

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5919

**Magnetron-gesputterte  
superharte, amorphe  
Kohlenstoffschichten mit  
gradientem Schichtaufbau**

**M. Stüber**  
Institut für Materialforschung

**August 1997**

---



Forschungszentrum Karlsruhe  
Technik und Umwelt  
Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 5919

# Magnetron-gesputterte superharte, amorphe Kohlenstoffschichten mit gradiertem Schichtaufbau

Michael Stüber

Institut für Materialforschung

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1997**

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

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

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

**ISSN 0947-8620**

## Zusammenfassung

### MAGNETRON-GESPUTTERTE SUPERHARTE, AMORPHE KOHLENSTOFFSCHICHTEN MIT GRADIERTEM SCHICHTAUFBAU

Für die Magnetron-Sputtertechnik werden Möglichkeiten zur Entwicklung einer Prozeßführung für die Abscheidung harter diamantartiger, verschleißfester Kohlenstoffschichten untersucht. Die mit unterschiedlichen Beschichtungskonzepten gewonnenen Schichtmaterialien werden bezüglich ihrer Konstitution, ihrer Eigenschaften und potentieller Anwendung als Verschleißschutzschichten charakterisiert.

Das DC-Magnetron-Sputtern von Graphit in reinen Argon- oder in reaktiven, wasserstoff- bzw. methanhaltigen Atmosphären bei Drücken von 0,1 bis 1 Pa führt bei niedrigen Substrattemperaturen auf metallischen, carbidischen und keramischen Substratmaterialien zur Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten. Die physikalischen Eigenschaften dieser Schichten lassen sich durch geeignete Einstellung der wesentlichen Prozeßparameter (insbesondere die spezifische Leistung am Target und die Bias-Spannung an den Substraten) über einen weiten Bereich variieren. Bei einer niedrigen spezifischen Sputterleistung ( $< 3,4 \text{ W/cm}^2$ ) durchlaufen Schichteigenschaften wie z.B. Vickershärte, Elastizitätsmodul oder thermische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Bias-Spannung Maximalwerte. Mittlere Biasspannungen von 200-300 V resultieren in einem deutlich ausgeprägten diamantartigen Charakter der Schichteigenschaften. Es werden beispielsweise Härtewerte bis zu 4000 HV<sub>0,05</sub> und Elastizitätsmoduln bis 300 GPa erreicht. Bei niedrigeren Bias-Spannungen liegen die entsprechenden Werte wesentlich tiefer, z.B. werden für amorphe Schichten, die ohne Bias-Spannung abgeschieden werden, Härten von maximal 2000 HV<sub>0,05</sub> und Elastizitätsmoduln von etwa 200 GPa gemessen. Mit steigender Bias-Spannung nimmt neben der Depositionsrate auch die Schichthftung ab. An Schichten, die mit Bias-Spannungen größer als 450 bis 500 V abgeschieden werden, treten schon nach kurzer Auslagerungszeit bei Raumtemperatur oder bei geringfügiger mechanischer Belastung stets Abplatzungen auf, die keine zuverlässige Bestimmung mechanischer Eigenschaften erlauben. Solche Schichten werden nicht detaillierter charakterisiert, ihre Härte- und E-Modul-Werte liegen deutlich unterhalb der Werte für Schichten mit 0 V Bias. Außer den mechanischen Eigenschaften und der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit sind auch die optischen Eigenschaften der Schichten u.a. von der Bias-Spannung abhängig: Bei einer Bias-Spannung unter 200 V (und oberhalb von 350 V) erhält man Schichten schwarzer Färbung, während bei Biasspannungen zwischen 200 und 300 V im Bereich sichtbarer Wellenlängen weitgehend transparente Schichten abgeschieden werden. Harte Schichten mit diamantartigen Eigenschaften weisen infolge des Ar-Ionenbeschusses hohe innere Druckspannungen auf, die zu einer reduzierten Schichthftung auf Metall- und Stahlsubstraten führen. Zur Lösung dieser Problematik wird ein neuartiges Multilayer-Beschichtungskonzept in verschiedenen Varianten vorgeschlagen. Optimale Ergebnisse bezüglich der Schichthftung ergeben sich mit dem Ansatz einer gradientenförmig aufgebracht Biasspannung, wobei die DLC-Schicht auf ein dünnes TiC-Interface abgeschieden wird. Der Gradienten-Verlauf der Bias-Spannung von 0 V

bis 300 V wird dabei durch eine Mehrlagenschicht aus Einzellagen gleicher Dicke, aber unterschiedlicher Bias-Spannungen simuliert. Im Scratch-Test erreicht man mit dieser Methode kritische Lasten des Versagens bis zu 60 N. Die bei der Deposition amorpher Kohlenstoffschichten in reinen Argonatmosphären gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluß der Bias-Spannung auf die Schichteigenschaften lassen sich ohne weiteres auf die hier benutzten Reaktivgasatmosphären (Gasmischungen: 9 Vol.-% H<sub>2</sub> in Ar bzw. 10 Vol.-% CH<sub>4</sub> in Ar) übertragen. Interpretiert man die Substratbiasspannung nämlich in Form einer Substratstromdichte, so kann diese als Parameter für den Beschichtungsprozeß benutzt werden; gleiche Substratstromdichten führen in unterschiedlichen Atmosphären zur Abscheidung qualitativ ähnlicher Schichten bei verschiedenen Bias-Spannungen. Amorphe C-Schichten zeigen sehr gute tribologische Eigenschaften, insbesondere niedrige Reibungskoeffizienten und niedrigen Schichtverschleiß bei Beanspruchung unter ungeschmiertem Gleitverschleiß gegen 100Cr6 und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Röntgenbeugungs-, TEM- und HRTEM-Untersuchungen ergeben für harte Kohlenstoffschichten eine vollkommen amorphe Struktur; die Ramanspektren führen jedoch auf unterschiedliche I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnisse und deuten auf eine Zunahme von sp<sup>3</sup>-Bindungszuständen der C-Atome bei den superharten Schichten hin. Die Anwendung von Substrattemperaturen oberhalb 250°C bis 300°C resultiert in der Abscheidung nanokristalliner graphitischer C-Schichten, deren Ramanspektren den in der Literatur gezeigten Spektren von Glaskohlenstoffen entsprechen. Die Entstehung einer nanokristallinen kubischen C-Phase konnte im überdeckten Parameterfeld zwischen Sputterleistung, Bias-Spannung, Gasdruck und Substrattemperatur nicht beobachtet werden.

### Abstract

## MAGNETRON SPUTTERED SUPERHARD AMORPHOUS CARBON FILMS WITH GRADED LAYER DESIGN

Magnetron sputtering processes for diamond-like, wear-resistant carbon films are investigated. Those films were obtained by means of various deposition concepts and are characterized concerning their constitution, properties and possible applications as wear-resistant coatings. The dc magnetron sputtering process of graphite in a pure argon atmosphere or in a reactive hydrogen or methane atmosphere at pressures of 0.1 to 1 Pa at low substrate temperatures leads to amorphous carbon films on metallic-, carbon- and ceramic-like substrates. The physical properties of these films vary over a wide range by the appropriate parameters, especially the specific target power and the bias voltage at the substrates.

At 0 V bias voltage hardness values of 2000 HV0.05 and Young's moduli of about 200 GPa are measured. Bias voltages of 200 - 300 V result in a marked diamond-like character, and values of Vickers hardness up to 4000 HV0.05 and a Young's modulus up to 300 GPa are obtained. Films deposited at bias voltages higher than 450 - 500 V peel off from the substrate after a short period of Ageing or under a small mechanical load so that a reliable measurement

of their mechanical properties was not possible. Their hardness and Young`s modulus values are markedly lower than those measured for films deposited at 0 V bias. At low sputter powers (below 3,4 W/cm<sup>2</sup>) the film properties like the Vickers hardness, the Young`s modulus or the thermal conductivity have a maximum as a function of the bias voltage.

In addition to the mechanical properties the thermal and electrical conductivity and the optical properties of carbon films show a significant dependence from the bias voltage. For a bias voltage below 200 V (and above 350 V) black conductive films are obtained and for bias voltages between 200 V and 300 V films are deposited, which are transparent in the visible range of wavelength and insulating. Hard diamond-like carbon films exhibit high compressive stress caused by argon ion bombardement. This high compressive stress leads to reduced adhesion of the films on metallic and steel substrates. Increasing the bias voltage the deposition rate and the film adhesion decreases. To solve this problem new multilayer concepts are carried out. Improved results refering to film adhesion are obtained with the concept of a graded bias voltage during deposition where the DLC layer is deposited onto a thin TiC interface. The gradation of the bias voltage from 0 V up to 300 V is simulated by a multilayer coating existing of single layers deposited with constant layer thickness but different bias voltages. Critical loads of failure in a scratch test up to 60 N could be obtained applying this concept. The results refering to the influence of the bias voltage on film properties during the deposition of amorphous carbon films in pure argon atmospheres can easily be transformed to reactive sputtering used in this study (gas mixtures: 9 vol.% H<sub>2</sub> in argon and 10 vol.% CH<sub>4</sub> in argon). Interpreting the substrate bias voltage as a substrate current density, the substrate current density can be used as a characteristic parameter of the deposition process. The same substrate current density results in the deposition of similiar film qualities in different atmospheres with different bias voltages.

Amorphous carbon films show excellent tribological properties, especially low friction coefficients and low wear under dry sliding wear conditions against 100Cr6 and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

X-ray diffraction, TEM and HRTEM examinations prove a fully amorphous structure of hard carbon films. Raman spectroscopy investigations indicate an increased amount of sp<sup>3</sup>-hybridized carbon atoms in the superhard films. Providing substrate temperatures above 250 °C - 300 °C results in the deposition of nanocrystalline graphitic carbon films. Their Raman spectra correspond to spectra of glassy carbon presented in literature. The emergence of a nanocrystalline cubic phase could not be observed in the investigated parameter field of sputtering power, bias voltage, gas pressure and substrate temperature.

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Literaturübersicht	3
2.1.	Methoden zur Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoffschichten	3
2.1.1.	Beschichtungsverfahren	4
2.1.2.	Methoden zur Charakterisierung von Kohlenstoffschichten	11
2.1.3.	Ramanspektroskopie	11
2.2.	Graphitschichten	15
2.2.1.	Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen von Graphit	15
2.2.2.	Abscheidung graphitischer Schichten aus der Gasphase	20
2.3.	Diamantschichten	20
2.3.1.	Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen von Diamant	21
2.3.2.	CVD-Diamantschichten	26
2.4.	Amorphe Kohlenstoffschichten mit diamantartigen Eigenschaften	35
2.5.	Metallhaltige Kohlenstoffschichten	48
2.6.	Neuartige superharte Schichtmaterialien	48
3.	Experimentelles	50
3.1.	Anlagen- und Beschichtungstechnik	50
3.2.	Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der Schichten	54
3.2.1.	Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)	54
3.2.2.	Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	54
3.2.3.	<sup>15</sup> N-Methode: Charakterisierung des Wasserstoffgehaltes	55
3.3.	Charakterisierung der Mikrostruktur der Schichten	55
3.3.1.	Röntgendiffraktometrie (XRD)	56
3.3.2.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	56
3.3.3.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	57
3.3.4.	Ramanspektroskopie	57
3.4.	Schichtdickenmessung	59

3.5.	Untersuchungen von Schichteigenschaften und Schichtverhalten	59
3.5.1.	Kritische Last des Versagens (Scratch-Test)	59
3.5.2.	Mikrohärte	60
3.5.3.	Elastizitätsmodul	60
3.5.4.	Eigenspannungen	62
3.5.5.	Verschleißuntersuchungen	63
3.5.6.	Spezifischer elektrischer Widerstand	64
3.5.7.	Thermische Leitfähigkeit	65
4.	Ergebnisse	67
4.1.	Herstellung von Kohlenstoffschichten	67
4.1.1.	Abscheidebedingungen	67
4.1.2.	Beschichtungskonzepte	72
4.2.	Einlagige amorphe Kohlenstoffschichten	76
4.2.1.	Schichtkonstitution	76
4.2.2.	Mechanische Eigenschaften	85
4.3.	Amorphe Kohlenstoffschichten mit gradiertem Aufbau	92
4.3.1.	Schichtkonstitution	92
4.3.2.	Mechanische Eigenschaften	92
4.3.3.	Elektrische und thermische Leitfähigkeit, optische Eigenschaften	100
4.4.	Tribologisches Verhalten amorpher Kohlenstoffschichten	104
4.5.	Nanokristalline graphitische Kohlenstoffschichten	109
4.5.1.	Schichtkonstitution	109
4.5.2.	Eigenschaften	115
4.6.	TiC/C Mehrlagenschichten	117
4.6.1.	Schichtkonstitution	117
4.6.2.	Mechanische Eigenschaften und tribologisches Verhalten	118
5.	Diskussion	121
6.	Ausblick	128
7.	Literatur	129

## Abkürzungsverzeichnis

$d$	Netzebenenabstand
$d_s$	Dicke einer Folie
$l$	mittlere Länge der Eindruckdiagonalen eines Vickers-Eindrucks
$l_s$	Länge einer Folie
$r$	Verschleißbahnradius
$r_K$	Radius einer Kugelkappe
$A_s$	Querschnittsfläche einer Reibbahn
$B$	Längenmaß
$D_s$	Schichtdicke
$E$	Elastizitätsmodul
$I_D, I_G$	Intensitäten von Peaks im Raman-Spektrum
$L$	Abstand zwischen Probe und Bildschirm im Elektronenmikroskop
$L_c$	kritische Last im Scratch-Test
$P$	Prüfkraft bei der Vickers-Härteprüfung
$R$	Radius eines Beugungsringes einer TEM-Aufnahme
$R_{el}$	elektrischer Widerstand
$R_K$	Kugelradius
$S$	Längenmaß
$T$	Temperatur
$T_s$	Substrattemperatur
$V_K$	volumetrischer Verschleißbetrag einer Kugel
$V_s$	volumetrischer Verschleißbetrag einer Schicht
$\delta$	Durchbiegung einer Folie
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\nu_0$	Erregerfrequenz
$\nu_{R,St}, \nu_{R,ASt}$	Frequenzen von Ramanlinien (Stokes-Linien, Anti-Stokes-Linien)
$\nu_s$	Schwingungseigenfrequenz
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$\sigma_{ES}$	Eigenspannung
$\vartheta$	Beugungswinkel der Röntgenbeugung

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Neue technologische Entwicklungen erfordern in immer stärkerem Maß eine kostengünstige Fertigung hochleistungsfähiger Produkte langer Lebensdauer und geringer Ausfallswahrscheinlichkeit. In der Materialwissenschaft geht deshalb der Trend hin zu einer zielgerichteten Synthese neuartiger Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften für spezifische Anwendungen. In dieser Hinsicht bieten die Methoden der Dünnschichttechnologie ein großes Innovationspotential durch die Beschichtung von Bauteilen mit funktionellen und verschleißmindernden Schichten definierter Gefüge und Eigenschaften. Verfahren der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (PVD-Prozesse) ermöglichen Beschichtungen bei niedrigen Substrattemperaturen sowie die Deposition völlig neuer metastabiler Schichtmaterialien mit gewünschten Eigenschaftsprofilen. Sputter- und Arc-Techniken haben beispielsweise bei der Synthese von Hartstoff- und Verschleißschichtmaterialien auf TiC- oder TiN-Basis industrielle Bedeutung erlangt. Neben der Optimierung und Weiterentwicklung derartiger Schichtsysteme wird derzeit die Anwendbarkeit solcher Methoden für die Deposition kovalenter Hartstoffe wie Diamant und kubisches Bornitrid oder neuartiger Materialien mit diamantähnlichen Eigenschaften intensiv erforscht.

Diamant ist ein Material, das aufgrund seiner exzellenten physikalischen Eigenschaften für vielfältige technologische Anwendungen, z.B. in der Elektrotechnik, in der Optik oder in der Fertigungstechnik als Schneidstoff, geradezu prädestiniert ist: Neben der höchsten Härte aller bekannten Stoffe zeichnet sich Diamant durch eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit und eine optische Transparenz vom IR- bis in den UV-Bereich aus; er ist in reinem Zustand ein ausgezeichneter elektrischer Isolator, kann aber durch Bor-Dotierung zu einem Material mit außergewöhnlichen Halbleitereigenschaften modifiziert werden. Diese besonderen Eigenschaften von Diamant beruhen auf seiner einzigartigen, hochsymmetrischen Kristallstruktur: Alle Kohlenstoffatome liegen in  $sp^3$ -hybridisiertem Zustand vor und sind tetraedrisch von vier anderen C-Atomen umgeben; zwischen den Atomen bestehen rein kovalente Bindungen. In den letzten Jahren gelang die Abscheidung polykristalliner Diamantschichten mit diversen CVD-Prozessen aus Gasmischungen mit sehr hohen Wasserstoffgehalten. Die Mechanismen der Diamantkeimbildung und des Keimwachstums und die in der Gasphase ablaufenden Vorgänge wurden intensiv untersucht. Eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung einer Diamantstruktur wird der Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit graphitischen Strukturelementen zugeordnet. Vertiefte Kenntnisse über solche Prozesse resultierten kürzlich in der Deposition heteroepitaktischer polykristalliner Diamantschichten, und es besteht große Hoffnung, heteroepitaktische einkristalline Schichten in naher Zukunft abscheiden zu können. Dies würde der CVD-Diamanttechnologie zu einem breiten Durchbruch bezüglich industrieller Anwendungen verhelfen [Spe89] [Bac91] [Lux91] [Jia93] [Lam93] [Fre94] [Fox94] [Yod94] [Rob95a].

Die Synthese von Kohlenstoffschichten mit PVD-Prozessen und Ionenstrahlgestützten Abscheidemethoden führt zur Deposition amorpher und nanokristalliner Schichtstrukturen, deren Eigenschaften abhängig von den jeweiligen Herstellbedingungen den gesamten Bereich zwischen Graphit und Diamant überdecken. Die Ausprägung diamantartiger Schichteigenschaften ist dabei prinzipiell an einen Schichtbildungsprozeß unter der Einwirkung von  $C^+$ -Ionen o.ä. mit einer optimalen Ionenenergie gebunden. So können beispielsweise aus den hochionisierten Plasmen bei einer Lichtbogen- oder Laser-Verdampfung von Graphit oder durch eine direkte Beschichtung mit  $C^+$ -Ionen sogenannte amorphe Diamantschichten mit bis zu 80 %  $sp^3$ -gebundenen C-Atomen abgeschieden werden. Solche Schichten zeigen sehr hohe Härte- und Verschleißwiderstände und niedrige Reibungskoeffizienten; sie sind chemisch beständig gegenüber Säuren und Basen, besitzen diamantartige optische Eigenschaften und hohe spezifische elektrische Widerstände. Auch durch Magnetron-Sputtern können harte, vollkommen amorphe C-Schichten abgeschieden werden. Die Werte für die physikalischen Eigenschaften dieser Schichten liegen jedoch deutlich unter denen der amorphen Diamantschichten. Allgemein werden harte amorphe C-Schichten unabhängig vom Depositionsprozeß in der Literatur als diamantartige Kohlenstoffe (DLC) bezeichnet. Ein zentrales Problem bei der Abscheidung solcher Schichtmaterialien ist die relativ schlechte Haftung auf vielen metallischen und keramischen Substraten infolge sehr hoher innerer Druckspannungen der Schichten [Ais71] [Sav89] [Ken91a] [Col93] [Gis94] [Gri94] [Sei94c] [Wei95].

In dieser Arbeit sollen Kohlenstoffschichten durch Magnetron-Sputtern von Graphit unter Variation wesentlicher Prozeßparameter (Sputterleistung, Substratbiasspannung, Substrattemperatur) hergestellt und bezüglich ihres strukturellen Aufbaus und ihrer Eigenschaften charakterisiert werden. Es soll eine Prozeßtechnologie zur Deposition hafter superharter, verschleißfester Kohlenstoffschichten mit hohen  $sp^3$ -Bindungsanteilen entwickelt werden. Dabei sind Zusammenhänge zwischen Prozeßparametern, Schichtstrukturen und Schichteigenschaften zu diskutieren. Zur Analyse der Konstitution und Mikrostruktur der Schichten sollen u.a. Mikrosondenuntersuchungen (EMPA), Augerelektrospektroskopie (AES), Röntgendiffraktometrie (XRD), Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) sowie Ramanspektroskopische Untersuchungen angewandt werden. Die mechanischen Schichteigenschaften sind mittels Messung der Vickers-Mikrohärte, des Elastizitätsmoduls, der kritischen Lasten des Versagens im Scratch-Test und der Eigenspannungen zu charakterisieren. Das tribologische Verhalten der Schichten soll mit einem Stift-Scheibe-Modellversuch unter trockener Gleitreibung beurteilt werden. Der Einfluß metallischer Komponenten auf die Schichteigenschaften wird anhand von Multilayerschichtsystemen untersucht.

## 2. Literaturübersicht

Unter den Elementen des Periodensystems besitzt Kohlenstoff eine einzigartige Stellung: Aufgrund seiner chemischen Eigenschaften bildet Kohlenstoff polymorphe Strukturen mit sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Neben den kristallinen Modifikationen des weichen, schwarzen, elektrisch leitenden Graphits und des superharten, optisch transparenten, halbleitenden oder isolierenden Diamants existiert eine Vielzahl feinkristalliner und amorpher Formen mit spezifischen Eigenschaftsprofilen. In der Oberflächentechnik gewinnen insbesondere neuartige CVD-Diamantschichten und amorphe Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Eigenschaften als Funktions- und Verschleißschichten zunehmend an Bedeutung. Die Entdeckung der Fullereene als weitere Modifikation des Kohlenstoffs bildet die Basis für die Entwicklung völlig neuer Materialien mit definiert einstellbaren physikalischen Eigenschaften. In der Literatur werden weitere Formen des Kohlenstoffs, zum Beispiel die kettenförmig aufgebauten Carbine, eingehend diskutiert [Pie93] [Krä92] [Det94] [Kav94].

Dieses Kapitel führt in Form einer Literaturübersicht in die Technik der Gasphasenabscheidung dünner Diamantschichten und amorpher Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Eigenschaften ein. Es gibt einen Überblick über PVD- und CVD-Beschichtungsverfahren, die zur Synthese solcher Materialien eingesetzt werden, sowie über Methoden zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur der Schichten. Graphitische Schichten, Diamantschichten und amorphe, diamantartige Schichten werden ausführlich bezüglich ihrer Herstellung, ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften dargestellt. Daneben werden metallhaltige Kohlenstoffschichten, die zunehmend Beachtung als Verschleißschichten finden, behandelt. Eine knappe Diskussion zur Magnetron-Sputter-Deposition neuartiger Schichtmaterialien mit diamantähnlichen physikalischen Eigenschaften, z.B. c-BN- und C-N-Schichten, ergänzt diese Literaturübersicht.

### 2.1. Methoden zur Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoffschichten

Kohlenstoffschichten können je nach Beschichtungsverfahren und Prozesstechnologie kristallin als Graphit- oder Diamantschichten oder als amorphe Schichten auf metallischen, halbleitenden und keramischen Substratmaterialien problemlos abgeschieden werden. Sie überdecken einen weiten Bereich an physikalischen Eigenschaften und finden zunehmend technische Anwendungen, zum Beispiel als funktionelle Schichten in der Elektronik, als transparente oder reflektierende Schichten in der Optik oder als superharte und reibungsarme Schichten im Verschleißschutz [Spe89] [Ros92] [Pie93]. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, der Bindungsverhältnisse und Mikrostruktur von Kohlenstoffschichten werden neben konventionellen Verfahren (z.B. Elektronenmikroskopie, Elektronen- oder Röntgenbeugung) hochentwickelte Methoden der Festkörperphysik und der chemischen Analytik (z.B. schwingungs- und elektronenspektroskopische Methoden) eingesetzt [Zhu93].

### 2.1.1. Beschichtungsverfahren

Die Deposition kristalliner Diamantschichten gelingt bisher nur mit Prozessen der chemischen Gasphasenabscheidung [Bac92]. Verfahren zur Synthese amorpher Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Eigenschaften umfassen ionenstrahlgestützte Abscheidemethoden (z.B. Ionenstrahlsputtern, bias-gestütztes Magnetron-sputtern, direkte Ionenstrahlbeschichtung, Ionenplattieren), die Laserablation von Graphit, Arc-Beschichtungsprozesse und plasmaunterstützte CVD-Methoden [Gri94]. Graphitische Schichten erhält man durch einfache thermische Zersetzungen von Kohlenwasserstoffen [Pie93].

Die *Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD)* überführen das Schichtmaterial aus dem festen Zustand durch Verdampfen oder Zerstäuben in die Gasphase. Sie arbeiten im Hochvakuum und erlauben Beschichtungen bei Substrattemperaturen unterhalb 500 °C. Man unterscheidet in Sputter-Verfahren, Ionenplattier-Verfahren, Arc-Beschichtungsprozesse und Methoden der Laserverdampfung (Laserablation).

Bei den *Sputter-Verfahren* wird das Beschichtungsmaterial (Target) als Kathode geschaltet, die Substrathalterung dient als Anode. Der zunächst auf Hochvakuum evakuierte Rezipient wird mit dem Arbeitsgas (i.a. Argon) bis zu einem Druck von 0,1 bis 10 Pa befüllt. Durch das Anlegen einer genügend hohen Gleichspannung oder einer HF-Spannung zwischen den Elektroden werden die stets im Gasvolumen vorhandenen Elektronen zur Anode hin beschleunigt und bewirken durch Stoßprozesse mit den Gasatomen deren Ionisierung. Die positiv geladenen Gasionen erfahren im elektrischen Feld eine Beschleunigung zur Kathode und schlagen beim Auftreffen auf die Targetoberfläche aus dieser Atome oder Cluster des Beschichtungsmaterials heraus. Die Kondensation dieser Teilchen auf den Substraten führt zu der gewünschten Schichtbildung. Solche Dioden-Sputter-Prozesse sind durch einen geringen Materialabtrag am Target gekennzeichnet. Wesentlich höhere Ausbeuten erhält man beim *Magnetron-Sputtern*: Das Anbringen eines Permanentmagneten hinter dem Target verursacht eine Konzentration der im Plasma vorhandenen Elektronen vor der Targetoberfläche und damit eine Erhöhung der Ionisationsrate des Sputtergases. Die größere Zahl an Gasionen resultiert dann in einer höheren Sputterrate am Target. Das Prinzip des Magnetron-Sputterns ist in Bild 2.1 dargestellt. Elektrisch leitende Targetmaterialien werden mit DC-Spannungen gesputtert, Isolatoren dagegen mit HF-Spannungen [Wai78]. Die aus der Targetoberfläche abgelösten Partikel sind überwiegend Neutralteilchen. Sie besitzen eine mittlere Energie zwischen 5 und 40 eV, wobei das Maximum der Energieverteilung unterhalb 10 eV liegt. Bei der Deposition von Hartstoffschichten, z.B. TiC, TiN, Ti(C,N), in Reaktivgasatmosphären nutzt man die hohe chemische Reaktivität der im Plasma vorhandenen Teilchen zur Schichtbildung aus. Durch das Anlegen einer negativen Spannung an die Substrate (Bias-Spannung) während der Beschichtung wird die aufwachsende Schicht mit Ionen aus dem Plasma beschossen. Dieser Ionenbeschuss kann das Wachstum, die Struktur und die Eigenschaften der Schicht stark beeinflussen [Hae87]. Mit weiterentwickelten Sputtermethoden wie dem

Unbalanced-Magnetron-Verfahren erreicht man eine höhere Ionisierung der Gasphase, indem man mit Spulen Magnetfelder induziert, deren Feldlinien weit in den Rezipienten hineinreichen. Die Energie der schichtbildenden Partikel kann bei diesem Prozeß gezielt beeinflusst werden [Mon92]. Aktuelle Entwicklungen haben die Erzeugung hochgradig ionisierter Plasmen für Sputterprozesse zum Ziel. Dies könnte beispielsweise durch die Kombination von Magnetron-sputtern und Arc-Beschichtung oder durch eine Mikrowelleneinstrahlung bei der Kombination des Magnetronsputterns mit einer ECR-Plasmaquelle (Elektronen-Zyklotron-Resonanzfrequenz-Plasmaquelle) gelingen. Ebenso werden Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung der Vorgänge bei der Schichtbildung an der Substratoberfläche untersucht, z.B. zusätzliche Ionen- oder Laserbestrahlung der Substrate [Mus91] [Ros95].

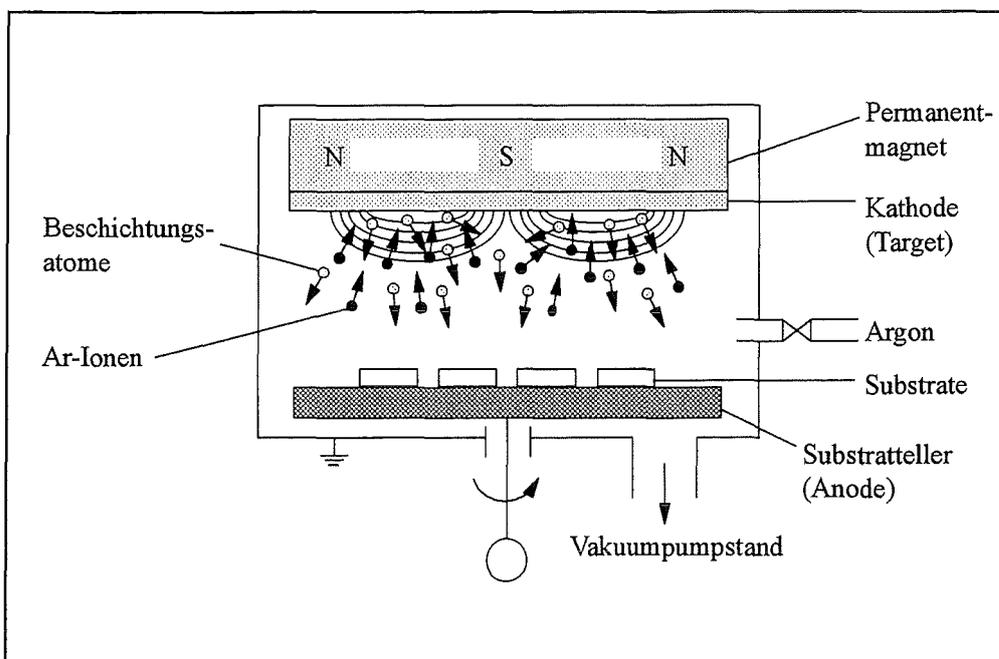


Bild 2.1: Schematische Darstellung des Magnetron-Sputterns

*Ionenplattier-Verfahren* sind dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat vor der Beschichtung und die aufwachsende Schicht während der Beschichtung einem permanenten Beschuß geladener (und ungeladener) Teilchen aus dem Plasma ausgesetzt sind. Das Schichtmaterial kann durch Verdampfen oder Zerstäuben in die Gasphase überführt werden [Gär95]. Für die Deposition von Hartstoffschichten haben reaktiv betriebene Ionenplattier-Verfahren große Bedeutung gewonnen. Wird das Beschichtungsmaterial in einem Lichtbogen verdampft (Arc-Verdampfung), so erhält man eine Verfahrensvariante, die als Arc-Ionenplattieren bekannt ist. Durch die Kombination unterschiedlicher Methoden zur Verdampfung des Schichtmaterials mit einem Teilchenbeschuß vor und während der Deposition ergeben sich weitere Modifikationen des Ionenplattierens [Hae87].

*Arc-Beschichtungsprozesse* werden zunehmend bei der Abscheidung von Hartstoffschichten eingesetzt. Dabei wird das Schichtmaterial in einer Lichtbogenentladung im Hochvakuum verdampft. Charakteristisch für die Arc-Verdampfung ist die willkürliche Bewegung des Kathodenbrennflecks über der Kathodenoberfläche und der hohe Ionisierungsgrad der Dampfphase. Die Emission von Makropartikeln ist eine unerwünschte Begleiterscheinung, die sich nachteilig auf die Schichtbildung auswirkt. Je nach Schaltung des Verdampfers unterscheidet man zwischen kathodischer und anodischer Bogenverdampfung. Die Bewegung des Brennflecks kann durch Magnetfelder beeinflusst werden (Unterscheidung in random arc und steered arc), zusätzlich können die Makropartikel mit Hilfe von Magnetfeldern aus dem Strom der Beschichtungspartikel extrahiert werden (filtered arc-Prozeß). Die Zündung des Lichtbogens mit Hilfe von Laserpulsen (Laser-Arc-Prozeß) führt zu einer reduzierten Makropartikel-emission und ermöglicht eine präzise Steuerung des Kathodenspots [Rot92] [Sei92] [Kie95].

Die Verdampfung des Schichtmaterials kann auch durch eine intensive Laserbestrahlung erfolgen. Diese Verfahrensvariante wird als *Laser-Ablation* bezeichnet. Die Vorgänge bei der Laserverdampfung sind relativ komplex, da sowohl die Laserwellenlänge als auch die Laserleistung, die Impulsdauer und die Impulsfrequenz der Laserstrahlung den Prozess beeinflussen. Bei der Laser-Ablation treten wie bei der Lichtbogenbeschichtung Emissionen von Makropartikeln auf [Kie95].

Die *Methoden der Ionenstrahltechnik* bilden eine eigenständige Gruppe von Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen. Dabei stellen spezielle Ionenquellen gerichtete Ionenstrahlen mit definierten Strahlzusammensetzungen und Strahlenergien zur Verfügung. Die Erzeugung von Ionenstrahlen erfolgt beispielsweise über eine Extraktion von Ionen aus dem Plasma einer Gasentladung und ihrer Beschleunigung mit Hilfe einer Elektrodenoptik. Mit dieser Methodik ist unter Hochvakuumbedingungen eine direkte Ionenstrahl-Beschichtung möglich. Kombiniert man diese Technik mit den bekannten PVD-Verfahren, so erhält man eine große Zahl von Hybridprozessen, die unter dem Begriff der ionenstrahlgestützten Abscheidung (ion beam assisted deposition, IBAD) zusammengefaßt sind [Oec95].

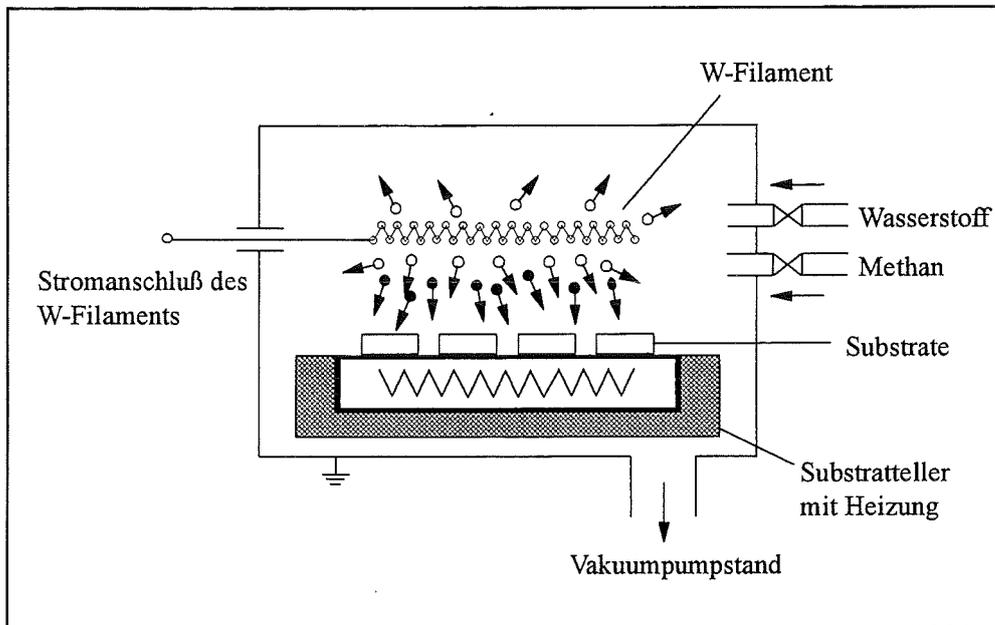
Die *Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD)* arbeiten bei hohen Gasdrücken, in der Regel zwischen  $10^2$  und  $10^5$  Pa. Zur Abscheidung der gewünschten Schichtmaterialien werden chemische Reaktionen (z.B. thermische Zersetzungen, Reduktions- und Oxidationsreaktionen) zwischen gasförmigen Ausgangsstoffen sowie zwischen gasförmigen Ausgangsstoffen und der beheizten Substratoberfläche angeregt. Thermisch aktivierte Methoden erfordern relativ hohe Temperaturen, plasmaaktivierte Prozesse erlauben Beschichtungen bei tieferen Temperaturen. Zur Zeit werden weitere Möglichkeiten zur Absenkung der Prozeßtemperaturen (z.B. durch die Verwendung neuer Gasphasenkomponenten wie der metallorganischen Verbindungen) und die Entwicklung neuartiger Anregungsmechanismen (z.B. Laser-CVD, Photo-CVD) untersucht. Die Abscheidung von CVD-Schichten unterliegt

thermodynamischen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten. Das Schichtwachstum wird dabei von strömungsmechanischen Gegebenheiten, von Diffusionsvorgängen und von der Chemie der Reaktionen beeinflusst. Wesentliche Prozeßparameter zur Steuerung der Deposition sind die Zusammensetzung der Gasphase, der Gasdruck und der Durchsatz der Gase, die Substrattemperatur und die zur Aktivierung einer Reaktion eingebrachte Energie. CVD-Verfahren für die Diamantsynthese und für die Abscheidung amorpher, diamantartiger C-Schichten unterscheiden sich deutlich in der Prozeßführung (zur Diamantsynthese ist die Erzeugung großer Mengen an atomarem Wasserstoff durch eine Gasphasenaktivierung erforderlich, vgl. Kapitel 2.3 und 2.4) [Pie92].

Bei *thermisch aktivierten CVD-Verfahren* wird Wärmeenergie zur Anregung der chemischen Reaktionen in den Reaktor eingekoppelt. Dies wird durch Widerstandsheizungen, Hochfrequenz-Induktions- und Strahlungsheizungen realisiert. Es stehen verschiedene Reaktordesigns zur Verfügung (Reaktoren mit heißen oder kalten Wänden, Niederdruck-Reaktoren und Reaktoren für Atmosphärendruck, Reaktoren mit horizontaler und vertikaler Gaszufuhr). Für die Diamantsynthese ist das *Heißdraht-CVD-Verfahren* (Hot Filament CVD) von Bedeutung: Dabei wird eine Methan-Wasserstoff-Gasmischung (0,5 bis 2 Vol.% Methan in H<sub>2</sub>) an einem 2000°C bis 2300°C heißen Wolframdraht, der ca. 0,5 bis 1 cm oberhalb der Substratoberfläche angeordnet ist, dissoziiert. Die Substrattemperaturen betragen 700°C bis 1000°C. Bild 2.2 zeigt schematisch den Aufbau einer Hot Filament-CVD-Anlage (die Mechanismen der Diamantabscheidung sind in Kapitel 2.3 dargestellt). Sowohl das Substrat als auch der Glühdraht können potentialfrei oder mit einem elektrischen Potential (Bias-Spannung) betrieben werden. Zur Beschichtung großflächiger Substrate benutzt man netzförmige Filamente. Um qualitativ hochwertige Diamantschichten reproduzierbar abscheiden zu können, muß eine Vielzahl von Prozeßparametern, die sich in der Regel gegenseitig beeinflussen, gezielt eingestellt werden. Wesentliche Einstellparameter mit großer Wirkung auf Keimbildung und Schichtwachstum sind die Substrattemperatur, die Bias-Spannung am Filament und am Substrat, die Filamenttemperatur, der Abstand zwischen Substrat und Filament, der Gasdruck, die Gaszusammensetzung und insbesondere auch das Substratmaterial [Hau92] [Hau93] [Mou94].

*Plasmaaktivierte CVD-Verfahren* nutzen den Energieinhalt eines Plasmas zur Anregung der erwünschten chemischen Reaktionen. Man wendet sowohl isotherme Plasmen (Bogenentladungen) als auch nicht-isotherme Plasmen (Glimmentladungen) an. Die Gasmoleküle werden im Plasma dissoziiert, in Radikale gespalten und in angeregte Zustände überführt. Aus diesen Gründen können die Reaktionen bei tieferen als den thermodynamisch erlaubten Temperaturen stattfinden. Die Prozesse zeichnen sich durch relativ hohe Depositionsraten aus. Ein wichtiger Reaktortyp ist der Parallelplattenreaktor, zwischen dessen Elektroden ein Glimmentladungsplasma gezündet wird. Nach der Art der Plasmaanregung unterscheidet man Verfahren wie DC-Plasma-CVD, HF-Plasma-CVD oder Mikrowellen-Plasma-CVD [Pie92] [Mou94].

Die Deposition von Diamantschichten gelingt auch in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme eines Schweißbrenners bei Atmosphärendruck (Flammen-CVD) [Bac92]. Mit neuen Methoden wie z.B. dem ECR-Mikrowellen-Verfahren ist man in der Lage, Diamantschichten bei niedrigen Drücken und Substrattemperaturen abzuscheiden [Mou94] [Yar94].



**Bild 2.2:** Schematische Darstellung des Heißdraht-CVD-Verfahrens zur Diamantsynthese (Helle Punkte kennzeichnen die vom Filament emittierten Elektronen, schwarze Punkte stellen die reaktiven Gasphasenspezies für die Diamantabscheidung dar)

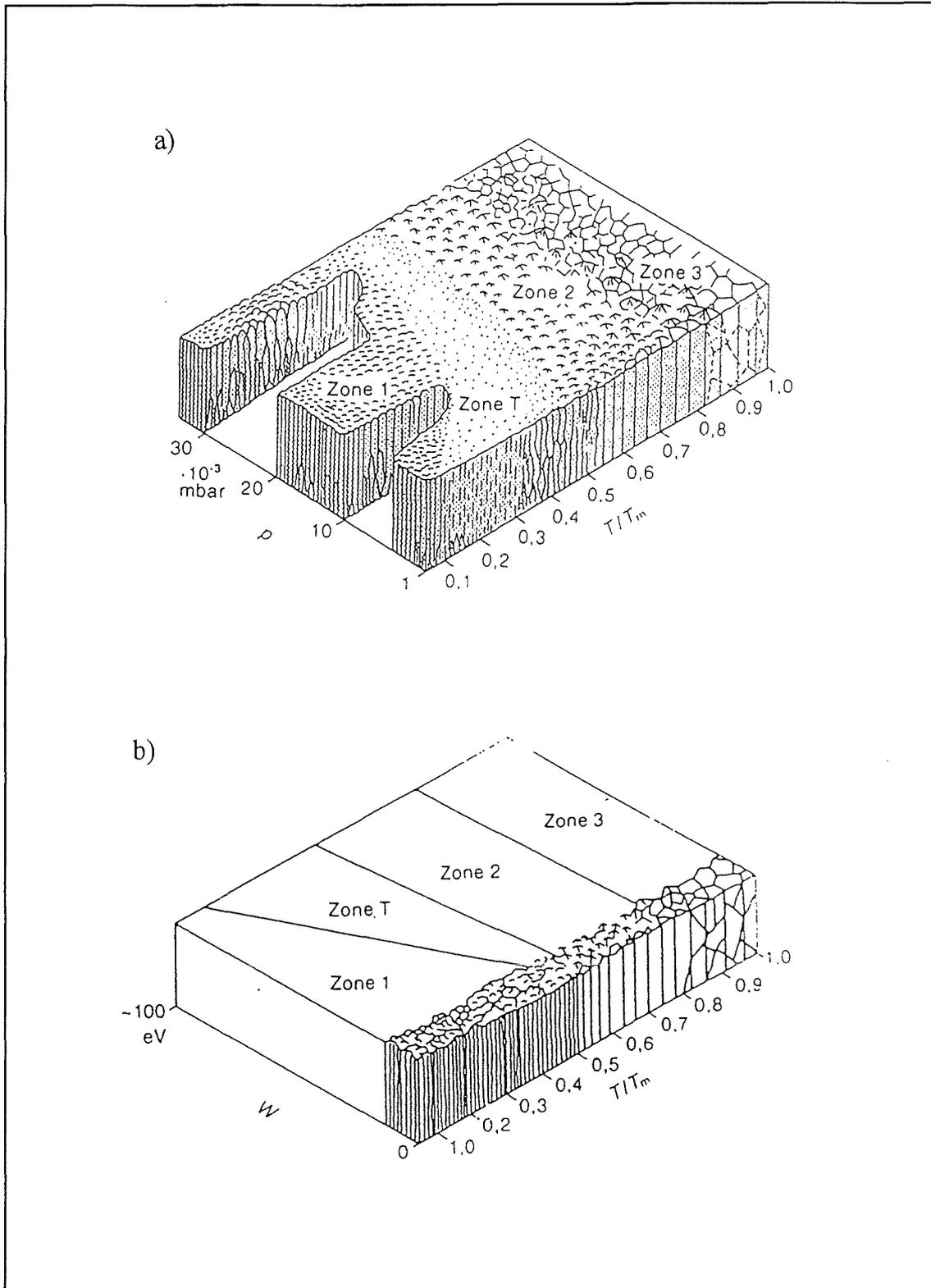
### Beschichtungstechnik

Die Wahl eines Schichtmaterials für eine bestimmte Funktion richtet sich nach den Eigenschaften des Schichtwerkstoffs und seinen Wechselwirkungen mit dem Substrat und der Umgebung bei den jeweiligen Einsatzbedingungen. Holleck [Hol86] beschreibt prinzipielle Kriterien für eine Materialauswahl und Anforderungen an den Schicht-Substrat-Verbund für Verschleißschutzschichten: Verschleißfeste Schichtmaterialien müssen neben einer hohen Härte auch ausreichende Duktilität, hohe Festigkeit und Temperaturbeständigkeit sowie hohe thermische Leitfähigkeit bei geringer thermischer Ausdehnung aufweisen. Die Tendenz zu Wechselwirkungen mit der Umgebung (z.B. Oxidation, Korrosion) soll gering sein, für Werkzeugbeschichtungen wird außerdem eine geringe Adhäsionsneigung bei der Bearbeitung von Werkstücken gefordert. Die Tauglichkeit eines Schichtsystems für den Einsatz im Verschleißschutz wird sehr stark von der Haftung des Schichtmaterials auf dem entsprechenden Substratwerkstoff bestimmt [Hol86].

Auf dem Gebiet der Verschleißschutzschichten haben Materialien auf der Basis metallischer und keramischer Hartstoffe (z.B. TiN, TiC, Ti(C, N), (Ti, Al)N, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) industrielle Bedeutung für unterschiedliche Anwendungen gewonnen. Verfahren zur großflächigen, homogenen Abscheidung von Schichten kovalenter Hartstoffe (z.B. AlN, c-BN, harter amorpher Kohlenstoff, Diamant, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) werden intensiv untersucht; speziell CVD-Diamantschichten und amorphe diamantartige Kohlenstoffschichten stehen an der Schwelle zur kommerziellen Nutzung, u.a. auch für Anwendungen im Verschleißschutz [Yos91] [Nak91] [Yam93].

Um optimierte Schichteigenschaftsprofile zu erhalten, können verschiedene Hartstoffe in einer Schicht miteinander kombiniert werden. Umgesetzt wird diese Idee mit unterschiedlichen Schichtkonzepten. Haftung und Verschleißverhalten von TiN-Schichten auf WC-Co-Hartmetallen können z.B. durch Interface-Gradientenschichten (Schichtfolge WC-TiC-TiN) im Vergleich zu TiN-Schichten ohne Interface deutlich verbessert werden [Fel88]. Weitere Konzepte, die zur Deposition von Schichten erhöhter Verschleißbeständigkeit führen, beruhen auf der Abscheidung von (i) mehrkomponentigen, mehrphasigen Schichtmaterialien, (ii) metastabilen Schichten, (iii) mischkristallverfestigten Schichten, (iv) nanokristallinen Schichten und von (v) Mehrlagenschichten [Sul87] [Hol88] [Hol90] [Lah91] [Fel92] [Hil92] [Kno93]. Schier, [Sir95], diskutiert ausführlich das Viellagenkonzept bezüglich der Deposition hochverschleißfester Schichtverbunde aus metallischen und kovalenten Hartstofflagen. Bei den amorphen Kohlenstoffschichten kann durch eine Metalldotierung ebenfalls eine Verbesserung des tribologischen Verhaltens erreicht werden [Ber93].

Der Zusammenhang zwischen Prozeßparametern und dem Gefüge dünner Schichten ist für eine gezielte Abscheidung von Schichten mit maßgeschneiderten Eigenschaften von großem Interesse. Movchan und Demchishin, [Mov69], entwickelten ein Strukturzonenmodell für aufgedampfte metallische und keramische Schichten, das von Thornton, [Tho74], auf metallische Sputterschichten übertragen und weiterentwickelt wurde. Das Thornton-Modell (Bild 2.3) beschreibt die Schichtstruktur in Abhängigkeit vom Gasdruck und von der Substrattemperatur: Zone 1 charakterisiert eine poröse, dendritische Struktur, die aus nadelförmigen Kristalliten mit kuppenförmigen Enden aufgebaut ist. In Zone 2 besteht eine dicht gepackte kolumnare Struktur mit geringer Oberflächenrauheit. Zone 3 schließlich kennzeichnet eine dicht gepackte, rekristallisierte Schichtstruktur mit glatter Oberfläche. Zwischen den Zonen 1 und 2 existiert eine Übergangszone, die durch eine faserförmige, dicht gepackte Struktur mit glatter Oberfläche beschrieben werden kann [Tho74]. Den Einfluß einer Bias-Spannung auf die Morphologie von PVD-Schichten berücksichtigt das Modell von Messier [Mes84] (siehe Bild 2.3). Danach verschiebt sich die Grenze zwischen Zone 1 und der Übergangszone bei höheren Bias-Spannungen zu niedrigeren Temperaturen. Die Strukturen von CVD-Schichten können auf ähnliche Weise in drei unterschiedliche Gefügetypen eingeteilt werden. Die Ausbildung einer bestimmten Struktur ist auch bei CVD-Schichten vom Schichtmaterial und von den Abscheideparametern, insbesondere von der Temperatur, abhängig [Pie92].



**Bild 2.3:** Strukturzonenmodelle für PVD-Schichten: Schichtaufbau in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, vom Gasdruck und von der Bias-Spannung

a) Modell nach Thornton [Tho74]

b) Modell nach Messier et al. [Mes84]

$T$ =Substrattemperatur,  $T_m$ =Schmelztemperatur des Schichtmaterials

### 2.1.2. Methoden zur Charakterisierung von Kohlenstoffschichten

Die Analyse der Mikrostruktur von Kohlenstoffschichten umfaßt neben der Identifizierung kristalliner und amorpher Phasen u.a. die Charakterisierung von Defektstrukturen in Diamantschichten und die Bestimmung unterschiedlicher Bindungsanteile der C-Atome in amorphen diamantartigen C-Schichten. Neben den Methoden der Röntgen- und Elektronenbeugung sowie der Elektronenmikroskopie werden zur Klärung solcher Fragen spezielle Verfahren der Oberflächenphysik wie Raman- und Infrarotspektroskopie oder Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) eingesetzt. Bei der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Schichten ist vor allem der Wasserstoffgehalt von Interesse. Wasserstoff in dünnen Schichten wird mit Ionenstrahltechniken, z.B. mit der Kernreaktionsanalyse (NRA), detektiert. In Tabelle 2.1 sind einige Verfahren, die in der Analytik von Kohlenstoffschichten häufig verwendet werden, zusammengestellt. Neuere Entwicklungen wie die in situ-Charakterisierung des Diamantwachstums bei der CVD-Abscheidung werden hier nicht beschrieben. In dieser Arbeit wird die Mikrostruktur magnetron-gesputterter C-Schichten mit Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden und mit Hilfe der Ramanspektroskopie untersucht. Die Ramanspektroskopie stellt für die strukturelle Charakterisierung von Kohlenstoffen ein sehr wirkungsvolles Werkzeug dar, da sie u.a. bei einer relativ einfach gehaltenen Meßtechnik und ohne besondere Probenpräparation eindeutig Graphit- und Diamantbindungen zwischen Kohlenstoffatomen unterscheiden kann. Die physikalischen Grundlagen der Ramanspektroskopie werden im folgenden Abschnitt ausführlich dargestellt.

### 2.1.3. Ramanspektroskopie

In der Ramanspektroskopie untersucht man die bei der Streuung von sichtbarem Licht an Materie auftretenden Erscheinungen unter der Annahme, daß keine Absorption der Strahlung in der Probe auftritt. Bestrahlt man eine Substanz mit einer Lichtquelle, die eine oder mehrere intensive Spektrallinien emittiert, so zeigt das an den Bausteinen der Substanz gestreute Licht nach spektraler Zerlegung nicht nur die Linien des Spektrums der Lichtquelle (Erregerlinien, unverschobene oder Rayleigh-Linien), sondern auch noch weitere Linien, die eine Frequenzverschiebung gegenüber der Erregerlinien zeigen. Das Auftreten von mehr Linien im Streulicht als im eingestrahltten Licht bezeichnet man als Raman-Effekt [Bra62]. Schon früh wies Raman darauf hin, daß Zahl, Lage und Intensität der verschobenen Linien charakteristische Eigenschaften der Streusubstanz und unabhängig von der Erregerfrequenz sind [Bar87].

Der bereits 1871 von E.Lommel und 1923 von A.Smekal aufgrund theoretischer Modelle zur Anregung von Molekülschwingungen durch Lichtstreuung postulierte Effekt wurde 1928 von C.V.Raman bei der Untersuchung der Lichtstreuung an Flüssigkeiten zum ersten Mal experimentell nachgewiesen. Im gleichen Jahr konnten G.Landsberg und L.Mandelstam den Effekt

Methode	Information
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	Mikrostruktur, kristalline Phasen, Baufehler (Zwillingsbildung, Stapelfehler, Versetzungen, Interface-Schichten) etc.
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Oberflächenmorphologie
Röntgenbeugung (XRD)	kristalline Phasen, Gitterkonstanten, Kristallorientierungen, Texturen, Eigenspannungen
Elektronenfeinbereichsbeugung (SAD)	kristalline Phasen, Gitterkonstanten, Kristallorientierungen, Texturen
Beugung langsamer Elektronen (LEED)	Oberflächenstruktur, dynamische Vorgänge an Oberflächen
Beugung schneller Elektronen (RHEED)	Oberflächenstruktur
Ramanspektroskopie	C-C-Bindungen ( $sp^3$ , $sp^2$ ), Identifizierung von C-Phasen (Diamant, Graphit, amorpher Kohlenstoff), Kristallitgröße, Eigenspannungen, Struktur
Infrarotspektroskopie	C-H-Bindungen, C-C-Bindungen, Absorptionskoeffizient, Brechungsindex
Photoelektronenspektroskopie (XPS)	Oberflächenspezies, chemische Bindungen (C-O, C-Si, C-C) etc.
Augerelektronenspektroskopie (AES)	Oberflächenspezies, C-C-Bindungen ( $sp^3$ , $sp^2$ ), Identifizierung von C-Phasen
Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)	C-C-Bindungen ( $sp^3$ , $sp^2$ ), elektronische Oberflächenstruktur, dynamische Vorgänge
Rutherford-Rückstreuung (RBS)	chemische Zusammensetzung, Tiefenprofile
Kernreaktionsanalyse (NRA)	Wasserstoffkonzentration, Tiefenprofile
Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS)	chemische Zusammensetzung, Tiefenprofile
Ellipsometrie (SE)	Mikrostruktur, Brechungsindex
Kathodolumineszenz (CL)	Punktdefekte in CVD-Diamant, elektronischer Zustand
Rastertunnelmikroskopie (STM)	Oberflächenstruktur, elektronische Struktur, dynamische Vorgänge

Tabelle 2.1: Auswahl einiger Oberflächenanalysetechniken zur Charakterisierung von Kohlenstoffschichten

auch an Kristallen nachweisen [Bra62]. Die frequenzverschobenen Linien nennt man zu Ehren des indischen Physikers C.V.Raman (1888-1970) Raman-Linien.

Die charakteristische Linienverschiebung im Ramanspektrum basiert auf der Änderung von Schwingungszuständen in Molekülen oder Kristallen durch die Streuung des eingestrahnten Lichts. Bei Gasen treten auch Molekülrotationen mit charakteristischen Rotationsfrequenzen auf. Die Frequenzen der Ramanlinien ergeben sich zu:

$$\nu_{R, St} = \nu_0 - \nu_s \quad (\text{Stokes-Linien}) \quad (1a)$$

$$\nu_{R, Ast} = \nu_0 + \nu_s \quad (\text{Anti-Stokes-Linien}) \quad (1b)$$

mit  $\nu_R$  Frequenzen der Ramanlinien

$\nu_0$  Frequenz der Erregerlinie

$\nu_s$  Schwingungseigenfrequenz der streuenden Substanz

Die nichtverschobene Linie im Ramanspektrum wird als Rayleigh-Linie bezeichnet und ist auf eine elastische Streuung des Lichtes an der Substanz zurückzuführen; die frequenzverschobenen Raman-Linien resultieren aus inelastischen Streuprozessen. Dabei werden längerwellige (rotverschobene) Linien als Stokes-Linien, kürzerwellige (blauverschobene) Linien als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Diese Zustände werden in der Quantentheorie dadurch erklärt, daß ein Molekül nach der Anregung durch ein inelastisch gestreutes Lichtquant nicht in den Grundzustand, sondern in einen energetisch höher liegenden, schwingungsangeregten Zustand zurückkehrt (Stokes-Linien). Wenn sich das streuende Molekül schon in einem thermisch angeregten Schwingungszustand befand, kann ein Schwingungsquant zusätzlich emittiert werden (Anti-Stokes-Linien). Da die Zahl der Moleküle, die bereits in einem angeregten Zustand vorliegen, durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben wird, ist die Intensität der Anti-Stokes-Linien im Vergleich zu der der Stokes-Linien gering. Generell ist die Intensität der ungestreuten Rayleigh-Linien um einen Faktor  $10^3$  bis  $10^4$  höher als die der Raman-Linien. Molekülschwingungen, die sich im Ramanspektrum durch frequenzverschobene Linien auszeichnen, werden ramanaktiv genannt. Es sind jedoch nicht alle theoretisch möglichen Molekülschwingungen ramanaktiv, sondern nur solche, bei denen sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert. Da die Polarisierbarkeit direkt mit der Geometrie des Moleküls verknüpft ist, kann von der Ramanaktivität eines Moleküls auf seine Symmetrie geschlossen werden [Bra62] [Hen70] [Sne80] [Bar87].

In der Theorie der Molekülschwingungen unterscheidet man zwischen Streckschwingungen sowie ebenen und nichtebenen Deformationsschwingungen. Bei Streckschwingungen ändern

sich während der Schwingung Bindungslängen zwischen Atomen, im Verlauf ebener Deformationsschwingungen ändern sich Bindungswinkel, wobei die Atomabstände annähernd konstant bleiben. Im Falle nichtebener Deformationsschwingungen treten kompliziertere Schwingungszustände auf, z.B. Torsionsschwingungen, bei denen sich sowohl Bindungslängen als auch -winkel ändern. Dient als Kriterium für die Klassifizierung das Symmetrieverhalten, so unterscheidet man vollsymmetrische Schwingungen (bei denen die Molekülsymmetrie vollständig erhalten bleibt), antisymmetrische Schwingungen (in deren Verlauf einzelne Symmetrieelemente des Moleküls verlorengehen) und entartete Schwingungen. Je nach Grad der Entartung treten zwei oder mehr Schwingungen in verschiedenen Molekülkoordinaten auf, haben jedoch gleichen Energieinhalt und treten deshalb mit ein und derselben Frequenz auf. Im Ramanspektrum einer solchen entarteten Schwingung ist dann nur eine Bande zu erkennen [Sne79].

In Verbindung mit der Infrarotspektroskopie besitzt die Ramanspektroskopie große Bedeutung für die Identifizierung und Strukturanalyse organischer und anorganischer Substanzen. Die Infrarotspektroskopie untersucht die bei der Absorption infraroter Strahlung angeregten Molekülschwingungen. Voraussetzung für die Infrarotaktivität einer Schwingung ist dabei eine Änderung des Dipolmomentes während der entsprechenden Schwingung. Auch das Dipolmoment eines Moleküls ist von der Geometrie des Moleküls abhängig. Ob eine Molekülschwingung raman- oder infrarotaktiv ist, wird durch sogenannte Auswahlregeln beschrieben. Besitzt ein Molekül beispielsweise ein Symmetriezentrum, so sind zum Symmetriezentrum symmetrische Schwingungen nicht infrarotaktiv, dazu antisymmetrische Schwingungen nicht ramanaktiv. Raman- und Infrarot-Spektrum liefern somit häufig komplementäre Bilder des Schwingungsspektrums einer Substanz [Sne80].

Durch die Entwicklung des Lasers als intensive, kohärente, monochromatische Lichtquelle gewann die Ramanspektroskopie in der Analytik zunehmend an Bedeutung. Heute werden beinahe alle ramanspektroskopischen Untersuchungen in Form der Laser-Ramanspektroskopie durchgeführt. Weiterentwicklungen in der Ramanspektroskopie zielen vor allem auf empfindlichere Meßmethoden. Der Substanzbedarf für eine ramanspektroskopische Untersuchung ist sehr gering: benutzt man die Optik eines Mikroskops (Mikro-Ramanspektroskopie), so lassen sich sogar kleinste Bereiche von der Größenordnung weniger  $\mu\text{m}$  in heterogenen Materialien untersuchen [Gra80] [Bar87]. Störeffekte und damit verbundene Meßfehler bei der Aufnahme von Ramanspektren gehen in den meisten Fällen von fluoreszierenden Verunreinigungen in der zu untersuchenden Substanz aus. Fluoreszenzerscheinungen beruhen auf der Absorption von Lichtquanten und der Emission einer Sekundärstrahlung mit geringerer Frequenz. Der Vorgang der Fluoreszenz ist deutlich langsamer als der Streuprozeß des Ramaneffekts und wesentlich intensiver, so daß schon Spuren von fluoreszierenden Verunreinigungen in einer Probe ausreichen, um das Ramanspektrum dieser Probe vollständig zu überdecken [Sne80].

Die Ramanspektren von idealen Graphit- und Diamantkristallen sind seit langem bekannt. Ramanspektren sind sehr empfindlich gegenüber Änderungen in der Translationssymmetrie eines Kristalls. Solche Änderungen ergeben sich aus dem Verlust der Fernordnung, zum Beispiel aus dem strukturellen Aufbau polykristalliner und mikrokristalliner Materialien mit endlich großen Kristalliten und allen Arten von Gitterfehlern. Auf dieser Tatsache beruht das große Potential der Ramanspektroskopie bei der Untersuchung der Mikrostruktur dünner, amorpher Kohlenstoffschichten [Tsa87]. Die Ramanspektren verschiedener Kohlenstoffe und ihre Interpretation und quantitative Auswertung werden in den folgenden Kapiteln bei der Beschreibung der Strukturen der jeweiligen Kohlenstoffschichtmaterialien vorgestellt.

## 2.2. Graphitschichten

Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau, wesentliche physikalische Eigenschaften und technische Anwendungen graphitischer Materialien. Kapitel 2.2.1. geht ausführlich auf die kristalline Struktur von Graphit und auf Ramanspektren verschiedener graphitischer Materialien ein, da sie eine Grundlage für das Verständnis der Mikrostruktur amorpher Kohlenstoffschichten bilden. In Kapitel 2.2.2. werden in kurzer Form spezielle Charakteristiken der CVD-Abscheidung graphitischer Kohlenstoffschichten erläutert.

### 2.2.1. Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen von Graphit

Graphit ist bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs. Seine besonderen physikalischen Eigenschaften beruhen auf der Tatsache, daß das Kristallgitter von Graphit nur C-Atome in  $sp^2$ -hybridisierter Form enthält.

#### Kristallstruktur von Graphit

Ein idealer Graphitkristall ist aus einer Serie gestapelter paralleler Schichtebenen zusammengesetzt, wobei jedes C-Atom in  $sp^2$ -Konfiguration vorliegt. In einer Schichtebene ist jedes C-Atom an drei andere C-Atome gebunden, wobei jeweils sechs C-Atome ein reguläres Sechseck bilden. Eine Schichtebene besteht aus einer großen Anzahl kontinuierlich miteinander verknüpfter Sechsecke. Innerhalb dieser Sechsecke liegen starke kovalente  $\sigma$ -Bindungen hoher Festigkeit mit einer kurzen Bindungslänge von 0,141 nm vor. Das hybridisierte vierte Valenzelektron eines C-Atoms ist mit einem anderen delokalisierten Elektron der gegenüberliegenden Ebene gepaart und bildet eine wesentlich schwächere Van der Waals-Bindung ( $\pi$ -Bindung). Der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schichtebenen beträgt 0,335 nm. Graphit bildet ein hexagonales Kristallgitter mit den Gitterparametern  $a_0 = 0,245$  nm,  $c_0 = 0,6708$  nm

und einer Stapelfolge ABABAB der Schichtebenen, d.h., C-Atome in jeder zweiten Ebene liegen übereinander. Bild 2.4 zeigt die hexagonale Kristallstruktur von Graphit. Neben dieser thermodynamisch stabilen Form von Graphit existiert auch eine thermodynamisch instabile Form mit rhomboedrischer Stapelfolge ABCABC [Pie93].

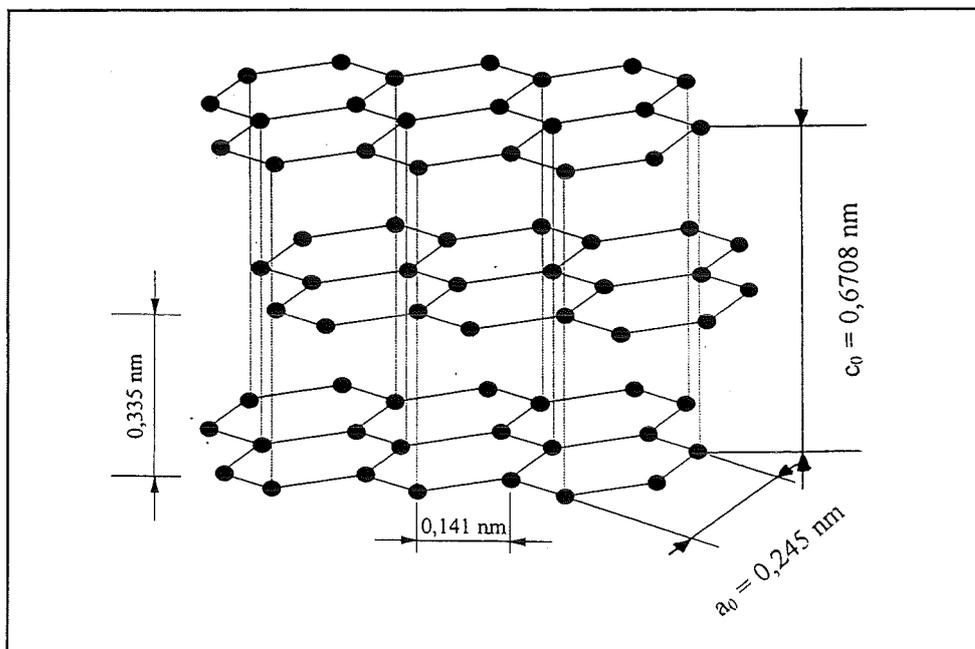


Bild 2.4: Aufbau der idealen hexagonalen Kristallstruktur von Graphit

Die perfekte hexagonale Graphitstruktur ist eine Modellvorstellung: Sowohl in Naturgraphit als auch in allen synthetischen Graphiten treten Baufehler (z.B. Leerstellen, Stapelfehler, Versetzungen, Verunreinigungen, Abweichungen von der Parallelität der Schichtebenen, Porosität) auf. Graphitische Materialien sind in der Regel polykristallin, je nach Art des Materials kann die Kristallitgröße erheblich variieren. Die Struktureigenschaften beeinflussen deutlich die physikalischen Eigenschaften graphitischer Materialien. In der Literatur umfaßt der Begriff Graphit neben der hexagonalen Graphitstruktur auch solche graphitischen Kohlenstoffe ebenso wie die sogenannten nicht-graphitischen Kohlenstoffe. Bei diesen liegen die C-Atome in ebenen hexagonalen Schichten der Graphitstruktur vor, es ist jedoch keine kristallographische Ordnung in der c-Richtung vorhanden [Pie93] [Det94].

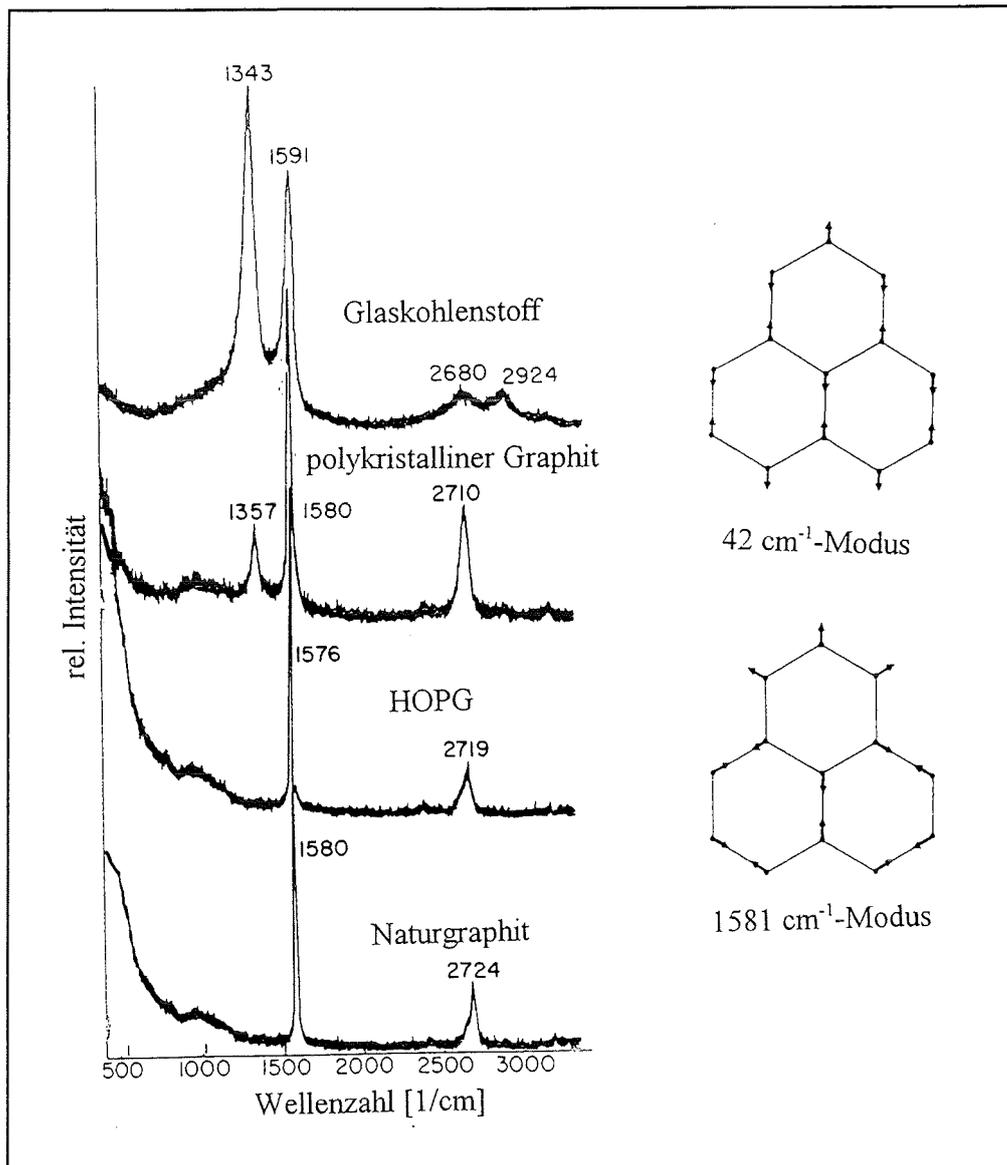
### Ramanspektren von Graphit und graphitischen Materialien

Die Elementarzelle der idealen Graphitstruktur weist Symmetrieeigenschaften der Symmetrieraumgruppe  $D_{6h}^4$  auf [Pie93]. Sie besitzt infrarotaktive, ramanaktive und optisch inaktive Schwingungsformen [Kin88]. Ramanaktiv sind zwei Arten von Schwingungen in der Basis-ebene: Eine Schwingung erscheint bei einer Wellenzahl von  $42 \text{ cm}^{-1}$  und charakterisiert ein

gegenphasiges Schwingen ganzer Ebenen; die andere Schwingung tritt bei einer Wellenzahl von  $1580\text{ cm}^{-1}$  auf, hier schwingen benachbarte Atome in jeder Schichtebene gegeneinander [Nem79]. Da Schwingungen sehr niedriger Wellenzahlen mit der Ramanspektroskopie nur mit Hilfe spezieller Meßtechniken erfaßt werden können, enthält das sogenannte Ramanspektrum erster Ordnung von einkristallinem Graphit nur eine scharfe Linie bei  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Dieses Ramanband wird als G-Band (für "graphite") bezeichnet und charakterisiert eindeutig eine kristalline graphitische Struktur. Das Ramanspektrum zweiter Ordnung von Graphit enthält im Wellenzahlbereich von  $2200$  bis  $3250\text{ cm}^{-1}$  weitere Bänder geringerer Intensitäten, [Nem79], und dient der Feinstrukturuntersuchung von Graphit. Die Ramanspektren erster Ordnung von einkristallinem Graphit sowie verschiedener mikrokristalliner, graphitischer Materialien sind in Bild 2.5 dargestellt.

Bei polykristallinen graphitischen Materialien tritt im Spektrum erster Ordnung zusätzlich eine scharfe Linie bei etwa  $1355\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Intensität dieser Linie (relativ zur  $1580\text{ cm}^{-1}$ -Linie) nimmt umgekehrt proportional zur Kristallitgröße in der graphitischen Basisebene zu und erlaubt die Berechnung dieser Kristallitgröße in der Oberfläche einer Probe [Tui70]. Mit abnehmender Kristallitgröße tritt bei beiden Bändern eine Linienverbreiterung auf, das G-Band verschiebt sich geringfügig zu höheren Wellenzahlen. Nemanich und Solin, [Nem79], fanden außerdem ein Aufsplitten des  $1580\text{ cm}^{-1}$ -Bandes bei kleinen Kristalliten in ein Dublett. Neben dem leicht verschobenen G-Band erscheint ein scharfer Peak bei etwa  $1620\text{ cm}^{-1}$ , dessen Intensität wieder mit abnehmender Teilchengröße ansteigt. Bei mikrokristallinen Materialien nimmt infolge kleiner Teilchengrößen die Fehlordnung zu. Sowohl das  $1355\text{ cm}^{-1}$ -Band als auch das  $1620\text{ cm}^{-1}$ -Band beschreiben diese Unordnung in gestörten graphitischen Materialien. Das  $1355\text{ cm}^{-1}$ -Band wird als D-Band (für "disorder"), das  $1620\text{ cm}^{-1}$ -Band als D'-Band bezeichnet [Jaw95] [Cue94]. Das Dublett um  $1600\text{ cm}^{-1}$  läßt sich bei geringen Störungen des Graphitgitters noch leicht separieren, bei höherer Unordnung des zugrundeliegenden Graphitgitters kann es jedoch nicht mehr aufgelöst werden und erscheint als breiter, zu höheren Wellenzahlen verschobener einzelner Peak [Kün91]. Außer Gitterbaufehlern können in sehr kleinen Kristalliten auch Fehlordnungen durch Abweichungen in den Bindungswinkeln zwischen C-Atomen auftreten. Im Ramanspektrum ist dann das G-Band zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben [Dil84]. Ein für nanokristalline graphitische Materialien typisches Ramanspektrum ist dem in Bild 2.5 gezeigten Spektrum für Glaskohlenstoff sehr ähnlich.

Die Auswertung von Ramanspektren graphitischer Materialien liefert Informationen zur Mikrostruktur solcher Materialien. Bestimmt werden Lagen, Intensitäten, Halbwertsbreiten und Kurvenformen der im Spektrum auftretenden Peaks. Dabei werden die aufgezeichneten Spektren durch synthetisierte Spektren angenähert. Zum Anfitten der Peaks werden Lorentz- oder Gauss-Kurven (oder Superpositionen beider Typen) benutzt. Die von Tuinstra und Koenig, [Tui70], abgeleitete empirische Beziehung zwischen der Kristallitgröße innerhalb graphitischer Basisebenen und dem Intensitätsverhältnis von D- und G-Band wird über die integrierten Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Fits ausgewertet [Nik93] [Jaw95].



**Bild 2.5:** Ramanspektren erster Ordnung des Graphiteinkristalls und unterschiedlicher mikro- und nanokristalliner graphitischer Materialien. Die Bilder rechts zeigen die ramanaktiven Schwingungszustände in den Basisebenen des hexagonalen Graphitgitters nach [Tui70]

### Physikalische Eigenschaften und Anwendungen von Graphit und graphitischen Materialien

Die besondere Kristallstruktur von Graphit resultiert in einer deutlichen Anisotropie seiner physikalischen Eigenschaften. Innerhalb der Schichtebenen weist Graphit eine hohe thermische Leitfähigkeit und einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, während senkrecht zu den Schichtebenen die thermische Leitfähigkeit niedrig und der thermische Ausdehnungskoeffizient groß ist. Darüberhinaus ist Graphit innerhalb der Schichtebenen ein guter elektrischer Leiter, senkrecht dazu aber ein guter elektrischer Isolator. Der spezifische

elektrische Widerstand in den Basisebenen nimmt mit steigender Temperatur zu (metallisches Verhalten), in c-Richtung nimmt er jedoch mit steigender Temperatur ab (halbleitendes Verhalten). Graphit besitzt außerdem eine sehr geringe Dichte und ist bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck gegenüber vielen Säuren und korrosiven Gasen, speziell gegenüber den Alkalimetallen, chemisch beständig. In Luft oxidiert Graphit bei 350-400 °C zu gasförmigen Produkten [Pie93]. Die Reaktivität von Graphit wird stark durch den Graphitisierungsgrad, die Kristallitgröße und die Porosität des Materials beeinflusst. Graphit ist optisch undurchlässig, absorbiert Neutronenstrahlung und besitzt einen sehr hohen Sublimationspunkt (vgl. das Zustandsdiagramm von Kohlenstoff in Bild 2.8., Kap. 2.3.). Bei tribologisch beanspruchten Materialpaarungen zeigt Graphit gegenüber vielen Kontaktwerkstoffen einen sehr niedrigen Reibungskoeffizienten [Pie93]. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über ausgewählte physikalische Eigenschaften diverser graphitischer Materialien.

	Hexagonaler Graphit	Pyrolytischer Graphit	Glaskohlenstoff
Mikrostruktur	Einkristall (Gitterparameter : $a_0=0,246\text{nm}$ $c_0=0,671\text{nm}$ )	polykristallin	amorph
Dichte in $\text{g/cm}^3$	2,26	2,10-2,24	1,47-1,54
Thermische Leitfähigkeit bei RT in $\text{W/mK}$	398 (Basisebene) 2,2 (c-Achse)	190-390 (Basisebene) 1-2 (c-Achse)	4,6-6,5
Spezif. elektrischer Widerstand bei RT in $10^{-6} \Omega\text{m}$	2,5-5 (Basisebene) 3000 (c-Achse)	4-5 (Basisebene) 1000-3000 (c-Achse)	~ 45

Tabelle 2.2: Ausgewählte physikalische Eigenschaften graphitischer Materialien  
(Daten aus [Pie93])

Die enorme Vielfalt synthetischer Graphiterzeugnisse mit spezifischen physikalischen Eigenschaften bildet die Grundlage für die große technologische Bedeutung solcher Produkte. Industriell genutzte Kohlenstoff- und Graphitprodukte (wie z.B. Graphitguß, pyrolytischer Graphit, Technische Ruße, Aktivkohle, Kohlefasern, graphitische Pulver, Glaskohlenstoff) finden unter anderem Anwendungen bei der Herstellung von Metallgußtiegel, in der Elektrotechnik als Elektrodenmaterial und elektrisch leitende Überzüge, im Verschleißschutz als Gleit- und Schmiermittel und bei der Herstellung von Farben und Lacken.

### 2.2.2. Abscheidung graphitischer Schichten aus der Gasphase

Graphitische Coatings werden durch CVD-Verfahren, die auf dem Prinzip der thermischen Zersetzung (Pyrolyse) von Kohlenwasserstoffen beruhen, abgeschieden. Abhängig vom Graphitisierungsgrad des Schichtmaterials spricht man von Pyrokohlenstoff oder pyrolytischem Graphit. Die während der thermischen Zersetzung stattfindenden Prozesse sind relativ komplex und noch nicht vollständig geklärt, die Prozeßführung ist jedoch relativ einfach. Zur Synthese von pyrolytischem Graphit benutzt man häufig Methan als Ausgangsstoff, die Pyrolyse findet bei einer Temperatur von etwa 1100 °C bei Gasdrücken von  $10^2$  bis  $10^5$  Pa statt. Plasmaaktivierte CVD-Verfahren erlauben deutlich niedrigere Prozeßtemperaturen. Die Struktur von pyrolytischem Graphit läßt sich durch Aggregate graphitischer Kristalle mit Kristallitgrößen bis zu einigen hundert nm erklären. Die einzelnen Kristallite besitzen eine sogenannte turbostratische graphitische Struktur mit geometrisch deformierten Basisebenen, Gitterfehlern und Kristallbaufehlern. Innerhalb der Aggregate treten auch Unterschiede in den Kristallorientierungen auf. Durch eine optimierte Prozeßführung und eine nachgeschaltete Wärmebehandlung kann pyrolytischer Graphit so abgeschieden werden, daß sowohl seine strukturellen als auch seine physikalischen Eigenschaften denen eines Graphiteinkristalls sehr ähnlich sind (z.B. HOPG, highly oriented pyrolytic graphite) [Pie92] [Pie93] [Bok68].

### 2.3. Diamantschichten

Analog zur Beschreibung graphitischer Materialien im vorhergehenden Kapitel werden hier in Teil 2.3.1. die kristalline Struktur und das Ramanspektrum von Diamant erklärt sowie grundlegende physikalische Eigenschaften und technische Anwendungen von Diamant dargestellt. Die Synthese kristalliner Diamantschichten mit Kristallitgrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich gelingt sowohl mit reinen als auch mit hybridisierten CVD-Verfahren, beispielsweise mit Heißdraht-CVD-, Mikrowellen-CVD- oder Plasma-Jet-CVD-Prozessen. Kapitel 2.3.2. gibt einen Überblick über Entwicklungen, aktuelle Probleme und Ziele in der Technologie der CVD-Diamantschichten. Die Anwendung von PVD- und Ionenstrahl-Techniken resultiert in der Deposition amorpher Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen physikalischen Eigenschaften (abhängig von der Wahl der Prozeßparameter lassen sich auch mit CVD-Methoden derartige Schichten abscheiden). Solche Schichten zeigen umso ausgeprägtere diamantartige Eigenschaften, je höher der Anteil an  $\text{sp}^3$ -Bindungen zwischen C-Atomen in den Schichten ist. Bei sehr hohen  $\text{sp}^3$ -gehalten spricht man von amorphen Diamantschichten, im Falle einer PVD-Synthese auch von PVD-Diamantschichten. Für Schichten mit reiner  $\text{sp}^3$ -Bindung ist eine nanokristalline Diamantstruktur denkbar [Col93] [Prn93] [Bac94b]. Herstellung, Charakterisierung und Eigenschaften amorpher, diamantähnlicher Kohlenstoffschichten werden ausführlich in Kapitel 2.4 beschrieben.

### 2.3.1. Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen von Diamant

Diamant ist bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck die thermodynamisch metastabile Modifikation des Kohlenstoffs. Im Diamantgitter liegen alle C-Atome in  $sp^3$ -hybridisiertem Zustand vor.

#### Kristallstruktur von Diamant

Diamant bildet eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur hoher Symmetrie, die man sich anschaulich vorstellen kann durch das Ineinandersetzen zweier identischer kfz-Kristallgitter, die entlang der Raumdiagonalen um  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  gegeneinander verschoben sind. Aufgrund der  $sp^3$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome ist jedes C-Atom tetraedrisch von vier anderen C-Atomen umgeben. Zwischen den C-Atomen bestehen starke kovalente  $\sigma$ -Bindungen mit einer Bindungslänge von 0,154 nm. Der tetraedrische Bindungswinkel beträgt  $109^\circ 28'$ . Die Kristallstruktur von Diamant ist in Bild 2.6 angegeben. Geometrisch kann das Diamantgitter auch als eine Folge aufeinandergestapelter Schichten aus gewellten Sechsecken mit einer Stapelfolge ABCABC betrachtet werden, wobei der Zusammenhalt der Schichten (im Gegensatz zu Graphit) durch starke Atombindungen gewährleistet wird. Außer dieser kubischen Form ist unter der Bezeichnung Lonsdalit auch eine hexagonal dichtgepackte Kristallstruktur von Diamant mit einer Stapelfolge ABABAB bekannt. Die Lonsdalitstruktur ist thermodynamisch instabiler als die kubische Struktur, ihre physikalischen Eigenschaften sind denen der kubischen Form sehr ähnlich. In der Literatur werden zudem noch weitere hexagonale Diamantstrukturen, zum Beispiel die 6-H Polytype mit einem sechsschichtigen Aufbau, diskutiert [Dav84] [Spe89] [Pie93].

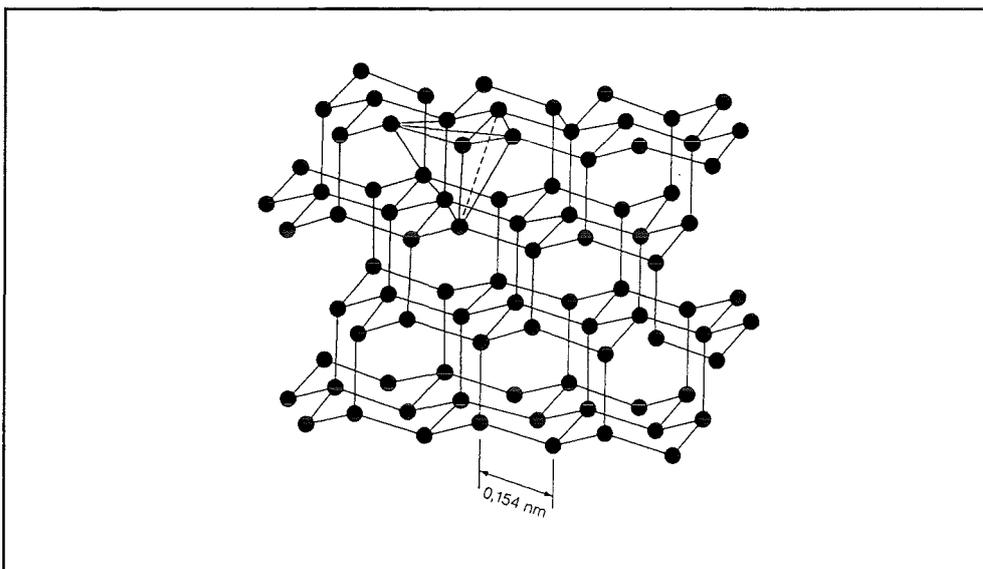


Bild 2.6: Kristallstruktur von Diamant. Jedes C-Atom besitzt eine tetraedrische Koordination.

### Ramanspektrum von Diamant

Die Diamantstruktur wird der Symmetrie-Raumgruppe  $O_h^7$  zugeordnet, [Ram94], und besitzt eine dreifach entartete ramanaktive Schwingung, bei der alle vier Bindungen, die ein C-Atom mit seinen nächsten Nachbarn eingeht, eine periodische Streckung oder Stauchung erfahren. Zusätzlich tritt eine Änderung aller Bindungswinkel auf. Im Ramanspektrum erscheint diese Schwingung als scharfe Linie bei einer Wellenzahl von  $1332\text{ cm}^{-1}$  mit einer Halbwertsbreite von etwa  $1,65\text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Dieses Spektrum wird als Ramanspektrum erster Ordnung von Diamant bezeichnet und ist in Bild 2.7 dargestellt. Es dient im allgemeinen dem Nachweis der Diamantstruktur. Daneben existiert ein Ramanspektrum zweiter Ordnung, das Signale wesentlich geringerer Intensitäten im Wellenzahlbereich von  $2050\text{--}2770\text{ cm}^{-1}$  enthält [Sol70]. Das Spektrum zweiter Ordnung ermöglicht Aussagen zur Feinstruktur von Diamanten. Im Gegensatz zu einem Graphitkristall besitzt ein Diamantkristall keine infrarot-aktiven Schwingungsmoden erster Ordnung [Ram94].

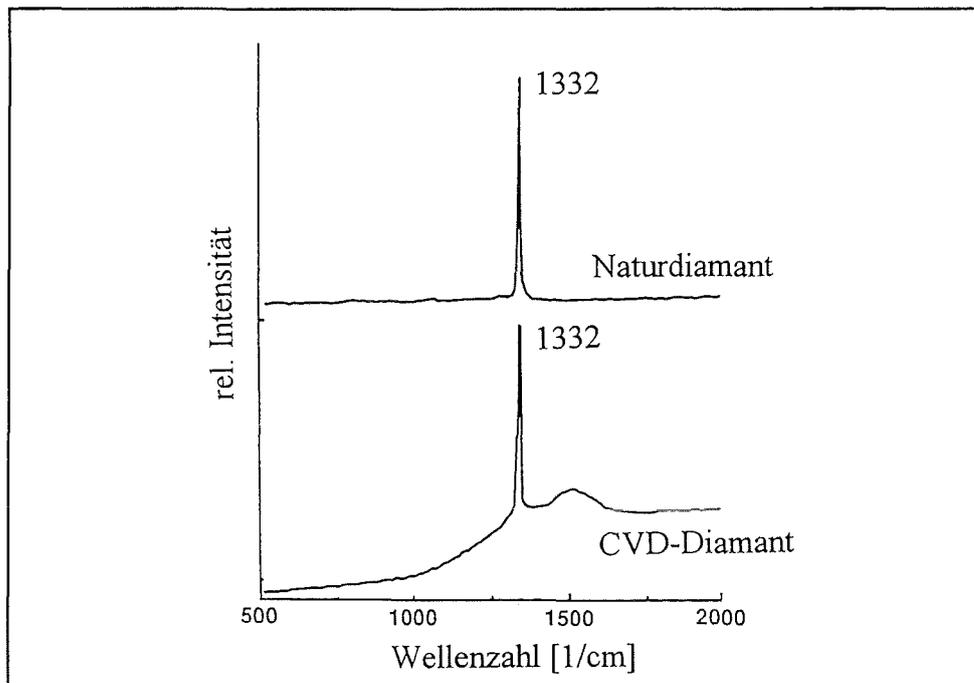


Bild 2.7: Ramanspektrum erster Ordnung eines Diamanteinkristalls und einer typischen CVD-Diamantschicht

Bei Untersuchungen an Diamantpulvern mit mittleren Korngrößen zwischen  $0,1$  und  $2\text{ }\mu\text{m}$  fanden Yoshikawa et al., [Yos93], daß sich die  $1332\text{ cm}^{-1}$ -Linie mit sinkender Korngröße nur geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Mit abnehmender Korngröße nimmt die Intensität der  $1332\text{ cm}^{-1}$ -Linie jedoch deutlich ab und ihre Halbwertsbreite zu. Zusätzlich erscheint bei etwa  $600\text{ cm}^{-1}$  ein weiteres, relativ breites Ramanband, dessen Intensität bei kleinerer Partikelgröße ansteigt. Aus der Interpretation ihrer Ergebnisse schließen Yoshikawa

et al., [Yos93], daß ein Nachweis von Diamantclustern mit Partikelgrößen unter 5 nm mit Hilfe der Ramanspektroskopie schwierig ist. Knight und White, [Kni89], gaben einen Überblick über die berechneten ramanaktiven Schwingungszustände der hexagonalen Diamantstruktur. An hexagonalen Diamantpulvern konnten sie ein scharfes Ramansignal zwischen  $1315\text{ cm}^{-1}$  und  $1326\text{ cm}^{-1}$  messen.

Bei CVD-Diamantschichten auf Si-Substraten erscheint die charakteristische Diamantlinie wiederum bei  $1332\text{ cm}^{-1}$ , dagegen tritt bei Diamantschichten auf WC oder Al infolge von Eigenspannungszuständen oft eine kleine Frequenzverschiebung der Diamant-Raman-Linie auf. Aus dem jeweiligen Peak-Shift kann der Spannungszustand der Diamantkristalle abgeschätzt werden. Die Breite der Diamant-Raman-Linie ist von der Abscheidemethode und damit von den jeweiligen Wachstumsbedingungen der Schichten abhängig und läßt eine Aussage über den Grad der strukturellen Ordnung in Diamantschichten zu. Die Intensität der  $1332\text{ cm}^{-1}$ -Linie steigt proportional zur Schichtdicke an [Kni89]. Häufig wird die diamanttypische  $1332\text{ cm}^{-1}$ -Linie in Diamantschichten von weiteren Ramansignalen begleitet. Ein breites Band bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  wird allgemein einer ungeordneten, amorphen Phase mit  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen zugeschrieben, während die Ursache für ein scharfes Signal bei  $1140\text{ cm}^{-1}$  noch nicht eindeutig geklärt ist. Nemanich et al., [Nem91], beobachten dieses Ramanband überwiegend bei solchen Abscheidebedingungen, bei denen die Diamantbildung gerade einsetzt. Sie postulieren für dieses Signal eine gestörte oder mikrokristalline Kohlenstoffphase mit  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atomen als Precursor für die Diamantentstehung. Ebenso können typische graphitische Muster im Ramanspektrum von Diamantschichten auftreten und auf die Koexistenz graphitischer Phasen hinweisen. Weitere Peaks, die als Vorstufen für die Diamantbildung interpretiert werden könnten, werden in der Literatur noch kontrovers diskutiert [Spe90] [Mar94] [Bha95].

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie kann eine klare Aussage zur Phasenreinheit von Diamanten oder Diamantschichten getroffen werden, denn die Empfindlichkeit dieser Meßmethode ist für Graphit deutlich höher als für Diamant. Aus diesem Grund ist aber auch der Nachweis von Diamant in einer mehrphasigen Umgebung aus unterschiedlichen Kohlenstoffstrukturen in dünnen Kohlenstoffschichten oft problematisch [Kni89].

### Physikalische Eigenschaften und Anwendungen von Diamant

Als Folge seiner hochsymmetrischen Struktur mit rein kovalenten Bindungen weist Diamant eine einzigartige Kombination besonderer physikalischer Eigenschaften auf. Ein sehr reiner Diamanteinkristall besitzt die höchste Wärmeleitfähigkeit aller Festkörpermaterialien bei Raumtemperatur und ist ein ausgezeichneter elektrischer Isolator mit einem extrem hohen Bandgap von  $5,48\text{ eV}$ . Er ist optisch transparent vom IR- bis zum UV-Bereich und weist einen sehr hohen Brechungsindex auf. Diamant ist das härteste bekannte Material überhaupt und

besitzt eine hohe Festigkeit. In Luft zeigen tribologisch beanspruchte Materialpaarungen mit Diamant als Gegenkörper sehr niedrige Reibungskoeffizienten im Vergleich mit anderen Festkörperpaarungen. Gegenüber vielen chemischen Umgebungen ist Diamant inert. Er oxidiert in sauerstoffhaltigen Atmosphären, wobei die Oxidation in reinem Sauerstoff bei etwa 250°C, in Luft erst bei etwa 500°C einsetzt. In einer reinen Wasserstoffatmosphäre ist die Diamantstruktur bis ca. 2000°C stabil, im Hochvakuum bis 1520°C. Durch eine Dotierung des Diamantkristalls mit Bor erhält man Diamanten mit außergewöhnlichen Halbleitereigenschaften (z.B. extrem hohe Durchbruchspannungen, hohe Trägermobilitäten und eine hohe Dielektrizitätskonstante) [Fie79] [Fie92] [Pie93] [Yod93]. Tabelle 2.3 zeigt einige Eigenschaften von Diamant im Vergleich mit ähnlichen Materialien wie kubisches Bornitrid, Siliziumcarbid und reinem Silizium.

	Diamant	c-BN	Si	β-SiC
Kristallstruktur	Diamantgitter	Zinkblende	Diamant	Zinkblende
Dichte in g/cm <sup>3</sup>	3,515	3,45-3,48	2,42	3,22
Therm. Leitfähigkeit in W/mK bei RT	600-1000 (Typ Ia) ~ 2000 (Typ IIa) 400 (polykristallin)	42 1300 (theoretisch)	150	~ 150 ~ 500 (einkristallin)
Brechungsindex	2,41-2,44	2,117	3,42-3,5	3,1
Spezif. el. Widerstand in Ωm (RT)	>10 <sup>14</sup> (Typ I, IIa) 0,1-10 (Typ IIb)	bis 10 <sup>10</sup> (undotiert) 10-10 <sup>5</sup> (n-dotiert)	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>
Bandlücke in eV	5,48	3,0-10,7	1,11	2,2
Dielektrizitätskonstante bei RT	5,7	7,1	11,4	9,7
E-Modul in GPa	1050	590-660	160	~ 400
Härte HV0,05	5700-10400	4500-5000	1000	2400-3980
Querkontraktionszahl	0,1-0,2	k.A.	0,22	0,16

Tabelle 2.3: Physikalische Eigenschaften von Diamant im Vergleich mit c-BN, Si und β-SiC (Daten aus [Fie92] [Pie93] [Yod93] [Vri72] [Rot92] [Sau95] [Yam91])

Die physikalischen Eigenschaften von Diamant sind stark abhängig von Verunreinigungen des Kristallgitters (z.B. durch Substitutionsatome oder im Gitter eingeschlossene Fremdpartikel). In Naturdiamant treten überwiegend Stickstoff und Bor als Verunreinigungen auf. Je nach Gehalt und Art der Stickstoffverunreinigungen unterscheidet man vier Typen von Naturdiamanten: Diamant-Typ I enthält substitutionellen Stickstoff (Typ Ia in Form von Aggregaten, Typ Ib in feindisperser Form), Diamant-Typ II ist im wesentlichen stickstofffrei (Typ IIa

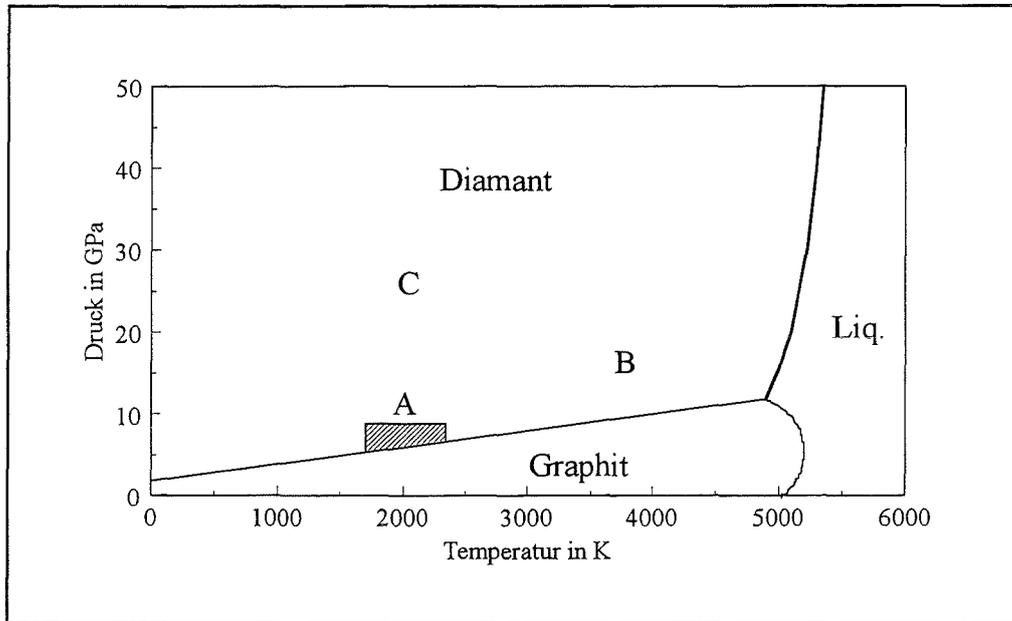
ist ein Isolator und optisch transparent, Typ IIb durch B-Dotierung halbleitend mit blauer Färbung). Etwa 98% aller Naturdiamanten sind vom Typ Ia. Diamant kommt in der Natur selten und auf wenige Lagerstätten konzentriert vor und ist deshalb ein sehr teures Mineral. Die Anstrengungen, Diamant synthetisch herzustellen, führten zu zwei bedeutenden Prozeßvarianten, der Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese und der Niederdrucksynthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung. Die physikalischen Eigenschaften derart hergestellter synthetischer Diamanten sind denen der Naturdiamanten sehr ähnlich [Bak93].

Die Entwicklung von Methoden zur Diamantsynthese bei hohen Drücken ist eng verknüpft mit dem Fortschritt in der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Graphit und Diamant. Graphit ist bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs, Diamant ist erst bei sehr hohen Drücken thermodynamisch stabil. Bei Raumtemperatur und einem Druck von 1013 mbar besteht zwischen beiden Strukturen ein Unterschied in der Freien Enthalpie von 2,88 kJ/mol. Die Umwandlung von Diamant in Graphit verläuft bei Temperaturen bis 1200 °C jedoch sehr langsam. Auf der Basis experimentell bestimmter thermischer Eigenschaften von Graphit und Diamant bei niedrigen Temperaturen und theoretischen Betrachtungen zu diesen Eigenschaften bei hohen Temperaturen konnten die Aussagen über das Zustandsdiagramm von Kohlenstoff ständig verbessert werden [Ber55] [Ber65] [Thi89] [Bun95]. Bild 2.8 zeigt das Zustandsdiagramm für Kohlenstoff, das die thermodynamischen Beziehungen zwischen Graphit und Diamant zur Zeit am besten beschreibt.

Die verschiedenen Verfahrensvarianten der Hochdrucksynthese arbeiten im Bereich thermodynamischer Stabilität der Diamantstruktur. In den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts gelang die Diamantsynthese zum ersten Mal im Labormaßstab [Bun55] [Bri55]. Mit der Entwicklung einer Verfahrens- und Anlagentechnik zur Bereitstellung höchster Drücke bei hohen Temperaturen fanden solche Prozesse stetig wachsende industrielle Bedeutung. Die rein statische Transformation von Graphit zu Diamant bei einem Druck oberhalb 13 GPa und Temperaturen oberhalb 3300 K wird jedoch nur wenig angewandt. In der Praxis arbeitet man mit verschiedenen Metall-Kohlenstoff-Systemen (Fe-C, Ni-C, Co-C, Mn-C etc.) bei Temperaturen von 1350 bis 2100 K und Drücken von 4,5 bis 10 GPa. Dabei besitzt die jeweilige Metallschmelze für Graphit eine höhere Löslichkeit als für Diamant, so daß bei geeigneter Einstellung der Prozeßparameter Diamant aus einer übersättigten Metallschmelze auskristallisiert. Neben den statischen HP-HT-Methoden zur Diamantsynthese wurde auch eine dynamische Methode, die Explosionsverdichtung von Graphit, entwickelt [Bur92] [Bak93] [Nas93].

Sowohl Naturdiamanten als auch synthetische Diamanten finden überwiegend Anwendungen als Schneidstoffe in der Fertigungstechnik, z.B. zur Bearbeitung nichteisenhaltiger Halbzeuge, (z.B. in Form polykristalliner Einsätze für Schneidwerkzeuge, als Schleifmittel und als feinkörniges Pulver). Hochreine Diamanten mit nahezu perfekter Struktur werden in der Schmuck-

industrie und zu einem geringeren Anteil in der Elektrotechnik (z.B. zur Herstellung von Transistoren und Wärmesenken in elektronischen Schaltungen) sowie für hochspezialisierte Anwendungen (z.B. Fenster für IR-Strahlung) weiterverarbeitet [Bak93] [Tom92].



**Bild 2.8:** Zustandsdiagramm für Kohlenstoff bei hohen Temperaturen und Drücken mit schematischer Angabe der Arbeitsbereiche für eine Diamantsynthese, nach [Bun95]. A-C bezeichnen verschiedene Umwandlungsprozesse:

- A Bereich der kommerziellen HP-HT-Synthese von Diamant aus Graphit unter Verwendung von Metallschmelzen
- B Beginn der direkten Transformation von Graphit zu Diamant
- C Bereich für die Schockwellensynthese von Diamant

### 2.3.2. CVD-Diamantschichten

Bei den Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung wird Diamant im Bereich seiner thermodynamischen Metastabilität bei Drücken zwischen  $10^2$  und  $10^5$  Pa und Substrattemperaturen von  $400^\circ\text{C}$  bis  $1100^\circ\text{C}$  synthetisiert. Die besondere Erscheinungsweise in Form dünner Schichten - auf allen Arten von Substratmaterialien - oder freitragender dünner Membranen bietet große Chancen für die Entwicklung einer neuen Diamanttechnologie mit vielfältigen Anwendungen, speziell in der Elektrotechnik und Hochleistungselektronik, in der Optik, im Verschleißschutz und im thermischen Engineering [NN90] [Col92a] [Dre94] [Sau95] [Yos91] [Pla93] [Koi93] [Par95].

## Das Entstehen einer CVD-Diamanttechnologie

Grundzüge der CVD-Diamantsynthese wurden etwa zeitgleich mit der Entwicklung der Hochdrucktechnologie erarbeitet. Dabei gelang russischen und amerikanischen Forschern die Abscheidung von Diamant auf Diamantkristallen durch eine einfache Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan) [Eve62] [Ang68] [Der75] [Spi80]. Wegen der geringen Wachstumsraten für Diamant, der Beschränkung auf Diamantsubstrate und der Codeposition von Graphit, der in separaten Reinigungsschritten selektiv entfernt werden mußte, fanden diese Ergebnisse in den westlichen Ländern wenig Beachtung. In der damaligen Sowjetunion und später in Japan wurden dagegen intensive Forschungsarbeiten zur Gasphasenabscheidung von Diamant durchgeführt. Derjaguin, Fedoseev, Spitsyn et al., [Der77] [Spi81], gelang die Abscheidung perfekter homoepitaktischer Diamantschichten mit Wachstumsraten von 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  ebenso wie die erste Abscheidung von Diamant auf Fremdsubstraten wie Si-Einkristallen. Sie erkannten ebenfalls die Bedeutung von atomarem Wasserstoff für die Stabilisierung der Diamantstruktur und Unterdrückung graphitischer Depositionsprodukte. Sie präsentierten Vorschläge zur Aktivierung der Gasphase, z.B. mit Hilfe eines glühenden Wolframfadens in Substratnähe, um so eine an atomarem Wasserstoff übersättigte Atmosphäre zu erzeugen. Auf der Basis dieser Erkenntnisse wurden in Japan Methoden zur Anregung der Gasphase (z.B. durch eine Plasmaaktivierung) weiterentwickelt und in neue Verfahren zur Synthese reiner, qualitativ hochwertiger polykristalliner Diamantschichten umgesetzt. Dabei wurden hohe Depositionsraten bis zu 250  $\mu\text{m}/\text{h}$  erreicht [Mat82] [Kam83] [Mat85] [Saw85] [Mat87] [Kur88] [Aka90] [Hir90]. Diese Entwicklungen verursachten ein weltweites Interesse an einer CVD-Diamanttechnologie und eine enorme Zunahme der R&D-Vorhaben auf diesem Gebiet; sie bilden die Grundlage für die heute bedeutendsten Depositionsverfahren wie Heißdraht-CVD, Mikrowellen-CVD, DC- oder RF-Plasma-CVD, Plasma-Jet-CVD und Flammensynthese. Aktuelle Forschungsziele beinhalten Fragestellungen zur Optimierung der einzelnen Prozesse bezüglich der Beschichtung großflächiger Bauteile mit uniformen Diamantschichten (Up-Scaling) bei niedrigeren Beschichtungstemperaturen, zur Aufklärung und Steuerung von Keimbildungs- und Wachstumsvorgängen, zur Modellierung der CVD-Verfahren und zur Charakterisierung der Schichtstrukturen. Um Hochtechnologie-Anwendungen, z.B. in der Elektronik, realisieren zu können, sind Wege zur Abscheidung einkristalliner, heteroepitaktischer Diamantschichten und zur n-Typ-Dotierung von Diamantschichten gefragt [NN90] [Bac92] [Yod94].

## Grundlagen der CVD-Diamantsynthese

Diamantschichten können sowohl mit thermisch aktivierten CVD-Verfahren wie dem Heißdraht-Verfahren, als auch mit plasmaunterstützten CVD-Prozessen (z.B. DC- und RF-Plasma-CVD, Mikrowellen-CVD, ECR-Mikrowellen-CVD) und mit der Flammensynthese abgeschieden werden. Heißdraht- und Mikrowellen-CVD-Prozeß haben den höchsten Entwicklungsstand aller Diamantbeschichtungsverfahren erreicht. Die physikalischen Eigen-

schaften der CVD-Diamantschichten entsprechen weitgehend denen der Naturdiamanten, sie werden jedoch von Verunreinigungen stark beeinflusst. Tabelle 2.4 vergleicht die für die Diamantsynthese bedeutendsten CVD-Prozesse bezüglich ihrer Depositionsbedingungen und ihrer spezifischen Charakteristika. Zur eindeutigen Abgrenzung von CVD-Diamant gegenüber den amorphen, diamantartigen Kohlenstoffschichten, die auch als CVD-Schichten abgedehnt werden können, dient das Kriterium von Messier [Mes87]. Danach soll eine Diamantschicht folgende Bedingungen erfüllen: (i) Die Schicht muß unter dem Elektronenmikroskop eine kristalline Struktur aufweisen; (ii) Röntgen- oder Elektronenbeugungsuntersuchungen dürfen nur eine einphasige kristalline Diamantstruktur nachweisen; (iii) Im Ramanspektrum der Schicht muß die für Diamant charakteristische scharfe Linie bei  $1332\text{cm}^{-1}$  erscheinen.

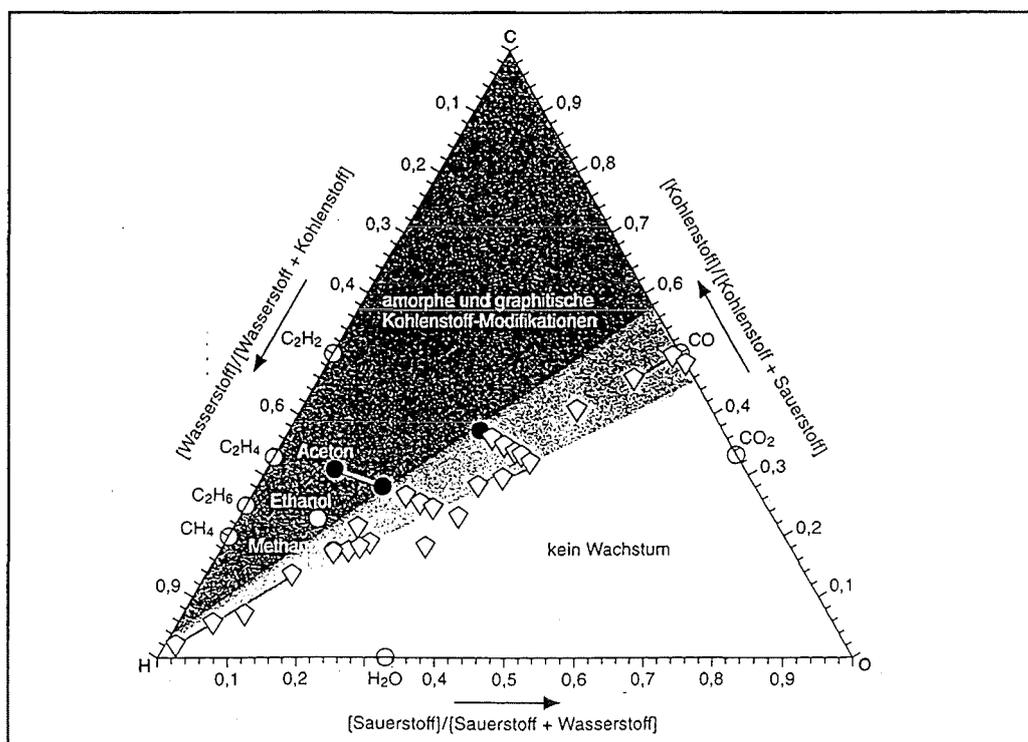
Alle Verfahren zur Diamantabscheidung haben eine Gemeinsamkeit: Die Diamantsynthese ist nur für ganz bestimmte *Zusammensetzungen der Gasphase* möglich; in der Regel enthält sie neben Kohlenwasserstoffen (Methan, Acetylen o.a.) einen Überschuß an molekularem Wasserstoff, in vielen Fällen auch Sauerstoff oder Halogene. Aus einem Vergleich publizierter Daten und eigener experimenteller Untersuchungen zu verschiedenen Methoden der Diamantabscheidung konstruierten Bachmann et al., [Bac91], ein ternäres C-H-O-Phasendiagramm und definierten ein enges Phasenfeld entlang der H-CO-Linie, für dessen Zusammensetzung unabhängig vom Beschichtungsverfahren stets eine Diamantdeposition zu erwarten ist. Damit war eine Möglichkeit zur Optimierung der Depositionsbedingungen verschiedener Verfahren gegeben, und es konnten experimentelle Ergebnisse und unterschiedliche Schichteigenschaften interpretiert werden. Die Existenz dieser Diamantdomäne im C-H-O-Phasendiagramm wurde von anderen Forschern experimentell und durch thermodynamische Modellierungen bestätigt. Demzufolge ist eine Abscheidung von Diamant nur für bestimmte Kohlenstoffgehalte in der Gasphase möglich. Enthält die CVD-Atmosphäre zu viel Kohlenstoff, so werden lediglich amorphe und graphitische Kohlenstoffphasen abgeschieden, enthält sie zu wenig Kohlenstoff, so wächst überhaupt keine Schicht auf [Bac91] [Pin93] [Pri93]. Als oberen Grenzwert für die Kohlenstoff-Sättigung der Gasphase für eine Diamantdeposition schlägt Hwang, [Hwa94], das Verhältnis aus dem Partialdruck von Kohlenstoff im metastabilen Gasphasengleichgewicht und dem Gleichgewichtsdampfdruck von Diamant vor. Bild 2.9 zeigt ein modifiziertes Bachmann-Diagramm für die Abscheidung von Diamantschichten mit dem Mikrowellen-CVD-Prozeß für verschiedene C-H-O-Gaszusammensetzungen. Bachmann et al., [Bac94a], präsentierten auch ähnliche ternäre Diagramme für die Deposition von Diamant in halogenhaltigen Atmosphären (z.B. C-H-Cl, C-H-F).

Die Gasphase besteht in vielen Fällen aus einer Mischung von 0,5 bis 2 Volumenprozent Methan in Wasserstoff. Durch einen hohen Energieeintrag (z.B. über eine thermische Anregung oder eine Plasmaaktivierung durch Mikrowelleneinstrahlung) wird der Kohlenstoffträger in reaktive Radikale und Molekülbruchstücke aufgespalten. Diese Spezies sind von

	Heißdraht-Prozeß (HFCVD)	Mikrowellen-CVD (MWCVD)	DC-Plasma CVD	RF-Plasma CVD	DC Plasma-Jet CVD	Flammensynthese (CFT)
Atmosphären	< 2 % CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub>	C/H , C/H/O gemäß C-H-O Diagramm	< 2 % CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> möglich	< 2 % CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub>	< 2 % CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> und O <sub>2</sub>
Druckbereich in Pa	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup>	bis 20000	10 <sup>2</sup> -10 <sup>5</sup>	> 4000	
Typische Gas- flüsse in sccm	100	100-1000 (C/H) 5-50 (C/H/O)	100-500 (p niedrig) 20-100 (p hoch)	100-200 (p niedrig) ~ 100000 (p hoch)	3000-70000	
Substrattem- peratur in °C	700-1000	300 1200 (höchste p, P)	600-1100	700-1200	800-1100	> 1150
Abscheiderate in µm/h	0,3-2	0,5-15 (abhängig von p,P)	< 0,1 (p,P niedrig) 20-250 (p, P hoch)	< 0,1 (p, P niedrig) 30-180 (p, P hoch)	20-1000	30-100
Beschichtungs- fläche in cm <sup>2</sup>	100	70-80 (p,P niedrig) 20 (mittlere p,P)	70 (p,P niedrig) 1-2 (p, P hoch)	groß (p, P niedrig) 2-3 (p, P hoch)	2-3 70 (Arc-Jet)	< 1
Schichtqualität	+++	+++	- (p,P niedrig) ++ (p, P hoch)	-- (p, P niedrig) +++ (p, P hoch)	+++ (P groß)	+++
Charakteristika	Glühendes Filament (W, Ta) notwendig, Temperatur 2300°C  stabiler Prozeß	Negative Substrat- biasspannung beein- flußt Keimbildung  stabiler Prozeß	Substratkühlung bei hohen p,P	Substratkühlung bei hohen p, P Verfahren noch nicht ausgereift	Substratkühlung Freitragende Mem- brane, Schichten schlecht haftend	Substratkühlung

Tabelle 2.4: Vergleich bedeutender Verfahren der CVD-Diamantsynthese bezüglich Depositionsbedingungen und spezifischer Charakteristika (p bezeichnet den Gasdruck, P die in das System eingebrachte Leistung); Quellen: [Bac94b] [Kla93] [Mou94]

großer Bedeutung für die Diamantkeimbildung und das Schichtwachstum. Dabei hängt die Wachstumsrate stark davon ab, auf welche Weise der Transport dieser Teilchen in der Gasphase zur Substratoberfläche stattfindet. Als wesentliche reaktive Spezies wurden sowohl beim Heißdraht-CVD- als auch beim Mikrowellen-CVD-Prozeß Acetylen ( $C_2H_2$ ) und das Radikal Methyl ( $CH_3$ ) identifiziert. Ob nun Acetylen oder das Methylradikal die entscheidende Rolle beim Diamantwachstum übernehmen, ist noch nicht genau bekannt. Die Rolle des Wasserstoffs bei der Diamantabscheidung ist dagegen ziemlich klar: Bei der Aktivierung der Gasphase werden die Wasserstoffmoleküle in atomaren Wasserstoff dissoziiert. Während eine entstehende Diamantphase atomarem Wasserstoff gegenüber (bei den Bedingungen der CVD-Synthese) thermodynamisch stabil ist, reagieren graphitische und amorphe Kohlenstoffphasen heftig mit atomarem Wasserstoff und werden aus dem festen Zustand wieder in den gasförmigen Zustand überführt. Durch eine geeignete Wahl des Wasserstoffgehaltes in der Gasmischung für die CVD-Synthese können so phasenreine Diamantschichten abgeschieden werden. Sauerstoffhaltige Komponenten in Gasmischungen für den Mikrowellen-CVD-Prozeß werden bei der Gasphasenaktivierung in atomaren Sauerstoff und OH-Radikale zerlegt. Diesen Spezies ordnet man dem atomaren Wasserstoff ähnliche selektive Ätzwirkungen auf amorphe und graphitische Phasen zu. In sauerstoffhaltigen Atmosphären tritt außerdem Acetylen nicht mehr in Erscheinung. Der Sauerstoffgehalt muß jedoch so gewählt werden, daß keine Oxidationsbedingungen für die Diamantschicht geschaffen werden [Kla93] [Mou94].



**Bild 2.9:** C-H-O Gasphasenzusammensetzungen für die CVD-Diamantsynthese nach [Bac92]: Weiße Vierecke kennzeichnen Konzentrationsverhältnisse für eine erfolgreiche Diamantdeposition, schwarze Kreise beschreiben Atmosphären für die Abscheidung amorpher Kohlenstoffe

Eine wesentliche Voraussetzung für das Aufwachsen einer Diamantschicht ist eine genügend hohe Diamant-Keimbildungsdichte auf der jeweiligen Substratoberfläche. Die Charakterisierung von *Keimbildungsmechanismen* und deren theoretische Modellierung bilden Schwerpunkte in der Forschung zur CVD-Diamantsynthese.

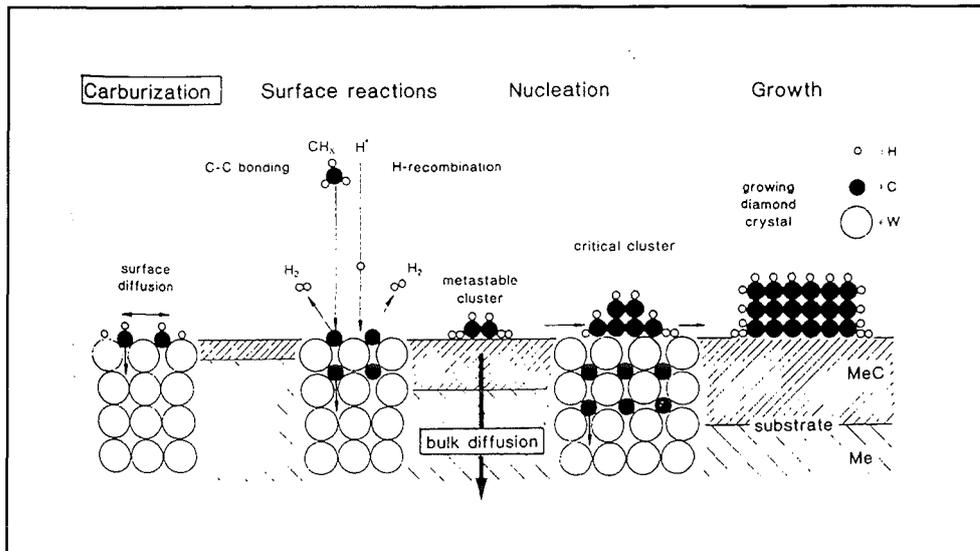
Die Möglichkeiten eines epitaktischen Diamantwachstums auf Substraten wie Diamant und kubischem Bornitrid sind schon seit längerem bekannt. Auf einer Vielzahl anderer Substratmaterialien (z.B. reinen Metallen, Stählen, Halbleitern, Oxid- und Nitridkeramiken) können polykristalline Diamantschichten abgeschieden werden. In der Frühphase der Entwicklung der Diamantschichten bestanden diese Schichten aufgrund der nur geringfügigen, langsamen Keimbildung von Diamant auf nicht-diamantenen Substraten aus Kristallen mit willkürlicher Orientierung und enthielten Defekte sowie sekundäre Kohlenstoffphasen [Spi81] [Hau90] [NN90]. Intensive Untersuchungen zu den Einflüssen der Substratoberflächeneigenschaften und Depositionsparameter auf die Keimbildung und die frühen Wachstumsprozesse in Diamantschichten führten zur Entwicklung von Methoden, die eine signifikante Steigerung der Keimbildungsdichte erlauben. Mit diesen Methoden ist auch eine Kontrolle der Schichtmorphologie möglich.

Es reicht bereits eine mechanische Vorbehandlung der Substratoberfläche aus, um die Keimbildung von Diamant zu forcieren. Die Substrate werden mit feinkörnigen Diamantpulvern abrasiv bearbeitet oder auf Diamantscheiben poliert. Die verstärkte Keimbildung wurde zunächst mit zwei einfachen Modellen erklärt. Im ersten Modell nahm man an, daß infolge der mechanischen Vorbehandlung (trotz einer Reinigung der Substrate vor der Beschichtung) Diamantpartikel oder kohlenstoffhaltige Nebenprodukte des Poliervorganges in und auf der Substratoberfläche zurückbleiben. Die nachfolgende Keimbildung sollte dann von diesen Partikeln ausgehen (Seeding-Effekt). Das zweite Modell diskutierte die Keimbildung an mechanisch und kristallographisch gestörten Zonen erhöhter freier Energie, die durch die Vorbehandlung in der Substratoberfläche induziert werden [Yar89]. Dennig und Stevenson, [Den91], erkannten, daß an scharfen, konvex geformten Oberflächenmustern die Diamantkeimbildung energetisch begünstigt ist. Weitere Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß die mechanische Vorbehandlung eine beträchtliche Anzahl von chemischen Bindungen in der Substratoberfläche aufbricht oder freie, ungesättigte Bindungszustände an scharfen Kanten erzeugt. Ebenso werden Oberflächenoxide entfernt, so daß die Anlagerung der kohlenstoffhaltigen Gasphasenspezies an scharfen Kanten schneller stattfinden kann [Liu95]. Die Effektivität dieser Substrat-Scratch-Methode nimmt erheblich ab, wenn man statt Diamant Materialien wie c-BN, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. als Abrasivwerkstoffe benutzt [Yar92].

Bei der Betrachtung der Diamant-Keimbildung auf Fremdsubstraten geht man heute davon aus, daß sich auf der Substratoberfläche vor dem Einsetzen der eigentlichen Keimbildung zunächst eine dünne, kohlenstoffhaltige Interface-Schicht bildet. Dieser Vorgang beruht auf chemischen Wechselwirkungen der Substratoberfläche mit den reaktiven Gasphasenspezies.

Das Interface bietet deutlich verbesserte Keimbildungsbedingungen für Diamant. Für reine metallische Substrate, insbesondere für Si, wurde die Bildung carbidischer Zwischenschichten bei der Diamantabscheidung postuliert [Bad88]. Diese Vorstellung wurde mittlerweile experimentell für Si-Substrate und andere Substratmaterialien, die stabile Carbide bilden, (W, Mo, Ta, Ti etc.) bestätigt [Bel89] [Wol93]. Lux und Haubner, [Lux91], modellieren die Entstehung einer Carbidschicht mit Hilfe von Lösungsvorgängen: An der Metalloberfläche lagern sich kohlenstoffhaltige Spezies an, aus denen über Gasphasenwechselwirkungen (z.B. Wasserstoffrekombination und Abspalten von Wasserstoff von den  $\text{CH}_x$ -Radikalen) freie C-Atome entstehen. Infolge von Diffusionsprozessen lösen sich die C-Atome an der Substratoberfläche im Metallgitter. Dieser Aufkohlungsvorgang verbraucht zunächst allen verfügbaren Kohlenstoff aus der Gasphase, bis sich eine geschlossene Carbidschicht an der Substratoberfläche gebildet hat. Mit zunehmender Dicke der Carbidschicht verlangsamt sich der Transport von Kohlenstoff in das Metallgitter und die C-Konzentration an der Oberfläche steigt an. Bei Erreichen einer bestimmten C-Konzentration entstehen metastabile Kohlenstoffcluster, die durch Anlagerung weiterer Partikel wachsen und ab einer kritischen Clustergröße stabile Keime für das Diamantwachstum bilden. In Bild 2.10 sind die Vorgänge bei der Diamant-Keimbildung auf metallischen Substraten schematisch dargestellt. Auf nicht-carbidbildenden Substraten wie Ni, Pt und Cu, aber auch auf Si und Mo, werden graphitische Interfaces und Zwischenschichten aus amorphem, diamantartigem Kohlenstoff beobachtet. Solche Interfaces werden wieder über chemische Wechselwirkungen mit den reaktiven Komponenten der Gasphasen schrittweise in Zustände transformiert, die eine Diamantkeimbildung ermöglichen [Ang93] [Tam93] [Tam95] [Liu95]. Welche Art von Interface sich bei der Diamantabscheidung bildet, ist vom Substratmaterial und seiner Vorbehandlung und von den jeweiligen Depositionsbedingungen abhängig. Die Diamantkeimbildung tritt an Defekten und Bereichen mit erhöhtem Energieinhalt in diesen Schichten auf, jedoch nur bei einer hinreichenden Kohlenstoffsättigung der Gasphase direkt über der Substratoberfläche. Durch ein gezieltes Aufbringen derartiger Interfaceschichten vor der Diamantbeschichtung kann die Diamantkeimbildung positiv beeinflusst werden [Liu95]. Zusammenfassend kann man Substratmaterialien, auf denen Diamant erfolgreich abgeschieden werden kann, in drei Kategorien einteilen: (i) strukturell und chemisch mit Diamant kompatible Materialien mit geringem Gitter-Mismatching (Diamant, kubisches Bornitrid), (ii) Carbide und Materialien, die stabile Interface-Carbide bilden können (Si, Mo, SiC, WC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc.) und (iii) Materialien, die keine stabilen Carbide bilden (Pt, Ni, Cu, Au etc.) [Yar92]. Dabei nimmt bei gleichen Bedingungen die Keimbildungsdichte auf Diamantsubstraten über c-BN, zu Mo und Si hin zu Ni oder Cu sehr stark ab [Liu95].

Eine beträchtliche Verbesserung der Keimbildungsbedingungen für Diamant auf Fremds substraten erhält man auch, wenn man vor der eigentlichen Diamantabscheidung an die Substrate für kurze Zeit eine Bias-Spannung anlegt. Dadurch werden an der Substratoberfläche spezifische Reinigungsvorgänge (z.B. Entfernung von Oxiden oder Unterdrückung neuer Oxidbildungen) und Aktivierungsprozesse (z.B. erhöhter Fluß reaktiver Spezies für die Diamant-



**Bild 2.10:** Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Keimbildung von Diamant auf metallischen Substraten nach Lux und Haubner [Lux91] (Beschreibung siehe Text)

bildung zur Oberfläche, Erhöhung der Adatom-Mobilität, Erzeugen energetisch günstiger Zustände für die Keimbildung) angeregt. Die idealen Keimbildungsbedingungen müssen jedoch nicht mit den optimalen Schichtwachstumsbedingungen identisch sein [Liu95]. Im Vergleich mit der rein mechanischen Substratvorbehandlung führt die Methode der Bias-unterstützten Keimbildung zu höheren Keimbildungsdichten und zu deutlich besseren Schichtqualitäten. Die Keimbildungsdichte wird dabei von der Dauer der Biasbehandlung, von der Art und Größe der Bias-Spannung, vom Substratwerkstoff und von der Zusammensetzung der Gasphase beeinflusst [Jia92a] [Wol94]. Mit diesem Verfahren gelingt die Abscheidung orientierter und texturierter Diamantschichten auf einkristallinen Si- und  $\beta$ -SiC-Substraten und man kommt speziell mit dem Mikrowellen-CVD-Prozess dem Ziel der heteroepitaktischen Diamantdeposition schon sehr nahe [Koh93] [Jia93] [Wol93] [Fox94] [Kaw95]. Die Mechanismen der Bias-unterstützten Keimbildung von Diamant werden gegenwärtig intensiv untersucht. Eine mögliche Erklärung der Vorgänge bei der Bias-unterstützten Keimbildung von Diamant auf Silizium bietet das Subplantationmodell von Robertson [Rob95a]: Die Keimbildung soll an einer nanokristallinen graphitischen Kohlenstoffphase mit überwiegend  $sp^2$ -gebundenen C-Atomen einsetzen. Die Bildung einer solchen Interfaceschicht wird durch hohe Substrattemperaturen und durch die Biasbehandlung der Substratoberfläche initiiert. Zunächst entsteht eine dünne SiC-Schicht, indem energetische  $CH_x$ -Ionen in das Si-Substrat eindringen und direkt unter der Oberfläche interstitielle Gitterplätze besetzen. Auf dem SiC-Interface wächst bei den hohen Substrattemperaturen infolge fortlaufender  $CH_x$ -Subplantation eine nanokristalline, graphitische C-Schicht auf. Durch die Subplantation werden in der entstehenden Schicht Druckspannungen erzeugt, die in Verbindung mit der mechanischen Anisotropie von Graphit (hohe Festigkeit innerhalb der Basisebenen, geringe Festigkeit senkrecht dazu) zu

einer Ausrichtung der graphitischen Ebenen senkrecht zur Substratoberfläche führen. Derart ausgerichtete graphitische Schichten besitzen viele freie, nicht abgesättigte Bindungen und sind für eine epitaktische Diamantkeimbildung sehr gut geeignet [Lam93]. Das Diamantwachstum erfolgt dann über die Chemisorption von Methylgruppen. Die optimale Ionenenergie für die Subplantation von C-Ionen in eine C-Schicht oder in ein Si-Gitter beträgt 80 eV [Rob94]. Das Modell von Robertson, [Rob95a], berücksichtigt wesentliche experimentell beobachtete Effekte bei der Bias-unterstützten Keimbildung von Diamant, z.B. ein Maximum in der Keimbildungsdichte bei etwa -250 V Biasspannung (diese Spannung entspricht gerade einer mittleren Ionenenergie von 70-80 eV!), den zeitlichen Verlauf der Keimbildungsdichte nach einer Inkubationszeit und die Abnahme der Keimbildungsdichte bei hohen Temperaturen.

Ein anderer Ansatz zur Beschreibung von Keimbildungsvorgängen geht von thermodynamischen Betrachtungen zur Entstehung kleinster tetraedischer (Diamant) und hexagonaler (Graphit) Kohlenstoff-Cluster aus. Badziag et al., [Bad90], ordnen der Oberflächenenergie solcher Cluster, deren Oberflächenbindungen durch Wasserstoff abgesättigt sind, eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Diamantstruktur zu. Diamantcluster mit Durchmessern bis zu 3 nm sind ihren Berechnungen zufolge bei den niedrigen Drücken der Diamant- und DLC-Abscheidung thermodynamisch stabiler als graphitische Strukturen. Für CVD-Prozesse liegen kritische Keimradien für das Schichtwachstum tatsächlich in der Größenordnung weniger Atomradien [Liu95]. McGinnis et al., [Gin96], beobachten bei der Bias-unterstützten Keimbildung auf Si-(100)-Wafeln das Aufwachsen einer amorphen Kohlenstoffschicht, die eine hohe Dichte nanokristalliner Diamantkeime mit Größen von 2,5 nm bis 15 nm aufweist.

Die Mechanismen, nach denen das *Diamantwachstum* abläuft, können noch nicht eindeutig erklärt werden. Nach allgemeiner Einschätzung ist das Aufwachsen einer CVD-Diamantschicht ein mehrstufiger Prozeß. Kinetische Bedingungen erfordern zunächst das Entstehen einer für das Diamantwachstum geeigneten Oberfläche, an die sich weitere Spezies aus der Gasphase anlagern können. Eine solche wachstumsaktive Oberfläche bildet sich infolge der Wirkung von atomarem Wasserstoff auf Kohlenwasserstoffpartikel an der Substratoberfläche; dabei werden von den  $C_xH_y$ -Spezies Wasserstoffatome abgetrennt (die mit anderen freien H-Atomen zu molekularem Wasserstoff rekombinieren können), und es bilden sich Radikale solcher  $C_xH_y$ -Moleküle. Diese Oberflächenradikale stellen aufgrund ihrer Wechselwirkungen mit den reaktiven Gasphasenspezies die für das Diamantwachstum notwendigen aktiven Oberflächenzustände dar. Die Ausbildung derartiger Radikale, die zum Diamantwachstum beitragen, steht im Gleichgewicht mit der Rekombination von Radikalen durch eine Absättigung der freien Bindungen mit atomarem Wasserstoff. Der Anteil wachstumsfähiger Radikale ist dabei unabhängig von der Konzentration des atomaren Wasserstoffs in der Gasphase und ist nur eine Funktion der Temperatur der Gasphase [Fre94]. Experimentell fand man nämlich bei CVD-Prozessen mit höheren Gasphasentemperaturen wesentlich höhere Diamant-Wachstumsraten [Bac92]. Die Anlagerungsrate der Diamantvorläuferspezies an die Radikale durch

Adsorption ist der Anzahl der wachstumsaktiven Radikale an der Substratoberfläche und der Konzentration der Vorläufer in der Gasphase proportional. Durch Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen benachbarten Adsorbaten sowie zwischen den jeweiligen Adsorbaten und atomarem Wasserstoff bildet sich ein zusammenhängendes Diamantkristallgitter. Welche Teilchen aus der Gasphase die entscheidende Rolle beim Diamantwachstum spielen, ist noch offen. Es liegen Modelle für ein Diamantwachstum sowohl auf Methyl-Basis als auch auf Acetylen-Basis vor, die wesentliche Schritte bei der Ausbildung einer Diamantstruktur unter der Berücksichtigung der selektiven Ätzwirkung von atomarem Wasserstoff auf simultan entstehende graphitische und amorphe Kohlenstoffphasen beschreiben [Fre87] [Peh93] [Zha93] [Fre94].

Die Erkenntnisse zu Keimbildung und Wachstum von Diamant lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Sowohl bei homoepitaktischer als auch bei heteroepitaktischer Diamantabscheidung wird ein Frank-van der Merwe-Schichtwachstum (Schicht für Schicht) und in einigen Fällen ein Stranski-Krastanov-Wachstum (Schicht- und Inselwachstum) beobachtet, bei der Abscheidung polykristalliner Diamantschichten auf Fremdsubstraten tritt dagegen Volmer-Weber-Wachstum (reines Inselwachstum, [Rei86]) auf [Liu95]. Ein CVD-Prozeß zur Abscheidung polykristalliner Diamantschichten setzt sich aus mehreren charakteristischen Prozeßschritten zusammen, die (i) eine Inkubationsphase (Interface-Bildung), (ii) die Keimbildungsphase, (iii) die Keimwachstumsphase und (iiii) die Schichtwachstumsphase umfassen. Für viele Diamantabscheidungsverfahren kennt man die optimalen Bedingungen für Keimbildung und Schichtwachstum und die Einflüsse der wesentlichen Prozeßparameter auf das Keimbildungs- und Wachstumsverhalten, Heißdraht- und Mikrowellen-CVD-Prozesse haben einen hohen Entwicklungsstand erreicht. Die theoretische Modellierung von Keimbildung und Schichtwachstum hat auf dem Weg zu einer einheitlichen Beschreibung der CDV-Diamantsynthese jedoch noch viele offene Fragen zu klären.

#### 2.4. Amorphe Kohlenstoffschichten mit diamantartigen Eigenschaften

Die Abscheidung von Kohlenstoffschichten bei moderaten Substrattemperaturen und einem permanenten Ionenbeschuß der Substrate resultiert in eine neuen Klasse amorpher Materialien mit diamantähnlichen Eigenschaften, die unter der Bezeichnung diamantartiger Kohlenstoff (diamondlike carbon, DLC) bekannt ist. Diese Materialien zeichnen sich durch sehr hohe Härtewerte, hohe Verschleißwiderstände und niedrige Reibungskoeffizienten aus. Sie sind chemisch beständig gegenüber Säuren und Basen, besitzen diamantartige optische Eigenschaften und hohe spezifische elektrische Widerstände [Ang86a] [Sav89] [Gri93]. Der Begriff DLC wurde von Aisenberg und Chabot geprägt, [Ais71], denen zum ersten Mal die Synthese solcher Schichten mit der ionenstrahlgestützten Deposition von Kohlenstoff gelang. Heute kann man DLC-Schichten mit einer Vielzahl von Verfahren abscheiden. Neben diversen ionenstrahlgestützten Methoden (direkte Anwendung von C<sup>+</sup>-Ionen) werden Sputterprozesse,

Arc-Verdampfungen und Laserablation (Verwendung von Graphittargets) sowie DC-Plasma-CVD-, HF-Plasma-CVD- und Mikrowellen-Plasma-CVD-Methoden (mit Kohlenwasserstoffen als Ausgangsmaterialien) eingesetzt. Abhängig vom Beschichtungsverfahren und den jeweiligen Prozeßparametern ergeben sich erhebliche Variationen in der Komposition, in der Mikrostruktur und in den Eigenschaften der Schichten. Es treten z.B. nahezu wasserstofffreie C-Schichten als auch Schichten mit hohem Wasserstoffgehalt (bis zu 50 Atom-%) auf. Aus diesen Gründen ist auch die Begriffsbildung zur Thematik der diamantartigen C-Schichten nicht homogen. Für verschiedene Schichtmaterialien existieren je nach Abscheidemethode und Schichtstruktur unterschiedliche Bezeichnungen. Allgemein verwendet man den Begriff DLC als Oberbegriff und versteht darunter metastabile amorphe Kohlenstoffschichten ohne kristalline Fernordnung, mit variablen Anteilen an  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen und variablen Wasserstoffgehalten [Gri94]. Je größer das  $sp^3/sp^2$ -Bindungsverhältnis zwischen C-Atomen, desto ähnlicher sind die DLC-Eigenschaften denen kristalliner Diamanten. Die gebräuchlichste Klassifizierung von DLC-Schichten in wasserstofffreie und hydrierte amorphe C-Schichten (a-C bzw. a-C:H) basiert auf einem Vorschlag von Angus [Ang86b]: Trägt man für verschiedene Materialien die Atomzahldichte über dem Wasserstoffgehalt auf, so lassen sich DLC-Schichten deutlich gegenüber Graphit, Diamant, Polymeren und anderen festen Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z.B. Adamantan, abgrenzen. Nach dieser Einteilung können DLC-Schichten als eigenständige Klasse von Kohlenstoffmaterialien betrachtet werden. Um den Aufbau und die Eigenschaften diamantartiger Kohlenstoffschichten erklären zu können, müssen Informationen über die Koordinationsverhältnisse der C-Atome ( $sp^3/sp^2$ -Verhältnis), zum Wasserstoffgehalt und zur Verteilung des Wasserstoffs in den Schichten und über die schichtbildenden Plasmaspezies und ihre kinetische Energie vorliegen. Eine indirekte Aussage zum  $sp^3$ -Gehalt kann mit Hilfe der Ramanspektroskopie abgeleitet werden [Yos89], der Wasserstoffgehalt der Schichten wird z.B. mit der Kernreaktionsanalyse bestimmt [Wag92b]. Im folgenden werden verschiedene Typen von DLC-Schichten, ihre Herstellung und Eigenschaften sowie ausgewählte Strukturmodelle dargestellt, ebenso werden Ramanspektren solcher Schichten und ihre Auswertung erläutert.

### Methoden zur Herstellung und Eigenschaften von DLC-Schichten

Gemeinsame Kennzeichen aller Methoden zur Deposition von DLC-Schichten sind niedrige Substrattemperaturen und ein permanenter Ionenbeschuß der aufwachsenden Kohlenstoffschicht (mit einer Ionenenergie von 10 eV bis 500 eV). Neben den oben genannten physikalischen Eigenschaften besitzen DLC-Schichten außerdem sehr glatte Oberflächen. Bei der Abscheidung solcher Schichten treten aber auch gravierende Nachteile in Form geringer Depositionsraten und i.a. hoher innerer Druckspannungen in den Schichten, die bei vielen Substratwerkstoffen zu Haftungsproblemen führen, auf. Für technische Anwendungen unter erhöhten Temperaturen sind DLC-Schichten nicht geeignet, da bei etwa 300 °C bis 350 °C die Umwandlung zu Graphit einsetzt. Die diamantähnlichen Eigenschaften dieser DLC-Materialien

sind durch den Anteil an  $sp^3$ -Bindungen zwischen C-Atomen bestimmt. Dieser Anteil wird durch den Ionenbeschuss und durch den Wasserstoffgehalt der Schichten beeinflusst [Pie93] [Gri94]. Tabelle 2.5 gibt einen Überblick zu Herstellbedingungen und Eigenschaften diamantartiger Kohlenstoffschichten bei unterschiedlichen Depositionsprozessen.

Die *thermische Verdampfung von Graphit* resultiert in amorphen, wasserstofffreien Kohlenstoffdepositen, die überwiegend  $sp^2$ -hybridisierte Bindungen zwischen C-Atomen enthalten. Die Schichten sind hart und zum Teil optisch transparent, ihre elektrische Leitfähigkeit ist um einige Zehnerpotenzen höher als bei anderen harten C-Schichten [Ang86a]. Die mittlere kinetische Energie der schichtbildenden Partikel liegt zwischen 0,01 eV und 0,1 eV. Ullmann et al., [Ull93] [Ull94], gelangen mit einer ionengestützten Verdampfung unter UHV-Bedingungen bei Substrattemperaturen unter 100 °C die Abscheidung hafter Kohlenstoffschichten mit Härten bis zu 3000 HV, indem sie die aufwachsende Schicht einem Beschuss mit Edelgasionen (Energien < 12 keV) aussetzen. Die Dichte der Schichten betrug 1,7 bis 2,25 g/cm<sup>3</sup>.

Die *Zerstäubung von Graphit* führt zur Abscheidung harter, amorpher Kohlenstoffschichten, die abhängig von der Sputteratmosphäre auch Wasserstoff enthalten können. Durch eine Biasspannung an den Substraten realisiert man einen Ionenbeschuss der wachsenden Schicht. Die mittleren kinetischen Energien der schichtbildenden Teilchen liegen zwischen 1 und 10 eV. Struktur und Eigenschaften gesputterter Kohlenstoffschichten werden von der Ionenenergie, vom Gasdruck und von der Substrattemperatur bestimmt.

Zur Thematik des Diodensputterns liegen nur sehr wenige Veröffentlichungen vor. Zou et al., [Zou90], erhielten mit einem *HF-Dioden-Sputterprozeß* in reinem Argon harte, dichte und nahezu wasserstofffreie Schichten (Mikrohärte: 2300 HV, Dichte: 1,7 bis 2,5 g/cm<sup>3</sup>, 2 at-% H) mit hohen inneren Druckspannungen (bis zu 3 GPa). Die maximal erreichbare Schichtdicke betrug etwa 500 nm, die Depositionsrate 100 nm/h. Mit steigender Bias-Spannung (zwischen 0 V und -150 V) nahmen Dichte und Schichthärte zu. Aus IR-Absorptionsspektren leiteten Zou et al., [Zou90], ein  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis ab, das von 2,5 bei Schichten mit 0 V Bias auf einen Wert größer als 5 bei Schichten mit 150 V Bias anstieg. Die Berechnung einer mittleren Koordinationszahl ergab für die C-Atome einen Wert von 3,7. Mit steigendem H-Gehalt der Schichten nahm dieser Wert ebenso wie das  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis signifikant ab. Ullmann et al., [Ull92], erhielten mit einem anderen HF-Diodensystem amorphe C-Schichten mit ähnlichen Eigenschaften (z.B. Dichte 1,75 bis 1,85 g/cm<sup>3</sup>, Härte 1500 bis 2500 HV, Wasserstoffgehalt 7-10 at-%). Bei detaillierten Strukturuntersuchungen konnten sie keine  $sp^3$ -Bindungen zwischen C-Atomen nachweisen, EELS-Messungen deuteten dagegen auf die Existenz  $sp^2$ -gebundener Kohlenstoffcluster als dominante Bausteine für die Schichtstruktur hin.

Aus der Gruppe der *Magnetron-Sputterprozesse* haben sowohl konventionelle, planare Magnetron-Sputteranordnungen als auch Unbalanced Magnetron-Systeme Bedeutung bei der Abscheidung harter, verschleißfester Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Eigenschaften

Eigenschaft	CVD-Diamant	Ionenstrahl- gestützte Verdampfung	Magnetron- Sputtern	Gepulste Arc- Verdampfung	Filtered Arc	Laser-Arc	Laserablation	Ionenstrahl- deposition	Hochfrequenz Plasma-CVD
Atmosphäre	< 2% CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> , auch O <sub>2</sub>	Ar, Ne, He	Ar, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	C-Plasma	C-Plasma	C-Plasma	C-Plasma	C <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	z.B. CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>
Plasmaspezies	CH <sub>3</sub> -Radikale, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H, H <sub>2</sub>		Ar <sup>+</sup> , C, u.a.	96% C <sup>+</sup> , C <sup>++</sup> Neutrale	99% C <sup>+</sup> 1% C <sup>++</sup>	100 % C <sup>+</sup>	C <sup>3+</sup> , C <sup>4+</sup>		CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> u.a.
Gasdruck [Pa]	100-10000	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>	0,1-10	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	1-50
Ionenenergie [eV]				20-30	20-30	~ 30	1000-2000	30-1000	50-200
H-Gehalt [at %]		0,5-3	5-50	< 1	< 1	0,5-1,5	< 1	< 1	15-50
Struktur	polykristallin	amorph	amorph	amorph	amorph	amorph	nanokristallin	amorph	amorph
Bindungen	100% sp <sup>3</sup>		20-60 % sp <sup>3</sup>	~ 80% sp <sup>3</sup>	80-90 % sp <sup>3</sup>	> 75 % sp <sup>3</sup>	> 75% sp <sup>3</sup>	> 80% sp <sup>3</sup>	30-75% sp <sup>3</sup>
Beschichtungsrate [µm/h]	0,5-250 1000 (Jet)	0,06 - 6	0,05-0,2	0,5	~ 10	10	0,5	~ 5	0,2- 1
Substrattempera- tur [K]	850-1400	< 370	300-400	330	300	< 370	300	300	300-500
Vickershärte HV	5000-10000	800-3000	1500-3500	> 4000	4000-8000	3700-4500	4000-8000	4000-8000	1800-5000
E-Modul [GPa]	> 800		140-220	300		300-400	300-400		120-250
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,52	1,7-2,25	1,7-2,5	> 3	> 3	2,65	2,9	2,4-3,5	1,6-2,5
Bandlücke [eV]	5,45		0,7-2,2		2,0-2,5	1,5-2,0	~ 2,0	2,6-3,0	1,4-3,0
Spez. elek. Wider- stand bei RT [Ωm]	10 <sup>10</sup> -10 <sup>14</sup>		10-10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>7</sup>		10 <sup>4</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup> -10 <sup>12</sup>

Tabelle 2.5: Überblick zu Herstellung und Eigenschaften von DLC-Schichten im Vergleich mit CVD-Diamantschichten (Daten für CVD-Diamant aus [Sus93] [Mou94] [Wor94]; Quellen für DLC-Schichten siehe Text)

gefunden. Beim *Magnetron-Sputtern* von Graphit in reiner Argonatmosphäre wurde über eine Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der spezifischen Sputterleistung am Target berichtet: Schichten, die bei niedrigen Leistungsdichten ( $0,1-0,5 \text{ W/cm}^2$ ) abgeschieden wurden, waren dicht, hart (Dichte:  $1,3$  bis  $2,1 \text{ g/cm}^3$ , Härtewerte:  $1500 \text{ HV}$ , E-Modul:  $140 \text{ GPa}$ ) und standen nur unter geringen Druckspannungen (Größenordnung:  $0,5 \text{ GPa}$ ). Sie besaßen eine geringe elektrische RT-Leitfähigkeit (ihr spezifischer elektrischer Widerstand bei RT betrug etwa  $13 \text{ }\Omega\text{m}$ ) und eine Bandlücke von  $0,74 \text{ eV}$ . Bei höheren spezifischen Sputterleistungen am Target ( $2$  bis  $25 \text{ W/cm}^2$ ) nahm die Leitfähigkeit drastisch zu und die Bandlücke ab (spezifischer elektr. Widerstand bei  $2 \text{ W/cm}^2$  in einer Größenordnung von  $10^{-3} \text{ }\Omega\text{m}$ , Bandlücke bei  $25 \text{ W/cm}^2$  ca.  $0,4 \text{ eV}$ ) [Sav85] [Rub90] [Bhu92]. Aus diesem Bandlücken-Verhalten folgerte Savvides, [Sav85], daß bei niedrigen Sputterleistungen C-C-Bindungen in a-C-Schichten bis zu  $75 \%$  in  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Zustand vorliegen sollten; eine Erhöhung der Sputterleistung würde dann zu einer verstärkten Ausbildung  $\text{sp}^2$ -hybridisierter C-C-Bindungen (etwa  $56 \%$   $\text{sp}^2$  bei  $25 \text{ W/cm}^2$ ) führen. Analog würde die mittlere Koordinationszahl der C-Atome von  $3,76$  auf  $3,44$  sinken (d.h., es fände ein Übergang von tetraedrischer zu trigonaler Koordination der C-Atome statt) [Sav85]. Weitere Prozeßparameter haben ähnlichen Einfluß auf die Schichteigenschaften: Mit zunehmendem Sputterdruck nimmt der spezifische elektrische Widerstand der Schichten und ihre optische Transparenz zu, ihre Härte dagegen ab [Cla93]. Morosanu et al., [Mor94], fanden bei einem Übergang im Sputterdruck von  $1,3 \text{ Pa}$  auf  $13 \text{ Pa}$  eine Zunahme der Bandlücke von  $0,5 \text{ eV}$  auf  $1,9 \text{ eV}$  im DC-Sputter-Modus bzw. von  $0,7 \text{ eV}$  auf  $2,2 \text{ eV}$  im HF-Sputter-Modus. Für die Schichten mit den besten Eigenschaften leiteten sie  $\text{sp}^3$ -C-C-Bindungsanteile von  $86 \%$  ab. Onoprienko und Shaginyan, [Ono94], wiesen auf einen linearen Zusammenhang zwischen der Substrattemperatur und der spezifischen Leistung am Target hin. Der Übergang von DLC-Eigenschaften zu graphitischen Eigenschaften vollzog sich bei ihren Untersuchungen bereits bei Substrattemperaturen oberhalb  $100^\circ\text{C}$ , diese Temperatur entsprach einer Leistung von  $2 \text{ W/cm}^2$ . Bei Anlegen einer Bias-Spannung zwischen  $0 \text{ V}$  und  $100 \text{ V}$  ist eine Optimierung der Schichteigenschaften durch einen  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß möglich. Kleber et al., [Kle94], erhielten bei erhöhtem  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß härtere Schichten mit deutlich höheren Druckspannungen (Härtewerte bis  $2800 \text{ HV}$ , Druckspannungen um  $3,6 \text{ GPa}$ ). Sie beobachteten jedoch keine Änderung in der elektrischen Leitfähigkeit und bei der Bandlücke. Typische Beschichtungsraten liegen bei  $250 \text{ nm/h}$  [Ric91]. Die inneren Spannungen in gesputterten a-C-Schichten sind auch vom Gasdruck und von der Schichtdicke abhängig. Höhere Spannungen traten bei sehr dünnen Schichten ( $d < 85 \text{ nm}$ ) auf, bei Schichtdicken zwischen  $100 \text{ nm}$  und  $400 \text{ nm}$  wurde ein konstanter Wert für die Druckeigenstressungen ( $1,5 \text{ GPa}$ ) beobachtet [Puc94]. Durch *reaktives Magnetron-Sputtern* von Graphit in  $\text{Ar-H}_2$ -,  $\text{Ar-CH}_4$ - u.a. Gasmischungen werden a-C:H-Schichten mit Wasserstoffgehalten von  $15$  bis  $50 \text{ at-\%}$  abgeschieden. Optimale Schichteigenschaften erhält man bei H-Gehalten von  $30$  bis  $40 \text{ at-\%}$  (Härte:  $2300 \text{ HV}$ , E-Modul:  $220 \text{ GPa}$ , Druckspannungen  $< 1 \text{ GPa}$ , spezif. elektr. Widerstand bei RT:  $10^3$  bis  $10^4 \text{ }\Omega\text{m}$ ). Diese Eigenschaften werden auf einen hohen Anteil an  $\text{sp}^3$ -C-H-Bindungen zurückgeführt [Dem91] [Lee93] [Tog94]. Durch das *Anlegen einer Bias-Spannung an die Substrate* wird eine ionengestützte Beschichtung durchgeführt, die ins-

besondere bei Unbalanced-Magnetron-Systemen in deutlich verbesserten diamantähnlichen Schichteigenschaften resultiert. Savvides, [Sav89], beobachtete signifikante Abhängigkeiten der Schichteigenschaften von der Art der Beschußionen und ihrer Energie. Im Fall der a-C-Deposition in reinem Ar enthält das Plasma neben neutralen C-Atomen  $\text{Ar}^+$ -Ionen. Schichten, die ohne Ionenbeschuß (bei 0 V Bias) abgeschieden wurden, wiesen überwiegend trigonal koordinierte C-Atome ( $> 60\% \text{ sp}^2$ ) auf. Bei einem Beschuß der Schichten mit niedrigenergetischen  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit Energien von 30 bis 75 eV fand ein Übergang zu überwiegend tetraedrischer Koordination ( $\sim 70\% \text{ sp}^3$ ) der C-Atome statt. Ein Beschuß mit hochenergetischen Ionen führte wieder zu einer Graphitisierung der Schichten. Im Fall der a-C:H-Deposition aus  $\text{Ar-H}_2$ -Atmosphären stehen zusätzlich auch  $\text{H}_2^+$ -Ionen für die Schichtmodifizierung zur Verfügung. Diese Ionen unterstützen aufgrund ihrer selektiven Wechselwirkung mit graphitischen Bindungen die Ausbildung tetraedrischer C-C-Bindungen. Für a-C:H-Schichten bestimmte Savvides, [Sav86] [Sav89] [Sav93], maximale Anteile  $\text{sp}^3$ -hybridisierter C-Atome von etwa 89 %, eine Bandlücke von 1,6 eV sowie Schichthärten von 3000 HV und einen E-Modul von 213 GPa. Deng und Braun, [Den95], erhielten für ihre a-C:H-Schichten Härtewerte bis zu 4000 HV.

Bei weiteren Sputterverfahren zur Abscheidung von DLC-Schichten höherer Qualitäten verwendet man separate Ionenquellen zur Zerstäubung von Graphit und/oder zum Beschuß der aufwachsenden Schichten (Einstrahl- und Mehrstrahl-Ionenstrahlsputtern). Gissler et al. zum Beispiel, [Gis94], schieden bei einer Substrattemperatur von 60 °C und bei  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß der Substrate mit Ionenenergien zwischen 100 eV und 300 eV wasserstofffreie a-C-Schichten mit Härten bis 3400 HV und E-Moduln bis 220 GPa ab. Ueno et al., [Uen90], berichteten über die Entstehung von Diamantpartikeln von 0,1-1  $\mu\text{m}$  Größe in DLC-Schichten bei einem Beschuß der Substrate mit hochenergetischen  $\text{Ar}^+$ -Ionen (Ionenenergie 1200 eV) in Ar und  $\text{Ar-H}_2$ -Umgebungen, wobei die Qualität der Diamantkristalle vom Neigungswinkel zwischen Ionenstrahl und Substrat beeinflusst wurde. Kidder und Varhue, [Kid92], zerstäubten Graphittargets in einem Mikrowellenplasma eines ECR-Reaktors und erhielten DLC-Schichten mit ähnlichen Schichteigenschaften wie bei den Magnetron-Sputter-Methoden. Sputter-Verfahren und die dabei synthetisierten, amorphen DLC-Schichten werden auch bei der Entwicklung neuartiger Hybridverfahren zur Diamantsynthese eingesetzt [Ols94].

Mit *Arc-Verdampfungsprozessen* können aus nahezu vollständig ionisierten, reinen Kohlenstoffplasmen superharte, amorphe, wasserstofffreie C-Schichten mit hohen Anteilen an  $\text{sp}^3$ -C-C-Bindungen abgeschieden werden. Der Ionisierungsgrad solcher C-Plasmen liegt bei etwa 70 %, wobei einfach geladene  $\text{C}^+$ -Ionen die dominante Plasmaspezies darstellen. Die Energie, mit der diese Ionen auf das Substrat auftreffen, liegt zwischen 20 eV und 500 eV. Die Schichten besitzen weitgehend diamantähnliche Eigenschaften (vgl. Tabelle 2.5), speziell sehr hohe Härten (zwischen 4000 und 10000 HV) und hohe Verschleißwiderstände, sie sind aber auch mit hohen inneren Spannungen behaftet (Druckspannungen bis zu 5 GPa). Ein unerwünschter Nebeneffekt der Arc-Verdampfung ist die enorme Makropartikelemission des

Graphittargets und die damit verbundene Kontamination der aufwachsenden DLC-Schicht. Eine Möglichkeit zur Minderung dieser Kontaminationen besteht in einer 90°-Umlenkung des Teilchenstroms zu den Substraten über entsprechend gebogene Magnetspulen und einem zeitlichen gepulsten Betrieb der Bogenentladung (*gepulste Arc-Verdampfung*) [Aks91] [Toc91] [Kos91] [Ron92] [Hak95]. Mit einer Prozeßvariante, die als *kathodische Arc-Verdampfung mit Filterung des Teilchenstroms* (nach der Ionenenergie) bezeichnet wird, erreicht man zur Zeit die besten Qualitäten bei der Deposition diamantartiger Kohlenstoffschichten: Circa 80 % aller C-Atome in diesen amorphen Schichten liegen in tetraedrischer Koordination vor und gehen mit anderen C-Atomen  $sp^3$ -Bindungen ein. Dieses Material wird als *tetraedrisch koordinierter amorpher Kohlenstoff, ta-C*, benannt. Seine physikalischen Eigenschaften sind denen kristalliner Diamanten sehr ähnlich. Von großem Interesse sind ta-C-Schichten nicht nur wegen ihrer mechanischen Eigenschaften, sondern auch aufgrund ihrer thermischen Stabilität (bis etwa 700°C) und ihrer Halbleitereigenschaften (z.B. bei Stickstoffdotierung). Die Schichten zeigen zudem auch Photoleitfähigkeitsverhalten [Ken91a] [Ama93] [Ken94].

Mit dem *Laser-Arc-Verfahren* lassen sich diamantähnliche, wasserstofffreie a-C-Schichten ähnlicher Qualitäten abscheiden. Die Vorteile dieser Methode basieren auf einer deutlich geringeren Makropartikelemission des Graphittargets im Vergleich zu anderen Arc-Prozessen. Die Zahl, Größe und Verteilung der Graphitpartikeleinschlüsse in der amorphen Matrix läßt sich durch geeignete Wahl der Prozeßparameter optimieren [Sei94a] [Sei94b] [Sei94c]. Weitere Vakuum-Bogenbeschichtungsmethoden werden auf ihre Tauglichkeit für die Abscheidung superharter C-Schichten für den Verschleißschutz untersucht. So kann z.B. bei *random-arc-Prozessen* der Lichtbogen durch die Verwendung hochreiner Graphittargets oder mit metallischen Komponenten angereicherter graphitischer Targets stabilisiert werden. Im Arc-Ionenplattier-Modus gelingt dann ebenfalls die Deposition harter, verschleiß- und haftfester Kohlenstoffschichten [Kno94] [Fel95].

Die Laserablation von Graphit unter UHV-Bedingungen mit einem überlagertem Sekundärplasma (*Laser-Plasma-Deposition*) führt auf kalten Substraten ( $T_s = \text{Raumtemperatur}$ ) zur Abscheidung amorpher C-Schichten, die hohe Anteile an nanokristallinen Bereichen mit  $sp^3$ -Bindungen zwischen C-Atomen enthalten. Die Größe der geordneten, nadelförmigen Bereiche liegt auf der Nanometerskala. Die spezifische Leistung an der Targetoberfläche beträgt etwa  $10^{11} \text{ W/cm}^2$ . Das Laserplasma enthält höhergeladene, hochenergetische C-Ionen, in der Hauptsache  $C^{3+}$ - und  $C^{4+}$ -Ionen mit kinetischen Energien um 1 keV. Die Schichten sind wasserstofffrei, dicht, extrem hart und verschleißfest, stehen unter nur geringen inneren Druckspannungen ( $< 1 \text{ GPa}$ ) und zeigen diamantähnliche optische Eigenschaften. Sie werden i.a. als amorpher oder nanokristalliner Diamant bezeichnet [Dav90] [Dav92] [Col92b] [Col93]. Die Synthese diamantartiger Kohlenstoffschichten gelingt auch mit der reinen *Laserablation von Graphit* bei spezifischen Leistungen zwischen  $10^8$  und  $10^9 \text{ W/cm}^2$  an der Targetoberfläche und Substrattemperaturen zwischen 25°C und 300°C. Dabei hängen die Struktur und Eigen-

schaften der Schichten von der benutzten Laserwellenlänge ab. Peeler und Murray, [Pee94], erhielten bei einer Wellenlänge von 1064 nm graphitische Deposite, während DLC-Schichten üblicherweise mit KrF-Lasern (Wellenlänge 248 nm) abgeschieden werden. Die wichtigsten Plasmaspezies für die DLC-Deposition sind ionisierte und neutrale Kohlenstoffcluster mit unterschiedlichen mittleren kinetischen Energien ( $C_2^+/60$  eV,  $C_3^+/18$  eV und  $C_3/1$  eV) [Pap92] [Jel94]. Bei ähnlicher Versuchsanordnung erhalten Polo et al., [Pol95], bei Substrattemperaturen von 450 °C und einer Laserwellenlänge von 193 nm sowohl unter Vakuum ( $10^{-3}$  Pa) als auch in Wasserstoff- oder Helium-Umgebungen (100 Pa) Diamantkristalle in ihren C-Schichten. Bei weiteren Bestätigungen dieser Ergebnisse und einem tieferen Verständnis der Vorgänge bei der Laserablation von Graphit könnte sich diese Methode für die Diamantsynthese bei relativ niedrigen Substrattemperaturen eignen.

Ionenstrahlmethoden zur Abscheidung diamantartiger Kohlenstoffschichten sind seit den ersten Arbeiten von Aisenberg und Chabot, [Ais71], weit verbreitet und unter zahlreichen Prozeßvarianten bekannt. Die *direkte Ionenstrahlbeschichtung mit massenseparierten C-Ionen definierter kinetischer Energie* (MSIB-Prozeß) führt unter UHV-Bedingungen zu ähnlichen Schichtqualitäten wie die kathodische Arc-Verdampfung eines Graphittargets mit Teilchenstromfilterung. Für diese Schichten wird wieder die Bezeichnung ta-C benutzt. In den meisten Fällen wird mit niedrigenergetischen  $C^+$ -Ionen (mittlere Energie 10 bis 1000 eV) beschichtet, es werden aber auch  $CH_3^+$ - u.a. Ionen benutzt. Bei direkten Ionenstrahlbeschichtungen können die wesentlichen Prozeßparameter (Ionenenergie, Ionenstromdichte, Beschußwinkel) sehr präzise unabhängig voneinander eingestellt werden [Miy84] [Rab88] [Hir91] [Hof93] [Huk94]. Struktur und Eigenschaften der Schichten sind deutlich von der Ionenenergie abhängig: Lifshitz et al., [Lif94], beobachteten bei Ionenenergien unterhalb von 30 eV sowie bei Substrattemperaturen oberhalb 150 °C die Entstehung graphitischer Strukturen.

Mit *Plasma-CVD-Methoden* können aus einer Vielfalt von Kohlenwasserstoffmischungen amorphe, hydrierte C-Schichten (a-C:H) mit einer Kombination aus diamantartigen optischen, elektrischen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften abgeschieden werden. Abhängig von der Beschichtungstechnik und von den Depositionsparametern erhält man Schichten mit variablen Wasserstoffgehalten (15 bis 50 at-%) und  $sp^3/sp^2$ -Bindungsverhältnissen zwischen C-Atomen (30 bis 75%  $sp^3$ -Bindungen). Struktur und Eigenschaften der Schichten werden durch die Substrattemperatur, den Gasdruck, die kinetische Energie der Ionen im Plasma und durch den Wasserstoffgehalt beeinflusst. Die ionisierten Spezies werden durch verschiedene Plasmaaktivierungsmethoden erzeugt, den erforderlichen Ionenbeschuß induziert man durch eine Bias-Spannung an den Substraten. Am häufigsten benutzt wird das *HF-Plasma-CVD-Verfahren*, bei dem eine hochfrequente Gasentladung mit einem 13,56 MHz HF-Generator angeregt wird. Als Ausgangsmaterialien werden oft Methan und Wasserstoff verwendet. Der bedeutendste Prozeßparameter ist die Energie der Ionen im Plasma. Bei hohen Energien der schichtbildenden Partikel, d.h., bei hohen Bias-Spannungen, erhält man Schichten mit diamantartigen Eigenschaften. Dagegen führen niedrige Bias-Spannungen zur Deposition weicher

polymerähnlicher Schichten. Schichten mit geringerem H-Gehalt sind hart und stehen unter hohen Druckspannungen (einige GPa), dagegen sind Schichten mit hohem H-Gehalt weich, besitzen aber hohe Bandgap-Werte. Zur Optimierung des Verfahrens ist ein besseres Verständnis der plasmachemischen Prozesse, z.B. der Dissoziation von Methan und der Wechselwirkungen zwischen Radikalen, Molekülen und Ionen, notwendig [Enk89] [Cho92] [Dek92] [Gri94]. Weitere Plasma-CVD-Methoden zur DLC-Deposition nutzen Plasmaaktivierungen über DC-Glimmentladungen, [Gri92], und Mikrowellenentladungen, [Rot93]. Die Überlagerung eines HF-Plasmas und eines Mikrowellenplasmas führt zur Abscheidung harter, dichter und spannungsarmer (Druckspannungen  $< 1$  GPa) a-C:H-Schichten [Rav92]. Weiler et al., [Wei94] [Wei95], entwickelten ein Hybridverfahren, das durch definierte Magnetfeldanordnungen in einer HF-Entladung in Acetylen ein hochgradig ionisiertes Plasma erzeugt. Die dominanten Plasmaspezies der Form  $C_2H_x^+$  werden über eine Elektronenoptik in einem Ionenstrahl gebündelt und über eine Bias-Spannung zu den Substraten hin beschleunigt. Mit diesem Prozeß erhielten Weiler et al. amorphe, wasserstoffhaltige C-Schichten hoher Dichte ( $2,9 \text{ g/cm}^3$ ) mit bis zu 75%  $sp^3$ -C-C-Bindungen. Die Schichten sind superhart (Härtewerte von 6100 HV) und werden in Analogie zu den beim filtered arc-Verfahren hergestellten Schichten als tetraedrisch koordinierte a-C:H-Schichten, ta-C:H, bezeichnet.

### Strukturmodelle und Depositionsmechanismen

Die wesentlichen strukturbestimmenden Merkmale bei der Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten sind die Ionenart, die Ionenflußdichte, die Ionenenergie und die Substrattemperatur. Bei der Deposition von a-C:H-Schichten ist außerdem Wasserstoff von Bedeutung für die Strukturbildung. Höchste Schichtqualitäten mit echten diamantähnlichen Eigenschaften erhält man durch einen Substratbeschuß mit monoenergetischen Kohlenstoffionen einer Spezies, z.B. mit niedrigerenergetischen  $C^+$ -Ionen. Die Schichteigenschaften sind dabei signifikant abhängig von der Ionenenergie und die Ausprägung ihres diamantähnlichen Charakters erreicht für eine bestimmte Ionenenergie ein Maximum. Angaben zur optimalen Energie für die Deposition solcher DLC-Schichten reichen von 30 eV bis 600 eV. Bei niedrigeren und höheren Ionenenergien sowie bei Substrattemperaturen oberhalb  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein Übergang von DLC-Strukturen zur graphitischen Struktur beobachtet [Vee93] [Lif94] [Lif95]. In einer kurzen Übersicht werden Grundzüge wesentlicher Strukturmodelle für unterschiedliche DLC-Schichttypen dargestellt.

Modelle zur Beschreibung der Mikrostruktur von a-C- und a-C:H-Schichten und zur Deutung der Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und makroskopischen Schichteigenschaften basieren auf den Theorien kovalenter Netzwerke mit Zufallsverteilungen der Netzwerkbausteine. Die Steifigkeit eines solchen Netzwerks ist abhängig von der Zahl der Zwangsbedingungen pro Atom, die durch mechanische Deformationen von Bindungen verursacht werden, und der Zahl der Freiheitsgrade pro Atom. Hochgradig verspannte, amorphe Kohlen-

stoffnetzwerke hoher Steifigkeiten ergeben sich nur für bestimmte Koordinationszahlen in C-C-Umgebungen. Aus diesen Koordinationszahlen können für a-C:H-Schichten Grenzwerte für den Wasserstoffgehalt, bei dem DLC-Eigenschaften zu erwarten sind, berechnet werden. Der H-Gehalt liegt zwischen 17 und 61 at-% [Ang88] [Ang92]. Neuerdings führen verstärkt computergestützte molekulardynamische Simulationen und andere Berechnungen zu neuen Interpretationen der atomaren Struktur unterschiedlich hergestellter amorpher Kohlenstoffschichten [Wan93] [Wal95] [Jun95].

Die *Struktur plasmagestützt abgeschiedener a-C:H-Schichten* wird durch das Clustermodell von Robertson et al., [Rob93a], beschrieben: Die Schichten bestehen aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen, in das kleine graphitische Cluster aus  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen eingebettet sind. Tetraedrisch koordinierte C-Atome ermöglichen die dreidimensionale Vernetzung und sind die Ursache für die hohe Härte von DLC-Schichten. Die graphitischen Cluster enthalten aromatische Ringe, sie bestimmen die optischen Eigenschaften der Schichten. Zur Schichtbildung bei der HFCVD-Synthese tragen Ionen, Radikale und nicht zersetzte Moleküle des Ausgangsgases bei. Das Wachstum diamantartiger a-C:H-Schichten beruht auf zwei wesentlichen Prozessen: Die auftreffenden Ionen verursachen eine Dehydrierung von a-C:H-Partikeln, da die Abspaltung von H-Atomen gegenüber dem Ablösen von C-Atomen energetisch begünstigt ist. Die abgelösten H-Atome rekombinieren zu Wasserstoffmolekülen und entweichen aus der aufwachsenden Schicht. Die Subplantation von Ionen führt zu einer Verdichtung des amorphen Netzwerks durch plastische Deformation und ermöglicht die Ausbildung von  $sp^3$ -Bindungszuständen. Eine Hydrierung freier C-Bindungen kann den Anteil an  $sp^3$ -Bindungen erhöhen, allerdings nur in Form weicher, polymerer  $(CH_2)_n$ -Gruppen. Harte Schichten entstehen nur bei tetraedrischer Netzwerk-Verknüpfung zwischen C-Atomen [Rob93a]. Ein Überblick über weitere Strukturmodelle für hydrierte C-Schichten ist bei Grill [Gri94], gegeben.

Das Clustermodell wurde auch zur Beschreibung der *Mikrostruktur reiner a-C-Schichten* verwendet. Jüngste Untersuchungen zur atomaren Struktur von a-C- und a-C:H-Schichten zeigen jedoch, daß diese in der Realität eine deutlich höhere Unordnung aufweisen, als in diesem Modell angenommen wird. Anstelle von Clustern aus geordneten, 6-elementigen aromatischen Ringen werden in neuen Ansätzen zur Modellierung z.B. gestörte 5- und 7-teilige aromatische Ringe und deutlich reduzierte Clustergrößen, olefinische Ketten und statistisch verteilte CH-Gruppen diskutiert. Das Clustermodell ist für die Beschreibung atomarer Strukturen gesputterter a-C-Schichten wenig geeignet [Rob95b] [Wal95]. Jungnickel et al., [Jun95], entwickelten mit diversen physikalischen Simulationsansätzen verschiedene, modifizierte Strukturmodelle für magnetron-gesputterte a-C-Schichten mit einer Dichte von  $2,0 \text{ g/cm}^3$ . Die modellierten Schichten enthalten zum Teil beträchtliche Anteile zweifach koordinierter,  $sp$ -hybridisierter C-Atomen; es existieren keine isolierten aromatischen Cluster, der Anteil  $sp^3$ -hybridisierter C-Atome liegt bei den meisten Modellen unter 10 % und erreicht im günstigsten Fall einen Wert von 19 %. Die mittleren Bindungslängen sind in allen Fällen

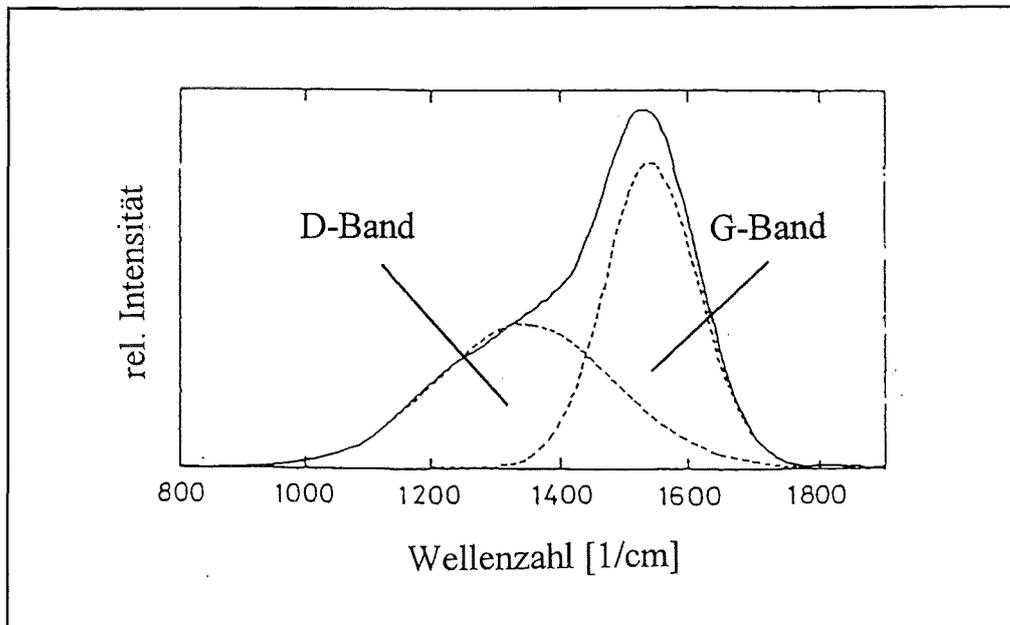
größer als bei kristallinem Graphit, liegen aber näher am Graphit- als am Diamant-Wert. Die mittleren Bindungswinkel liegen ebenfalls zwischen den Werten für Graphit und Diamant. Harte, magnetron-gesputterte a-C-Schichten zeigen demnach überwiegend  $sp^2$ -Bindungscharakteristiken. Die amorphe Matrix wird als perkolierendes  $\pi$ -gebundenes Netzwerk betrachtet [Jun95]. Ähnliche  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Bindungsanteile werden auch von früheren Modellen vorhergesagt [Bee84] [Li90].

Die *Struktur von ta-C-Schichten* mit hohen Anteilen  $sp^3$ -gebundener C-Atome könnte durch ein amorphes Netzwerkmodell (aus überwiegend tetraedrisch koordinierten C-Atomen mit räumlicher Zufallsverteilung) oder durch ein mikrokristallines Modell (mit Zufallsverteilung und -orientierung von Diamant- und Graphitkristalliten) beschrieben werden. EELS-Messungen wiesen zu etwa 80 %  $sp^3$ -hybridisierte C-Atome in solchen Schichten nach. Neutronenbeugungsuntersuchungen ergaben C-C-Bindungslängen von 0,153 nm und C-C-Bindungswinkel von  $110^\circ$ . Daneben existieren C-Atome mit metastabilen Hybridisierungen (zwischen  $sp^2$  und  $sp^3$ ), die graphitähnliche Verknüpfungen, aber diamantähnliche Bindungsabstände zeigen. Solche Zustände könnten durch das Zusammenpressen graphitischer Strukturen entstehen. Analysen mit dem HRTEM deuteten auf atomar geordnete Bereiche von 1 nm Größe hin. Dieses Ergebnis ist nicht konsistent mit dem Netzwerkmodell. Andererseits unterschieden sich die im HRTEM erscheinenden Muster deutlich von denen anderer mikrokristalliner Materialien. Geordnete graphitische Bereiche konnten in ta-C-Schichten ausgeschlossen werden. Den Wachstumsmechanismus solcher ta-C-Schichten stellt man sich folgendermaßen vor: Die ersten Schritte der Deposition führen zur Ausbildung hauptsächlich  $sp^2$ -gebundener gestörter graphitischer Schichtstrukturen. Infolge einer Subplantation von C-Ionen direkt unter der wachsenden Schichtoberfläche werden lokal Dichtezunahmen und intrinsische Druckspannungen induziert, die zu einer Deformation der graphitischen Strukturen führen und die Entstehung tetraedrischer Bindungen und damit auch die Vernetzung begünstigen [Lif89] [Ken91b] [Gil93] [Rob93b] [Rob94] [Ken94] [Gil94].

### Ramanspektren amorpher Kohlenstoffschichten

Ausgangspunkt für die Beschreibung der Ramanspektren amorpher Kohlenstoffschichten sind die Spektren hochgradig gestörter graphitischer Materialien. Ramanspektren amorpher Kohlenstoffe beinhalten typischerweise zwei breite Bänder um  $1350\text{ cm}^{-1}$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$ , die sich überlagern, so daß im Spektrum ein sehr breiter, asymmetrischer Peak erscheint. Die Auswertung eines solchen Spektrums erfolgt völlig analog zu der Auswertung der Spektren graphitischer Materialien [Rob86] [Dre92]. Amorphe, diamantartige Kohlenstoffschichten mit verschiedenen  $sp^3/sp^2$ -Bindungsanteilen und unterschiedlichen Wasserstoffgehalten zeigen im direkten Vergleich erhebliche Variationen in den Ramanspektren bezüglich der Peakpositionen, Linienbreiten und Linienformen [Dre92]. Ein engeres Band bei 1520 bis  $1550\text{ cm}^{-1}$  und ein breites Band bei 1350 bis  $1400\text{ cm}^{-1}$  überlagern sich wieder zu einem breiten,

asymmetrischen Peak. Dabei zeichnet sich das  $1350\text{ cm}^{-1}$ -Band jedoch deutlich als Schulter des breiten Bandes ab. Das Band höherer Wellenzahl wird wieder als G-Band bezeichnet, das Band niederer Wellenzahl als D-Band. Bei der Auswertung der Spektren bestimmt man wieder Peakpositionen, Linienbreiten und Linienformen. Bild 2.11 zeigt ein typisches Ramanspektrum einer diamantartigen a-C:H-Schicht und seine Entfaltung in D- und G-Band.



**Bild 2.11:** Typisches Ramanspektrum einer diamantartigen a-C:H-Schicht; die gestrichelt gezeichneten Linien kennzeichnen die Entfaltung in D- und G-Band ([Yos89])

Bei gesputterten, diamantartigen a-C:H-Schichten beobachtete Yoshikawa [Yos89] Änderungen in den Ramanspektren bei einer Variation der Anregungswellenlänge der Laserstrahlung. Bei einer Erhöhung der Anregungswellenlänge verschoben sich sowohl das hochfrequente Band als auch das niederfrequente Schulterband zu niedrigeren Wellenzahlen. Diese Erscheinungen sind dem spektralen Verhalten von pyrolytischem Graphit und Glaskohlenstoff bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Laserwellenlängen ähnlich. Yoshikawa ordnete diese Effekte deshalb dem Einfluß graphitischer Strukturen zu. Die Ramanbänder bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1530\text{ cm}^{-1}$  würden demnach von Kohlenstoffclustern mit  $\text{sp}^2$ -Konfiguration hervorgerufen. Die Empfindlichkeit der Ramanspektroskopie für graphitische  $\text{sp}^2$ -Bindungszustände ist jedoch um einen Faktor 50 größer als für  $\text{sp}^3$ -Bindungszustände, [Kni89], deshalb wäre der Nachweis von Ramanbanden  $\text{sp}^3$ -gebundener C-Cluster in graphitischen Umgebungen sehr schwierig. Gesputterte a-C:H-Schichten zeigen jedoch diamantähnliche Eigenschaften, z.B. im Bandgap-Verhalten. Es ist bekannt, daß sich das Bandgap gesputterter a-C:H-Schichten mit zunehmendem  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteil vergrößert, der Brechungsindex der Schichten mit steigendem  $\text{sp}^3$ -Anteil jedoch abnimmt [Sav85]. Über die Korrelation der

Ramanspektren mit den optischen Eigenschaften der untersuchten Schichten leitete Yoshikawa [Yos89] folgende Beziehung ab: Das Intensitätsverhältnis aus niederfrequentem D-Band und hochfrequentem G-Band ist umgekehrt proportional zum  $sp^3$ -Bindungsanteil in gesputterten, diamantartigen a-C:H-Schichten. Diese Ergebnisse waren auch auf a-C:H-Schichten, die durch Plasma-CVD-Prozesse abgeschieden wurden, übertragbar. Sowohl bei PVD- als auch bei CVD-Schichten fand Yoshikawa bei höherem Wasserstoffgehalt der Schichten einen größeren Anteil an  $sp^3$ -gebundenem Kohlenstoff [Yos89]. Mit diesem Modell ist eine qualitative Auswertung von Ramanspektren amorpher C-Schichten im Zusammenhang mit der Interpretation der Schichtstrukturen innerhalb definierter Versuchsreihen möglich.

### Anwendungen amorpher Kohlenstoffschichten

Amorphe, diamantartige C-Schichten eignen sich aufgrund ihrer elektrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften und ihrer chemischen Beständigkeit für vielseitige Anwendungen. Sie werden z.B. als antireflektierende Schichten in der Optik, als ultradünne Verschleißschutzschichten für magnetische Speichermedien oder in der Optoelektronik als Diffusionsbarrieren für Sauerstoff und Wasserdampf bereits kommerziell eingesetzt. Die Schichten sind nicht toxisch und organischem Gewebe gegenüber bioverträglich, deshalb sind auch Anwendungen in der Medizintechnik zu erwarten [Nak92] [Gri94] [Mat94] [Mit94] [Ala95]. Das größte Anwendungspotential besitzen amorphe Kohlenstoffschichten aufgrund der außergewöhnlichen Kombination hoher Härtewerte, extrem niedriger Reibungskoeffizienten und sehr glatter Oberflächen als dünne Verschleißschutzschichten. Für hydrierte DLC-Schichten werden Reibungskoeffizienten von 0,01 bis 0,02 gegen Stahl in trockener Stickstoffatmosphäre erreicht, in feuchter Luft variierten die Werte zwischen 0,05 und 0,19 [Gri93]. Ein weiterer Vorteil ist durch die niedrigen Substrattemperaturen bei der DLC-Abscheidung gegeben, so daß alle Arten von Substratmaterialien beschichtet werden können. Oft ist jedoch eine schlechte Haftung von DLC-Schichten auf unterschiedlichen Substraten infolge hoher intrinsischer Druckspannungen der Schichten ein begrenzender Faktor für viele Anwendungen. Diese Problematik wird durch das Aufbringen geeigneter Interface-Schichten zwischen dem jeweiligen Substrat und der DLC-Schicht gelöst. Deng und Braun, [Den95], benutzten z.B. ein Multilayer-Interface mit der Schichtfolge Ti, TiN, TiCN, TiC zur DLC-Deposition mit dem Unbalanced-Magnetron-Sputterprozeß auf Stahlsubstraten. Sie erreichten damit im Scratch-Test kritische Lasten des Versagens größer als 100 N. Es wurden ebenso Multilayer-Interfaces auf W- und Mo-Basis, wobei die Dicken der einzelnen Lagen gradientenförmig variiert werden können, und diverse Einzellagen angewandt [Kos94] [Cha95]. Eine neue Art von C-Schichten für spezielle optische Anwendungen sind DLC-Multilayerschichten: Kondrashov et al., [Kon95], schieden mit einer Kombination von Magnetron-Sputtern und Ionenstrahldeposition alternierend a-C- und a-C:H-Schichten ab. Dietsch et al., [Die95], variierten bei lasergestützt abgeschiedenen C-Schichten über Änderungen in der Laserleistung periodisch die Dichte der Schichten.

## 2.5. Metallhaltige Kohlenstoffschichten

Metallhaltige, amorphe Kohlenstoffschichten (Me-C- und Me-C:H-Schichten) stellen ein weiteres Konzept zur Synthese verschleißfester, reibungsarmer Schichtmaterialien dar. Die Metallkomponenten verleihen den harten DLC-Schichten Duktilität und bauen die hohen Druckspannungen der DLC-Komponenten ab. Außerdem tragen sie zu einer verbesserten Haftung harter DLC-Schichten auf metallischen Substraten bei. Die Eigenschaften solcher Me-C:H-Schichten sind stark vom Metallgehalt abhängig. Häufig arbeitet man mit Zusätzen carbidbildender Metalle (W, Mo, Ta, Ti, Si, Cr). Als Interface wird üblicherweise eine rein metallische Schicht zwischen Substrat und Me-C:H-Schicht aufgebracht. Die Mikrostruktur von Me-C:H-Schichten mit geringen metallischen Anteilen besteht aus nanodispersen metallischen oder carbidischen Kristalliten in einer amorphen hydrierten Kohlenstoffmatrix. Bei hohen Anteilen carbidbildender Metalle erhält man eine carbidische Struktur, in die amorphe hydrierte C-Cluster eingebettet sind [Wan92] [Sjö93]. Mit großem Interesse werden zur Zeit harte, hochverschleißfeste Schichten auf Wolfram-Basis (Härtewerte von 2000 bis 4000 HV, E-Modul: 200 bis 600 GPa, Reibungskoeffizienten gegen Stahl  $\sim 0,2$ ) und auf Titan-Basis (Härtewerte bis zu 4000 HV, Reibungskoeffizienten gegen Wolframcarbid  $< 0,2$ ) sowie Multilayer-Me-C:H-Schichten auf Ti-Basis untersucht [Ber93] [Bew93a] [Mon93] [Kos95]. Ähnliche Kompositstrukturen zur Optimierung der Schichthaftung lassen sich auch bei der CVD-Deposition von Diamant realisieren [Jia92].

## 2.6. Neuartige superharte Schichtmaterialien

Eine kleine Gruppe von Materialien besitzt wie Diamant eine außergewöhnliche Kombination physikalischer Eigenschaften. Im Hinblick auf technische Anwendungen in Form dünner Schichten wird insbesondere den metastabilen, kubischen Modifikationen von Bornitrid und Siliciumcarbid große Aufmerksamkeit gewidmet.

Das p,T-Zustandsdiagramm von Bornitrid sowie die kristallinen Phasen und der Verlauf der Phasenumwandlungen im B-N-System zeigen große Ähnlichkeit zu den Zusammenhängen zwischen Graphit und Diamant. Kubisches Bornitrid, c-BN, kristallisiert in der Zinkblende-Struktur und ist das härteste Material nach Diamant (Vickershärte um 4500 HV<sub>0,05</sub>); weitere Eigenschaften sind in Tabelle 2.3 angegeben. Die Verknüpfung der hohen Härte mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit und Oxidationsbeständigkeit bildet die Grundlage für die Anwendung von c-BN als Hochleistungs-Schneidwerkstoff, der im Gegensatz zu Diamant auch für die Zerspanung von Stählen geeignet ist [Vri72] [Rid94]. Die Deposition polykristalliner und epitaktischer c-BN-Schichten gelingt mit verschiedenen CVD-Prozessen und mit der Laserablation bei Substrattemperaturen von 500°C bis 1100°C [Sai91] [Web93] [Ich94] [Dol91] [Med94] [Kuh95]. Sehr häufig wird eine Codeposition hexagonaler und amorpher BN-Phasen beobachtet, die Kristallitgrößen der c-BN-Phasen liegen bei 10-40 nm.

Dabei ist bei den meisten Untersuchungen die Ausbildung der kubischen Phase an einen Ionenbeschuß während des Schichtwachstums gebunden. Neben einer c-BN-Keimbildung ohne Ionenbeschuß werden auch grundlegende thermodynamische Zusammenhänge, z.B. bezüglich der Stabilität der einzelnen Phasen, kontrovers diskutiert [Bor95] [Sol94]. Mit ionenstrahlgestützten PVD-Verfahren, speziell mit Magnetron-Sputtern mit Biasvorspannung der Substrate, können ebenfalls Schichten abgeschieden werden, die c-BN-Phasen enthalten. Die Substrattemperaturen liegen zum Teil unterhalb 300°C, und es wird über superharte Schichten mit Härtewerten bis 6000 HV berichtet. Ohne Ionenbeschuß erhält man wiederum nur hexagonale und amorphe Mikrostrukturen [Sha83] [Wad92] [Ric92] [Bew93] [Rei94] [Lüt95] [Kul95]. Chiang, [Chi95], gibt einen aktuellen Überblick zur Abscheidung von Bornitrid-Schichten. Er erhält durch eine Modifizierung gesputterter BN-Schichten durch Ionenimplantation bei einer optimalen Ionenenergie nanokristalline c-BN-Phasen. Die Identifizierung nanokristalliner BN-Phasen mit Beugungstechniken ist oft sehr schwierig, eindeutige Nachweise für die Existenz der unterschiedlichen Phasen kann z.B. die Infrarotspektroskopie liefern [Ken90] [Jäg94].

Auf der Basis theoretischer Modellrechnungen zu möglichen Strukturen mit kovalenten Bindungen wurde im Stoffsystem B-C-N die Existenz völlig neuartiger Materialien mit diamantähnlichen mechanischen Eigenschaften vorhergesagt. Beispielsweise sollte eine als Carbonitrid bezeichnete C-N-Verbindung der Form  $C_3N_4$  mit hexagonaler Kristallstruktur diamantähnliche Werte für Härte und E-Modul besitzen [Liu89]. Niu et al., [Niu93], gelang mit der Laserablation von Graphit und einer Wechselwirkung von atomarem Stickstoff mit der aufwachsenden C-Schicht die Deposition nanokristalliner C-N-Schichten, die bei Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Tat Muster der vorhergesagten Struktur aufweisen. Der mittlere Stickstoffgehalt der Schichten lag bei 45 at-% N (für die ideale  $C_3N_4$ -Struktur wird ein N-Gehalt von 57 at-% erwartet). XPS-Messungen ließen auf unpolarisierte kovalente Bindungen zwischen C- und N-Atomen schließen, qualitative Untersuchungen weisen zudem auf eine hohe Schichthärte hin [Niu93] [Lie94]. Bei C-N-Schichten, die durch reaktives Magnetron-Sputtern (und andere Verfahren) hergestellt werden, wurde sowohl über amorphe als auch über nanokristalline Schichten mit Härten zwischen 1000 HV und 6000 HV berichtet. In ihren IR-Spektren zeigten alle Schichten die für eine C-N-Dreifachbindung charakteristische Absorptionsbande bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  [Che92] [Ros94] [Wan95] [Sjö95]. Weitere Materialien, für die man theoretisch ebenfalls diamantähnliche mechanische Eigenschaften erwartet, sind die sogenannten Borocarbonitride der Form  $B_xC_yN_z$ , die man sich als feste Lösungen von Kohlenstoff- und Bornitridphasen vorstellt. Nanokristalline, kubische Borocarbonitride mit hohen Härten, hohen spezifischen elektrischen Widerständen und Wärmeleitfähigkeiten wurden schon früh durch Hochdrucksynthesen hergestellt [Bad81] [Dub86] [Rid94]. Über BCN-Schichten liegen bisher nur wenige Daten vor, z.B. können mit CVD-Prozessen bisher amorphe und nanokristalline, graphitische Schichten abgeschieden werden [Rie94] [Lev95]. Die Synthese nanokristalliner, graphitischer BCN-Schichten ist auch mit Magnetron-Sputtern möglich [Kim95]. In der Zukunft könnte auf diesem Gebiet der Materialforschung die Ent-

wicklung neuartiger, kristalliner Substanzen mit maßgeschneiderten Eigenschaften für bestimmte Einsatzzwecke gelingen.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Anlagen- und Beschichtungstechnik

##### Beschreibung der Beschichtungsanlage

Zur Abscheidung reiner und metallhaltiger Kohlenstoffschichten stand eine für Laborzwecke konzipierte Sputteranlage des Typs Z 550 der Firma Leybold AG zur Verfügung, die im Magnetron-Modus betrieben wurde. Die Zerstäubung der Targets erfolgte stets im Gleichspannungsbetrieb, wobei an den DC-Stromversorgungen Leistungen bis zu 500 W eingestellt wurden. Beim Sputtern im Bias-Modus wurden die Substrate alternativ mit Gleichspannungen oder mit hochfrequenten Wechselspannungen beaufschlagt. Bei Benutzung eines Rundtellers konnten mit der vorhandenen HF-Biasversorgung Spannungen bis zu 400 V an den Substraten erreicht werden. Eine Gasflußsteuerung diente dem simultanen Einsatz mehrerer Reaktivgase mit definierten Gasflüssen über einen Gesamtdruck von 0,05 Pa bis 8 Pa. Als Reaktivgase wurden Methan und Wasserstoff, aus sicherheitstechnischen Gründen in maximalen Konzentrationen von 9 bzw. 10 Vol-% in Argon, benutzt.

Durch den Einbau eines Wolfram-Filamentes, das auf etwa 2700 °C aufgeheizt wird, ca. 1 cm oberhalb der Substratoberfläche konnte die Gasphase während der Beschichtung beeinflusst werden. Die Temperatur des Filamentes wurde mit einem Strahlungspyrometer gemessen. Der Vakuumpumpstand der Anlage besteht aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe, der Rezipient konnte auf einen Restgasdruck von  $2 \times 10^{-6}$  mbar evakuiert werden.

Der Einsatz eines modifizierten Tellers mit integrierter Heizung ermöglichte Beschichtungen über einen großen Bereich definierter Substrattemperaturen bis zu einer Maximaltemperatur von etwa 1000°C. Die Konstruktion des Heizungstellers wurde dabei so ausgelegt, daß sie den Kriterien Drehbarkeit, Hochfrequenztauglichkeit und geringe Bauhöhe bei Bereitstellung hoher Temperaturen genügte. Realisiert wurde sie durch den Einsatz eines für hohe Ströme geeigneten Schleifringmoduls, das mit dem eigentlichen Teller mechanisch verbunden war. In den Teller integriert wurde ein 2"-BORALELECTRIC™-Heizelement (vom Typ HT-05 des Herstellers Union Carbide Advanced Ceramics Inc.) mit einer Bauhöhe von 2 mm und einer maximalen Leistung von 1300 W bei einer Stromaufnahme von 15 A [Has93]. Der aus Aluminium gefertigte Teller wurde gegen die Unterseite des Heizelementes durch mehrere, übereinander angeordnete, großflächige, dünne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Scheiben (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Qualitäten Al23 und Al25 der Firma Friatec AG) thermisch isoliert. Das Schleifringmodul war in einem zweiteiligen Kupfergehäuse gekapselt, wobei sich das drehende Oberteil und das feststehende Unterteil um 2 mm überdeckten, der radiale Abstand der beiden Teile betrug 1 mm (Im Sputterbetrieb in einem reinen Ar-Plasma wäre dann im Falle einer beträchtlichen Potentialdifferenz zwischen den Cu-Teilen ein maximaler Betriebsdruck von etwa 4 Pa möglich, ohne daß das Plasma im Inneren des Moduls brennen würde [Pup91]). Das gekapselte Schleifringmodul und der Teller

wurden durch eine 1 mm starke Teflonscheibe elektrisch gegeneinander isoliert. Das feststehende Teil lag auf Erdpotential. Alle strom- und spannungsführenden Komponenten waren elektrisch gegeneinander isoliert ausgeführt und durch geeignete Maßnahmen (z.B. Verwendung geschirmter Kabel, Einsatz von HF-Filtern für stromführende Leitungen [Swa91]), bezüglich der Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern abgeschirmt. Bei Benutzung des Heizungstellers konnten mit der vorhandenen HF-Biasversorgung im Sputterbetrieb Spannungen bis zu 320 V an den Substraten erreicht werden. Die reale Temperatur an der Substratoberfläche wurde über die Ankopplung eines Thermoelementes erfaßt. Das Heizungssystem zeichnet sich im Temperaturbereich von 25°C bis 1000°C durch eine lineare Kennlinie aus. Bild 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der Anlage sowie den Aufbau des Heizungstellers.

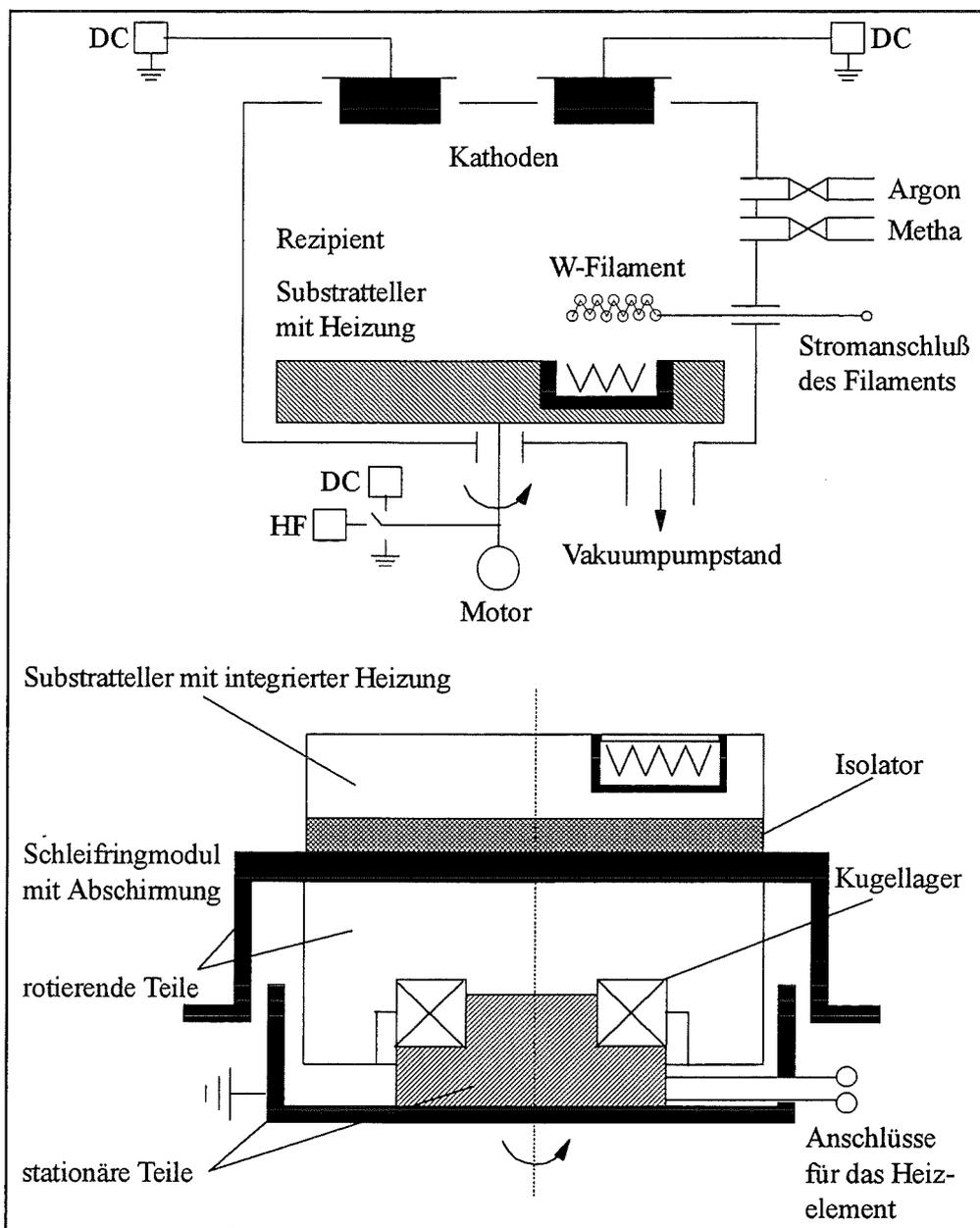


Bild 3.1: Schematischer Aufbau der Beschichtungsanlage und des Heizungstellers

### Targets und Substrate

Reine Kohlenstoffschichten wurden durch die Zerstäubung graphitischer Targets abgedungen, die aus Graphitplatten des Herstellers Schunk Kohlenstofftechnik GmbH mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % gefertigt wurden. Bei der Abscheidung metallhaltiger Kohlenstoffschichten in Form von Mehrlagenschichten wurde zusätzlich ein Titancarbid-Target mit stöchiometrischer Zusammensetzung eingesetzt. Die Herstellung dieses Targets erfolgte durch Heißpressen der entsprechenden Ausgangspulver. Alle Targets wurden in Form dünner, planparalleler Scheiben der Abmessungen  $\phi 75 \times 5$  mm mittels eines Silberleitklebers auf spezielle Cu-Targethalter der Firma Leybold AG aufgebondet. Vor jeder Beschichtung fand eine Sputterreinigung der Targets durch einen 10-minütigen Vorlauf in reinem Argon bei 0,5 Pa statt. Die benutzten Targets und ihre chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Target	Chemische Zusammensetzung (at-%)
C	99,9% C 0,1% Fe, Si
TiC	49,9% Ti 50,1% C

Tabelle 3.1: Zur Herstellung von Kohlenstoffschichten und metallhaltigen Kohlenstoffschichten benutzte Targets und ihre chemische Zusammensetzung

Als Substratmaterialien für die Beschichtungen kamen hauptsächlich einkristalline, sowohl n-als auch p-dotierte Silizium-Wafer mit unterschiedlichen kristallografischen Orientierungen mit polierter und geätzter Oberfläche zum Einsatz. Für tribologische Untersuchungen wurden Hartmetallwendeschneidplatten (Zusammensetzung WC94Co6, Geometrie SNUN 120408, Anwendungsgruppen K10, K20) sowie Proben aus Werkzeugstahl (Stahl 100Cr6) beschichtet. Diese metallischen Substrate wurden vor der Beschichtung mit Diamantscheiben verschiedener Körnung (30  $\mu\text{m}$  und 15  $\mu\text{m}$ ) geschliffen und anschließend auf hartem Tuch mit Diamantpasten (7  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$ ) poliert. In Einzelversuchen wurden auch Keramiksubstrate ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC) und Quarzglas beschichtet. Alle Substrate wurden vor der Beschichtung mit Aceton vorgereinigt und in einem weiteren Schritt in reinem Aceton etwa 15 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt. Unmittelbar vor der Beschichtung erfolgte im Rezipienten durch Ionenätzen in reinem Argon bei 0,5 Pa und 300 bis 400 V Substratspannung (Dauer: 10 Min.) eine weitere Reinigung der Substratoberfläche.

### Prozeßparameter

In Tabelle 3.2 sind die für die Schichtabscheidung maßgeblichen Prozeßparameter wiedergegeben.

Prozeßparameter	Einstellbereich
Prozeßgas	Ar (He, Ne)
Reaktivgase	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>
Gasdruck in Pa	0,05 bis 5
Sputterleistung in W spezif. Leistung in W/cm <sup>2</sup>	50 bis 500 1,13 bis 11,32
HF-Substratbiasspannung in V (mit konventionellem Teller)	0 bis 400
HF-Substratbiasspannung in V (mit Heizteller)	0 bis 320
Substrattemperatur in °C	80 bis 1000
Filamenttemperatur in °C	~ 2700
Abstand Substrat-Filament in cm	1
Abstand Substrat-Target in cm	3

Tabelle 3.2: Prozeßparameter für die Abscheidung von reinen und metallhaltigen Kohlenstoffschichten an der Sputteranlage

Reine Kohlenstoffschichten wurden als einlagige Schichten mit konstanten Prozeßparametern oder als Gradientenschichten (mit sich zeitlich ändernden Prozeßparametern) abgeschieden. Zur Optimierung der Schichthftung wurde auf metallischen Substraten zuvor ein dünnes TiC-Interface aufgebracht. Metallhaltige Kohlenstoffschichten wurden als Mehrlagenschichten mit alternierender Folge von metallhaltigen Lagen und reinen Kohlenstofflagen abgeschieden, wobei die Gesamtlagenzahl zwischen 2 und 10 variierte. Der überwiegende Teil der Versuche fand bei einem totalen Gasdruck von 0,5 bis 0,8 Pa mit Argon als Trägergas statt, in einzelnen Versuchen wurden aber auch extreme Gasdrücke (0,05 Pa, 50 Pa) eingestellt, sowie andere Edelgase (Helium, Neon) als Entladungsträger verwendet. Das an die Substrate angelegte Biaspotential wurde in Abhängigkeit von den Plasmaeigenschaften (z.B. Art des Trägergases, Gasdruck, spezifische Leistung am Target) über die Messung eines Stromflusses am Substratteller mit einer Substratstromdichte korreliert. Damit konnten Ergebnisse von Beschichtungen mit ähnlichen Prozeßparametern verglichen und differenzierter beurteilt werden.

## 3.2. Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der Schichten

### 3.2.1. Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)

Die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten wurde mit einer Elektronenstrahlmikrosonde des Typs Cameca Microbeam bestimmt. Bei diesem Verfahren wird eine Probe mit Elektronen beschossen, die aus den inneren Schalen der Atome des zu untersuchenden Materials Elektronen herausschlagen. Diese Schalen werden wieder durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt, wobei eine für jedes Atom charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird, die mit einem Spektrometer detektiert und analysiert wird. Die Informationstiefe des Verfahrens liegt bei etwa 1  $\mu\text{m}$ , die laterale Auflösung beträgt ebenfalls etwa 1  $\mu\text{m}$ . Bei dünneren Schichten oder Teilchenkonzentrationen unter 1 % versagt die Mikrosonde. Ebenso ist die Analyse leichter Elemente, z.B. Wasserstoff, prinzipiell nicht möglich [Men93]. Die Meßergebnisse werden quantitativ ausgewertet, indem die gemessene Röntgenintensität eines analysierten Elementes mit der Intensität der Röntgenstrahlung einer Standardprobe verglichen und unter Berücksichtigung diverser Korrekturfaktoren mathematisch aufbereitet wird.

### 3.2.2. Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

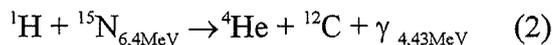
Die Auger-Elektronenspektroskopie ermöglicht eine quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen bis zu etwa 1 nm Tiefe. Die laterale Auflösung liegt in der Größenordnung von 100 nm, die Nachweisempfindlichkeit noch unterhalb 1 % Teilchenkonzentration [Jit89]. Durch einen gleichmäßigen Abtrag der Probenoberfläche mit einem Ionenstrahl wird ein Tiefenprofil der Elementkonzentrationen in der Schicht aufgenommen. Das Verfahren basiert auf dem Auger-Effekt: Durch den Beschuß eines Atoms mit Elektronen kann ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen werden, die entstehende Lücke wird spontan durch ein Elektron aus einer höheren Schale wieder aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann die Loslösung eines dritten Elektrons aus dem Atom bewirken. Dieses Auger-Elektron besitzt eine für die jeweilige Atomspezies charakteristische kinetische Energie. Durch den Vergleich der gemessenen Intensitäten der charakteristischen Auger-Linien im Auger-Spektrum mit den Intensitäten von Standardproben werden die Elementkonzentrationen quantifiziert. Der relative Meßfehler liegt in der Größenordnung von 10 %. Wasserstoff (und Helium) sind prinzipiell nicht nachweisbar, alle übrigen Elemente besitzen eine hohe Augerelektronenausbeute [Vie91].

Die Auger-Spektren wurden an einem hochauflösenden Augerelektronenspektroskop des Typs Perkin-Elmer 600 mit einer Elektronenstrahlenergie von 10 keV und einem Strom von 500 nA aufgenommen. An metallhaltigen Mehrlagenschichten wurden Tiefenprofile der Elementkonzentrationen erstellt.

### 3.2.3. <sup>15</sup>N-Methode: Charakterisierung des Wasserstoffgehaltes dünner Schichten

Die <sup>15</sup>N-Methode zählt als eine Variante der kernreaktionsanalytischen Verfahren (Nuclear Reaction Analysis, NRA) zu den Ionenstrahlanalysetechniken. Diese Methoden erlauben auf der Basis induzierter elementspezifischer kernphysikalischer Reaktionen eine quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Sie liefern in situ ein Tiefenprofil der Elementkonzentrationen. Die Verfahren arbeiten zerstörungsfrei mit einer Nachweisempfindlichkeit von etwa 100 ppm. Mit Kernreaktionsanalyse-Methoden können alle Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen ( $Z < 30$ ) detektiert werden [Sie92].

Zur Analyse des Wasserstoffgehaltes von Festkörpern mit der <sup>15</sup>N-Methode wird die zu untersuchende Probe mit hochenergetischen <sup>15</sup>N-Stickstoffionen bestrahlt. Die Wechselwirkung der Stickstoffionen mit dem Wasserstoff im Festkörper beruht auf der für Wasserstoff spezifischen Kernreaktion  ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ , deren Wirkungsquerschnitt bei einer Ionenenergie von 6,4 MeV resonant überhöht ist:



Die Intensität der bei dieser Kernreaktion emittierten charakteristischen  $\gamma$ -Strahlung ist ein Maß für die lokale Wasserstoffkonzentration in der Probe [Cla78] [Lan78a]. Entspricht die Energie des Ionenstrahls gerade einer Energie von 6,4 MeV, so findet die Kernreaktion an der Probenoberfläche statt und man erhält eine Aussage über den Wasserstoffgehalt an der Probenoberfläche. Erhöht man nun die Strahlenergie, so verlagert sich die Reaktion aufgrund von Energieverlusten der Stickstoffionen zunehmend in das Probeninnere und führt zu einer Aussage über den dortigen Wasserstoffgehalt. Der Energieverlust der Stickstoffionen in der Probe ist materialabhängig und im üblichen Bereich der Strahlenergie (6,4 bis 11,5 MeV) für ein gegebenes chemisches Element annähernd konstant [Wag92a].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen des Wasserstoffgehaltes an reinen Kohlenstoffschichten, die auf Si-Wafern abgeschieden wurden, am Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main durchgeführt. Als Referenzmaterial diente ein definiert mit Wasserstoff implantierter Si-Wafer. Die hochenergetische Ionenstrahlung wurde durch einen 7 MeV Van de Graaff-Beschleuniger bereitgestellt, der Ionenstrom betrug 50 nA und hatte einen Strahlquerschnitt von 10 mm<sup>2</sup>. Die  $\gamma$ -Strahlung wurde mit einem NaJ-Detektor gemessen. Die Tiefenauflösung betrug etwa 10 nm an der Probenoberfläche, die maximal erfaßbare Tiefe etwa 2-3  $\mu\text{m}$  [Wag92a] [Wag92b].

### 3.3. Charakterisierung der Mikrostruktur der Schichten

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur von reinen und metallhaltigen Kohlenstoffschichten wurden folgende Methoden eingesetzt: Röntgenbeugung, Raster- und Transmissions-Elektronenmikroskopie und Ramanspektroskopie.

### 3.3.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenbeugungsdiagramme der Schicht-Substrat-Stoffverbunde wurden mit zwei Diffraktometern des Typs Seiffert PAD II aufgenommen, die mit Cu K<sub>α</sub>-Strahlung und nachgeschaltetem Monochromator arbeiten. Ein Diffraktometer wurde im  $\Theta$ ,  $2\Theta$ -Modus (im allgemeinen bei Winkeln von 5° bis 95°), das andere mit streifendem Einfall betrieben. An diesem Gerät wurden Einstrahlwinkel der Röntgenstrahlung zwischen 2° und 5° gegen die Substratoberfläche gewählt.

Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$ , die unter einem Winkel  $\vartheta$  auf ein Kristallgitter mit einem Netzebenenabstand  $d$  treffen, werden an dessen Netzebenen gebeugt und interferieren miteinander. Beugungsmaxima bestimmter Netzebenen treten auf, wenn die Bragg'sche Gleichung

$$2d\sin\vartheta = n\lambda \quad (n = \text{ganze Zahl}) \quad (3)$$

erfüllt ist. Die Maxima sind unter einem Winkel  $2\vartheta$  beobachtbar, damit können aus der Bragg'schen Gleichung die Netzebenenabstände der bestrahlten Kristallite berechnet werden. Aus der Halbwertsbreite dieser Reflexe kann eine mittlere Teilchengröße abgeleitet werden. Gitterfehler und Eigenspannungen führen zu einer Aufweitung der Reflexe. Zusätzlich tritt eine zur Teilchengröße umgekehrt proportionale Verbreiterung der Meßsignale auf [Glo71] [Lan78b].

### 3.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (Typ JSM 840) wurden Bruchflächen abgeschiedener Schichten untersucht, um Informationen zur Schichtmorphologie, speziell zur Kristallisation, zu erhalten.

Das Gerät wird auch zu EDX-Analysen an Oberflächen verwendet: Dabei wird die durch den Beschuß der Probe mit hochenergetischen Elektronen ausgelöste charakteristische Röntgenstrahlung detektiert und bezüglich ihrer kinetischen Energie analysiert. Es können so mit kurzen Meßzeiten qualitative Aussagen zur chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche gewonnen werden [Eng79]. Dieses Verfahren wurde bei der Auswertung tribologischer Untersuchungen an den Schichten zur Charakterisierung der chemischen Bestandteile der Reibbahnen und damit zur Beurteilung der auftretenden Verschleißmechanismen in den jeweiligen Tribosystemen eingesetzt.

Rasterelektronenmikroskope besitzen ein sehr gutes Auflösungsvermögen ( $\sim 10$  nm) bei einer hohen Tiefenschärfe ( $\sim 35$   $\mu\text{m}$  bei 1000-facher Vergrößerung) [Bar88].

### 3.3.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop bietet gegenüber dem Rasterelektronenmikroskop ein wesentlich höheres Auflösungsvermögen (etwa 0,2 nm) und ist im Vergleich mit der Röntgenbeugung in der Lage, sehr viel kleinere Kristallite nachzuweisen. Man erhält sowohl Aussagen über den strukturellen Aufbau einer Probe (bei Betrieb des TEMs im Beugungsmodus) als auch über deren Morphologie (bei Betrieb des TEMs im Abbildungsmodus). Für die Untersuchung von Materialien im TEM müssen dünne durchstrahlbare Objektfolien des Materials bereitgestellt werden [Bet82]. Bei der Streuung hochenergetischer Elektronen (Beschleunigungsspannung  $\sim 200$  keV) an den Atomen in der Folie ergeben sich für Kristalle charakteristische Beugungsmuster: Punktdiagramme für Einkristalle und scharfe, konzentrische Ringe für polykristalline Substanzen. Diese Beugungsbilder sowie mikroskopische Abbildungen, z.B. Hellfeldabbildungen, erlauben Aussagen zu Kristallitgrößen, Netzebenenabständen, Texturen, Gitterbaufehlern und Phasengrenzen. Die Berechnung von Netzebenenabständen aus den Ringbeugungsdiagrammen ist über eine aus der Bragg'schen Beugungsbedingung abgeleitete Beziehung möglich:

$$d = \lambda L/R \quad (4)$$

Dabei bezeichnen  $d$  den Netzebenenabstand,  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronen,  $L$  den Abstand zwischen Probe und Bildschirm und  $R$  den Radius eines Beugungsringes. Bei Korngrößen unterhalb von 5 nm nimmt die Linienschärfe der Ringe jedoch stark ab. Das Beugungsbild amorpher Festkörper enthält nur noch wenige, diffuse Ringe. Aus diesen können bei geeigneter Ausrüstung des Elektronenmikroskops durch eine Fourier-Analyse mittlere Atomabstände in Form radialer Verteilungskurven bestimmt werden [Hor93] [Wet93].

Zur Durchführung der TEM-Untersuchungen standen ein konventionelles Elektronenmikroskop der Firma Jeol (JEM 2000 FX) und ein hochauflösendes Elektronenmikroskop der Firma Philips (Philips CM 30) zur Verfügung. An beiden Geräten wurde mit der Methode der Feinbereichsbeugung gearbeitet. Die zu untersuchenden Proben wurden nach der ausführlich bei Hülz, [Hil92], dargestellten Vorgehensweise hergestellt. Anstelle der dort beschichteten Hartmetallplättchen kamen hier jedoch dünne Si-Wafer (Dicke 50  $\mu\text{m}$ ) als Substratmaterialien zum Einsatz.

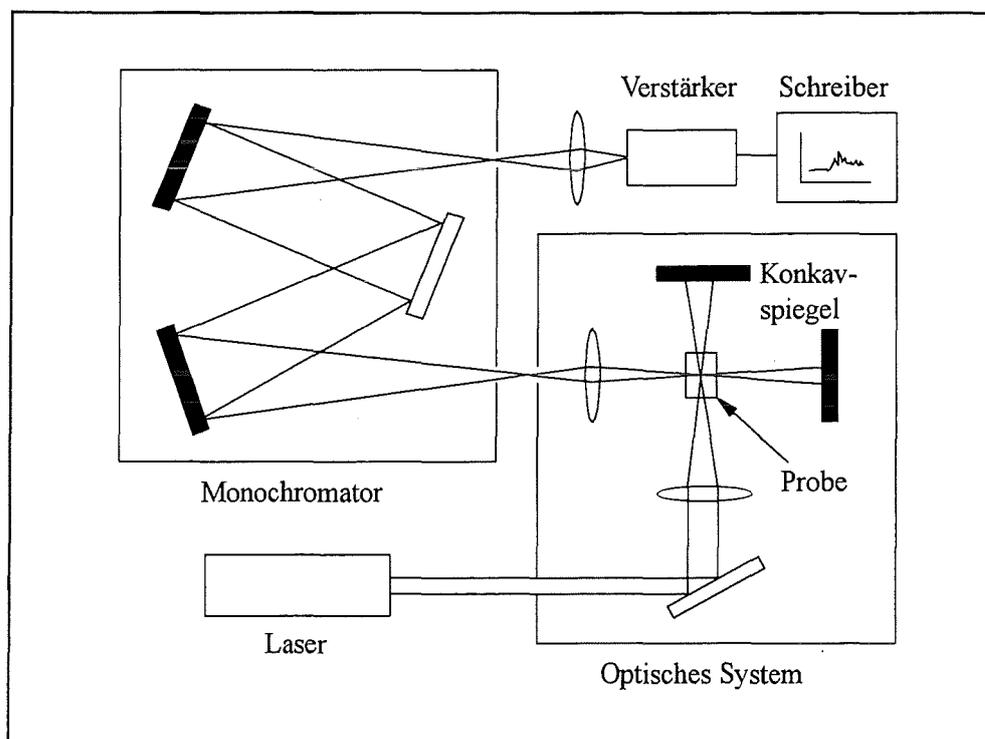
### 3.3.4. Ramanspektroskopie

Die physikalischen Grundlagen der Ramanspektroskopie und die für die unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien charakteristischen Schwingungsspektren sind ausführlich in Kapitel 2 beschrieben.

Die Ramanspektren der abgeschiedenen Schichten wurden mit einem Laser-Ramanspektroskop vom Typ U-1000 des Herstellers Instruments S.A. in einer Makrokammer aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Ar-Ionenlaser mit einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm und einer Leistung von 200 bzw. 400 mW. Der Laserstrahl hatte an der Probenoberfläche einen Durchmesser kleiner als 1 mm. Für die Analyse der Streustrahlung wurde ein Wellenzahlenbereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  gewählt. Die spektrale Auflösung des Monochromators betrug  $8\text{ cm}^{-1}$  [Gan94]. Der Meßaufbau zur Ramanspektroskopie ist schematisch in Bild 3.2 dargestellt. Zur quantitativen Auswertung der Ramanspektren wurde ein computergestütztes Rechenprogramm (PEAKFIT) eingesetzt. Nach Abzug des Untergrundrauschens wurden die Meßsignale konsistent zu der in Kapitel 2 dargelegten Theorie mit den bekannten Ramanbanden der verschiedenen Kohlenstoffstrukturen simuliert. Das Anfitten der Meßsignale erfolgte dabei mit reinen Gauß-Kurven. Bestimmt wurden die Frequenzlagen, Intensitäten und Halbwertsbreiten der Fits. Daraus wurde das zur Charakterisierung amorpher Kohlenstoffschichten benutzte integrierte Intensitätsverhältnis aus D- und G-Band (vgl. Kap. 2.2.),  $I_D/I_G$ , abgeschätzt. Diese Ergebnisse wurden bezüglich der Struktur der Schichten und Bindungsverhältnisse ihrer Atome anhand der wichtigsten Modelle für amorphen Kohlenstoff diskutiert. Für graphitische Schichten wird aus demselben Quotienten über die Formel

$$L_a = 44 (I_D/I_G)^{-1} \quad (5)$$

die Ausdehnung  $L_a$  graphitisch gebundener Bereiche von Kohlenstoffatomen in Form hexagonaler Ebenen abgeleitet [Kni89].



**Bild 3.2:** Meßaufbau zur Ramanspektroskopie (schematisch)

### 3.4. Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke wird nach dem Prinzip des Kalottenschliff-Verfahrens ermittelt. Dazu wird an einem Calo-Testgerät der Firma CSEM mit Hilfe einer rotierenden Stahlkugel ( $\varnothing$  30 mm), die mit Diamantpaste bestrichen wird, eine Kugelkalotte in den Verbund Schicht-Substrat bis in das Substrat hineingerieben. Die Radien der abgetragenen Kugelkappen werden unter einem Lichtmikroskop mit 100-facher Vergrößerung ausgemessen. Aus diesen Radien und dem Radius der Stahlkugel erhält man über einen einfachen geometrischen Zusammenhang die Schichtdicke. Die Beschichtungsrate ergibt sich dann aus dem Quotienten von Schichtdicke und Beschichtungsdauer. Der Meßfehler bei der Schichtdickenmessung liegt in der Größenordnung von 10 %.

### 3.5. Untersuchungen von Schichteigenschaften und Schichtverhalten

#### 3.5.1. Kritische Last des Versagens (Scratch-Test)

Zur Beurteilung der Haftung zwischen Schicht und Substrat wurden mit einem Ritz-Test an einem Gerät des Typs Revetest LSRH des Herstellers CSEM die kritischen Lasten  $L_c$  des Versagens gemessen. Als Prüfkörper diente ein Diamant mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$  und einem Spitzenradius von 0,2 mm. Dieser Prüfkörper wurde mit kontinuierlich zunehmender Last (100 N/min) bei konstantem Vorschub (4,7 mm/min) über die Schicht geführt. Ein Schichtversagen, zum Beispiel durch Ribbildung und -ausbreitung in der Schicht oder durch Schichtabplatzen, wurde durch akustische Emissionen über einen piezoelektrischen Sensor charakterisiert. Ein Schreiber zeichnete sowohl die akustischen Emissionen als auch die auf den Prüfkörper aufgebrachte Normalkraft auf. Als kritische Last  $L_c$  des Versagens wird die Last bezeichnet, bei der erste Schädigungen der Schicht auftreten. Eine optische Auswertung der Ritzspuren unter einem Lichtmikroskop führte zu qualitativen Aussagen über die für das jeweilige Schichtsystem typischen Versagensarten. Quantitative Aussagen zur kritischen Last des Versagens sind jedoch nur innerhalb einer Meßreihe mit identischen Meßbedingungen an gleichen Schichtsystemen sinnvoll, denn die Meßergebnisse werden durch die mechanischen Eigenschaften des Schicht-Substrat-Verbundes, die Reibverhältnisse und die Prüfbedingungen beeinflusst. Da der Einfluß der verschiedenen Faktoren theoretisch noch nicht ausreichend verstanden ist, ist eine mathematische Berechnung einer Haftfestigkeit nicht möglich. Kritische Lasten des Versagens müssen immer zusammen mit dem entsprechenden Versagensmechanismus und den Prüfbedingungen angegeben werden [Tau94].

An Kohlenstoffschichten wurden kritische Lasten durch einen arithmetischen Mittelwert aus bis zu fünf Ritztest-Messungen ermittelt. Die Charakterisierung des Schichtversagens erfolgte unter einem Lichtmikroskop mit 100-facher Vergrößerung.

### 3.5.2. Mikrohärte

Die Messung der Härte dünner Kohlenstoffschichten erfolgte nach dem Vickers-Härteprüfverfahren: Ein Eindringkörper aus Diamant in Form einer geraden Pyramide mit quadratischer Grundfläche mit einem Winkel von  $\alpha=136^\circ$  zwischen gegenüberliegenden Flächen wird in die Oberfläche einer Probe eingedrückt. Gemessen werden die Diagonalen des Eindrucks, der in der Probenoberfläche nach Wegnahme der Prüfkraft zurückbleibt. Die Vickershärte ist proportional dem Quotienten aus der Prüfkraft und der Oberfläche des Eindrucks [DIN 50133], sie ergibt sich zu:

$$HV = 0,1891 \times \frac{P}{l^2} \quad (6)$$

mit P Prüfkraft in N  
l arithmetischer Mittelwert der Längen der Eindrucksdiagonalen in mm

In die Schichten wurden jeweils fünf Härteeindrücke mit einer Last von 0,49 N eingebracht, wobei die Diagonalen unter einem Lichtmikroskop mit 1250-facher Vergrößerung optisch ausgewertet wurden. Der Meßfehler bei der optischen Auswertung nahm dabei mit abnehmender Diagonalenlänge (d.h. mit steigender Schichthärte) signifikant zu: Bei einer Schichthärte von 2000 HV<sub>0,05</sub> betrug er etwa 50 HV, bei Schichthärten von 4000 HV<sub>0,05</sub> etwa 500 HV. Eine zusätzliche Verfälschung des Meßwertes bei harten Schichten auf weicheren Substraten war auf den Einfluß der Substrathärte auf das Meßergebnis zurückzuführen, wenn bei dünnen Schichten die Eindringtiefe des Indentors etwa 10 % der Schichtdicke überstieg.

### 3.5.3. Elastizitätsmodul

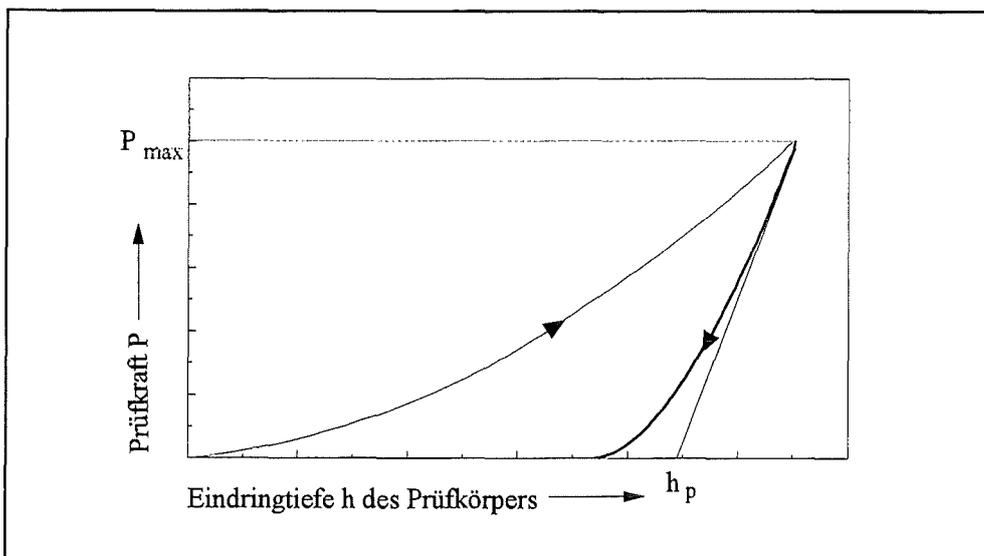
Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls und Charakterisierung des elastischen Verhaltens der Kohlenstoffschichten wurde ein Last-Eindringtiefen-Meßsystem des Typs Fischerscope H-100 der Helmut Fischer GmbH+Co eingesetzt. Mit Hilfe dieses Meßsystems mißt man kontinuierlich die Prüfkraft und die zugehörige Eindringtiefe im Prüfkörper [Fis91]. Unter Berücksichtigung des geometrischen Zusammenhangs zwischen Eindringtiefe und Prüfkörpergeometrie läßt sich aus der Prüfkraft und der zugehörigen Eindringtiefe eine Universalhärte für die Meßprobe ableiten [VDI2616]. Auch bei Verwendung eines Vickers-Diamanten als Prüfkörper und unter Beachtung der Spitzenverrundung des Prüfkörpers kann die über die Belastungskurve gemessene Universalhärte, d.h. der Härtewert unter Last, mit der in Kapitel 3.5.2. dargestellten Vickershärte quantitativ nicht verglichen werden [Iwa96].

Aus der registrierten Prüfkraft-Eindringtiefen-Kurve gewinnt man Aussagen zum elastischen und plastischen Verhalten der Schichten. Die Eindringtiefenkurve bei Krafterhöhung wird von plastischen und elastischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials bestimmt, die Entlastungskurve jedoch hauptsächlich durch die elastischen Eigenschaften des Materials (Rückfederung der elastisch verformten Bereiche). Für das Anfangsstadium der Entlastung liefern elastizitätstheoretische Modelle (Annahme eines flachen zylindrischen Stempels, der in einen elastischen Körper eindringt) einen linearen Zusammenhang zwischen der Steigung der Entlastungskurve und der Eindringtiefe des Indentors, wobei der Elastizitätsmodul  $E$  und die Querkontraktionszahl  $\nu$  der Probe in den Proportionalitätsfaktor eingehen [Ser93]. Somit kann aus der Entlastungskurve auf den Elastizitätsmodul der Probe geschlossen werden. Für einen Vickers-Diamanten als Prüfkörper erhält man für den Elastizitätsmodul folgende Beziehung [Fis91]:

$$\frac{E}{1-\nu^2} = \frac{P \times \sqrt{\pi}}{4 \times \tan 68^\circ \times h_p \times (dh/dP)_{P_{\max}}} \quad (7)$$

mit  $P$  Prüfkraft in N  
 $h_p$  Schnittpunkt der Tangente an die Entlastungskurve mit der Eindringtiefenachse

Der Zusammenhang zwischen Prüfkraft und Eindringtiefe des Indentors bei Krafterhöhung und Kraftreduzierung ist in Bild 3.3 schematisch dargestellt. Für  $\nu \sim 0,3$  folgen aus obiger Formel die Werte für den E-Modul der Proben.



**Bild 3.3:** Last-Eindringtiefen-Kurve bei elastoplastischem Kontakt zur Messung des Elastizitätsmoduls aus der Steigung der Tangente an die Entlastungskurve

Zusätzlich zum Elastizitätsmodul können elastische und plastische Anteile der gesamten Verformungsenergie für die untersuchten Proben aus dem Last-Eindringtiefen-Diagramm bestimmt werden. Die Fläche unterhalb der Belastungskurve entspricht der totalen Verformungsenergie, die notwendig ist, um den Eindruck zu erzeugen. Die Fläche unterhalb der Entlastungskurve entspricht dann der bei der elastischen Rückfederung freiwerdenden elastischen Verformungsenergie. Die Differenz zwischen beiden Flächen charakterisiert die reine plastische Deformationsenergie.

Für die Messung an Kohlenstoffschichten wurde eine Eindringtiefe des Indenters von 250 nm bei konstanter Krafterhöhung  $dF/dt$  (2,5 mN/s) vorgegeben. Krafterhöhung und Kraftreduzierung erfolgten in je 2000 Schritten mit einer jeweiligen Haltezeit von 0,1 s. Der Elastizitätsmodul und die elastischen Verformungsanteile einer Probe wurden durch Mittelwertbildung aus fünf Messungen bestimmt.

#### 3.5.4. Eigenspannungen

Aus der Gasphase abgeschiedene Schichten liegen im allgemeinen in einem Eigenspannungszustand vor, der sich aus der Superposition thermischer und athermischer Spannungsanteile ergibt. Thermische Spannungsanteile resultieren aus unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat- und Schichtwerkstoff, während athermische Spannungen wachstumsbedingt und damit von Prozeßparametern abhängig sind [Vet93].

Um Eigenspannungen an Kohlenstoffschichten messen zu können, wurden ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke Schichten auf dünne Ti-Folien (Abmessungen  $60 \times 10 \times 0,1 \text{ mm}^3$ ) abgeschieden, nachdem die Ti-Folien zuvor in einem Ofen bei  $500^\circ\text{C}$  zwei Stunden spannungsarm gegläht wurden. Die Durchbiegung des Schicht-Substrat-Verbundes in Folienmitte wurde mit einer Tiefenmeßschraube gemessen. Die Eigenspannungen der Schicht folgen dann aus der Gleichung

$$\sigma_{\text{ES}} = \frac{4 \times \delta \times E \times d_s^2}{3(1 - \nu) \times D_s \times l_s^2} \quad (8)$$

mit	$\delta$	Durchbiegung in Folienmitte
	$E$	Elastizitätsmodul der Ti-Folie (110 GPa)
	$\nu$	Querkontraktionszahl der Ti-Folie (0,33)
	$d_s$	Dicke der Ti-Folie
	$l_s$	Länge der Ti-Folie
	$D_s$	Schichtdicke

Bei amorphen Schichtmaterialien ist eine Quantifizierung thermischer und athermischer Spannungsanteile kaum möglich, da sich das kristalline Kompaktmaterial und das amorphe

Schichtmaterial bezüglich des Elastizitätsmoduls, der Querkontraktionszahl und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten im allgemeinen stark unterscheiden.

### 3.5.5. Verschleißuntersuchungen

Das Verschleißverhalten der abgeschiedenen Kohlenstoffschichten wurde mit einem Modellversuch zur trockenen Festkörper-Gleitreibung charakterisiert. Dabei wurden mit einem Pin-on-Disk-Tribometer der Firma CSEM Verschleißuntersuchungen an einem Kugel-Scheibe-Prüfsystem durchgeführt [DIN 50324]. Als Grundkörper des Tribosystems diente eine Kugel, die exzentrisch mit einer definierten Normalkraft gegen einen ebenen, rotierenden Gegenkörper, ein beschichtetes Hartmetallsubstrat, gedrückt wurde. Bei Versuchsbeginn bestand so ein punktförmiger Kontakt zwischen beiden Körpern, der sich mit zunehmendem Verschleiß zu einer Fläche ausweitete.

Die zur Durchführung der Verschleißprüfungen benutzten Grund- und Gegenkörper und Systemparameter sind in Tabelle 3.3 angegeben. Gemessen wurden systembezogene tribologische Kenngrößen wie die Verschleißvolumina von Grund- und Gegenkörper, sowie die bei der Gleitbewegung zwischen beiden Körpern auftretende Reibungszahl. Bei der Bestimmung der volumetrischen Verschleißbeträge der Schichten wurde ein Profilometer zur Ermittlung der Verschleißbahnquerschnitte eingesetzt. Der volumetrische Verschleißbetrag  $V_s$  der Schichten ergibt sich dann durch Multiplikation des Mittelwerts aus jeweils vier um  $90^\circ$  gegeneinander versetzten Messungen quer zur Verschleißbahn mit dem mittleren Umfang der Verschleißbahn zu:

$$V_s = 2 \times \pi \times r \times A_s \quad (9)$$

mit  $r$  Verschleißbahnradius  
 $A_s$  gemittelte Querschnittsfläche der Reibbahn

Der volumetrische Verschleißbetrag  $V_K$  der Kugeln errechnet sich über den Durchmesser der abgetragenen Kugelkalotte. Der Kalottendurchmesser wurde unter einem Lichtmikroskop ausgemessen und durch eine Mittelwertbildung aus vier Messungen bestimmt. Es gilt:

$$V_K = \frac{\pi}{3} \times (R_K - x)^2 \times (2R_K - x) \quad (10a)$$

$$\text{mit } x = \sqrt{R_K^2 - r_K^2} \quad (10b)$$

$R$  Kugelradius  
 $r_K$  gemittelter Radius der Kugelkappe

Kugelmateriale	Stahl 100Cr6, geläpft, Oberflächenrauheit $R_z = 0,17 \mu\text{m}$ Keramik $\text{Al}_2\text{O}_3$ , geläpft, Oberflächenrauheit $R_z = 0,16 \mu\text{m}$
Kugelradius	3 mm
Gegenkörper	C-Schichten auf WC94Co6-Hartmetalle Schichtdicken: 1 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ Oberflächenrauheit der C-Schichten $R_z = 0,04\text{-}0,12 \mu\text{m}$
Schmierung	ungeschmiert
Normalkraft	10 N
Weg	1000 m
Bahnradius	4 mm
Geschwindigkeit	0,03 m/s und 0,26 m/s
Umgebungsmedium	Laborluft (rel. Luftfeuchte 35-50%) Preßluft (Luftfeuchte 2-3%)
Temperatur	25-30°C

Tabelle 3.3.: Systemparameter für tribologische Untersuchungen zu trockenem Gleitverschleiß von Kohlenstoffschichten im Pin-on-Disk-Modellversuch

Die zu einer jeweiligen Verschleißpaarung im Tribosystem gehörigen Verschleißmechanismen wurden durch Untersuchungen der tribologisch beanspruchten Schichten im Rasterelektronenmikroskop und mit Hilfe qualitativer EDX-Analysen der chemischen Bestandteile der Reibbahnen beurteilt.

### 3.5.6. Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand von Kohlenstoffschichten wurde mit der ausführlich bei Michel dargestellten Vierstreifen-Widerstandsmessung, [Mic95], in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Dazu wurden die auf Si-Wafern abgeschiedenen Kohlenstoffschichten mit dünnen Goldkontakten definierter geometrischer Abmessungen über eine Maskentechnik besputtert. Die Proben befanden sich auf einem keramischen Probenhalter in einem Quarzglasrohr innerhalb eines elektrischen Rohrofens, als Umgebungsmedium diente Argon mit einem Druck von 0,8 Pa. Ein in der Höhe verstellbarer Tisch gewährleistete, daß eine Probe fest an die federnden Edelstahlkontakte der externen Stromversorgung angepreßt wurde. Gemessen wurde die Proben temperatur und der aus dem Ohmschen Gesetz zwischen Proben spannung und Probenstrom abgeleitete elektrische Widerstand  $R_{el}$  der Probe in Abhängigkeit von der Proben temperatur. Bezeichnet man mit  $S$  den Abstand der Goldkontakte, zwischen denen die Proben spannung abgegriffen wird, mit  $B$  die Breite der Kontakte und mit  $D_s$  die Schichtdicke,

so erhält man den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$  des Schichtmaterials aus dem Zusammenhang

$$R_{el} = \rho \times \frac{S}{B \times D_S} \quad (11)$$

Die elektrische Leitfähigkeit des Schichtmaterials folgt dann aus dem spezifischen elektrischen Widerstand durch einfache Kehrwertbildung.

### 3.5.7. Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit dünner Kohlenstoffschichten wurde mit dem photoakustischen Meßverfahren bestimmt. Dazu wurde die zu untersuchende Probe in einer gasdichten photoakustischen Zelle befestigt. Periodische Anregungen der Probenoberfläche mit intensitätsmoduliertem Laserlicht induzieren auf der Probenoberfläche und im direkt davor befindlichen Gasvolumen periodische Temperaturschwankungen. In einem abgeschlossenen Gasvolumen sind die Temperaturosillationen stets mit entsprechenden Druckschwankungen verknüpft, die über ein empfindliches Mikrofon detektiert werden können. So kann man Amplituden der Temperaturosillationen an der Probenoberfläche bis zu  $\Delta T = 10^{-4}$  K messen. Die Amplituden und Phasenverschiebungen dieser periodischen Drucksignale gegenüber den anregenden Lasersignalen sind vom Wärmetransport innerhalb der Probe und damit von den thermophysikalischen Eigenschaften der Probe abhängig. Das Drucksignal kann mathematisch als Funktion der thermischen Leitfähigkeit und der Wärmekapazität des Probenmaterials sowie der Modulationsfrequenz des Anregungssignals modelliert werden. Damit ist die thermische Leitfähigkeit (und die Wärmekapazität) einer dünnen Probe allein durch die Messung von Amplitude und Phasenverschiebung des Drucksignals bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen ableitbar. Variiert man auch die Frequenz und mißt zu jedem Frequenzwert die Amplitude und Phasenverschiebung der Probenantwort, kann man ein Tiefenprofil der thermischen Eigenschaften der Probe aufnehmen, da die Eindringtiefe thermischer Wellen in einem Festkörper von der Frequenz der Wellen abhängig ist [Roh94].

Als Strahlquelle kam ein Ar-Ionenlaser zum Einsatz. Die Intensität der kontinuierlichen Laserstrahlung (Wellenlänge 514,5 nm) wurde mit einem elektrooptischen Modulator sinusförmig moduliert. Der modulierte Strahl passierte einen Strahlteiler, der das zur Auswertung benötigte Referenzsignal bereitstellte, und traf dann in der photoakustischen Zelle auf die Probenoberfläche. In die photoakustische Zelle war ein Kondensatormikrofon integriert, das die Druckschwankungen des Gasvolumens in elektrische Signale umsetzte. Referenz- und Probenignal wurden in einem Lock-in-Verstärker aufbereitet und hinsichtlich Amplitude und Phase meßtechnisch erfaßt. Bei einer Laserleistung kleiner als 1 W betrug die maximale Temperaturerhöhung an der Probenoberfläche etwa 2 K. Die Modulationsfrequenz des Laserstrahls lag zwischen 10 Hz und 1 kHz [Roh95].

## 4. Ergebnisse

Die Ergebnisdarstellung ist nach folgenden Kriterien gegliedert: Zunächst werden signifikante Zusammenhänge zwischen wesentlichen Prozeßparametern beim DC-Magnetron-Sputtern von Graphit beschrieben. Außerdem werden die zur Deposition von Kohlenstoffschichten unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften erarbeiteten Beschichtungskonzepte vorgestellt. Anschließend folgt die Präsentation von Ergebnissen zur Charakterisierung der Konstitution und ausgewählter physikalischer Eigenschaften verschiedener Typen derart hergestellter Kohlenstoffschichten.

### 4.1. Herstellung von Kohlenstoffschichten

#### 4.1.1. Abscheidebedingungen

Struktur und Eigenschaften der durch DC-Magnetron-Sputtern von Graphit abgeschiedenen Kohlenstoffschichten werden hauptsächlich durch die Prozeßparameter Gasdruck, Substrattemperatur, Bias-Spannung und Sputterleistung bestimmt. Die jeweiligen Parameter können an der Labor-Sputteranlage nicht alle unabhängig voneinander eingestellt werden, sondern beeinflussen sich in der Regel gegenseitig. Die Beschichtungsrate als wichtige Kenngröße des Prozesses ist ebenfalls stark abhängig von der Sputterleistung und von der Substratbiasspannung.

#### Depositionsrate

Zwischen der Beschichtungsrate und der spezifischen Sputterleistung am Graphittarget besteht ein linearer Zusammenhang. Bei der höchsten möglichen spezifischen Sputterleistung von  $11,32 \text{ W/cm}^2$  (entsprechend einer DC-Senderleistung von 500 W) ergibt sich in einer reinen Argonatmosphäre über einen Druckbereich von 0,2 bis 1 Pa eine maximale Beschichtungsrate von etwa  $1,25 \text{ }\mu\text{m/h}$  (vgl. Bild 4.1). Durch das Anlegen einer Bias-Spannung an die Substrate ist die Schichtaufwachsrate insgesamt noch etwas niedriger. Hier wurde bei einer maximalen Sputterleistung von  $11,32 \text{ W/cm}^2$  und einer maximalen HF-Biasspannung von 320 V in einer reinen Argonumgebung eine Rate von etwa  $1 \text{ }\mu\text{m/h}$  bestimmt. Die Anwendung reaktiver Gasphasen ergibt bei den hier benutzten Argon-Wasserstoff- ( $\text{Ar-H}_2$  mit 9 Vol.%  $\text{H}_2$ ) und Argon-Methan-Mischungen ( $\text{Ar-CH}_4$  mit 10 Vol.%  $\text{CH}_4$ ) ähnliche Werte für die Depositionsrate. Als Konsequenz dieser Ergebnisse ist für die Abscheidung von Kohlenstoffschichten mit ausreichender Schichtdicke in vernünftigen Beschichtungszeiten eine möglichst hohe spezifische Sputterleistung anzusetzen.

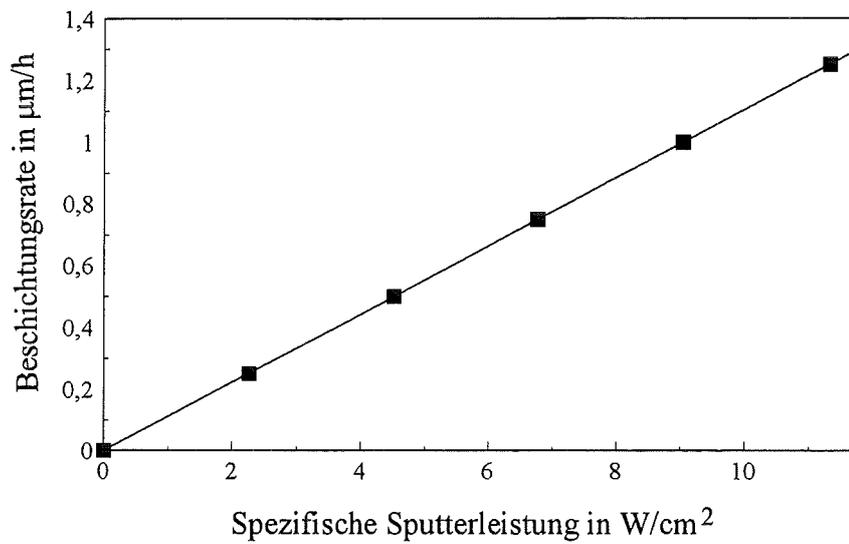


Bild 4.1: Zusammenhang zwischen spezifischer Sputterleistung und Beschichtungsrate beim Magnetron-Sputtern eines Graphit-targets in reiner Argonatmosphäre bei 0,6 Pa

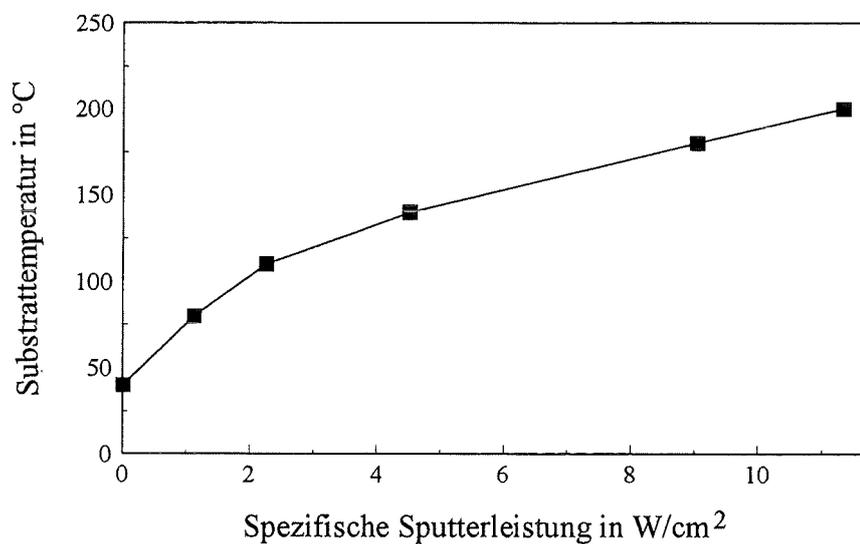


Bild 4.2: Zusammenhang zwischen der spezifischen Sputterleistung und der Substrattemperatur in einer reiner Ar-Atmosphäre für einen Druckbereich von 0,2 Pa bis 1 Pa

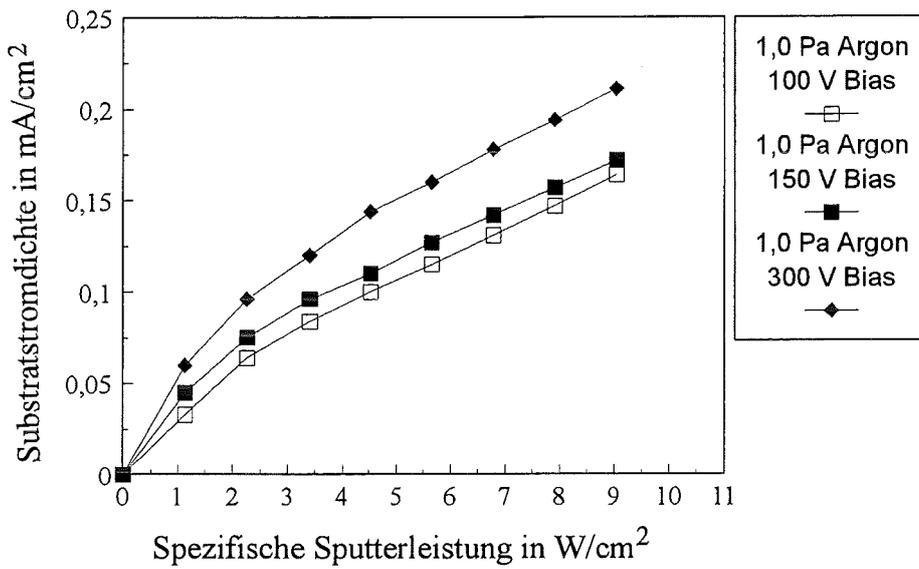
### Substrattemperatur

Zwischen Sputterleistung und Substrattemperatur besteht ebenfalls ein eindeutiger Zusammenhang: Bei steigender Sputterleistung nimmt die Substrattemperatur zu (vgl. Bild 4.2). Bei der maximalen Leistungsdichte von  $11,32 \text{ W/cm}^2$  ergibt sich in einer reinen Ar-Atmosphäre bei Drücken von 0,2 Pa bis 1 Pa eine Substratoberflächentemperatur von etwa  $200^\circ\text{C}$ . Biasspannungen führen zu einer zusätzlichen Erwärmung der Substratoberfläche. Eine DC-Biasspannung von 300 V zum Beispiel erhöht die Substrattemperatur um 50 bis  $60^\circ\text{C}$  (bei den genannten Bedingungen).

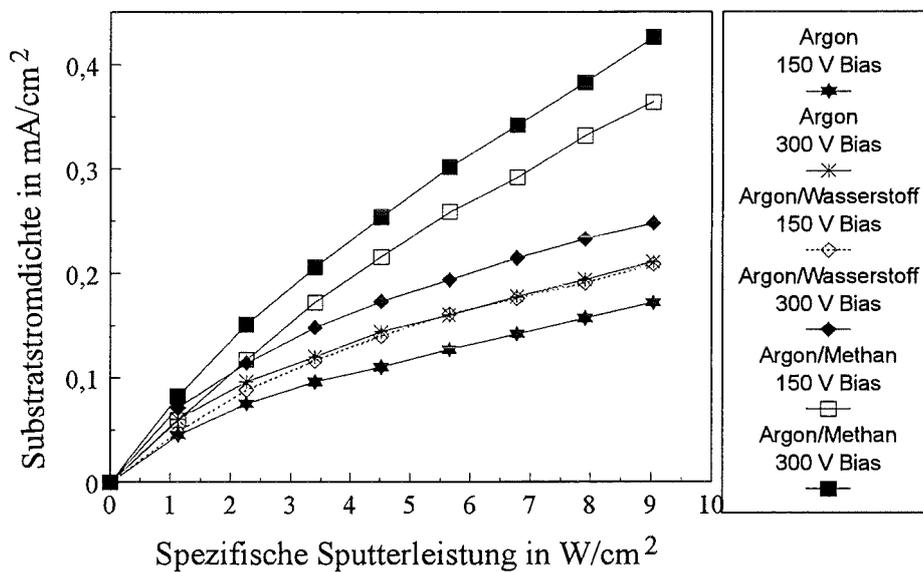
### Biasspannung, Substratstromdichte und Ionenimpuls

Die Angabe eines Absolutwertes für die Substratbiasspannung allein ist ohne weitere Aussagen zum Beschichtungsplasma für eine Prozeßbeschreibung und Schichtcharakterisierung nicht ausreichend. Als Kennwert für die Interpretation unterschiedlicher Beschichtungen wird hier deshalb die Substratstromdichte bestimmt. Dabei wird der Stromfluß während des Sputterbetriebs über eine definierte Fläche gemessen und auf diese Fläche normiert. Diese integrale Methode gibt sicherlich nicht die realen, absoluten lokalen Stromdichte-Verhältnisse an den Substraten wieder, es können damit aber innerhalb definierter Versuchsreihen Änderungen in den plasmaphysikalischen Bedingungen einzelner Prozeßschritte erkannt und unterschiedliche Schichteigenschaften in Abhängigkeit von diesen interpretiert werden.

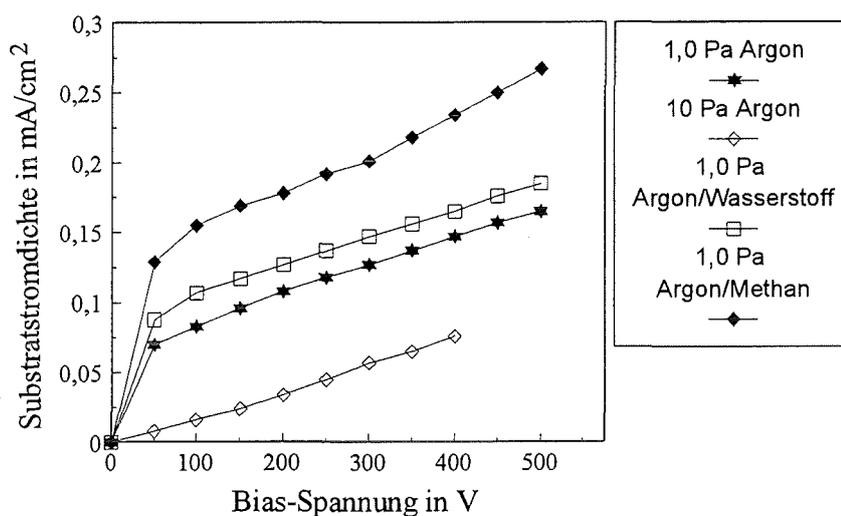
Bild 4.3 zeigt den Zusammenhang zwischen der spezifischen Sputterleistung und der Substratstromdichte in reinen Ar-Plasmen bei einem Druck von 1,0 Pa in Abhängigkeit von verschiedenen Bias-Spannungen. Die Stromdichte nimmt bei konstanter Sputterleistung mit steigender Bias-Spannung zu, bei konstanter Bias-Spannung steigt sie mit der Sputterleistung an. Mit steigendem Gasdruck nimmt sie bei konstanter Sputterleistung und konstanter Biasspannung deutlich ab (siehe Bild 4.5). In Bild 4.4 sind entsprechende Zusammenhänge für verschiedene Gaszusammensetzungen angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei sonst gleichen Bedingungen Entladungen in reaktiven Umgebungen, insbesondere in methanhaltigen Atmosphären, zu höheren Stromdichten führen als nichtreaktive Entladungen. Das bedeutet, daß Entladungen in Methan- und Wasserstoff-haltigen Atmosphären intensiver, d.h. energiereicher, ablaufen als in reinen Argonatmosphären. Bild 4.5 beschreibt diesen Zusammenhang zwischen Substratstromdichte und Bias-Spannung speziell für eine spezifische Sputterleistung von  $3,4 \text{ W/cm}^2$  für unterschiedliche Gaszusammensetzungen. Diese Kurven ermöglichen die Übertragung von Abscheidebedingungen zur Herstellung von Kohlenstoffschichten mit definierten Eigenschaften auf unterschiedliche Gasphasen, wenn man die Ausbildung der Schichtstruktur und Schichteigenschaften in Relation zur Substratstromdichte setzt.



**Bild 4.3:** Zusammenhang zwischen spezifischer Sputterleistung und Substratstromdichte in Abhängigkeit von der Bias-Spannung am Substrat in reiner Ar-Atmosphäre bei 1,0 Pa



**Bild 4.4:** Zusammenhang zwischen spezifischer Sputterleistung und Substratstromdichte für unterschiedliche Gaszusammensetzungen (10 Vol.-%  $CH_4$  in Ar und 9 Vol.-%  $H_2$  in Ar) in Abhängigkeit von der Bias-Spannung für einen Gesamtdruck von 1,0 Pa



**Bild 4.5:** Zusammenhang zwischen Bias-Spannung und Substratstromdichte bei einer konstanten spezifischen Sputterleistung von  $3,4 \text{ W/cm}^2$  für reines Argon und verschiedene Reaktivgase ( $\text{Ar-H}_2$  91/9 und  $\text{Ar-CH}_4$  90/10)

Auch die integrale Meßgröße "Substratstromdichte" kann nur bedingt zu einer Beschreibung der Vorgänge bei der Schichtbildung an der Substratoberfläche (z.B. Keimbildung und Keimwachstum) und speziell zur Beurteilung des Einflusses bestimmter Prozeßparameter auf diese Effekte herangezogen werden. Zur Substratstromdichte tragen nämlich ionisierte Partikel der schichtbildenden Materialien ebenso bei wie Ionen aus dem Trägergas der Entladung, hochenergetische Elektronen oder aus der Substratoberfläche emittierte geladene Sekundärteilchen. Ein Aufsplitten des Meßsignals in die Beiträge der jeweiligen Spezies ist nicht möglich. Eine differenziertere Betrachtung der Zusammenhänge an der Substratoberfläche ist durch die Aufnahme von Plasmakenngrößen für den jeweiligen Beschichtungsprozeß, zum Beispiel mit Hilfe einer Langmuir-Sonde, möglich. Mit dieser Methodik lassen sich Aussagen über Energie- und Impulseinträge von Plasmaspezies auf die Substratoberfläche ableiten. Im Falle einer Kohlenstoffdeposition durch Magnetron-Sputtern könnte so ein "Ionenimpuls", d.h. die pro Argon-Ion auf ein Kohlenstoffatom bei der Schichtbildung übertragene Energie, bestimmt werden. Die Gewinnung solcher Aussagen aus den aufgenommenen Sondenkennlinien ist jedoch relativ kompliziert. Insbesondere sind bei der Anwendung dieses Verfahrens auf das Magnetron-Sputtern im Bias-Modus aufgrund der Superposition verschiedener Potentiale (z.B. Potential der Sonde relativ zum Plasma, Potential des Substrats relativ zur Sonde) nicht zu vernachlässigende Meßfehler zu erwarten [Rot92] [Chi95].

### 4.1.2. Beschichtungskonzepte

Bei der Abscheidung von Kohlenstoffschichten durch DC-Magnetron-Sputtern von Graphit wurden verschiedene Beschichtungstechniken angewandt, die im folgenden näher beschrieben werden. Spezifische Sputterleistung, Substrattemperatur und Bias-Spannung (bzw. Substratstromdichte) sind die Prozeßparameter, die die Ausbildung unterschiedlicher Schichtstrukturen und Schichteigenschaften signifikant beeinflussen. Die Erarbeitung eines Konzepts zur Deposition harter, verschleißfester Kohlenstoffschichten geht dabei von Anfangsbedingungen aus, die nur durch unterschiedliche Substrattemperaturen definiert werden. Beschichtungen bei niedrigen Substrattemperaturen und hohen Abschreckgeschwindigkeiten für die schichtbildenden Gasphasenspezies sind typisch für reine PVD-Verfahren. Beschichtungen bei hohen Substrattemperaturen - speziell in reaktiven Atmosphären, in die durch sekundäre experimentelle Anordnungen zusätzliche Aktivierungsenergie eingekoppelt wird - können den sogenannten Hybridprozessen zwischen PVD- und CVD-Technologien zugeordnet werden. Im einzelnen kamen folgende Abscheidemethoden zum Einsatz:

#### 1. Beschichtungen bei niedrigen Substrattemperaturen ( $T_s < 200^\circ\text{C}$ ) ohne Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht

Eine Beschichtung bei Substrattemperaturen unterhalb  $200^\circ\text{C}$  ohne Bias-Vorspannung der Substrate führt sowohl in nichtreaktiven als auch in reaktiven Umgebungen zur Abscheidung harter Kohlenstoffschichten mit homogenem, amorphen Schichtaufbau. Diese Schichten werden im weiteren als amorphe Kohlenstoffschichten, Typ I (oder als a-C Typ I), bezeichnet.

#### 2. Beschichtungen bei niedrigen Substrattemperaturen ( $T_s < 200^\circ\text{C}$ ) und simultanem, zeitlich konstanten Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht

Die Prozeßführung bei Substrattemperaturen unterhalb  $200^\circ\text{C}$  und gleichzeitigem Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht resultiert wiederum in der Ausbildung amorpher Schichtstrukturen mit homogenem Aufbau. Die Schichteigenschaften weisen jedoch eine signifikante Abhängigkeit von der Bias-Spannung an den Substraten auf. Für eine gegebene Systemkonfiguration kann ein optimaler Bereich für die Bias-Spannung (bzw. für die Substratstromdichte) angegeben werden, innerhalb dessen superharte, amorphe Kohlenstoffschichten abgeschieden werden können (vgl. Kapitel 4.2.). Diese Schichten sollen in den folgenden Darstellungen als amorphe Kohlenstoffschichten, Typ "DLC" ("DLC"), bezeichnet werden. Aufgrund hoher innerer Druckspannungen besitzen sie jedoch nur eine sehr geringe Haftung auf Hartmetall-, Stahl- und Si-Substraten. Die Charakterisierung mechanischer Eigenschaften oder des tribologischen Verhaltens der "DLC"-Schichten ist deshalb mit erheblichen Problemen behaftet. Zur Überwindung derartiger Schwierigkeiten wurden verschiedene

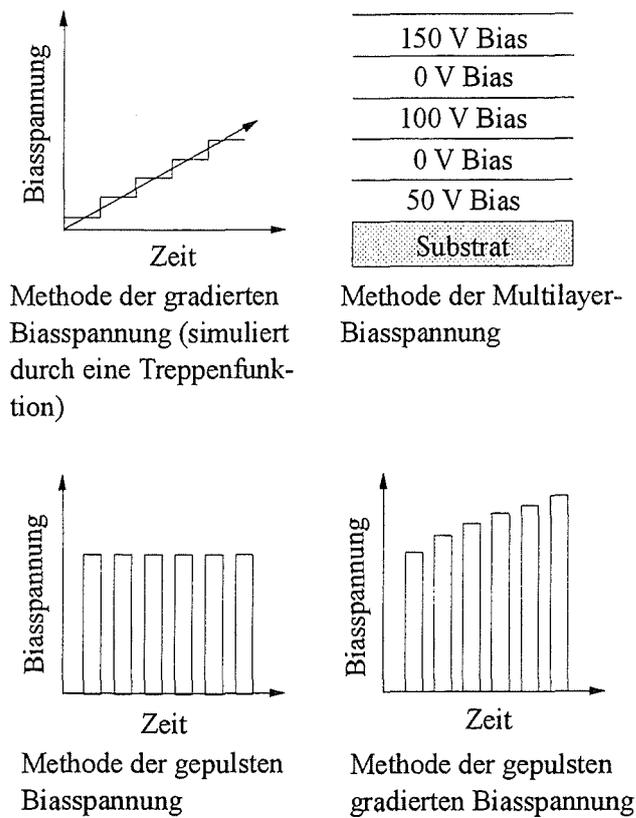
Lösungsansätze erarbeitet, die unter Punkt 3 dieser Auflistung beschrieben werden. Ein weiteres, generelles Problem ergibt sich bezüglich der Depositionsrate der "DLC"-Schichten. Vergleicht man die Aussage zur Abhängigkeit der Depositionsrate von der spezifischen Sputterleistung (vgl. Bild 4.1) mit der experimentellen Beobachtung, daß die Abscheidung superharter Kohlenstoffschichten nur bei niedrigen Substrattemperaturen (und mittleren Bias-Spannungen) gelingt, so ergeben sich konträre Prozeßbedingungen: Eine hohe Schichtwachstumsrate erfordert eine hohe spezifische Sputterleistung, eine niedrige Substrattemperatur ist dagegen an eine niedrige spezifische Sputterleistung gekoppelt (siehe Bild 4.2). Als Kompromiß wurde deshalb für die Synthese harter Schichten i.a. eine spezifische Sputterleistung von  $3,4 \text{ W/cm}^2$  (150 W Gesamt-Leistung) gewählt. Diese Leistung entspricht bei einer HF-Bias-Spannung von 250 V bis 300 V einer Wachstumsrate von ca. 250 nm/h.

### 3. Beschichtungen bei niedrigen Substrattemperaturen ( $T_s < 200^\circ\text{C}$ ) und simultanem, zeitlich veränderlichen Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht

Zur Optimierung der Haftung harter Kohlenstoffschichten auf metallischen und carbidischen Substraten wurden verschiedene Schichtkonzepte erstellt und auf ihre Tauglichkeit getestet. Alle Konzepte befassen sich mit einer in situ-Behandlung der aufwachsenden amorphen Kohlenstoffschicht mittels eines zeitlich variierten Ionenbeschusses und haben die Entwicklung eines einfach zu steuernden Depositionsprozesses zum Ziel. Folgende Methoden wurden untersucht (vgl. Bild 4.6):

- (i) Beschichtung mit gradierter Bias-Spannung
- (ii) Multilayer-Beschichtung aus einzelnen Kohlenstoffschichten, die mit unterschiedlicher Bias-Spannung abgeschieden werden
- (iii) Beschichtung mit zeitlich gepulster Bias-Spannung
- (iiii) Beschichtung mit gepulster gradierter Bias-Spannung

Mit diesen Abscheidetechniken erhält man superharte, haftfeste, amorphe Kohlenstoffschichten mit gradientenförmigem Aufbau. Insbesondere eine Beschichtung mit gradiertem, zeitlich kontinuierlichen Verlauf der Bias-Spannung ermöglicht die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mit deutlich ausgeprägten diamantartigen Eigenschaften. In der weiteren Darstellung werden Schichten, die in Form von Gradienten- oder Viellagenschichten hergestellt wurden, als amorphe Kohlenstoffschichten mit gradientenförmigem Schichtaufbau oder aufgrund ihrer Eigenschaften als amorphe, diamantartige Kohlenstoffschichten, Typ II (oder als a-C Typ II), bezeichnet. Eine zusätzliche Modifikation des Schichtaufbaus ist durch die Deposition einer dünnen Interfaceschicht zwischen Substrat und Kohlenstoffschicht möglich. Als Interface-Materialien wurden magnetron-gesputterte TiC- und TiN-Schichten getestet.



**Bild 4.6:** Beschichtungskonzepte zur Optimierung der Haftung superharter Kohlenstoffschichten auf metallischen Substraten

#### 4. Beschichtungen bei hohen Substrattemperaturen ( $250^{\circ}\text{C} < T_s < 900^{\circ}\text{C}$ )

Die Untersuchungen zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten bei hohen Substrattemperaturen können in drei prinzipielle Verfahren eingeteilt werden:

- (i) Beschichtungen ohne Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht
- (ii) Beschichtungen mit simultanem, zeitlich konstanten Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht
- (iii) Beschichtungen mit zusätzlicher Aktivierung einer Reaktivgasatmosphäre mittels eines glühenden Wolframdrahtes

Alle mit diesen Methoden bei höheren Substrattemperaturen abgeschiedene Kohlenstoffschichten zeigen einen homogenen Schichtaufbau mit einer nanokristallinen graphitischen Struktur und graphitähnliche physikalische Eigenschaften.

### 5. Deposition von Mehrlagenschichten aus TiC- und amorphen Kohlenstoff-Lagen

Die Eignung amorpher Kohlenstoffschichten als Komponenten in neuartigen metallhaltigen Kohlenstoffschichten (Me-C Schichten) wird hier exemplarisch für ein Viellagensystem aus TiC-Schichten und den unter Punkt 1-3 beschriebenen amorphen Kohlenstoffschichten diskutiert. Derartige Schichten sollen als TiC/C-Schichten bezeichnet werden.

In Tabelle 4.1 sind die oben dargestellten Beschichtungskonzepte mit den wesentlichen Kriterien zu ihrer Klassifizierung und die damit hergestellten Typen von Kohlenstoffschichten nochmals zusammengefaßt. Bei allen hier betrachteten Kombinationen der Parameter Sputterleistung, Substrattemperatur, Bias-Spannung, Gasdruck und Gaszusammensetzung wurden mit diesen Techniken stets entweder amorphe oder nanokristalline graphitische Schichtstrukturen abgeschieden. Die Ausbildung einer nanokristallinen kubischen Phase wurde nicht beobachtet.

Schichtkonzept	Substrattemperatur	Ionenbeschuß der Schicht	Art der Schicht
Einlagige Schichten, kalte Substrate	< 200°C	nein	amorph, a-C Typ I
Einlagige Schichten, kalte Substrate	< 200°C	ja, zeitlich konstant	amorph, "DLC"
Gradienten- und Viellagenschichten, kalte Substrate	< 200°C	ja, zeitlich veränderlich	amorph, a-C Typ II
Metallhaltige Viellagenschichten, kalte Substrate	< 200°C	nein/ja	TiC/C
Einlagige Schichten, warme Substrate	> 200°C	nein/ja	nanokristallin graphitisch

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der bei der Abscheidung von Kohlenstoffschichten durch Magnetron-Sputtern von Graphit angewandten Beschichtungskonzepte sowie Angabe und Benennung des mit der jeweiligen Methode gewonnenen Schichttyps; Klassifizierung der Konzepte in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Bias-Spannung

## 4.2. Einlagige amorphe Kohlenstoffschichten

Amorphe Kohlenstoffschichten, Typ I (a-C Typ I), werden durch DC-Magnetron-Sputtern eines Graphittargets in reinem Argon und in reaktiven Atmosphären (mit den Zusammensetzungen Ar-H<sub>2</sub> 91/9 oder Ar-CH<sub>4</sub> 90/10) unter Variation des Gasdruckes und der spezifischen Sputterleistung abgeschieden. Bei der Deposition der amorphen Kohlenstoffschichten, Typ "DLC", wird zusätzlich die Bias-Spannung an den Substraten variiert. Der durch die Bias-Spannung induzierte Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht hat einen großen Einfluß auf die Schichteigenschaften. Davon ist insbesondere die Schichthaftung betroffen: Schichten, die in reinem Argon bei Bias-Spannungen größer als 300 V abgeschieden werden, platzen in der Regel nach der Entnahme aus der Beschichtungskammer sofort von den Substraten ab. Bei Schichten, die mit einer Biasspannung zwischen 0 und 300 V hergestellt werden, treten Abplatzungen schon bei geringen mechanischen Belastungen auf. Demzufolge ist die Aufnahme von Meßwerten zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften solcher "DLC"-Schichten sehr schwierig und für Schichten, die bei höheren Bias-Spannungen abgeschieden werden, kaum möglich.

### 4.2.1. Schichtkonstitution

#### Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mit der Elektronenstrahlmikrosonde, mit der Augerelektronenspektroskopie und mit einem Kernreaktionsanalyseverfahren bestimmt. Es zeigt sich, daß alle Schichten Sauerstoff- und Stickstoff-Verunreinigungen lediglich im ppm-Bereich enthalten. Amorphe Kohlenstoffschichten enthalten unabhängig von der Art der Herstellung stets weniger als 3 at.-% Wasserstoff (vgl. Tabelle 4.2) und können somit als nahezu wasserstofffrei betrachtet werden. Eine Schichtdeposition mit den hier verwendeten Reaktivgasmischungen führt nicht zu einer Erhöhung des Wasserstoffgehaltes amorpher Kohlenstoffschichten. Dagegen enthalten die bei mittleren Bias-Spannungen (250 bis 300 V) abgeschiedenen Schichten ("DLC") im Vergleich zu den ohne Bias-Spannung abgeschiedenen Schichten (a-C-Typ I) deutlich mehr Argon. Der Argongehalt nimmt bei den "DLC"-Schichten mit steigender Bias-Spannung (bei sonst identischen Abscheidebedingungen) zu. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die chemische Zusammensetzung amorpher Kohlenstoffschichten. Bild 4.7 zeigt ein charakteristisches Auger-Tiefenprofil einer "DLC"-Schicht, in Bild 4.8 ist der Verlauf der Wasserstoffkonzentration einer "DLC"-Schicht dargestellt. Vergleicht man das Auger-Tiefenprofil mit dem Verlauf des Wasserstoffgehaltes über der Schichtdicke, so kann für "DLC"-Schichten auf einen homogenen Schichtaufbau geschlossen werden. Diese Aussage gilt ohne Einschränkung auch für a-C Typ I-Schichten.

Elemente	a-C Typ I-Schicht 0 V Bias	"DLC"-Schicht 250 V Bias
C	96,95	92,91
Ar	0,22	4,52
H	2,83	2,56

Tabelle 4.2: Chemische Zusammensetzung amorpher Kohlenstoffschichten mit den Bezeichnungen a-C Typ I und "DLC" in at-%, bestimmt mit Hilfe von Mikrosonden-, AES- und Kernreaktionsanalyse-Untersuchungen

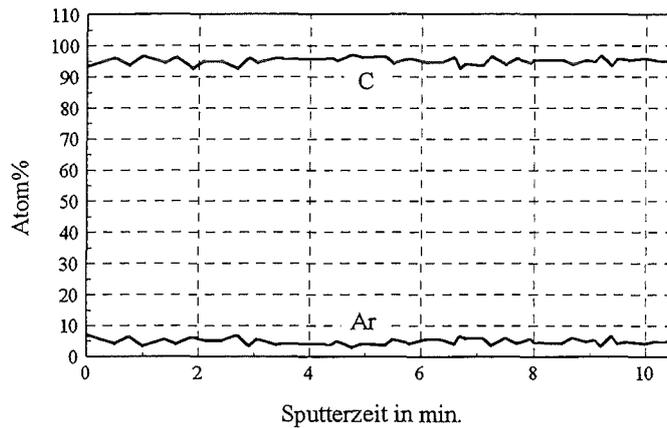


Bild 4.7: AES-Tiefenprofil der Elementkonzentrationen in einer amorphen Kohlenstoffschicht, Typ "DLC"

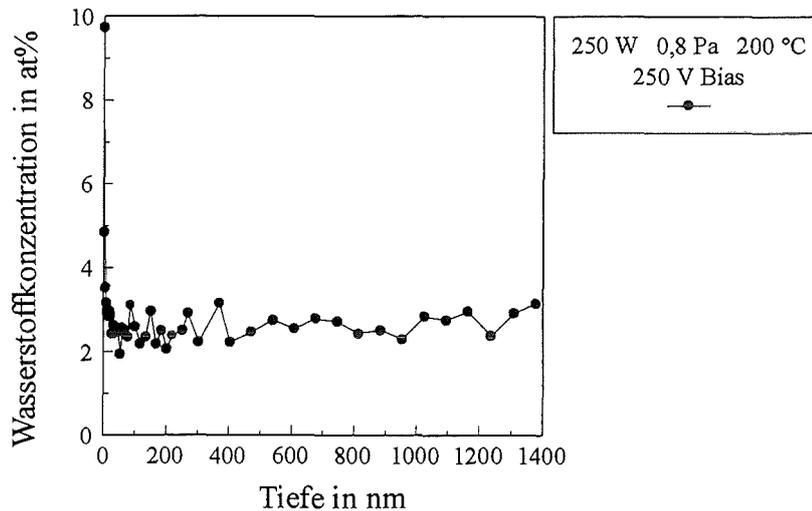


Bild 4.8: Typischer Wasserstoff-Konzentrationsverlauf für in reinem Ar abgeschiedene amorphe Kohlenstoffschichten, exemplarisch für eine "DLC"-Schicht, gemessen mit der <sup>15</sup>N-Kernreaktionsanalyse (Legende: Angabe der Prozessparameter für die Schichtherstellung)

### Charakterisierung der Mikrostruktur der Schichten

Der mikrostrukturelle Aufbau und die Wachstumsmorphologie von Kohlenstoffschichten wurde mit der Röntgenbeugung, unter dem Raster- und Transmissionselektronenmikroskop und mit Hilfe der Ramanspektroskopie untersucht.

### Röntgendiffraktometrie

Alle bei niedrigen Substrattemperaturen abgeschiedenen Kohlenstoffschichten zeigen bei der Charakterisierung mit der Röntgenbeugung unabhängig von den Herstellparametern und von den verwendeten Substratmaterialien und trotz unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften einen völlig amorphen Aufbau. Ihre Spektren enthalten nur Substratreflexe. Bild 4.9 zeigt Röntgenbeugungsdiagramme für a-C Typ I-Schichten und "DLC"-Schichten, die auf verschiedenen Substraten abgeschieden wurden.

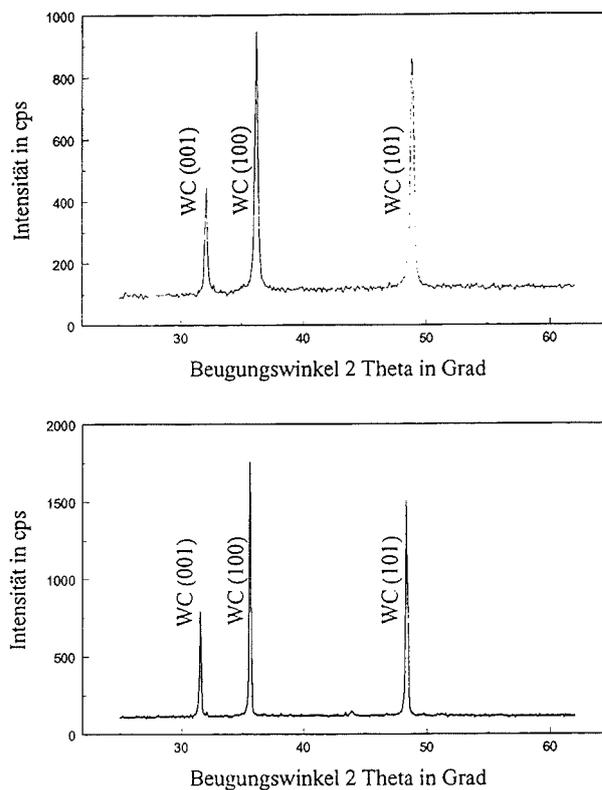
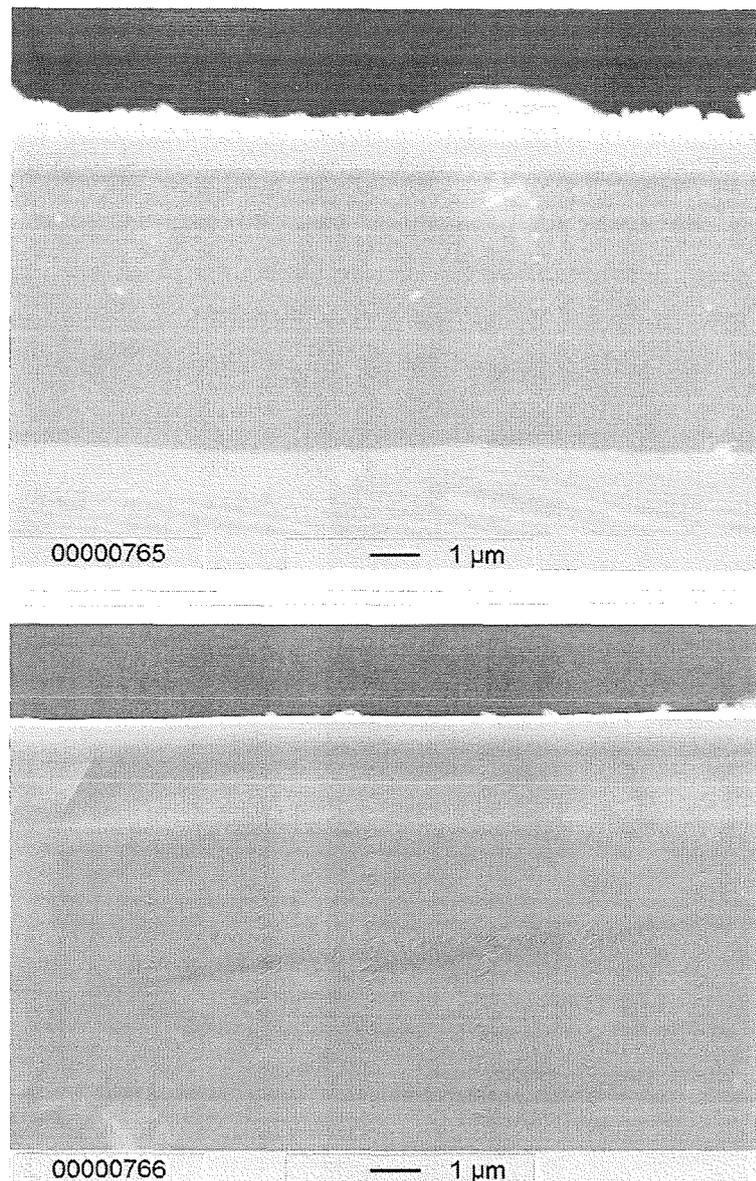


Bild 4.9: Röntgendiffraktogramme für amorphe Kohlenstoffschichten (auf der Ordinate ist die Intensität in counts/Sekunde aufgetragen)  
oberes Bild: Röntgenspektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht vom Typ I auf einem polykristallinen Si (100)-Substrat  
unteres Bild: Röntgenspektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht, Typ "DLC", auf einem WC-Co Hartmetall-Substrat

## Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchung der Wachstumsmorphologie im REM wurden dünne Schichten auf Si-Wafern abgeschieden und unmittelbar vor der Analyse Querschnittspräparate durch definiertes Brechen der beschichteten Wafer entlang einer Kante hergestellt. Die REM-Aufnahmen (siehe Bild 4.10) zeigen für amorphe Schichten völlig strukturlose, extrem glatte Bruchflächen. Diese Aufnahmen sind den in Publikationen zur Thematik amorpher Kohlenstoffschichten gezeigten Bruchflächenmorphologien sehr ähnlich.



**Bild 4.10:** REM-Aufnahmen von Bruchflächen amorpher C-Schichten. Das obere Bild zeigt eine a-C Typ I-Schicht (ohne Bias-Spannung abgeschieden), das untere Bild eine bei einer konstanten Biasspannung von 250 V abgeschiedene "DLC"-Schicht (in beiden Fällen wurde ein Si (100)-Substrat beschichtet)

Bei niedrigen Substrattemperaturen abgeschiedene Schichten zeigen wiederum unabhängig von den Depositionsbedingungen und Schichteigenschaften bei Elektronenbeugungsuntersuchungen identische Beugungsmuster. Diese bestehen stets aus zwei diffusen Beugungsringen, die eine amorphe Schichtstruktur bestätigen. Aus den Durchmessern der Beugungsringe kann über die Beziehung

$$d = \frac{\lambda * L}{R} \quad (12)$$

in amorphen Stoffen der Abstand der nächsten Nachbarn berechnet werden (vgl. Kapitel 3), wobei für die Wellenlänge  $\lambda$  ein relativistischer Ansatz verwendet werden muß. Die nach dieser Methode berechneten d-Werte stimmen für Schichten, die ohne Bias-Spannung abgeschieden wurden, mit denen bei biasgestützt abgeschiedenen Schichten überein. Sie passen jedoch weder zu den bekannten Werten für die Diamantstruktur noch zu denen der Graphitstruktur. Die Auswertung der Beugungsbilder amorpher C-Schichten ist in Tabelle 4.3 dargestellt, Bild 4.11 zeigt die Beugungsbilder der entsprechenden Schichten.

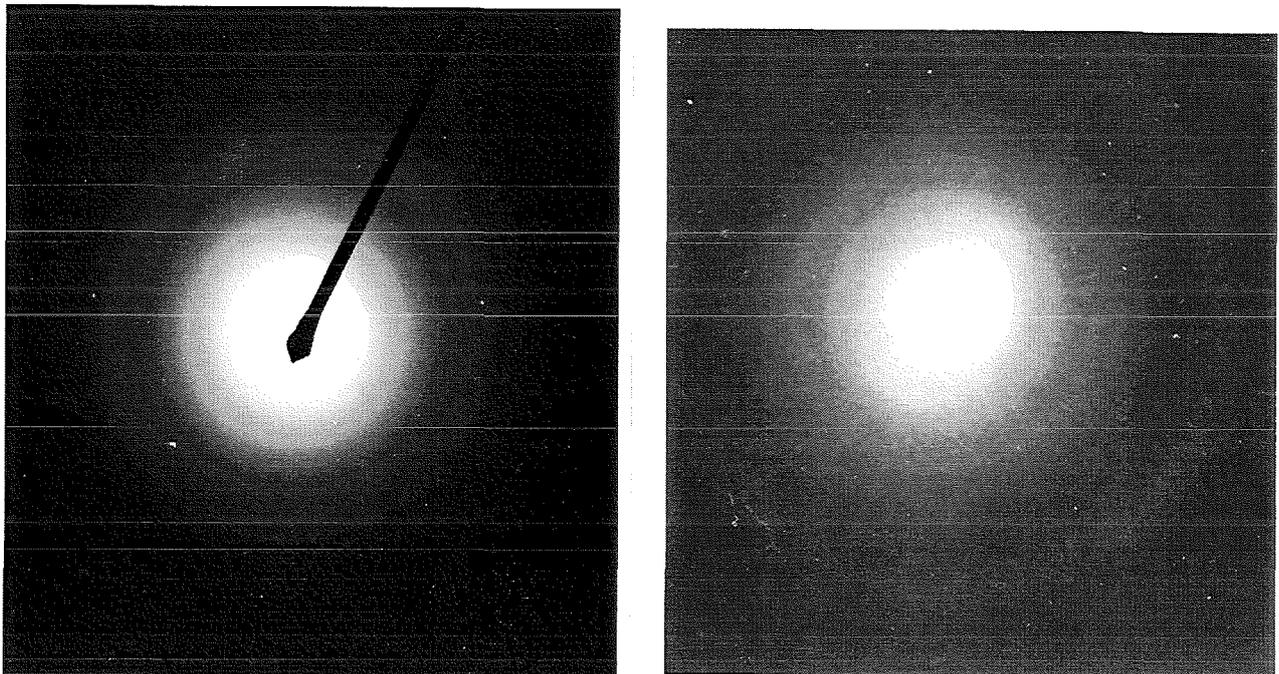


Bild 4.11: Elektronenbeugungsaufnahmen gesputterter amorpher Kohlenstoffschichten; links: a-C Typ I-Schicht (0 V Bias),  
rechts: "DLC"-Schicht (250 V Bias)

(Die Aufnahmen wurden mit verschiedenen Elektronenmikroskopen mit unterschiedlicher Kameralänge gemacht)

	$d_1$ [ $10^{-10}$ m]	$d_2$ [ $10^{-10}$ m]	$d_1/d_2$
a-C Typ I	2,006	1,006	1,994
Typ "DLC"	2,006	1,005	1,996
Diamant	2,06 (111)	1,075 (311)	
Graphit	2,039 (101)	1,056 (201)	

Tabelle 4.3: Auswertung der TEM-Beugungsbilder für amorphe Kohlenstoffschichten. Bestimmung der mittleren d-Werte für die Abstände nächster Nachbarn und Vergleich mit ähnlichen Netzebenenabständen der kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit

Im Abbildungsmodus kann im HRTEM weder eine detailliertere Schichtstruktur noch eine Interfacestruktur zwischen Schicht und Substrat (Si-Wafer) aufgelöst werden. Bei nanokristallinen Materialien kann aus der Linienbreite der diffusen Beugungsreflexe auf die Kristallitgröße geschlossen werden ([Hil92] und dort zitierte Literaturstellen). Wendet man diese Methodik hier an, erhält man für beide Typen von C-Schichten geordnete Bereiche von etwa 0,25 nm Abmessung. Diese Materialien sind deshalb als amorphe Strukturen zu beschreiben.

### Ramanspektroskopie

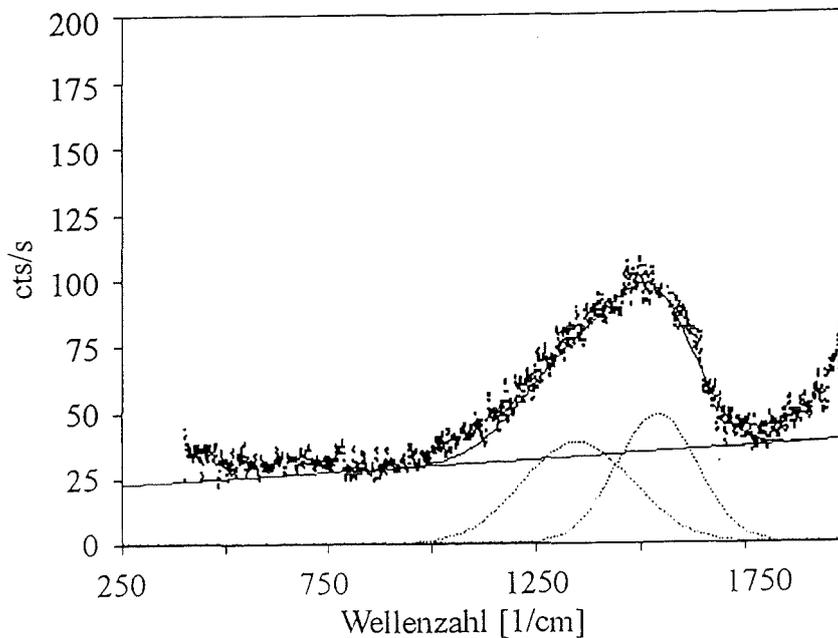
An Schichten unterschiedlicher Herstellbedingungen und Eigenschaften wurden Ramanpektren mit einem Laser-Raman-Spektroskop in einer Makrokammer aufgenommen und entsprechend den in Kapitel 2 dargestellten Methoden analysiert. Das Anfitten der Spektren erfolgte nach einem linearen Untergrundabzug mit reinen Gauß-Kurven. Bestimmt wurden Peaklagen, Amplituden und Halbwertsbreiten der Modellkurven. Aus den integrierten Peakflächen wird das Verhältnis  $I_D/I_G$  aus D- und G-Band berechnet.

Innerhalb der Gruppe der amorph abgeschiedenen Kohlenstoffschichten ist ein Zusammenhang zwischen dem berechneten  $I_D/I_G$ -Verhältnis und den Schichteigenschaften festzustellen. Für harte Schichten liegt dessen Wert je nach Fit zwischen 0,8 und 1,2 (für weiche Schichten ergeben sich Werte zwischen 2 und 4). Die Spektren der harten Schichten unterscheiden sich signifikant in ihrer Form. Schichten, die bei hohen spezifischen Sputterleistungen abgeschieden werden, zeigen im Ramanspektrum einen sehr breiten, asymmetrischen Peak; dieser kann aus einem breiteren D-Band bei etwa  $1350\text{ cm}^{-1}$  und einem schmalen G-Band bei etwa  $1550\text{ cm}^{-1}$  zusammengesetzt werden, wobei das G-Band eine etwas höhere Intensität aufweist. In den meisten Fällen besteht zwischen diesen beiden Bändern ein un stetiger Übergang, bei einigen Schichten liegen sie sogar leicht separiert vor. Mit abnehmender Sputterleistung wird das G-Band schmaler, und seine Amplitude nimmt im Vergleich zu der des D-Bandes zu. Das

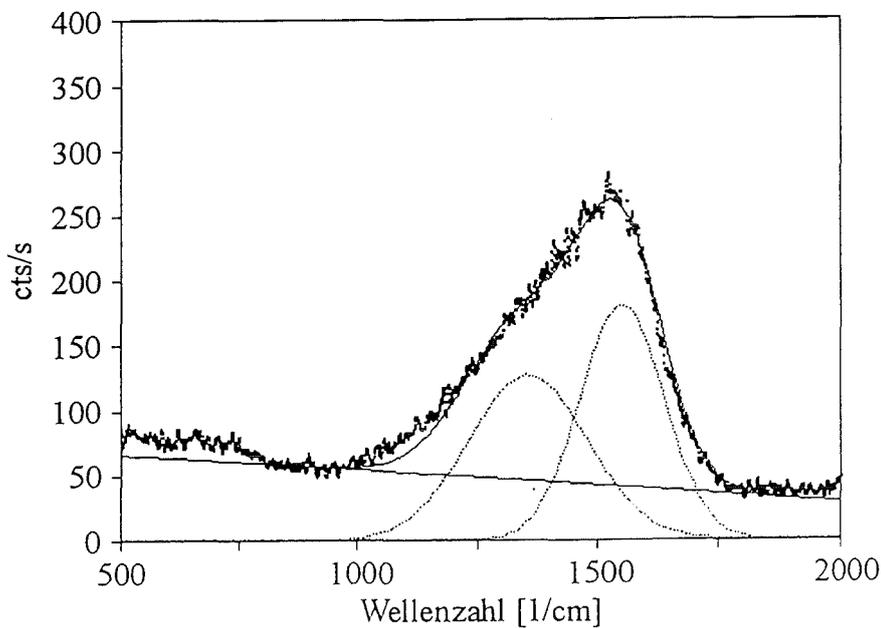
D-Band verschiebt sich geringfügig zu höheren Wellenzahlen. Durch den Einfluß einer Bias-Spannung bei niedriger Sputterleistung können sehr harte Kohlenstoffschichten abgeschieden werden. Ihre Ramanspektren enthalten ein schmales G-Band hoher Amplitude und ein breites D-Band geringerer Amplitude (vgl. Bild 4.12, a-e und Tabelle 4.4); das D-Band erscheint als Schulterband des G-Bandes, wobei ein stetiger Übergang zwischen beiden Bändern besteht. Das G-Band ist leicht zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das  $I_D/I_G$ -Verhältnis biasgesputterter, superharter C-Schichten liegt in den meisten Fällen etwas unter dem von Schichten, die ohne Biasspannung abgeschieden wurden, und beträgt etwa 0,8-0,9. Interpretiert man den Einfluß der Prozeßparameter auf Schichtbildung und Schichteigenschaften mit Hilfe der Substratstromdichte, gelingt auch in reaktiven Ar-H<sub>2</sub>- und Ar-CH<sub>4</sub>-Gas-mischungen (mit 9 bzw. 10 Vol.-% Reaktivgas) mit modifizierten Biasspannungsgradienten die Deposition sehr harter C-Schichten. Diese zeigen Ramanspektren mit analogen Mustern wie die in reinem Ar abgeschiedenen superharten Schichten. Derartige Ramanspektren sind den in der Literatur für DLC-Schichten gezeigten Spektren sehr ähnlich. Legt man die Betrachtungen von Yoshikawa zugrunde, [Yos89], so kann die Abnahme des  $I_D/I_G$ -Wertes und die Verschiebung des G-Bandes zu niedrigeren Wellenzahlen in den harten Schichten mit einer Zunahme des diamantartigen Bindungsanteils von C-Atomen erklärt werden. Der maximale sp<sup>3</sup>-Anteil würde nach dem Modell von Yoshikawa etwa 55 % für die härtesten C-Schichten betragen. Gestützt wird die Annahme höherer sp<sup>3</sup>-Bindungsanteile auch durch die optischen Eigenschaften der Schichten. Bei optimalen Depositionsbedingungen sind die Schichten im sichtbaren Bereich weitgehend transparent, ansonsten tiefschwarz. Die Ausbildung einer kristallinen, sp<sup>3</sup>-gebundenen Phase in den harten Schichten kann jedoch ausgeschlossen werden. Die Bilder 4.12 a-e zeigen Ramanspektren verschiedener amorpher Schichten in Abhängigkeit von Prozeßparametern. Die entsprechenden Daten der Spektrensimulation sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Schicht	Herstellung	Härte HV0,05	Ramanspektroskopie					
			Peaklage [cm <sup>-1</sup> ]	Ampl.	FWHM	Fläche	$I_D/I_G$	
MS 150	500 W 0 V Bias 0,6 Pa Ar	1800	D-Band	1350	37,6	132,6	12510	1,07
			G-Band	1545	48,1	96,9	11675	
MS 203	150 W 0 V Bias 0,6 Pa Ar	2100	D-Band	1356	125,8	127,4	40174	1,04
			G-Band	1551	179,3	85,9	38584	
MS 141	75 W 0 V Bias 0,6 Pa Ar	2400	D-Band	1365	198,8	153,3	75634	1,02
			G-Band	1552	384,9	77,1	74344	
MS 233	150 W 0 V Bias 0,6 Pa Ar/CH <sub>4</sub>	2400	D-Band	1352	366,1	153,3	140658	1,00
			G-Band	1527	798,9	70,4	141011	
MS 241	150 W 0,6 Pa Ar/H <sub>2</sub> 0 bis 100 V Bias	3250	D-Band	1361	273,9	135,9	93300	0,83
			G-Band	1542	563,9	79,1	111795	

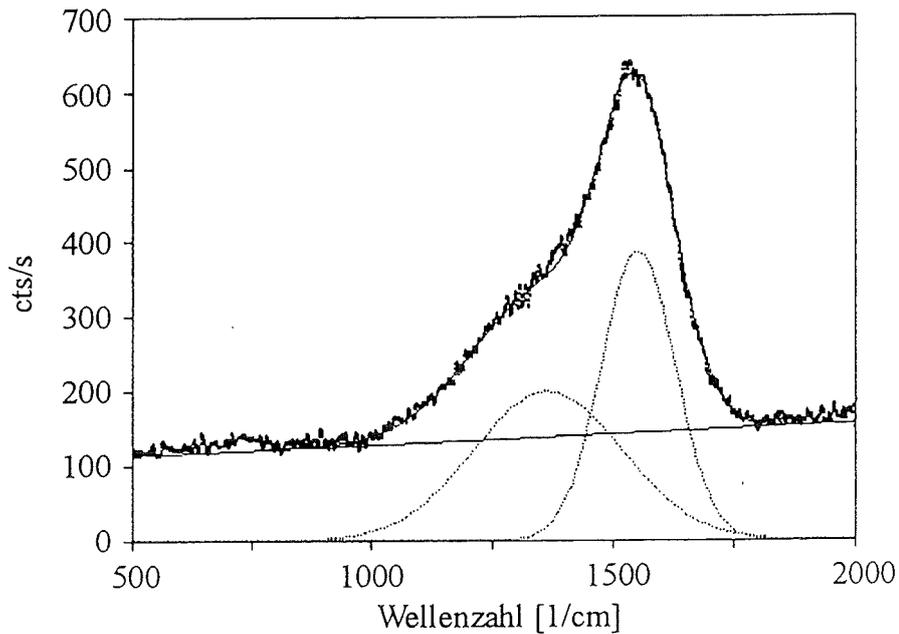
**Tabelle 4.4:** Simulation von Ramanspektren harter amorpher Kohlenstoffschichten. Angabe der modellierten Peakpositionen mit Amplituden, Halbwertsbreiten und Peakflächen und des Verhältnisses der integrierten Peakintensitäten



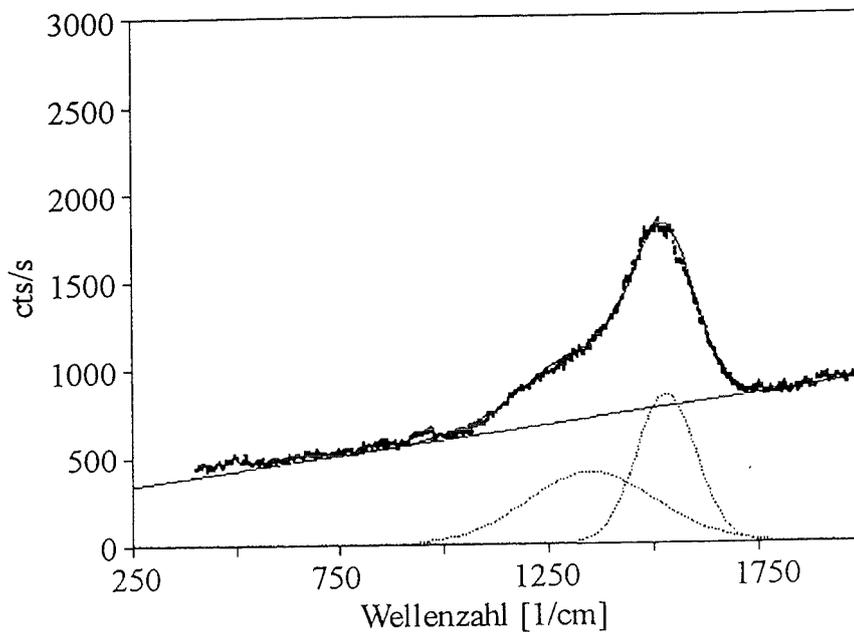
**Bild 4.12 a:** Ramanspektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht, Typ I (a-C Typ I), abgeschieden auf einem Si-Wafer (Probe MS 150). Depositionsparameter: 500 W ( $11,32 \text{ W/cm}^2$ ), 0,6 Pa Ar, 0 V Bias (zu sehen ist neben der reinen Meßkurve das nach einem linearen Untergrundabzug modellierte Spektrum und dessen Entfaltung in D- und G-Band; auf der Ordinate ist die Intensität des Ramanstreulichts in counts/Sekunde aufgetragen)



**Bild 4.12 b:** Ramanspektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht, Typ I (a-C Typ I), abgeschieden auf einem Si-Wafer (Probe MS 203). Depositionsparameter: 150 W ( $3,4 \text{ W/cm}^2$ ), 0,6 Pa Ar, 0 V Bias (Simulation der Meßkurve nach linearem Untergrundabzug und Entfaltung des modellierten Spektrums in D- und G-Band)



**Bild 4.12 c:** Ramanspektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht, Typ I (a-C Typ I), abgeschieden auf einem Si-Wafer (Probe MS 141). Depositionsparameter: 75 W ( $1,7 \text{ W/cm}^2$ ), 0,6 Pa Ar, 0 V Bias (Simulation der Meßkurve nach linearem Untergrundabzug und Entfaltung des modellierten Spektrums in D- und G-Band)



**Bild 4.12 d:** Ramanspektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht, Typ I (a-C Typ I), abgeschieden auf einem Si-Wafer (Probe MS 233). Depositionsparameter: 150 W ( $3,4 \text{ W/cm}^2$ ), 0,6 Pa Ar/CH<sub>4</sub> 90/10, 0 V Bias (Simulation der Meßkurve nach linearem Untergrundabzug und Entfaltung des modellierten Spektrums in D- und G-Band)

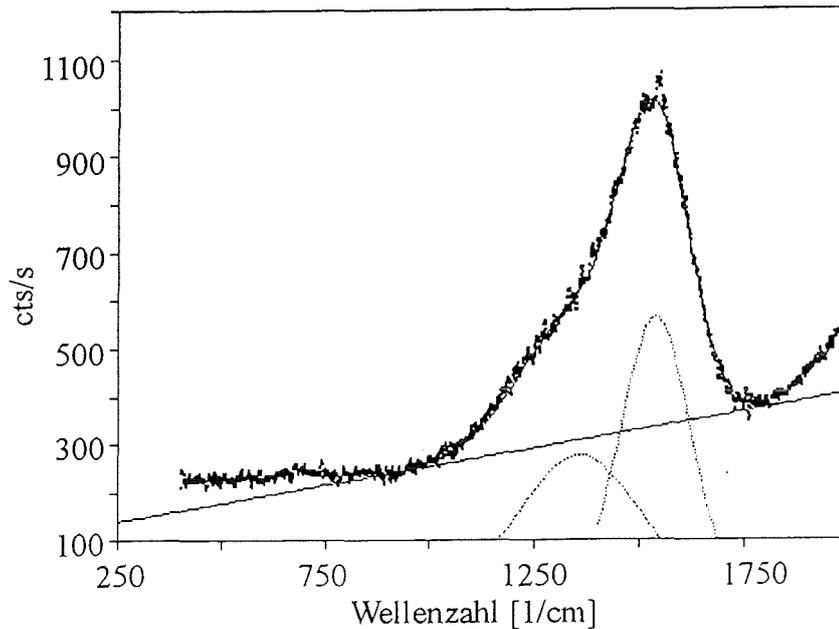


Bild 4.12 e: Ramanspektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht, Typ "DLC", abgeschieden auf einem WC-Co-Hartmetall mit 200 nm TiC-Interface (Probe MS 241). Depositionsparameter: 150 W ( $3,4 \text{ W/cm}^2$ ), 0,6 Pa Ar, 250 V Bias (Simulation der Meßkurve nach linearem Untergrundabzug und Entfaltung des modellierten Spektrums in D- und G-Band)

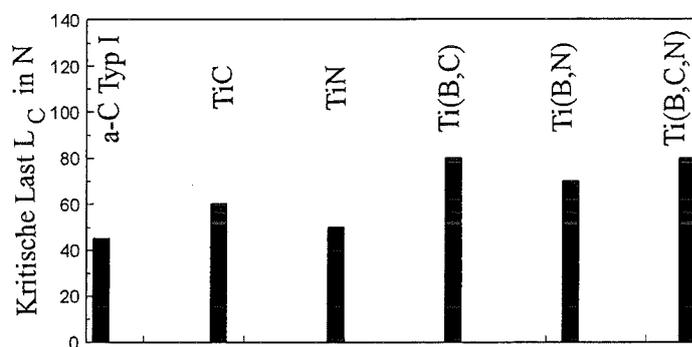
#### 4.2.2. Mechanische Eigenschaften

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Diskussion mechanischer Eigenschaften harter, amorpher Kohlenstoffschichten, Typ I (a-C Typ I). Eine Angabe zuverlässiger, reproduzierbarer Meßwerte für mechanische Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten vom Typ "DLC" ist nicht möglich, da solche Schichten unter mechanischer Belastung stets vom Substrat abplatzen. Dieses Verhalten ist speziell bei Schichten, die bei größeren Biasspannungen ( $U_{\text{Bias}} > -150 \text{ V}$ ) abgeschieden werden, besonders stark ausgeprägt. Für amorphe Schichten vom Typ "DLC" können deshalb nur Meßwerte mit großen Schwankungen bestimmt werden, die jedoch eine Tendenz für die Beurteilung der Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften von den Abscheidebedingungen zulassen.

#### Kritische Lasten des Versagens

Die kritischen Lasten des Versagens im Scratch-Test wurden an ca.  $1 \mu\text{m}$  dicken Kohlenstoffschichten auf Hartmetallsubstraten der Zusammensetzung WC94Co6 durch Mittelwertbildung aus drei Einzelmessungen bestimmt.

Amorphe C-Schichten, Typ I (a-C Typ I), die auf Hartmetallen und anderen metallischen Substraten (100Cr6, HSS-Stahl) oder auf Si-Wafern abgeschieden werden, zeigen im Scratch-Test geringe kritische Lasten des Versagens zwischen 35 und 45 N. Damit liegen sie im Vergleich zu in derselben Laboranlage unter ähnlichen Bedingungen gesputterten TiC-, TiN-, oder anderen metastabilen Hartstoffschichten auf einem niedrigeren Niveau (siehe Bild 4.13). Ursachen für diesen Effekt sind einerseits in verschiedenen Bindungsverhältnissen solcher Schichten, speziell bei den Anteilen an metallischen Bindungen, und andererseits in unterschiedlich ausgeprägten Spannungszuständen zu sehen. Phasen mit metallischen oder Mischbindungs-Anteilen erhöhen zum Beispiel die Zähigkeit gesputterter Hartstoffschichten.



**Bild 4.13:** Kritische Lasten  $L_C$  des Versagens von a-C-Typ I-Schichten im Scratch-Test im Vergleich mit anderen, in derselben Laboranlage bei ähnlichen Bedingungen abgeschiedenen Hartstoffschichten (Daten aus [Sir95])

Die Haftung amorpher Kohlenstoffschichten, Typ I (a-C Typ I) auf Hartmetall- und Stahlsubstraten und auf Si-Wafern läßt sich durch die Abscheidung einer dünnen Interfaceschicht wesentlich verbessern. Mit einem 10 bis 100 nm dicken TiC-Interface steigt die kritische Last des Versagens im Scratch-Test auf bis zu 65 N an. Die Schichten versagen rein kohäsiv und zeigen muschelförmige Abplatzungen. Dickere TiC-Zwischenschichten führen zu keiner weiteren Optimierung der Haftung von a-C Typ I-Schichten. Die Abscheidung eines dünnen TiN-Interfaces führt dagegen stets zu einem sofortigen Abplatzen des Schichtverbundes vom jeweiligen Substrat.

Amorphe Kohlenstoffschichten, Typ "DLC", zeigen dagegen ohne Interfaceschicht auf Hartmetallsubstraten (und auf anderen Substraten wie Si-Wafern, 100Cr6,  $Al_2O_3$  etc.) eine sehr schlechte Haftung und platzen in den meisten Fällen schon bei einer geringen mechanischen Belastung von den Substraten ab. Die Ursache hierfür ist in den hohen inneren

Druckspannungen zu sehen, die in den Schichten während der Deposition durch den  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß induziert werden (vgl. Kapitel 4.3.2.). Im Scratch-Test ergeben sich kritische Lasten des Versagens unterhalb von 10 N. Generell zeigen alle mit Bias-Spannungen abgeschiedenen Kohlenstoffschichten auf Hartmetall- und Stahlsubstraten sehr schlechtes Haftungsverhalten und unabhängig von der Höhe der angewandten Bias-Spannung kritische Lasten des Versagens von 5 bis 10 N. Auch bei diesen Schichten führt die Deposition einer dünnen TiC-Zwischenschicht zu einer Anhebung der kritischen Last, allerdings nur auf einen Wert von etwa 20 N. Für tribologische Untersuchungen und exakte Messungen mechanischer Schichteigenschaften ist dies nicht ausreichend.

### Mikrohärte

Die Mikrohärte der gesputterten Kohlenstoffschichten wurde nach dem Vickers-Verfahren bestimmt. Dabei wurde üblicherweise bei etwa 5  $\mu\text{m}$  dicken Schichten der Vickers-Prüfkörper mit einer Last von 0,49 N in die Schicht eingedrückt, und der bleibende plastische Eindruck nach der Entlastung optisch ausgemessen. Bei den geringen Depositionsraten für die "DLC"-Schichten (250 nm/h) waren solche Schichtdicken in realistischen Zeiten nicht zu erreichen, die maximalen Schichtdicken für die Charakterisierung physikalischer Eigenschaften lagen bei diesen Schichten bei 1-1,5  $\mu\text{m}$ . Es wurden deshalb neben Eindrücken mit 0,49 N auch solche mit 0,25 N ausgemessen, um einen etwaigen Substrateinfluß auf die Härtemessung erkennen zu können. Mit steigender Schichthärte nimmt aber auch der Meßfehler bei der optischen Auswertung der Diagonalen des Härteeindrucks deutlich zu, er liegt bei einer Prüflast von 0,49 N und bei Schichthärten um 4000 HV<sub>0,05</sub> bei ca. 500 HV<sub>0,05</sub>. Die Schichthärte wurde aus fünf Einzelmessungen durch Mittelwertbildung bestimmt. Generell lagen die bei Lasten von 0,25 N gemessenen Werte etwa 10-20 % höher als die unter einer Last von 0,49 N ermittelten Werte.

Verschiedene Prozeßparameter beeinflussen die Mikrohärte magnetron-gesputterter amorpher Kohlenstoffschichten: Die spezifische Sputterleistung, die Substrattemperatur sowie die Bias-Spannung. Die Deposition harter verschleißfester C-Schichten gelingt prinzipiell auf drei Arten:

- (i) Eine Abscheidung bei hoher Sputterleistung (11,32 W/cm<sup>2</sup>) ohne zusätzliche Bias-Spannung, in reinem Argon bei 0,2 bis 1 Pa, führt zu harten amorphen Schichten mit einer Vickers-Härte von 1700-1900 HV<sub>0,05</sub>. Bias-Spannungen bis etwa 150 V resultieren in einer geringen Härtesteigerung auf eine Härte von etwa 2000 HV<sub>0,05</sub>;
- (ii) Schichthärten bis zu 2500 HV<sub>0,05</sub> ergeben sich beim Sputtern mit niedriger spezifischer Leistung (1-2 W/cm<sup>2</sup>) bei sonst gleichen Bedingungen. Die Beschichtungsrate ist in diesem Fall jedoch so gering, daß diese Art der Schichtherstellung nicht weiter verfolgt wurde;
- (iii) Superharte Schichten mit Vickers-Härten zwischen 3000 und 4000 HV<sub>0,05</sub> erhält man bei einer Deposition mit niedriger spezifischer Leistung (3,4 W/cm<sup>2</sup>) und mittlerer Bias-Spannung (200 bis 300 V).

a) Einfluß der Bias-Spannung auf die Schichthärte

Bei einer konstanten spezifischen Sputterleistung (i.a. bei  $3,4 \text{ W/cm}^2$ ) und konstantem Druck ( $0,2$  bis  $1,0 \text{ Pa Ar}$ ) nimmt die Schichthärte mit steigender Bias-Spannung im Bereich von  $200$ - $300 \text{ V}$  deutlich erhöhte Werte (zwischen  $2500 \text{ HV}_{0,05}$  und  $4500 \text{ HV}_{0,05}$ ) im Vergleich zu Schichten, die ohne Bias-Spannung abgeschieden werden, an. Niedrigere Bias-Spannungen bis etwa  $150 \text{ V}$  zeigen keinen signifikanten Einfluß auf die Schichthärte, bei hohen Bias-Spannungen (oberhalb  $400 \text{ V}$ ) nimmt die Schichthärte drastisch ab und sinkt auf das Niveau der Substrathärte. Aufgrund der starken Tendenz bias-gesputterter, harter Kohlenstoffschichten zum Abplatzen unter mechanischer Belastung bilden die gemessenen Härtewerte eine Motivation für die Optimierung solcher Schichten bezüglich der Haftung auf unterschiedlichen Substraten. Der exakte Zusammenhang zwischen Bias-Spannung und Schichthärte wird bei der Darstellung der amorphen Kohlenstoffschichten mit Gradientenaufbau beschrieben (vgl. Kapitel 4.3.2).

b) Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichthärte

Bereits bei Substrattemperaturen ab  $200^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  nimmt bei konstanter spezifischer Sputterleistung und konstantem Gasdruck die Schichthärte deutlich ab (vgl. Bild 4.14):

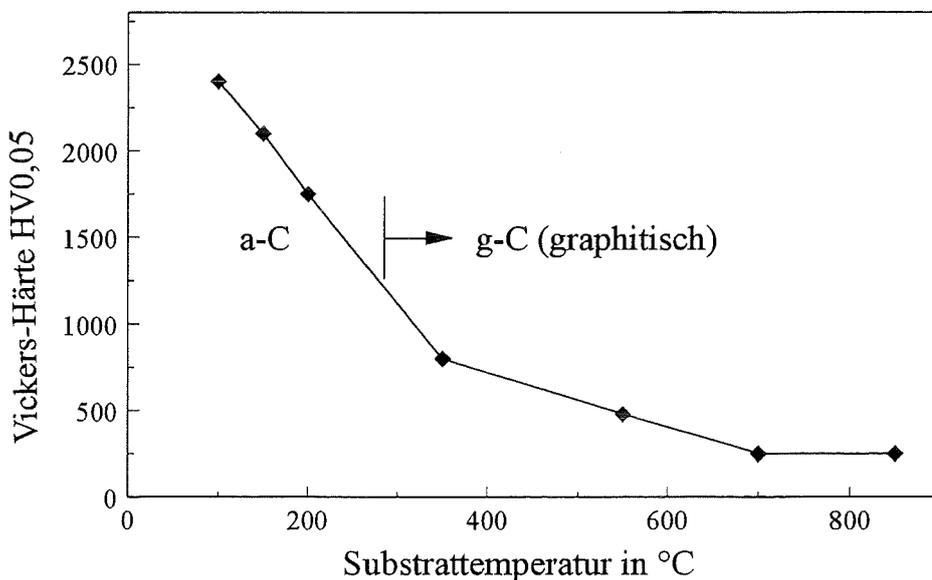
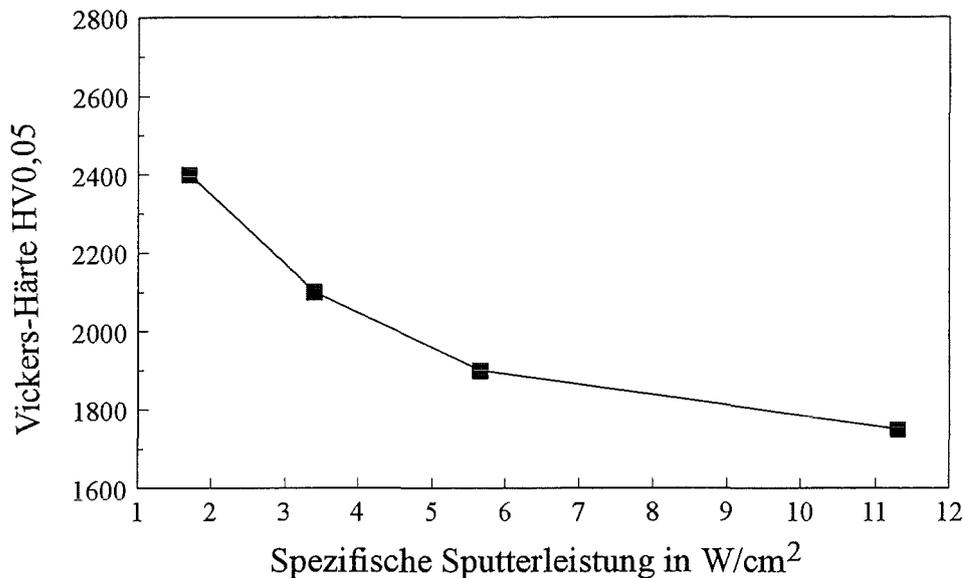


Bild 4.14: Abhängigkeit der Vickers-Härte amorpher Kohlenstoffschichten auf Si-Wafern von der Substrattemperatur bei einer spezifischen Sputterleistung von  $3,4 \text{ W/cm}^2$  und einem Gasdruck von  $0,8 \text{ Pa Ar}$  bei  $0 \text{ V}$  Bias-Spannung

Dies ist auf das Einsetzen eines Graphitisierungsprozesses zurückzuführen und kann mit den Ramanspektren der entsprechenden Schichten zweifelsfrei nachgewiesen werden. Onoprienko und Shaginyan, [Ono94], beobachteten sogar schon bei Substrattemperaturen oberhalb 100°C und spezifischen Sputterleistungen größer als 2 W/cm<sup>2</sup> eine Graphitisierung in magnetron-gesputterten C-Schichten.

c) Einfluß der spezifischen Sputterleistung auf die Schichthärte

Unter konstantem Gasdruck und bei 0 V Bias wird eine Abhängigkeit der Schichthärte von der spezifischen Sputterleistung beobachtet: Bei niedrigeren Leistungen erhält man härtere Schichten. Diese Erscheinung kann mit dem Zusammenhang zwischen Substrattemperatur und spezifischer Sputterleistung (vgl. Kap. 4.1.1.) erklärt werden und ist in Bild 4.15 dargestellt.



**Bild 4.15:** Abhängigkeit der Vickers-Härte amorpher Kohlenstoffschichten des Typs a-C I auf Si-Wafern von der spezifischen Sputterleistung bei einem konstantem Gasdruck von 0,8 Pa Ar und 0 V Bias

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Deposition harter Kohlenstoffschichten bei niedrigen Substrattemperaturen (unterhalb von 150°C) und niedrigen spezifischen Sputterleistungen (unterhalb 3,5 W/cm<sup>2</sup>) möglich ist. Eine Optimierung der Schichthärte ist durch das Anlegen mittlerer Biasspannungen von 200 bis 300 V möglich, wobei diese Schichten gradientenförmig aufgebaut sind. Dies legt den Schluß nahe, daß harte Kohlenstoffschichten beim Magnetron-Sputtern nur für einen bestimmten Größenbereich der Substratoberflächenenergie abgeschieden werden können. Bei der Überschreitung einer kritischen Energie

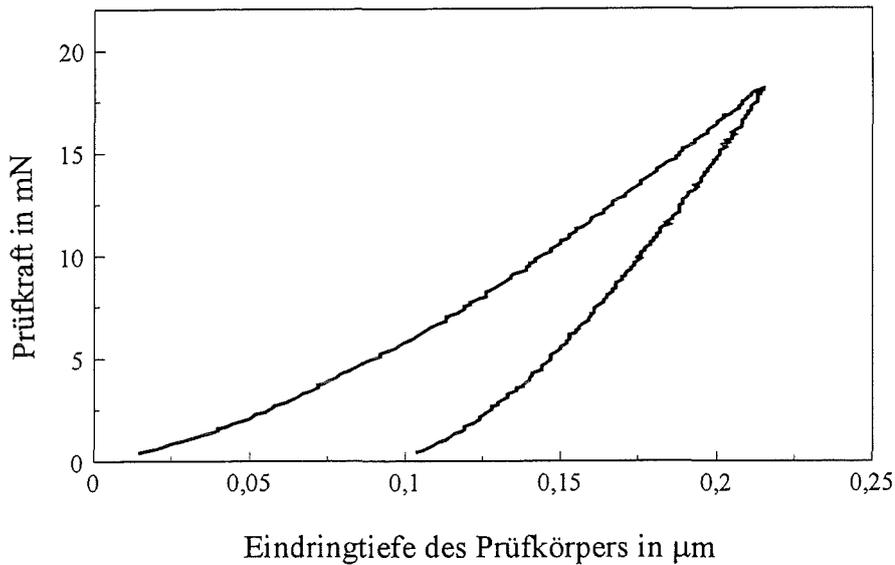
setzt die Graphitisierung der Schichten ein, d.h., die schichtbildenden Teilchen tendieren zur Ausbildung einer geordneten, thermodynamisch stabilen Phase. Umgekehrt kann man daraus ableiten, daß sich der metastabile Charakter der amorphen Schichten und damit eventuell die Ausprägung diamantähnlicher Eigenschaften auf einer kälteren Substratoberfläche verstärken ließe.

### Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul amorpher Kohlenstoffschichten wurde mit einem Nanoindenter (Fischer-scope H-100) unter Verwendung eines Vickers-Prüfkörpers bestimmt. Der Prüfkörper dringt kraft geregelt bis zu einer vorgegebenen Eindringtiefe in die zu untersuchende Schicht ein. Eine erste Messung wurde mit einer vorgegebenen hohen Endkraft von 500 mN durchgeführt, um aus dem Verlauf der Universalhärte des Schicht-Substrat-Verbundes als Funktion der Eindringtiefe den Einfluß des Substrats auf die Schichteigenschaften beurteilen zu können. Anhand dieser Kurve wird eine für die Schichtcharakterisierung sinnvolle Eindringtiefe bestimmt. Aus der Entlastungskurve des Kraft-Eindringtiefen-Diagramms wird ein normierter E-Modul der Schichten abgeleitet. Durch energetische Betrachtungen können elastische und plastische Anteile der Gesamtverformungsenergie für die Schichten ermittelt werden (siehe Kap. 3.5.3). Um die gewonnenen Werte zu verifizieren, wurde mit identischen Parametern ein Feinkorn-Hartmetall der Zusammensetzung WC94Co6 analysiert: Der gemessene E-Modul (634 GPa) stimmt mit den Herstellerangaben (687 GPa) sehr gut überein. In Tabelle 4.5 sind der E-Modul sowie die elastischen und plastischen Verformungsanteile für amorphe Kohlenstoffschichten, Typ I (a-C Typ I), aufgelistet. Bild 4.16 zeigt die Kraft-Eindringtiefen-Kurve für diese Schichten. An Schichten des Typs "DLC" konnten aufgrund der schlechten Schicht-haftung keine zuverlässigen, reproduzierbaren Meßwerte aufgenommen werden.

Kenngröße	Kohlenstoffschicht a-C Typ I
Elastizitätsmodul in GPa	206,1
elastischer Anteil an der Verformungsenergie	53,5 %
Härte HV (berechnet aus der bleibenden plastischen Ver- formung der Schicht)	1590

Tabelle 4.5: Kennwerte aus Nanoindenter-Untersuchungen an amorphen Kohlenstoffschichten, Typ I (a-C Typ I)



**Bild 4.16:** Kraft-Eindringtiefen-Diagramm aus Nanoindenter-Untersuchungen zur Ermittlung des E-Moduls amorpher Kohlenstoffschichten, Typ I (a-C Typ I). Die Schichtdicke beträgt etwa 1 µm.

### Eigenspannungen

Eigenspannungen amorpher Kohlenstoffschichten wurden aus der Durchbiegung beschichteter dünner Ti-Folien, die zuvor in einem Ofen unter Vakuumbedingungen bei ca. 500°C 2 Stunden spannungsarm gegläht wurden, bestimmt. Die Abscheidung der a-C Typ I-Schichten erfolgte direkt (d.h., ohne Interface) auf die Ti-Folien. Die Schichtdicke betrug stets 1 µm. Die Auswertung der Messungen ergibt für a-C Typ I-Schichten Druckeigenspannungen zwischen 0,62 GPa und 0,76 GPa. Diese Werte stimmen mit Literaturangaben für ähnliche Schichten überein. In Tabelle 4.6 sind zusammenfassend Parameter der Schichtherstellung, mechanische Eigenschaften und die kritischen Lasten des Versagens für amorphe Kohlenstoffschichten, Typ I (a-C Typ I), die ohne Ionenbeschuß abgeschieden werden, nochmals aufgelistet.

Herstellparameter	3,4 bis 11,32 W/cm <sup>2</sup> , 0,6 bis 1 Pa Ar, 0 V Bias optional TiC-Interface
Kritische Lasten des Versagens in N	40 ohne TiC-Interface 65 mit TiC-Interface
Vickershärte HV0,05	1600 bis 1900
E-Modul in GPa	206
Druckspannungen in GPa	0,62 bis 0,76

**Tabelle 4.6:** Zusammenfassende Angaben zu Herstellung und Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten, Typ I (a-C Typ I)

### 4.3. Amorphe Kohlenstoffschichten mit gradiertem Aufbau

Beschichtungen bei niedrigen Substrattemperaturen ( $T_s < 200^\circ\text{C}$ ) und simultanem, zeitlich veränderlichen Ionenbeschuß der aufwachsenden Schichten resultieren in der Ausbildung amorpher Kohlenstoffschichten mit gradientenförmigem Schichtaufbau. Der zeitlich veränderliche Ionenbeschuß der Schicht wird durch eine Variation der Bias-Spannung während des Depositionsprozesses induziert. Alle weiteren Prozeßparameter (z.B. Sputterleistung, Gaszusammensetzung und Gasdruck) werden konstant gehalten. Die Bias-Spannung wird dabei diskontinuierlich in Form aufeinanderfolgender Beschichtungszyklen mit unterschiedlichen Werten für die Bias-Spannung aufgebracht, eine zeitlich kontinuierliche lineare Variation der Bias-Spannung wurde nicht realisiert.

#### 4.3.1. Schichtkonstitution

Aufgrund der besonderen Prozeßführung zur Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mit gradientenförmigem Aufbau kann man solche Schichten als Viellagenschichten aus einzelnen Kohlenstofflagen mit unterschiedlichen Eigenschaften betrachten. Basismaterialien für diesen Schichtaufbau sind die in Kapitel 4.2. dargestellten amorphen Kohlenstoffschichten der Art a-C Typ I und Typ "DLC". Für die Konstitution der Gradientenschichten gelten demzufolge analoge Aussagen wie für a-C Typ I- und "DLC"-Schichten: Sie sind röntgen- und elektronenamorph (vgl. Bilder 4.9, 4.10, 4.11) und weisen wegen der extrem oberflächensensitiven Meßtechnik der Ramanspektroskopie ein Ramanspektrum auf, das dem jeweiligen Randschichttyp entspricht (vgl. Bilder 4.12). Die chemische Zusammensetzung der Gradientenschichten wird durch die Elemente Kohlenstoff und Argon bestimmt. Während der Wasserstoffgehalt unabhängig von der Bias-Spannung bei etwa 2,5 at.-% liegt, nimmt der Argongehalt mit steigender Bias-Spannung zu. In superharten Schichten mit gradientenförmigem Aufbau tritt ein maximaler Ar-Anteil von 4,5 at.-% bei Bias-Spannungen von 250 V bis 300 V in der "DLC"-Randschicht auf (vgl. Tabelle 4.2, Bilder 4.7 und 4.8).

#### 4.3.2. Mechanische Eigenschaften

Aufgrund des gradientenförmigen Aufbaus aus dünnen Einzellagen amorpher Kohlenstoffschichten mit unterschiedlichen Eigenschaften werden für solche Schichten im allgemeinen stets über mehrere Kohlenstofflagen gemittelte Werte für die physikalischen Eigenschaften gemessen. Dies gilt insbesondere für Angaben zur Mikrohärtigkeit, zu den Eigenspannungen und zum Elastizitätsmodul dieser Schichten. Bei dem besonderen Schichtaufbau zur Deposition superharter a-C Typ II-Schichten (siehe unten) kann deshalb davon ausgegangen werden, daß der Beitrag weicherer Lagen zu den Schichteigenschaften die Ausprägung diamantartiger Eigenschaften negativ beeinflusst.

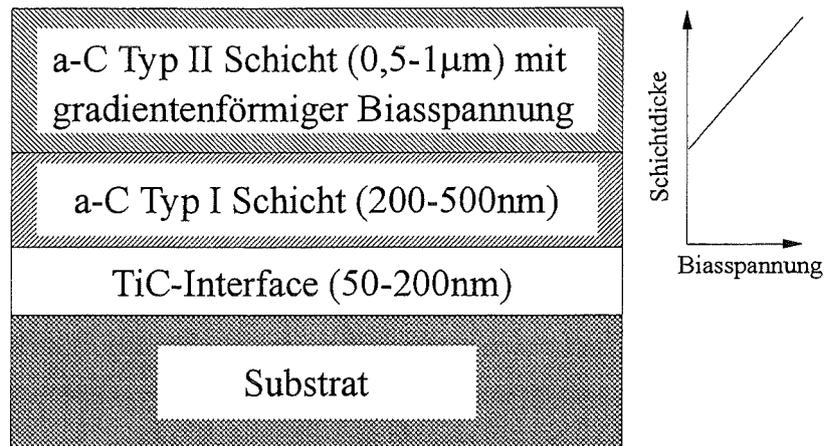
### Kritische Lasten des Versagens

Die Haftung superharter, amorpher Kohlenstoffschichten des Typs "DLC" auf metallischen und carbidischen Substraten wurde mittels den in Kapitel 4.1.2. dargestellten Schichtkonzepten untersucht und optimiert.

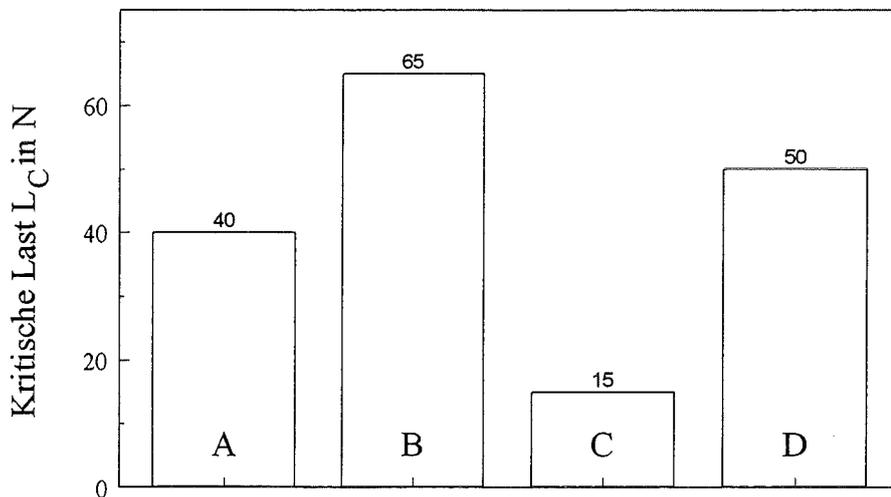
Eine Beschichtung mit gepulster, konstanter Bias-Spannung und mit gepulster, gradientenförmig erhöhter Bias-Spannung führt zu keiner Verbesserung der Haftung superharter, amorpher Kohlenstoffschichten auf metallischen Substraten. Außerdem wird die zuvor mit konstanter Bias-Spannung erzielte hohe Schichthärte nicht mehr erreicht. Dies könnte mit der relativ niedrigen Depositionsrate (etwa  $0,25 \mu\text{m/h}$  bei einer typischen spezifischen Sputterleistung von  $3,4 \text{ W/cm}^2$  und einer Bias-Spannung von  $250 \text{ V}$ ) und der Pulsrate der Bias-Spannung zusammenhängen: Bei einer Pulsfrequenz von  $1/\text{min}$  werden gerade etwa  $6 \text{ nm}$  Kohlenstoffschicht pro Puls mit der Bias-Spannung beaufschlagt. Danach wachsen wieder etwa  $6 \text{ nm}$  Schicht ohne Bias-Spannung auf, so daß über größere Schichtdicken die ohne Bias-Spannung abgeschiedenen, weicheren Lagen einen relativ großen Einfluß auf die Schichteigenschaften haben sollten. Größere Pulsraten sind deshalb nicht sinnvoll, bei geringeren Pulsraten überschneidet sich das Konzept mit dem Multilayer-Konzept.

Eine wesentliche Verbesserung der Haftung von "DLC"-Schichten kann durch eine Kombination des Gradientenkonzeptes mit dem Multilayer-Konzept erreicht werden. Die Anwendung der Multilayer-Methode führt zu dem Ergebnis, daß eine "weichere", amorphe Kohlenstoffschicht des Typs I (a-C Typ I) von etwa  $200\text{-}300 \text{ nm}$  Dicke auf einer  $100 \text{ nm}$  dicken TiC-Interfaceschicht die Haftung harter Kohlenstoffschichten deutlich verbessert. Für die Schichtfolge TiC/a-C Typ I/"DLC" kann die kritische Last des Versagens im Scratch-Test auf bis zu  $35 \text{ N}$  gesteigert werden. Sehr gute Ergebnisse für die Schichthaftung und eine optimale Ausprägung der diamantähnlichen Eigenschaften der a-C Typ II-Schichten werden erreicht, wenn man die Bias-Spannung in Form eines Gradienten aufbringt. Der idealerweise lineare Verlauf der Bias-Spannung über der Zeit wird dabei durch eine Treppenfunktion mit unterschiedlicher Rampenzahl angenähert (siehe Bild 4.6). Getestet wurden Treppenfunktionen, die die Bias-Spannung in 2, 5 und 10 Stufen von  $0 \text{ V}$  auf  $250 \text{ V}$  anheben. Für die hier üblicherweise erreichbaren Schichtdicken für a-C Typ II-Schichten von  $1 \mu\text{m}$  ergibt eine Treppenfunktion mit wenigen Stufen optimale Ergebnisse: Mit einem TiC-Interface, einer Zwischenschicht a-C Typ I und einer in zwei Stufen von  $150 \text{ V}$  und  $250 \text{ V}$  aufgebrachten Bias-Spannung (vgl. Bild 4.17) erhält man kritische Lasten des Versagens von  $50 \text{ N}$ . Bei dieser Prozeßführung tritt der diamantähnliche Charakter der Schichteigenschaften wesentlich deutlicher in Erscheinung als bei einer Deposition mit einer konstanten Bias-Spannung. Die Schichten sind sehr hart, hochelastisch, optisch transparent und zeigen Halbleiterverhalten. Die Tauglichkeit dieses Modells für die Abscheidung haftfester DLC-Schichten wurde mit Hilfe des Konzepts der Substratstromdichte erfolgreich auf Argon-Wasserstoff- und Argon-Methan-Gasmischungen übertragen. So gelingt beispielsweise in einer Ar-H<sub>2</sub>-Atmosphäre mit  $9 \text{ Vol.-%}$

Wasserstoff ebenfalls die Deposition hafter, harter, transparenter Schichten (kritische Last des Versagens im Scratch-Test: 45 N, Härte: 3200 HV0,05) durch eine zweistufig aufgebrachte Bias-Spannung bei 60 V und 110 V. Bild 4.17 stellt das Gradientenkonzept zur Optimierung der Haftung superharter Kohlenstoffschichten auf metallischen Substraten dar. In Bild 4.18 sind die bei der Deposition harter C-Schichten mit verschiedenen Konzepten erreichbaren kritischen Lasten des Versagens im Scratch-Test aufgeführt.



**Bild 4.17:** Gradientenkonzept zur Optimierung der Haftung harter Kohlenstoffschichten auf metallischen Substraten



**Bild 4.18:** Kritische Lasten des Versagens  $L_C$  dünner Kohlenstoffschichten im Scratch-Test (Schichtdicken 1  $\mu\text{m}$ )

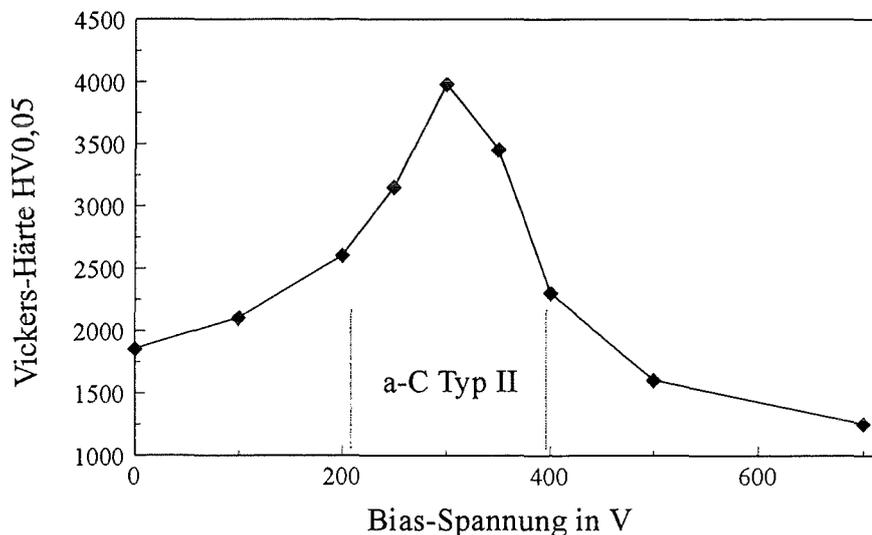
- A: a-C Typ I auf Hartmetall, ohne Bias    C: Typ "DLC" auf Hartmetall, 300 V Bias  
 B: a-C Typ I mit 100nm TiC-Interface (ohne Bias)    D: a-C Typ II auf Hartmetall, mit TiC-Interface und Biasgradient

## Mikrohärte

Die Variation der Bias-Spannung an den Substraten beeinflusst - bei sonst konstant gehaltenen Prozeßparametern - signifikant die Mikrohärte magnetron-gesputterter amorpher Kohlenstoffschichten. Zur Erzielung hoher Härten und guter Haftung erfolgt die Schichtdeposition so, daß die jeweils gewünschte Bias-Spannung entsprechend dem oben vorgestellten Gradientenkonzept in zwei Stufen aufgebracht wird: Auf das Substrat wird zunächst ein dünnes TiC-Interface und dann eine amorphe Kohlenstoffschicht a-C Typ I abgeschieden. Auf diese Schicht folgt dann eine Lage des Typs "DLC" mit 50 % des Endwertes der einzustellenden Bias-Spannung und darauf dann eine Lage gleicher Dicke des Typs "DLC" mit 100 % des Endwertes der gewünschten Bias-Spannung. Solche Schichtverbunde mit hohen Härtewerten werden im weiteren als amorphe Kohlenstoffschichten mit diamantartigen Eigenschaften oder als a-C Typ II bezeichnet.

## Einfluß der Bias-Spannung auf die Schichthärte

Die Vickers-Härte derart abgeschiedener amorpher Kohlenstoffschichten durchläuft bei einer konstanten spezifischen Sputterleistung von  $3,4 \text{ W/cm}^2$  und bei konstantem Druck zwischen  $0,2$  und  $1 \text{ Pa}$  in reinem Argon mit steigender Bias-Spannung ein Maximum. Dieses tritt bei etwa  $250\text{-}300 \text{ V}$  Bias auf (vgl. Bild 4.19). Niedrigere Biasspannungen bis etwa  $150 \text{ V}$  führen im Vergleich zu a-C Typ I-Schichten zu keiner wesentlichen Härtesteigerung.



**Bild 4.19:** Abhängigkeit der Vickers-Härte amorpher Kohlenstoffschichten auf Hartmetallsubstraten von der Bias-Spannung (bei einer spezif. Sputterleistung von  $3,4 \text{ W/cm}^2$  und einem Gasdruck von  $0,8 \text{ Pa Ar}$ ). Die Bias-Spannung wird in Form eines Gradienten aufgebracht (genaue Beschreibung siehe Text). In dem mit a-C Typ II bezeichneten Bereich der Bias-Spannung gelingt die Abscheidung superharter a-C Typ II-Kohlenstoffschichten.

Hohe Bias-Spannungen (oberhalb 400 V) resultieren in deutlich reduzierten Härtewerten. An den härtesten Schichten werden reproduzierbar Werte von 3500 bis 4500 HV<sub>0,05</sub> gemessen. Da bei der Härtemessung ein Einfluß weicherer Komponenten des a-C Typ II-Schichtverbundes auf das Meßergebnis zu erwarten ist, könnte der reale Wert der Vickers-Härte der äußeren, bei 300 V Bias abgeschiedenen "DLC"-Lage noch etwas höher liegen. Parallel zum Verlauf der Schichthärte über der Bias-Spannung treten die in Kapitel 4.2.1. dargestellten Änderungen in den Ramanspektren der entsprechenden Schichten auf. Dieser Effekt unterstützt die Annahme höherer sp<sup>3</sup>-Bindungsanteile in harten DLC-Schichten im Vergleich zu den ohne Bias-Spannung abgeschiedenen a-C Typ I-Schichten.

Eine indirekte Bestätigung der Verlässlichkeit der Vickers-Härtewerte kann aus den E-Modul-Messungen mit einem Nanoindenter (siehe Kapitel 3.5.3) abgeleitet werden. Unter der Annahme bestimmter Modelle, die z.B. die Deformation des Prüfkörpers beim Eindringen in eine Oberfläche berücksichtigen, kann aus den dortigen Meßkurven eine auf der bleibenden plastischen Verformung basierende Härte bestimmt werden [Iwa96]. Diese Werte kann man zwar quantitativ nicht mit der Vickers-Härte vergleichen, es ist jedoch eine interessante Beobachtung zu machen: Für eine Schicht mit 0 V Bias wird ein niedriger Härtewert (1590 HV), für eine Schicht mit 300 V Bias ein hoher Härtewert (3340 HV) gemessen, das Verhältnis der beiden Werte stimmt mit dem Verhältnis der Vickers-Härten der jeweiligen Schichten sehr gut überein.

Das Erscheinen eines Maximums in der Härte magnetron-gesputterter Kohlenstoffschichten bei mittleren Bias-Spannungen, d.h. bei mittleren Ionenenergien, und niedrigen Substrattemperaturen, ist den in der Literatur dargestellten Depositionsbedingungen für DLC-Schichten beim Unbalanced-Magnetron-Sputtern sehr ähnlich. Die hier erreichten optimalen Härtewerte liegen ebenfalls in gleicher Größenordnung wie beim Unbalanced Magnetron-Sputtern (vgl. Kap. 2.4 und dortige Literaturstellen).

### Elastizitätsmodul

Harte a-C Typ II-Schichten, die mit dem Bias-Gradienten-Konzept abgeschieden werden, zeigen einen hohen E-Modul, der ca. 30 % des Wertes von Diamant erreicht. Auch dieser Wert ist aufgrund der elastischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lagen als gemittelter Wert für den Schichtverbund zu betrachten. Der absolute Wert für den E-Modul der äußeren, bei 300 V Bias abgeschiedenen "DLC"-Schichten könnte noch etwas höher liegen. Der E-Modul sowie die elastischen und plastischen Anteile der Gesamtverformungsenergie für a-C Typ II-Schichten sind in Tabelle 4.7 angegeben. Bild 4.20 zeigt die Kraft-Eindringtiefen-Kurve für a-C Typ II-Schichten, zum Vergleich ist nochmals die entsprechende Kurve für amorphe a-C Typ I-Kohlenstoffschichten (abgeschieden bei 0 V Bias) eingetragen; a-C Typ II-Schichten zeichnen sich im Vergleich zu a-C Typ I-Schichten durch einen höheren E-Modul und ein deutlich höheres elastisches Verformungspotential aus.

Kenngröße	Kohlenstoffschicht a-C Typ II
Elastizitätsmodul in GPa	299,3
elastischer Anteil an der Verformungsenergie	73,2 %
Härte HV (berechnet aus der bleibenden plastischen Ver- formung der Schicht)	3340

Tabelle 4.7: Kennwerte zu Nanoindenter-Untersuchungen an amorphen Kohlenstoffschichten a-C Typ II

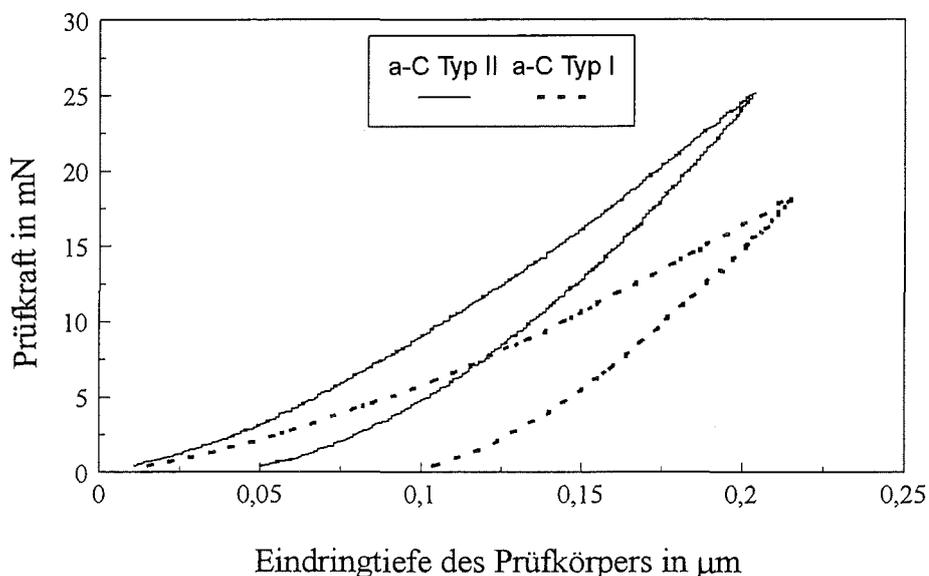


Bild 4.20: Kraft-Eindringtiefe-Diagramm aus Nanoindenter-Untersuchungen zur Ermittlung des E-Moduls amorpher a-C Typ II- Kohlenstoffschichten (Schichtdicke 1 µm); die gestrichelte Linie gibt zum Vergleich die entsprechende Kurve für a-C Typ I-Schichten (vgl. Bild 4.16) wieder.

Für superharte, diamantähnliche Kohlenstoffschichten, die z.B. mit dem Laser-Arc-Prozess abgeschieden werden, sind im Vergleich zu den hier dargestellten a-C Typ II-Schichten in der Literatur ähnliche (und höhere) Werte für den E-Modul angegeben, während typische Werte für gesputterte Schichten eher in der Größenordnung der hier als a-C Typ-I bezeichneten Schichten liegen. Auffällig sind die hohen elastischen Verformungsanteile beider Schichttypen. Die gemessenen E-Modul-Werte erscheinen realistisch: Nach Untersuchungen von Schultrich et al., [Sul94], liegt der Härtewert amorpher Kohlenstoffschichten etwa in der Größenordnung von 10 % des Wertes für den E-Modul. Diese Beziehung ist hier für die sehr harten Schichten

mit der Bezeichnung a-C Typ II weitgehend erfüllt, wenn man die aus der bleibenden plastischen Verformung berechnete Härte mit dem gemessenen E-Modul in Relation setzt. Für a-C Typ I-Schichten erscheint nach dieser Betrachtung der Wert für den E-Modul etwas zu hoch. Schultrich et al., [Sul94], geben außerdem eine empirische Gleichung zur Abschätzung des  $sp^3$ -Anteils in amorphen C-Schichten aus dem Elastizitätsmodul an:

$$x = \left( \frac{E}{435 \text{ GPa}} \right)^{2/3} - 0,6 \quad (13)$$

mit  $x = sp^3$ -Gehalt  
E-Modul in GPa einzusetzen

Nach dieser Abschätzung ergäbe sich für die gesputterten, harten a-C Typ II-Schichten ein  $sp^3$ -Anteil von 18 % und für die weicheren a-C Typ I-Schichten ein Anteil von nahezu 0 %. Das würde bedeuten, daß die a-C Typ I-Schichten rein  $sp^2$ -gebundene C-Atome enthalten. Durch die Prozeßführung bei niedrigen Substrattemperaturen, geringen Sputterleistungen und moderatem Ionenbeschuß würden dann beträchtliche Anteile an  $sp^3$ -Bindungen erzeugt. Nach einem Vorschlag von Schultrich et al., [Sul94], sollte der Begriff DLC nur für Schichten verwendet werden, die wenigstens 50 %  $sp^3$ -Anteile aufweisen. In Kapitel 5 werden unterschiedliche Aussagen zum  $sp^3$ -Gehalt der hier abgedruckten amorphen C-Schichten, z.B. das Modell von Yoshikawa und das Schultrich-Modell, im Zusammenhang mit Strukturmodellen für a-C-Schichten diskutiert.

### Eigenstressungen

Zur Charakterisierung des Eigenstresszustandes harter a-C Typ II-Schichten werden etwa 1  $\mu\text{m}$  dicke a-C Typ II-Schichten nach dem Prinzip des Gradientenkonzeptes mit einem 200 nm dicken TiC-Interface auf Ti-Folien abgeschieden. Während einer Beschichtung bleiben alle Prozeßparameter außer der Bias-Spannung konstant (spezif. Leistung: 3,4  $\text{W}/\text{cm}^2$ , Gasdruck: 0,8 Pa Ar). Unter der Annahme, daß sich die intrinsischen Spannungen der einzelnen Schichtkomponenten im Fall der a-C Typ II-Schichten zur Beschreibung des Eigenstresszustandes linear überlagern, kann der Anteil der TiC-Schicht an den Eigenstressungen durch die Auswertung einer Referenzprobe mit einer identisch hergestellten TiC-Schicht ermittelt werden. Für eine 200 nm dicke TiC-Schicht (Parameter: 11,32  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 0,8 Pa Ar) wird aus der Foliendurchbiegung in Foliemitte ein mittlerer Wert für eine Druckspannung von 1,8 GPa berechnet. Dieser Wert stimmt mit den bei Schulz, [Sul87], und Schier, [Sir95], angegebenen Werten für TiC-Schichten sehr gut überein. Ebenso wird die Durchbiegung einer zweiten Referenzprobe mit einer Schichtfolge TiC/a-C-Typ I gemessen, so daß für die harten Gradienten-Schichten die nur durch die Bias-Spannungen induzierten Spannungen ermittelt werden können. Die Auswertung ergibt für die a-C Typ II-Schichten Druckeigenstressungen zwischen 3,57 und 4,08 GPa (vgl. Bild 4.21).

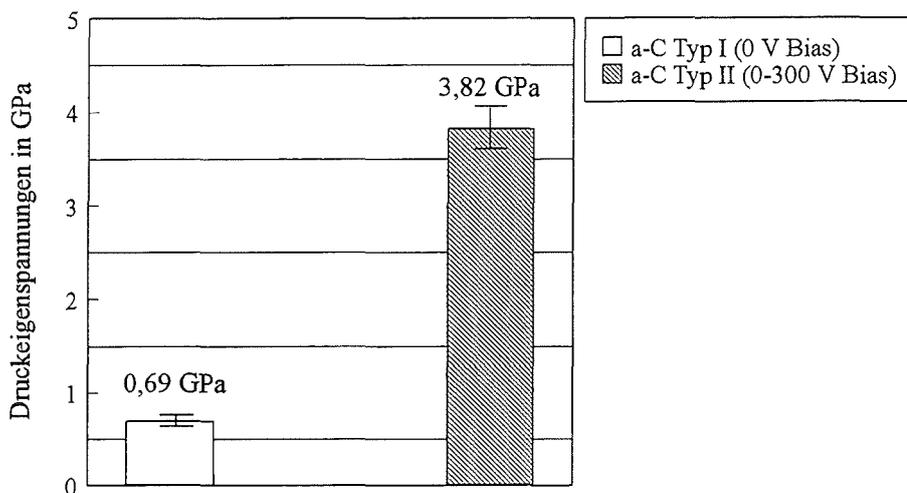


Bild 4.21: Mittlere Werte für die Druckeigenstressungen in amorphen Kohlenstoffschichten a-C Typ I und a-C Typ II, ermittelt aus der Durchbiegung beschichteter Ti-Folien

Die errechneten Druckspannungen stimmen für beide Schichttypen mit Literaturangaben weitgehend überein. Für superharte DLC-Schichten sind in der Literatur noch höhere Druckspannungen (z.B. über 5 GPa) angegeben (vgl. Kap. 2.4). McKenzie et al., [Ken94], diskutieren für hochgradig tetraedrisch koordinierte ta-C-Schichten (mit 80 %  $sp^3$ -Bindungen), die durch einen filtered-arc-Prozess abgeschieden werden, einen Zusammenhang zwischen  $sp^3$ -Gehalt und Druckeigenstressungen. Für die Entstehung von  $sp^3$ -Bindungen sind nach ihrer Ansicht Mindestwerte für Druckspannungen von etwa 3,5 GPa bei Substrattemperaturen von 200 K erforderlich. Mit zunehmender Substrattemperatur steigen die für die  $sp^3$ -Bildung notwendigen Druckspannungen deutlich an. Nach diesem Modell würden die hier bei optimalen Substrattemperaturen um 130°C bestimmten Druckspannungen von maximal 4 GPa etwa mit einem  $sp^3$ -Gehalt zwischen 5 und 15 % korrelieren. In Kapitel 5 werden die unterschiedlichen Methoden zur empirischen Bestimmung des  $sp^3$ -Gehaltes in harten amorphen Kohlenstoffschichten gegenübergestellt und ausführlich diskutiert.

Tabelle 4.8 gibt zusammenfassend nochmals Parameter zur Herstellung superharter, amorpher Kohlenstoffschichten mit dem Konzept der gradiert aufgetragenen Bias-Spannung sowie einige mechanische Eigenschaften (Mikrohärte und Elastizitätsmodul) und kritische Lasten des Versagens an.

Herstellparameter	< 3,4 W/cm <sup>2</sup> , 0,6 - 1 Pa Ar 0 - 300 V Bias-Gradient TiC/a-C Typ I-Interface
Kritische Lasten des Versagens in N	35 bis 50
Vickershärte HV0,05	3500 bis 4500
E-Modul in GPa	299
Druckspannungen in GPa	3,57 bis 4,08

Tabelle 4.8: Zusammenfassende Angaben zu Herstellung und Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten a-C Typ II

#### 4.3.3. Elektrische und thermische Leitfähigkeit, optische Eigenschaften

An harten, amorphen a-C Typ I- und a-C Typ II-Kohlenstoffschichten (und ebenso an nanokristallinen, graphitischen Schichten) wurden exemplarisch Werte für die elektrische und thermische Leitfähigkeit gemessen und optische Eigenschaften qualitativ beurteilt.

##### Elektrische Leitfähigkeit

Die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit amorpher Kohlenstoffschichten erfolgt mit Hilfe temperaturabhängiger Widerstandsmessungen nach der bei Michel, [Mic95], beschriebenen Vierstreifen-Methode. Der gemessene elektrische Widerstand wird über die Probengeometrie in den spezifischen Widerstand umgerechnet, aus dem durch Kehrwertbildung die elektrische Leitfähigkeit der Proben bestimmt wird. Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit wurden an verschiedenen Typen amorpher C-Schichten sowie an nanokristallinen graphitischen Schichten im Temperaturbereich von 25°C bis 300°C durchgeführt.

Amorphe Kohlenstoffschichten zeigen stets Halbleiter-Verhalten, ihr spezifischer elektrischer Widerstand fällt mit steigender Temperatur. Harte, mit einem Gradienten in der Bias-Spannung abgeschiedene a-C Typ II-Schichten weisen höhere Werte in den spezifischen Widerständen auf als a-C Typ I-Schichten, die ohne Bias-Spannung abgeschieden werden (vgl. Bild 4.22). Für a-C Typ II-Schichten, die mit einer spezifischen Sputterleistung von 3,4 W/cm<sup>2</sup> und einem Bias-Gradienten von 0 bis 300 V auf Si-Wafern abgeschieden werden, wird ein Maximalwert für den spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur von 0,31 Ωcm gemessen. Schichten, die bei 11,32 W/cm<sup>2</sup> ohne Bias-Spannung abgeschieden werden, zeigen einen

Raumtemperaturwert des spezifischen Widerstandes von  $0,09 \Omega\text{cm}$ . Bushan et al., [Bhu92], erhielten einen Raumtemperaturwert von  $0,61 \Omega\text{cm}$  bei einer spezifischen Sputterleistung von  $2,1 \text{ W/cm}^2$ . Bei noch niedrigeren Sputterleistungen nimmt der spezifische elektrische Widerstand deutlich zu [Sav85].

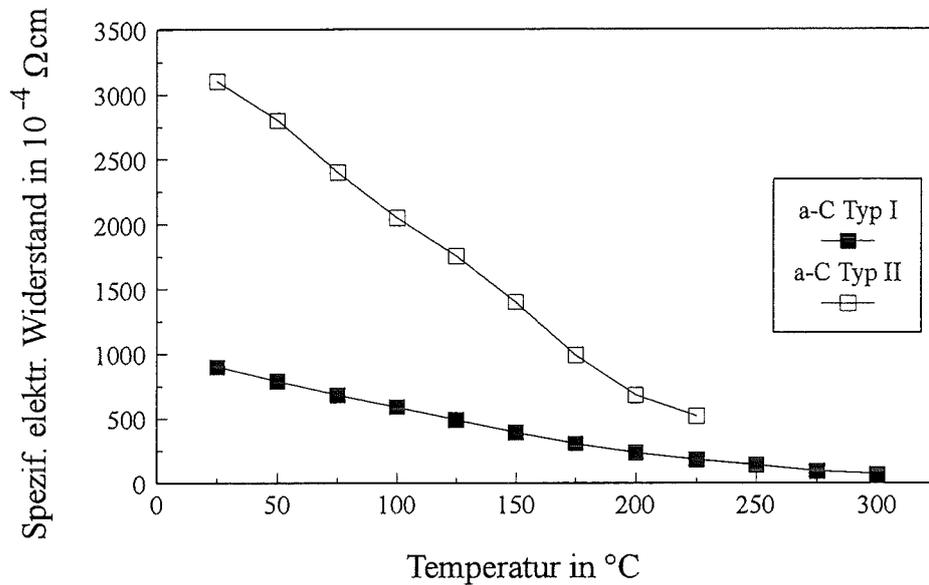
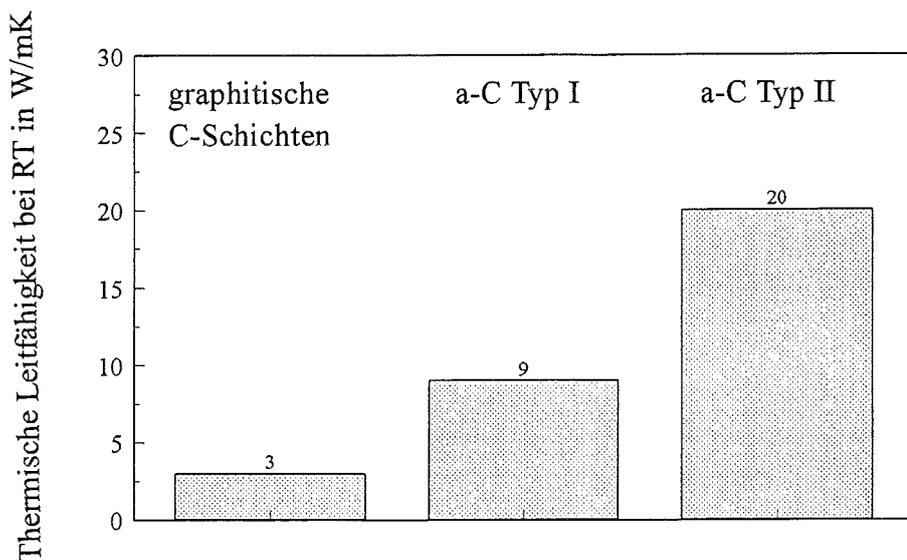


Bild 4.22: Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes amorpher Kohlenstoffschichten von der Temperatur

### Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur wurde an amorphen und graphitischen Schichten mit der Methode der Photoakustik gemessen. Zwischen den einzelnen Schichttypen ergeben sich klare Unterschiede in der thermischen Leitfähigkeit.

Die höchsten Leitfähigkeiten, in der Größenordnung von  $20 \text{ W/mK}$ , erreichen wiederum die harten, amorphen a-C Typ II-Schichten. Bei amorphen a-C Typ I-Schichten, die ohne Biasspannung und bei höheren spezifischen Leistungen abgeschieden werden, liegt der Maximalwert bei  $9 \text{ W/mK}$ . Nanokristalline graphitische Schichten weisen mit  $2,5\text{-}3 \text{ W/mK}$  die niedrigsten Leitfähigkeitswerte der gesputterten Kohlenstoffschichten auf. Bild 4.23 stellt die gemessenen thermischen Leitfähigkeitswerte für amorphe und graphitische Kohlenstoffschichten gleicher Dicke (etwa  $1 \mu\text{m}$ ) gegenüber.



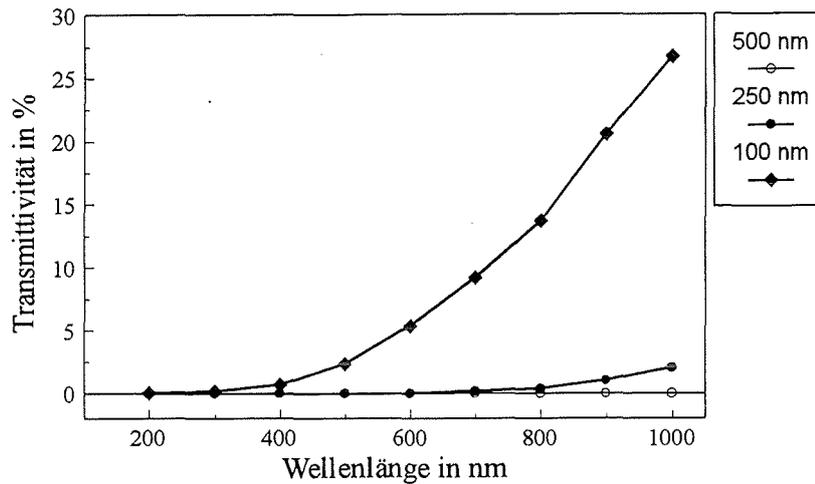
**Bild 4.23:** Thermische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur für amorphe und nanokristalline graphitische Kohlenstoffschichten, ermittelt mit der Methode der Photoakustik

Vergleichswerte für die thermische Leitfähigkeit von Diamant und CVD-Diamantschichten liegen zwischen 600 und 2000 W/mK, bei DLC-Schichten mit hohen  $sp^3$ -Anteilen zwischen 400 und 1000 W/mK. Pyrolytischer Graphit weist eine klare Anisotropie in den Leitfähigkeitswerten auf: In der Basisebene beträgt die thermische Leitfähigkeit 190-390 W/mK, in der c-Richtung 1-3 W/mK. Für Glaskohlenstoffe sind Werte von 4-6 W/mK bekannt [Pie93].

### Optische Eigenschaften

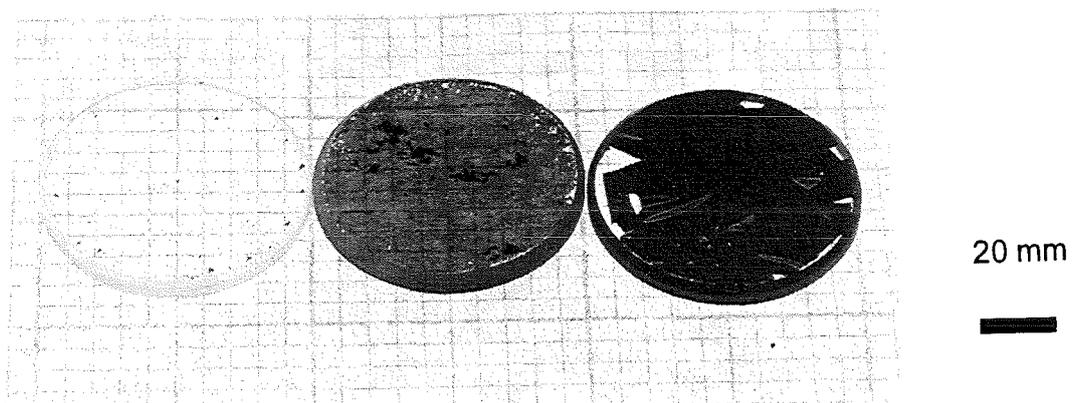
Die optischen Eigenschaften gesputterter Kohlenstoffschichten wurden experimentell nicht systematisch untersucht. Es werden hier deshalb überwiegend qualitative Aussagen zum optischen Verhalten der Schichten getroffen.

Amorphe C-Schichten, die bei Leistungsdichten größer als  $3,4 \text{ W/cm}^2$  und ohne Biasspannungen auf Glassubstraten abgeschieden werden, zeigen eine dunkle schwarze Färbung und sind im sichtbaren Bereich elektromagnetischer Strahlung weitgehend undurchlässig. Hier deuten einzelne Untersuchungen auf eine Abhängigkeit der Transmittivität der Schichten von der Schichtdicke hin (vgl. Bild 4.24). Außerdem zeigen solche a-C Typ I-Schichten, die auf Al-Substraten abgeschieden werden, nur eine geringe, über einen weiten Frequenzbereich konstante Reflektivität [Kra95].



**Bild 4.24:** Transmittivität amorpher a-C Typ I-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke (Parameter: 3,4 W/cm<sup>2</sup>, 0,8 Pa Ar, 0 V Bias)

Amorphe a-C Typ II-Schichten, die bei niedrigen Leistungen mit gradierten Bias-Spannungen in wasserstoffhaltiger Atmosphäre (9 Vol.-% H<sub>2</sub> in Ar) auf Glassubstraten abgeschieden werden, zeigen bräunliche Färbungen und sind im sichtbaren Bereich auch bei Schichtdicken von etwa 1 µm hochgradig transparent (siehe Bild 4.25). Dieser Übergang in der optischen Erscheinungsweise von schwarzen a-C Typ I-Schichten zu transparenten a-C Typ II-Schichten ist ein zusätzliches Indiz für die Existenz sp<sup>3</sup>-hybridisierter C-Atome in a-C Typ II-Schichten.



**Bild 4.25:** Optische Erscheinungen amorpher Kohlenstoffschichten mit unterschiedlichen Herstellparametern (links: ein unbeschichtetes Quarzglas-Substrat, Mitte: eine in Ar-H<sub>2</sub> abgeschiedene a-C Typ II-Schicht ohne TiC-Interface, rechts: eine a-C-Typ I-Schicht)

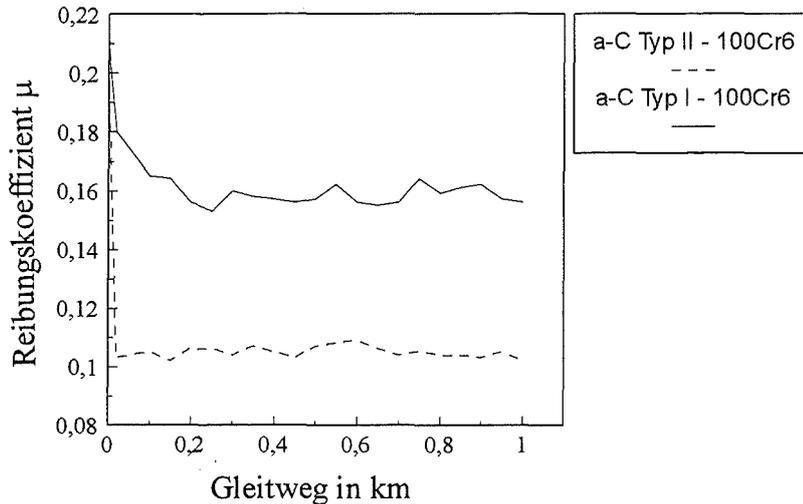
#### 4.4. Tribologisches Verhalten amorpher Kohlenstoffschichten

Das tribologische Verhalten harter, amorpher Kohlenstoffschichten wird mit einem Kugel-Scheibe-Modellversuch zur ungeschmierten Gleitreibung charakterisiert. Als Substrate werden nur Hartmetalle der Zusammensetzung WC94Co6 verwendet. Als Gegenkörper dienen Stahl- und Keramik-Kugeln (100Cr6 und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Konstant bleibt für alle Versuche der Bahnradius und die Weglänge der Verschleißbahn, variiert werden in Einzelfällen die einwirkende Normalkraft und die Rotationsgeschwindigkeit. Die Luftfeuchte bei Raumtemperatur liegt unter Umgebungsbedingungen zwischen 35 und 50 %, bei Verwendung von Laborluft in einem abgeschlossenen System bei 2-3 %. Die Schichtdicken für tribologische Prüfungen betragen bei a-C Typ I-Schichten 5  $\mu\text{m}$ , bei a-C Typ II-Schichten 1  $\mu\text{m}$ .

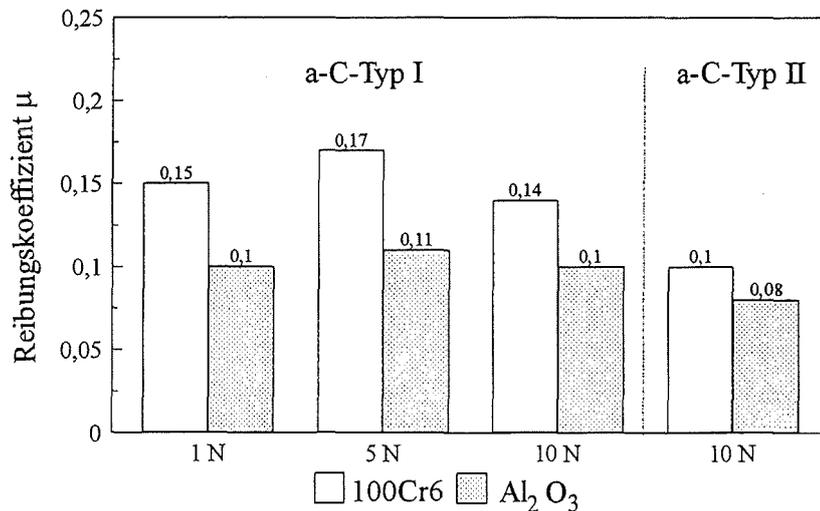
Alle amorph abgeschiedenen Kohlenstoffschichten zeigen bei ungeschmierter Gleitreibung im Kontakt mit 100Cr6- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gegenkörpern niedrige Reibungskoeffizienten zwischen 0,1 und 0,2 (bei einer Luftfeuchte von 35-50 %) und sehr niedrige Verschleißvolumina (vgl. Bild 4.29). Dabei liegen die Verschleißvolumina der härteren a-C Typ II-Schichten noch deutlich unter denen der a-C Typ I-Schichten. Schichtversagen tritt bei den hier angewandten Prüfbedingungen in keinem Fall auf. Mit Hilfe von EDX-Analysen der Reibbahnen konnten tribochemische Reaktionen als Verschleißmechanismen nicht identifiziert werden.

In einer Atmosphäre mit 35-50 % Luftfeuchte stellt sich für alle hier charakterisierten Gleitpaarungen der Art a-C/100Cr6 und a-C/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  stets ein Reibungskoeffizient von 0,1-0,2 ohne nennenswerten Einlaufvorgang ein, der über die gesamte Meßstrecke von 1000 m konstant bleibt. Typische Verläufe für die Reibungskoeffizienten zwischen amorphen C-Schichten und 100Cr6-Kugeln sind in Bild 4.26 dargestellt. Die Reibungskoeffizienten zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der auf den Gegenkörper einwirkenden Normalkraft, sie liegen aber generell gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etwas tiefer als gegenüber 100Cr6 (vgl. Bild 4.27). Für superharte a-C Typ II-Schichten werden gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werte für den Reibungskoeffizienten im Bereich von 0,07 bis 0,08 gemessen. Meßtechnisch bedingt unterliegen die Reibungskoeffizienten schwankenden Zunahmen in der Größenordnung von 0,02 bis 0,04. Ein Schichtversagen in Form einer vollständig durchgeriebenen C-Schicht ist in keinem Fall festzustellen. Erst bei Dauerprüfungen über Laufstrecken von 10000 m (bei Raumtemperatur und 35 bis 50 % Luftfeuchte, unter einer Last von 10 N und einer Geschwindigkeit von 0,03 m/s) tritt bei amorphen a-C Typ I-Schichten ein partielles Schichtversagen mit teilweise durchgeriebener Schicht auf. Amorphe a-C Typ II-Schichten versagen auch unter diesen Bedingungen nicht. Die Reibungskoeffizienten bleiben für beide Schichttypen wieder über die gesamte Laufstrecke konstant. In den Verschleißbahnprofilen der Schichten ist kein Unterschied zwischen einer Beanspruchung mit einer Stahl- oder Keramikugel zu erkennen. Die Untersuchung der Verschleißbahnen mit dem Rasterelektronenmikroskop sowie mit Hilfe von EDX-Analysen ermöglicht die Charakterisierung der Verschleißerscheinungsformen und der zugrundeliegenden Verschleißmechanismen. Bei amorphen Kohlenstoffschichten tritt unter den hier gewählten Test-

bedingungen nur Abrasion als Verschleißmechanismus auf. Adhäsiver Verschleiß, Oberflächenzerrüttungen und tribochemische Reaktionen sind nicht zu beobachten. Bild 4.28 zeigt typische Verschleißbahnaufnahmen einer a-C Typ I-Schicht, die in einem Langzeitversuch gegen eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugel getestet wurde, mit einem charakteristischen wellenförmigen Muster der Verschleißbahnoberfläche.

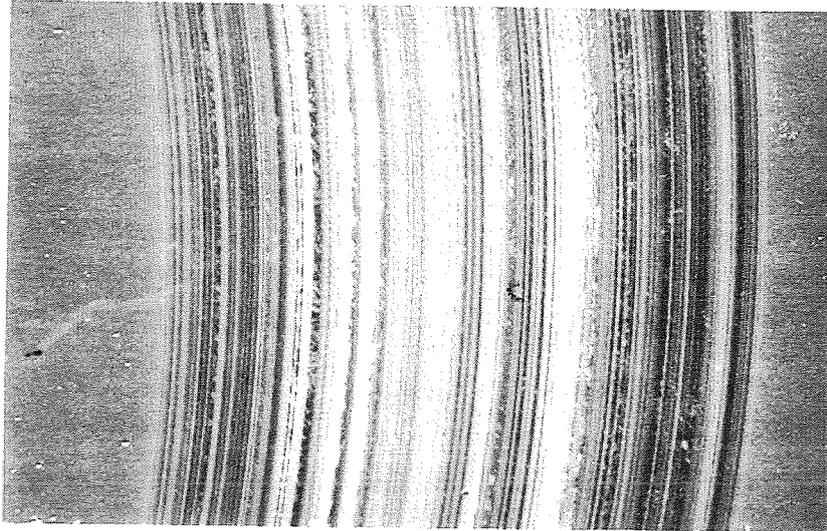


**Bild 4.26:** Typische Verläufe der Reibungskoeffizienten amorpher Kohlenstoffschichten gegen 100Cr6 bei ungeschmierter Gleitreibung (Parameter: 10 N, Luftfeuchte 35 bis 50 %, Laufstrecke: 1000 m, Raumtemperatur, Geschwindigkeit: 0,03 m/s)

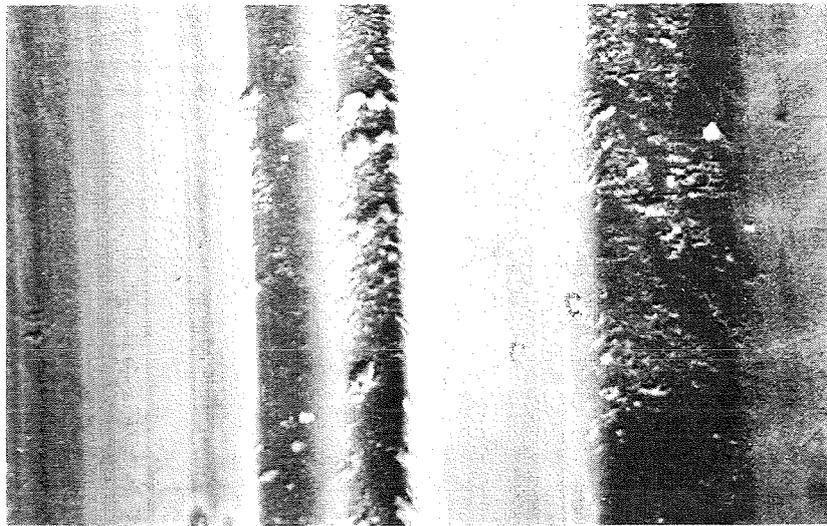


**Bild 4.27:** Mittelwerte für die Reibungskoeffizienten amorpher a-C Typ I- und a-C Typ II-Schichten bei ungeschmierter Gleitreibung gegenüber 100Cr6 und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der einwirkenden Normalkraft (Parameter: Luftfeuchte 35 bis 50 %, Laufstrecke: 1000 m, Geschwindigkeit: 0,03 m/s, Raumtemperatur)

20  $\mu\text{m}$



2  $\mu\text{m}$



1  $\mu\text{m}$

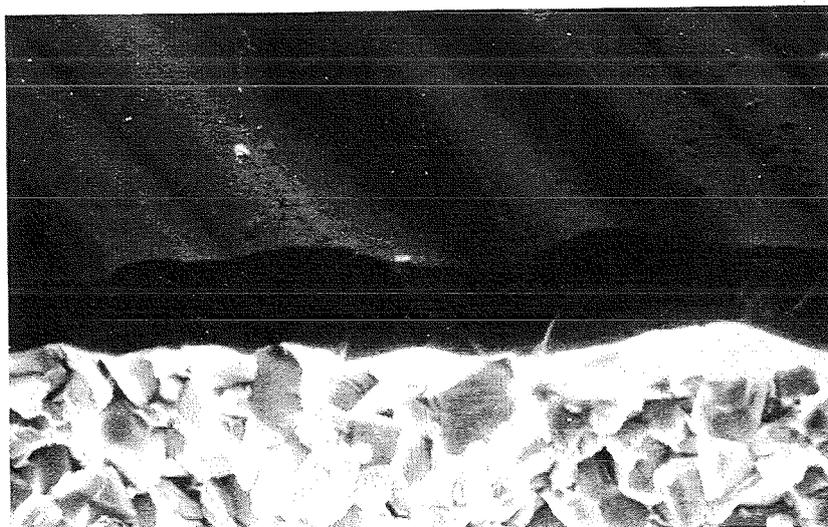
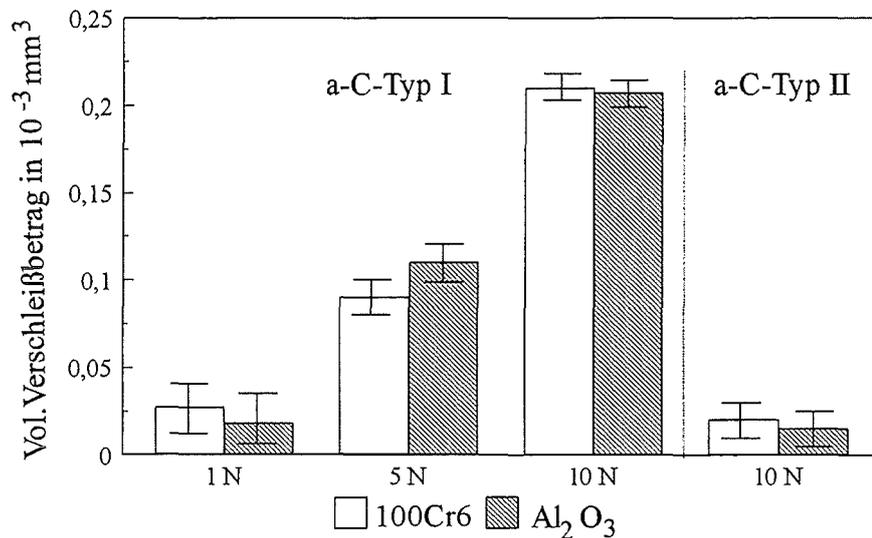


Bild 4.28: REM-Aufnahmen der Verschleißbahn einer teilweise durchgeriebenen a-C Typ I-Schicht nach einem Verschleißtest gegen eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugel (Parameter: Normalkraft 10 N, Geschwindigkeit 0,03 m/s, Laufstrecke 10000 m, Luftfeuchte 35 bis 50 %, Raumtemperatur)

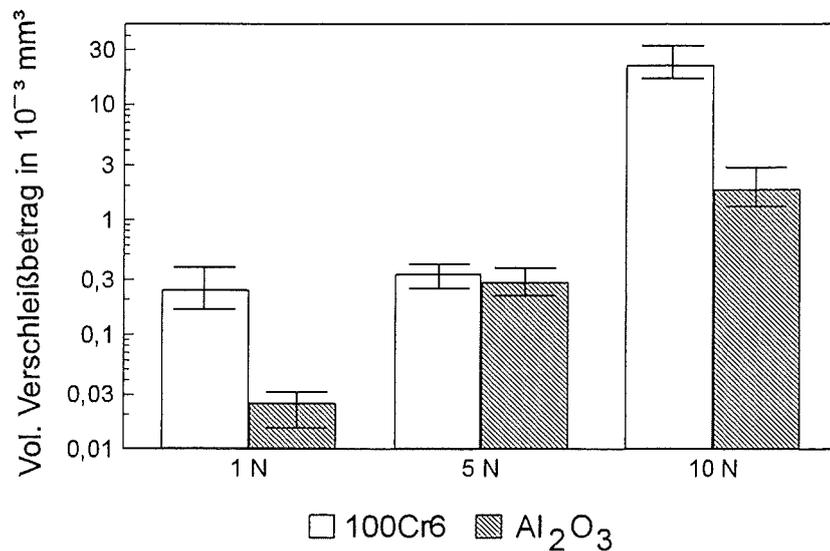
Der volumetrische Verschleißbetrag der Schichten steigt mit zunehmender Normalkraft an und liegt bei derselben Last bei 100Cr6- als auch bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gegenkörpern in gleicher Größenordnung (vgl. Bild 4.29). Harte a-C Typ II-Schichten zeigen einen deutlich geringeren volumetrischen Verschleiß als a-C Typ I-Schichten. Insgesamt sind die Verschleißbeträge extrem niedrig und schwierig zu messen. Für die superharten a-C Typ II-Schichten sind deshalb in Bild 4.29 nur Werte für eine Last von 10 N angegeben. Auch der volumetrische Verschleißbetrag der Gegenkörper steigt mit zunehmender Last an. Dieser Zusammenhang ist in Bild 4.30 für a-C Typ I-Schichten dargestellt. Allgemein ist der Verschleiß der Keramikugeln niedriger als der der Stahlkugeln. Bei Gleitpaarungen mit harten a-C Typ II-Schichten treten im Vergleich zu Gleitpaarungen mit a-C Typ I-Schichten bei gleichen Lasten höhere Verschleißbeträge an den Gegenkörpern auf: Bei 10 N Last werden an 100Cr6-Kugeln volumetrische Verschleißbeträge von  $18,5$  bis  $24,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$  gemessen, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln von  $1,65$  bis  $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ .



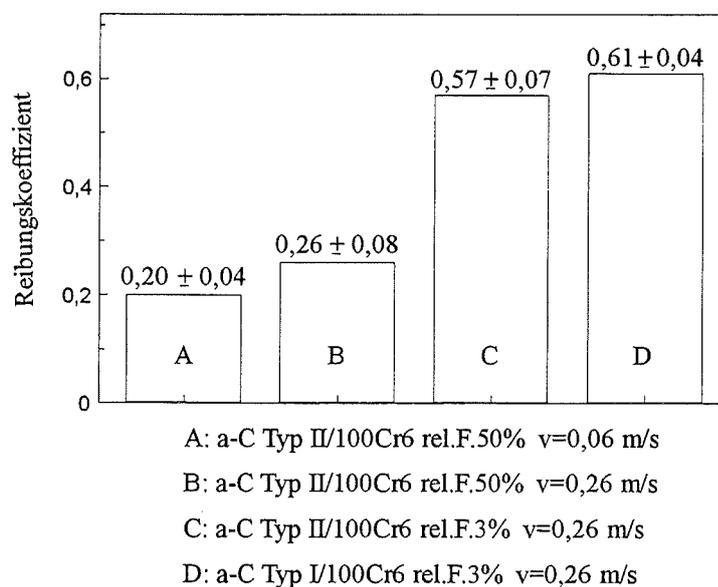
**Bild 4.29:** Volumetrische Verschleißbeträge amorpher Kohlenstoffschichten bei ungeschmiertem Gleitverschleiß in Abhängigkeit von der Normalkraft (Parameter: Geschwindigkeit 0,03 m/s, Laufstrecke: 1000 m, Luftfeuchte 35 bis 50 %, Raumtemperatur)

Eine Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit auf 0,06 m/s und 0,26 m/s führt bei Gleitpaarungen der Art a-C/100Cr6 zu einer geringfügigen Anhebung des Reibungskoeffizienten. Bei den harten a-C Typ II-Schichten treten maximale Werte von 0,25 auf. Bei Verwendung von Laborluft mit 3 % Luftfeuchte als Umgebungsmedium steigen die Reibungskoeffizienten für die genannten Materialpaarungen deutlich auf Werte zwischen 0,4 und 0,6 an (vgl. Bild 4.31). Alle Verläufe der Reibungskoeffizienten über der Laufstrecke zeigen eine Gemeinsamkeit: Der Reibwert steigt relativ schnell von einem niedrigen Wert um 0,15-0,18 auf den höheren,

konstant bleibenden Wert an. Die generell höheren Reibungskoeffizienten bei geringerer Luftfeuchte könnten mit einer reduzierten Konzentration von Adsorbaten an der Schichtoberfläche erklärt werden.



**Bild 4.30:** Volumetrische Verschleißbeträge der Gegenkörper bei ungeschmiertem Gleitverschleiß gegen a-C Typ I-Schichten (Parameter: Laufstrecke 1000 m, Luftfeuchte 35-50 %, Geschwindigkeit 0,03 m/s, Raumtemperatur)



**Bild 4.31:** Reibungskoeffizienten für Materialpaarungen der Art a-C/100Cr6 bei ungeschmiertem Gleitverschleiß, unterschiedlicher Luftfeuchte und variiertes Gleitgeschwindigkeit (Parameter: Laufstrecke 1000 m, Normalkraft 10 N, Raumtemperatur)

#### 4.5. Nanokristalline graphitische Kohlenstoffschichten

Die Anwendung höherer Substrattemperaturen (zwischen 500 °C und 900 °C) führt stets zur Abscheidung nanokristalliner graphitischer Kohlenstoffschichten. Unabhängig von der Einstellung anderer Prozeßparameter ist bereits bei Substrattemperaturen um 250 bis 300 °C eine Graphitisierung der Schichten und damit verbunden ein Übergang zur Ausbildung von Schichtstrukturen geringer Härte zu beobachten.

##### 4.5.1. Schichtkonstitution

###### Chemische Zusammensetzung

Nanokristalline graphitische C-Schichten, die bei höheren Substrattemperaturen in reinem Ar abgeschieden werden, enthalten etwa 15 at.-% Wasserstoff. Dieser zunächst überraschend hohe Wert kann damit erklärt werden, daß bei den typischen Substrattemperaturen bei der Deposition solcher Schichten im Heizungsteller enthaltene Kunststoffteile ausgasen und entsprechend freien Wasserstoff in der Sputteratmosphäre zur Verfügung stellen. In Ar-H<sub>2</sub>-Gas-mischungen mit 10 Vol.-% Wasserstoff treten leicht erhöhte H-Konzentrationen (bis 18 at.-%) in graphitischen Schichten auf. Die NRA-Tiefenprofile zeigen für diese Schichten einen homogenen Schichtaufbau mit nahezu konstantem H-Gehalt über der Schichtdicke. Ein Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht reduziert den Wasserstoffgehalt der Schichten. Bild 4.32 zeigt einen typischen Verlauf der Wasserstoffkonzentration über der Schichtdicke und den Einfluß einer Bias-Spannung auf die Wasserstoffkonzentration.

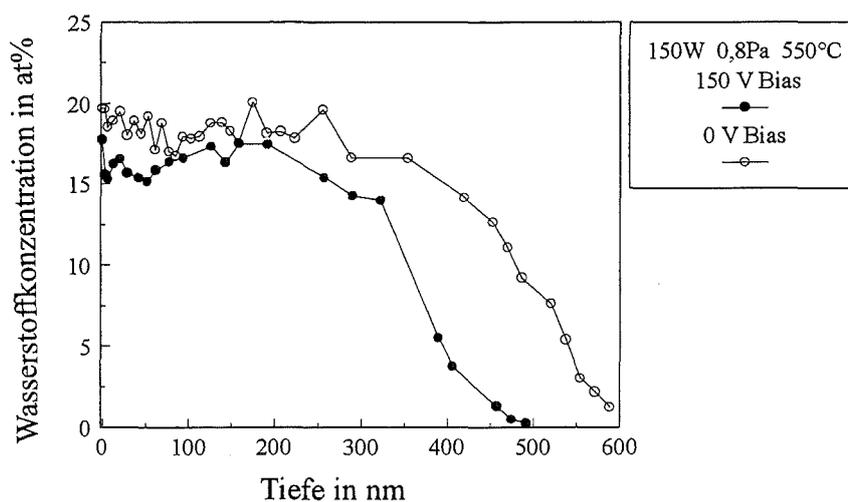


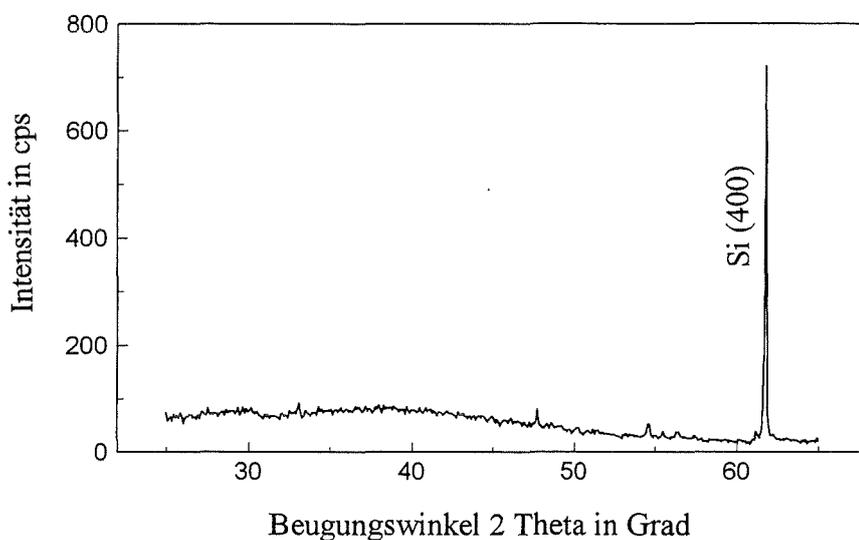
Bild 4.32: NRA-Tiefenprofile zur Charakterisierung des Wasserstoffgehaltes in graphitischen Kohlenstoffschichten und zur Beschreibung des Einflusses einer Bias-Spannung auf den Wasserstoffgehalt

### Charakterisierung der Mikrostruktur der Schichten

Der Aufbau und die Mikrostruktur graphitischer Kohlenstoffschichten werden wieder mit Hilfe der Röntgenbeugung, mit Methoden der Elektronenmikroskopie und mit der Raman-spektroskopie beschrieben.

### Röntgendiffraktometrie

Graphitische Kohlenstoffschichten sind vollkommen röntgenamorph (vgl. Bild 4.33).



**Bild 4.33:** Röntgenbeugungsspektrum einer bei 600 °C auf einem Si-Wafer abgeschiedenen graphitischen Kohlenstoffschicht (Abscheideparameter: 250 W ( $5,66 \text{ W/cm}^2$ ), 0,6 Pa Ar, 0 V Bias, 600 °C Substrattemperatur)

### Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahmen von Bruchflächen graphitischer Kohlenstoffschichten (Bild 4.34) zeigen eindeutig, daß graphitische Schichten in säulenförmigen Stengelkristalliten aufwachsen. Bei typischen Substrattemperaturen von 550 °C bis 900 °C ist diese Morphologie kohärent zu den im Thornton-Modell, [Tho74], vorhergesagten Strukturen für metallische Sputter-Schichten. Mit dem REM kann somit ein nanokristalliner Charakter graphitischer Kohlenstoffschichten nachgewiesen werden. Die Kristallitgröße wird jedoch aus Elektronenbeugungsuntersuchungen abgeschätzt, da aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eine genauere Aussage zum Aufbau der Stengelkristallite nicht abgeleitet werden kann.

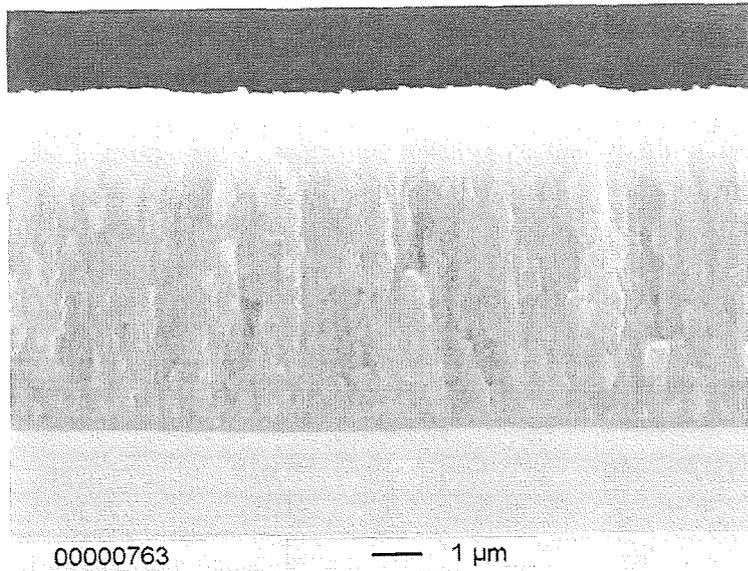


Bild 4.34: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer graphitischen Kohlenstoffschicht, die bei einer Substrattemperatur von 600 °C auf einem Si-Wafer abgeschieden wurde (Prozeßparameter: 250 W (5,66 W/cm<sup>2</sup>), 0,6 Pa Ar, 0 V Bias, 600 °C Substrattemperatur)

### Transmissionselektronenmikroskopie

Das Elektronenbeugungsbild graphitischer C-Schichten (Bild 4.35) weist drei relativ scharfe Beugungsringe auf.

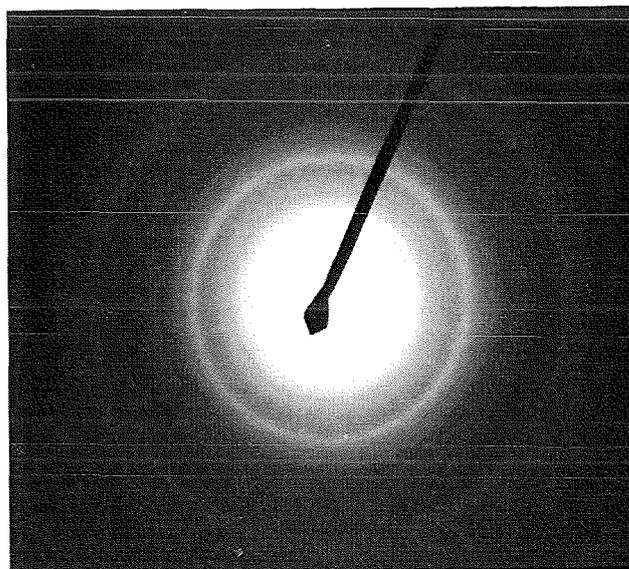


Bild 4.35: Elektronenbeugungsbild einer gesputterten graphitischen Kohlenstoffschicht (Abscheidungsparameter: 250 W (5,66 W/cm<sup>2</sup>), 0,6 Pa Ar, 0 V Bias, 600 °C Substrattemperatur); als Substrat wurde ein Si (100)-Wafer verwendet

Die Auswertung der Geometrie der Beugungsringe (vgl. Tabelle 4.9) führt auf d-Werte, die nahe bei den am stärksten ausgeprägten Reflexen einer hexagonalen Graphitstruktur liegen. Die Analyse der Linienbreite der Beugungsreflexe ergibt hier eine Kristallitgröße von etwa 1,25 nm. Dies entspricht kristallographisch geordneten Bereichen über wenige graphitische Elementarzellen. Die Schichten können damit als nanokristalliner Graphit angesehen werden.

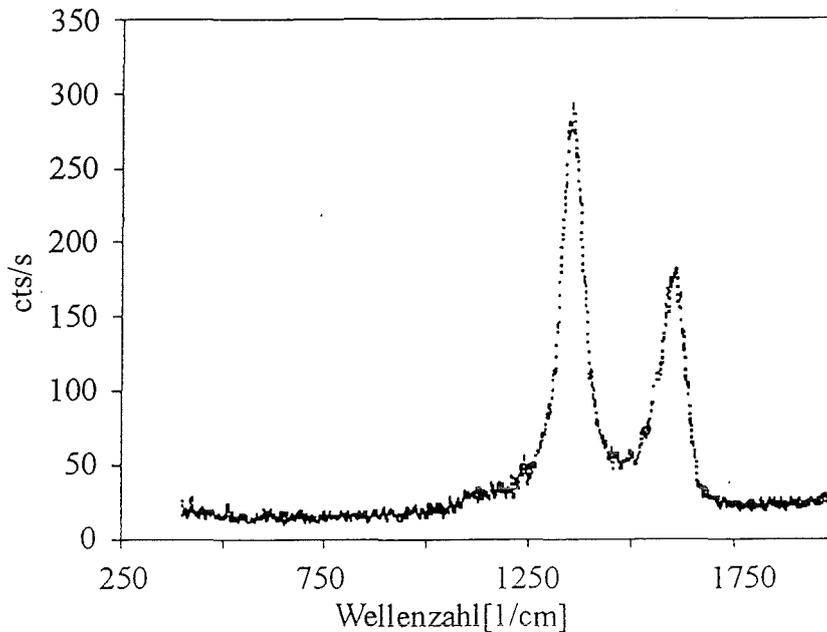
	$d_1 [10^{-10} \text{ m}]$	$d_2 [10^{-10} \text{ m}]$	$d_3 [10^{-10} \text{ m}]$
graphitische Schicht	3,343	2,006	1,166
2H-Graphit (Reflex)	3,38 (002)	2,039 (101)	1,160 (112)

Tabelle 4.9: Auswertung der TEM-Beugungsbilder für graphitische Kohlenstoffschichten und Vergleich der berechneten d-Werte mit den Netzebenenabständen der 2H-Graphitstruktur nach ASTM 41-1487 (Abscheidebedingungen: 3,4 W/cm<sup>2</sup>, 0,8 Pa Ar, 0 V Bias, Substrattemperatur 600 °C)

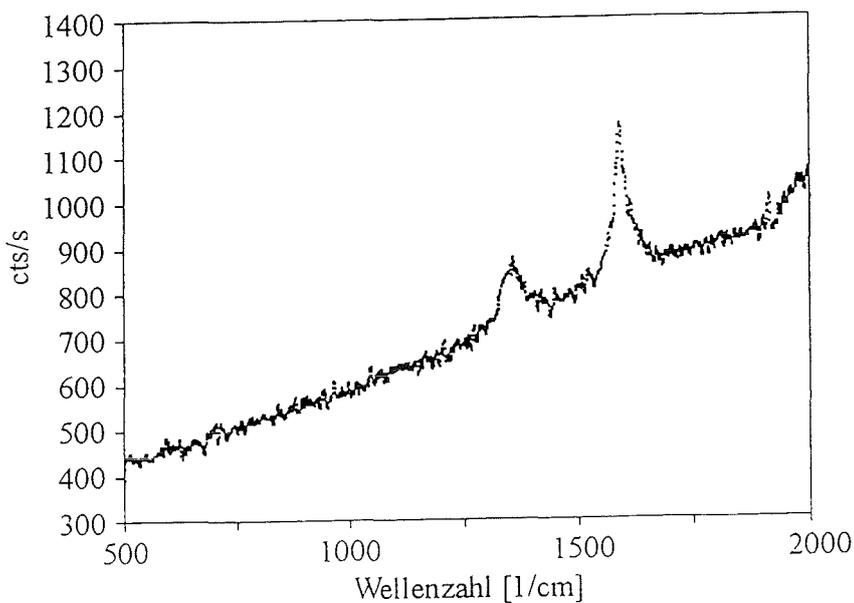
### Ramanspektroskopie

Nanokristalline, graphitische Schichten zeigen die für Glaskohlenstoffe typischen Ramanspektren mit zwei völlig separierten, relativ scharfen Banden bei 1355 cm<sup>-1</sup> und 1600 cm<sup>-1</sup>. Das Einsetzen der Graphitisierung wurde bereits bei Substrattemperaturen um 250 °C beobachtet. Über einen weiten Bereich der Substrattemperatur (von 350-850 °C) unterscheiden sich die auf Si-Wafern abgeschiedenen Schichten nicht in ihren Ramanspektren. Ein typisches Spektrum einer nanokristallinen graphitischen Schicht ist in Bild 4.36 a dargestellt.

Bei höheren Substrattemperaturen hat das Substratmaterial aufgrund von Diffusionsprozessen einen größeren Einfluß auf das Schichtwachstum und die Ausbildung der jeweiligen Schichtstruktur. So zeigt das Ramanspektrum einer bei 550 °C auf hexagonalem SiC aufgewachsenen Schicht einen dominanten Peak bei 1590 cm<sup>-1</sup>, der graphitische Disorder-Peak besitzt eine deutlich geringere Intensität. Dieses Spektrum (siehe Bild 4.36 b) weist auf eine wesentlich höhere graphitische Ordnung dieser Schicht im Vergleich mit den auf Si-Wafern abgeschiedenen Schichten hin. Die quantitative Auswertung der Spektren (nach [Tui70] [Jaw95]) ergibt für die Größe geordneter graphitischer Bereiche in Form planarer, hexagonaler Ebenen für die Schichten auf Si-Wafern Werte von etwa 3 nm, für die Schicht auf dem SiC-Substrat dagegen 6,7 nm. Die aus den Ramanspektren abgeleitete graphitische Kristallitgröße liegt etwas über der bei der Elektronenbeugung berechneten Kristallitgröße für Schichten auf Si-Wafern.



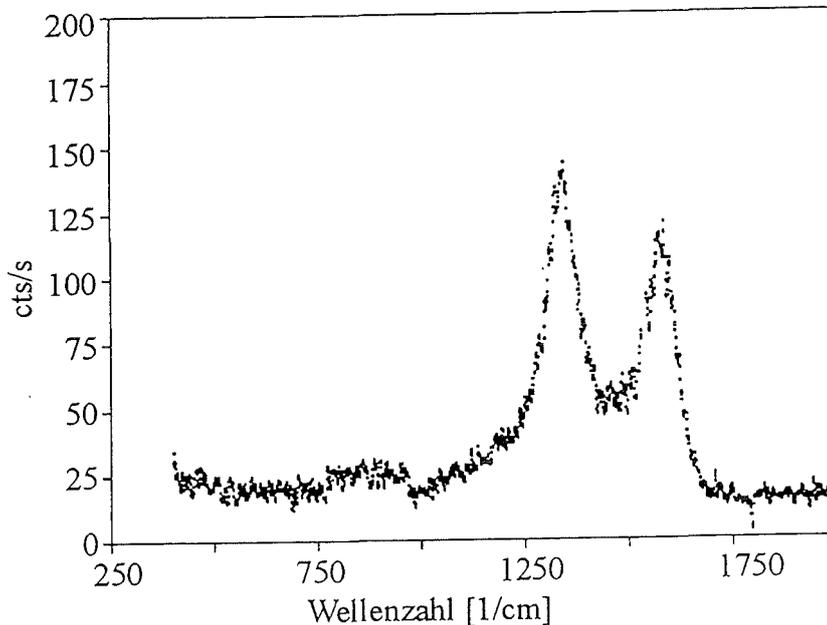
**Bild 4.36 a:** Ramanspektrum einer nanokristallinen graphitischen C-Schicht  
Abscheidebedingungen: 100 W ( $2,26 \text{ W/cm}^2$ ), 0,6 Pa Ar, 700 °C,  
0 V Bias, Si-Wafer



**Bild 4.36 b:** Ramanspektrum einer nanokristallinen graphitischen Schicht auf hexa-  
gonalem SiC. Abscheidebedingungen: 100 W ( $2,26 \text{ W/cm}^2$ ), 0,6 Pa  
Ar, 0 V Bias, 550 °C, hexagonales SiC-Substrat

Legt man an die beheizten Substrate eine Bias-Spannung an, so wird im hier benutzten Parameterfeld (Substrattemperaturen von 200-600 °C bei DC-Biasspannungen von 0-300 V) stets eine graphitische Schichtstruktur beobachtet. Eine denkbare, durch Ionenbeschuss induzierte Keimbildung einer sekundären Phase wird nicht beobachtet. Ebenso führt der Ionenbeschuss infolge der Bias-Spannungen nicht zu Änderungen in den Schichteigenschaften, er wirkt sich jedoch nachteilig auf die Schichthaftung aus. Aus diesen Ergebnissen kann

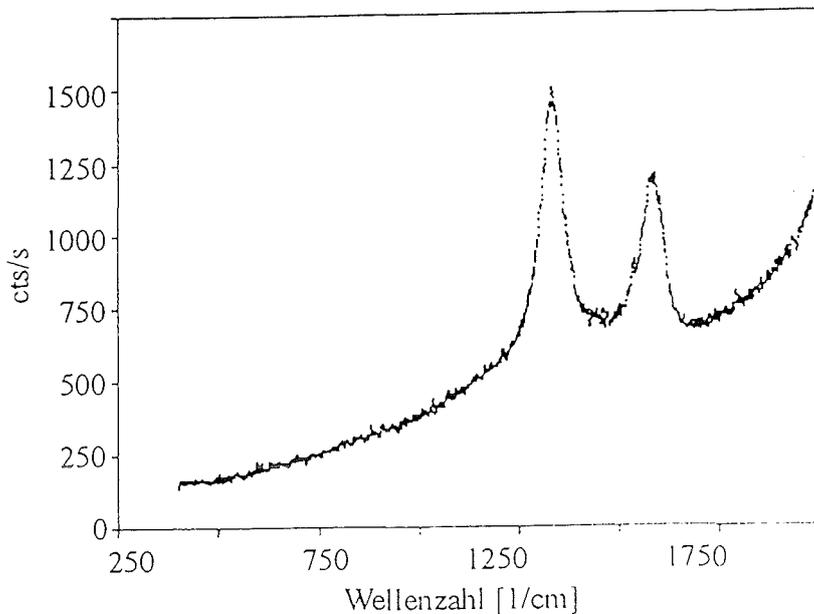
geschlossen werden, daß die Substrattemperatur einen wesentlich größeren Einfluß auf die entstehende Schichtstruktur besitzt als die Bias-Spannung. Ein typisches Ramanspektrum einer Schicht, die bei hoher Substrattemperatur und mit einer konstanten Biasspannung abgeschieden wurde, ist in Bild 4.36 c dargestellt.



**Bild 4.36 c:** Ramanspektrum einer nanokristallinen graphitischen C-Schicht.

Abscheidebedingungen: 150 W ( $3,4 \text{ W/cm}^2$ ), 0,8 Pa Ar/H<sub>2</sub> 91/9, 100 V Bias, 550 °C, Si (100)-Substrat. (Auf der Ordinate ist die Intensität des Raman-Streulichts in counts/Sekunde aufgetragen).

Schichten, die mit der Glühfaden-gestützten Sputter-Methode in reaktiven Umgebungen bei Substrattemperaturen von 200-600 °C abgeschieden werden, zeigen wieder für nanokristalline graphitische Schichten typische Ramanspektren. Im Hintergrund beim Glühfaden-Sputter-Prozeß steht die Idee, über eine dritte, thermisch beheizte Elektrode die Energiedichte des Plasmas in der Nähe der Substrate durch eine Emission von Elektronen zu erhöhen. Es ist außerdem vorstellbar, daß sich Komponenten einer reaktiven Gasphase (in der Regel ein CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-Ar-Gemisch) an dem bis zu 2500 °C heißen Wolframfaden dissoziieren lassen, so daß ionische Spezies z.B. der Art CH<sub>3</sub><sup>+</sup> entstehen könnten. Durch eine Bias-Spannung würden diese Spezies zu den Substraten hin beschleunigt und stünden für Prozesse des Schichtwachstums zur Verfügung. Bei den hier verwendeten Gasmischungen (maximal 10 % Reaktivgas in Argon) und Gasdrücken konnte jedoch kein Einfluß dieser Beschichtungsanordnung auf die entstehende Schichtstruktur und die Schichteigenschaften beobachtet werden. Mit Mikrosondenuntersuchungen werden weniger als 0,5 at.-% W-Kontaminationen in den Schichten nachgewiesen. Es wird ein Einfluß des heißen Wolframdrahtes als Strahlungsheizer beobachtet, denn die Ausbildung graphitischer Strukturen setzt bei dieser Anordnung etwa 30-50 °C früher ein als bei der Anordnung ohne Faden. Bild 4.36 d zeigt ein Ramanspektrum für mit der Glühfadenmethode bei 500 °C Substrattemperatur abgeschiedene C-Schichten.



**Bild 4.36 d:** Ramanspektrum einer nanokristallinen graphitischen C-Schicht  
 Abscheidebedingungen: 150 W (3,4 W/cm<sup>2</sup>), 0,8 Pa Ar/CH<sub>4</sub> 90/10,  
 W-Filament: 2500 °C, Substrattemperatur 500 °C, Si (100)-Substrat

#### 4.5.2. Schichteigenschaften

An graphitischen Kohlenstoffschichten wurden nur wenige ausgewählte Eigenschaften gemessen, zum Beispiel die elektrische und thermische Leitfähigkeit.

#### Kritische Lasten des Versagens und mechanische Eigenschaften

Graphitische Schichten, die bei Substrattemperaturen bis 600 °C abgeschieden werden, zeigen auf allen benutzten Substratmaterialien (ein- und polykristallines Si, hexagonales SiC, Ni, WC-Co-Hartmetalle) gute Haftung. Im Scratch-Test werden kritische Lasten des Versagens zwischen 30 und 45 N gemessen. Schichten, die bei hoher Temperatur ( $T_s > 600$  °C) abgeschieden werden, platzen sehr leicht von den Substraten ab. Dieses Verhalten ist auf kritische Eigenspannungen zwischen Schicht und Substrat infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen.

Der Zusammenhang zwischen der Mikrohärtigkeit gesputterter Kohlenstoffschichten und der Substrattemperatur wurde bereits in Kapitel 4.2.2. erläutert: Die Härte nimmt mit steigender Substrattemperatur (und damit mit zunehmendem graphitischem Charakter) stark ab. Die für nanokristalline graphitische Schichten gemessenen Härtewerte sind nahezu unabhängig von den Beschichtungsparametern und liegen bei etwa 250 HV<sub>0,05</sub>. Elastizitätsmoduln und Eigenspannungen wurden an graphitischen Schichten nicht gemessen.

### Elektrische und thermische Leitfähigkeit

Nanokristalline, graphitische Schichten zeigen bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit metallisches Verhalten, ihr spezifischer elektrischer Widerstand steigt proportional zur Temperatur (vgl. Bild 4.37). Bei Raumtemperatur wird eine Leitfähigkeit von  $3,82 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  gemessen.

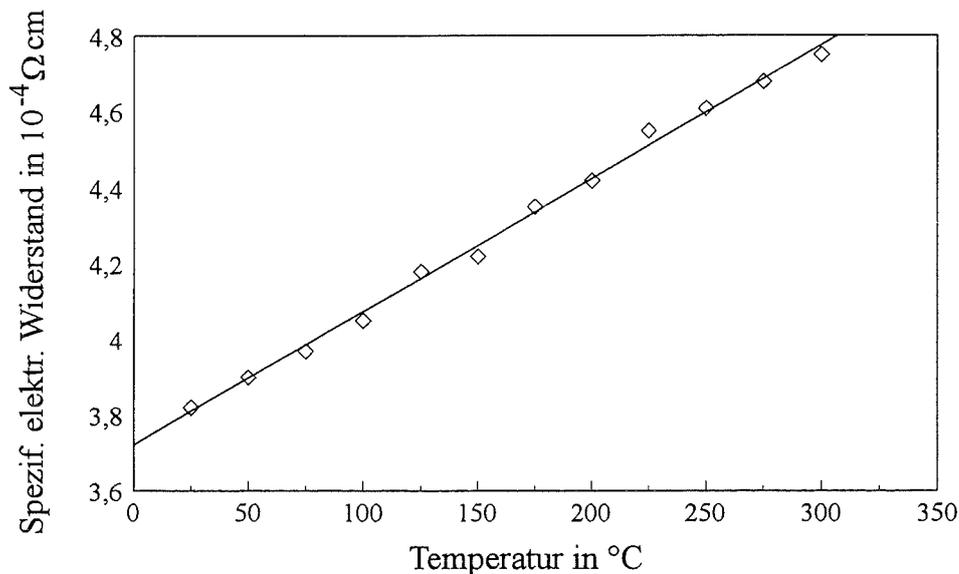


Bild 4.37: Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes nanokristalliner graphitischer Kohlenstoffschichten von der Temperatur

Der für nanokristalline graphitische Schichten gemessene spezifische Widerstand bei Raumtemperatur liegt sehr nahe bei Literaturangaben zum spezifischen Widerstand von pyrolytischem Graphit in hexagonalen Basisebenen. Pierson, [Pie93], gibt für solche Ebenen Werte von  $4$  bis  $5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  an, in der kristallographischen c-Achse liegen die spezifischen Widerstände bei  $0,1$  bis  $0,3 \Omega\text{cm}$ . Für Naturgraphit sind Werte von  $0,03$  bis  $0,09 \Omega\text{cm}$  angegeben. Diamantschichten überdecken je nach Reinheit einen Bereich von  $10^{12}$  bis  $10^{18} \Omega\text{cm}$ . Die Werte für diamantähnliche C-Schichten mit hohen  $\text{sp}^3$ -Anteilen liegen bei  $10^6$  bis  $10^{11} \Omega\text{cm}$ . Nanokristalline graphitischen Schichten weisen eine thermische Leitfähigkeit von  $2,5$ - $3 \text{ W/mK}$  auf. Diese Meßwerte liegen dabei sehr nahe bei den für Glaskohlenstoffe publizierten Daten [Pie93].

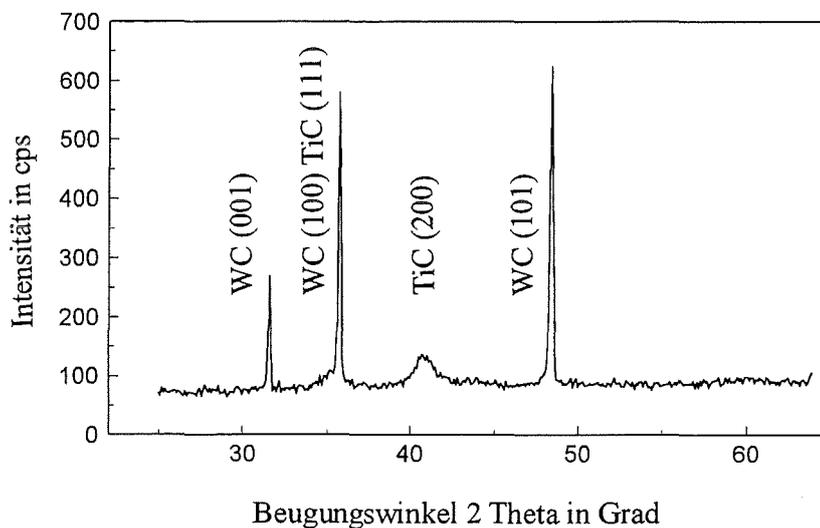
Bei Metallen besteht zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit eine Verknüpfung. Setzt man nun dieses Wiedemann-Franz-Gesetz für die graphitischen Schichten an, so kann man aus der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur die thermische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur berechnen. Die so berechneten Werte zeigen eine sehr gute Konvergenz zu den mit der photoakustischen Methode gemessenen Werte.

#### 4.6. TiC/C-Mehrlagenschichten

Die Deposition metallhaltiger Kohlenstoffschichten für den Verschleißschutz wird hier in Form neuartiger Mehrlagenschichten aus TiC- und amorphen Kohlenstoff-Schichten mit Lagenzahlen zwischen 4 und 100 realisiert. Die Abscheidung der TiC-Lagen durch Magnetron-Sputtern erfolgt nach den bei Schulz, [Sul87], angegebenen Parametern, die Gesamtschichtdicke beträgt stets 5  $\mu\text{m}$ . Die Schichten werden bezüglich Aufbau, Zusammensetzung, Haftfestigkeit, Härte, E-Modul und tribologischem Verhalten charakterisiert.

##### 4.6.1. Schichtkonstitution

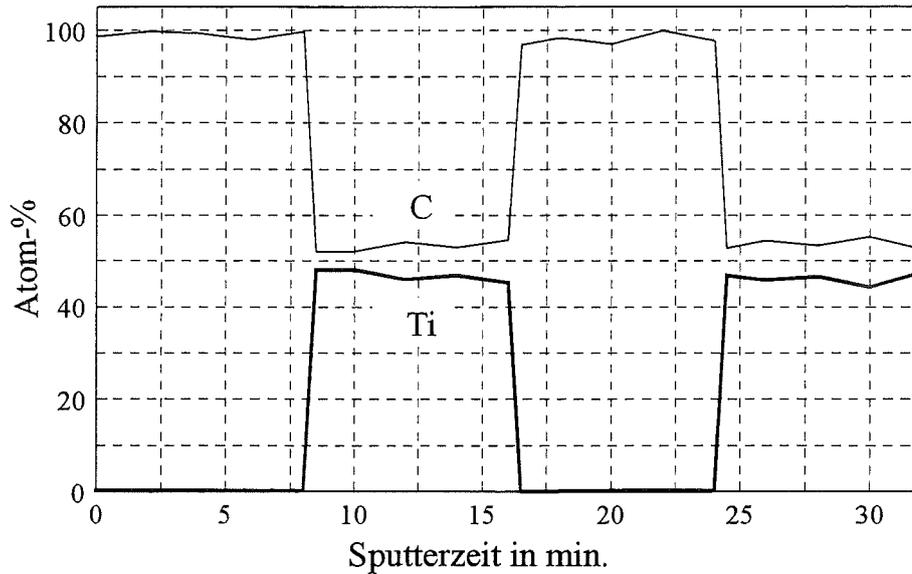
Durch sequentielles nichtreaktives DC-Magnetron-Sputtern eines TiC- und eines Graphit-Targets werden TiC/C-Mehrlagenschichten auf Hartmetallsubstraten der Zusammensetzung WC94Co6 abgeschieden. Diese Schichten bestehen aus kristallinen TiC-Lagen und amorphen Kohlenstofflagen gleicher Dicken. In den Röntgendiffraktogrammen der Schichten treten neben den Substratpeaks stets die (111)- und (200)-Peaks von TiC auf, die reinen Kohlenstoffschichten liefern keinen Beitrag zum Spektrum (siehe Bild 4.38). Die Schichtfolge ist so gewählt, daß die erste Lage stets eine TiC-Lage und die abschließende Lage immer eine C-Schicht ist.



**Bild 4.38:** Röntgendiffraktogramm einer 10-lagigen TiC/a-C Typ I-Schicht auf einem WC-Co-Hartmetall. (Auf der Ordinate ist die Intensität der Röntgenstrahlung in counts/Sekunde aufgetragen)

Die einzelnen TiC- und C-Lagen zeigen homogene chemische Zusammensetzungen. Die Aufnahme von Tiefenprofilen der Elementkonzentrationen in den Schichten mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie ergibt weitgehend verunreinigungsfreie TiC- und C-Schichten.

Die TiC-Schichten sind stöchiometrisch zusammengesetzt und enthalten in geringem Maß (etwa 1 bis 2 at.-%) Sauerstoff. Zwischen Substrat und erster TiC-Schicht bilden sich keine Interfacestrukturen aus. Die Übergänge zwischen den einzelnen Lagen sind sehr scharf, so daß die Entstehung von Interface-Schichten auch zwischen TiC- und C-Lagen ausgeschlossen werden kann. In Bild 4.39 ist ein charakteristisches AES-Tiefenprofil für eine 4-lagige TiC-C-Schicht dargestellt.



**Bild 4.39:** AES-Tiefenprofil der Elementkonzentrationen in einer 4-lagigen TiC/a-C Typ I-Schicht

#### **4.6.2. Mechanische Eigenschaften und tribologisches Verhalten**

Bei einer Gesamtschichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  der TiC/C-Mehrlagenschicht und gleicher Dicke der einzelnen Lagen stellen sich bereits bei niedrigen Lagenzahlen die Eigenschaften des Schichtverbundes zwischen denen der Randkomponenten ein. Dieses Verhalten ist bei höheren Lagenzahlen zwischen 20 und 100 noch etwas feiner ausgeprägt, es ist jedoch im Bereich von 4-100 Lagen keine eindeutige Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Lagenzahl zu erkennen. Alle Schichten zeigen unabhängig vom Typ der C-Schichten hohe kritische Lasten des Versagens um 60 N im Scratch-Test. Bei der Kombination von TiC mit Schichten der Bezeichnung a-C Typ I werden Härtewerte von 1800 bis 2200 HV<sub>0,05</sub> und ein E-Modul von 304 bis 318 GPa bestimmt. Der elastische Anteil an der Gesamtverformungsenergie der Schichten liegt unter 50 %. Gestaltet man die Kohlenstofflagen über die Anwendung einer gradierten Bias-Spannung selbst in Form von a-C Typ II-Mehrlagenschichten, so ergeben sich härtere Schichten mit höherem E-Modul und höheren elastischen Verformungsanteilen: Für

4-lagige Schichten werden Härte von 2480 bis 2850 HV<sub>0,05</sub>, E-Modul von 340 GPa bis 362 GPa und elastische Anteile an der Gesamtverformungsenergie um 55 % gemessen. Diese Eigenschaften unterscheiden sich deutlich von denen der reinen a-C Typ II-Schichten. Die bei allen Schichten im Vergleich zu den jeweiligen reinen C-Schichten erhöhten Werte für den E-Modul sind auf den Beitrag der TiC-Lagen zu den Schichteigenschaften zurückzuführen (E-Modul<sub>TiC</sub>: 460 GPa [Bar88]). In Tabelle 4.10 sind die genannten Eigenschaften für zwei unterschiedliche TiC/C-Mehrlagenkonzepte mit unterschiedlicher Lagenzahl zusammengefasst.

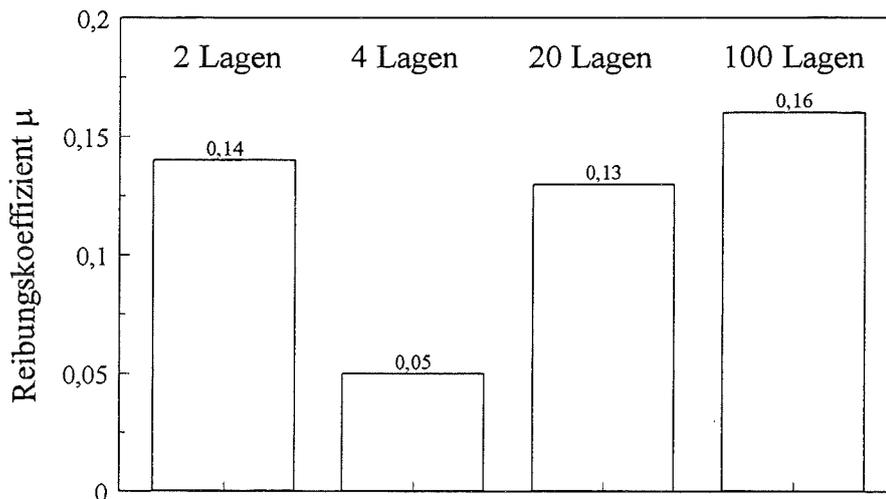
	TiC/a-C Typ I	TiC/a-C Typ II
Lagenzahl	4	4
krit. Last des Versagens in N	50 bis 70	50 bis 60
Härte HV <sub>0,05</sub>	1800 bis 2200	2480 bis 2850
E-Modul in GPa	304 bis 318	340 bis 362
elastischer Anteil an der Verformungsenergie	45,2 - 49,8 %	51,5 - 60 %

Tabelle 4.10: Ausgewählte mechanische Eigenschaften unterschiedlicher Typen von TiC/C-Mehrlagenschichten

Die Charakterisierung des tribologischen Verhaltens von TiC/C-Mehrlagenschichten bei ungeschmiertem Gleitverschleiß erfolgt wieder mit dem Pin-on-Disk-Tribometer. Bei einer Luftfeuchte von 35 % bis 50 %, einer Normalkraft von 10 N und einer Gleitgeschwindigkeit von 0,03 m/s ergeben sich bei Raumtemperatur über eine Laufstrecke von 1000 m im Kontakt mit 100Cr6- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gegenkörpern niedrige Reibungskoeffizienten von 0,05 bis 0,2 bei einem geringen Schichtverschleiß. Die Reibungskoeffizienten sinken dabei von einem zu Testbeginn leicht erhöhten Wert nach kurzer Zeit auf den niedrigen Wert, der bis zum Testende ohne große Schwankungen auf gleichem Niveau verläuft. Die Reibungskoeffizienten sind bei gleichen Prüfbedingungen für Schichtkombinationen TiC/a-C Typ I und TiC/a-C Typ II beinahe identisch. Bild 4.40 gibt die Reibungskoeffizienten für Schichten der Kombination TiC/a-C Typ I gegen 100Cr6 in Abhängigkeit von der Lagenzahl an.

Ein Schichtverschleiß in Form einer vollständig durchgeriebenen Schicht tritt in keinem Fall auf, bei Schichten mit höheren Lagenzahlen sind jedoch nach 1000 m mehrere Lagen durchgerieben. REM- und EDX-Untersuchungen ergeben für Materialpaarungen der Art TiC/a-C-100Cr6 abrasiven Schichtverschleiß sowie Verschleiß infolge von Oberflächenzerrüttung, die Gegenkörper verschleifen nur abrasiv. Bei TiC/a-C Typ I-Schichten mit einer geringen Lagenzahl zwischen 4 und 10 treten gegenüber 100Cr6 extrem niedrige Reibungskoeffizienten von 0,05 und geringe volumetrische Verschleißbeträge an Schichten und

Gegenkörpern auf (Schichten:  $4,8$  bis  $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ , Kugeln:  $2,3$  bis  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ ). Bei höheren Lagenzahlen weisen die Schichten höhere Reibungskoeffizienten und deutlich höheren volumetrischen Schichtverschleiß auf, was mit einem zunehmenden Einfluß der TiC-Lagen zu erklären ist. Eine reine TiC-Schicht zeigt gegenüber 100Cr6 einen Reibungskoeffizienten von etwa  $0,35$  und im Vergleich zu reinen a-C-Schichten einen um den Faktor  $10$  höheren Schichtverschleiß [Sir95]. Bei höheren Gleitgeschwindigkeiten (maximal  $0,15 \text{ m/s}$ ) steigen die Reibungskoeffizienten leicht an, für die 4- bis 10-lagige Schicht ergibt sich ein Wert um  $0,1$ .



**Bild 4.40:** Mittelwerte für die Reibungskoeffizienten von TiC/a-C Typ I-Mehrlagenschichten gegenüber 100Cr6 bei ungeschmiertem Gleitverschleiß in Abhängigkeit von der Lagenzahl (Laufstrecke  $1000 \text{ m}$ , Luftfeuchte  $35$  bis  $50 \%$ , Normalkraft  $10 \text{ N}$ )

## 5. Diskussion

Durch DC-Magnetron-Sputtern von Graphit können in Argon- und Reaktivgasatmosphären reproduzierbar verschieden strukturierte Typen von Kohlenstoffschichten abgeschieden werden. Die physikalischen Eigenschaften dieser Schichten lassen sich durch geeignete Einstellungen der wesentlichen Prozeßparameter (spezifische Sputterleistung, Gasdruck, Substrattemperatur und Bias-Spannung) über einen weiten Bereich variieren.

Eine Prozeßführung bei niedrigen Substrattemperaturen und Sputterleistungen ( $< 3,4 \text{ W/cm}^2$ ) führt zur Abscheidung harter, amorpher Schichten. Durch eine zusätzlich an die Substrate angelegte Bias-Spannung können die physikalischen Eigenschaften der amorphen Schichten (z.B. Vickershärte, Elastizitätsmodul, elektrische oder thermische Leitfähigkeit) modifiziert werden. Bei mittleren Bias-Spannungen von 250 bis 300 V nehmen die Schichteigenschaften Maximalwerte an, das Eigenschaftsbild solcher amorphen Schichten zeigt diamantartigen Charakter. Es werden beispielsweise Härtewerte bis zu 4000 HV<sub>0,05</sub> und Elastizitätsmoduln bis 300 GPa gemessen. Der durch die Bias-Spannung induzierte Ionenbeschuß der aufwachsenden Schichten führt zu stark ausgeprägten inneren Druckspannungen in derartigen Schichten. Damit verbunden ist die Problematik einer sehr schlechten Schichthaftung auf metallischen, carbidischen und keramischen Substraten oder einer begrenzten, maximalen Schichtdicke. Zur Lösung dieser Problematik wird hier ein Multilayer-Beschichtungskonzept in unterschiedlichen Varianten vorgestellt, das in Kapitel 4.1.2. ausführlich beschrieben ist. Hohe Werte für die kritischen Lasten des Versagens im Scratch-Test werden durch eine Kombination eines Gradientenkonzeptes mit der Multilayer-Technik erzielt. Dabei wird auf das Substrat zunächst ein dünnes TiC-Interface aufgebracht, auf das dann eine harte, jedoch druckspannungsarme a-C Typ I-Kohlenstoffschicht abgeschieden wird. Die anschließende Deposition einer superharten a-C Typ II-Schicht mit hohen Druckeigenstressungen erfolgt dann derart, daß die Bias-Spannung gradientenförmig aufgebracht wird. Der gradientenförmige Verlauf der Bias-Spannung wird dabei durch eine mehrlagige Schicht aus einzelnen Kohlenstofflagen mit unterschiedlichen, mit der Lagenzahl zunehmenden Bias-Spannungen simuliert. Durch dieses Beschichtungskonzept erhält man einen Gradienten im Verlauf der Druckspannungen über der Schichtdicke des Schichtverbundes und damit eine bezüglich ihres Eigenspannungszustandes optimierte Kohlenstoffschicht, wobei die untersten Lagen ideal an das Substratmaterial angepaßt sind. Das TiC-Interface trägt außerdem bei metallischen Substratmaterialien auch zu einem gradierten Übergang von überwiegend metallischem Bindungscharakter im Substrat zum rein kovalenten Bindungszustand in den Kohlenstoffschichten bei.

Beschichtungen bei Substrattemperaturen oberhalb 250 °C führen zur Ausbildung nanokristalliner graphitischer Schichtstrukturen mit graphitähnlichen physikalischen Eigenschaften. Eine zusätzlich an die Substrate angelegte Bias-Spannung hat hier keinen signifikanten Einfluß auf die Struktur und die Eigenschaften dieser Schichten. Eine Ausbildung sp<sup>3</sup>-gebundener

Kohlenstoffbereiche ist unter den gewählten Prozeßbedingungen nicht zu beobachten. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß der Einfluß der Substrattemperatur deutlich größer ist als der Einfluß einer Bias-Spannung, oder in anderen Worten: Die bei der Graphitisierung der Schichten wirksamen Effekte laufen schneller ab oder sind energetisch günstiger als die beim Ionenbeschuß infolge von Bias-Spannungen induzierten Prozesse.

### Betrachtungen zum Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Eigenschaften magnetron-gesputterter Kohlenstoffschichten

Die folgenden Erläuterungen beschränken sich auf die Deposition von Kohlenstoffschichten in reinen Argonatmosphären bei Gasdrücken von 0,1 bis 1 Pa, sind jedoch ohne Einschränkungen qualitativ auch für Beschichtungen mit den hier benutzten Reaktivgasatmosphären gültig.

Im wesentlichen werden die Mikrostruktur und physikalischen Eigenschaften magnetron-gesputterter Kohlenstoffschichten durch zwei Prozeßparameter bestimmt: Die Bias-Spannung an den Substraten und die Substrattemperatur. Den dritten wesentlichen Einflußfaktor stellt eigentlich die spezifische Sputterleistung dar. Es besteht jedoch ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Substrattemperatur und der spezifischen Sputterleistung (vgl. Kapitel 4.1.1.), so daß die spezifische Sputterleistung nicht als unabhängige Variable des Beschichtungsprozesses zu betrachten ist. Auch eine Bias-Spannung beeinflusst streng genommen die Substrattemperatur, dieser Effekt macht sich aber erst bei hohen Bias-Spannungen ( $U > 500 \text{ V}$ ) signifikant bemerkbar. Die Angabe einer Bias-Spannung stellt jedoch für den jeweiligen Beschichtungsvorgang eine rein anlagenspezifische Kenngröße dar, die für einen Transfer experimenteller Bedingungen auf andere Anlagen nicht geeignet ist. Aus diesem Grund sollte der Plasmazustand während der Beschichtung differenzierter durch Messungen plasmaphysikalischer Parameter charakterisiert werden. Zu diesem Zweck wird hier der Zusammenhang zwischen einer Bias-Spannung am Substrat und der entsprechenden Substratstromdichte bestimmt. Interpretiert man die Bias-Spannung nämlich in Form einer Substratstromdichte, so kann diese als Parameter für den Beschichtungsprozeß benutzt werden. Es wurde gezeigt, daß gleiche Substratstromdichten in unterschiedlichen Atmosphären (bei unterschiedlichen Bias-Spannungen) zur Abscheidung qualitativ ähnlicher Schichten führen. Die bei der Deposition amorpher Kohlenstoffschichten in reinen Argonatmosphären gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluß der Bias-Spannung auf die Schichteigenschaften lassen sich so mit Hilfe der Substratstromdichte auf die hier benutzten Reaktivgasatmosphären (Gasmischungen: 9 Vol.-%  $\text{H}_2$  in Ar bzw. 10 Vol.-%  $\text{CH}_4$  in Ar) übertragen. Eine weiter differenzierte Betrachtung der Vorgänge und Effekte beim Schichtwachstum unter Ionenbeschuß wäre durch die Angabe eines Ionenimpulses, d.h. der pro einfallendem Ion auf ein Schichtatom übertragenen Energie, möglich. Ein Ionenimpuls wurde hier nicht bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Substratstromdichte und Ionenimpuls sowie Vor- und Nachteile bei der Messung und Auswertung der beiden Größen wurden bereits in Kapitel 4.1.1. diskutiert.

Die bei Beschichtungen mit Substrattemperaturen oberhalb von 250 °C stets einsetzende Graphitisierung führt zur Abscheidung nanokristalliner graphitischer Kohlenstoffschichten. Der nanokristalline Aufbau dieser Schichten wird mit Hilfe elektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen, die Größe der "Nanokristallite" wird aus der Linienbreite der Beugungsreflexe im TEM zu etwa 1,25 nm abgeschätzt. Die Ramanspektren solcher Schichten zeigen die für Glaskohlenstoffe charakteristischen spektralen Muster mit zwei vollständig separierten, relativ scharfen Banden bei 1355 cm<sup>-1</sup> und 1600 cm<sup>-1</sup>. Die quantitative Auswertung der Ramanspektren ergibt für die Größe geordneter graphitischer Bereiche in Form hexagonaler Ebenen Werte von etwa 3 nm und ist konsistent mit den Ergebnissen der Elektronenmikroskopie. Man kann somit in diesen Schichten von einer kristallinen Ordnung über wenige graphitische Elementarzellen ausgehen. Eine solche feinstkristalline Struktur beinhaltet einen hohen Grad an Strukturfehlern, der sich u.a. im Fehlen einer kristallinen Fernordnung, in mehr oder weniger willkürlichen Orientierungen zwischen einzelnen graphitischen Kristalliten und im gestörten Aufbau der Kristallite (z.B. Strukturfehler in der schwächer gebundenen c-Richtung des Graphits) bemerkbar macht. Daß die Graphitisierung der Schichten schon bei relativ tiefen Substrattemperaturen von 250-300 °C einsetzt, kann als Indiz dafür angesehen werden, daß amorph abgeschiedene C-Schichten graphitische Strukturelemente mit gestörtem Aufbau, d.h. mit hoher innerer Energie, enthalten. Derartige thermodynamisch metastabile Formen der Graphitstruktur könnten beispielsweise durch mechanische Deformationen der graphitischen Grundstruktur infolge von Druckeigenspannungen der Schichten entstehen. Aufgrund geringer Bindungskräfte in der c-Achse der Graphitstruktur könnte die Verknüpfung der Basisebenen (mit hohen Bindungskräften zwischen den einzelnen Atomen) in dieser Richtung gestört oder vollständig gelöst sein. Da bei niedrigen Substrattemperaturen Diffusionsprozesse zwischen Schicht und Substrat, innerhalb der Schicht sowie zwischen Schicht und an der Schichtoberfläche adsorbierten Spezies noch von untergeordneter Bedeutung für die Ausbildung der Schichtstruktur sind, sollten Substrattemperaturen von etwa 300 °C primär thermische Dehnungen innerhalb der Schichten verursachen und damit zum Abbau von Druckeigenspannungen beitragen. Infolge reduzierter Druckspannungen wären dann die Basiselemente für die sich bildende Schichtstruktur weniger deformiert, und es könnten leichter graphitisch geordnete Strukturen entstehen. Bei noch höheren Substrattemperaturen treten zusätzlich Diffusionsvorgänge auf, so daß sich größere geordnete graphitische Bereiche bilden sollten. Dieser Effekt wird bei Substrattemperaturen von 550 °C und geeigneter Wahl des Substratmaterials, z.B. hexagonales SiC, tatsächlich beobachtet. Bei graphitischen Schichten, die auf Si-Wafern abgeschieden werden, ist dagegen über einen Bereich der Substrattemperatur von 300-850 °C keine wesentliche Zunahme in der Größe der geordneten kristallinen Bereich zu beobachten.

Bei Schichten, die auf unbeheizten Substraten mit hohen Bias-Spannungen ( $U > 500$  V) und hohen spezifischen Sputterleistungen (8,06 bis 11,32 W/cm<sup>2</sup>) abgeschieden werden, ist anhand der Ramanspektren mit leicht separierten D- und G-Bändern ebenfalls ein Übergang vom

amorphen zum graphitischen Zustand zu beobachten. Dieser Effekt kann wieder mit den bei hohen Bias-Spannungen erhöhten Substrattemperaturen erklärt werden.

Eine Beschichtung auf kalten Substraten (mit Substrattemperaturen von 100 bis 200 °C) führt zur Abscheidung röntgen- und elektronenamorpher Kohlenstoffschichten, deren physikalische Eigenschaften die beschriebene Abhängigkeit von der aufgetragenen Substratbiasspannung (siehe Kapitel 4) zeigen. Die deutlichen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von a-C Typ I- und a-C Typ II-Kohlenstoffschichten (beziehungsweise DLC, vgl. Kapitel 4) führen auf die Frage nach generellen Unterschieden in der Mikrostruktur und in den Bindungsverhältnissen der beiden Schichttypen; insbesondere sind bei beiden Typen unterschiedliche  $sp^3$ -Bindungsanteile zwischen C-Atomen vorstellbar. Beide Schichtarten weisen eine ähnliche chemische Zusammensetzung auf und können prinzipiell als reine Kohlenstoffschichten betrachtet werden. Der bei a-C Typ II-Schichten (bzw. DLC) infolge des Ar-Ionenbeschusses gegenüber den a-C Typ I-Schichten geringfügig erhöhte Ar-Gehalt ist für die Ausbildung der Schichtstruktur und der physikalischen Eigenschaften nur von untergeordneter Bedeutung, allenfalls tragen die im Vergleich zu C-Atomen etwas größeren Ar-Atome zu einer mechanischen Verspannung des amorphen Kohlenstoffnetzwerks bei. Die Beugungsbilder im HRTEM beider Schichttypen sind nahezu identisch und weisen eine völlig amorphe Struktur für beide Schichtarten nach. Bei Schichten, die mit dem Konzept einer gradierten Bias-Spannung abgeschieden werden, sind aber im Abbildungsmodus des Elektronenmikroskops Kontrastunterschiede für die einzelnen Lagen mit unterschiedlichen Bias-Spannungen zu erkennen. Solche Kontrastunterschiede in amorphen Materialien können nach Hornbogen, [Hor93], mit Dichteunterschieden in den Materialien erklärt werden. Eine Verdichtung der aufwachsenden, amorphen Schicht durch einen permanenten Beschuss geladener Teilchen erscheint durchaus sinnvoll. Geht man von der Vorstellung eines amorphen Kohlenstoffnetzwerkes aus, das von  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen dominiert wird, so könnte der bias-induzierte Ionenbeschuss folgende mikrostrukturelle Effekte in diesem Netzwerk verursachen: In der Randzone der aufwachsenden Schicht sind infolge eines Impulsübertrags zwischen Ionen und C-Atomen geometrische Verschiebungen einzelner C-Atome und dadurch Änderungen in den Abständen, in den Bindungslängen und Bindungswinkeln zwischen C-Atomen denkbar, was zu einer Deformation der Netzwerkstruktur führen würde. Durch den Impulsübertrag könnten getroffene Kohlenstoffatome auch elektronisch angeregt werden und vom  $sp^2$ - in den  $sp^3$ -Hybridzustand überführt werden. Mit diesem Modell könnte man auch die erhöhten inneren Druckspannungen bei a-C Typ II-Schichten deuten. Andererseits könnten in einem metastabilen, amorphen Kohlenstoffnetzwerk durch eine Dissipation der Energie der auftreffenden Ionen in thermischen Spikes auf atomarer Ebene (d.h. in der lokalen Umgebung einzelner C-Atome) Bedingungen für Druck und Temperatur erzeugt werden, die den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen der makroskopischen Konvertierung von Graphit zu Diamant entsprechen. Es ist somit denkbar, daß einzelne C-Atome durch eine Energiezufuhr zu einem Übergang vom  $sp^2$ -Hybridzustand in den  $sp^3$ -Hybridzustand angeregt werden und tetraedrische Koordinationen eingehen können. Aus thermodynamischer Sicht

erscheint die Ausbildung  $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoff-Keime in solchen Schichten somit durchaus möglich. Ob ein stabiler, wachstumsfähiger Keim mit  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen entstehen kann, ist jedoch von energetischen Bedingungen abhängig: Das Wachstum einer Phase wird bestimmt durch ihren Energieinhalt, der sich aus der freien Bildungsenthalpie und der Oberflächenenergie der Phase zusammensetzt. Die Oberflächenenergie erhält man durch Multiplikation der spezifischen Oberflächenenergie mit der gesamten Oberfläche der Phase. Es ist leicht einzusehen, daß für feinkristalline und amorphe Materialien der Anteil dieser Grenzflächenenergie einen sehr bedeutenden Beitrag zur Energiebilanz liefert. Da die spezifischen Oberflächenenergien für Diamant und Graphit in etwa gleich groß sind, könnten sich auch bei PVD-abgeschiedenen Kohlenstoffschichten stabile Diamantkeime bilden. Badziag et al., [Bad90], errechneten für diverse Randbedingungen (z.B. kugelförmige Teilchen), daß kleinste Diamantcluster im Subnanometerbereich sogar eine größere thermodynamische Stabilität als graphitische Cluster aufweisen.

Einen durch Druckspannungen induzierten Übergang von  $sp^2$ - zu  $sp^3$ -Hybridisierung der C-Atome diskutieren McKenzie et al., [Ken94], für Kohlenstoffschichten, die sie mit einem filtered-arc-Prozeß abscheiden. Bei einer Substrattemperatur von 200 K wäre nach diesem Modell für die Ausbildung von  $sp^3$ -Hybridzuständen eine Mindestdruckspannung von 3,5 GPa erforderlich. Mit steigender Substrattemperatur nimmt auch diese notwendige Mindestdruckspannung stark zu. Das McKenzie-Modell geht von thermodynamischen Betrachtungen zum Gleichgewicht von Graphit und Diamant aus und kann die hohen  $sp^3$ -Bindungsanteile für ionenstrahlgestützt abgeschiedene C-Schichten erklären. Die Anwendung dieses Modells auf die hier beschriebenen magnetron-gesputterten Schichten ergibt für a-C Typ II-Schichten (mit Druckeigenstressungen von 4 GPa bei Substrattemperaturen um 130 bis 150 °C) mögliche  $sp^3$ -Bindungsanteile von 5-15 %; a-C Typ I-Schichten mit deutlich geringeren Druckeigenstressungen wären demnach vollständig  $sp^2$ -hybridisiert. Ein empirisches Modell zur Kalkulation des  $sp^3$ -Gehaltes in amorphen C-Schichten stammt von Schultrich et al., [Sul94], (vgl. Kapitel 4.3.2.). Wendet man dieses Modell an, ergeben sich für a-C Typ II-Schichten  $sp^3$ -Anteile von etwa 18 %, während a-C Typ I-Schichten wiederum als vollständig  $sp^2$ -hybridisiert anzusehen wären. Jungnickel et al., [Jun95], simulieren durch quantenmechanische Modellrechnungen Strukturmodelle für gesputterte amorphe Kohlenstoffschichten mit einer Dichte von  $2,0 \text{ g/cm}^3$  und erhalten im optimalen Fall einen maximalen  $sp^3$ -Gehalt von 19 %, bei den meisten Betrachtungen sogar weniger als 10 %. Nach diesen Modellen sind harte magnetron-gesputterte C-Schichten überwiegend  $sp^2$ -hybridisiert. Die bisher genannten Modelle zur Charakterisierung der Mikrostruktur und zur Bestimmung des  $sp^3$ -Bindungsanteils amorpher Kohlenstoffschichten stimmen weitgehend überein, wenn man sie zur Beurteilung magnetron-gesputterter C-Schichten heranzieht. Sie stehen im Einklang mit den Aussagen weiterer Strukturmodelle für solche Schichten. Eine qualitative Aussage zum  $sp^3$ -Bindungsanteil amorpher C-Schichten kann auch durch einen Vergleich der Ramanspektren der jeweiligen Schichten gewonnen werden (vgl. Kapitel 2.4.). Nach Yoshikawa, [Yos89], ist eine Abnahme des integrierten Intensitätsverhältnisses von D- zu G-Band

gleichbedeutend mit einer Abnahme des  $sp^2$ -Bindungsanteils und einer Zunahme des  $sp^3$ -Bindungsanteils. Die Anwendung dieser Proportionalität ergibt für a-C Typ I-Schichten  $I_D/I_G$ -Werte von 1,05 bis 1,2, für DLC-(bzw. a-C Typ II)-Schichten dagegen von 0,8 bis 0,9. Damit bestätigen ramanspektroskopische Untersuchungen eine Zunahme des  $sp^3$ -Bindungsanteils in gesputterten a-C-Schichten durch einen bias-induzierten Ionenbeschuß in derselben Größenordnung wie die oben besprochenen Modelle. Eine quantitative Auswertung der Regel führt jedoch ohne Kenntnis eines realistischen Proportionalitätsfaktor zu einer Fehleinschätzung der jeweiligen Bindungsanteile. Eine Korrelation der ramanspektroskopischen Analyse mit den Aussagen der oben genannten Modelle legt bei einem  $sp^3$ -Bindungsanteil in a-C Typ II-Schichten von 5 bis 15 % einen Proportionalitätsfaktor von 0,1 bis 0,27 nahe. Zusammenfassend ist also festzustellen, daß ein permanenter Ionenbeschuß der aufwachsenden C-Schicht mit Ar-Ionen infolge einer mittleren Substratbiasspannung von 200 bis 300 V in a-C Typ II-Schichten zu einer Zunahme des Anteils  $sp^3$ -hybridisierter C-Atome führt. Dagegegn enthalten a-C Typ I-Schichten, die im Bereich niedrigerer Biasspannungen abgeschieden werden, überwiegend  $sp^2$ -hybridisierte C-Atome. Auch die a-C Typ I-Schichten weisen hohe Vickershärten um 1600 bis 1900 HV<sub>0,05</sub> bei jedoch niedrigen Druckeigenspannungen von etwa 0,7 GPa auf. Diese Erscheinung kann dann nur mit Hilfe einer starken Vernetzung der einzelnen Bauelemente der Schichtstruktur erklärt werden. Die hohe Härte der a-C Typ II-Schichten sollte dann weniger auf die Ausbildung von  $sp^3$ -Bindungszuständen als auf die Generierung hoher Druckeigenspannungen, mechanischer Deformationen und Verdichtungen der Netzwerkstruktur zurückzuführen sein. Das Auftreten höherer  $sp^3$ -Gehalte und damit tetraedrisch koordinierter Bereiche in a-C Typ II-Schichten (aufgrund des besonderen Aufbaus der a-C Typ II-Schichten gilt dies speziell auch für "DLC"-Schichten) trägt jedoch gegenüber den a-C Typ I-Schichten zu der beobachteten Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes und der thermischen Leitfähigkeit bei. Mit einem höheren  $sp^3$ - Bindungsanteil in a-C Typ II-Schichten kann auch das unterschiedliche optische Verhalten der beiden Schichttypen gedeutet werden. In Bild 5.1 sind die Ergebnisse zur Strukturbildung bei der Abscheidung von Kohlenstoffschichten mittels Magnetron-Sputtern in Form eines PVD-Phasendiagramms dargestellt. Die Substrattemperatur stellt den kritischen Faktor für die Deposition harter amorpher Kohlenstoffschichten mit weiteren diamantartigen, z.B. optischen oder elektrischen Eigenschaften beim Magnetron-Sputtern von Graphit dar. Die Abscheidung solcher Schichten gelingt nur bei niedrigen Substrattemperaturen, bereits ab 250 °C setzt bei einer Beschichtung ohne Biasspannung eine Graphitisierung der Schichten ein. Mit zunehmender Bias-Spannung sinkt die Grenztemperatur für die einsetzende Graphitisierung leicht ab. Umgekehrt ist zu erwarten, daß sich bei tieferen als den hier angewandten Substrattemperaturen Schichten mit noch stärker ausgeprägten diamantartigen Eigenschaften abscheiden lassen. Je niedriger nämlich die Substrattemperatur, desto größer ist die Abschreckgeschwindigkeit an der Substratoberfläche für die schichtbildenden Partikel. Mit einer größeren Abschreckgeschwindigkeit steigt aber auch aufgrund der oben beschriebenen Zusammenhänge die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung einer metastabilen Schichtstruktur, z.B. der Diamantstruktur, an.

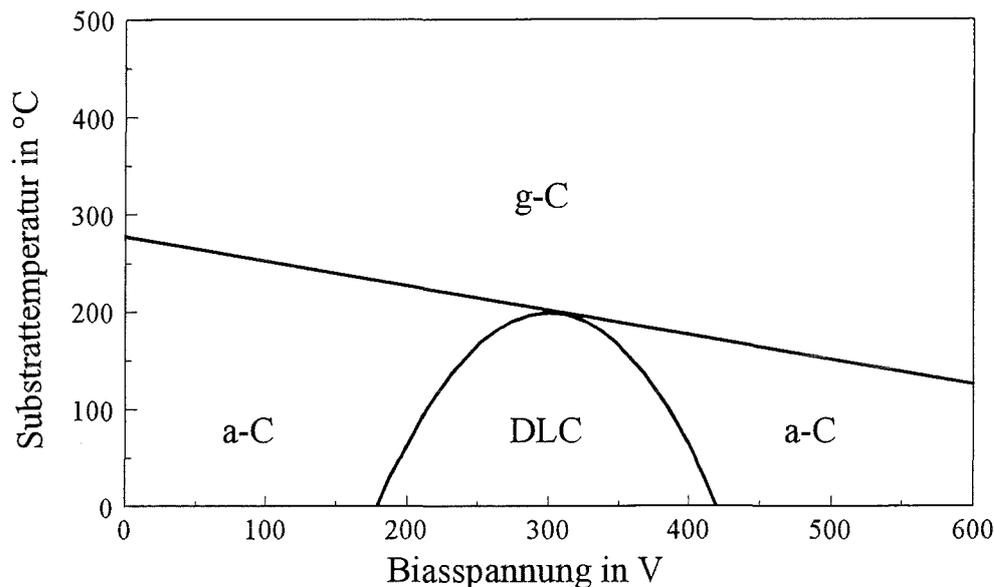


Bild 5.1: PVD-Phasendiagramm zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten durch Magnetron-Sputtern von Graphit in reinem Ar bei 0,2 bis 0,6 Pa

Vergleicht man die Vorgänge bei der Deposition von DLC-Schichten z.B. beim filtered-arc-Prozeß mit denen bei Abscheidung harter a-C Typ II-Schichten beim Magnetron-Sputtern, so fällt beim filtered-arc-Prozeß neben der niedrigen Substrattemperatur der extrem niedrige Gasdruck des reinen Kohlenstoffplasmas von  $10^{-4}$  Pa auf. Das Plasma ist hochgradig ionisiert und enthält überwiegend einfach geladene  $C^+$ -Ionen. Die beim filtered-arc-Prozeß während der Schichtbildung ablaufenden Vorgänge, die zur Ausbildung sehr hoher  $sp^3$ -Bindungsanteile bis zu 80 % führen, beruhen auf einer ständigen Subplantation solcher energetischer  $C^+$ -Ionen unter die Oberfläche der wachsenden Schicht. In der Gasphase treten aufgrund der extrem hohen mittleren freien Weglänge keine Wechselwirkungen zwischen diesen Partikeln auf. Beim Magnetron-Sputtern von Graphit in Argon oder in reaktiven Atmosphären bei Gasdrücken um 0,1 bis 1 Pa liegen die mittleren freien Weglängen der Gasphasenspezies dagegen in der gleichen Größenordnung wie der Abstand zwischen Target und Substrat, der etwa 5 cm beträgt. Es sind deshalb in der Gasphase ständig Wechselwirkungen der schichtbildenden und die entstehende Schichtstruktur beeinflussenden Partikel zu erwarten. Somit wären auch bei Sputterprozessen, die bei niedrigeren Drücken ablaufen können, verbesserte Schichtqualitäten für harte amorphe C-Schichten denkbar.

## 6. Ausblick

Die Deposition amorpher und nanokristalliner Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Eigenschaften und überwiegend  $sp^3$ -gebundenen C-Atomen gelingt mit PVD-Verfahren, die aus hochionisierten Kohlenstoffplasmen oder mit direkten Ionenstrahltechniken beschichten. Für alle Methoden existiert ein optimaler Bereich für die Prozeßparameter, insbesondere die Substrattemperatur und die Ionenenergie, bei der die Synthese amorpher Diamantschichten erfolgreich ist. Durch Magnetron-Sputtern von Graphit lassen sich ebenfalls durch optimierte Einstellungen zwischen Sputterleistung, Bias-Spannung und Substrattemperatur superharte amorphe Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen mechanischen und optischen Eigenschaften abscheiden. Die Ausprägung des diamantartigen Charakters in den Eigenschaften ist offensichtlich sehr stark abhängig von der Substrattemperatur und damit von der Thermodynamik und Kinetik der Kondensationsvorgänge an der Substratoberfläche. Die besten Schichteigenschaften erhält man bei niedriger Sputterleistung und gleichzeitigem moderaten Ionenbeschuß, d.h. bei kalten Substraten. Es ist deshalb denkbar, daß eine weitere Absenkung der Substrattemperatur, z.B. durch eine zusätzliche Substratkühlung, einen positiven Einfluß auf die Schichteigenschaften ausüben könnte. Eine weitere Möglichkeit zur Generierung höherer  $sp^3$ -Gehalte in gesputterten Kohlenstoffschichten besteht darin, bestimmte Plasmaspezies, z.B.  $CH_4^+$ - oder andere Ionen, zur Verfügung zu stellen und diese mit definierter Energie auf die Substratoberfläche zu schießen. Eine solche Ionenquelle könnte beispielsweise durch eine zusätzliche Mikrowellenentladung in einer geeigneten Reaktivgasatmosphäre geschaffen werden. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sollten sich überdies vorteilhaft bei der Abscheidung neuer metastabiler harter Verschleißschutzschichten auf Kohlenstoffbasis oder generell in Metall-B-C-N-Stoffsystemen anwenden lassen. Das Konzept eines Schichtaufbaus mit einem Gradienten in den physikalischen Eigenschaften, das in dieser Arbeit zur Optimierung der Haftung spröder kovalenter Schichten auf metallischen Substraten entwickelt wurde, birgt in Kombination mit dem Multilayer-Konzept ein großes Potential für die Entwicklung funktioneller Schichten mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

## 7. Literaturverzeichnis

- [Ais71] S.Aisenberg, R.Chabot - *Ion Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon* - J.Appl.Phys. 42 (7) (1971) 2953-2958
- [Aka90] F.Akatsuka, Y.Hirose - *Rapid Growth of Diamond Films by ARC Discharge Plasma CVD* - in: S.Saito, O.Fukunaga, M.Yoshikawa: *Science and Technology of New Diamond* - KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1990, 125-128
- [Aks91] I.I.Aksenov, V.E.Strel'nitskij - *Properties of diamond-like coatings prepared by vacuum arc deposition* - Surf.Coat.Techn. 47 (1991) 98-105
- [Ala95] M.Alaluf, J.Appelbaum, L.Klibanov, D.Brinker, D.Scheiman, N.Croitoru *Amorphous diamond-like carbon films - a hard anti-reflecting coating for silicon solar cells* - Thin Solid Films 256 (1995) 1-3
- [Ama93] G.A.J.Amaratunga, V.S.Veerasingam, C.A.Davis, W.I.Milne, D.R.McKenzie, J.Yuan, M.Weiler - *Doping of Highly Tetrahedral Amorphous Carbon* J.Non-Cryst.Sol. 164-166 (1993) 1119-1122
- [Ang68] J.C.Angus, H.A.Will, W.S.Stanko - *Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition* - J.Appl.Phys. 39 (6) (1968) 2915-2922
- [Ang86a] J.C.Angus, P.Koidl, S.Domitz - *Carbon Thin Films* - in: J.Mort, F.Jansen: *Plasma Deposited Thin Films* - CRC Press, Inc., Boca Raton, 1986, 89-127
- [Ang86b] J.C.Angus - *Empirical Categorization and Naming of "Diamondlike" Carbon Films* - Thin Solid Films 142 (1986) 145-151
- [Ang88] J.C.Angus, C.C.Hayman - *Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases* - Science 241 (1988) 913-921
- [Ang92] J.C.Angus - *Diamond and diamond-like films* Thin Solid Films 216 (1992) 126-133
- [Ang93] J.C.Angus, Z.Li, M.Sunkara, C.Lee, W.R.Lambrecht, B.Segall *Diamond Nucleation* - in: J.P.Dismukes: *Proceedings of the 3rd International Symposium on Diamond Materials* - The Electrochemical Society, Pennington, Symp. Proc. Vol.93-17, 1993, 128-137
- [Bac91] P.K.Bachmann, D.Leers, H.Lydtin - *Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition* - Diam.Rel.Mat. 1 (1991) 1-12
- [Bac92] P.K.Bachmann, U.Linz - *Diamant aus heißen Gasen* Spektrum der Wissenschaft, September 1992, 30-41
- [Bac94a] P.K.Bachmann, H.J.Hagemann, H.Lade, D.Leers, F.Picht, D.U.Wiechert, H.Wilson - *Diamond Chemical Vapor Deposition: Gas Compositions and Film Properties* - in: C.H.Carter, G.Gildenblatt, S.Nakamura, R.J.Nemanich: *Diamond, SiC and Nitride Wide Bandgap Semiconductors* - Materials Research Society, Pittsburgh, Symp. Proc. Vol. 339 (1994) 267-277

- [Bac94b] P.K.Bachmann - *Plasma CVD synthesis of diamond* - in: G.Davies: *Properties and Growth of Diamond* - INSPEC, London, 1994, 354-363
- [Bad81] A.R.Badzian - *Cubic Boron Nitride-Diamond Mixed Crystals*  
Mat.Res.Bull. 16 (1981) 1385-1393
- [Bad88] A.R.Badzian, T.Badzian - *Nucleation and Growth Phenomena in Chemically Vapor-Deposited Diamond Coatings* - Surf.Coat.Technol. 36 (1988) 283-293
- [Bad90] P.Badziag, W.S.Verwoerd, W.P.Ellis, N.R.Greiner - *Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite* - Nature 343 (1990) 244-245
- [Bak93] A.Bakon, A.Szymanski - *Practical Uses of Diamond*  
Ellis Horwood Limited, Chichester, 1993, 13-107, 204-220
- [Bar87] H.Baranska, A.Labudzinska, J.Terpinski - *Laser Raman Spectrometry*  
Ellis Horwood Limited, Chichester, 1987, 9-31, 47-78
- [Bar88] H.J.Bargel, G.Schulze - *Werkstoffkunde*  
VDI-Verlag, Düsseldorf, 5.Auflage 1988, 132-135 und 293-296
- [Bee84] D.Beeman, J.Silverman, R.Lynds, M.R.Anderson - *Modeling studies of amorphous carbon* - Phys.Rev. B 30 (2) (1984) 870-875
- [Bel89] D.N.Belton, S.J.Harris, S.J.Schmieg, A.M.Weiner, T.A.Perry  
*In situ characterization of diamond nucleation and growth*  
Appl.Phys.Lett. 54 (5) (1989) 416-417
- [Ber55] R.Berman, F.Simon - *On the Graphite - Diamond Equilibrium*  
Z.Elektrochemie 59 (1955) 333-338
- [Ber65] R.Berman - *Physical Properties of Diamond*  
Clarendon Press, Oxford, 1965, 371-393
- [Ber93] E.Bergmann - *Industrial Applications of Metal Containing Diamondlike Carbon Films* - in: M.Yoshikawa, M.Murakawa, Y.Tzeng, W.A.Yarbrough:  
*Proc. 2nd International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials* - MYU, Tokyo, 1993, 833-844
- [Bet82] H.Bethge, J.Heidenreich - *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*  
Springer Verlag, Berlin, 1982, 13-40
- [Bew93a] K.Bewilogua, H.Dimigen - *Preparation of W-C:H coatings by reactive magnetron sputtering* - Surf.Coat.Techn. 61 (1993) 144-150
- [Bew93b] K.Bewilogua, J.Buth, H.Hübsch, M.Grischke - *Preparation of c-BN containing films by reactive rf sputtering* - Diam.Rel.Mat. 2 (1993) 1206-1210
- [Bha95] S.Bhargava, H.D.Bist, S.Sahli, M.Aslam, H.B.Tripathi - *Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films*  
Appl.Phys.Lett. 67 (12) (1995) 1706-1708

- [Bhu92] B.Bhushan, A.J.Kellock, N.H.Cho, J.W.Ager III - *Characterization of chemical bonding and physical characteristics of diamond-like amorphous carbon and diamond films* - J.Mat.Res. 7 (2) (1992) 404-410
- [Bok68] J.C.Bokros - *The Deposition, Structure and Properties of Pyrolytic Carbon* in: P.L.Walker, Jr.: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol.5 Marcel Dekker, New York, 1968
- [Bor95] S.Bohr, R.Haubner, B.Lux - *Comparative studies of c-BN and diamond CVD* Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 714-719
- [Bra62] J.Brandmüller, H.Moser - *Einführung in die Ramanspektroskopie* Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962
- [Bri55] P.W.Bridgman - *Synthetic Diamonds* Scientific American 193 (Nov.1955) 42-46
- [Bun55] F.P.Bundy, H.T.Hall, H.M.Strong, R.H.Wentorf - *Man-Made Diamonds* Nature 176 (1955) 51-55
- [Bun95] F.P.Bundy - *The Pressure-Temperature Phase and Reaction Diagram for Carbon* - in: M.D.Drory, D.B.Bogy, M.S.Donley, J.E.Field: *Mechanical Behavior of Diamond and Other Forms of Carbon* - Materials Research Society, Pittsburgh, Symp. Proc. Vol. 383 (1995) 3-20
- [Bur92] R.C.Burns, G.J.Davies - *Growth of Synthetic Diamond* - in: J.E.Field: *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* Academic Press, London, 1992, 395-422
- [Cha95] C.Charrier, P.Jacquot, E.Denisse, J.Brissot, F.Bossut, J.P.Peyre, Y.Chen *Structural, Mechanical and Tribological Properties of Single and Multilayer Base diamond-like-Carbon Coatings* - in: T.S.Sudarshan, M.Jeandin, J.J.Stiglich, W.Reitz - *Surface Modification Technologies VIII* The Institute of Materials, London, 1995, 482-491
- [Che92] M.Y.Chen, X.Lin, V.P.Dravid, Y.W.Chung, M.S.Wong, W.D.Sproul *Growth and characterization of C-N thin films* Surf.Coat.Techn. 54/55 (1992) 360-364
- [Chi95] C.Chiang - *Herstellung und Charakterisierung von gesputterten Bornitrid- und Borcarbid-Schichten und deren Modifikation durch Ionenimplantation* Dissertation Universität Karlsruhe, 1995
- [Cho92] L.H.Chou - *Hydrogenated amorphous carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition* - J.Appl.Phys. 72 (5) (1992) 2027-2035
- [Cla78] G.J.Clark, C.W.White, D.D.Allred, B.R.Appleton, F.B.Koch, C.W.Magee *The Application of Nuclear Reactions for Quantitative Hydrogen Analysis in a Variety of Different Materials Problems* - Nucl.Inst.Meth. 149 (1978) 9-18
- [Cla93] G.A.Clark, R.R.Parsons - *Characterization of magnetron-sputtered diamond-like thin films for optical coatings in IR* - Thin Solid Films 236 (1993) 67-71

- [Col92a] A.T.Collins - *Diamond electronic devices - can they outperform silicon or GaAs?* - Mat.Sci.Eng. B11 (1992) 257-263
- [Col92b] C.B.Collins, F.Davanloo, T.J.Lee, J.H.You, H.Park - *The Production and Use of Amorphic Diamond* - Am.Cer.Soc.Bull. 71 (10) (1992) 1535-1542
- [Col93] C.B.Collins, F.Davanloo, T.J.Lee, J.H.You, H.Park - *Amorphic Diamond Films Produced by Laser Ablation* - in: B.Braren, J.J.Dubowski, D.P.Norton: *Laser Ablation in Materials Processing: Fundamentals and Applications* Materials Research Society, Pittsburgh, Symp. Proc. Vol. 285, 1993, 547-555
- [Cue94] A.Cuesta, P.Dhamelincourt, J.Laureyns, A.Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon *Raman Microprobe Studies On Carbon Materials* Carbon 32 (8) (1994) 1523-1532
- [Dav90] F.Davanloo, E.M.Juengermann, D.R.Jander, T.J.Lee, C.B.Collins - *Laser plasma diamond* - J.Mat.Res. 5 (11) (1990) 2398-2404
- [Dav92] F.Davanloo, T.J.Lee, D.R.Jander, H.Park, J.H.You, C.B.Collins - *Adhesion and mechanical properties of amorphous diamond films prepared by a laser plasma discharge source* - J.Appl.Phys. 71 (3) (1992) 1446-1453
- [Dav84] G.Davies - *Diamond* - Adam Hilger Ltd., Bristol, 1984, 22-41
- [Dek92] E.H.A.Dekempeneer, R.Jacobs, J.Smeets, J.Meneve, L.Eersels, B.Blanpain, J.Roos, D.J.Oostra - *Rf plasma-assisted chemical vapour deposition of diamond-like carbon: physical and mechanical properties* Thin Solid Films 217 (1992) 56-61
- [Dem91] F.Demichelis, A.Tagliaferro, D.Das Gupta - *Diamond-like properties of amorphous carbon and hydrogenated amorphous carbon thin films* Surf.Coat.Techn. 47 (1991) 218-223
- [Den91] P.A.Dennig, D.A.Stevenson - *Influence of substrate topography on the nucleation of diamond thin films* - Appl.Phys.Lett. 59 (13) (1991) 1562-1564
- [Den95] J.Deng, M.Braun - *DLC multilayer coatings for wear protection* Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 936-943
- [Der75] B.V.Derjaguin, D.B.Fedoseev - *The Synthesis of Diamond at Low Pressure* Scientific American 233 (Nov.1975) 102-109
- [Der77] B.V.Derjaguin, D.V.Fedoseev - *The Growth of Diamond and Graphite from the Gas Phase* - Nauka, Moskau, 1977  
übersetzt in:  
*Diamond Growth and Films*  
Universities' Carbon Films and Materials Group (UCFMG)  
Elsevier Sequoia S.A., London/ New York, 1989, 185-249
- [Det94] J.Dettmann - *Fullerene* - Birkhäuser Verlag, Basel, 1994, 19-99

- [Die95] R.Dietsch, T.Holz, H.Mai, S.Hoppe, R.Scholz, B.Weher, H.Wendrock  
*X-Ray Optical Properties of C/C-Multilayers Prepared by Pulsed Laser  
Deposition (PLD)* - in: T.D.Nguyen, B.M.Lairson, B.M.Clemens, S.C.Shin,  
K.Sato: *Structure and Properties of Multilayered Thin Films*  
Materials Research Society, Pittsburgh, Symp. Proc. Vol. 382, 1995, 345-350
- [Dil84] R.O.Dillon, J.A.Woollam, V.Katkanant - *Use of Raman scattering to inves-  
tigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon  
films* - Phys.Rev. B29 (6) (1984) 3482-3489
- [DIN 50133] DIN 50133 - *Härteprüfung nach Vickers*  
Beuth Verlag, Berlin, Februar 1985
- [DIN 50324] DIN 50324 - *Prüfung von Reibung und Verschleiß: Modellversuche bei  
Festkörpergleitreibung (Kugel-Scheibe-Prüfsystem)*  
Beuth Verlag, Berlin, Juli 1992
- [Dol91] G.L.Doll, J.A.Sell, C.A.Taylor II, R.Clark - *Growth and characterization of  
epitaxial cubic boron nitride films on silicon*  
Phys.Rev. B 43 (8) (1991) 6816-6819
- [Dre92] M.S.Dresselhaus, R.Kalish - *Ion Implantation in Diamond, Graphite and  
Related Materials* - Springer Verlag, Berlin, 1992, 59-77
- [Dre94] D.L.Dreifus, A.J.Tessmer, J.S.Holmes, C.T.Kao, D.M.Malta, L.S.Plano,  
B.R.Stoner - *Diamond Field-Effect Transistors* - in: C.H.Carter, G.Gildenblatt,  
S.Nakamura, R.J.Nemanich: *Diamond, SiC and Nitride Wide Bandgap Semi-  
conductors* - Materials Research Society, Pittsburgh, Symposium Proceedings  
Vol. 339 (1994) 109-120
- [Dub86] T.V.Dubovik, T.V.Andreeva - *High Temperature Boron Carbonitride Based  
Ceramics* - J.Less-Com.Met. 117 (1986) 265-269
- [Eng79] H.Engelke - *Rasterelektronenmikroskopie*  
Ber.Dt.Keram.Ges. 56(9) (1979) GW13-GW16, 56(10) (1979) GW21-GW24  
und 56(11-12) (1979) GW29-GW32
- [Enk89] K.Enke - *Amorphous Hydrogenated Carbon (a-C:H) for Optical, Electrical  
and Mechanical Applications* - Mat.Sci.Forum Vols. 52&53 (1989) 559-576
- [Eve62] W.G.Eversole - *Synthesis of Diamond*  
US-Patente 3030187 und 3030188, 1962  
(registrierte Patentanmeldungen: 23.Juli.1958)
- [Fel88] R.Fella, H.Holleck, H.Schulz - *Preparation and Properties of WC-TiC-TiN  
Gradient Coatings* - Surf.Coat.Techn. 36 (1988) 257-264
- [Fel92] R.Fella - *Herstellung, Aufbau und Anwendungsverhalten von metastabilen  
Schichten aus dem System Ti-Si-C-N*  
Dissertation Universität Karlsruhe, 1992
- [Fel95] R.Fella, M.Stüber - unveröffentlichte Ergebnisse, 1995

- [Fie79] J.E.Field - *The Properties of Diamond*  
Academic Press, London , 1979, 79-105, 641-653
- [Fie92] J.E.Field - *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*  
Academic Press, London, 1992, 667-699
- [Fis91] Fischerscope H-100, Gerätebeschreibung  
Helmut Fischer GmbH+Co, Sindelfingen, 1991
- [Fox94] B.A.Fox, B.R.Stoner, D.M.Malta, P.J.Ellis, R.C.Glass, F.R.Sivazlian  
*Epitaxial nucleation, growth and characterization of highly oriented,  
(100)-textured diamond films on silicon* - Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 382-387
- [Fre88] M.Frenklach, K.E.Spear - *Growth mechanism of vapor-deposited diamond*  
J.Mat.Res. 3 (1) (1988) 133-140
- [Fre94] M.Frenklach - *Chemical Reaction Mechanisms of Diamond Growth*  
in: C.H.Carter, G.Gildenblatt, S.Nakamura, R.J.Nemanich: *Diamond, SiC and  
Nitride Wide Bandgap Semiconductors* - Materials Research Society, Pitts-  
burgh, Symp. Proc. Vol. 339 (1994) 255-266
- [Gär95] H.Gärtner - *Ionenplattieren* - in: G.Kienel, K.Röll: *Vakuumbeschichtung 2,  
Verfahren und Anlagen* - VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995, 107-126
- [Gan94] E.Gantner, persönliche Mitteilung, 1994
- [Gil93] K.W.R.Gilkes, P.H.Gaskell, J.Yuan - *Atomic Structure of Tetrahedral  
Amorphous Carbon* - J.Non-Cryst.Sol. 164-166 (1993) 1107-1110
- [Gil95] K.W.R.Gilkes, P.H.Gaskell, J.Yuan - *The detailed atomic structure of  
tetrahedral amorphous carbon* - Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 369-372
- [Gin96] S.P.McGinnis, M.A.Kelly, S.B.Hagström, R.L.Alvis - *Observation of diamond  
nanocrystals in carbon films deposited during ion-assisted microwave plasma  
nucleation pretreatments* - J.Appl.Phys. 79 (1) (1996) 170-174
- [Gis94] W.Gissler, P.Hammer, J.Haupt - *Hardness and elasticity of diamond-like  
carbon films prepared by ion-beam assisted sputter deposition*  
Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 770-774
- [Glo71] R.Glocker - *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*  
Springer Verlag, Berlin, 1971, 403-417
- [Gra80] J.G.Grasselli, M.K.Snavely, B.J.Bulkin - *Applications of Raman Spectroscopy*  
Phys.Rep. 65 (4) (1980) 231-344
- [Gri92] A.Grill, V.V.Patel - *Diamondlike Carbon Deposited by DC PACVD*  
Diam.Films.Techn. 1 (4) (1992) 219-233
- [Gri93] A.Grill - *Review of the tribology of diamond-like carbon*  
Wear 168 (1993) 143-153

- [Gri94] A.Grill, B.S.Meyerson - *Development and Status of Diamondlike Carbon* in: K.E.Spear, J.P.Dismukes: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology* - John Wiley & Sons, New York, 1994, 91-141
- [Hae87] R.A.Haefer - *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Teil I Beschichtungen von Oberflächen* Springer-Verlag, Berlin, 1987, 56-72, 95-142
- [Hak95] M.Hakovirta, J.Salo, A.Anttila, R.Lappalainen - *Graphite particles in the diamond-like a-C films prepared with the pulsed arc-discharge method* Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 1335-1339
- [Has93] U.Hasse (Tectra GmbH, Frankfurt), persönliche Mitteilung 1993, sowie Union Carbide Advanced Ceramics, Technical Information 1993 *Boralelectric Heating Element Standard Sizes*
- [Hau90] R.Haubner - *Deposition of Thermal CVD Low-Pressure Diamond on Cubic-BN* - Int.J.Refr.Met.Hard.Mat. 9 (1990) 70-76
- [Hau92] R.Haubner, S.Okoli, B.Lux - *The Importance of the Substrate Surface Temperature and Other Parameters in Hot-Filament Diamond Synthesis* Int.J.Refr.Met.Hard.Mat. 11 (1992) 259-269
- [Hau93] R.Haubner, B.Lux - *Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art* - Diam.Rel.Mat. 2 (1993) 1277-1294
- [Hen70] P.J.Hendra, C.J.Vear - *Laser Raman Spectroscopy* The Analyst 95 (1129) (1970) 321-342
- [Hil92] G.Hilz - *Zum Einfluß innerer Grenzflächen auf Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger Hartstoffschichten* - Dissertation Universität Karlsruhe, 1992
- [Hir90] Y.Hirose - *Synthesis of Diamond Using a Combustion Flame in The Atmosphere* - in: S.Saito, O.Fukunaga, M.Yoshikawa: *Science and Technology of New Diamond* - KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1990, 51-54
- [Hir91] J.P.Hirvonen, J.Koskinen, R.Lappalainen, A.Anttila, M.Trkula - *Direct, Mass-Analyzed Ion Beam and Arc-Discharge Deposition of Diamond-like Films* J.El.Mat. 20 (2) (1991) 127-132
- [Hof93] H.Hofsäss, H.Binder, T.Klumpp, E.Recknagel - *Doping and growth of diamond-like carbon films by ion beam deposition* Diam.Rel.Mat. 3 (1993) 137-142
- [Hol86] H.Holleck - *Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten* - Z.Werkstofftechnik 17 (1986) 334-341
- [Hol88] H.Holleck - *Metastable Coatings - Prediction of Composition and Structure* Surf.Coat.Techn. 36 (1988) 151-159
- [Hol90] H.Holleck - *Basic Principles of Specific Applications of Ceramic Materials as Protective Layers* - Surf.Coat.Techn. 43/44 (1990) 245-258

- [Hor93] E.Hornbogen, B.Skrotzki - *Werkstoffmikroskopie: Direkte Durchstrahlung mit Elektronen zur Analyse der Mikrostruktur*  
Springer Verlag, Berlin, 1993, 40-89
- [Huk94] H.Huck, A.Jech, E.B.Halac, J.Nicolai, M.A.R.de Benyacar, R.Righini  
*Mass-separated ion beam deposition of diamond-like thin films*  
Nucl.Inst.Meth.Phys.Res. B 84 (1994) 62-66
- [Hwa94] N.M.Hwang - *Thermodynamic analysis of the chemical vapor deposition of diamond in the C-H, C-O and C-H-O systems*  
J.Cryst.Growth 135 (1994) 165-171
- [Ich94] T.Ichiki, T.Yoshida - *Growth of Cubic Boron Nitride Films by Low-Pressure Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*  
Jap.J.Appl.Phys. 33 Part 1 (7B) (1994) 4385-4388
- [Iwa96] H.Iwanek, persönliche Mitteilung, 1996
- [Jäg94] S.Jäger, K.Bewilogua, C.P.Klages - *Infrared spectroscopic investigations on h-BN and mixed h/c-Bn thin films* - Thin Solid Films 245 (1994) 50-54
- [Jaw95] T.Jawhari, A.Roid, J.Casado - *Raman Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon Black Materials*  
Carbon 33 (11) (1995) 1561-1565
- [Jel94] M.Jelinek, V.Olsan, L.Soukup, D.Charalabidis, E.Hontzopoulos, E.Georgiou  
*Some properties of carbon films deposited by laser ablation*  
Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 1128-1131
- [Jia92a] X.Jiang, R.Six, C.P.Klages, R.Zachai, M.Hartweg, H.J.Füßer - *The effect of substrate bias voltage on the nucleation of diamond crystals in a microwave plasma assisted chemical vapor deposition process*  
Diam.Rel.Mat. 2 (1992) 407-412
- [Jia92b] X.Jiang, C.P.Klages - *Synthesis of diamond/ $\beta$ -SiC composite films by microwave plasma assisted chemical vapor deposition*  
Appl.Phys.Lett. 61 (14) (1992) 1629-1631
- [Jia93] X.Jiang, C.P.Klages, R.Zachai, M.Hartweg, H.J.Füsser - *Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates*  
Appl.Phys.Lett. 62 (26) (1993) 3438-3440
- [Jit89] W.Jitschin - *Auger-Elektronenspektroskopie (AES)*  
Physik in unserer Zeit 20 (1989) 35-39
- [Jun95] G.Jungnickel, Th.Köhler, M.Haase, S.Deutschmann, U.Stephan, P.Blaudeck, Th.Frauenheim - *Model studies of the structure and chemical bonding in amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering*  
J.Non-Cryst.Sol. 183 (1995) 161-174
- [Kam83] M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto, N.Setaka - *Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma* - J.Cryst.Growth 62 (1983) 642-644

- [Kaw95] H.Kawarada, T.Suesada, H.Nagasawa - *Heteroepitaxial growth of smooth and continuous diamond thin films on silicon substrates via high quality silicon carbide buffer layers* - Appl.Phys.Lett. 66 (5) (1995) 583-585
- [Kav94] L.Kavan, J.Kastner - *Carbyne forms of carbon: continuation of the story* Carbon 32 (8) (1994) 1533-1536
- [Ken90] D.R.McKenzie, W.G.Sainty, D.Green - *The Microstructure of Boron Nitride Thin Films* - Mat.Sci.Forum Vols. 54&55 (1990) 193-206
- [Ken91a] D.R.McKenzie, D.Muller, B.A.Pailthorpe, Z.H.Wang, E.Kravtchinskaja, D.Segal, P.B.Lukins, P.D.Swift, P.J.Martin, G.Amaratunga, P.H.Gaskell, A.Saeed - *Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition* - Diam.Rel.Mat. 1 (1991) 51-59
- [Ken91b] D.R.McKenzie, D.Muller, B.A.Pailthorpe - *Compressive-Stress-Induced Formation of Thin-Film Tetrahedral Amorphous Carbon* Phys.Rev. Letters 67 (6) (1991) 773-776
- [Ken94] D.R.McKenzie, Y.Yin, N.A.Marks, C.A.Davis, B.A.Pailthorpe, G.A.J.Amaratunga, V.S.Veerasingam - *Hydrogen-free amorphous carbon preparation and properties* - Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 353-360
- [Kid92] J.N.Kidder, Jr., W.J.Varhue - *Diamondlike carbon films sputter deposited with an electron cyclotron resonance reactor* J.Vac.Sci.Techn. A 10 (4) (1992) 1414-1422
- [Kie95] G.Kienel, P.Sommerkamp - *Aufdampfen im Hochvakuum* - in: G.Kienel, K.Röll: *Vakuumbeschichtung 2, Verfahren und Anlagen* VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995, 20-70
- [Kim95] F.Kimm - persönliche Mitteilung, 1995
- [Kin88] K.Kinoshita - *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties* John Wiley & Sons, New York, 1988, 93-131
- [Kla93] C.P.Klages - *Chemical Vapor Deposition of Diamond* Appl.Phys. A 56 (1993) 513-526
- [Kle94] R.Kleber, M.Weiler, A.Krüger, S.Sattel, G.Kunz, K.Jung, H.Ehrhardt - *Influence of Ion Energy and Flux Composition on the Properties of Plasma Deposited a-C and a-C:H Films* - Preprint 1994, persönliche Mitteilung, 1994
- [Kni89] D.S.Knight, W.B.White - *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy* - J.Mat.Res. 4 (1989) 385-393
- [Kno93] O.Knotek, F.Löffler, G.Krämer - *Process and advantage of multicomponent and multilayer PVD coatings* - Surf.Coat.Techn. 59 (1993) 14-20
- [Kno94] O.Knotek, F.Löffler, C.Barimani, J.Brand - *Parameter Optimization for the Arc-ADLC Deposition Process* - in: C.L.Renschler, D.M.Cox, J.J.Pouch, Y.Achiba: *Novel Forms of Carbon II* - Materials Research Society, Pittsburgh, Symp. Proc. Vol. 349, 1994, 477-481

- [Koh93] R.Kohl, C.Wild, N.Herres, P.Koidl, B.R.Stoner, J.T.Glass - *Oriented nucleation and growth of diamond films on  $\beta$ -SiC and Si*  
Appl.Phys.Lett. 63 (13) (1993) 1792-1794
- [Koi93] P.Koidl, C.Wild, R.Locher, R.Kohl - *Smooth Diamond Films for Optical Applications* - in: M.Yoshikawa, M.Murakawa, Y.Tzeng, W.A.Yarbrough: *Proc.2nd International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials* - MYU, Tokyo, 1993, 87-94
- [Kon95] P.E.Kondrashov, I.S.Smirnov, V.V.Sleptsov, A.M.Baranov, V.M.Elinson  
*Multilayer diamond-like structures for X-ray optics*  
Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 109-112
- [Kos91] J.Koskinen, A.Anttila, J.P.Hirvonen - *Diamond-like carbon coatings by arc-discharge methods* - Surf.Coat.Techn. 47 (1991) 180-187
- [Kos94] J.Koskinen, J.P.Hirvonen, S.P.Hannula, K.Pischow, H.Kattelus, I.Suni  
*Nanolayered gradient structures as an intermediate layer for diamond coatings* - Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 1107-1111
- [Kos95] J.Koskinen, H.Ronkainen, J.P.Hirvonen, R.Lappalainen, K.A. Pischow  
*Characterization of the mechanical properties of carbon metal multilayered films* - Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 843-847
- [Kra95] C.Kraiczek (Hewlett Packard, Karlsruhe-Waldbronn), persönliche Mitteilungen, 1995
- [Krä92] W.Krätschmer - *Fullerene und Fullerite: neue Formen des Kohlenstoffs*  
Phys.Bl. 48 (7/8) (1992) 553-556
- [Kün91] F.M.Künkele - *Zur strukturellen Charakterisierung von Kohlenstoffen, insbesondere Carbonfasern, mittels Laser-Raman-Spektroskopie*  
Dissertation Universität Karlsruhe, 1991, 1-23
- [Kuh95] M.Kuhr, S.Reinke, W.Kulisch - *Nucleation of cubic boron nitride (c-BN) with ion-induced plasma-enhanced CVD* - Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 375-380
- [Kul95] V.Y.Kulikovskiy, L.R.Shaginyan, V.M.Vereshchaka, N.G.Hatynenko  
*Preparation of thin hard boron nitride films by rf magnetron sputtering*  
Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 113-119
- [Kur88] K.Kurihara, K.Sasaki, M.Kawarada, N.Koshino - *High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition*  
Appl.Phys.Lett. 52 (6) (1988) 437-438
- [Lah91] M.Lahres - *Mehrphasige TiC/TiB<sub>2</sub>-Hartstoffschichten*  
Dissertation Universität Karlsruhe, 1991
- [Lam93] W.Lambrecht, C.H.Lee, S.Segall, J.C.Angus, Z.Li, M.Sunkara  
*Diamond nucleation by hydrogenation of the edges of graphitic precursors*  
Nature 364 (1993) 607-610
- [Lan78a] W.A.Lanford - *<sup>15</sup>N Hydrogen Profiling: Scientific Applications*  
Nucl.Inst.Meth. 149 (1978) 1-8

- [Lan78b] 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
- [Lee93] H.J.Lee, R.Zubeck,D.Hollars, J.K.Lee, M.Smallen, A.Chao - *Material properties and tribological performance of hydrogenated sputter overcoat on rigid disk* - J.Vac.Sci.Techn. A 11 (6) (1993) 3007-3013
- [Lev95] R.A.Levy, E.Mastromatteo, J.M.Grow, V.Paturi, W.P.Kuo, H.J.Boeglin, R.Shalvoy - *Low pressure chemical vapor deposition of B-C-N-H films from triethylamine borane complex* - J.Mat.Res. 10 (2) (1995) 320-327
- [Li90] F.Li, J.S.Lannin - *Radial Distribution Function of Amorphous Carbon*  
Phys.Rev. Letters 65 (15) (1990) 1905-1908
- [Lie94] C.M.Lieber, Z.J.Zhang - *Synthesis of Covalent Carbon-Nitride Solids: Alternatives to Diamond?* - Adv.Mat. 6 (6) (1994) 497-499
- [Lif89] Y.Lifshitz, S.R.Kasi, J.W.Rabalais - *Subplantation Model For Film Growth From Hyperthermal Species: Application to Diamond*  
Phys.Rev. Lett. 62 (11) (1989) 620
- [Lif94] Y.Lifshitz, G.D.Lempert, S.Rotter, I.Avigal, C.Uzan-Saguy, R.Kalish, J.Kulik D.Marton, J.W.Rabalais - *The effect of ion energy on the diamond-like/graphitic ( $sp^3/sp^2$ ) nature of carbon films deposited by ion beams*  
Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 542-546
- [Lif95] Y.Lifshitz, G.D.Lempert, E.Grossman, I.Avigal, C.Uzan-Saguy, R.Kalish, J.Kulik, D.Marton, J.W.Rabalais - *Growth mechanisms of DLC films from  $C^+$  ions: experimental studies* - Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 318-323
- [Liu89] A.Y.Liu, M.L.Cohen - *Prediction of New Low Compressibility Solids*  
Science 245 (1989) 841-842
- [Liu95] H.Liu, D.S.Dandy - *Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments* - Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 1173-1188
- [Lüt95] H.Lüthje, K.Bewilogua, S.Daoud, M.Johansson, L.Hultman - *Preparation of cubic boron nitride films by use of electrically conductive boron carbide targets* - Thin Solid Films 257 (1995) 40-45
- [Lux91] B.Lux, R.Haubner - *Nucleation and Growth of Low-Pressure Diamond*  
in: R.E.Clausing, L.L.Horton, J.C.Angus, P.Koidl: *Diamond and Diamond-like Films and Coatings* - Plenum Press, New York, 1991, 579-609
- [Mar94] B.Marcus, L.Fayette, M.Mermoux, L.Abello, G.Lucazeau - *Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering*  
J.Appl.Phys. 76 (6) (1994) 3463-3470
- [Mat82] S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo, N.Setaka - *Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane* - Jap.J.Appl.Phys. 21 (4) (1982) L183-L185
- [Mat85] S.Matsumoto - *Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge*  
J.Mat.Sci.Lett. 4 (1985) 600-602

- [Mat87] S.Matsumoto, M.Hino, T.Kobayashi - *Synthesis of diamond films in a rf induction thermal plasma* - Appl.Phys.Lett. 51 (10) (1987) 737-739
- [Mat94] A.Matthews, S.S.Eskildsen - *Engineering applications for diamond-like carbon* - Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 902-911
- [Med94] D.L.Medlin, T.A.Friedmann, P.B.Mirkarimi, P.Rez, M.J.Mills, K.F.McCarty - *Microstructure of cubic boron nitride thin films grown by ion-assisted pulsed laser deposition* - J.Appl.Phys. 76 (1) (1994) 295-303
- [Men93] W.Menz, P.Bley - *Mikrosystemtechnik für Ingenieure* VCH Verlag, Weinheim, 1993, 91-136
- [Mes84] R.Messier, A.P.Giri, R.Roy - *Revised structure zone model for thin film physical structure* - J.Vac.Sci.Techn. A2 (2) (1984) 500-503
- [Mes87] R.Messier, A.R.Badzian, T.Badzian, K.E.Spear, P.Bachmann, R.Roy - *From Diamond-Like Carbon to Diamond Coatings* Thin Solid Films 153 (1987) 1-9
- [Mic95] H.-J.Michel - *Vergleichende Untersuchungen der Grenzflächen und der Gas-Sensor-Eigenschaften von SnO<sub>2</sub>-Sputterschichten mittels ARXPS und Leitfähigkeitsmessungen* - Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995
- [Mit94] E.Mitura, S.Mitura, P.Niedzielski, Z.Has, R.Wolowiec, A.Jakubowski, J.Szmidt, A.Sokolowska, P.Louda, J.Marciniak, B.Koczy - *Diamond-like carbon coatings for biomedical applications* Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 896-898
- [Miy84] T.Miyazawa, S.Misawa, S.Yoshida, S.Gonda - *Preparation and structure of carbon film deposited by a mass-selected C<sup>+</sup> ion beam* J.Appl.Phys. 55 (1) (1984) 188-193
- [Mon92] D.Monaghan, R.D.Arnell - *Novel PVD films by unbalanced magnetron sputtering* - Vacuum 43 (1/2) (1992) 77-81
- [Mon93] D.P.Monaghan, D.G.Teer, P.A.Logan, I.Efeoglu, R.D.Arnell - *Deposition of wear resistant coatings based on diamond like carbon by unbalanced magnetron sputtering* - Surf.Coat.Techn. 60 (1993) 525-530
- [Mor94] C.O.Morosanu, T.Stoica, C.De Martino, F.Demichelis, A.Tagliaferro - *High gap sputtered DLC layers* - Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 814-816
- [Mou94] T.D.Moustakas - *Growth of Diamond by CVD Methods and Effects of Process Parameters* - in: K.E.Spear, J.P.Dismukes: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology* - John Wiley & Sons, New York, 1994, 145-192
- [Mov69] 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 (4) (1969) 653-660
- [Mus91] J.Musil, S.Kadlec, W.D.Münz - *Unbalanced magnetrons and new sputtering systems with enhanced plasma ionization* J.Vac.Sci.Techn. A9 (3) (1991) 1171-1177

- [Nak91] O.Nakamura, A.Hirayama - *Superhard Diamondlike Carbon Films for Cutting Tool Applications* - Diam.Films.Techn. 1 (2) (1991) 109-113
- [Nak92] H.Nakaue, T.Mitani, H.Kurokawa, T.Yonezawa - *Applications of diamond-like carbon films to electronic components*  
Thin Solid Films 212 (1992) 240-244
- [Nas93] K.Nassau - *Synthesis of Bulk Diamond: History and Present Status*  
in: R.F.Davis: *Diamond Films and Coatings*  
Noyes Publications, Park Ridge, 1993, 31-67
- [Nem79] R.J.Nemanich, S.A.Solin - *First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite* - Phys.Rev. B20 (2) (1979) 392-401
- [Nem91] R.J.Nemanich, L.Bergman, Y.M.LeGrice, R.E.Shroder - *Raman Characterization Of Diamond Film Growth* - in: R.Messier, J.T.Glass, J.E.Butler, R.Roy: *New Diamond Science and Technology* - Materials Research Society Conference Proceedings, Pittsburgh, 1991, 741-752
- [Nik93] L.Nikiel, P.W.Jagodzynski - *Raman Spectroscopic Characterization of Graphites: A Re-Evaluation of Spectra/Structure Correlation*  
Carbon 31 (8) (1993) 1313-1317
- [Niu93] C.Niu, Y.Z.Lu, C.M.Lieber - *Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride* - Science 261 (1993) 334-337
- [NN90] National Materials Advisory Board - *Status and Applications of Diamond and Diamond-like Materials: an Emerging Technology*  
National Academy Press, Washington, DC, Report Nr. NMAB-445, 1990
- [Oec95] H.Oechsner, J.Waldorf, G.K.Wolf - *Teilchenstrahlgestützte Verfahren*  
in: G.Kienel, K.Röll: *Vakuumbeschichtung 2, Verfahren und Anlagen*  
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995, 193-239
- [Ols94] D.S.Olsen, M.A.Kelly, S.Kapoor, S.B.Hagstrom - *A mechanism of CVD diamond film growth deduced from the sequential deposition from sputtered carbon and atomic hydrogen* - J.Mat.Res. 9 (6) (1994) 1546
- [Ono94] A.A.Onoprienko, L.R.Shaginyan - *Role of microstructure in forming thin carbon film properties* - Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 1132-1136
- [Pap92] D.L.Pappas, K.L.Saenger, J.J.Cuomo, R.W.Dreyfus - *Characterization of laser vaporization plasmas generated for the deposition of diamond-like carbon* - J.Appl.Phys. 72 (9) (1992) 3966-3970
- [Par95] P.G.Partridge, G.Lu, P.May, J.W.Steeds - *Potential high-strength high thermal conductivity metal-matrix composites based on diamond fibres*  
Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 848-851
- [Pee94] D.T.Peeler, P.T.Murray - *Dynamics of amorphous carbon film growth by pulsed laser deposition: kinetic energy of the incident particles*  
Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 1124-1127

- [Peh93] P.E.Pehrsson, G.G.Celii, J.E.Butler - *Chemical Mechanisms of Diamond CVD*  
in: R.F.Davis: *Diamond Films and Coatings*  
Noyes Publications, Park Ridge, 1993, 68-146
- [Pie92] H.O.Pierson - *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*  
Noyes Publications, Park Ridge, 1992, 17-50, 81-125, 165-181
- [Pie93] H.O.Pierson - *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*  
Noyes Publications, Park Ridge, 1993, 1-165, 226-277
- [Pin93] I.Pinter, A.Tebano, A.Paoletti, P.Paroli - *The chemical basis of the C-H-O  
phase diagram in diamond plasma depositions*  
Diam.Rel.Mat. 3 (1993) 126-128
- [Pla93] L.Plano, M.Pinneo - *Non-Electronic Applications of Diamond Films*  
in: R.F.Davis: *Diamond Films and Coatings*  
Noyes Publications, Park Ridge, 1993, 339-380
- [Pol95] M.C.Polo, J.Cifre, G.Sanchez, R.Aguiar, M.Varela, J.Esteve - *Growth of  
diamond by laser ablation of graphite* - Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 780-783
- [Pri93] N.A.Prijaya, J.C.Angus, P.K.Bachmann - *Thermochemical computation of the  
diamond deposition domain* - Diam.Rel.Mat. 3 (1993) 129-136
- [Puc94] M.K.Puchert, P.Y.Timbrell, R.N.Lamb, D.R.McKenzie - *Thickness-dependent  
stress in sputtered carbon films* - J.Vac.Sci.Techn. A 12 (3) (1994) 727-732
- [Pup91] W.Pupp, H.K.Hartmann - *Vakuumtechnik*  
Carl Hanser Verlag, München, 1991, 3-29
- [Rab88] J.W.Rabalais, S.Kasi - *Growth of Thin Chemically Bonded Diamondlike Films  
by Ion Beam Deposition* - Science 239 (1988) 623-625
- [Ram94] A.K.Ramdas - *Vibrational band structure of diamond* - in: G.Davies:  
*Properties and Growth of Diamond* - INSPEC, London, 1994, 13-22
- [Rav92] A.Raveh, J.E.Klemberg-Sapieha, L.Martinu, M.R.Wertheimer - *Deposition  
and properties of diamondlike carbon films produced in microwave and  
radio-frequency plasma* - J.Vac.Sci.Techn. A 10 (4) (1992) 1723-1727
- [Rei87] K.Reichelt - *Keimbildung und Wachstum von Schichten*  
Vakuumtechnik 36 (1) (1987) 2-22
- [Rei94] S.Reinke, M.Kuhr, W.Kulisch - *Mechanisms in ion induced c-BN growth*  
Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 341-345
- [Ric91] F.Richter, K.Bewilogua, H.Kupfer, I.Muhling, B.Rau, B.Rother, D.Schu-  
macher - *Preparation and Properties of Amorphous Carbon and Hydrocarbon  
Films* - in: Y.Tzeng, M.Yoshikawa, M.Murakawa, A.Feldman: *Applications of  
Diamond Films and Related Materials*  
Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991, 819-826
- [Ric92] D.G.Rickerby, P.N.Gibson, W.Gissler, J.Haupt - *Structural investigation of  
reactively sputtered boron nitride films* - Thin Solid Films 209 (1992) 155-160

- [Rid94] R.Riedel - *Novel Ultrahard Materials* - Adv.Mat. 6 (7/8) (1994) 549-560
- [Rie94] K.T.Rie, A.Gebauer, J.Wöhle, G.Erker, R.Mohr, C.Sarter - *Abscheidung von Hartstoffschichten des Typs (B,C,N) bei niedrigen Beschichtungstemperaturen im PACVD-Prozeß* - Z.Matwiss.Werk. 25 (1994) 431-434
- [Rob86] J.Robertson - *Amorphous carbon* - Adv.Phys. 35 (4) (1986) 317-374
- [Rob93a] J.Robertson - *Deposition Mechanism of  $\alpha$ -C and  $\alpha$ -C:H*  
J.Non-Cryst.Sol. 164-166 (1993) 1115-1118
- [Rob93b] J.Robertson - *Deposition mechanisms for promoting  $sp^3$  bonding in diamond-like carbon* - Diam.Rel.Mat. 2 (1993) 984-989
- [Rob94] J.Robertson - *The deposition mechanism of diamond-like  $\alpha$ -C and  $\alpha$ -C:H*  
Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 361-368
- [Rob95a] J.Robertson - *Mechanism of bias-enhanced nucleation and heteroepitaxy of diamond on Si* - Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 549-552
- [Rob95b] J.Robertson - *Structural models of  $\alpha$ -C and  $\alpha$ -C:H*  
Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 297-301
- [Roh94] M.Rohde - *Photoacoustic characterization of thermal transport properties in thin films and microstructures* - Thin Solid Films 238 (1994) 199-206
- [Roh95] M.Rohde - persönliche Mitteilungen, 1995
- [Ron92] H.Ronkainen, J.Likonen, J.Koskinen - *Tribological properties of hard carbon films produced by the pulsed vacuum arc discharge method*  
Surf.Coat.Techn. 54/55 (1992) 570-575
- [Ros92] F.Rossi - *Diamond and Diamond-like Carbon Films* - in: W.Gissler, H.Jehn: *Advanced Techniques for Surface Engineering*  
ECSC, EEC, EAEC, Brüssel und Luxemburg, 1992, 371-397
- [Ros94] F.Rossi, B.Andrè, A.van Veen, P.E.Mijnarends, H.Schut, F.Labohm, H.Dunlop, M.P.Delplancke, K.Hubbard - *Physical properties of  $\alpha$ -C:N films produced by ion beam assisted deposition* - J.Mat.Res. 9 (9) (1994) 2440-2449
- [Ros95] S.M.Rossnagel - *Directional and preferential sputtering-based physical vapor deposition* - Thin Solid Films 263 (1995) 1-12
- [Rot92] B.Rother, J.Vetter - *Plasma-Beschichtungsverfahren und Hartstoffschichten*  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992, 61-135, 171-188
- [Rot93] Roth & Rau Oberflächentechnik GmbH  
Produktinformation: *Diamond-like Carbon Coatings*, 1993
- [Rub90] M.Rubin, C.B.Hopper, N.H.Cho, N.Bhushan - *Optical and mechanical properties of dc sputtered carbon films* - J.Mat.Res. 5 (11) (1990) 2538-2542

- [Sai91] H.Saitoh, W.A.Yarbrough - *Preparation and characterization of nano-crystalline cubic boron nitride by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition* - Appl.Phys.Lett. 58 (20) (1991) 2228-2230
- [Sau95] R.Sauer - *Diamant als Elektronikmaterial* - Phys.Bl. 51 (5) (1995) 399-404
- [Sav85] N.Savvides - *Four-fold to three-fold transition in diamond-like amorphous carbon films: A study of optical and electrical properties* J.Appl.Phys. 58 (1) (1985) 518-521
- [Sav86] N.Savvides - *Optical constants and associated functions of metastable diamondlike amorphous carbon films in the energy range 0.5-7.3 eV* J.Appl.Phys. 59 (12) (1986) 4133-4145
- [Sav89] N.Savvides - *Diamondlike Thin Films and Their Properties* Mat.Sci.Forum, Vols. 52&53 (1989) 407-426
- [Sav93] N.Savvides, T.J.Bell - *Hardness and elastic modulus of diamond and diamond-like carbon films* - Thin Solid Films 228 (1993) 289-292
- [Saw85] A.Sawabe, T.Inuzuka - *Growth of diamond thin films by electron assisted chemical vapor deposition* - Appl.Phys.Lett. 46 (2) (1985) 146-147
- [Sei92] H.J.Scheibe, P.Siemroth - *Lasergestützte Bogenbeschichtung (LASER-ARC)* Metall-Verlag Berlin, Jahrbuch Oberflächentechnik Bd.48, 1992, 339-359
- [Sei94a] H.J.Scheibe, D.Drescher - *Preparation of diamond-like films by laser-controlled arc deposition (LASER-ARC)* - in: G.Hecht, F.Richter, J.Hahn: *Thin Films* - DGM Verlag, Oberursel, 1994, 139-142
- [Sei94b] H.J.Scheibe, B.Schultrich - *DLC film deposition by Laser-Arc and study of properties* - Thin Solid Films 246 (1994) 92-102
- [Sei94c] H.J.Scheibe, B.Schultrich, D.Drescher - *Laser-Induced Vacuum Arc (Laser-Arc) and its Application for Deposition of Hard Amorphous Carbon Films* präsentiert bei: Fourth International Conference on Plasma Surface Engineering Garmisch-Partenkirchen, September 19-23, 1994
- [Ser93] C.Scheer, J.M.Olaf - *Experimentelle Eindruckuntersuchungen zur Analyse der mechanischen Eigenschaften von Schichtsystemen* Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg, Bericht W 6/93, 1-17
- [Sha83] S.Shanfield, R.Wolfson - *Ion beam synthesis of cubic boron nitride* J.Vac.Sci.Techn. A 1 (2) (1983) 323-325
- [Sie92] S.H.Sie - *Rutherford Backscattering Spectrometry and Nuclear Reaction Analysis* - in: D.J.O'Connor, B.A.Sexton, R.St.C.Smart: *Surface Analysis Methods in Materials Science* - Springer Verlag, Heidelberg, 1992, 203-219
- [Sir95] V.Schier - *Herstellung, Aufbau und Verschleißverhalten von magnetron-gesputterten Viellagenschichten aus metallischen und kovalenten Hartstoffen* Dissertation Universität Karlsruhe, 1995

- [Sjö93] H.Sjöström, L.Hultman, J.E.Sundgren, L.R.Wallenberg - *Microstructure of amorphous C:H and metal-containing C:H films deposited on steel substrates* Thin Solid Films 232 (1993) 169-179
- [Sjö95] H.Sjöström, S.Stafström, M.Boman, J.E.Sundgren - *Superhard and Elastic Carbon Nitride Thin Films Having Fullerenelike Microstructure* Phys.Rev.Lett. 75 (7) (1995) 1336-1339
- [Sne79] F.M.Schnepel - *Physikalische Methoden in der Chemie: Infrarotspektroskopie* Chemie in unserer Zeit 13 (1979) 33-42
- [Sne80] F.M.Schnepel - *Physikalische Methoden in der Chemie: Raman-Spektroskopie* Chemie in unserer Zeit 14 (1980) 158-167
- [Sol70] S.A.Solin, A.K.Ramdas - *Raman Spectrum of Diamond* Phys.Rev. B1 (4) (1970) 1687-1698
- [Sol95] V.L.Solozhenko - *New concept of BN phase diagram: an applied aspect* Diam.Rel.Mat. 4 (1994) 1-4
- [Spe89] K.E.Spear - *Diamond - Ceramic Coating of the Future* J.Am.Cer.Soc. 72 (2) (1989) 171-191
- [Spe90] K.E.Spear, A.W.Phelps, W.B.White - *Diamond polytypes and their vibrational spectra* - J.Mat.Res. 5 (11) (1990) 2277-2285
- [Spi80] B.V.Spitsyn, B.V.Derjaguin - *A Technique of Diamond Growth on a Diamond Face* - UDSSR-Patent 339134, 1980 (registr.Patentanmeldung: 10.Juli.1956)
- [Spi81] B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov, B.V.Derjaguin - *Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces* - J.Cryst.Growth 52 (1981) 219-226
- [Sul87] H.Schulz - *Herstellung und Verhalten von gesputterten Verschleißschichten mit hoher Zahl an Phasengrenzen* Dissertation Universität Karlsruhe, 1987
- [Sul94] B.Schultrich, H.J.Scheibe, G.Grandremy, D.Drescher, D.Schneider - *Elastic Modulus as a Measure of diamond-Likeness and Hardness of Amorphous Carbon Films* - präsentiert bei Diamond Films'94, Il Ciocco, Sept. 25-30, 1994
- [Swa91] A.J.Schwab - *Elektromagnetische Verträglichkeit* Springer Verlag, Berlin, 1991, Kap.7
- [Sus93] R.S.Sussmann - *DIAFILM: A New Diamond Material for Optics & Electronics* Ind.Diam.Rev. 53 (555) (1993) 63-72
- [Tam93] K.Tamaki, Y.Watanabe, Y.Nakamura, S.Hirayama - *Nucleation of diamond particles by hot filament chemical vapour deposition* Thin Solid Films 236 (1993) 115-119
- [Tam95] K.Tamaki, Y.Nakamura, Y.Watanabe, S.Hirayama - *Effect of hydrogenated amorphous carbon films on nucleation of diamond particles by hot-filament chemical vapor deposition* - J.Mat.Res. 10 (2) (1995) 431-435

- [Tau94] K.Taube - *Mechanische Charakterisierung an dünnen PVD- und CVD-Schichten - Teil 1* - J.Oberflächentechnik 34 (11) (1994) 82-87
- [Thi89] M.van Thiel, F.H.Ree - *Theoretical Description of the Graphite, Diamond, and Liquid Phases of Carbon* - Int.J.Thermophysics 10 (1) (1989) 227-236
- [Tho74] J.A.Thornton - *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*  
J.Vac.Sci.Techn. 11 (4) (1974) 666-670
- [Toc91] E.I.Tochitsky, A.V.Stanishevskii, I.A.Kapustin, V.V.Akulich, O.V.Selifanov  
*Structure and properties of carbon films prepared by pulsed vacuum arc deposition* - Surf.Coat.Techn. 47 (1991) 292-298
- [Tog94] M.Toguchi, A.Higa, T.Shima, M.Miyazato - *Configuration of Hydrogen in Sp<sup>3</sup>-Rich Amorphous Hydrogenated Carbon Films Prepared by RF Magnetron Sputtering of Graphite* - Jap.J.Appl.Phys. 33, Part 2 (5B) (1994) L747-L750
- [Tom92] P.N.Tomlinson - *Applications of Diamond Grits and Composites*  
in: J.E.Field: *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*  
Academic Press, London, 1992, 637-665
- [Tsa87] H.Tsai, D.B.Bogy - *Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording*  
J.Vac.Sci.Techn. A5 (6) (1987) 3287-3312
- [Tui70] F.Tuinstra, J.L.Koenig - *Raman Spectrum of Graphite*  
J.Chem.Phys. 53 (3) (1970) 1126-1130
- [Uen90] A.Ueno, M.Kitabatake, K.Wasa - *Diamond and Diamond-like Carbon Films by the Ion Beam Sputter Deposition Technique* - in: S.Saito, O.Fukunaga, M.Yoshikowa: *Science and Technology of New Diamond*  
KTK Scientific Publishers, 1990, 43-49
- [Ull92] J.Ullmann, S.Schulze, J.Erben, W.Grünewald, D.Heger, I.Mühling  
*Diamond-like amorphous carbon films prepared by rf sputtering in argon: electron-assisted investigations* - Thin Solid Films 219 (1992) 109-118
- [Ull93] J.Ullmann, U.Falke, W.Scharff, A.Schröer, G.K.Wolf - *Noble gas ion assisted evaporation of carbon* - Thin Solid Films 232 (1993) 154-160
- [Ull94] J.Ullmann, H.Stopka, G.K.Wolf - *Electrochemical and mechanical behaviour of carbon materials prepared by ion assisted evaporation* - in: G.Hecht, F.Richter, J.Hahn: *Thin Films* - DGM Verlag, Oberursel, 1994, 143-147
- [VDI 2616] VDI/VDE-Richtlinie 2616, Blatt 1, 1994 - *Härteprüfung an metallischen Werkstoffen* - Beuth Verlag, Berlin, 1994
- [Vee93] V.S.Veerasingam, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, J.Robertson, P.J.Fallon  
*Influence of carbon ion energy on properties of highly tetrahedral diamond-like carbon* - J.Non-Cryst.Sol. 164-166 (1993) 1111-1114
- [Vet93] H.Vetters, T.Hirsch, H.R.Stock, P.Mayr - *Dünne Hartstoffschichten prüfen*  
Metalloberfläche 47 (1993) 294-301

- [Vie91] H.Viefhaus - *Auger-Elektronenspektroskopie an Festkörperoberflächen Teil 1: Generelle Betrachtungen* - Vakuum in der Praxis 3 (1991) 116-124
- [Vri72] R.C.DeVries - *Cubic Boron Nitride: Handbook of Properties* General Electric Company Technical Information Series Schenectady/New York, 1972, Report No. 72CRD178
- [Wad92] T.Wada, N.Yamashita - *Formation of cBN films by ion beam assisted deposition* - J.Vac.Sci.Techn. A 10 (3) (1992) 515-520
- [Wag92a] W.Wagner - *Charakterisierung von optisch aktiven dünnen oxidischen Schichten auf Glas* Dissertation Goethe-Universität Frankfurt/Main, 1992, 16-54
- [Wag92b] W.Wagner, F.Rauch, R.Haubner, B.Lux - *Analysis of hydrogen in low pressure diamond layers* - Thin Solid Films 207 (1992) 24-28
- [Wai78] R.K.Waits - *Planar Magnetron Sputtering* - in: J.L.Vossen, W.Kern: *Thin Film Processes* - Academic Press, New York, 1978, 131-173
- [Wal95] J.K.Walters, R.J.Newport - *The atomic-scale structure of amorphous hydrogenated carbon* - J.Phys.:Cond.Matter 7 (1995) 1755-1769
- [Wan92] M.Wang, K.Schmidt, K.Reichelt, H.Dimigen, H.Hübsch - *Characterization of metal-containing amorphous hydrogenated carbon films* J.Mat.Res. 7 (3) (1992) 667-676
- [Wan93] C.Z.Wang, K.M.Ho - *Structure, Dynamics and Electronic Properties of Diamondlike Amorphous Carbon* - Phys.Rev. Letters 71 (8) (1993) 1184-1187
- [Wan95] X.Wang, P.J.Martin, T.J.Kinder - *Optical and mechanical properties of carbon nitride films prepared by ion-assisted arc deposition and magnetron sputtering* - Thin Solid Films 256 (1995) 148-154
- [Web93] A.Weber, U.Bringmann, R.Nikulski, C.P.Klages - *Electron cyclotron resonance plasma deposition of cubic boron nitride using N-trimethylborazine* Surf.Coat.Techn. 60 (1993) 493-497
- [Wei94] M.Weiler, S.Sattel, K.Jung, H.Ehrhardt, V.S.Veerassamy - *Plasma beam deposition of highly tetrahedrally bonded amorphous carbon* Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 608-612
- [Wei95] M.Weiler, J.Robertson, S.Sattel, V.S.Veerassamy, K.Jung, H.Ehrhardt - *Formation of highly tetrahedral amorphous hydrogenated carbon, ta-C:H* Diam.Rel.Mat. 4 (1995) 268-271
- [Wet93] K.Wetzig - *Strahlanalytisches Charakterisieren von Oberflächen und dünnen Schichten* - Metalloberfläche 47 (1993) 562-569
- [Wol93] S.D.Wolter, B.R.Stoner, J.T.Glass, P.J.Ellis, D.S.Buhaenko, C.E.Jenkins, P.Southworth - *Textured growth of diamond on silicon via in situ carburization and bias-enhanced nucleation* Appl.Phys.Lett. 62 (11) (1993) 1215-1217

- [Wol94] S.D.Wolter, B.R.Stoner, J.T.Glass - *The effect of substrate material on bias-enhanced diamond nucleation* - Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 1188-1195
- [Wor94] C.J.H.Wort, C.G.Sweeney, M.A.Cooper, G.A.Scarsbrook, R.S.Sussmann  
*Thermal properties of bulk polycrystalline CVD diamond*  
Diam.Rel.Mat. 3 (1994) 1158-1167
- [Yam91] K.Yamada, M.Mohri - *Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics* - in: S.Somiya, Y.Inomata: *Silicon Carbide Ceramics - 1*  
Elsevier Applied Science, London, 1991, 13-44
- [Yam93] T.Yamamoto, K.Seki, M.Takahashi - *Tribology of protective carbon films for thin film magnetic media* - Surf.Coat.Techn. 62 (1993) 543-549
- [Yar89] W.A.Yarbrough, A.Inspektor, R.Messier - *The Chemical Vapor Deposition of Diamond* - Mat.Sci.Forum Vols. 52 & 53 (1989) 151-174
- [Yar92] W.A.Yarbrough - *Vapor-Phase-Deposited Diamond - Problems and Potential*  
J.Am.Cer.Soc. 75 (12) (1992) 3179-3199
- [Yar94] T.Yara, M.Yuasa, M.Shimizu, H.Makita, A.Hatta, J.Suzuki, T.Ito, A.Hiraki  
*Fabrication of Diamond Films at Low Pressure and Low Temperature by Magneto-Active Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition*  
Jap.J.Appl.Phys. 33 (Part 1, No.7B) (1994) 4404-4408
- [Yod93] M.N.Yoder - *Diamond Properties and Applications* - in: R.F.Davis: *Diamond Films and Coatings* - Noyes Publications, Park Ridge, 1993, 1-30
- [Yod94] M.N.Yoder - *The Vision of Diamond as an Engineered Material* - in:  
K.E.Spear, J.P.Dismukes: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology* - John Wiley&Sons, New York, 1994, 3-17
- [Yos89] M.Yoshikawa - *Raman Spectra of Diamondlike Amorphous Carbon Films*  
Mat.Sci.Forum 52&53 (1989) 365-385
- [Yos91] M.Yoshikawa - *Application of CVD Diamond to Tools and Machine Components* - Diam.Films.Techn. 1 (1) (1991) 1-29
- [Yos93] M.Yoshikawa, Y.Mori, M.Maegawa, G.Katagiri, H.Ishida, A.Ishitani  
*Raman scattering from diamond particles*  
Appl.Phys.Lett. 62 (24) (1993) 3114-3116
- [Zha93] L.B.Zhao, K.A.Feng, Z.D.Lin - *The formation of atomic steps in chemical vapour deposition* - Diam.Rel.Mat. 3 (1993) 155-159
- [Zhu93] W.Zhu, H.S.Kong, J.T.Glass - *Characterization of Diamond Films*  
in: R.F.Davis: *Diamond Films and Coatings*  
Noyes Publications, Park Ridge, 1993, 244-338
- [Zou90] J.W.Zou, K.Schmidt, K.Reichelt, B.Dischler - *The properties of a-C:H films deposited by bias sputtering of carbon* - J.Appl.Phys. 68 (4) (1990) 1558-1562