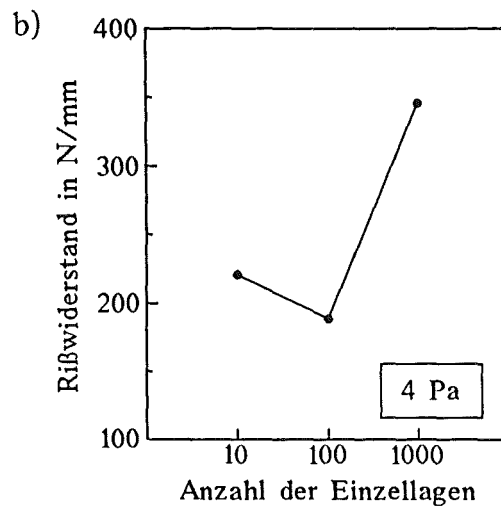
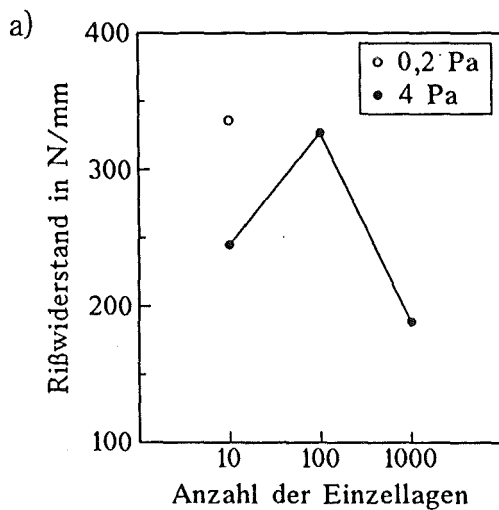


Abb. 79:  
 Rißwiderstand mehrlagiger Schichten in Abhängigkeit von Argondruck und Anzahl der Einzellagen  
 a) B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>  
 b) B<sub>4</sub>C-SiC  
 c) TiC-TiB<sub>2</sub>

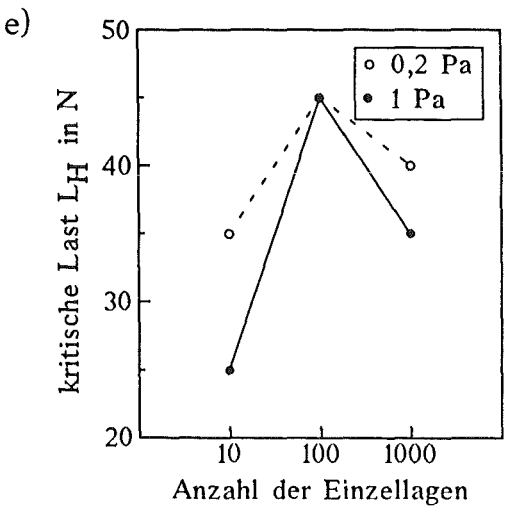
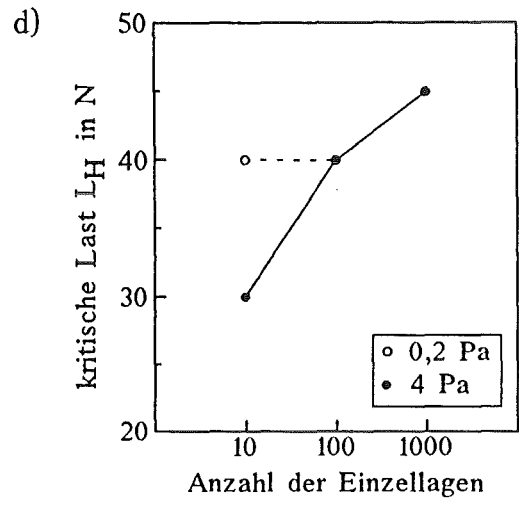
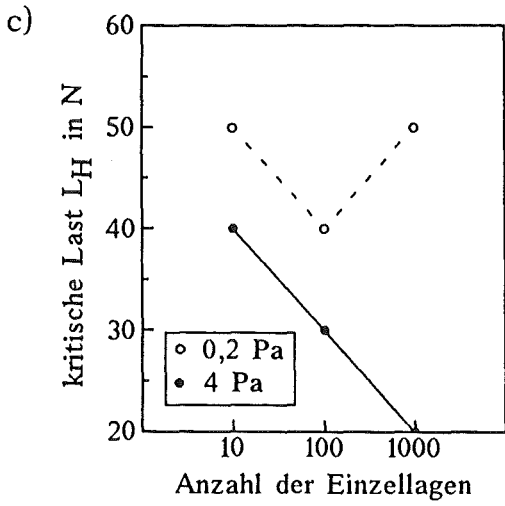
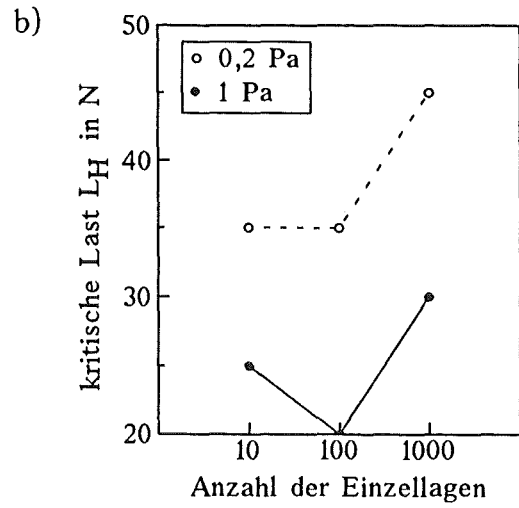
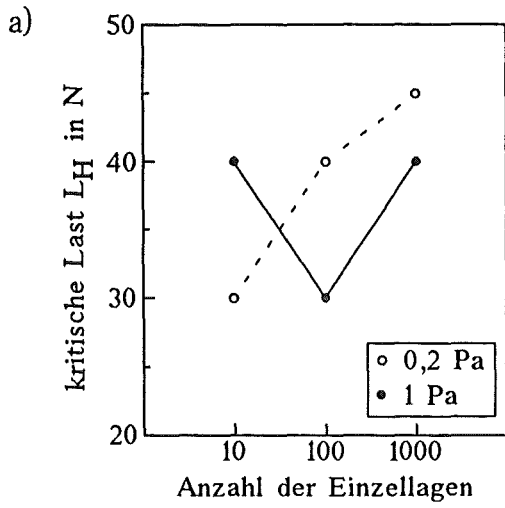


Abb. 80:

Zähigkeit mehrlageriger Schichten bei Hertzscher Pressung in Abhängigkeit von Argondruck und Anzahl der Einzellagen

- a) SiC-TiC
- b) SiC-TiB<sub>2</sub>
- c) B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>
- d) B<sub>4</sub>C-SiC
- e) TiC-TiB<sub>2</sub>

In  $B_4C$ -SiC-Schichten ist eine Zunahme der Zähigkeit mit steigender Anzahl von Einzellagen, d.h. mit wachsendem Anteil der B-C-Si-Durchmischungsphase am Gesamtvolumen der Schicht zu erkennen. Daher ist zu vermuten, daß die Zähigkeit der B-C-Si-Durchmischungsphase höher ist als die von reinem SiC und - zumindest bei 4 Pa Argondruck - von reinem  $B_4C$ . Es wäre aber auch möglich, daß mit steigender Lagenzahl die Anzahl innerer Grenzflächen mit guten mechanischen Eigenschaften zunimmt, nämlich die Grenzflächen zwischen Durchmischungszonen und dem nicht durchmischten Teil der einzelnen Lagen. In jedem Fall wirken sich die SiC-Lagen in  $B_4C$ -SiC-Schichten weniger stark negativ aus, da im Gegensatz zu SiC-TiB<sub>2</sub>- und SiC-TiC-Schichten auf beiden Seiten eine Durchmischungsphase vorliegt. Auch der ähnliche Bindungszustand von SiC und  $B_4C$  dürfte hier eine Rolle spielen.

Bei  $B_4C$ -TiB<sub>2</sub>-Schichten ist keine Übereinstimmung zwischen der Zähigkeit bei Hertzscher Pressung und den Reißwiderstandswerten nach dem Palmqvist-Verfahren festzustellen. Auch ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Volumen der Durchmischungsphase oder der Textur und der Schichtzähigkeit ist nicht zu erkennen.

Eine Beurteilung der Zähigkeit  $B_4C$ - und SiC-haltiger mehrlagiger Schichten erscheint problematisch, da die Ergebnisse der beiden Meßverfahren zum Teil widersprüchlich sind. Insgesamt dürfte jedoch die Hertzsche Pressung das bessere Verfahren sein, da Haftungsprobleme die Meßergebnisse weniger stark beeinflussen. Die Zähigkeit dieser Schichten ist - von Ausnahmen abgesehen - bei einer Lagenzahl von 1000 und einem Argondruck von 0,2 Pa maximal. Letzteres zeigt, daß auch bei Hertzscher Pressung ein deutlicher Einfluß der Eigenspannungen auf die gemessenen Werte vorhanden ist. Die maximal gemessenen kritischen Lasten liegen bei 45-50 N und damit so hoch wie in TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten. Trotz der hohen Zähigkeit dürften Haftungsprobleme bei der Mehrzahl dieser Schichten die Einsatzmöglichkeiten stark begrenzen.

Der Verlauf der Reißwiderstandswerte von TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten stimmt gut mit den Ergebnissen von Schulz [55] überein, jedoch liegen die eigenen Meßwerte insgesamt deutlich niedriger. Dies hängt mit der Orientierung der Kristallite in den Schichten zusammen.

Wie in Kap. 4.2.1. dargestellt wurde, weisen die von Schulz hergestellten Schichten ebenso wie die mit Biasspannung abgeschiedenen Schichten [6] eine wesentlich stärkere (111)-Textur in den TiC-Lagen auf als die eigenen Schichten. Dies wirkt sich günstig auf den Reißwiderstand aus: Nach Kaloyeros

[183] haben nämlich TiC-Kristalle die Tendenz zum Spaltbruch entlang der (100)-Ebenen. Nach Schulz befinden sich diese (100)-Flächen bei (200)-texturierten TiC-Schichten in einer Ebene mit den Palmqvistrissen, so daß sich die Risse leichter ausbreiten können. Günstiger ist daher eine statistische Orientierung der Kristallite oder eine (111)-Textur in den TiC-Schichten. Nach Peyre *et al.* [57] weisen TiC-Schichten mit (111)-Textur eine höhere Duktilität auf als (200)-texturierte Schichten.

Da offensichtlich ein hoher Anteil von TiC-Kristalliten mit (111)-Textur besonders günstig ist, erreicht Schulz aufgrund der stärkeren (111)-Textur in den TiC-Lagen höhere Reißwiderstandswerte. Ein Optimum hinsichtlich der Schichtzähigkeit ergibt sich bei gleicher Dicke von TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen aus zwei gegenläufigen Effekten:

Einerseits müssen die TiB<sub>2</sub>-Lagen eine ausreichend starke (001)-Textur aufweisen, so daß die TiC-Lagen mit (111)-Textur aufwachsen können. Dazu ist eine Mindestdicke von 100-200 nm bei 0 V Bias und 11 W/cm<sup>2</sup>, 20 nm bei 0 V Bias und 5,6 W/cm<sup>2</sup> und 10 nm bei 40V Bias und 5,6 W/cm<sup>2</sup> erforderlich. Wird die Dicke der Einzellagen jedoch zu groß ( 50-100 nm Lagendicke bei 0 V Bias und 11 W/cm<sup>2</sup>, 200 nm bei 40 V Bias und 5,6 W/cm<sup>2</sup> ), bilden sich in den TiC-Lagen vermehrt Kristallite mit (200)-Orientierung, die zu einer Verminderung des Reißwiderstandes beitragen. Bei Schichten, die mit 40 V Bias abgeschieden wurden, liegt das Optimum da, wo die TiB<sub>2</sub>-Lagen gerade so dick sind, daß sich eine (001)-Textur bilden kann, die ein Aufwachsen des TiC in (111)-Orientierung bewirkt, d.h. 10 nm ( 500 Lagen ) [6]. Da die TiC-Lagen in diesem Fall so dünn sind, daß kein Umklappen in die (200)-Textur erfolgt, wachsen die TiB<sub>2</sub>-Lagen direkt mit (001)-Textur auf den (111)-texturierten TiC-Lagen auf und umgekehrt.

Bei Schichten, die ohne Biasspannung abgeschieden wurden, liegt dagegen die optimale Lagendicke bei 50 nm ( 100 Einzellagen ) [55], d.h. es erfolgt innerhalb der TiC-Lagen ein Übergang von der (111)- zur (200)-Textur, der möglicherweise ähnliche Auswirkungen auf die Schichtzähigkeit haben könnte wie eine Phasengrenze. Zudem weisen die TiB<sub>2</sub>-Lagen in 100-lagigen Schichten insgesamt gesehen eine schwächere (001)-Textur auf als in 10- und 250-lagigen Schichten, was nach den Untersuchungen an einlagigen Schichten ebenfalls einen günstigen Einfluß auf die Schichtzähigkeit haben dürfte. In 500- und 1000-lagigen Schichten ist die (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen zwar noch schwächer, jedoch können hier die TiC-Lagen nicht mit (111)-Textur auf dem TiB<sub>2</sub> aufwachsen.

Auch bei den eigenen Schichten liegt das Optimum in Hinblick auf die Zähigkeit bei 100 Lagen, obwohl die TiC-(111)-Textur in 50 nm-Lagen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Dies könnte zwei Ursachen haben: Einerseits kann die schwache

(111)-Textur in den TiC-Lagen günstiger sein als eine starke (200)-Textur, aber auch günstiger als völlig untexturierte Einzellagen. Andererseits nimmt mit abnehmender Lagendicke zugleich auch der Grad der (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen ab. Dies bedeutet, daß die Bereiche innerhalb der Schicht, die die geringste Zähigkeit aufweisen, kleiner werden, da auch bei einlagigen TiB<sub>2</sub>-Schichten die Zähigkeit mit abnehmender Textur steigt.

Ob die Phasengrenzen als solche eine zähigkeitssteigernde Wirkung haben, ist nicht eindeutig zu klären. Sicher hat eine ausreichend hohe Festigkeit der Phasengrenzen positive Auswirkungen auf die Zähigkeit einer Schicht. In Anbetracht der geringen Kristallitgrößen ist es jedoch fraglich, ob das Phasengrenzenvolumen, das weit unter dem der Korngrenzen innerhalb der Schicht liegt, die Zähigkeit entscheidend beeinflusst. Es erscheint vielmehr wahrscheinlich, daß durch die Zahl der Phasengrenzen vor allem die Textur der einzelnen Lagen innerhalb der Schicht bestimmt wird, die in mehrlagigen ebenso wie in einlagigen Schichten einen wesentlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften, vor allem auf Härte und Zähigkeit, hat.

### 4.3. Einlagig mehrphasige Schichten

Um eine hohe Zahl innerer Grenzflächen zu erhalten, wurden von mehrphasigen Targets Schichten auf beheizte Substrate abgeschieden. Durch Variation der Substrattemperatur sollten Schichten mit unterschiedlichen Kristallitgrößen, d.h. unterschiedlich großen Grenzflächenanteilen hergestellt werden. Entsprechend sind Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften dieser Schichten zu erwarten.

#### 4.3.1. Zusammensetzung

Die Zusammensetzung der einlagig mehrphasigen Schichten weicht in unterschiedlichem Maß von der Targetzusammensetzung ab ( siehe Tab. 18 ): Die titanhaltigen Schichten weisen durchgehend einen Titanmangel auf, während der Bor-Gehalt in diesen Schichten nicht nur im Verhältnis zum Titananteil, sondern auch im Vergleich zum theoretisch zu erwartenden Wert deutlich zu hoch liegt. Auch der Kohlenstoffanteil ist im Verhältnis zum Titan-, Silizium- bzw. Bor-Gehalt ( in TiC/TiB<sub>2</sub>-, SiC/TiB<sub>2</sub>- bzw. B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten ) leicht erhöht; die Abweichungen liegen jedoch in der gleichen Größenordnung wie bei entsprechenden einlagigen Schichten.

Die Auswirkungen einer Erhöhung der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung sind für TiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten durch eine fortlaufende Reihe von Meßwerten belegt, während bei den übrigen Materialien nur ausgewählte Proben analysiert wurden. Eine Erhöhung der Substrattemperatur bewirkt in allen titanhaltigen Schichten eine Zunahme des Titangehalts, in TiC/TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten eine geringe Abnahme des Borüberschusses sowie in SiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten eine geringe Zunahme des Kohlenstoffüberschusses. Dagegen steigt der Bor-Gehalt in SiC/B<sub>4</sub>C-Schichten sehr stark an.

Insgesamt weisen die untersuchten Schichten zum Teil sehr große Abweichungen von der gewünschten Zusammensetzung auf, die sich möglicherweise negativ auf das Kristallisationsverhalten auswirken.

Schicht	Substrat- temperatur in °C	Atom %					
		Ti	B	C	Si	O	Ar
TiC/TiB <sub>2</sub>	100	30,70	47,47	18,19	-	3,36	0,14
50:50	600	33,34	44,26	19,08	-	3,03	0,13
mol%	700	34,29	43,08	20,28	-	2,04	0,14
	800	38,20	38,74	20,80	-	2,01	0,08
	900	39,98	37,76	20,13	-	1,94	0,02
	theoretisch	42	33	25	-	-	-
SiC/TiB <sub>2</sub>	100	12,93	40,53	22,94	20,89	1,12	1,43
50:50	700	13,34	40,07	24,25	20,59	0,94	0,68
Vol%	theoretisch	15	30	27,5	27,5	-	-
B <sub>4</sub> C/TiB <sub>2</sub>	100	14,10	72,31	10,41	-	1,89	1,15
50:50	700	14,31	74,84	8,61	-	1,25	0,87
Vol%	theoretisch	20	72	8	-	-	-
B <sub>4</sub> C/SiC	100	-	43,56	34,48	20,04	0,31	1,48
50:50	700	-	51,61	27,42	19,40	0,43	1,04
Vol%	theoretisch	-	29	39	32	-	-

Tab. 18: Zusammensetzung einlagig mehrphasiger Schichten für unterschiedliche Substrattemperaturen

#### 4.3.2. Schichtaufbau

##### *TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten*

In den Röntgendiffraktogrammen von TiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten, die bei Substrattemperaturen zwischen 100°C ( unbeheizt ) und 800°C abgeschieden wurden, ist neben den Substratreflexen nur ein sehr breiter Reflex im Winkelbereich zwischen 42 und 48 ° zu erkennen. Die Röntgendiffraktogramme unterscheiden sich in diesem Temperaturbereich nur unwesentlich; Abb. 81 a zeigt als Beispiel das Diffraktogramm einer bei 700 °C abgeschiedenen TiC/TiB<sub>2</sub>-Schicht.

Durch längere Meßzeiten ist es möglich, die Reflexe von TiC-(200) und TiB<sub>2</sub>-(101) zu trennen ( Abb. 81 b ). Überraschend ist, daß der TiC-(200)-Reflex wesentlich breiter ist als der TiB<sub>2</sub>-Reflex, obwohl die kubische Struktur des TiC einfacher ist und sich daher leichter Kristallite bilden müßten. Möglicherweise ist die Breite des Reflexes auf Stöchiometrieabweichungen im TiC zurückzuführen, die unter den vorliegenden Abscheidebedingungen sehr wahrscheinlich sind. Anhand der Halbwertsbreite des Reflexes läßt sich nur die Größe der TiC-Kristallite abschätzen; sie liegt bei etwa 5 nm.

Bei Substrattemperaturen oberhalb von 800°C bilden sich am Übergang Substrat-Schicht infolge von Bor-Diffusion aus der Schicht ins Substrat Co-W-Boride; trotzdem nimmt nach Lahres [131] ab einer Substrattemperatur von 1000°C auch die Intensität der TiC- und TiB<sub>2</sub>-Reflexe zu.

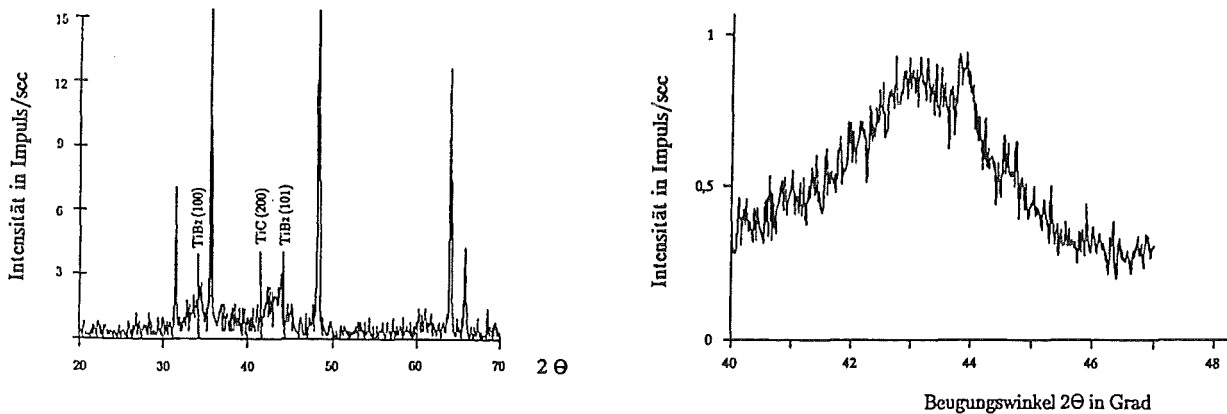


Abb. 81: Röntgendiffraktogramme einer TiC/TiB<sub>2</sub>-Schicht, abgeschieden bei 700 °C  
Meßbedingungen: links: Winkelauflösung 0,05°, 5 s pro Meßpunkt ( nach [131] )  
rechts: Winkelauflösung 0,01°, 60 s pro Meßpunkt ( eigene Messung )

TiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten, die bei RT, 700°C und 900°C abgeschieden wurden, wurden im TEM untersucht. Wegen der Bor-Diffusion aus der Schicht ins Substrat wurden nur die Bereiche der 900°C-Probe berücksichtigt, die nach AES-Untersuchungen noch die ursprüngliche Zusammensetzung haben, d.h. die obere Hälfte der Schicht.

Mit Erhöhung der Substrattemperatur tritt eine deutliche Veränderung der Schichtstruktur auf ( vgl. Abb. 82 bis 84 ). Die abnehmende Breite der Beugungsringe in den Elektronenbeugungsbildern deutet auf eine Zunahme der Kristallitgröße hin, die auch bei einem Vergleich der Dunkelfeldbilder ( besonders Abb.



83 d und 84 d ) festzustellen ist.

Eine Abschätzung der Kristallitgröße aus der Linienbreite der Beugungsringe ergibt Werte von 1,7 nm für Schichten, die auf unbeheizte Substrate abgeschieden wurden sowie 2,5 nm für 700 °C-Schichten. Bei 900 °C-Schichten sind die Kristallite für eine derartige Abschätzung bereits zu groß. Nach den Dunkelfeldbildern liegt die Größe der Kristallite für den jeweils stärksten Ring bei weniger als 2 nm für unbeheizte Substrate und bei ca. 3 nm für 700 °C-Schichten, stimmt also sehr gut mit der Abschätzung überein. In 900 °C-Schichten beträgt der Durchmesser der Kristallite ca. 10-20 nm und die Länge bis zu 40 nm.

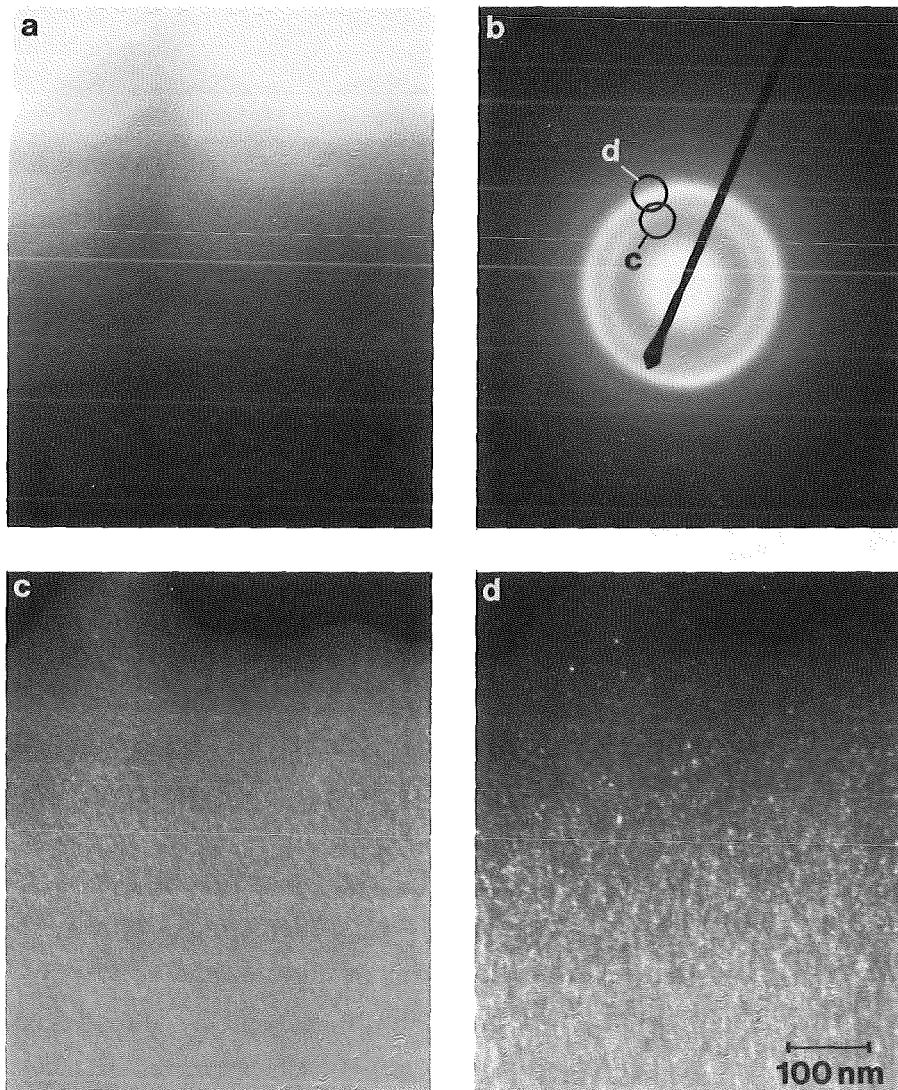


Abb. 82: TiC/TiB<sub>2</sub>-Schicht, abgeschieden auf ein unbeheiztes Substrat: Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b) und Dunkelfeldbilder (c,d)

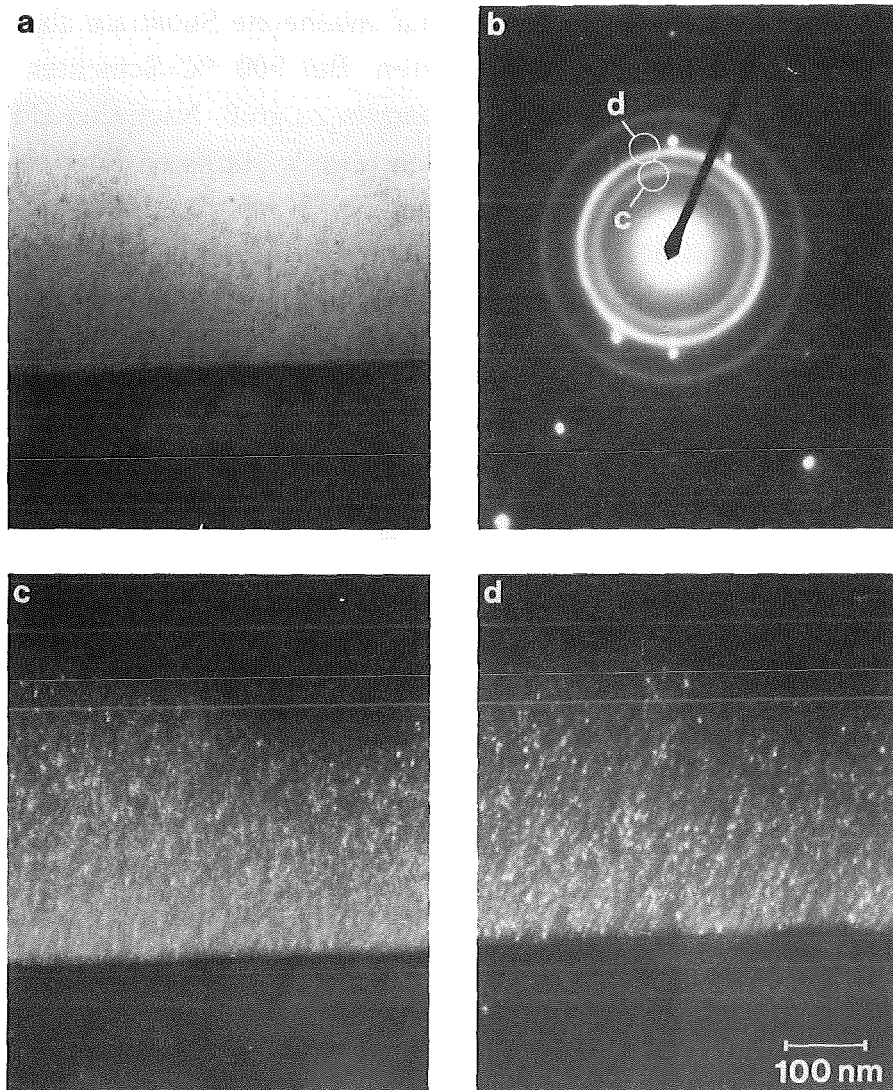


Abb. 83: TiC/TiB<sub>2</sub>-Schicht, abgeschieden bei 700 °C: Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b) und Dunkelfeldbilder (c,d)

Die Zuordnung der Ringe in den Elektronenbeugungsbildern zu Netzebenenabständen von TiC und TiB<sub>2</sub> ist nicht ohne weiteres möglich. In Tab. 19 sind die d-Werte für die stärksten Beugungsringe der untersuchten Proben zusammengestellt. Die Bestimmung der d-Werte ist jedoch mit großen Ungenauigkeiten behaftet:

Die Breite der stärksten Ringe entspricht besonders bei niedrigen Substrattemperaturen einem Unterschied in den Netzebenenabständen von bis zu 0,01 nm; außerdem ist die Bestimmung von d-Werten aus TEM-Beugungsbildern ohnehin wesentlich weniger genau als bei der Röntgendiffraktometrie.

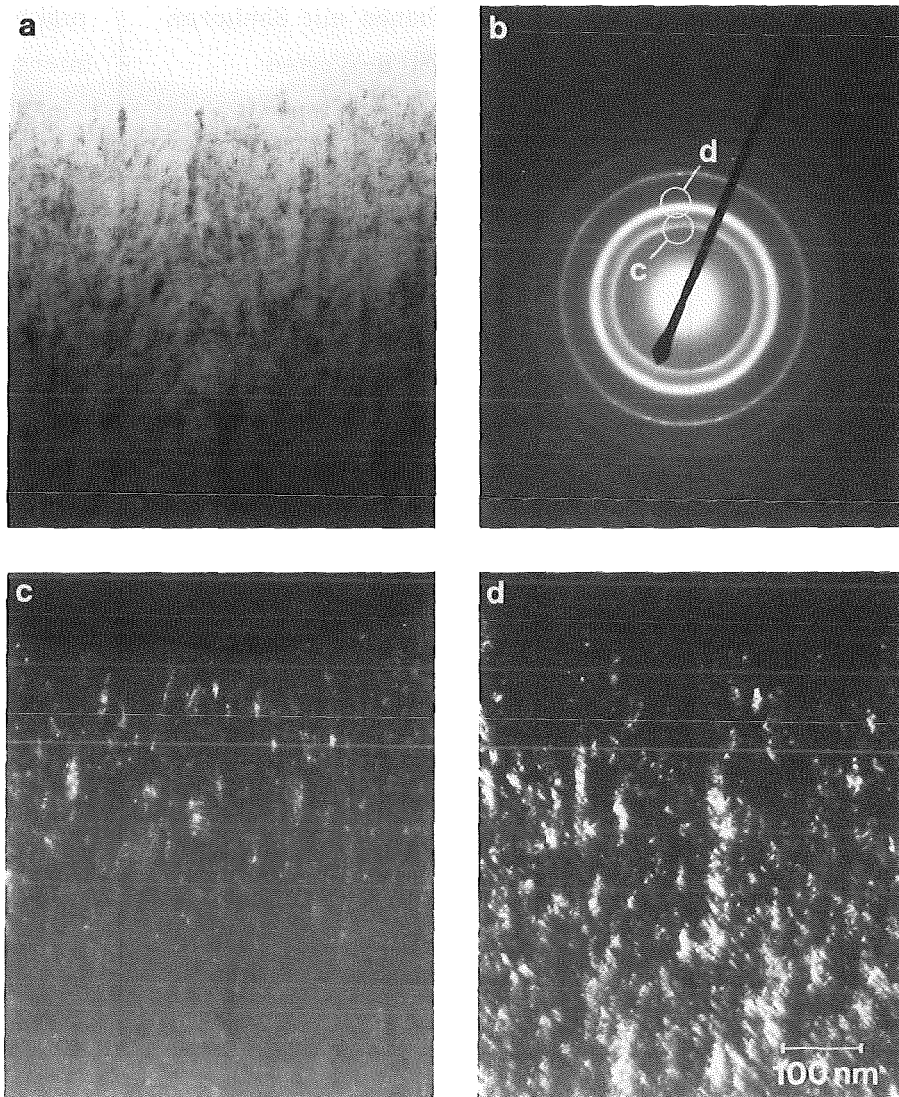


Abb. 84: TiC/TiB<sub>2</sub>-Schicht, abgeschieden bei 900 °C: Hellfeldbild (a), Elektronenbeugungsbild (b) und Dunkelfeldbilder (c,d)

In Tab. 19 wurde eine Zuordnung von TiC- und TiB<sub>2</sub>-Netzebenenabständen zu den gemessenen d-Werten versucht, wobei zu berücksichtigen ist, daß einerseits besonders die d-Werte des TiC durch Stöchiometrieabweichungen beeinflusst werden können, andererseits der Einbau von Fremdatomen ins Kristallgitter ( d.h. C in TiB<sub>2</sub> und B in TiC ) aufgrund der geringen Beweglichkeit der Oberflächenatome besonders bei niedrigen Substrattemperaturen sehr wahrscheinlich ist. Stöchiometrieabweichungen können Änderungen der d-Werte nach oben oder unten bewirken, während der Einbau von Fremdatomen eher eine Vergrößerung der Netzebenenabstände bewirken sollte.

Substrattemperatur in °C			Netzebenen mit ähnlichen d-Werten d in nm		relative Intensität in %
100	700	900			
-	-	0,323	TiB <sub>2</sub> (001)	0,322	20
0,276	0,264	0,271	TiB <sub>2</sub> (100)	0,262	60
			TiC (111)	0,2499	78
0,217	0,2163	0,218	TiC (200)	0,2163	100
			TiB <sub>2</sub> (101)	0,2033	100
0,166	-	-	TiB <sub>2</sub> (002)	0,1613	13
-	0,155	0,157	TiC (220)	0,1530	60
			TiB <sub>2</sub> (110)	0,1514	19
0,139	-	0,135	TiB <sub>2</sub> (102)	0,1347	15
			TiB <sub>2</sub> (111)	0,1370	10
-	0,126	0,127	TiC (311)	0,1304	30
			TiC (222)	0,1249	17

Tab. 19: Vergleich gemessener d-Werte mit Netzebenenabständen von TiC und TiB<sub>2</sub>

Die Radien der Ringe im Elektronenbeugungsbild der TiC/TiB<sub>2</sub>-Schicht, die auf ein unbeheiztes Substrat gesputtert wurde, lassen sich durchgehend den Netzebenen von TiB<sub>2</sub> zuordnen, allerdings sind die d-Werte deutlich größer als bei reinem TiB<sub>2</sub>. Offensichtlich bildet sich auf unbeheizten Substraten eine hexagonale Phase mit ähnlichen Gitterkonstanten wie TiB<sub>2</sub>.

Daß sich TiC-Kristallite erst bei höheren Substrattemperaturen bilden, erkennt man an den Veränderungen in den Elektronenbeugungsbildern: Während bei einer 100 °C-Schicht ( Substrat unbeheizt ) nur Ringe vorhanden sind, die dem TiB<sub>2</sub> zugeordnet werden können ( Ausnahme: TiC (200) ), treten bei den 700 °C- und 900 °C-Schichten Ringe auf, die TiC-Ebenen mit höheren Reflexintensitäten entsprechen ( z.B. TiC (220) und TiC (311) ). Neben diesen TiC-Ringen sind die schwächeren TiB<sub>2</sub>-Ringe, die von Netzebenen mit niedrigeren Reflex-

intensitäten stammen ( z.B.  $\text{TiB}_2$  (002),  $\text{TiB}_2$  (102) ) und bei der 100 °C-Schicht noch deutlich sichtbar sind, kaum noch zu erkennen. Allgemein ist die Intensität der  $\text{TiB}_2$ -Ringe in den Elektronenbeugungsbildern geringer als die der TiC-Ringe, wie auch bei der Untersuchung mehrlageriger TiC- $\text{TiB}_2$ -Schichten festgestellt wurde.

Einlagige TiC/ $\text{TiB}_2$ -Schichten, die auf unbeheizte Substrate abgeschieden wurden, bestehen also aus einer hexagonalen Phase mit Netzebenenabständen, die etwas über denen in reinem  $\text{TiB}_2$  liegen. Erhöht man die Substrattemperatur, bilden sich zusätzlich TiC-Kristallite. Auch die Kristallitgröße nimmt mit steigender Substrattemperatur auf Werte von 5-10 nm zu. Bei 900 °C bilden sich größere Bereiche ( 20-30 nm ), die aus kleinen Kristalliten mit ähnlicher Orientierung bestehen.

Die Bildung einer hexagonalen Mischphase, die von  $\text{TiB}_2$  abgeleitet werden kann, wird im System Ti-B-C von Mitterer *et al.* [73] und Knotek *et al.* [184] beobachtet, tritt aber auch im System Ti-B-N auf [184-186]. Die Positionen, an denen nach Knotek *et al.* [184] C- bzw. N-Atome in das hexagonale  $\text{TiB}_2$ -Gitter eingebaut werden können, sind in Abb. 85 dargestellt.

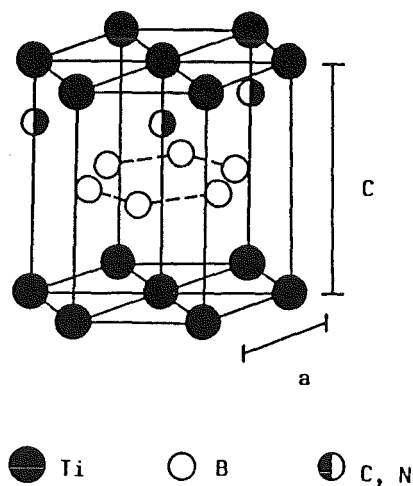


Abb. 85:

Mögliche Positionen für den Einbau von C- bzw. N-Atomen in das hexagonale  $\text{TiB}_2$ -Gitter ( nach [184] )

#### *SiC/TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten*

Auch in den Röntgendiffraktogrammen von SiC/ $\text{TiB}_2$ - und  $\text{B}_4\text{C}/\text{TiB}_2$ -Schichten ist bei Substrattemperaturen unter 900 °C außer den Substratreflexen nur ein breiter Reflex zwischen 42 und 46 ° zu erkennen, der den  $\text{TiB}_2$ -(101)-Ebenen zugeordnet werden kann. Da eine Variation der Substrattemperatur unterhalb

von 900 °C keine wesentliche Änderung der Röntgendiffraktogramme bewirkt, sind nur die Röntgendiffraktogramme der bei 700 °C abgeschiedenen SiC/TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten in Abb. 86 a und b als Beispiel dargestellt.

Genauere Messungen lassen eine Verschiebung des TiB<sub>2</sub>-(101)-Reflexes zu kleineren Winkeln hin erkennen ( Abb. 86 c und d ). Die daraus folgende Vergrößerung der (101)-Netzebenenabstände beträgt bei SiC/TiB<sub>2</sub> 0,002 nm, bei B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub> 0,0025 nm, d.h. etwa 1 %. Die aus den Halbwertsbreiten ermittelten Kristallitgrößen liegen in beiden Schichten unter 10 nm.

Bei Substrattemperaturen von 900 °C beginnt die Diffusion von Bor aus den Schichten ins Substrat und es bilden sich Co-W-Boride.

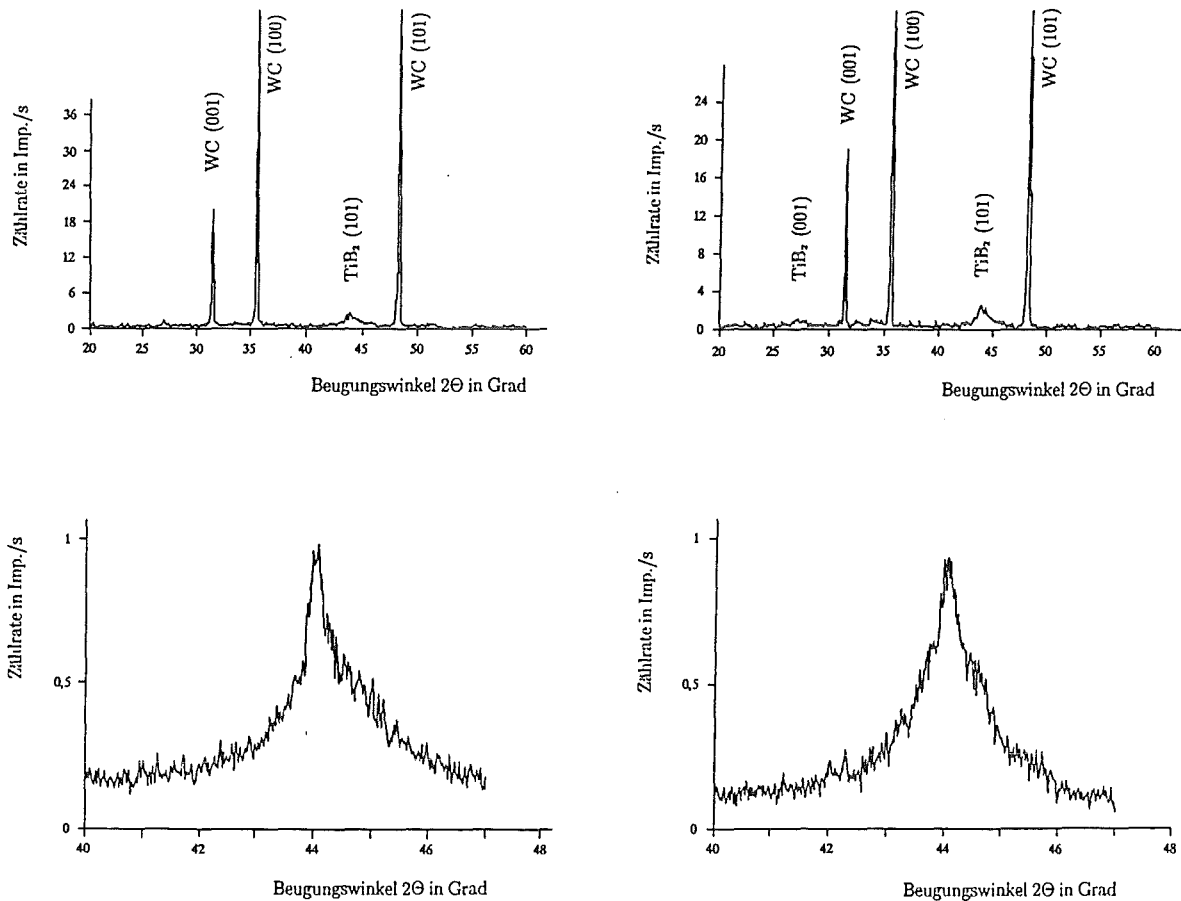


Abb. 86: Röntgendiffraktogramme einer SiC/TiB<sub>2</sub>-Schicht ( links ) und einer B<sub>4</sub>C/SiC-Schicht ( rechts ), abgeschieden bei einer Substrattemperatur von 700 °C  
Meßbedingungen: oben: Winkelauflösung 0,05°, 5 s pro Meßpunkt  
unten: Winkelauflösung 0,01°, 60 s pro Meßpunkt

Im TEM wurden Schichten untersucht, die auf unbeheizte Substrate bzw. bei einer Substrattemperatur von 700 °C abgeschieden wurden.

Mit zunehmender Substrattemperatur werden die Ringe in den Elektronenbeugungsbildern schärfer, da die Größe der einzelnen Kristallite zunimmt ( vgl. Abb. 87 b und d sowie Abb. 88 b und d ). Die Kristallite in  $B_4C/TiB_2$ -Schichten sind größer als die in  $SiC/TiB_2$ -Schichten, was sich auch in den Elektronenbeugungsbildern bemerkbar macht, jedoch sind die Unterschiede bei einer Substrattemperatur von 700 °C geringer als bei unbeheizten Substraten.

Die Abschätzung der Kristallitgrößen aus den Linienbreiten der Beugungsringe stimmt für beide Materialien gut mit den Messungen aus Dunkelfeldbildern überein. In  $B_4C/TiB_2$ -Schichten beträgt die Kristallitgröße bei unbeheiztem Substrat weniger als 2 nm ( Abschätzung 1,2 nm ) und bei 700 °C Substrattemperatur etwa 3 nm ( Abschätzung 2,5 nm ). Die Kristallitgrößen in  $SiC/TiB_2$ -Schichten sind bei unbeheiztem Substrat extrem klein ( max. 1 nm, Abschätzung ebenfalls 1,0 nm ) und bei 700 °C Substrattemperatur max. 3 nm ( Abschätzung 1,7 nm ). In den Dunkelfeldbildern sind bei den 700 °C-Schichten z.T. längliche helle Bereiche zu erkennen, wobei nicht eindeutig festzustellen ist, ob es sich um einzelne Kristallite handelt oder um mehrere runde Kristallite, die aufeinander aufgewachsen sind.

In Tab. 20 und 21 sind die d-Werte, die sich aus den stärksten Beugungsringen ergeben sowie die entsprechenden  $TiB_2$ -Netzebenenabstände zusammengestellt. Die Bildung von TiC in diesen Schichten kann - obwohl theoretisch denkbar - aufgrund der Röntgendiffraktogramme ausgeschlossen werden.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die gemessenen Werte gut mit den Referenzwerten überein. Obwohl in den Dunkelfeldbildern keine großen Unterschiede festzustellen sind, ist im Elektronenbeugungsbild der bei 700 °C gesputterten  $B_4C/TiB_2$ -Schicht auch der  $TiB_2$ -(001)-Ring zu erkennen. Man kann daher annehmen, daß diese Schicht stärker auskristallisiert ist als die entsprechende  $SiC/TiB_2$ -Schicht.

Auch in  $SiC/TiB_2$ - und  $B_4C/TiB_2$ -Schichten bildet sich also eine hexagonale Phase, die vom  $TiB_2$  abgeleitet werden kann. Die Vergrößerung der Netzebenenabstände gegenüber reinem  $TiB_2$  ist in  $B_4C/TiB_2$ -Schichten größer. Möglicherweise bildet sich hier aufgrund von Unterschieden in Struktur und Bindungszustand leichter eine Mischphase als in  $TiB_2/SiC$ -Schichten.

Die Bildung hexagonaler Mischphasen wird in der Literatur mehrfach beschrieben. Beim Magnetronsputtern von  $TiN/BN$ -Targets entsteht eine hexagonale Ti-B-N-Phase, die vom  $TiB_2$  abgeleitet werden kann [191], während sich beim reaktiven Sputtern eines  $ZrB_2$ -Targets unter  $N_2$  eine hexagonale Zr-B-N-Phase bildet, die dem  $ZrB_2$  entspricht [192]. Den möglichen Aufbau solcher Phasen

zeigt Abb. 85.

Substrattemperatur in °C		Netzebenen mit ähnlichen d-Werten d in nm		relative Intensität in %
100	700			
0,260	0,260	TiB <sub>2</sub> (100)	0,262	60
0,199	0,203	TiB <sub>2</sub> (101)	0,2033	100
0,160	0,163	TiB <sub>2</sub> (002)	0,1613	13

Tab. 20: Vergleich gemessener d-Werte in SiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten mit Netzebenenabständen von TiB<sub>2</sub>

Substrattemperatur in °C		Netzebenen mit ähnlichen d-Werten d in nm		relative Intensität in %
100	700			
-	0,320	TiB <sub>2</sub> (001)	0,322	20
0,261	0,259	TiB <sub>2</sub> (100)	0,262	60
0,209	0,202	TiB <sub>2</sub> (101)	0,2033	100
0,159	0,161	TiB <sub>2</sub> (002)	0,1613	13

Tab. 21: Vergleich gemessener d-Werte in B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten mit Netzebenenabständen von TiB<sub>2</sub>

Es ist anzunehmen, daß B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>- und SiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten aus einer amorphen Matrix bestehen, in die Kristallite geringer Größe eingelagert sind. Ob jedoch diese amorphe Matrix aus B<sub>4</sub>C bzw. SiC oder aus einer Mischung von B, C und Ti bzw. B, C, Si und Ti besteht, ist mit den verwendeten Methoden nicht zu klären. Bei den eingelagerten Kristalliten handelt es sich nach den vorliegen-



den Ergebnissen um eine  $TiB_2$ -ähnliche Phase, die dadurch entsteht, daß in das  $TiB_2$ -Gitter wie bei überstöchiometrischem  $TiB_2$  bzw. wie bei der in anderen Arbeiten [73,184] erwähnten Ti-B-C-Phase zusätzliche Bor- bzw. Kohlenstoffatome eingebaut werden. Ob auch Silizium in dieser hexagonalen Mischphase enthalten ist, konnte jedoch nicht festgestellt werden.

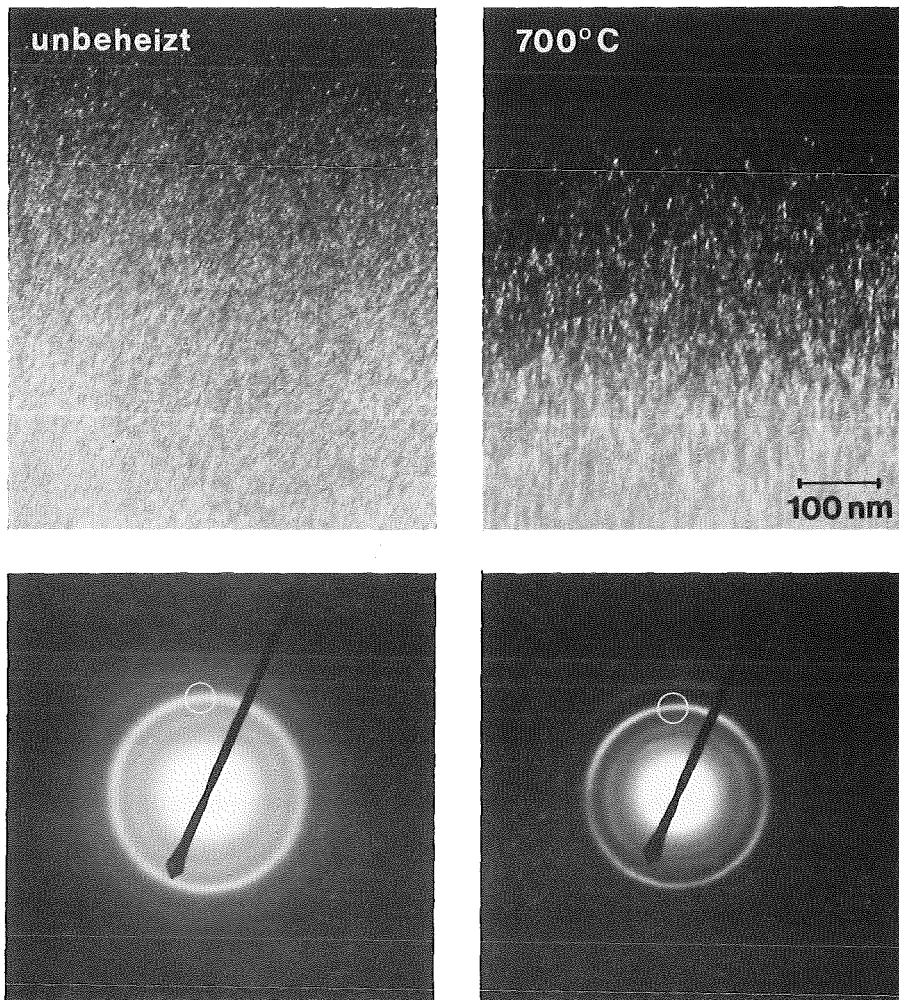


Abb. 87:  $B_4C/TiB_2$ -Schichten, abgeschieden bei Substrattemperaturen von ca.  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (unbeheizt) und  $700\text{ }^\circ\text{C}$ : Dunkelfeldbilder und Elektronenbeugungsbilder

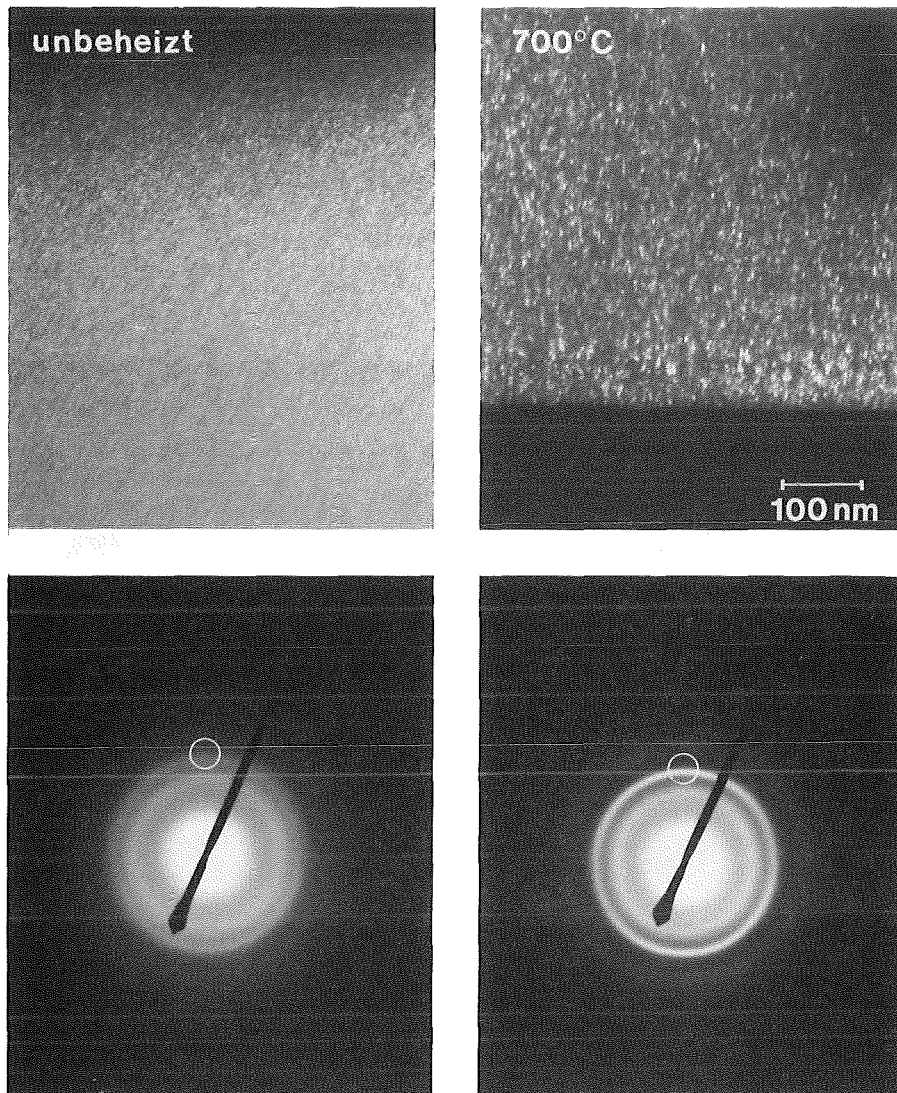


Abb. 88: SiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten, abgeschieden bei Substrattemperaturen von ca. 100 °C (unbeheizt) und 700 °C: Dunkelfeldbilder und Elektronenbeugungsbilder

### *B<sub>4</sub>C/SiC-Schichten*

Die untersuchten B<sub>4</sub>C/SiC-Schichten sind unabhängig von der Substrattemperatur röntgen- und elektronenamorph. Abb. 89 zeigt ein Hellfeld- und ein Elektronenbeugungsbild einer B<sub>4</sub>C/SiC-Schicht, die auf ein unbeheiztes Substrat abgeschieden wurde.

Wie bei reinen B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten wurde aus der Linienbreite der Beugungsringe eine "Korngröße" abgeschätzt. Der ermittelte Wert von ca. 0,8 nm liegt ähnlich wie in reinem SiC so niedrig, daß man diese B<sub>4</sub>C/SiC-Schichten nicht mehr als kristallin bezeichnen kann.

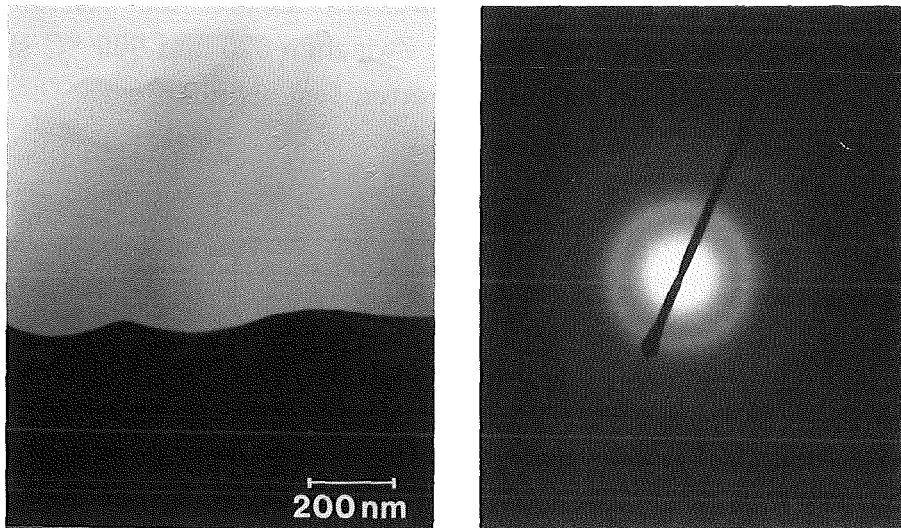


Abb. 89: Hellfeld- und Elektronenbeugungsbild einer  $B_4C/SiC$ -Schicht  
( Substrat unbeheizt )

### 4.3.3. Eigenschaften

#### *Eigenstressungen*

An heißgesputterten Schichten konnten unabhängig vom Material keine Eigenstressmessungen durchgeführt werden, da wegen des Aufbaus der Probenheizung eine Beschichtung von Folienstreifen unter definierten Bedingungen nicht möglich war. Nach Lahres [131] ist anzunehmen, daß in heißgesputterten Schichten nach dem Abkühlen Druckeigenstressungen vorliegen. Dies dürfte jedoch von der Substrattemperatur abhängen, so daß eine eindeutige Aussage hier nicht möglich ist.

#### *Härte*

Der Verlauf der Härte über der Substrattemperatur ( gemessen jeweils bei 100 °C sowie 600-1000 °C ) ist bei allen Schichtmaterialien sehr ähnlich ( vgl. Abb. 90 und 91 ). Während auf unbeheizte Substrate abgeschiedene Schichten

eine vergleichsweise geringe Härte aufweisen, steigen die Härtewerte bei höheren Substrattemperaturen deutlich an. Zwischen 600 und 900 °C sind keine signifikanten Unterschiede in den Härtewerten festzustellen.

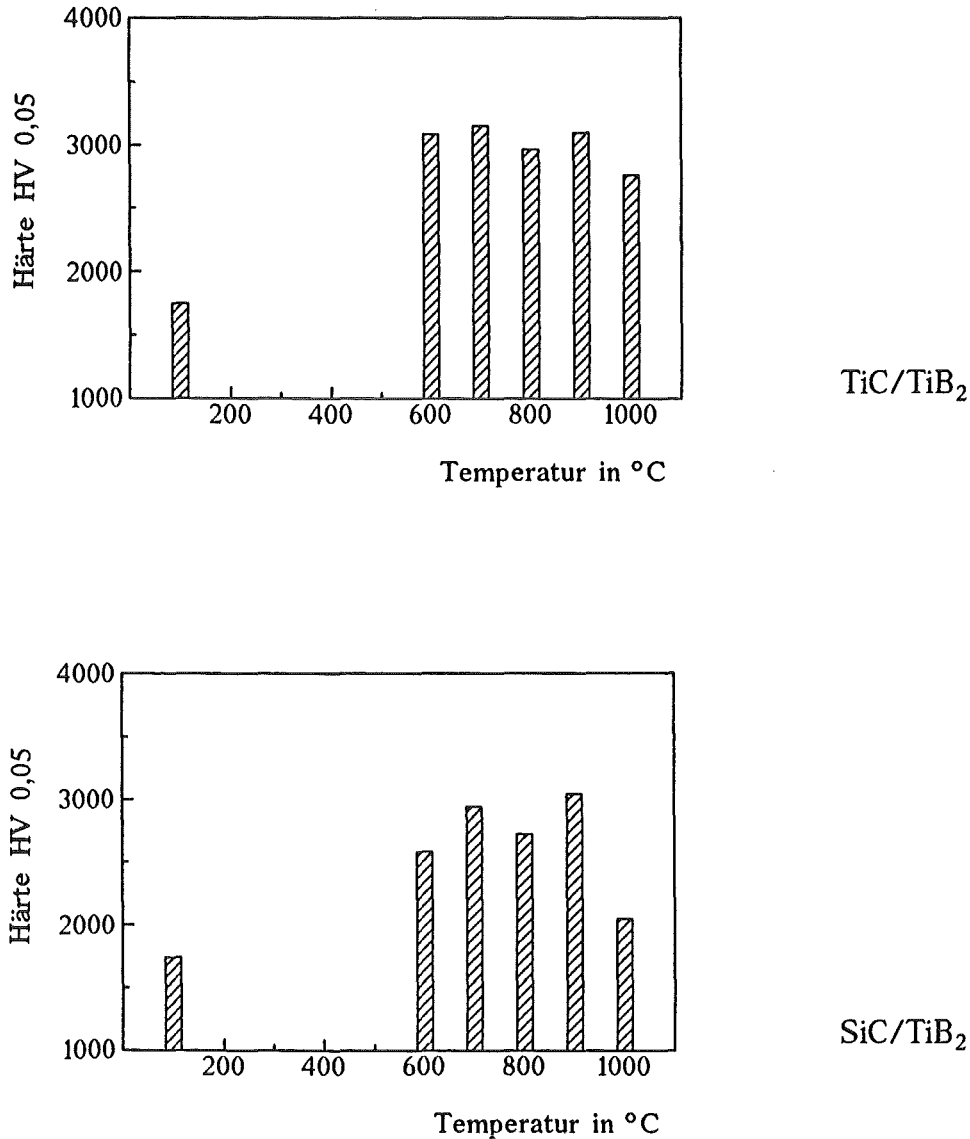


Abb. 90: Härte einlagig mehrphasiger Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Der Härteanstieg bei einer Substrattemperatur von 600 °C während der Beschichtung ist in TiC/TiB<sub>2</sub>-, SiC/TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>- Schichten auf die zunehmende Kristallisation der Schicht zurückzuführen. Offensichtlich ändert sich im Temperaturbereich zwischen 600 und 900 °C zwar die Kristallitgröße,

wenn auch in geringem Maß, der Kristallisationsgrad der Schicht aber kaum. Dagegen sind Schichten, die auf unbeheizte Substrate abgeschieden wurden, noch zu einem größeren Teil amorph und haben deshalb eine geringere Härte.

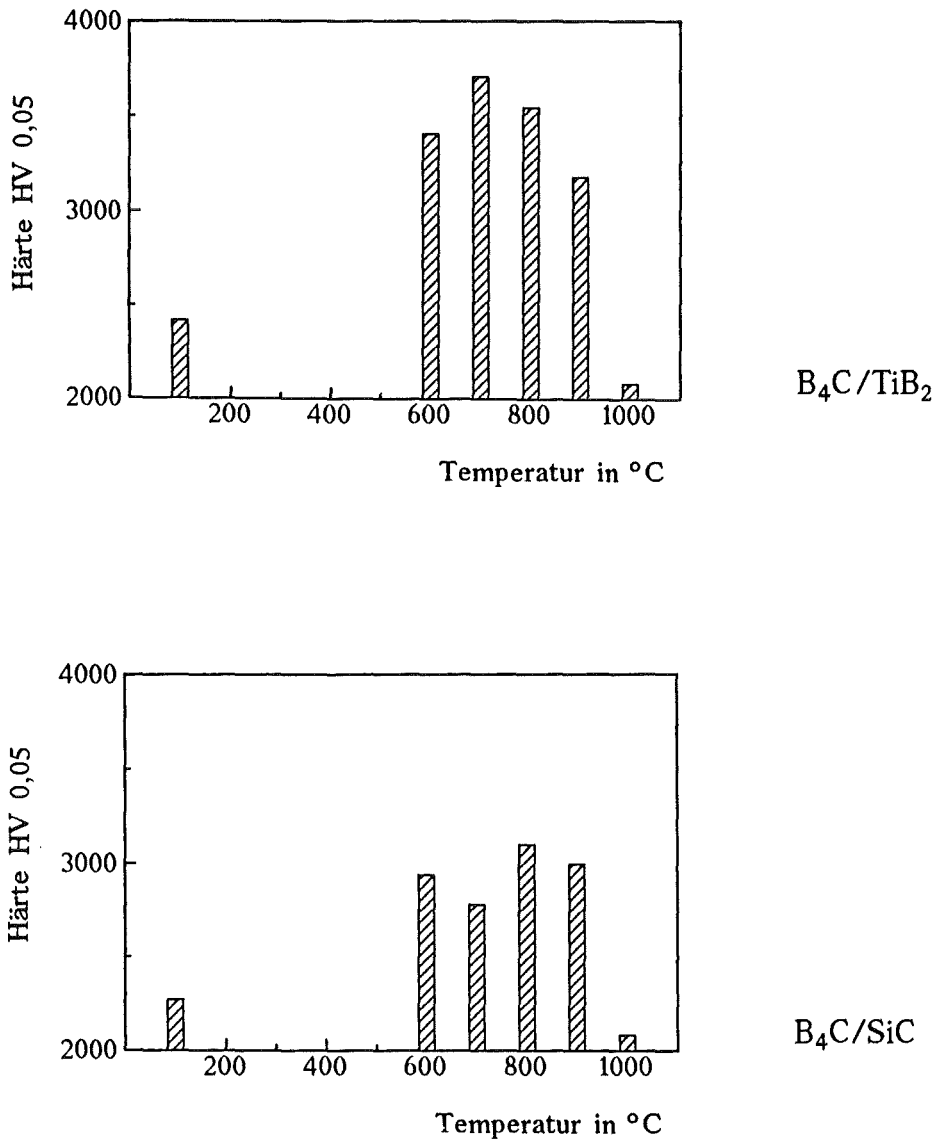


Abb. 91: Härte einlagig mehrphasiger Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Auch bei B<sub>4</sub>C/SiC-Schichten ist ein Härteanstieg bei 600 °C Substrattemperatur zu erkennen; eine Kristallisation der Schicht ist aber weder röntgenographisch noch elektronenmikroskopisch festzustellen. Es ist jedoch möglich, daß auch im amorphen Material Unterschiede hinsichtlich der Bindungen bestehen. So wäre es beispielsweise denkbar, daß sich die SiC-Tetraeder, aus denen nach

Kaloyeros [106] amorphe SiC-Schichten bestehen, in B<sub>4</sub>C/SiC-Schichten bei höherer Substrattemperatur in größerem Maße bilden können, da auf unbeheizte Substrate ein Gemisch aus Bor, Kohlenstoff und Silizium abgeschieden wird, das sich erst bei höheren Temperaturen entmischen kann. Aus dem gleichen Grund bilden sich möglicherweise auch starke B-C-Bindungen vermehrt bei höheren Temperaturen.

Der Härteabfall bei einer Substrattemperatur von 1000 °C ist bei den unterschiedlichen Materialien nicht gleich stark ausgeprägt, dürfte aber durchgehend mit der Bor-Diffusion aus der Schicht ins Substrat zusammenhängen, die zur Bildung einer weichen CoWB-Phase führt [131]. Besonders stark ist der Härteabfall bei B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C/SiC-Schichten, da hier große Mengen von Bor in den Schichten enthalten sind, die zudem in Form einer amorphen Phase vorliegen. Dies dürfte die Bor-Diffusion wesentlich erleichtern, so daß breitere Diffusionszonen entstehen.

Im gesamten Temperaturbereich weisen B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten die höchste Härte auf. Ursache dafür ist der - abgesehen von TiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten - höchste Kristallisationsgrad, aber auch der große Anteil an B-B-Bindungen, der nach Knotek [184] auch in Ti-B-N-Schichten die Härte bestimmt.

### *Haftfestigkeit*

Die Haftung der Schichten auf den Substraten hängt von der Substrattemperatur, aber auch vom Schichtmaterial ab. Auf unbeheizte Substrate abgeschiedene Schichten haften extrem schlecht, da ein Sputterätzen vor der Beschichtung bei Substraten, die in die Heizung eingebaut sind, nicht möglich ist. Mit steigender Substrattemperatur nimmt auch die Durchmischung der Atome an der Grenzfläche Substrat-Schicht zu und verbessert so die Haftung. Daher ist bei sämtlichen Schichten ab 600 °C Schichtversagen zu beobachten.

Obwohl ab 900 °C bei allen Schichtmaterialien Bor aus der Schicht ins Substrat diffundiert, ist nur bei B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten Grenzflächenversagen zu beobachten. Nach Lahres [131] ist die am Übergang Substrat-Schicht entstehende Co-W-B-Phase weich und möglicherweise sogar zäh, so daß sie nicht zwangsläufig zu einer verminderten Haftung führen muß. Die B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten weisen jedoch im mittleren Temperaturbereich besonders hohe kritische Lasten auf, die eine ähnlich hohe Schichtfestigkeit wie bei TiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten vermuten lassen.

Die Bildung einer weichen Co-W-B-Grenzflächenphase, die wegen des hohen Bor-Gehalts in diesen Schichten besonders ausgeprägt sein dürfte, kann daher zu einer deutlichen Verringerung der Grenzflächenfestigkeit und damit zu adhäsivem Versagen führen.

Substrat- temperatur in °C	kritische Last $L_c$ in N			
	TiC/TiB <sub>2</sub>	SiC/TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C/TiB <sub>2</sub>	B <sub>4</sub> C/SiC
100	29	18	27	15
600	66	20	57	10
700	70	42	66	22
800	64	32	84	17
900	38	28	24	15
1000	70	20	12	6

Tab. 22: Kritische Lasten  $L_c$  einlagig mehrphasiger Schichten beim Scratch-Test

Im mittleren Temperaturbereich ist bei allen Materialpaarungen die Schichtfestigkeit der entscheidende Faktor für das Versagen. Ab einer Substrattemperatur von 900 °C nehmen auch bei SiC/TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C/SiC-Schichten die kritischen Lasten deutlich ab. Da jedoch im Gegensatz zu B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten kein Grenzflächenversagen auftritt, wirkt sich die Diffusion von Bor aus der Schicht ins Substrat vor allem negativ auf die Schichtfestigkeit aus.

### *Zähigkeit*

Eine Aussage über die Zähigkeit heißgesputterter Schichten läßt sich mit dem Palmqvist-Verfahren nicht gewinnen, da ein großer Teil der Schichten abplatzt, wenn Vickerseindrücke mit höheren Lasten eingebracht werden, während bei niedrigen Lasten keine Risse an den Ecken des Eindruckes entstehen. Bei den verbleibenden Proben ist eine Messung des Reißwiderstands nicht mit einheitlichen Prüflasten möglich, so daß eine sinnvolle Auswertung der stark streuenden Meßwerte nicht möglich ist.

Die kritischen Lasten bei Hertzscher Pressung zeigen bei steigenden Substrattemperaturen wenig Änderungen ( siehe Abb. 92 und 93 ). Während  $\text{TiB}_2/\text{SiC}$ -Schichten nahezu konstante Werte über den gesamten Temperaturbereich aufweisen, nimmt bei  $\text{TiC}/\text{TiB}_2$ -Schichten die kritische Last  $L_H$  mit der Temperatur geringfügig ab. In  $\text{TiB}_2/\text{B}_4\text{C}$ - und  $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ -Schichten ist ein Abfall der kritischen Last erst bei 900-1000 °C zu beobachten, was auf die Bor-Diffusion aus der Schicht ins Substrat zurückzuführen sein dürfte.

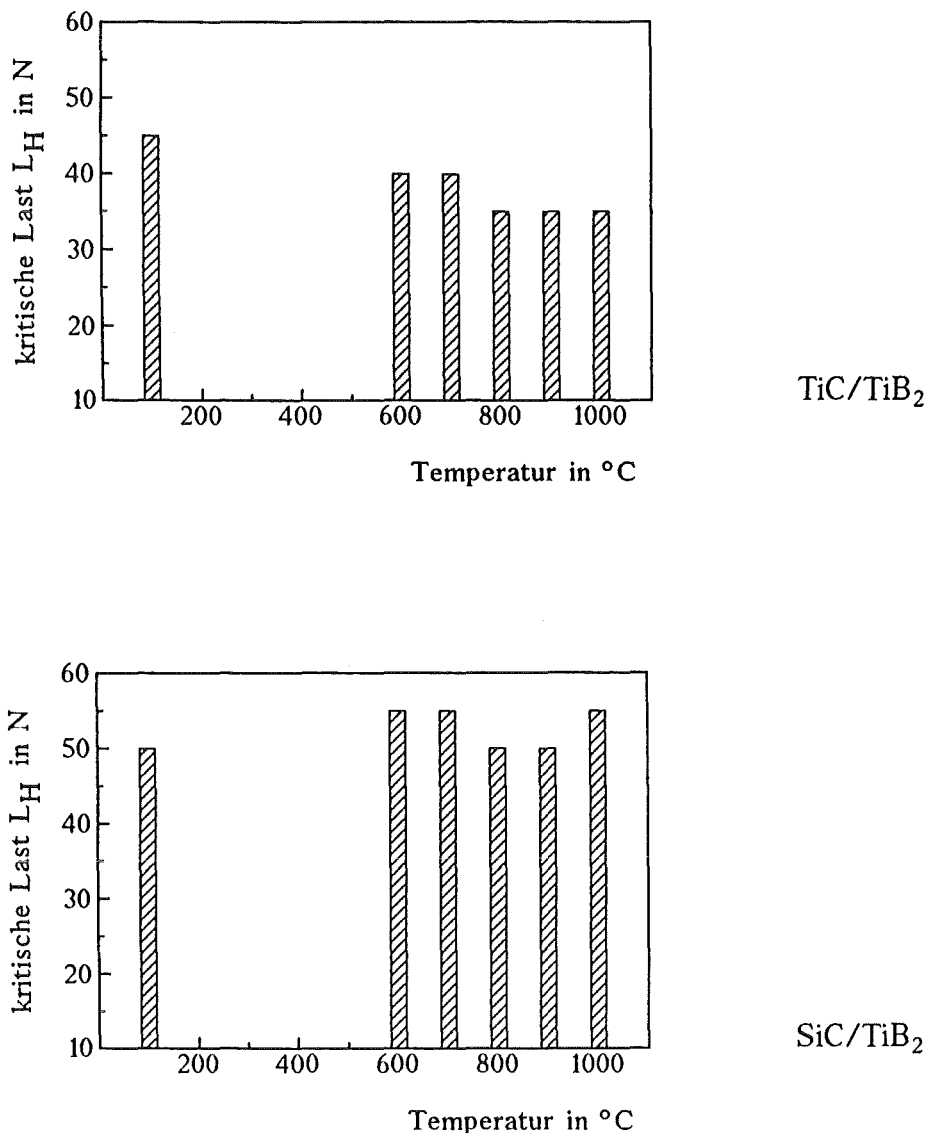
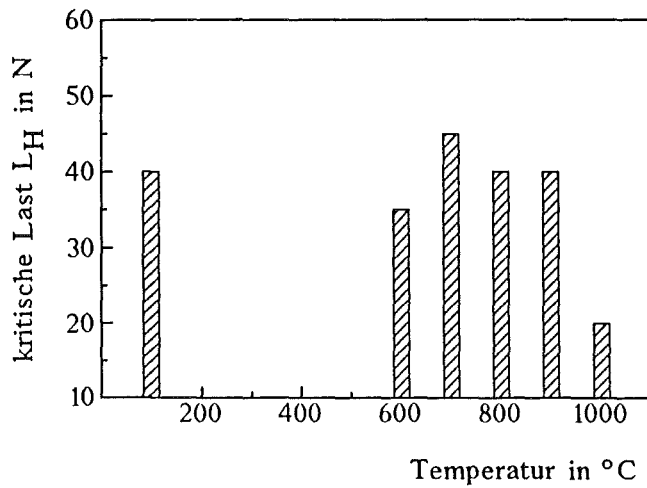
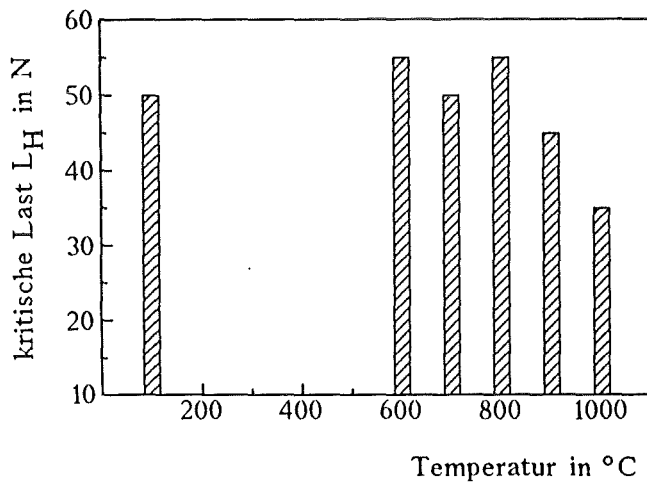


Abb. 92: Kritische Lasten  $L_H$  einlagig mehrphasiger Schichten bei Hertzscher Pressung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur





$B_4C/TiB_2$



$B_4C/SiC$

Abb. 93: Kritische Lasten  $L_H$  einlagig mehrphasiger Schichten bei Hertzscher Pressung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Die geringen Änderungen der Schichtzähigkeit bei Variation der Substrattemperatur dürften mit der Schichtstruktur zusammenhängen. Wie bei einlagigen Schichten, bei denen die größten kritischen Lasten dann auftreten, wenn die Schichten feinkörnig sind und keine Textur bzw. langgezogene Kristallite aufweisen, wirken sich auch hier die geringe Größe und die feine Verteilung der einzelnen Kristallite günstig auf die Schichtzähigkeit aus.

## 5. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß innerer Grenzflächen ( vor allem der Phasengrenzen ) auf Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger Hartstoffschichten untersucht. Mehrphasige Hartstoffschichten wurden aus den koexistierenden Kombinationen von TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C und SiC ( d.h. TiC-TiB<sub>2</sub>, SiC-TiC, SiC-TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> und B<sub>4</sub>C-SiC ) auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt:

1. Abscheiden mehrlagiger Schichten
2. Abscheiden einlagig mehrphasiger Schichten unter Verwendung eines gemischten Targets aus den gewünschten Materialien

Die Anzahl der Phasengrenzen wurde bei mehrlagigen Schichten durch Variation der Anzahl von Einzellagen, bei einlagig mehrphasigen Schichten dagegen durch Veränderung der Substrattemperatur eingestellt.

Um den Einfluß der Phasengrenzen in einlagig mehrphasigen, vor allem aber in mehrlagigen Schichten zu verstehen, sind zunächst detaillierte Kenntnisse über den Aufbau und die Eigenschaften einlagiger Schichten erforderlich.

Einlagige TiC- und TiB<sub>2</sub>-Schichten werden im untersuchten Druckbereich ( 0,2-4 Pa ) kristallin abgeschieden, jedoch zeigen sich druckabhängige Unterschiede hinsichtlich Textur und Kristallitgröße.

TiC-Schichten weisen nach Literaturangaben [54,55] bei 1 Pa eine (111)-Textur auf, was hier nicht bestätigt werden konnte. Obwohl die (111)-Textur in den untersuchten TiC-Schichten mit steigendem Argondruck zunimmt, überwiegt auch bei 1 Pa die (200)-Textur. Wie TEM-Untersuchungen zeigten, ist die (200)-Textur in den TiC-Schichten nicht konstant über die gesamte Schichtdicke, sondern ändert sich mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche Substrat-Schicht. Bei 0,2 Pa Argondruck bildet sich die sehr ausgeprägte (200)-Textur ausgehend von statistisch orientierten Kristalliten innerhalb der ersten 100 nm der Schicht.

TiB<sub>2</sub>-Schichten, die bei 0,2 bzw. 1 Pa abgeschieden wurden, weisen eine starke (001)-Textur auf, während bei höherem Argondruck nur eine sehr schwache Vorzugsorientierung der Kristallite festzustellen ist. Die (001)-Textur bildet sich ebenfalls ausgehend von statistisch orientierten Kristalliten innerhalb der ersten 50-100 nm der Schicht.

B<sub>4</sub>C- und SiC-Schichten sind unabhängig von den Herstellungsparametern röntgen- und elektronenamorph.

Für die mechanischen Eigenschaften einlagiger Schichten ist neben der Textur vor allem auch der Eigenspannungszustand von Bedeutung. In den Schichten liegen Druckeigenspannungen vor, die mit abnehmendem Argondruck ansteigen, wobei besonders in  $B_4C$ -Schichten extrem hohe Werte ( fast  $4000 \text{ N/mm}^2$  ) erreicht werden.

Die Härte kristalliner Schichten (  $TiC$ ,  $TiB_2$  ) hängt überwiegend von der Textur ab; daher haben beispielsweise  $TiB_2$ -Schichten, die bei 0,2 und 1 Pa Argondruck abgeschieden wurden, trotz unterschiedlicher Eigenspannungen die gleiche Härte. Im Gegensatz dazu wird die Härte amorpher Schichten (  $B_4C$ ,  $SiC$  ), bei denen der Textureinfluß entfällt, vor allem von der Höhe der Druckeigenspannungen bestimmt.

Auch die Rißwiderstandswerte und die kritischen Lasten bei Hertzscher Pressung werden in hohem Maße von den Druckeigenspannungen beeinflusst: Mit abnehmendem Argondruck ( d.h. zunehmenden Druckeigenspannungen ) steigen die gemessenen Werte an. Eine Ausnahme bilden die  $TiB_2$ -Schichten, deren Zähigkeit mit zunehmendem Argondruck ansteigt, da offensichtlich ein feinkörniges, untexturiertes Gefüge günstiger ist als die bei niedrigem Argondruck auftretende starke Textur.

Die Haftung der Schichten auf dem Substrat hängt ebenfalls vom Argondruck ab: sie wird mit abnehmendem Argondruck wegen der daraus resultierenden höheren Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen besser. Zusätzlich sind materialabhängige Unterschiede festzustellen, die möglicherweise mit Unterschieden im Bindungszustand gegenüber dem Substrat zusammenhängen könnten: Während  $TiC$ - und  $TiB_2$ -Schichten ( vorwiegend metallischer Bindungscharakter ) gut auf dem  $WC-Co$ -Substrat haften, ist dies bei den kovalenten  $SiC$ -Schichten nicht der Fall.  $B_4C$ -Schichten zeigen jedoch trotz ihres kovalenten Bindungscharakters eine vergleichsweise gute Haftung auf dem Substrat, die aber bei niedrigem Argondruck durch die sehr hohen Druckeigenspannungen beeinträchtigt wird. Betrachtet man zusätzlich die hohe Härte von etwa 5000 HV, die diese Schichten erreichen, erscheint eine Verwendung von  $B_4C$ -Schichten als Werkzeugbeschichtung, wie sie von Eichen und Flasck [87,88] vorgeschlagen wird, durchaus sinnvoll. Es ist jedoch fraglich, ob die Zähigkeit dieser Schichten so hoch ist, wie die gemessenen kritischen Lasten bei Hertzscher Pressung vermuten lassen, oder ob die Meßwerte nur aufgrund der Druckeigenspannungen so hoch liegen.

In mehrlagigen Schichten spielt neben dem Aufbau der einzelnen Lagen auch die Beschaffenheit der Phasengrenzen zwischen den Lagen eine wesentliche

Rolle.

Der Aufbau der einzelnen Lagen in SiC-TiC-, SiC-TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten entspricht im wesentlichen dem einlagiger Schichten gleicher Dicke, d.h. dicke TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen ( 0,5 µm ) weisen eine je nach Argondruck unterschiedlich stark ausgeprägte Textur auf, während dünne Lagen ( 5 nm ) nicht texturiert sind. B<sub>4</sub>C- und SiC-Lagen werden ebenso wie die entsprechenden einlagigen Schichten amorph abgeschieden und beeinflussen das Aufwachsen der folgenden Lage nur unwesentlich.

Dies ist nicht unbedingt zu erwarten, da bei einigen Materialpaarungen an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen relativ breite Durchmischungszonen auftreten. Ist die untere Lage kristallin, sind die Durchmischungsbreiten sehr gering ( max. 3 Atomlagen ), ist sie dagegen amorph, sind starke Durchmischungen dieser Lage mit Titan, Bor oder Silizium ( obere Lage TiC bzw. TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C oder SiC ) festzustellen. Einzige Ausnahme sind SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten, in denen praktisch keine Durchmischung zwischen den einzelnen Lagen auftritt, obwohl auch hier die SiC-Lagen amorph sind. Da die Materialpaarung also ebenfalls einen Einfluß hat, ist anzunehmen, daß die Durchmischung an der Grenzfläche auf Diffusion der auftreffenden Atome in die amorphe Lage zurückzuführen ist und nicht auf ein Hineinschießen von Atomen in die jeweils vorhergehende Lage. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die gemessenen Durchmischungsbreiten nicht mit abnehmendem Argondruck zunehmen, wie es bei einem rein kinetischen Effekt aufgrund der höheren Teilchenenergie zu erwarten wäre.

Die mechanischen Eigenschaften mehrlagiger SiC-TiC-, SiC-TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten werden durch Textur und Eigenspannungen innerhalb der einzelnen Lagen sowie die Festigkeit der Grenzfläche Substrat-Schicht und der Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen beeinflusst. Die Härte dieser Schichten ergibt sich im wesentlichen aus der Textur der kristallinen und dem Eigenspannungszustand der amorphen Lagen. Letzteres kann zwar nicht direkt gemessen werden, jedoch scheinen die Eigenspannungen in einlagigen Schichten eine gute Näherung zu sein, da sich der Aufbau einlagiger SiC- und B<sub>4</sub>C-Schichten im Gegensatz zu kristallinen Schichten mit der Schichtdicke nicht ändert.

Beim Scratch-Test zeigen sämtliche Schichten mit steigender Lagenzahl und abnehmendem Argondruck eine geringere Tendenz zum Versagen aufgrund mangelnder Haftung an den Grenzflächen zwischen Substrat und Schicht, aber auch zwischen den einzelnen Lagen. Während jedoch bei 0,2 Pa Argondruck in B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten ( erste Lage TiB<sub>2</sub> bzw. B<sub>4</sub>C ) ausschließ-

lich Schichtversagen auftritt, sind an SiC-TiC- und SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ( erste Lage TiC bzw. TiB<sub>2</sub> ) auch bei niedrigem Argondruck starke Abplatzungen entlang der Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen zu erkennen. Dies war aufgrund der schlechten Haftung einlagiger SiC-Schichten zu erwarten.

Die Unterschiede zwischen SiC-TiB<sub>2</sub>- und SiC-TiC-Schichten einerseits und B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten andererseits zeigen deutlich den Einfluß der Durchmischungszonen an den Grenzflächen. In B<sub>4</sub>C-SiC-Schichten sind die SiC-Lagen auf beiden Seiten durch relativ breite Durchmischungszonen mit den B<sub>4</sub>C-Lagen verbunden. Dagegen weisen die SiC-Lagen in SiC-TiC-Schichten einseitig keine nennenswerte Durchmischung auf, die SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten sogar auf beiden Seiten. Dadurch kommt die geringe Grenzflächenfestigkeit, die auch in einlagigen SiC-Schichten zwischen Substrat und Schicht beobachtet wurde, voll zum Tragen. Aufgrund der z.T. extrem schlechten Haftung zwischen den einzelnen Lagen ist eine Beurteilung der Schichtzähigkeit mit dem Palmqvist-Verfahren kaum möglich. Die Zähigkeit bei Hertzscher Pressung ist - von Ausnahmen abgesehen - bei einem Argondruck von 0,2 Pa und einer Lagenzahl von 1000 maximal. Das zeigt einerseits, daß auch bei Hertzscher Pressung ein Einfluß der Eigenspannungen auf die gemessenen Werte vorhanden ist, andererseits aber ist eine Übereinstimmung mit den Untersuchungen zum Schichtversagen beim Scratch-Test festzustellen, nach denen die Tendenz zum Versagen an den Grenzflächen zwischen den Einzellagen ebenfalls mit abnehmendem Argondruck und steigender Lagenzahl geringer wird.

Die Abhängigkeit der Versagensart von der Lagenzahl läßt vermuten, daß die periodische Änderung der Eigenspannungen innerhalb der Schicht einen Einfluß auf die Schichtzähigkeit hat, wie bereits von Holleck *et al.* [6] im Zusammenhang mit mehrlagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten angenommen wurde. Eine Änderung der Einzellagendicke verändert den Verlauf der Eigenspannungen über der Gesamtschichtdicke und könnte so auch die Art des Schichtversagens beeinflussen. Um diese Vermutung zu bestätigen, wären weiterführende Untersuchungen zum Eigenspannungszustand in mehrlagigen Schichten sinnvoll, wobei vor allem ein Verfahren gefunden werden müßte, das es erlaubt, auch bei einer Lagendicke von nur 5 nm die Eigenspannungen innerhalb der einzelnen Lagen zu ermitteln.

Im Gegensatz zu den B<sub>4</sub>C- und SiC-haltigen mehrlagigen Schichten kann in TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten der Aufbau der einzelnen Lagen von der Textur der jeweils vorhergehenden Lage beeinflusst werden. Ob dieser Effekt auftritt, hängt vom Grad der (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen ab.

Ist die (001)-Textur im  $\text{TiB}_2$  nur schwach, wachsen die TiC-Lagen auf den  $\text{TiB}_2$ -Lagen in ähnlicher Weise wie einlagige Schichten auf dem Substrat auf, d.h. es bildet sich mit zunehmender Schichtdicke eine (200)-Textur aus.

Weisen die  $\text{TiB}_2$ -Lagen jedoch eine ausreichend starke (001)-Textur auf, können die (111)-Ebenen der TiC-Kristallite direkt auf den kohärenten (001)-Ebenen der  $\text{TiB}_2$ -Kristallite aufwachsen. Da aber die (001)-Textur des  $\text{TiB}_2$  erst in einem gewissen Abstand zum Substrat voll ausgebildet ist, ist folglich eine Mindestdicke der  $\text{TiB}_2$ -Lagen erforderlich. Diese Mindestlagendicke hängt von Parametern wie Argondruck, spezifische Leistung und angelegte Biasspannung ab. Bei einem Argondruck von 0,2 Pa und einer spezifischen Leistung von  $11 \text{ W/cm}^2$  liegt die erforderliche Dicke der  $\text{TiB}_2$ -Lagen zwischen 100 und 200 nm, bei 0,2 Pa und  $5,6 \text{ W/cm}^2$  dagegen bei 20 nm. Zusätzlicher Ionenbeschuß ( im vorliegenden Fall 40 V Biasspannung ) begünstigt die Textur in den  $\text{TiB}_2$ -Lagen und verringert entsprechend die erforderliche Mindestlagendicke auf etwa 10 nm.

Auf stark texturierten  $\text{TiB}_2$ -Lagen wächst TiC mit (111)-Textur auf, jedoch bilden sich mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche  $\text{TiB}_2$ -TiC vermehrt Kristallite mit (200)-Orientierung. Ist die Dicke der TiC-Lagen ausreichend gering ( 50 nm bei 0,2 Pa ohne Bias bzw. 200 nm mit 40 V Bias ), erfolgt dagegen keine Texturänderung und die  $\text{TiB}_2$ -Lagen können auf den (111)-orientierten TiC-Kristalliten direkt mit (001)-Textur aufwachsen. Die Veränderungen im Schichtaufbau bei Variation der Einzellagendicke sind schematisch in Abb. 94 dargestellt.

Wie frühere Untersuchungen [6,55] zeigten, sind abhängig von den Herstellungsparametern ( vor allem Biasspannung ) und der Zahl der Einzellagen deutliche Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften, vor allem in der Zähigkeit, feststellen. Die Unterschiede hinsichtlich der optimalen Lagenzahl lassen sich anhand des Schichtaufbaus ( Textur und Phasengrenzen ) erklären:

In Schichten, die mit 40 V Bias abgeschieden wurden, wird die höchste Zähigkeit dann erreicht, wenn der Schichtaufbau der Darstellung in Abb. 94 b entspricht, d.h. die TiC-Lagen mit (111)-Textur auf dem (001)-texturierten  $\text{TiB}_2$  aufwachsen und umgekehrt, und gleichzeitig die Dicke der  $\text{TiB}_2$ -Lagen so gering wie möglich ist, d.h. 10 nm. In diesem Fall weisen die TiC-Lagen über ihre gesamte Dicke eine (111)-Textur auf, die nach Literaturangaben [57] besonders günstig ist; außerdem bilden sich kohärente Phasengrenzen zwischen TiC und  $\text{TiB}_2$ . Offensichtlich ist also einerseits eine günstige Textur innerhalb der einzelnen Lagen, andererseits eine geringe Lagendicke, d.h. eine hohe Zahl von Phasengrenzen von Vorteil.

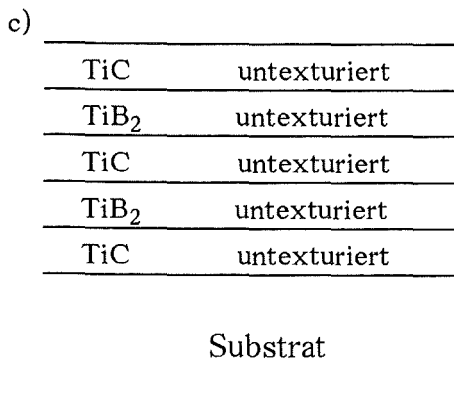
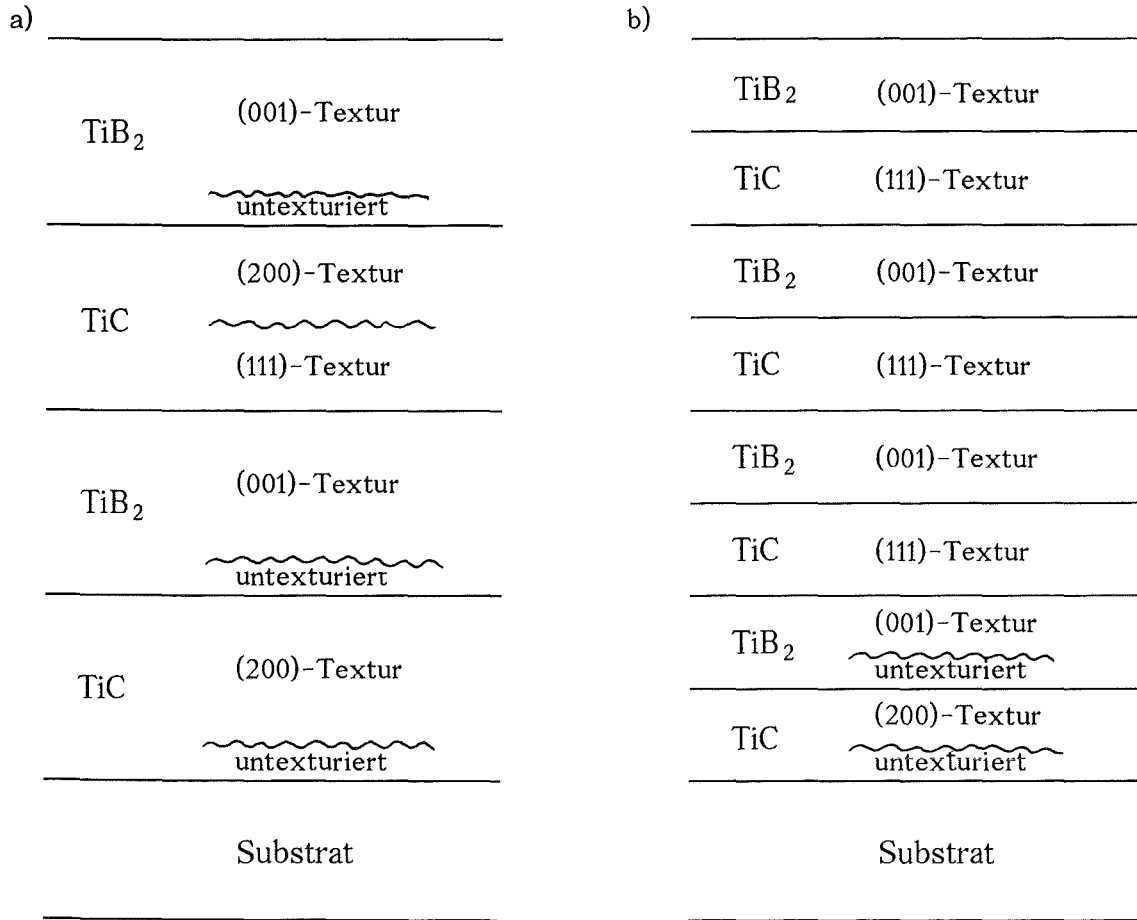


Abb. 94:

Aufbau mehrlagiger TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten bei unterschiedlicher Dicke der Einzellagen

a) Lagendicke:

- 500 nm ( 11 W/cm<sup>2</sup>, 0 V Bias )
- > 20 nm ( 5,6 W/cm<sup>2</sup>, 0 V Bias )
- > 50 nm ( 5,6 W/cm<sup>2</sup>, 40 V Bias )

b) Lagendicke:

- 20 nm ( 5,6 W/cm<sup>2</sup>, 0 V Bias )
- 10-50 nm ( 5,6 W/cm<sup>2</sup>, 40 V Bias )

c) Lagendicke:

- < 50 nm ( 11 W/cm<sup>2</sup>, 0 V Bias )
- < 20 nm ( 5,6 W/cm<sup>2</sup>, 0 V Bias )
- < 10 nm ( 5,6 W/cm<sup>2</sup>, 40 V Bias )

Werden die TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ohne angelegte Biasspannung abgeschieden, wird die höchste Zähigkeit dagegen bei einer Lagendicke von 50 nm ( 100 Einzellagen ) erreicht. In diesem Fall entspricht der Aufbau der Schichten Abb. 94 a. Dieser Unterschied im optimalen Schichtaufbau könnte mehrere Ursachen haben:

Die Lagendicke von Schichten, die einen Aufbau wie in Abb. 94 b aufweisen und ohne Biasspannung abgeschieden wurden, muß wesentlich größer sein ( 20 nm ) als die entsprechender Schichten, die mit 40 V Bias abgeschieden wurden ( 10 nm ), da bei letzteren die Bildung einer Textur durch den Ionenbeschuß gefördert wird. Diese größere Lagendicke könnte in Verbindung mit der starken (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen negative Auswirkungen auf die Zähigkeit der Schichten haben. Bei einer Lagendicke von 50 nm ( Schichtaufbau wie in Abb. 94 a ) ist dagegen insgesamt gesehen die (001)-Textur in den TiB<sub>2</sub>-Lagen schwächer; außerdem erfolgt innerhalb der TiC-Lagen ein Übergang von der (111)- zur (200)-Textur, der möglicherweise ähnliche Auswirkungen haben könnte wie die TiC-TiB<sub>2</sub>-Phasengrenzen. Für die Zähigkeit der Schichten dürften also Textur, Phasengrenzen und Texturänderungen innerhalb einer Lage gleichermaßen von Bedeutung sein.

Im Gegensatz zu Schulz [55] wurden an den Grenzflächen zwischen TiC- und TiB<sub>2</sub>-Lagen mit AES nur sehr geringe Durchmischungsbreiten festgestellt. Dies dürfte im wesentlichen auf die geringere Substratrauhigkeit und Gesamtschichtdicke der untersuchten Proben und damit auf die geringere zusätzliche Aufrauhung der Probenoberfläche zurückzuführen sein. Auch Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie ergaben keinerlei Hinweise auf eine Durchmischungsphase zwischen den einzelnen Lagen. Im Vergleich zu TiC sind die TiB<sub>2</sub>-Lagen direkt an der Grenzfläche extrem feinkristallin; ein amorphes Aufwachsen des TiB<sub>2</sub>, das von Schulz [55] aufgrund von röntgenographischen Untersuchungen vermutet wurde, kann jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da auf den (200)-Ebenen des TiC größtenteils die dazu kohärenten (101)-Ebenen des TiB<sub>2</sub> aufwachsen. Durch die (200)-Textur der vorhergehenden TiC-Lage wird aber nur die Orientierung derjenigen TiB<sub>2</sub>-Kristallite beeinflusst, die direkt auf TiC-Kristalliten aufwachsen. Eine (101)-Textur des TiB<sub>2</sub> in einem größeren Bereich nahe der Grenzfläche ( ähnlich wie die (111)-Textur in TiC ) konnte nicht festgestellt werden.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welchen Einfluß die Phasengrenzen selbst auf die Zähigkeit von TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten haben. Die Bildung kohärenter Grenzflächen zwischen TiC- und TiB<sub>2</sub>-Kristalliten und die damit verbundene hohe Grenzflächenfestigkeit ist sicher günstig, jedoch spielt auch



die Textur innerhalb der einzelnen Lagen eine wesentliche Rolle. Wie in den übrigen mehrlagigen Schichten könnte zudem eine periodische Änderung der Eigenspannungen innerhalb der Schicht die Eigenschaften beeinflussen. Da die Anzahl der Phasenübergänge bei konstanter Gesamtschichtdicke auch die Dicke der einzelnen Lagen und damit ihre Textur sowie den Verlauf der Eigenspannungen bestimmt, kann nicht eindeutig geklärt werden, welcher der für die Schichtzähigkeit entscheidende Faktor ist.

Einlagig mehrphasige Schichten ( Targetzusammensetzung jeweils 50:50 Vol% ) werden auf unbeheizte Substrate amorph (  $B_4C/SiC$  ) bzw. mit Kristallitgrößen von wenigen Nanometern (  $TiC/TiB_2$ ,  $SiC/TiB_2$ ,  $B_4C/TiB_2$  ) abgeschieden. Während  $B_4C/SiC$ -Schichten auch auf beheizten Substraten im untersuchten Temperaturbereich amorph bleiben, steigt die Kristallitgröße in den übrigen Schichten mit zunehmender Substrattemperatur an.

Werden  $TiC/TiB_2$ -Schichten bei niedrigen Substrattemperaturen abgeschieden, bildet sich eine hexagonale Phase, deren Gitterparameter  $c$  etwas über dem des  $TiB_2$  liegt. Dies steht in Übereinstimmung mit Berechnungen, nach denen die hexagonale Struktur im System  $TiC-TiB_2$  stabiler ist als die kubische, was mit den unterschiedlichen Löslichkeiten von  $TiC$  in  $TiB_2$  bzw.  $TiB_2$  in  $TiC$  zusammenhängt [193]. Entsprechend bilden sich  $TiC$ -Kristallite erst bei Substrattemperaturen von mindestens 600 °C. Auch in  $SiC/TiB_2$ - und  $B_4C/TiB_2$ -Schichten bildet sich offensichtlich eine hexagonale Mischphase, die vom  $TiB_2$  abgeleitet werden kann. Es könnte sich dabei ähnlich wie in  $TiC/TiB_2$ -Schichten um eine  $Ti-B-C$ -Phase handeln, die sich in einer amorphen Matrix befindet.

Die Härte einlagig mehrphasiger Schichten, die auf unbeheizte Substrate abgeschieden wurden, liegt wegen des geringen Kristallisationsgrades relativ niedrig, steigt aber bei einer Erhöhung der Substrattemperatur auf 600 °C sprunghaft an. Dies gilt auch für  $B_4C/SiC$ -Schichten, obwohl dort keine Kristallisation nachzuweisen ist. Aus diesem Grund ist zu vermuten, daß die beobachtete Härtesteigerung nicht nur mit der zunehmenden Kristallitgröße zusammenhängt, sondern auch mit der Bildung starker, gerichteter Bindungen in amorphen Bereichen der Schicht.

Da die in die Heizung eingebauten Substrate vor der Beschichtung nicht durch Sputterätzen gereinigt werden konnten, ist die Schichthaftung vor allem auf unbeheizten Substraten sehr schlecht, nimmt jedoch mit steigender Substrattemperatur durch Diffusion an der Grenzfläche Substrat/Schicht stark zu.

Wegen der geringen Unterschiede in den Kristallitgrößen und des ähnlichen

Aufbaus sind im mittleren Temperaturbereich nur geringe Unterschiede in der Zähigkeit der einzelnen Schichten festzustellen. Erst ab 900 °C nimmt in besonders borreichen Schichten (  $B_4C/TiB_2$ ,  $B_4C/SiC$  ) die Zähigkeit stark ab; möglicherweise aufgrund der Diffusion von Bor in das Substrat.

Wie die dargestellten Ergebnisse zeigen, ist für die Eigenschaften mehrlagiger Schichten vor allem die Entwicklung der Textur in den einzelnen Lagen sowie der Aufbau der Grenzflächen zwischen den Einzellagen und am Übergang Substrat-Schicht von großer Bedeutung, während in einlagig mehrphasigen Schichten vor allem die Kristallitgröße und der Anteil der kristallinen Phasen am gesamten Schichtvolumen eine Rolle spielt.

Die geeignete Methode für derartige Untersuchungen ist die Transmissions-elektronenmikroskopie an Querschnitten beschichteter Proben, bei mehrlagigen Schichten zusätzlich die Aufnahme von AES-Tiefenprofilen. Röntgenographische Untersuchungen ermöglichen zwar globale Aussagen über die Textur solcher Schichten, jedoch können mit dem verwendeten Gerät nur Texturen ermittelt werden, bei denen die betreffenden Netzebenen parallel zur Schichtoberfläche liegen. Zudem sind Unterschiede zwischen verschiedenen Schichtbereichen hinsichtlich der Textur nicht feststellbar. Auch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Bruchflächen, die in einer Reihe von Arbeiten zur Abschätzung von Korngröße und Kristallisationsgrad herangezogen wurden, erweisen sich als wenig brauchbar, wenn man beispielsweise die Bruchstrukturen amorpher  $B_4C$ - und  $SiC$ -Schichten ( vgl. Kap. 4.1.2. ) betrachtet. Eine genaue Bestimmung der Kristallitgrößen scheint bei stark texturierten Schichten ohnehin nur mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie möglich zu sein. Da nämlich in diesen Schichten viele Kristallite mit gleicher Orientierung nebeneinander vorliegen, sind in Dunkelfeldbildern oft nur große helle Bereiche zu erkennen, aus denen die tatsächliche Kristallitgröße kaum abzulesen ist.

Bei der Ermittlung der mechanischen Eigenschaften erscheinen vor allem die Methoden der Zähigkeitsmessung problematisch. Für die Bestimmung des Reißwiderstands nach dem Palmqvist-Verfahren ist besonders die Haftung der Schicht von entscheidender Bedeutung, da die Bildung lateraler Risse bei einer geringen Grenzflächenfestigkeit zu großflächigen Abplatzungen der Schicht führen kann. Die Eigenspannungen in den Schichten spielen bei beiden Verfahren eine wesentliche Rolle. Aus diesem Grund ist eine Interpretation der Meßergebnisse nur unter Berücksichtigung sämtlicher Einflußfaktoren möglich, wobei jedoch beispielsweise die Ermittlung des Eigenspannungszustandes in den einzelnen Lagen einer mehrlagigen Schicht nicht möglich war.

Ein Vergleich mehrphasiger Hartstoffschichten mit den entsprechenden kompakten Werkstoffen ergibt trotz deutlicher Unterschiede auch einige Übereinstimmungen. So ist an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen mehrlagiger SiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten im Gegensatz zu SiC-TiC-Schichten praktisch keine Durchmischung festzustellen. Ähnlich verhalten sich auch kompakte SiC/TiB<sub>2</sub>- bzw. SiC/TiC-Proben: Bei Diffusionsuntersuchungen konnten nach Literaturangaben SiC und TiC gut miteinander verbunden werden, SiC und TiB<sub>2</sub> dagegen nicht [32]. Auch die hohe Härte von B<sub>4</sub>C-haltigen Schichten steht in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Kompaktmaterialien, was überraschend ist, da das Borcarbid in diesem Fall nicht kristallin ist.

Einer direkten Übertragung der Eigenschaften von kompakten Materialien auf entsprechende Schichten sind jedoch aus mehreren Gründen Grenzen gesetzt: Der Hauptunterschied liegt darin, daß B<sub>4</sub>C und SiC in Mehrlagenschichten amorph abgeschieden werden und auch in einlagig mehrphasigen Schichten die einzelnen Materialien nicht kristallin vorliegen. Dagegen stellte Lahres [131] fest, daß sich zweiphasig kristalline TiC/TiB<sub>2</sub>-Schichten ähnlich wie die entsprechenden kompakten Hartstoffe verhalten.

Der Aufbau der Phasengrenzen in kompakten Hartstoffen dürfte sich ebenfalls deutlich von dem in mehrlagigen Schichten unterscheiden: Während bei kompakten Werkstoffen aufgrund des Herstellungsprozesses eher große Diffusionsbereiche an den Phasengrenzen auftreten, sind die Durchmischungszonen in gesputterten Schichten vergleichsweise klein. Besonders bei schlecht haftenden Schichten wie SiC sind jedoch größere Durchmischungszonen wünschenswert, um die Festigkeit der Grenzflächen zu steigern. Nur in TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten bilden sich offensichtlich ähnlich günstige Phasengrenzen wie in entsprechenden Kompaktmaterialien. Eine Übertragung von Kenntnissen über Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger kompakter Hartstoffe dürfte daher vorwiegend auf diejenigen Schichten beschränkt sein, die kristallin abgeschieden werden können.

Eine Weiterführung der vorliegenden Arbeit ist vor allem in Hinblick auf einen technischen Einsatz der hergestellten Hartstoffschichten denkbar, der im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht wurde. Vielversprechend erscheinen neben ein- und mehrlagigen TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten, deren Eignung als Beschichtung für Hartmetallwerkzeuge bereits nachgewiesen wurde [55,131], auch einlagig mehrphasige sowie mehrlagige B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>-Schichten, sofern sie unter entsprechenden Bedingungen abgeschieden wurden. Dagegen dürften sich für mehrlagige SiC-TiB<sub>2</sub>- und SiC-TiC-Schichten aufgrund der schlechten Haftung der einzelnen

Lagen aufeinander, d.h. der geringen Grenzflächenfestigkeit, kaum eine Anwendungsmöglichkeit als Schneidstoff finden lassen.

Von Interesse wäre auch die Herstellung zweiphasig kristalliner SiC/TiB<sub>2</sub>-, B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>- und B<sub>4</sub>C/SiC-Schichten sowie mehrlagiger Schichten mit kristallinen B<sub>4</sub>C- und SiC-Lagen, obwohl die für eine Kristallisation erforderlichen hohen Temperaturen zu starken Einschränkungen bei der Substratauswahl führen dürften. Die auftretende Diffusion an den Grenzflächen könnte die Haftung der einzelnen Lagen aufeinander und damit die mechanischen Eigenschaften der gesamten Schicht verbessern.

Eine weitere Verbesserung der Eigenschaften mehrlagiger TiC-TiB<sub>2</sub>-Schichten ist möglicherweise durch eine gezielte Änderung der Lagendicke zu erreichen. Um ein Aufwachsen der TiC-Lagen mit (111)-Textur zu erreichen, muß die Dicke der ersten TiB<sub>2</sub>-Lage so gewählt werden, daß sich eine ausreichend starke Textur bildet, d.h. je nach Herstellungsparametern zwischen 10 und 50 nm. Die übrigen TiB<sub>2</sub>-Lagen könnten jedoch wesentlich dünner sein, da sie auf den (111)-texturierten TiC-Lagen mit (001)-Textur aufwachsen können. TiC-Lagen mit (111)-Textur weisen offensichtlich eine besonders hohe Zähigkeit auf, vor allem im Vergleich zu TiB<sub>2</sub>. Daher könnten die TiC-Lagen so dick gewählt werden, daß gerade keine Bildung (200)-texturierter Kristallite erfolgt, jedoch ein möglichst hoher Anteil am Gesamtvolumen der Schicht erreicht wird, also etwa 50-100 nm.

Detailliertere Kenntnisse über den Schichtaufbau könnten ebenfalls zu einer Verbesserung der Schichteigenschaften führen. Dazu sind Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie an den übrigen mehrlagigen Schichten ( außer TiC-TiB<sub>2</sub> ) aber auch an einlagig mehrphasigen Schichten sinnvoll, die im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren. Besonders bei letzteren wäre es vorteilhaft, den Aufbau, d.h. auch die Zusammensetzung und Verteilung der nichtkristallinen Schichtanteile, zu ermitteln, um ggf. durch Veränderung von Targetzusammensetzung oder Herstellungsbedingungen günstigere Schichteigenschaften zu erreichen. Da offensichtlich auch die Eigenspannungen einen starken Einfluß auf die Schichteigenschaften haben, sollte ein Meßverfahren gefunden werden, das die Bestimmung der Eigenspannungen in den einzelnen Lagen mehrlagiger Schichten und in breiteren Durchmischungszonen sowie des Einflusses der Phasenübergänge auf den Eigenspannungszustand in den Schichten erlaubt.

## 6. LITERATUR

- [1] H. Holleck, Ch. Kühl, H. Schulz: "Wear resistant carbide-boride composite coatings"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **3 (6)**, 1985, 2345-2349
- [2] H. Holleck: "Material selection for hard coatings"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **4 (6)**, 1986, 2661-2669
- [3] H. Holleck: "Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten"; *Z. Werkstofftech.* **17**, 1986, 334-341
- [4] M. Lahres, H. Holleck: "Mehrphasige TiC/TiB<sub>2</sub> (PVD) - Hartstoffschutzschichten"; *5. Int. SURTEC, Berlin 1989, Proceedings*, 187-190
- [5] H. Holleck, H. Schulz: "Preparation and behaviour of wear resistant TiC/TiB<sub>2</sub>, TiN/TiB<sub>2</sub> and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries"; *Surface and Coating Tech.* **36**, 1988, 707-714
- [6] H. Holleck, M. Lahres, P. Woll: "Multilayer coatings - Influence of fabrication parameters on constitution and properties"; *Surface and Coating Tech.* **41 (2)**, 1990, 179-190
- [7] G. Hägg: "Gesetzmäßigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente"; *Z. Phys. Chem. B* **12**, 1931, 33-56
- [8] H. Holleck: *Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*, Gebr. Borntraeger-Verlag, Berlin, Stuttgart 1984
- [9] N. B. Hannay: *Crystalline and Noncrystalline Solids, Treatise on Solid State Chemistry Vol 3*, Plenum Press, New York 1976
- [10] Hj. Matzke: "Point defects and transport properties in carbides"; *Solid State Ionics* **12**, 1984, 25-45
- [11] P. Schwarzkopf: *Refractory Hard Metals*, Macmillan, New York 1953
- [12] H. Nowotny: "Silicides and borides"; in: L. E. J. Roberts (ed.): *Solid State Chemistry*, Butterworths, London 1972

- [13] D. Lange: *Verschleißfeste Werkstoffe auf Borcarbidbasis*, KfK-Bericht 4009, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Dezember 1985
- [14] M. Bouchacourt, C. Brodhag, F. Thevenot: "The Hot Pressing of Boron and Boron Rich Compounds:  $B_6O$ ,  $B_{10,5}C$ - $B_4C$ "; *Science of Ceramics* **11**, 1981, 231-326
- [15] R. C. Evans: *Crystal Chemistry*, University Press, Cambridge 1964
- [16] F. Thevenot, M. Bouchacourt: "Le carbure de bore: materiau industriel performant"; *L'industrie ceramique* **732**, 1979, 655-661
- [17] K. Ploog: "Composition and structure of boron carbides prepared by CVD"; *J. Cryst. Growth* **24/25**, 1974, 197-204
- [18] R. Hamminger: *Gefüge, Korngrenzen und Eigenschaften gesinterter und isostatisch heißgepreßter SiC-Werkstoffe*; KfK-Bericht 4063, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Februar 1986
- [19] W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*, VEB Verlag Technik, Berlin 1983
- [20] L. S. Ramsdell: "Studies of silicon carbide"; *Am. Mineral.* **32**, 1947, 64-82
- [21] C. E. Ryan, R. C. Marshall, J. J. Hawley, I. Berman, D. P. Consideine: "The conversion of cubic and hexagonal silicon carbide as a function of temperature and pressure"; in: F. W. Valdiek, S. A. Mersol ( eds. ): *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds - Vol. 1*, Plenum Press New York 1968, 177-183
- [22] H. Holleck, Ch. Kühl: "Hochverschleißfeste, binderfreie Carbid/Borid Werkstoffe"; in: H. Bildstein, H. M. Ortner ( Hrsg. ), *Proc. 11th Int. Plansee Seminar, Reutte 1985*, 913-926
- [23] H. Holleck, H. Leiste: "Significance of phase boundaries in wear resistant TiC/TiB<sub>2</sub> materials"; *Int. J. Refractory and Hard Materials* **6**, 1987, 149-154

- [24] E. Nold, C. Adelhelm, H. Holleck, H. Leiste; unveröffentlichter Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe 1989
- [25] E. Rudy: "Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems"; *Technical Report AFML-TR-65-2, Part V*, 1969
- [26] G. Hilz, H. Leiste, H. Holleck: "Untersuchungen an Grenzflächen zwischen Hartstoffen mit unterschiedlichem Bindungscharakter"; *DGM-Hauptversammlung Mai 1989, Karlsruhe, Kurzfassungen der Vorträge*, 282
- [27] R. Koch, G. Hilz: bisher unveröffentlichte Ergebnisse
- [28] G. C. Wei, P. F. Becher: "Improvement in mechanical properties in SiC by addition of TiC particles"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **67 (8)**, 1984, 571-574
- [29] D. L. Jiang, J. H. Wang, Y. L. Li, L. T. Ma: "Studies on the strengthening of silicon carbide-based multiphase ceramics Pt. 1. The SiC-TiC system"; *Mater. Sci. Eng. A* **109 (1/2)**, 1989, 401-406
- [30] C. H. McMurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi, J. E. Garnier: "Microstructure and material properties of SiC-TiB<sub>2</sub> particulate composites"; *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **66 (2)**, 1987, 325-329
- [31] M. A. Janney: "Mechanical properties and oxidation behaviour of a hot-pressed SiC-15 vol% TiB<sub>2</sub> composite"; *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **66 (2)**, 1987, 322-324
- [32] F. de Mestral, F. Thevenot: "Optimization of mechanical properties in the ternary system TiB<sub>2</sub>-TiC-SiC, using optimal design"; *Proc. 12th Int. Plansee Seminar 1989, Reutte, Tirol*, 557-575
- [33] D. Lange, H. Holleck: "Verschleißfeste Werkstoffe auf Borcarbidbasis"; in: H. Bildstein, H. M. Ortner ( Hrsg. ), *Proc. 11th Int. Plansee Seminar, Reutte 1985*, 747-759

- [34] E. S. Kang, C. W. Jang, C. H. Lee, C. H. Kim: "Effect of iron and boron carbide on the densification and mechanical properties of titanium diboride ceramics"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **72 (10)**, 1989, 1868-1872
- [35] E. S. Kang, C. H. Kim: "Improvements in mechanical properties of  $TiB_2$  by the dispersion of  $B_4C$  particles"; *J. Mat. Sci.* **25**, 1990, 580-584
- [36] F. Thevenot: "Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties"; *J. Nucl. Mater.* **152 (2/3)**, 1988, 154-162
- [37] M. Bougoin, F. Thevenot, J. Dubois, G. Fantozzi: "Synthese et propriétés thermomécaniques de céramiques denses composites carbure de bore-carbure de silicium"; *J. Less-Common Met.* **132 (2)**, 1987, 209-228
- [38] Jen-Der Hong, K. E. Spear, V. S. Stubican: "Directional solidification of SiC- $B_4C$  eutectic: Growth and some properties"; *Mat. Res. Bull.* **14**, 1979, 775-783
- [39] H. Frey, G. Kienel: *Dünnschichttechnologie*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1987
- [40] R. A. Haefer: *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie Teil 1*, Springer-Verlag Berlin, 1987
- [41] J. A. Thornton: "High rate thick film growth"; *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 1977, 239-260
- [42] 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"; *Fiz. Metal. Metalloved* **28**, 1969, 653-660
- [43] J. A. Thornton: "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings"; *J. Vac. Sci. Technol.* **11 (4)**, 1974, 666-670



- [44] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D. A. Smith: "The development of grain structure during growth of metallic films"; *Acta Metall.* **32**, 1984, 773-781
- [45] J. E. Sundgren, H. T. G. Hentzell: "A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapour phase"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **4 (5)**, 1986, 2259-2279
- [46] G. Persson: "Titanium carbide coating raises wear resistance of inserts"; *Metal Progr.* **97**, 1970, 87-88
- [47] T. Obata, H. Aida, Y. Hirohata, M. Mohri, T. Yamashina: "Titanium carbide coatings on molybdenum by means of reactive sputtering and electron beam techniques"; *J. Nucl. Mater.* **103/104**, 1981, 283-288
- [48] I. T. Ritchie: "The structure of reactively sputtered metal carbide and metal silicide solar selective absorbers"; *Thin Solid Films* **72**, 1980, 65-71
- [49] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson: "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide, I: Influence of process parameters on film composition"; *Thin Solid Films* **105**, 1983, 353-366
- [50] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson: "Influence of substrate bias on composition and structure of reactively r.f. sputtered TiC films"; *Thin Solid Films* **80**, 1981, 77-83
- [51] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, H. T. G. Hentzell, S. E. Karlsson: "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide III: Influence of substrate bias on composition and structure"; *Thin Solid Films* **105**, 1983, 385-393
- [52] T. Shikama, H. Araki, M. Fujitsuka, M. Fukutomi, H. Shinno, M. Okada: "Properties and structure of carbon excess  $Ti_xC_{1-x}$  deposited onto molybdenum by magnetron sputtering"; *Thin Solid Films* **106**, 1983, 185-194

- [53] G. Mah, C. W. Nordin, J. F. Fuller: "Structure and properties of sputtered titanium carbide and titanium nitride coatings"; *J. Vac. Sci. Technol.* **11 (1)**, 1974, 371-373
- [54] A. Pan, J. E. Greene: "Residual compressive stress in sputter-deposited TiC films on steel substrates"; *Thin Solid Films* **78**, 1981, 25-34
- [55] H. Schulz: *Herstellung und Verhalten von gesputterten Verschleißschutzschichten mit hoher Zahl an Phasengrenzen*; KfK-Bericht 4306, Kernforschungszentrum Karlsruhe, August 1987
- [56] T. Shikama, H. Shinno, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Kitajima, M. Okada: "Properties of  $Ti_xC_{1-x}$  films coated on molybdenum by magnetron sputtering"; *Thin Solid Films* **101**, 1983, 233-242
- [57] J.-P. Peyre, F. Rohart, J. Tessier: "Mechanical characteristics of TiC, TiN coatings using PVD and CVD"; in: *Proc. of the 4th Int. Conf. on Heat Treatment of Materials, 3.-7. Juni 1985, Berlin*, 1085-1093
- [58] M. Eizenberg, S. P. Murarka: "Reactively sputtered titanium carbide thin films: preparation and properties"; *J. Appl. Phys.* **54 (6)**, 1983, 3190-3194
- [59] J. E. Sundgren, B. E. Jacobson, M. K. Hibbs: "Microstructure of nitride and carbide coatings prepared by physical vapor deposition methods"; *Z. Metallk.* **75**, 1984, 855-861
- [60] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson: "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide, II: Morphology and structure"; *Thin Solid Films* **105**, 1983, 367-384
- [61] J. E. Greene, J. L. Zilko: "The nature of the transition region formed between dc-bases r.f. sputtered TiC films and steel substrates"; *Surf. Sci.* **72**, 1978, 109-124
- [62] A. Pan, J. E. Greene: "Interfacial chemistry effects on the adhesion of sputter-deposited TiC films to steel substrates"; *Thin Solid Films* **97**, 1982, 79-89

- [63] J. L. Mukherjee, L. C. Wu, J. E. Greene, H. E. Cook: "Influence of Ar sputtering pressure on the adhesion of TiC films to steel substrates"; *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 1975, 850-853
- [64] N. G. Odrey, L. Tongson, J. V. Biggers, B. E. Knox, I. Ham: "Cutting performance and chemical characterization of TiC-coated carbide cutting tools"; *Thin Solid Films* **79**, 1981, 83-89
- [65] S. Pimbert-Michaux, C. Chabrol, M. F. Denanot, J. Delafond: "Structure and properties of titanium carbide grown by dynamic ion beam mixing"; *Mater. Sci. Eng. A* **115 (1/2)**, 1989, 206-216
- [66] J. C. Knight, T. F. Page: "The fine scale microstructure of thin hard TiN and TiC coatings on steels"; *Thin Solid Films* **193/194 (1-2)**, 1990, 431-441
- [67] V. K. Sarin: "TEM studies of wear resistant TiC coatings"; in: *Proceedings of the 7th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, 1979*, The Electrochemical Society, Princeton 1979, 476-487
- [68] V. K. Sarin: "Structure/property relationship of CVD-TiC coatings on WC-Co"; in: R. K. Viswanadham, D. J. Rowcliffe, J. Gurland: *Science of Hard Materials*, Plenum, New York 1983, 395-411
- [69] S. Vuorinen, A. Horsewell: "A TEM study of titanium carbide coating on hard metal"; *Proceedings of the 3rd European Conf. on Chemical Vapor Deposition, Neuchatel, Switzerland, 16.-18.4.1980*, 117-123
- [70] J. Echigoya, Z. T. Liu, A. Imamura, S. Takatsu: "Transmission electron microscopy of growth and interface structure of chemically vapour deposited TiC and TiN films on WC-Co alloy substrates"; *Thin Solid Films* **198 (1-2)**, 1991, 293-300
- [71] C. Chatfield: "Characterization of the interfaces in chemical vapour deposited coatings on cemented carbide"; *RM & HM*, September 1990, 132-138

- [72] S. Vuorinen, A. Horsewell: "TEM study of microstructure and crystallography at the TiC/cemented carbide interface"; in: R. K. Viswanadham, D. J. Rowcliffe, J. Gurland: *Science of Hard Materials*, Plenum, New York 1983, 433-449
- [73] C. Mitterer, M. Rauter, P. Rödhammer: "Sputter deposition of ultrahard coatings within the system Ti-B-C-N"; *Proc. of the 12th Int. Plansee Seminar 1989*, Reutte, 411-425
- [74] I. Yoshizawa, R. Urao, Y. Hori, K. Akaishi, K. Kamada: "Characterization of titanium boride coated layer by X-ray lattice constant measurement"; *J. Nucl. Mater.* **103 (1-3)**, 1981, 267-271
- [75] J. R. Shappirio, J. J. Finnegan: "Synthesis and properties of some refractory transition metal diboride thin films"; *Thin Solid Films* **107 (1)**, 1983, 81-87
- [76] H. O. Blom, T. Larsson, S. Berg, M. Oestling: "Reactively sputtered titanium boride thin films"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **7 (2)**, 1989, 162-165
- [77] T. Larsson, H. O. Blom, S. Berg: "Reactive sputtering of titanium boride"; *Thin Solid Films* **172**, 1989, 133-140
- [78] H. O. Blom, T. Larsson, S. Berg, M. Oestling: "Properties of titanium boride films prepared by reactive sputtering"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **6 (3)**, 1988, 1693
- [79] T. Shikama, Y. Sakai, M. Fukutomi, M. Okada: "Deposition of TiB<sub>2</sub> films by a co-sputtering method"; *Thin Solid Films* **156 (2)**, 1988, 287-293
- [80] T. Shikama, Y. Sakai, M. Fujitsuka, Y. Yamauchi, H. Shinno, M. Okada: "Characterization of Ti<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub> films deposited by a co-sputtering method"; *Thin Solid Films* **164**, 1988, 95-101
- [81] R. Lohmann, E. Österschulze, K. Thoma, H. Gartner, W. Herr, B. Matthes, E. Broszeit, K. H. Kloos: "Analysis of r.f. sputtered TiB<sub>2</sub> hard coatings by means of X-ray diffractometry and Auger electron spectroscopy"; *Mat. Sci. Eng. A* **139**, 1991, 259-263

- [82] K. Akaishi, A. Miyahara, H. Tsuchidate, Z. Kabeya, A. Sagara, K. Takagi: "Surface characterization of TiB<sub>2</sub> coated on a molybdenum substrate"; *J. Nucl. Mater.* **93/94 (Pt. B)**, 1980, 463-467
- [83] E. Matsubara, Y. Waseda, S. Takeda, Y. Taga: "Structural study of TiB<sub>2</sub> film by grazing incidence X-ray diffraction"; *Thin Solid Films* **186 (2)**, 1990, L33-L39
- [84] R. F. Bunshah, R. Nimmagadda: "Structure and properties of refractory compounds deposited by electron beam evaporation"; *Thin Solid Films* **54**, 1978, 85-106
- [85] J. P. Riviere, P. Guesdon, G. Farges, D. Degout: "Microhardness and adhesion of TiB<sub>2</sub> coatings produced by dynamic ion mixing"; *Surf. Coat. Technol.* **42 (1)**, 1990, 81-90
- [86] M. Olsson, B. Stridh, U. Jansson, J. O. Carlsson, S. Söderberg: "Mechanical and tribological properties of chemically vapour-deposited boron carbide coatings"; *Mat. Sci. Eng. A* **105/106**, 1988, 453-463
- [87] E. Eichen, J. D. Flasck: "Disordered coating"; *Eur. Patent EP 136161 A1* 1985
- [88] E. Eichen, J. D. Flasck: "Molding tool and method"; *Eur. Patent EP 136162 A1* 1985
- [89] H. Shinno, T. Tanabe, M. Fujitsuka, Y. Sakai: "Characterization of carbon-boron coatings prepared on molybdenum by a vacuum arc deposition method"; *Thin Solid Films* **189 (1)**, 1990, 149-159
- [90] U. Jansson, J.-O. Carlsson: "Chemical vapour deposition of boron carbides in the temperature range 1300-1500 K and at a reduced pressure"; *Thin Solid Films* **124**, 1985, 101-107
- [91] U. Jansson, J. O. Carlsson, B. Stridh, S. Soederberg, M. Olsson: "Chemical vapour deposition of boron carbides; Pt. 1: Phase and chemical composition"; *Thin Solid Films* **172 (1)**, 1989, 81-93

- [92] V. Cholet, R. Herbin, L. Vandenbulcke: "Chemical vapour deposition of boron carbide from  $\text{BBr}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  mixtures in a microwave plasma"; *Thin Solid Films* **188 (1)**, 1990, 143-155
- [93] L. Vandenbulcke, G. Vuillard: "Composition and structural changes of boron carbides deposited by chemical vapour deposition under various conditions of temperature and supersaturation"; *J. Less-Common Met.* **82**, 1981, 49-56
- [94] J. Rey, G. Male, P. Kapsa, J. L. Loubet: "Boron carbide coatings. Correlation between mechanical properties and LPCVD parameters values"; *Proc. of the 7th European Conference on Chemical Vapour Deposition, Perpignan, 19.-23. Juni 1989*, C5 311 - C5 321
- [95] E. Amberger, M. Druminski, K. Ploog: "Das B-C-System im kinetischen Bildungsbereich: Pyrolytische Bildung kohlenstoffreicher B-C-Phasen"; *J. Less-Common Met.* **23**, 1971, 43-52
- [96] M. Olsson, S. Soederberg, B. Stridh, U. Jansson, J. O. Carlsson: "Chemical vapour deposition of boron carbides. Pt. 2: Morphology and microstructure"; *Thin Solid Films* **172 (1)**, 1989, 95-109
- [97] K. Niihara, A. Nakahira, T. Hirai: "The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **67**, 1984, C13-C14
- [98] W. D. Choyke, G. Pensl: "Siliziumkarbid - Halbleiter für die neunziger Jahre"; *Phys. Bl.* **47 (3)**, 1991, 212-214
- [99] Y. Hirohata, M. Kobayashi, S. Maeda, K. Nakamura, M. Mohri, K. Watanabe, T. Yamashina: "SiC coatings for first-wall candidate materials by r.f. sputtering"; *Thin Solid Films* **63**, 1979, 237-242
- [100] R. Brüttsch: "Chemical vapour deposition of silicon carbide and its applications"; *Thin Solid Films* **126**, 1985, 313-318
- [101] J. J. Stiglich, D. G. Bhat: "Friction and erosive wear of controlled nucleation thermochemically deposited W-C alloys and SiC and chemically vapor deposited  $\text{Si}_3\text{N}_4$ "; *Thin Solid Films* **72**, 1980, 503-509

- [102] W. Schintlmeister, W. Wallgram, K. Gigl: "Herstellung von CVD-SiC-Schichten bei mittleren Beschichtungstemperaturen"; *High Temp.-High Pressures* **18 (2)**, 1986, 211-222
- [103] H. Yoshihara, H. Mori, M. Kiuchi: "SiC synthesis by a plasma deposition process"; *Thin Solid Films* **76**, 1981, 1-10
- [104] K. Wasa, T. Nagai, S. Hayakawa: "Structure and mechanical properties of r.f. sputtered SiC films"; *Thin Solid Films* **31**, 1976, 235-241
- [105] J. B. Kortright, D. L. Windt: "Amorphous silicon carbide coatings for extreme ultraviolet optics"; *Appl. Opt.* **27 (14)**, 1988, 2841-2846
- [106] A. E. Kaloyeros, R. B. Rizk, J. B. Woodhouse: "Extended X-ray absorption and electron-energy-loss fine-structure studies of the local atomic structure of amorphous unhydrogenated and hydrogenated silicon carbide"; *Phys. Rev. B* **38 (18)**, 1988, 13099-13106
- [107] K. Yoshii, Y. Suzaki, A. Takeuchi, K. Yasutake, H. Kawabe: "Crystallization behaviour of amorphous  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  films prepared by r.f. sputtering"; *Thin Solid Films* **199 (1)**, 1991, 85-94
- [108] K. E. Haq: "Single crystal  $\beta$ -SiC films by reactive sputtering"; *Appl. Phys. Lett.* **26 (5)**, 1975, 255-256
- [109] S. Nishino, H. Matsunami, M. Odaka, T. Tanaka: "Preparation of  $\beta$ -SiC films by r.f. sputtering"; *Thin Solid Films* **40**, 1977, L27-L29
- [110] S. P. Withrow, K. L. More, R. A. Zuhr, T. E. Haynes: "Ion beam deposition of beta-SiC layers onto alpha-SiC substrates"; *Vacuum* **39 (1/2)**, 1989, 1065-1068
- [111] H. S. Kong, J. A. Edmond, J. W. Palmour, J. T. Glass, R. F. Davis: "Epitaxial growth, high temperature ion implantation and MOSFET fabrication in monocrystalline beta-SiC thin films"; in: G. L. Harris, C. Y. W. Yang (eds.): *Amorphous and crystalline silicon carbide and related materials*, Springer Verlag Berlin, 1989, 180-185

- [112] S. Nishino, J. A. Powell, H. A. Will: "Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices"; *J. Appl. Phys. Lett.* **42**, 1983, 460
- [113] K. Yoshii, S. Inoue, S. Inami, H. Kawabe: "Microstructural Changes of Al/amorphous SiC layered films subjected to heating"; *J. Mat. Sci.* **24 (9)**, 1989, 3096-3100
- [114] E. Horache, J. Van Der Spiegel, J. E. Fischer: "Ti/Ni bilayers on silicon: sputter-induced intermixing, rapid thermal annealing and ternary silicide formation"; *Thin Solid Films* **177**, 1989, 263-270
- [115] T. Larsson, H. O. Blom, S. Berg, U. Wennstroem, H. Norstroem, I. Engstroem: "Si/Ti/TiB<sub>2</sub>/Al structures investigated as contacts in micro-electronic devices"; *Solid-State Electron.* **32 (5)**, 1989, 385-389
- [116] P. Boher, P. Houdy, C. Schiller: "Interface analysis of sputtered W-C, Rh-C and Ni-C multilayers for soft X-ray applications"; *Thin Solid Films* **175**, 1989, 161-171
- [117] B. A. Vidal, J. C. Marfaing: "X-ray reflectivity and transmission electron microscopy studies on thin and ultrathin W/C and W/Si multilayer structures"; *J. Appl. Phys.* **65 (9)**, 1989, 3453-3458
- [118] A. F. Jankowski, L. R. Schrawyer, M. A. Wall: "Structural stability of heat treated W/C and W/B<sub>4</sub>C multilayers"; *J. Appl. Phys.* **68 (10)**, 1990, 5162-5168
- [119] A. F. Jankowski, D. M. Makowiecki: "Manufacture, structure and performance of tungsten/boron carbide ( B<sub>4</sub>C ) multilayer X-ray mirrors"; *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* **984**, 1988, 64-74
- [120] D. T. Quinto: "Overview on CVD and PVD coated carbide metalcutting tools"; *1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng. 1988, Garmisch-Partenkirchen, Proceedings*, 191-198
- [121] W. A. Bryant: "The metalcutting performance of multilayer coated tool inserts"; *12th Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol 1989, Proceedings*, 187-210



- [122] G. Giunta, M. Fiorini, V. Vittori, G. Marchesano: "Investigation on interfaces of chemically vapour deposited SiC, SiC-Ti(N,C) multilayer coatings on WC-Co based cermets; *Proceedings of the 6th Int. Conf. on Metallurgical Coatings, San Diego, USA, 1991*, 481-484
- [123] H. Kuwano, K. Nagai: "Friction-reducing coatings by dual fast atom beam technique"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **4 (6)**, 1986, 2993-2996
- [124] T. D. Moustakas, J. Y. Koo, A. Ozekcin, J. Scanlon: "Structure of tungsten carbide-cobalt multilayers"; *J. Appl. Phys.* **65 (11)**, 1989, 4256-4259
- [125] U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgren: "Growth of single-crystal TiN/VN strained layer superlattices with extremely high mechanical hardness"; *J. Appl. Phys.* **62 (2)**, 1987, 481-484
- [126] R. C. Cammarata: "Elastic properties of artificially layered thin films"; in: T. W. Barbee Jr., F. Spaepen, L. Greer ( eds. ): *Multilayers: Synthesis, Properties and Non-Electronic Applications*, MRS Symposium Proceedings Vol 103, Materials Research Society, Pittsburgh 1988, 315-326
- [127] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, G. F. Badilenko, R. F. Bunshah, C. Saus, C. Deshpandey, H. J. Doerr: "Structure-property relationships in microlaminate TiC/TiB<sub>2</sub> condensates"; *Thin Solid Films* **97**, 1982, 215-219
- [128] E. Nold, C. Adelhelm, H. Holleck: "Hochauflösende Auger-Elektronenspektroskopie zur Charakterisierung von Hartstoffschichten"; *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **21 (3)**, 1990, 137-139
- [129] H. Holleck: "Neue Entwicklungen bei PVD-Hartstoffbeschichtungen"; *Metall* **43 (7)**, 1989, 614-624
- [130] R. Fella: " *Herstellung, Aufbau, Eigenschaften und Anwendungsverhalten von metastabilen Schichten aus dem System Ti-Si-C-N* "; Dissertation Universität Karlsruhe 1992

- [131] M. Lahres: *Eigenschaften und Verhalten mehrphasiger TiC/TiB<sub>2</sub>-Hartstoffschichten*; KfK-Bericht 4910, Kernforschungszentrum Karlsruhe, August 1991
- [132] M. Aivazov, T. A. Stenashkina: "Synthesis of complex carbide phases in the systems Ti-B-C and Ti-Si-C by crystallization from the gas phase"; *Neorgan. Mat.* **11 (5)**, 1975, 1044-1046
- [133] G. Hilz, S. Walter: *Patent Nr. DE 39 25 711 C1*, 19. April 1990
- [134] J. I. Langford, A. J. C. Wilson: "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size"; *J. Appl. Cryst.* **11**, 1978, 102-113
- [135] M. S. Abrahams, C. J. Buiocchi: "Cross-sectional specimens for transmission electron microscopy"; *J. Appl. Phys.* **45**, 1974, 3315-3316
- [136] T. T. Sheng, C. C. Chang: "Transmission electron microscopy of cross sections of large scale integrated circuits"; *IEEE Trans. Electron Devices* **23**, 1976, 531-533
- [137] O. L. Krivanek, T. T. Sheng, D. C. Tsui: "A high-resolution electron microscopy study of the Si-SiO<sub>2</sub> interface"; *Appl. Phys. Lett.* **32**, 1978, 437-439
- [138] T. Vanhellefont, H. Bender, C. Claeys: "A novel sample preparation technique for cross-sectional TEM investigation of integrated circuits"; *Ultramicroscopy* **11**, 1983, 303-306
- [139] S. N. G. Chu, T. T. Sheng: "TEM cross section sample preparation technique for III-V compound semiconductor device materials by chemical thinning"; *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1984, 2663-2667
- [140] A. Garulli, A. Armigliato, M. Vanzi: "Preparation of cross-sections of silicon specimens for transmission electron microscopy"; *J. Microsc. Spectrosc. Electron* **10**, 1985, 135-144
- [141] T. T. Sheng: "Future trends of cross-sectional transmission electron microscopy for electronic and photonic devices"; *Thin Solid Films* **154**, 1987, 75-80

- [142] G. Veilleux, R. G. Saint-Jacques, S. Dallaire: "Cross-sectional transmission electron microscopy characterization of the interface between plasma-sprayed TiC and Inconel"; *Thin Solid Films* **154**, 1987, 91-100
- [143] J. C. Bravman, R. Sinclair: "The preparation of cross-section specimens for transmission electron microscopy"; *J. Electron. Microsc. Tech.* **1**, 1984, 53-61
- [144] C. S. Baxter, W. M. Stobbs: "TEM methods for the characterization of fine metal multilayers"; *Ultramicroscopy* **16 (2)**, 1985, 213-226
- [145] H. Yamaguchi, M. Yanagisawa: "Magnetic properties and structure of sputtered CoNi/Cr films"; *IEEE Trans. Magn.* **22 (5)**, 1986, 576-578
- [146] O. L. Krivanek, D. C. Tsui, T. T. Sheng, A. Kamgar: "A high resolution electron microscopy study of the Si-SiO<sub>2</sub> interface"; in: S. T. Pantelides, *Proceedings of the International Conference on the Physics of SiO<sub>2</sub> and its Interfaces*, Pergamon, New York, 1978, 356-361
- [147] M. I. Manning, P. C. Rowlands: "Method of preparing TEM foils from thick oxides and metal-oxide interfaces"; *Br. Corros. J.* **15 (4)**, 1980, 184-189
- [148] M. Tinker, P. A. Labun: "Transmission electron microscopy of transverse sections through oxide scales on metals"; *Oxid. Met.* **18**, 1982, 27-40
- [149] J. C. Bravman, R. M. Anderson, M. L. McDonald (eds.): "Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials"; *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol 115*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988
- [150] U. Helmersson, J. E. Sundgren: "Cross-section preparation for TEM of film-substrate combinations with a large difference in sputtering yields"; *J. Electr. Microsc. Techn.* **4**, 1986, 361-369
- [151] S. B. Newcomb, W. M. Stobbs: "A transmission electron microscopy study of the white-etching layer of a railhead"; *Mater. Sci. Eng.* **66**, 1984, 195-204

- [152] P. H. Chang, M. D. Coviello, A. F. Scott: "Cross-sectional TEM sample preparation for multilayer electronic materials"; in: J. C. Bravman, R. M. Anderson, M. L. McDonald (eds.): "Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials"; *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol 115*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, 93-98
- [153] J. Blanc, J. Buiocchi, M. S. Abrahams, W. E. Ham: "The Si/SiO<sub>2</sub> interface examined by cross sectional transmission electron microscopy"; *Appl. Phys. Lett.* **30 (2)**, 1977, 120-122
- [154] K. L. Chopra: *Thin Film Phenomena*; McGraw-Hill, New York 1969
- [155] G. K. Wehner: "Sputtering in thin film analysis methods"; *Japan. J. Appl. Phys. Suppl.* **2 (1)**, 1974, 495-500
- [156] G. Betz, G. K. Wehner: "Sputtering of multicomponent materials"; in: R. Behrisch (ed.): *Sputtering by Particle Bombardment II*, Springer Verlag Berlin, 1983
- [157] A. J. Perry: "State of residual stress in TiN films"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **8 (3)**, 1990, 1351-1358
- [158] A. van der Drift: "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor-deposited layer"; *Philips Res. Rept.* **22**, 1967, 267-288
- [159] R. Glocker: *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, Springer-Verlag Berlin 1971
- [160] P. M. Alexander, R. W. Hoffman: "Effect of impurities on intrinsic stress in thin Ni films"; *J. Vac. Sci. Technol.* **13 (1)**, 1976, 96-98
- [161] D. W. Hoffman, J. A. Thornton: "Internal stresses in sputtered chromium"; *Thin Solid Films* **40**, 1977, 355-363
- [162] D. W. Hoffman, J. A. Thornton: "Effects of substrate orientation and rotation on internal stresses in sputtered metal films"; *J. Vac. Sci. Technol.* **16 (2)**, 1979, 134-137

- [163] C. T. Wu: "Intrinsic stresses of magnetron-sputtered niobium films"; *Thin Solid Films* **64**, 1979, 103-110
- [164] D. W. Hoffman: "Film stress diagnostics in the sputter deposition of metals"; *Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy 1982, Tokyo*, 145-156
- [165] H. Windischmann: "Intrinsic stress in sputtered thin films"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **9 (4)**, 1991, 2431-2437
- [166] H. D. Tietz: *Grundlagen der Eigenspannungen*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982
- [167] Y. Kumashiro, A. Itoh, T. Kinoshita, M. Sobajima: "The micro-Vickers hardness of TiC single crystals up to 1500 °C"; *J. Mat. Sci.* **12**, 1977, 595-601
- [168] F. W. Vahldieck, S. A. Mersol: "Slip and microhardness of IVa to VIa refractory materials"; *J. Less-Common Met.* **55**, 1977, 265-278
- [169] D. W. Butler, C. T. H. Stoddart, P. R. Stuart: "The stylus or scratch method for thin film adhesion measurement: Some observations and comments"; *J. Phys. D ( Appl. Phys. )* **3**, 1970, 877-883
- [170] J. E. Greene, J. Woodhouse, M. Pestes: "A technique for detecting critical loads in the scratch test for thin film adhesion; *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 1974, 747-749
- [171] S. J. Bull, D. S. Rickerby, A. Matthews, A. R. Pace, A. Leyland: "Scratch adhesion testing of hard, wear resistant coatings"; *1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng. 1988, Garmisch-Partenkirchen, Proceedings Vol. 2*, 1227-1234
- [172] P. Laeng, P. A. Steinmann: "Adhesion testing of hard CVD coatings using the scratch test"; in: *Proc. 8th Int. Conf. on CVD, 15.-18. Sept. 1981, Paris*, 723-735
- [173] H. E. Hintermann: "Verschleiß- und Korrosionsschutz durch CVD- und PVD-Überzüge"; *VDI-Berichte Nr.* **333**, 1979, 53-67

- [174] L. Chollet, H. Boving, H. E. Hintermann: "Residual stress measurement of refractory coatings as a non-destructive evaluation"; *J. Materials for Energy Systems* **6**, 1985, 293-299
- [175] S. S. Chiang, D. B. Marshall, A. G. Evans: "A simple method of adhesion measurement"; in: J. Pask, A. Evans: *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems*, Materials Science Research **14**, 1988, 603-617
- [176] R. Warren: "Measurement of the fracture properties of brittle solids by Hertzian indentation"; *Acta Metall.* **26 (7)**, 1978, 1759-1769
- [177] S. van der Zwaag, J. E. Field: "The effect of thin hard coatings on the Hertzian stress field"; *Philosoph. Mag. A* **46 (1)**, 1982, 133-150
- [178] M.-C. Lu: "Observations of indentation cracks in brittle coating/substrate systems"; *J. Appl. Phys.* **66 (8)**, 1989, 3916-3918
- [179] B. R. Lawn, E. R. Fuller: "Measurement of thin layer surface stresses by indentation fracture"; *J. Mat. Sci.* **19**, 1984, 4061-4067
- [180] S. Hofmann: "Auswertung von Sputtering-Tiefenprofilen der Zusammensetzung dünner Schichten"; in: H. J. Grabke ( Hrsg. ): *Oberflächenanalytik in der Metallkunde*, DGM, Oberursel, 1983, 229-243
- [181] R. E. Somekh, R. J. Highmore, K. Page, R. J. Home, Z. H. Barber: "The sputter deposition of metal multilayers"; in: T. W. Barbee, F. Spaepen, L. Greer (eds.): *Multilayers: Synthesis, Properties and non-electronic applications*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 103, MRS, Pittsburgh 1988, 29-34
- [182] R. W. Springer, R. W. Hofmann: "Growth effects on stress in nickel films"; *J. Vac. Sci. Technol.* **10 (1)**, 1973, 238-240
- [183] A. Kaloyeros, M. Hoffman, W. S. Williams: "Amorphous transition metal carbides"; *Thin Solid Films* **141**, 1986, 237-250
- [184] O. Knotek, R. Breidenbach, F. Jungblut, F. Löffler: "Superhard Ti-B-C-N coatings"; *Surface and Coatings Tech.* **43/44**, 1990, 107-115

- [185] J.-L. Peytavy, A. Lebugle, G. Montel: "Chemical vapor deposition of titanium boronitride"; *High Temperatures-High Pressures* **10**, 1978, 341-345
- [186] E. Selbach, K. Schmidt, M. Wang: "Investigations on cubic Ti(B,N) films prepared by reactive diode r.f. sputtering from a TiB<sub>2</sub> target"; *Thin Solid Films* **188**, 1990, 267-274
- [187] E. Hornbogen: *Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie fester Stoffe*, Chemie-Verlag, Weinheim 1971
- [188] M. von Heimendahl: *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg, Braunschweig 1970
- [189] J.-E. Sundgren, J. Birch, G. Håkansson, L. Hultman, U. Helmersson: "Growth, structural characterization and properties of hard and wear-protective layered materials"; *Thin Solid Films* **193/194**, 1990, 818-831
- [190] A. F. Jankowski, D. M. Makowiecki, M. A. McKernan, S. R. Nutt, K. Green: "Exploring the relation between interface structure and mechanical properties in multilayer materials"; in: T. W. Barbee, F. Spaepen, L. Greer (eds.): *Multilayers: Synthesis, Properties and non-electronic applications*, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 103, MRS, Pittsburgh 1988, 327-333
- [191] C. Mitterer, P. Rödhammer, H. Störi, F. Jeglitsch: "Radio-frequency sputter deposition of boron nitride based thin films"; *J. Vac. Sci. Technol. A* **7 (4)**, 1989, 2646-2651
- [192] E. Brandstetter, C. Mitterer, R. Ebner: "A transmission electron microscopy study on sputtered Zr-B and Zr-B-N films"; *Thin Solid Films* **201**, 1991, 123-135
- [193] H. Holleck, persönliche Mitteilung