



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6740

**Superharte,  
unterschiedlich gradierte  
PVD-Kohlenstoffschichten  
mit und ohne Zusätze von  
Titan und Silizium**

**C. Bauer**  
Institut für Materialforschung

Oktober 2003

# **Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 6740

## **Superharte, unterschiedlich gradierte PVD-Kohlenstoffschichten mit und ohne Zusätze von Titan und Silizium**

Christiane Bauer

Institut für Materialforschung

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2003

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**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**

# **Superharte, unterschiedlich gradierte PVD-Kohlenstoffschichten mit und ohne Zusätze von Titan und Silizium**

---

---

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau der  
Universität Karlsruhe

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Christiane Bauer  
aus Bernkastel-Kues

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 2003

Hauptreferent : Prof. Dr. H. Holleck

Korreferent : Prof. Dr. K.-H. Zum Gahr

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Dünnschichten auf Kohlenstoffbasis, die in einem PVD-Prozess mit Hilfe der Magnetronzerstäubung unter zusätzlichem Beschuss mit Argonionen (0 eV bis 800 eV) ohne Haftvermittlerschicht auf Hartmetallsubstraten abgeschieden wurden. Als ein Ansatz zur Lösung der Haftungsproblematik harter Kohlenstoffschichten wird die Abscheidung von Kohlenstoffschichten mit Zusätzen von Titan bzw. Silizium untersucht. Der Schwerpunkt der Arbeit besteht in der Untersuchung des Einflusses der Modifizierung des Übergangs von Substrat zu Schicht durch die Realisierung von drei unterschiedlichen Gradiententypen. Der Gradient in Aufbau und Eigenschaften wird durch stufenweise ansteigende Ionenenergie während der Beschichtung eingestellt. Die kontinuierliche Gradierung der chemischen Zusammensetzung wird mit Hilfe von segmentierten Targets realisiert, unter denen die Substrate während der Abscheidung stetig von der carbidreichen Seite zur kohlenstoffreichen Seite bewegt werden. Zusätzlich wird die kontinuierliche Gradierung der chemischen Zusammensetzung der Schichten mit einem Gradienten in Aufbau und Eigenschaften kombiniert. Das Verhältnis von Ionenflussdichte zu Teilchenflussdichte liegt für alle abgeschiedenen Schichten zwischen 0,02 und 0,21 und ist abhängig von der Ionenenergie.

Die reinen Kohlenstoffschichten sind amorph, das Netzwerk der Atome besteht hauptsächlich aus  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoffatomen. Der Anteil von  $sp^3$ -gebundenen Atomen beträgt bis zu 30 % und ist von der Energie der Argonionen abhängig. Kohlenstoffschichten mit Zusätzen von Silizium sind amorph, nur in Schichten mit hohem Anteil von Titan (ca. 20 at%) bilden Titancarbidkristalle mit einem Durchmesser von weniger als 5 nm in einer amorphen Kohlenstoffmatrix ein Nanocomposit.

Für homogene Einlagenschichten aus Kohlenstoff sind die mechanischen Eigenschaften und das Verhalten stark von der Energie der Argonionen abhängig. Eine Steigerung dieser Energie hat die Erhöhung sowohl der Schichthärte als auch der Eigenspannungen zufolge, so dass auf Hartmetallsubstraten deponierte, superharte Schichten delaminieren.

Die Haftung von homogenen Einlagenschichten wird durch Zusätze von Titan oder Silizium im Bereich der Ionenenergie über 200 eV signifikant verbessert bzw. überhaupt erst ermöglicht. Die Zugabe von 23 at% Titan bzw. Silizium führt zu einer erheblichen Senkung der Eigenspannungen dieser homogenen Einlagenschichten.

Unterschiedliche Gradienten in Aufbau und Eigenschaften sind zur Senkung der Eigenspannungen und zur Steigerung von Haftung und Härte bei reinen Kohlenstoffschichten hervorragend geeignet. Es können gut haftende (kritische Last des Versagens im Ritztest: 31 N), dicke ( $9,3 \mu\text{m}$ ), reine Kohlenstoffschichten mit extrem geringen Eigenspannungen ( $-0,7 \text{ GPa}$ ) und einer sehr hohen Härte (5300 HV<sub>0,05</sub>) abgeschieden werden. Insbesondere im System Kohlenstoff/Titancarbid führen diese Gradienten in Aufbau und Eigenschaften zu einer signifikanten Steigerung der kritischen Last des Versagens im Ritztest von 14 N auf 39 N.

In einem nichtreaktiven PVD-Verfahren werden Schichten mit kontinuierlichen

Gradienten der chemischen Zusammensetzung abgeschieden. Die Untersuchungen solcher Schichten mit jeweils zwei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von Titan bzw. Silizium zeigen, dass mit Hilfe dieser kontinuierlichen Gradienten der chemischen Zusammensetzung gut haftende Kohlenstoffbasisschichten mit hoher Härte abgeschieden werden können.

Die Kombination der Gradierung in Aufbau und Eigenschaften mit einem Gradienten der chemischen Zusammensetzung führt im System Kohlenstoff/Siliziumcarbid zu harten und sehr gut haftenden Schichten.

Insbesondere werden für alle Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Silizium signifikant niedrige Reibwerte (0,08 bis 0,05) im Stift-Scheibe-Modellversuch zur ungeschmierten Gleitreibung gegen 100Cr6 ermittelt. Diese geringen Werte wurden sowohl an homogenen Einlagenschichten als auch an gradierten Schichten nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Reibwerten (0,39 bis 0,15) von homogenen und gradierten Einlagenschichten der anderen untersuchten Systeme (Kohlenstoff und Kohlenstoff/Titancarbid) steigen die minimalen Reibwerte der Kohlenstoff/Silizium-Schichten nicht mit zunehmender Ionenenergie an.

## Abstract

### **Superhard PVD carbon films deposited with different gradients with and without additions of titanium and silicon**

This work focusses on thin carbon-based films, deposited by magnetron sputtering with additional argon ion bombardment (0 eV to 800 eV) without extra adhesive layer on hard metal inserts. As one possibility of increasing the reduced adherence of hard carbon films the deposition of films with additions of titanium and silicon is studied. The aim of this work is to examine the influence of a modification of the transition between substrate and film by realizing three different types of deposition gradients. The gradient in structure and properties is made by stepwise increasing ion energy during the deposition process. The continuously gradient in chemical composition is realized by using segmented targets, with a steady movement of the substrates from the carbide-rich half to the carbon-rich half during deposition. Additionally the continuous gradient in chemical composition is combined with the gradient in structure and properties. The ion flux to atom flux ratio is for all deposited films between 0,02 and 0,21 and is influenced by the ion energy.

The pure carbon films are amorphous, the dominant network of atoms is formed by  $sp^2$  bonded atoms. The amount of  $sp^3$  bonded atoms is up to 30 % and is influenced by the bombarding argon ion energy. Carbon films with additions of silicon are amorphous, only in films with a high amount of titanium (approx. 20 at%) nanocomposites of titanium carbide crystals with diameters of less than 5 nm in an amorphous carbon matrix were found.

The mechanical properties and the behavior of single layer carbon films strongly depend on the argon ion energy. An increase of this energy leads to higher film hardness and higher residual stress and results in the delamination of superhard carbon

films on hard metal substrates. The adhesion of single layer films for ion energies of more than 200 eV is significantly improved by additions of titanium and silicon, respectively. The addition of 23 at% silicon and titanium, respectively leads to a high reduction of the residual stress.

Different gradients in structure and properties by stepwise increase of argon energy are suitable for reducing the residual stress and to improve adhesion and hardness of the films. It is possible to deposit thick (9,3  $\mu\text{m}$ ) pure carbon films with a good adhesion (critical load of failure in scratch test: 31 N), extremely low residual stress (-0,7 GPa), and very high hardness (5300 HV0,05). Especially for carbon/titanium carbide films these gradients in structure and properties lead to a significant improvement of the critical load of failure in the scratch test from 14 N to 39 N.

In a non-reactive PVD process thin films were deposited with a continuously gradient in chemical composition. The results of the investigations of the films with two different concentrations of titanium and silicon, respectively show that carbon-based films with a good adhesion could be deposited.

The combination of the two gradients in structure and properties and in chemical composition leads in the system with carbon and silicon carbide to hard and very adhesive films.

Especially for carbon films with a high amount of silicon very low friction coefficients (0,08 to 0,05) were found by investigations in the pin-on-disc arrangement for unlubricated sliding friction against AISI 52100. These low friction values were found for single layer films and also for films deposited with a gradient. In contrast to the friction coefficients of single layer films and of graded films in the other systems (pure carbon and carbon/titanium) the small friction coefficient of the films in the system carbon/silicon does not rise for increasing ion energy.





# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>1</b>
1	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2	Grundlagen und Stand der Technik	5
<b>II</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>15</b>
3.1	Beschichtungsanlage . . . . .	15
3.2	Substratvorbehandlung . . . . .	15
3.3	Versuchsparameter . . . . .	16
3.3.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	17
3.3.2	Gradierte Mehrlagenschichten . . . . .	17
3.3.3	Homogene Einlagenschichten, abgeschieden von segmentierten Targets . . . . .	19
3.3.4	Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung . . . . .	20
3.3.5	Gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b>	<b>21</b>
4.1	Ermittlung der Schichtdicke . . . . .	21
4.2	Analyse der chemischen Zusammensetzung . . . . .	22
4.3	Analyse der Struktur und der Bindungsart der Schichten . . . . .	22
4.4	Analyse des Schichtgefüges . . . . .	23
4.5	Messung der Dichte . . . . .	24
4.6	Ermittlung der Eigenspannungen . . . . .	25
4.7	E*-Modul- und Mikrohärtemessung . . . . .	25
4.8	Beurteilung der Schichthaftung . . . . .	27
4.9	Tribologische Untersuchungen . . . . .	27
4.10	Ermittlung der Oberflächenrauheit . . . . .	28

<b>III</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur optimierten Abscheidung von Kohlenstoffbasis-</b>	
	<b>schichten</b>	<b>31</b>
5.1	Abtrag durch Reinigungsätzen vor der Beschichtung . . . . .	31
5.2	Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Position unter dem Target . .	31
5.3	Eintrag von Leistung in das Plasma durch eine Substratvorspannung	32
5.4	Temperaturen bei der Herstellung von Kohlenstoffschichten . . . . .	33
5.5	Plasmadiagnostik . . . . .	35
<b>6</b>	<b>Kohlenstoffschichten</b>	<b>37</b>
6.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	37
6.1.1	Konstitution und Gefüge . . . . .	37
6.1.2	Eigenschaften und Verhalten . . . . .	47
6.2	Gradierte Mehrlagenschichten mit steigenden Einzellagendicken . . .	51
6.2.1	Konstitution und Gefüge . . . . .	53
6.2.2	Eigenschaften und Verhalten . . . . .	53
6.3	Gradierte Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken . . . . .	56
6.3.1	Konstitution und Gefüge . . . . .	56
6.3.2	Eigenschaften und Verhalten . . . . .	56
6.4	Gradierte Mehrlagenschichten mit Variation	
	der Einzellagendicken . . . . .	58
6.4.1	Konstitution und Gefüge . . . . .	59
6.4.2	Eigenschaften und Verhalten . . . . .	60
6.5	Gradierte Mehrlagenschichten mit verschiedenen Dicken der obersten	
	Einzellage . . . . .	62
6.5.1	Konstitution und Gefüge . . . . .	63
6.5.2	Eigenschaften und Verhalten . . . . .	63
<b>7</b>	<b>Kohlenstoff/Titancarbid-Schichten</b>	<b>65</b>
7.1	Schichten, abgeschieden von einem homogenen Target C/TiC(95/5) .	65
7.1.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	65
7.1.2	Gradierte Mehrlagenschichten . . . . .	72
7.2	Schichten, abgeschieden von einem segmentierten Target	
	C/TiC(95/5)-C . . . . .	81
7.2.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	81
7.2.2	Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten	
	der chemischen Zusammensetzung . . . . .	83
7.2.3	Gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten	
	der chemischen Zusammensetzung . . . . .	89
7.3	Schichten, abgeschieden von einem homogenen Target C/TiC(70/30)	93
7.3.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	93
7.3.2	Gradierte Mehrlagenschichten . . . . .	103

7.4	Schichten, abgeschieden von einem segmentierten Target C/TiC(70/30)-C . . . . .	106
7.4.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	106
7.4.2	Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung . . . . .	111
7.4.3	Gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung . . . . .	116
<b>8</b>	<b>Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schichten</b>	<b>119</b>
8.1	Schichten, abgeschieden von einem homogenen Target C/SiC(95/5) .	119
8.1.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	119
8.1.2	Gradierte Mehrlagenschichten . . . . .	126
8.2	Schichten, abgeschieden von einem segmentierten Target C/SiC(95/5)-C . . . . .	130
8.2.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	131
8.2.2	Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung . . . . .	136
8.2.3	Gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung . . . . .	140
8.3	Schichten, abgeschieden von einem homogenen Target C/SiC(70/30) .	144
8.3.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	144
8.3.2	Gradierte Mehrlagenschichten . . . . .	150
8.4	Schichten, abgeschieden von einem segmentierten Target C/SiC(70/30)-C . . . . .	155
8.4.1	Homogene Einlagenschichten . . . . .	156
8.4.2	Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung . . . . .	162
8.4.3	Gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung . . . . .	167
<b>IV</b>	<b>Diskussion</b>	<b>171</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion</b>	<b>173</b>
9.1	Einfluss des Ionenbeschusses auf die Beschichtungsparameter . . . . .	173
9.1.1	Aufwachsraten von Kohlenstoffschichten . . . . .	174
9.1.2	Flussdichtenverhältnisse . . . . .	176
9.2	Konstitution und Gefüge abgeschiedener Schichten . . . . .	178
9.2.1	Gefüge und Struktur . . . . .	178
9.2.2	Bindungsverhältnisse . . . . .	178
9.2.3	Dichte . . . . .	179
9.3	Eigenschaften und Verhalten der Schichten . . . . .	182
9.3.1	Eigenspannungen . . . . .	182

9.3.2	Härte und $E^*$ -Modul . . . . .	184
9.3.3	Kritische Last des Versagens im Ritztest . . . . .	186
9.3.4	Reibwert . . . . .	188
9.4	Einfluss des Ionenbeschusses . . . . .	190
9.5	Einfluss der Zusätze von Titan- bzw. Siliziumcarbid . . . . .	194
9.6	Einfluss der Gradierung durch Ionenbeschuss . . . . .	197
9.7	Einfluss der Gradierung der chemischen Zusammensetzung . . . . .	200
9.8	Berechnung der Eigenschaften von gradierten Mehrlagenschichten . . . . .	202
<b>V</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>205</b>
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>207</b>

# Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften von Graphit und Diamant . . . . .	6
3.1	Bezeichnungen und Zusammensetzungen homogener Targets . . . . .	16
3.2	Bezeichnungen und Zusammensetzungen segmentierter Targets . . . . .	17
4.1	Messwerte und Substrate . . . . .	21
6.1	C: Flussdichtenverhältnisse . . . . .	39
6.2	C: homogene Einlagenschichten, EELS . . . . .	41
6.3	C: Bindungsanteile homogene Einlagenschichten . . . . .	42
6.4	C: gradierte Mehrlagenschichten, (1:1:1) Eigenspannungen nach den verschiedenen Stadien der Schichtabscheidung . . . . .	58
7.1	C/TiC(95/5): homogene Einlagenschichten, Dichte - Substratvosp. .	67
7.2	C/TiC(70/30): homogene Einlagenschichten, Dichte - Substratvosp. .	94
7.3	C/TiC(70/30): homogene Einlagenschichten, Beugung . . . . .	99
8.1	C/SiC(95/5): homogene Einlagenschichten, Dichte - Substratvosp. .	120
8.2	C/SiC(70/30): homogene Einlagenschichten, Dichte - Substratvosp. .	144
9.1	Teilchenflussdichten . . . . .	176
9.2	Ionenflussdichten . . . . .	177
9.3	Gefüge und Struktur abgeschiedener Schichten . . . . .	179
9.4	Dichten von Kohlenstoffschichten, Literatur . . . . .	180
9.5	Dichten, gemessen und berechnet . . . . .	181
9.6	Target C: gradierte Mehrlagenschichten, Oberste-Eigenspannung . . .	204

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizze einer Magnetron-Zerstäubungsanlage . . . . .	9
2.2	Wachstumszonenmodell nach Messier et al. [MGR84] . . . . .	10
3.1	Gradierte Mehrlagenschichten: Schichtaufbau . . . . .	18
3.2	Photo eines segmentierten Targets . . . . .	19
3.3	Anordnung und Bewegung segmentierter Targets . . . . .	20
5.1	Aufwachsrate in Abhängigkeit der Position unter dem Target . . . . .	32
5.2	Ins Plasma eingekoppelte Leistung - Substratvosp. . . . .	33
5.3	Temperatur während des Beschichtens - Substratvosp. . . . .	34
5.4	C: Ionenstrom- und Ionenflussdichte . . . . .	36
5.5	C: Plasmapotential . . . . .	36
6.1	C: homogene Einlagenschichten: Dichte - Substratvosp. . . . .	38
6.2	C: homogene Einlagenschichten, EELS-Spektren . . . . .	40
6.3	C: homogene Einlagenschichten, Oberflächen . . . . .	43
6.4	C: homogene Einlagenschichten, Bruchflächen . . . . .	44
6.5	C: hom. Einlagenschichten, Schichtdicke - Substratvosp. . . . .	46
6.6	C: homogene Einlagenschichten, Härte - Substratvosp. . . . .	48
6.7	C: homogene Einlagenschichten, Eigenspannung - Substratvosp. . . . .	48
6.8	C: hom. Einlagenschichten, Eigensp. dünner Schichten - Substratvosp. . . . .	49
6.9	C: homogene Einlagenschichten, Eigenspannung - Dicke . . . . .	50
6.10	C: homogene Einlagenschichten, krit. Last - Substratvosp. . . . .	51
6.11	C: homogene Einlagenschichten, Reibwerte - Substratvosp. . . . .	52
6.12	C: gradierte Mehrlagenschichten, Kalottenschliff . . . . .	52
6.13	C: grad. Mehrlagensch., (1:1,1:3,8) Schichtdicke - Beschichtungsdauer . . . . .	54
6.14	C: gradierte Mehrlagenschichten, (1:1,1:3,8) Härte - Schichtdicke . . . . .	55
6.15	C: grad. Mehrlagenschichten, (1:1,1:3,8) Eigensp., krit. Last - Schichtdicke . . . . .	55
6.16	C: grad. Mehrlagenschichten, (1:1:1) Härte, Eigensp. - Schichtdicke . . . . .	57
6.17	C: gradierte Mehrlagenschichten, (1:1:1) krit. Last - Schichtdicke . . . . .	59
6.18	C: gradierte Mehrlagenschichten, Dickenvar. Dicke - Schichtaufbau . . . . .	60
6.19	C: grad. Mehrlagenschichten, Dickenvar. Härte, Eigensp. - Schichtaufbau . . . . .	61
6.20	C: grad. Mehrlagenschichten, Dickenvar. krit. Last - Schichtaufbau . . . . .	61
6.21	C: grad. Mehrlagenschichten, Dickenvar. Reibwert - Schichtaufbau . . . . .	62

6.22	C: grad. Mehrlagenschichten, Oberste-Härte, Eigensp. - Schichtdicke . . . . .	64
6.23	C: grad. Mehrlagenschichten, Oberste krit. Last - Schichtdicke . . . . .	64
7.1	C/TiC(95/5): homogene Einlagenschichten, chem. Zus. - Substratvosp. . . . .	66
7.2	C/TiC(95/5): homogene Einlagenschichten, Oberflächen . . . . .	68
7.3	C/TiC(95/5): homogene Einlagenschichten, Bruchflächen . . . . .	69
7.4	C/TiC(95/5): hom. Einlagenschichten, Härte, E*-Modul - Substratvosp. . . . .	70
7.5	C/TiC(95/5): hom. Einlagenschichten, Härte+E*-Modul - Substratvosp. . . . .	71
7.6	C/TiC(95/5): homogene Einlagenschichten, Eigenspannung, kritische Last - Substratvorspannung . . . . .	71
7.7	C/TiC(95/5): homogene Einlagenschichten, Reibwerte - Substratvosp. . . . .	72
7.8	C/TiC(95/5): grad. Mehrlagenschicht, Oberfl. + Bruchfl. . . . .	73
7.9	C/TiC(95/5): gradierte Mehrlagenschichten, Kalottenschliff . . . . .	74
7.10	C/TiC(95/5): gradierte Mehrlagenschichten, (1:1:1) Härte, E*-Modul - Schichtdicke . . . . .	74
7.11	C/TiC(95/5): gradierte Mehrlagenschichten, Härte - Schichtaufbau . . . . .	75
7.12	C/TiC(95/5): grad. Mehrlagenschichten, E*-Modul - Schichtaufbau . . . . .	76
7.13	C/TiC(95/5): grad. Mehrlagenschichten, (1:1:1) E*-Modul - Härte . . . . .	77
7.14	C/TiC(95/5): grad. Mehrlagenschichten, E*-Modul-Härte . . . . .	77
7.15	C/TiC(95/5): grad. Mehrlagenschichten, (1:1:1) Eigenspannung, kritische Last - Schichtaufbau . . . . .	78
7.16	C/TiC(95/5): gradierte Mehrlagenschichten, Eigensp. - Schichtaufbau . . . . .	79
7.17	C/TiC(95/5): grad. Mehrlagenschichten, krit. Last - Schichtaufbau . . . . .	80
7.18	C/TiC(95/5): grad. Mehrlagenschichten, Reibwert - Schichtdicke . . . . .	80
7.19	C/TiC(95/5)-C: hom. Einlagenschichten, Schichtdicke - positionsabh. . . . .	82
7.20	C/TiC(95/5)-C: homogene Einlagenschichten, Härte - positionsabh. . . . .	82
7.21	C/TiC(95/5)-C: hom. Einlagenschichten, Eigenspannung - positionsabh. . . . .	83
7.22	C/TiC(95/5)-C: homogene Einlagenschichten, krit. Last - positionsabh. . . . .	84
7.23	C/TiC(95/5)-C: Schrägschliff+Titan-Verteilung . . . . .	85
7.24	C/TiC(95/5)-C: AES-Tiefenprofil, 400 V . . . . .	85
7.25	C/TiC(95/5)-C: AES-Tiefenprofil, 0 V . . . . .	86
7.26	C/TiC(95/5)-C: chem. grad. Schichten, Oberfl. + Bruchfl. . . . .	87
7.27	C/TiC(95/5)-C: chem. grad. Schichten, Härte, E*-Modul - Substratvosp. . . . .	88
7.28	C/TiC(95/5)-C: chem. grad. Schichten, Härte+E*-Modul . . . . .	88
7.29	C/TiC(95/5)-C: chem. grad. Schichten, Eigenspannung, kritische Last - Substratvorspannung . . . . .	89
7.30	C/TiC(95/5)-C: chem. grad. Schichten, Reibwert - Substratvosp. . . . .	90
7.31	C/TiC(95/5)-C: chem. gradierte Mehrlagenschichten, Härte, E*-Modul - Schichtdicke . . . . .	91
7.32	C/TiC(95/5)-C: chem. grad. Mehrlagensch., E*-Modul - Härte . . . . .	92
7.33	C/TiC(95/5)-C: chem. grad. Mehrlagensch., krit. Last - Schichtdicke . . . . .	92
7.34	C/TiC(70/30): homogene Einlagenschichten, chem. Zus. - Substratvosp. . . . .	94
7.35	C/TiC(70/30): homogene Einlagenschichten, Oberflächen . . . . .	95

7.36	C/TiC(70/30):	homogene Einlagenschichten, Bruchflächen . . . . .	96
7.37	C/TiC(70/30):	homogene Einlagenschichten, Röntgendiff. . . . .	98
7.38	C/TiC(70/30):	homogene Einlagenschichten, TEM . . . . .	99
7.39	C/TiC(70/30):	hom. Einlagensch., Härte, E*-Modul - Substratvosp. . . . .	100
7.40	C/TiC(70/30):	homogene Einlagenschichten, Härte - E*-Modul . . . . .	101
7.41	C/TiC(70/30):	homogene Einlagenschichten, Eigenspannung, kritische Last - Substratvorspannung . . . . .	102
7.42	C/TiC(70/30):	homogene Einlagenschichten, Reibwert - Substratvosp. . . . .	102
7.43	C/TiC(70/30):	gradierte Mehrlagenschicht, Oberfl. + Bruchfl. . . . .	103
7.44	C/TiC(70/30):	gradierte Mehrlagenschichten, Härte - Schichtdicke . . . . .	104
7.45	C/TiC(70/30):	gradierte Mehrlagenschichten, E*-Modul - Schichtdicke . . . . .	105
7.46	C/TiC(70/30):	gradierte Mehrlagenschichten, krit. Last - Schichtdicke . . . . .	106
7.47	C/TiC(70/30)-C:	homogene Einlagenschichten, Schichtdicke - positionsabh. . . . .	107
7.48	C/TiC(70/30)-C:	homogene Einlagenschichten, Härte - positionsabh. . . . .	108
7.49	C/TiC(70/30)-C:	homogene Einlagenschichten, E*-Modul - positionsabh. . . . .	109
7.50	C/TiC(70/30)-C:	hom. Einlagenschichten, Eigenspannung - positionsabh. . . . .	110
7.51	C/TiC(70/30)-C:	homogene Einlagenschichten, krit. Last - positionsabh. . . . .	110
7.52	C/TiC(70/30)-C:	AES-Tiefenprofil, 0 V . . . . .	112
7.53	C/TiC(70/30)-C:	AES-Tiefenprofil, 500 V . . . . .	112
7.54	C/TiC(70/30)-C:	chem. grad. Schichten, Oberfl. + Bruchfl. . . . .	113
7.55	C/TiC(70/30)-C:	chem. gradierte Schichten, Härte, E*-Modul - Substratvorspannung . . . . .	113
7.56	C/TiC(70/30)-C:	chem. gradierte Schichten, E*-Modul - Härte . . . . .	114
7.57	C/TiC(70/30)-C:	chem. gradierte Schichten, Eigenspannung, kritische Last - Substratvorspannung . . . . .	115
7.58	C/TiC(70/30)-C:	chem. gradierte Schichten, Reibwert - Substratvosp. . . . .	115
7.59	C/TiC(70/30)-C:	chem. grad. Mehrlagenschichten, Härte, E*-Modul - Schichtdicke . . . . .	117
7.60	C/TiC(70/30)-C:	chem. gradierte Mehrlagenschichten, Eigenspannung, kritische Last - Schichtdicke . . . . .	118
8.1	C/SiC(95/5):	homogene Einlagenschichten, chem. Zus. - Substratvosp. . . . .	120
8.2	C/SiC(95/5):	homogene Einlagenschichten, Oberflächen . . . . .	122
8.3	C/SiC(95/5):	homogene Einlagenschichten, Bruchflächen . . . . .	123
8.4	C/SiC(95/5):	hom. Einlagenschichten, Härte, Modul - Substratvosp. . . . .	124
8.5	C/SiC(95/5):	hom. Einlagenschichten, E*-Modul - Härte . . . . .	125
8.6	C/SiC(95/5):	homogene Einlagenschichten, Eigenspannung, kritische Last - Substratvorspannung . . . . .	125
8.7	C/SiC(95/5):	hom. Einlagenschichten, Reibwert - Substratvosp. . . . .	126
8.8	C/SiC(95/5):	grad. Mehrlagenschichten, Bruchfl. + Oberfl. . . . .	127
8.9	C/SiC(95/5):	gradierte Mehrlagenschichten, Kalottenschliff . . . . .	128
8.10	C/SiC(95/5):	grad. Mehrlagenschichten, Härte, E*-Modul - Schichtdicke . . . . .	129



8.11	C/SiC(95/5): gradierte Mehrlagenschichten, E*-Modul - Härte . . . . .	129
8.12	C/SiC(95/5): gradierte Mehrlagenschichten, Eigenspannung, kritische Last - Schichtdicke . . . . .	130
8.13	C/SiC(95/5): gradierte Mehrlagenschichten, Reibwert - Schichtdicke . . . . .	131
8.14	C/SiC(95/5)-C: homogene Einlagenschichten, chemische Zusammensetzung, 0 V - positionsabh. . . . .	132
8.15	C/SiC(95/5)-C: homogene Einlagenschichten, chemische Zusammensetzung, 300 V - positionsabh. . . . .	133
8.16	C/SiC(95/5)-C: hom. Einlagenschichten, Schichtdicke - positionsabh. . . . .	133
8.17	C/SiC(95/5)-C: homogene Einlagenschichten, Härte - positionsabh. . . . .	134
8.18	C/SiC(95/5)-C: hom. Einlagenschichten, E*-Modul - positionsabh. . . . .	135
8.19	C/SiC(95/5)-C: hom. Einlagenschichten, Eigenspannung - positionsabh. . . . .	136
8.20	C/SiC(95/5)-C: hom. Einlagenschichten, krit. Last - positionsabh. . . . .	137
8.21	C/SiC(95/5): chem. grad. Schichten, Bruchfl. + Oberfl. . . . .	138
8.22	C/SiC(95/5)-C: chem. grad. Schichten, Härte, krit. Last - Substratvosp. . . . .	139
8.23	C/SiC(95/5)-C: chem. grad. Schichten, E*-Modul - Härte . . . . .	139
8.24	C/SiC(95/5)-C: chem. grad. Schichten, Reibwert - Substratvosp. . . . .	140
8.25	C/SiC(95/5)-C: chemisch gradierte Mehrlagenschichten, Kalottenschliff . . . . .	141
8.26	C/SiC(95/5)-C: chem. grad. Mehrlagenschichten, Härte - Schichtdicke . . . . .	142
8.27	C/SiC(95/5)-C: chem. grad. Mehrlagenschichten, E*-Modul - Härte . . . . .	143
8.28	C/SiC(95/5)-C: chemisch grad. Mehrlagenschichten, Eigenspannung, kritische Last - Schichtdicke . . . . .	143
8.29	C/SiC(70/30): homogene Einlagenschichten, chem. Zus. - Substratvosp. . . . .	145
8.30	C/SiC(70/30): homogene Einlagenschichten, Oberflächen . . . . .	146
8.31	C/SiC(70/30): homogene Einlagenschichten, Bruchflächen . . . . .	147
8.32	C/SiC(70/30): homogene Einlagenschichten, Härte, E*-Modul - Substratvorspannung . . . . .	148
8.33	C/SiC(70/30): homogene Einlagenschichten, Eigenspannung, kritische Last - Substratvorspannung . . . . .	149
8.34	C/SiC(70/30): hom. Einlagenschichten: Reibwerte - Substratvosp. . . . .	150
8.35	C/SiC(70/30): grad. Mehrlagenschichten, Bruchfl. + Oberfl. . . . .	151
8.36	C/SiC(70/30): gradierte Mehrlagenschichten, Kalottenschliff . . . . .	152
8.37	C/SiC(70/30): gradierte Mehrlagenschichten, Härte - Schichtdicke . . . . .	153
8.38	C/SiC(70/30): gradierte Mehrlagenschichten, E*-Modul - Schichtdicke . . . . .	153
8.39	C/SiC(70/30): grad. Mehrlagenschichten, Eigenspannungen - Schichtdicke . . . . .	154
8.40	C/SiC(70/30): gradierte Mehrlagenschichten, krit. Last - Schichtdicke . . . . .	154
8.41	C/SiC(70/30): gradierte Mehrlagenschichten, Reibwerte - Schichtdicke . . . . .	155
8.42	C/SiC(70/30)-C: hom. Einlagenschichten, chem. Zus. - positionsabh. . . . .	157
8.43	C/SiC(70/30)-C: homogene Einlagenschichten, chemische Zusammensetzung (HF 300 V) - positionsabh. . . . .	158
8.44	C/SiC(70/30)-C: homogene Einlagenschichten, chemische Zusammensetzung (HF 500 V) - positionsabh. . . . .	158

8.45	C/SiC(70/30)-C: homogene Einlagenschichten, chemische Zusammensetzung (HF 800 V) - positionsabh. . . . .	159
8.46	C/SiC(70/30)-C: homogene Einlagenschichten, Schichtdicke - positionsabh. . . . .	159
8.47	C/SiC(70/30)-C: homogene Einlagenschichten, Härte - positionsabh. . . . .	160
8.48	C/SiC(70/30)-C: homogene Einlagenschichten, E*-Modul - positionsabh. . . . .	161
8.49	C/SiC(70/30)-C: homogene Einlagenschichten, Eigensp. - positionsabh. . . . .	162
8.50	C/SiC(70/30)-C: homogene Einlagenschichten, krit. Last - positionsabh. . . . .	163
8.51	C/SiC(70/30)-C: AES-Tiefenprofil, 0 V . . . . .	164
8.52	C/SiC(70/30)-C: AES-Tiefenprofil, 500 V . . . . .	164
8.53	C/SiC(70/30)-C: chem. grad. Schichten, Bruchbild und Oberfläche . . . . .	165
8.54	C/SiC(70/30)-C: chem. gradierte Schichten, Härte, E*-Modul - Substratvorspannung . . . . .	166
8.55	C/SiC(70/30)-C: chem. gradierte Schichten, Eigenspannung, kritische Last - Substratvorspannung . . . . .	166
8.56	C/SiC(70/30)-C: chem. grad. Mehrlagensch., Oberfläche u. Bruchfläche . . . . .	168
8.57	C/SiC(70/30)-C: chemisch gradierte Mehrlagenschichten, Härte, E*-Modul - Schichtdicke . . . . .	169
8.58	C/SiC(70/30)-C: chem. grad. Mehrlagenschichten, E*-Modul - Härte . . . . .	169
8.59	C/SiC(70/30)-C: chemisch gradierte Mehrlagenschichten, Eigenspannung, kritische Last - Schichtdicke . . . . .	170
9.1	Aufwachsrate Kohlenstoff . . . . .	174
9.2	Flussdichtenverhältnisse . . . . .	177
9.3	Dichten . . . . .	182
9.4	Abhängigkeit der Eigenspannungen von Ionenflussdichte und -energie, Schichten mit geringen Zusätzen . . . . .	183
9.5	Abhängigkeit der Eigenspannungen von Ionenflussdichte und -energie, Schichten mit hohen Zusätzen . . . . .	184
9.6	Härte von Einlagenschichten, reine C-Schichten . . . . .	185
9.7	Krit. Lasten ungrad. und grad. Einlagenschichten . . . . .	187
9.8	Krit. Lasten gradiertter Mehrlagenschichten . . . . .	188
9.9	Krit. Lasten chem. grad. Mehrlagenschichten . . . . .	189
9.10	Schema: Härte von Einlagenschichten . . . . .	191
9.11	Eigenspannung homogener Einlagenschichten . . . . .	192
9.12	Schema: Reibwerte Einlagenschichten . . . . .	193
9.13	Verschleißkoeffizienten von Einlagenschichten . . . . .	194
9.14	Target C: homogene Einlagenschichten, Oberfläche, 350 V . . . . .	195
9.15	Target C: homogene Einlagenschichten, Oberflächenprofil . . . . .	195
9.16	Härte - Dicke der obersten Schicht, C-Mehrlagenschichten . . . . .	198
9.17	Härte - Dicke der obersten Schicht, Mehrlagenschichten . . . . .	199
9.18	Reibwerte reiner Kohlenstoffschichten . . . . .	200

# Nomenklatur

Zeichen	Bedeutung
$A$	Querschnittsfläche der Schichtverschleißspur
$B$	Bogenhöhe des Biegebalkens
$d$	Netzebenenabstand
$d_C$	Dicke einer Kohlenstoffschicht
$d_{ges}$	Gesamtschichtdicke
$d_{HV}$	Diagonalenlänge des Vickerseindrucks
$d_i$	Einzellagendicke
$d_T$	Teilchendurchmesser
$E$	Elastizitätsmodul
$E_{Probe}$	Elastizitätsmodul der Probe
$F$	Kraft
$F_{Atom}$	Atomflussdichte
$F_C$	Teilchenflussdichte von Kohlenstoff
$F_{Ion}$	Ionenflussdichte
$F_{max}$	Maximale Prüfkraft
$f_{sp^2}$	Anteil der $sp^2$ -gebundenen Atome
$F_x$	Flussdichte schichtbildender Teilchen
$h_r$	Abszissenabschnitt bis zum Schnittpunkt mit der Tangente der Kraft-Eindringkurve
$HU_{plast}$	plastische Härte
$HV$	Härtewert nach Vickers entsprechend Eindruckkraft
$I_{g,\Pi^*}$	Integral der $1s \rightarrow \Pi^*$ Intensitätsmaximums von graphitischem Material
$I_{u,\Pi^*}$	Integral der $1s \rightarrow \Pi^*$ Intensitätsmaximums von unbekanntem Material
$I_g \Delta E$	Integral der Intensität von graphitischem Material über ein bestimmtes Energiefenster
$I_u \Delta E$	Integral der Intensität von unbekanntem Material über ein bestimmtes Energiefenster
$k$	spezifischer Verschleißkoeffizient
$L$	Abstand zwischen Probe und Photoplatte

$L_b$	Bogenlänge des Biegebalkens
$\bar{l}$	mittlere freie Weglänge
$\bar{l}_e$	mittlere freie Weglänge von Elektronen
$\bar{l}_i$	mittlere freie Weglänge von Ionen
$m_c$	Atommasse von Kohlenstoff
$m_{gew}$	gewichtete Atommasse
$m_x$	Atommasse von x
$n$	ganze Zahl
$p$	Gasdruck
$R$	Radius der abgebildeten Ringe
$r$	Radius der Verschleißspur
$R_a$	Arithmetischer Mittenrauhwert
$R_b$	Biegeradius des Biegebalkens
$R_C$	Aufwachsrate von Kohlenstoffschichten
$R_{C,atomar}$	Aufwachsrate von Kohlenstoffschichten
$r_k$	Radius der Lauffläche
$R_k$	Radius der Kugel
$R_x$	Aufwachsrate einer Schicht x
$T$	Temperatur
$t$	Beschichtungsdauer
$T_m$	Schmelztemperatur
$t_f$	Dicke der Schicht
$t_s$	Dicke des Biegebalkens
$V$	Substratvorspannung
$V_S$	Substratvorspannung
$W_K$	Verschleißvolumen der Kugel
$W_S$	Verschleißvolumen der Schicht
$X_i$	Wert der homogenen Einlagenschicht
$X_{res}$	resultierende Werte
$Y_{HU}$	elastischer Eindringmodul = E*-Modul
$\Delta h/\delta F$	Steigung der Tangente an der Kraft-Eindringkurve
$\delta t_V$	Dauer einer Spannungsstufe mit der Substratvorspannung $V$
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_C$	obere Grenzwellenlänge
$\lambda_S$	untere Grenzwellenlänge
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\nu_s$	Querkontraktionszahl des Substrats

$\phi$	Flussdichtenverhältnis
$\rho_C$	Dichte von Kohlenstoff
$\rho_{C,graphit}$	Dichte von graphitischem Kohlenstoff
$\rho_x$	Dichte einer Schicht x
$\rho_{x,lit}$	Dichte eines Stoffes x, Literaturwert
$\rho_{x,zus}$	Dichte von Kohlenstoffschichten mit Zusätzen von x
$\sigma$	Eigenspannung
$\sigma_i$	Eigenspannung einer Einzellege
$\sigma_{ges}$	Eigenspannung einer Mehrlagenschicht
$\Theta$	Auftreffwinkel des Röntgenstrahls
$\xi_c$	Kohlenstoffkonzentration
$\xi_x$	Elementkonzentration von x
k	Boltzmannkonstante
$\pi$	Ludolfsche Zahl

Abkürzung	Bedeutung
100Cr6	Werkstoff 1.3505
a-C	amorpher Kohlenstoff
a-C:H	amorpher Kohlenstoff mit hohem Wasserstoffgehalt
AES	Augerelektrenspektroskopie
ASTM	American Society of Testing Materials
c-BN	kubisches Bornitrid
CVD	chemical vapor deposition
DC	Gleichstrom
DLC	diamond-like carbon
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
E-Modul	Elastizitätsmodul
E*-Modul	elastischer Eindringmodul
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
HF	Hochfrequenz
Me	Metall
PVD	physical vapor deposition
REM	Rasterelektronenmikroskopie

$sp^1$	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps bei dem ein s- und ein p-Orbital besetzt sind
$sp^2$	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps bei dem ein s- und zwei p-Orbitale besetzt sind
$sp^3$	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps bei dem ein s- und drei p-Orbitale besetzt sind
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Ti-C:H	wasserstoffhaltiger Titan-Kohlenstoff
REM	Rasterelektronenmikroskopie

# Teil I

## Allgemeines





# Kapitel 1

## Einleitung und Aufgabenstellung

Die Veredelung von Bauteilen und Werkzeugen durch Oberflächenverfahren ist schon seit langem in der Werkstofftechnologie bekannt und wird vielseitig eingesetzt. Durch die Oberflächenbehandlung bzw. das Aufbringen einer Schicht können die Eigenschaften des Grundkörpers wie z.B. Duktilität, Wärmeleitfähigkeit, relativ geringer Materialpreis, kostengünstige Bearbeitbarkeit und Herstellung mit jeweils charakteristischen Oberflächeneigenschaften kombiniert werden. Zu diesen gehören neben optischen, elektrischen, chemischen oder dekorativen Eigenschaften auch Härte, Verschleißbeständigkeit und Reibung. Insbesondere zum Verschleißschutz werden einige Mikrometer dicke, im Vakuum aufgebraute Hartstoffschichten bereits seit Jahren sehr erfolgreich zur Werkzeugbeschichtung z.B. bei Bohrern, Fräsern und Drehmeißeln eingesetzt. Das wohl bekannteste dieser Schichtmaterialien ist das golden glänzende TiN; mit diesem Material beschichtete Spiralbohrer und Wendschneidplatten erreichen gegenüber unbeschichteten Werkzeugen beispielsweise Standzeiterhöhungen um das Zehnfache. Das TiN gehört mit den Carbiden, Nitriden und Boriden der Übergangsmetalle zu den metallischen Hartstoffen. Sie sind dadurch charakterisiert, dass mit zunehmendem metallischem Bindungsanteil Zähigkeit und Haftung der Schichten auf metallischen Substraten ansteigen, die Härte jedoch abnimmt. Schichten aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  und  $\text{C}$  gehören zur Gruppe der kovalenten Hartstoffe. Deren Härte und Warmhärte nehmen mit ansteigendem kovalentem Bindungsanteil zu, die Haftung jedoch ab. Zu den heteropolaren Hartstoffen gehören beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ , deren chemische Stabilität mit dem Anteil des heteropolaren Bindungsanteils zunimmt und deren Sprödigkeit und Reaktionsneigung entsprechend abnehmen [Hol89, Hol91, Hol86]

Die Anforderungen an Hartstoffschichten bestehen in guter Haftung zum Substratwerkstoff, hoher Härte und Zähigkeit des Schichtwerkstoffs und geringen Wechselwirkungen mit den Kontaktmaterialien [Hol89]. Um diese Schichten weiter optimieren und auf die speziellen Einsatzgebiete unter Berücksichtigung des Substratwerkstoffs, der Kontaktmaterialien und der Beanspruchungsarten anpassen zu können, wurden verschiedene Konzepte zum Schichtaufbau entwickelt. Eine Optimierung der Eigenschaften des Substrat/Schicht-Verbundes kann folglich erreicht werden durch die Ab-

scheidung der Schichten als Viellagenschichten, metastabile Schichten, Verbundschichten, mischkristallverfestigte oder nanokristalline Schichten, Übergitterschichten und Gradientenschichten.

Eine besondere Gruppe innerhalb der Schichtmaterialien zum Verschleißschutz bilden die superharten Materialien, zu denen Diamant, *c*-BN und  $B_4C$  gehören. Diamant besitzt die höchste bekannte Härte und *c*-BN die zweithöchste. Diese Stoffe liegen vorwiegend kovalent gebunden vor und besitzen herausragende physikalische, chemische und tribologische Eigenschaften. Ein bedeutender potentieller Einsatzbereich dieser Stoffe liegt in der Reibungsminderung und im Verschleißschutz bei Werkzeugen und Bauteilen. Diese Materialien können mittels der chemischen Abscheidung (CVD Verfahren) oder der physikalischen Abscheidung (PVD-Verfahren) aus der Gasphase als Schichten abgeschieden werden, wobei aus Kohlenstoff auch diamantähnliche Kohlenstoffschichten (DLC-Schichten) gebildet werden. Die Haftung dieser harten, vorwiegend kovalent gebundenen Schichten mit Dicken, die zum Verschleißschutz an Werkzeugen erforderlich sind, stellt immer noch ein großes, noch unzureichend gelöstes Problem dar. Die Schichtdicke dieser superharten, homogenen Schichten ist durch hohe Eigenspannungen von über 10 GPa und den schroffen Übergang vom metallisch gebundenen Substrat zur kovalent gebundenen Schicht begrenzt, da diese zur vorzeitigen Delamination im Grenzflächenbereich führen. Die hohen Eigenspannungen gehen dabei auf Grund physikalischer Zusammenhänge insbesondere bei der Abscheidung von DLC-Schichten mit der hohen Härte einher.

In dieser Arbeit soll anhand der Modifizierung des Übergangs vom Substrat zur Kohlenstoffschicht durch die Beeinflussung des Schichtaufbaus ein viel versprechender Ansatz zur Lösung dieser Haftungsproblematik verfolgt werden. Dabei soll die Verringerung der Eigenspannungen an der Grenzfläche durch gradierte Schichten bewirkt werden. Diese Schichten sind mittels Magnetronzerstäubung auf Hartmetallsubstrate aufzubringen. Durch unterschiedliche Gradienten im Schichtaufbau soll eine Erhöhung des Widerstandes gegen adhäsives Versagen harter Kohlenstoffschichten realisiert werden. Der Einfluss der Gradierung in Aufbau und Eigenschaften der Schicht ( $sp^3$ -Hybridisierung, Eigenspannungen) ist als eine Möglichkeit zur Lösung der Haftungsproblematik zu untersuchen. Weiterhin sollen Schichten mit kontinuierlichen Gradienten der chemischen Zusammensetzung abgeschieden und charakterisiert werden. Dazu sollen Zusätze von Titan bzw. Silizium in den Kohlenstoffschichten realisiert werden. Titan soll eingesetzt werden, weil es metallische Hartstoffe bildet und die Haftung von Titancarbid auf Hartmetall ausgezeichnet ist. Silizium könnte zur Verbesserung der Haftung auf Hartmetallen von Vorteil sein, da es zu zusätzlichen Bindungen zum Substrat neigt und selbst kovalenten Bindungscharakter besitzt. Zusätzlich ist der Einfluss der Kombination dieser beiden Möglichkeiten der Gradierung in Aufbau und Eigenschaften bzw. der chemischen Zusammensetzung zu untersuchen. Zur Beurteilung der Einflüsse dieser unterschiedlichen Gradierungen auf das Verhalten und die Eigenschaften abgeschiedener Schichten sollen zum Vergleich zunächst Einlagerschichten der grundlegenden Schichtsysteme ohne und mit carbidischen Zusätzen hergestellt und untersucht werden.

## Kapitel 2

# Grundlagen und Stand der Technik

Die Beschichtung von Bauteilen mit funktionellen Schichten ermöglicht die gezielte Beeinflussung der Eigenschaften dieser Bauteile und die Optimierung entsprechend ihrer Einsatzbereiche. Eine besondere Rolle spielen dabei harte, verschleißarme Schichten mit niedrigen Reibwerten zur Anwendung als Schichten zum Schutz vor Verschleiß zur Erhöhung z.B. der Standzeit von Werkzeugen um mehr als das zehnfache [Hol86]. In der Industrie mit großem Erfolg eingesetzte Schichten zur Verschleißminderung sind z.B. TiN, TiC, Ti(C,N), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und (Ti,Al)N [SSH95]. Die Eigenschaften von Schichten können durch Berücksichtigung von verschiedenen Schichtkonzepten merklich verbessert werden.

### Kohlenstoffschichten

Insbesondere Kohlenstoffschichten besitzen in der Vielfalt ihrer Eigenschaften ein hohes Einsatzpotential. Die Eigenschaften dieser Schichten variieren in einem weiten Bereich zwischen den Eigenschaften der beiden kristallinen Phasen des Kohlenstoffs, des Graphits und des Diamants. Einige wichtige Eigenschaften dieser beiden Phasen sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Beim Diamant handelt es sich unter Normalbedingungen um eine metastabile Phase des Kohlenstoffs. Das Diamantgitter besteht aus tetraedrisch gebundenen,  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit sehr kurzen Bindungsabständen (0,154 nm), die zu sehr starken Bindungen führen. Diamant ist das härteste bekannte Material, hat den höchsten Elastizitätsmodul, einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand, geringe Korrosionsneigung, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und ist optisch transparent im sichtbaren und im infraroten Bereich. Ferner ist die Biokompatibilität von CVD-Diamantschichten sehr gut [PS99]. Diamant findet z.B. Anwendung im Bereich der Schneid- und Schleifwerkzeuge beispielsweise zur Aluminiumbearbeitung, in Wärmetauschern, bei Infrarot- und Mikrowellenfenstern und im Bereich leistungsstarker Hochfrequenzbauteile [Bai00, ELM<sup>+</sup>01, Sus00].

Die stabile Phase des Kohlenstoffs unter Normalbedingungen ist der Graphit. Er besteht aus einer Serie gestapelter paralleler Schichtebenen von hexagonalen,  $sp^2$ -

Eigenschaft		Graphit	Diamant
Dichte,	g/cm <sup>3</sup>	2,27	3,52
Härte,	HV	240-370 <sup>a</sup>	5700-10400
spez. el. Widerstand,	Ω cm	planar 10 <sup>-3</sup> senkrecht 1	10 <sup>13</sup>
therm. Leitfähigkeit,	W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	planar 10 <sup>-1</sup>	20
Elastizitätsmodul,	GPa	planar 950 senkrecht 50	1050

<sup>a</sup>für polykristallinen pyrolytischen Graphit

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Graphit und Diamant [Ye00, Stü97, FR99, Pie93]

hybridisierten Kohlenstoffatomen mit aufgrund des geringen Abstands (0,142 nm) festen Bindungen. Diese Ebenen sind durch relativ schwache Van-der-Waals-Bindungen miteinander verbunden (Abstand 0,335 nm). Graphit besitzt eine gute chemische Stabilität auch bei hohen Temperaturen in nichtoxidierenden Umgebungen, innerhalb der Schichtebenen hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit, eine geringe Dichte und einen niedrigen Reibwert. Graphit findet Anwendung als Metallgusstiegel, Elektrodenmaterial und im Verschleißschutz als Gleit- und Schmiermittel [Stü97].

Eine weitere Klasse von Kohlenstoffen sind die diamantartigen Kohlenstoffe (DLC), die sich durch hohe Härte, hohen Verschleißwiderstand, geringe Reibwerte, chemische Resistenz und relativ hohe Temperaturleitfähigkeit sowie einen hohen elektrischen Widerstand auszeichnen. Auch die Biokompatibilität von DLC-Schichten ist sehr gut [DGM97], allerdings stehen Ergebnisse von Langzeitversuchen noch aus [CL00]. Diese Schichten werden zum Beispiel als Schutzschichten für magnetische Datenträger, für Strichcode-Leser, als oberste Schicht auf Gläsern von Sonnenbrillen und als Antireflexionsschicht für Infrarotobjektive eingesetzt [ELM<sup>+</sup>01]. Bei diesen Schichten handelt es sich um amorphe Kohlenstoffschichten ohne kristalline Fernordnung mit variablen Anteilen an  $sp^1$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen und variablen Wasserstoffgehalten [GM94]. Abhängig von der Herstellung werden DLC-Schichten in wasserstofffreie (a-C) und wasserstoffhaltige (a-C:H) amorphe Kohlenstoffschichten unterteilt [Ang86]. Hohe Wasserstoffgehalte fördern die Bildung von polymeren  $sp^3$  CH<sub>n</sub> (n>1) Strukturen, welche die  $sp^3$ -gebundenen Kohlenstoffatome zu Bindungen mit Wasserstoffatomen zwingen und so zum Abbau von Eigenspannungen und zur Reduzierung der Härte führen [PZL<sup>+</sup>02]. Amorphe Kohlenstoffschichten bestehen aus dreidimensionalen Netzwerken, ähnlich wie Glas, in dem die Kohlenstoffatome in wenige Zehntel Nanometer großen Bereichen mit graphitähnlicher bzw. diamantähnlicher Konfiguration unterschiedlich orientiert angeordnet sind [KKHI60]. Laut Ergebnissen der optischen Spektroskopie zur Struktur der Schichten kann man auf  $sp^2$ -Verbunde der Kohlenstoffatome schließen, die als große, graphitähnliche Anhäufungen in den

DLC-Schichten isoliert vorliegen, da die Schichten extrem kleine elektrische Leitfähigkeiten aufweisen [Ang92]. Diese Struktur von isolierten Inseln starren Aufbaus in elastischer Matrix wurde bereits zur Erklärung des Aufbaus von amorphem Silizium herangezogen [Tho83]. Untersuchungen an amorphen Schichten mit annähernd der Dichte von Diamant ergaben, dass darin eine signifikante Anzahl von  $sp^3$ -gebundenen Dreier-, Vierer- und Fünferingen vorhanden sind [MMP<sup>+</sup>96].

### Haftungsproblematik bei harten Kohlenstoffschichten

Die hohe Härte von dünnen Kohlenstoffschichten wird durch den Eintrag von Energie entweder direkt durch die schichtbildenden Kohlenstoffatome bzw. Kohlenstoffionen oder durch zusätzlichen Ionenbeschuss erreicht. Mit der hohen Härte gehen jedoch hohe Eigenspannungen einher, die schon bei geringen Schichtdicken zur Delamination dieser harten Schichten führen [KB00a]. Diese Zusammenhänge zwischen Eigenspannung und Härte werden in verschiedenen Theorien zur Subplantation diskutiert. Durch den Energieeintrag per Ionenbeschuss kann eine Modifikation von  $sp^2$ -Bindungen in der Schicht zu  $sp^3$ -Bindungen durch Subplantation [Mül86, LKRE90, MMP91, Dav93, Rob93, LLG94] stattfinden, die zur Steigerung der Härte führen. Diese Einlagerung von Atomen in die bestehende Schicht kann durch direktes Eindringen eines Kohlenstoffteilchens in die Schicht geschehen, durch Kollisionen von ankommenden Teilchen mit Oberflächenatomen, bei denen diese Oberflächenatome in die Schicht gestoßen werden [Rob93] oder durch indirekte Subplantation, bei der inerte Ionen Oberflächenatome treffen, die dann in tiefere Lagen gestoßen werden [SUR<sup>+</sup>96]. Bei Beschuss mit höherenergetischen Ionen führt die hohe Energie der Ionen dazu, dass die durch den Energieeintrag hohe örtliche Dichte, durch die sich die  $sp^3$ -Bindungen der Schichtatome ausbilden können, relaxieren [Dav93, Rob93]. Das führt zu  $sp^2$ -Bindungen der Kohlenstoffatome, die Härte der Schicht wird geringer. Analog dazu wurde beobachtet, dass bei Temperaturen von über 150°C oder Kohlenstoffionenenergien unter 30 eV und über 600 eV ein Übergang von diamantähnlichen Eigenschaften zu graphitischen Eigenschaften bei der Beschichtung mit massensepariertem Ionenstrahl erfolgt [LLG94]. Allerdings wurden bei der Gleichstrom-Magnetronzerstäubung bis 200°C Substrattemperatur harte, diamantähnliche Kohlenstoffschichten abgeschieden [Stü97]. Der Übergang von diamantähnlichen, harten Schichten zu graphitischen Schichten ist nicht nur abhängig von der Ionenenergie und der Substrattemperatur sondern auch von der Ionenstromdichte und dem Beschichtungsverfahren [SXT<sup>+</sup>96].

### Beschichtungsverfahren

Zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten kommen verschiedene Beschichtungsverfahren zum Einsatz. Dabei unterscheiden sich zwei Gruppen: die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD) und die chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD). Die mit Hilfe von CVD-Verfahren abgeschiedenen a-C:H-Schichten enthalten hohe Anteile von Wasserstoff während mit PVD-Verfahren abgeschiedene Schichten

Wasserstoff nur in Form von Verunreinigungen enthalten [ZR00].

Zu den CVD-Verfahren gehören der thermische CVD-Prozess, bei dem chemische Reaktionen in der Gasphase zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten nahe oder auf dem Substrat bei Temperaturen von ca. 200°C bis 2000°C und Drücken von bis zu 1 bar zur Schichtbildung auf dem Substrat führen [KYCB00]. Beim plasma-aktivierten CVD-Prozess [GM94, LK98] werden diese Reaktionen durch ein Plasma aktiviert, die Beschichtungen finden folglich bei niedrigeren Temperaturen statt. Weiterhin können diese Aktivierungen der Reaktionen auch durch Photonen oder Laser bewirkt werden, die Verfahren werden entsprechend benannt. Die eingesetzten Gase sind im Allgemeinen verschiedene Kohlenwasserstoff-Verbindungen [KB00b].

Die PVD-Prozesse sind in drei Hauptgruppen unterteilt: Aufdampfen, Ionenplattieren und Zerstäuben. Beim Aufdampfen [OS94] wird das Schichtmaterial bis zur Verdampfung erhitzt, der Dampf schlägt sich auf dem Substrat nieder und bildet die Schicht. Dabei kann die Erhitzung des Materials z.B. durch Vakuumbogenverdampfer [DAK98], Elektronenstrahlverdampfer [SUR<sup>+</sup>97] oder Widerstandsverdampfer [OS94] erfolgen. Eine Sonderstellung nimmt dabei die Laserablation [RCC<sup>+</sup>00] ein, da hier die Verdampfung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet. Das Ionenplattieren [MMP91] ist dadurch charakterisiert, dass ein Teil der zum Substrat gelangenden Atome ionisiert und durch ein elektrisches Feld beschleunigt wird, so dass sie hohe Energien in die Schichten einbringen. Die Ionisierung der Atome wird durch verschiedene Methoden erreicht, entsprechend werden die Verfahren benannt. Das bedeutendste PVD-Verfahren ist die Zerstäubung [Ulr96, BLS<sup>+</sup>02]. Diese erfolgt indem positive Ionen aus einem Plasma auf das zu zerstäubende Material, das Target, das als Kathode geschaltet ist, beschleunigt werden. Diese Ionen sind in den meisten Fällen Argonionen und führen im Target zu Stoßkaskaden, in denen es lokal zu einer partiellen Impulskehr kommt, so dass an der Oberfläche Teilchen ausgeschlagen werden. Die zerstäubten Teilchen bestehen hauptsächlich aus neutralen Atomen [Hae87, RV92], ca. ein Hundertstel der Teilchen sind Ionen oder Atomagglomerate [Hae87]. Die Energie abgestäubter Teilchen beträgt je nach Targetmaterial im Mittel 10 eV bis 40 eV, wobei das Maximum der Energieverteilung unter 10 eV liegt [Hae87, RV92].

Da bei diesem Verfahren das Targetmaterial direkt aus der festen Phase zerstäubt wird, unterliegt die Auswahl der zu verwendenden Materialien fast keiner Beschränkung, auch Mehrkomponentenmaterialien können somit als Schichtmaterialien eingesetzt werden. Die Targets können geschmolzen, gegossen oder pulvermetallurgisch hergestellt werden oder auch aus mehreren Komponenten zusammengesetzt als Mosaiktargets vorliegen. Sind die Schichtmaterialien elektrisch leitfähig, so kommen Gleichstrom-Zerstäubungsverfahren zum Einsatz, sind sie nicht leitfähig, so können Hochfrequenzverfahren eingesetzt werden. Diese Zerstäubungseinrichtungen können als Dioden oder Trioden gebaut sein. Die sehr leistungsfähigen Magnetron-Zerstäubungsquellen sind Dioden mit gekühlter Kathode, bei denen mit einem zum elektrischen Feld transversalen Magnetfeld über der Kathode eine Elektronenfalle erzeugt wird, d.h. ein Gebiet, in dem die Elektronen infolge der Dirft einen in sich geschlossenen Ringstrom bilden. Da diese Systeme relativ hohe Depositionsraten und große Depo-

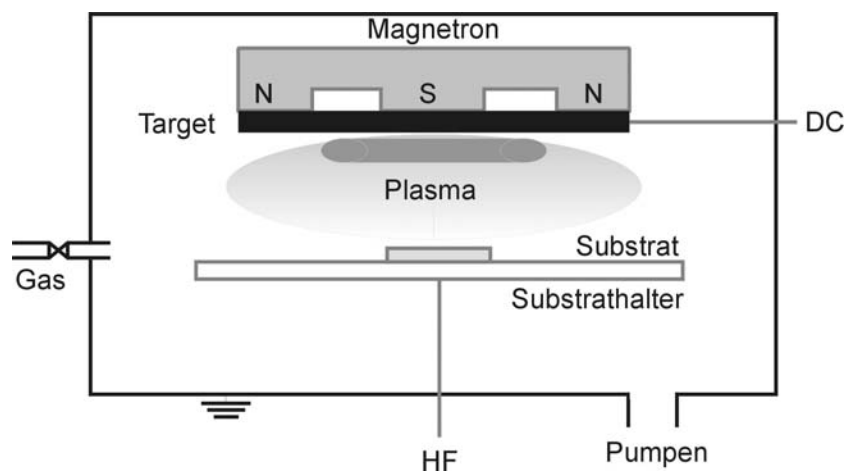


Abbildung 2.1: Prinzipskizze einer Anlage zur Magnetron-Zerstäubung

sitionsflächen bei geringer Substraterwärmung ermöglichen, haben sie den Bereich der Anwendungen der Zerstäubungsmethode beträchtlich erweitert [Hae87]. In Abbildung 2.1 ist eine Prinzipskizze einer solchen Hochleistungszerstäubungsanlage zu sehen. Unter dem Target befindet sich das Plasma, das auf Grund des Permanentmagnets hinter dem Target den Plasmatorus ausbildet. Der Probenhalter kann mit einer Hochfrequenzspannung beaufschlagt werden um so zusätzlich Ionen aus dem Plasma auf die Substrate zu beschleunigen [Hae87] und weitere Energie in die aufwachsenden Schichten einzubringen. Dieser Ionenbeschuss kann das Wachstum, die Struktur und die Eigenschaften der Schichten stark beeinflussen [Hae87].

Alle PVD-Verfahren können auch mit einem zusätzlichen Reaktivgas durchgeführt werden, es handelt sich dann um eine reaktive Abscheidung, bei der während des Beschichtungsprozesses aus dem Targetmaterial und dem Reaktivgas neue chemische Komponenten gebildet werden, die als Reaktionsprodukt die Schicht bilden.

Die Gefüge aufwachsender Schichten (bis ca.  $10\ \mu\text{m}$  Dicke) werden in verschiedene Zonen eingeteilt, die von der homologen Temperatur, das ist das Verhältnis von der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des Schichtwerkstoffs, und dem Argondruck beim Zerstäuben [Tho74] bzw. in der Erweiterung von der homologen Temperatur und der Substratvorspannung [MGR84] abhängig sind. Dieses erweiterte Modell ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Zone 1 bildet sich bei geringen homologen Temperaturen aus, diese niedrigen Temperaturen bedingen eine niedrige Oberflächenbeweglichkeit der Adatome. Durch Abschattungseffekte verstärkt bildet sich ein Gefüge aus inselförmig aufwachsenden Körnern, diese Schichten besitzen eine hohe Porosität. Bei höheren homologen Temperaturen bilden sich aufgrund der höheren Oberflächenbeweglichkeit der Adatome dichtere Schichten geringerer Porosität und mit der Temperatur ansteigender Säulengröße der Zone 2. Steigt die homologe Temperatur noch weiter an, so bewirkt die höhere Energie der Adatome eine Volumendif-

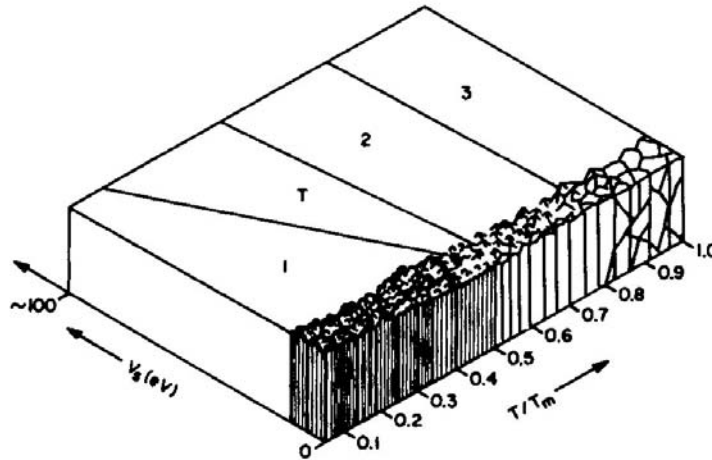


Abbildung 2.2: Wachstumszonenmodell nach Messier et al. [MGR84]; ( $V_s$ : Substratvorspannung,  $T$ : Substrattemperatur,  $T_m$ : Schmelztemperatur)

fusion, das Gefüge dieser Zone 3 ähnelt einem rekristallisierten Gefüge. Zwischen Zone 1 und Zone 2 existiert eine Übergangszone. In diesem Bereich können die Adatome durch Oberflächendiffusion die Wirkung der Abschattungen teilweise ausgleichen, es entsteht ein faserförmiges, relativ dichtes Gefüge. Mit Erhöhung des Ionenbeschusses erstreckt sich diese Zone T über einen größeren Temperaturbereich. Bei Schichten aus mehrphasigen Verbindungen ist die Zone T bedeutend stärker ausgeprägt als für Metalle und einphasige Schichten.

## Modifizierungen von Kohlenstoffschichten

Viele Eigenschaften reiner Kohlenstoffschichten wurden eingangs bereits aufgezählt. Leider besitzen harte Kohlenstoffschichten wegen der hohen Eigenspannungen nur eine geringe Haftung. Zur Steigerung der Haftung wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, im Folgenden sind einige dieser Möglichkeiten aufgeführt um zu einem Überblick zu gelangen.

Die als Maß für die Haftung von Schichten geltende kritische Last des Versagens (Ritztest) von DLC-Schichten auf Hartmetall (WC-Co) kann z.B. durch Beschuss der Substratoberfläche vor der Beschichtung mit Argonionen erhöht werden, hierbei erfolgt eine Aufrauung bzw. chemische Aktivierung der Substratoberfläche [Hak96]. Eine weitere Möglichkeit die Haftung zu verbessern bietet der Argonionenbeschuss mit Teilchenenergien von bis zu 300 eV während der Keimbildung auf Siliziumsubstraten. Dadurch bilden sich Si-C-Bindungen, die die Haftung verbessern können und teilweise den Einfluss der Eigenspannungen ausgleichen können [AR92]. Auch der Beschuss der Substratoberfläche mit hochenergetischen Kohlenstoffionen (1 keV) zur Bildung einer Zwischenschicht mit hoher Durchmischung von Substratatomten und



Kohlenstoffatomen erhöht die erreichbare Schichtdicke von ca. 100 nm für mittels Vakuumbogenverdampfer deponierte Schichten auf bis zu 6  $\mu\text{m}$  [Chh01].

Die Eigenspannungen mittels Laserablation aufgebracht Schichten können durch kurzes Erhitzen auf 600°C während der Beschichtung oder als Zwischenschritte auf unter 0,1 GPa vermindert werden [FSK<sup>+</sup>97]. Die abgeschiedenen Schichten erreichten Dicken von mehr als 1,2  $\mu\text{m}$  und wiesen annähernd Härte und E-Modul von Diamant auf [FSK<sup>+</sup>97].

Eine andere Möglichkeit die Haftung von Kohlenstoffschichten zu verbessern ist die Abscheidung von Mehrlagenschichten, wobei reine Kohlenstoffschichten unter unterschiedlichen Bedingungen abgeschieden werden. Beispielsweise wurden mehrlagige Kohlenstoffschichten mit einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  durch Senkung der Eigenspannungen (5 GPa) abgeschieden, indem die Schichten so aufgebaut wurden, dass jeweils eine Teilschicht mit positiver Substratvorspannung (1 GPa) folgend von einer Teilschicht mit negativer Substratvorspannung (6 GPa) abgeschieden wurde [GLC98].

Durch Einsatz von Metallcarbiden als dünne Schichten zur Haftvermittlung zwischen Substrat und Kohlenstoffschicht kann die Haftung dieser Schichten auf Stahl verbessert werden [FHLL92, KB00a]. Die Abscheidung von Kohlenstoffschichten auf Hartmetalle mit einer Haftvermittlerschicht aus Titancarbid (Dicke 20 nm-200 nm) in Verbindung mit der kontinuierlichen Erhöhung der Energie von zusätzlichen Argonionen ermöglicht die Abscheidung harter DLC-Schichten [Stü97]. Für Kohlenstoffschichten bis zu einer Dicke von 2  $\mu\text{m}$  führte dies zu einer beträchtlichen Erhöhung der kritischen Last des Versagens gegenüber einlagigen Kohlenstoffschichten [SUL<sup>+</sup>99].

Zur Verbesserung der Haftung von DLC-Schichten werden Mehrlagenschichten zur Bildung eines stufenförmigen chemischen Gradienten abgeschieden. Diese Schichten beginnen typischerweise mit einer Haftvermittlerschicht auf dem Substrat. Darauf werden anschließend weitere Einzellagen mit steigender Kohlenstoffkonzentration abgeschieden. Die Gradierung wasserstoffreicher Kohlenstoffschichten durch Mehrlagenschichten mit dem Aufbau Ti/TiN/TiCN/TiC/DLC wird zur Erhöhung der Adhäsion zwischen Substrat und DLC-Schicht eingesetzt [DB95]. Untersuchungen zum Reibwert dieser Schichten ergaben Werte zwischen 0,08 und 0,3 bei einem Gegenkörper aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Schichtabscheidung erfolgte mittels reaktiver Zerstäubung von Titan in Anwesenheit von Methan. Die Druckeigenspannungen 2,5  $\mu\text{m}$  dicker Schichten sind von der Substratvorspannung abhängig, sie steigen von 0,7 GPa (0 V) stark auf 8,5 GPa (-150 V) an und sinken anschließend auf 7,9 GPa ab [DB96]. Die Abscheidung von Mehrlagenschichten mit den Stapelfolgen Ti/TiN/TiNC/DLC bzw. Ti/TiC/DLC auf Titan und Ti/TiN/TiNC/DLC auf nichtrostende Stähle hat die Erhöhung der Adhäsion der Schichten gegenüber reinen DLC-Schichten sowie eine Verbesserung des Verschleißwiderstandes zur Folge [CF00]. Der Reibwert dieser wasserstoffhaltigen DLC-Schichten gegen Chromstahl betrug 0,2 [CF00]. Die Beschichtung von reinem Titan als Implantatwerkstoff für die Medizintechnik wird durch die Gradierung durch Mehrlagenschichten mit dem Aufbau  $\text{TiN}_x - \text{TiC}_y - \text{DLC}$  ermöglicht [DGM97]. Durch Zugabe von Silizium in per reaktiver Gleichstrom-Magnetronzerstäubung hergestellte  $\text{CN}_x$ -Schichten kann der Reibwert gegen 100Cr6 von 0,16 ( $\text{CN}_x$ ) auf 0,12

( $\text{SiCN}_{x-1}$ ) gesenkt werden [FSB<sup>+</sup>02].

Diese Kohlenstoffschichten auf Haftvermittlern werden auch mit kontinuierlichen Gradienten zwischen Haftvermittlerschicht und Kohlenstoffschicht abgeschieden. Dabei handelt es sich z.B. um metallhaltige DLC-Schichten mit Haftvermittlerschichten aus Wolfram, Niob oder Titan mit einem kontinuierlichen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung bis zu Me/C-Verhältnissen von 0,3, die eine sehr gute Haftung, geringere Eigenspannungen, jedoch höhere Verschleißraten als reine DLC-Schichten besitzen [BCS<sup>+</sup>00]. Die Zugabe von Wolfram, Eisen oder Ruthenium senkt den Reibwert von a-C:H-Schichten in feuchter Umgebung, jedoch bei Versuchen, die in Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, führen diese Zugaben zur Erhöhung des Reibwertes [DHM87]. Insbesondere Schichten mit kontinuierlichem Gradienten von Ti über TiC nach DLC haben Reibwerte von unter 0,1 und weisen dabei weder für einlagige Kohlenstoffschichten typische Risse noch Delaminationen auf [VCL<sup>+</sup>97].

Die Abscheidung von Schichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung im Dreistoffsystem B-C-N führt zur Verbesserung der Haftung der kovalent gebundenen Schichten [LBS<sup>+</sup>01].

Eine weitere Möglichkeit die Eigenschaften von Kohlenstoffschichten nachhaltig zu beeinflussen ist die Zugabe von z.B. Metallen. Bei mittels reaktiver Magnetronzerstäubung abgeschiedenen Ti-C:H-Schichten wird eine Steigerung der Härte für ansteigenden Titangehalt beobachtet [LAF97, VSP99]. Mittels eines Hybridprozesses, bestehend aus Laserablation und Magnetronzerstäubung, wurden WC-haltige DLC-Schichten abgeschieden. Die Größe und die Verteilung der WC-Kristalle bestimmt die Härte und die tribologischen Eigenschaften dieser Schichten. Die Kombination von hoher Härte und Selbstschmierung führt zu Reibwerten von unter 0,2 gegen Stahl (X105CrMo17) und zu guter Verschleißbeständigkeit sowohl bei feuchter als auch bei trockener Umgebung [VOZ99]. Die nichtreaktive Abscheidung durch Magnetronzerstäubung von titanhaltigen, amorphen Kohlenstoffschichten mit kristallinen Partikeln aus Titancarbid in der Größenordnung von Nanometern führt zu superharten Schichten mit geringeren Reibwerten als reine Kohlenstoffschichten [SLU<sup>+</sup>02]. Durch Änderung des Titangehaltes können Reibwert, kritische Last des Versagens und die Härte beeinflusst werden [SLU<sup>+</sup>02, BLS<sup>+</sup>00]. Die Zugabe von Silizium zu a-C:H-Schichten stabilisiert die  $sp^3$ -Bindungen, reduziert die Eigenspannungen, macht den Reibwert von der Feuchtigkeit unabhängig, erhöht die Haftung auf metallischen Substraten, erhöht die thermische Stabilität [PZL<sup>+</sup>02, HHO<sup>+</sup>99] und hat für Konzentrationen von mehr als 20 % die Senkung der Härte zur Folge [ELM<sup>+</sup>01]. Weiterhin wird durch die Zugabe von Silizium die Eigenspannung der Schichtoberfläche gesenkt [GBTD95]. Auch durch Zugabe von Fluor können die Oberflächenspannung und der Reibwert gesenkt werden bei annähernd gleicher Härte wie reine DLC-Schichten [GBTD95]. Durch Dotierung von Kohlenstoffschichten mit Stickstoff können die Eigenspannungen reduziert werden [BPVA02], was aber eine Senkung der Härte und eine Erhöhung des Reibwertes zur Folge hat [PPC99]. Durch Zugabe von Bor kann die Eigenspannung per Vakuumbogenverdampfer abgeschiedener Kohlenstoffschichten gesenkt werden, jedoch sinkt die kritische Last des Versagens ebenfalls [Chh01].

**Teil II**  
**Experimentelles**



# Kapitel 3

## Versuchsdurchführung

### 3.1 Beschichtungsanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Schichten mittels PVD-Hochleistungskathodenzerstäubung in einer Beschichtungsanlage Z550 der Fa. Leybold hergestellt. Die benutzten Targets hatten einen Durchmesser von 75 mm, eine Dicke von ca. 5 mm und befanden sich in einem Abstand von ca. 5 cm über den Proben, die auf einen drehbaren Substrathalter aus Aluminium (Abmessungen 500 mm x 80 mm x 25 mm) positioniert wurden. Die Targets wurden durch Gleichstrom (DC) versorgt, die Leistung betrug 500 W, das entspricht  $11,32 \text{ Wcm}^{-2}$ . Über den Substrathalter konnte eine Hochfrequenzleistung von bis zu 1000 W eingekoppelt werden, so dass sich eine elektrische Substratvorspannung ausbildete. Diese negative Substratvorspannung wird im Folgenden als Betrag angegeben.

### 3.2 Substratvorbehandlung

Als Substrate kamen hauptsächlich Hartmetallwendeschneidplatten SNUN120408/601 der Fa. Walter zum Einsatz (Maße: 12,5 mm x 12,5 mm x 4,5 mm). Die Zusammensetzung ist: 88,5 Massen% WC, 11 Massen% Co, 0,5 Massen% Ta(Nb)C. Zur besseren Auswertung der Härteeindrücke, der Ritz- und der Verschleißspur wurden die Hartmetallsubstrate mit Diamantpaste (Körnung  $3 \mu\text{m}$ ,  $Ra=4 \text{ nm}$ ) poliert. Desweiteren kamen Biegebalken aus polierten Siliziumwafern zur Eigenspannungsmessung und zur Dichtemessung zum Einsatz. Die Maße waren 12 mm x 2 mm, die Dicke betrug 0,375 mm bzw. 0,525 mm. Alle Substrate wurden vor der Beschichtung 15 min im Ultraschallbad in Aceton entfettet und mit trockener Luft abgeblasen. Nach der Reinigung wurde die Oberfläche der Biegebalken mit dem Tastschnittgerät aufgenommen und die Proben entsprechend markiert.

Anschließend erfolgte die Positionierung der Substrate in der Beschichtungsanlage und die Evakuierung des Rezipienten bis zu einem Restgasdruck von weniger als  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ .

Der Ätzprozess zum Reinigen der Substrate im Vakuum erfolgte unmittelbar vor der Beschichtung mit einer HF-Spannung von 800 V bei einer Leistung von 750 W (HF) und einer reflektierten Leistung von weniger als 4 %. Das Arbeitsgas war Argon, der Druck im Rezipienten betrug 0,6 Pa. Diese Parameter wurden für die Dauer von 15 min konstant gehalten. Damit wurden ca. 100 nm des polierten Hartmetalls abgetragen und ein *Ra*-Wert von ca. 6 nm erreicht. Bei der Annahme, dass die Verunreinigungen auf dem Substrat ca. 10 bis 20 nm betragen, ist bei dieser Vorbehandlung der Abtrag der Verunreinigungen und damit das Aufwachsen der abgeschiedenen Schichten auf dem reinen Hartmetall gewährleistet.

### 3.3 Versuchsparmeter

Zur Untersuchung des Einflusses der HF-Substratvorspannung, und damit der Ionenenergie der auftreffenden Argonionen, auf die Eigenschaften der aufwachsenden Schichten wurde der Versuchsparmeter Substratvorspannung variiert. Weiterhin wurde die Beschichtungsdauer variiert. Alle anderen Versuchsparmeter wurden dabei konstant gehalten:

- Leistung am Target: 500 W entspricht  $11,32 \text{ Wcm}^{-2}$  (DC)
- Arbeitsgas Argon
- Arbeitsgasdruck 0,6 Pa

Für die Versuche zu den homogenen Einlagenschichten und zur Gradierung in Aufbau und Eigenschaften durch Ändern der Substratvorspannung während der Beschichtung wurden Targets mit homogener Zusammensetzung verwendet. Ihre Bezeichnung besteht aus den chemischen Zusammensetzungen und der Angabe der jeweiligen molaren Konzentrationen. In Tabelle 3.1 sind die in dieser Arbeit eingesetzten Targets und ihre Zusammensetzung angegeben.

Targetbezeichnung	Zusammensetzung		
	Graphit / mol%	Titancarbid / mol%	Siliziumcarbid / mol%
C	100	-	-
C/TiC(95/5)	95	5	-
C/TiC(70/30)	70	30	-
C/SiC(95/5)	95	-	5
C/SiC(70/30)	70	-	30

Tabelle 3.1: Nomenklatur und Zusammensetzung der eingesetzten homogenen Targets

Targetbezeichnung	Zusammensetzung			
	1. Hälfte			2. Hälfte
	Graphit / mol%	Titancarbid / mol%	Siliziumcarbid / mol%	Graphit / mol%
C/TiC(95/5)-C	95	5	-	100
C/TiC(70/30)-C	70	30	-	100
C/SiC(95/5)-C	95	-	5	100
C/SiC(70/30)-C	70	-	30	100

Tabelle 3.2: Nomenklatur und Zusammensetzung der eingesetzten segmentierten Targets

Weiterhin wurden zur Realisierung von Gradienten in der chemischen Zusammensetzung segmentierte Targets eingesetzt. Die Bezeichnung erfolgt durch zusammenfügen der Zusammensetzungen der beiden Hälften laut Tabelle 3.2.

Diese segmentierten Targets und ihr Einsatz zur Gradierung der chemischen Zusammensetzung sind in Kapitel 3.3.3 auf Seite 19 eingehend beschrieben.

Zur Beschichtung wurden die Proben jeweils mittig unter dem Target positioniert.

### 3.3.1 Homogene Einlagenschichten

In grundlegenden Versuchsreihen wurden zunächst von allen Targets homogene Einlagenschichten mit konstanter Substratvorspannung abgeschieden. Innerhalb einer Versuchsreihe wurde dabei die Substratvorspannung typischerweise zwischen 0 V und 800 V in Schritten von 100 V variiert.

### 3.3.2 Gradierte Mehrlagenschichten

Der für diese Arbeit gewählte Magnetron-Beschichtungsprozess ist durch Substratvorspannung und Beschichtungsdauer charakterisiert. Zur Herstellung gradiertener Mehrlagenschichten mit Gradienten durch gestuft ansteigende Ionenenergie wurde der Beschichtungsprozess so durchgeführt, dass die Substratvorspannung während der Beschichtung erhöht wurde. Das Anlegen der drei gewählten Substratvorspannungen ( $V_0, V_1, V_2$ ) an den Substratteller erfolgte dabei stufenweise jeweils entsprechend der gewählten Beschichtungsdauer ( $\delta t_{V_0}, \delta t_{V_1}, \delta t_{V_2}$ ;  $\delta t_{V_X} = |t_{X+1} - t_X|$ , vgl. Abb. 3.1). Der prinzipielle Verlauf der Substratvorspannung während des Beschichtungsprozesses und der daraus resultierende Schichtaufbau für die Mehrlagenschichten ist aus Abbildung 3.1 ersichtlich.

Aus den Variationsmöglichkeiten der Parameter zur Gradierung der Schichten wurden für die Versuche mit reinen Kohlenstoffschichten vier Versuchsreihen ausgewählt.

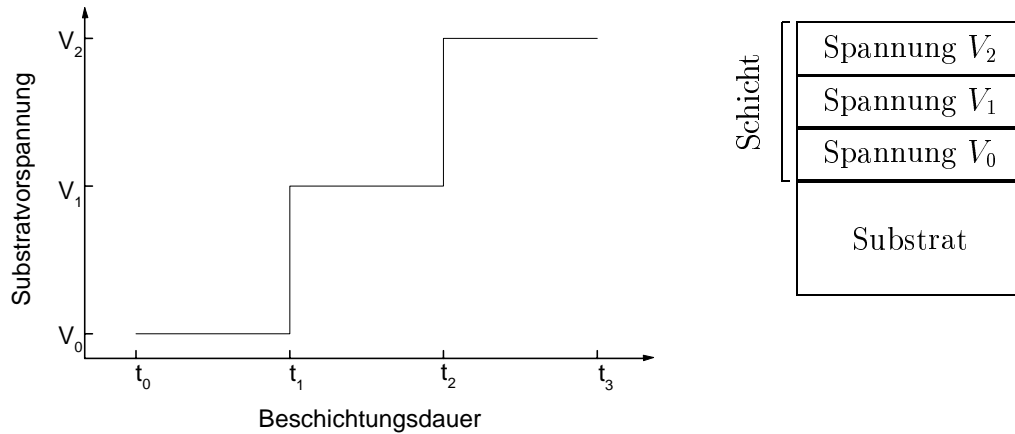


Abbildung 3.1: Substratvorspannung-Zeit-Verlauf und daraus resultierender Schichtaufbau von gradierten Mehrlagenschichten

Wegen der Vergleichbarkeit wurde dabei bei allen Versuchen die elektrische Substratvorspannung um jeweils den gleichen Betrag  $\Delta V = 150 \text{ V}$  erhöht.

Die vier gewählten Versuchsreihen mit gradierter Substratvorspannung sind in folgender Aufzählung kurz beschrieben, wobei das Verhältnis der Beschichtungsdauern der drei Stufen mit den entsprechenden Substratvorspannungen zur besseren Unterscheidung kurz als Zeitverhältnis angegeben ist:

- Zeitverhältnis  $(\delta t_{V_0} : \delta t_{V_1} : \delta t_{V_2}) = (1 : 1,1 : 3,8)$  - Variation der Gesamtbeschichtungsdauer
- Zeitverhältnis  $(\delta t_{V_0} : \delta t_{V_1} : \delta t_{V_2}) = (1 : 1 : 1)$  - Variation der Gesamtbeschichtungsdauer
- Zeitverhältnisse  $(\delta t_{V_0} : \delta t_{V_1} : \delta t_{V_2}) = (1:2:3)$  bzw.  $(1:1:1)$  bzw.  $(3:2:1)$  - Variation der Einzellagendicken bei gleicher Gesamtschichtdicke
- Zeitverhältnisse  $(\delta t_{V_0} : \delta t_{V_1} : \delta t_{V_2}) = (1:1:1)$  bzw.  $(1:1:2)$  bzw.  $(1:1:3)$  - Variation der Dicke der obersten Einzellage, während die Parameter der beiden unteren Einzellagen gleich gehalten wurden, um den Einfluss der obersten Lage insbesondere auf die Eigenspannungen und die Härte der gradierten Schicht zu untersuchen.

Bei den weiteren Versuchen zu Kohlenstoff/Titan bzw. Kohlenstoff/Silizium-Schichten wurden jeweils Gradierungen mit dem Zeitverhältnis 1:1:1 bzw. mit Variation der Einzellagendicken bei gleicher Gesamtschichtdicke untersucht.



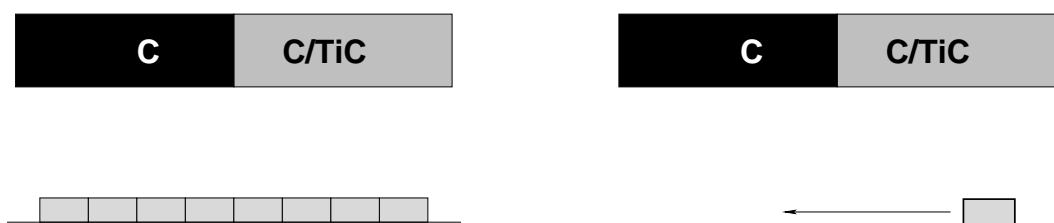


Abbildung 3.2: Photo des segmentierten Targets C/TiC(70/30)-C, Durchmesser des Targets: 75 mm

### 3.3.3 Homogene Einlagenschichten, abgeschieden von segmentierten Targets

Da in dieser Arbeit die Gradierung der chemischen Zusammensetzung der Schichten durch nichtreaktives Abscheiden erreicht werden sollte, wurden segmentierte Targets eingesetzt. Die Abbildung 3.2 zeigt ein Photo eines solchen segmentierten Targets. Es handelt sich hierbei um ein Target mit den gleichen äußeren Abmessungen wie die bisher vorgestellten Targets (Durchmesser 75 mm, Dicke ca. 5 mm) wobei eine Hälfte des Targets aus einer homogenen Mischung z.B. C/TiC(70/30) besteht und die zweite Hälfte jeweils aus reinem Kohlenstoff. Die Benennung dieses Targets nach der eingeführten Nomenklatur ist C/TiC(70/30)-C, vgl. Tab. 3.2 auf Seite 17. Durch den speziellen Aufbau dieser Targets ist es möglich, eine Ortsabhängigkeit der chemischen Zusammensetzung abgeschiedener Schichten zu erhalten [LSSH99].

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Schichtaufbaus, der Konstitution, der Eigenschaften und des Verhaltens der Schichten von der Position unter den segmentierten Targets wurde die in Abbildung 3.3 a skizzierte Anordnung der Substrate unter dem segmentierten Target realisiert. Die einzelnen Substrate lagen während des gesamten Beschichtungsvorgangs an dem in der Skizze angegebenen Ort unter dem Target. Dabei wurden zunächst homogene Einlagenschichten abgeschieden, die Substratvorspannung blieb während der gesamten Beschichtungsdauer konstant. So konnten die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten sowohl ortsabhängig als auch in Abhängigkeit von der Substratvorspannung bzw. der Ionenenergie ermittelt werden.



a) Anordnung der Substrate zur Abscheidung homogener Einlagenschichten von segmentierten Targets

b) Bewegung der Substrate zur Abscheidung gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Abbildung 3.3: Skizzen der Anordnung und der Bewegung der Substrate bei den Versuchen mit segmentierten Targets

### 3.3.4 Gradierete Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Um die Gradierung der chemischen Zusammensetzung von Schichten mit Hilfe des segmentierten Targets zu erreichen, wurde der in Abbildung 3.3 b skizzierte Versuchsaufbau eingehalten. Dabei wurden die Proben mit Hilfe einer Drehtellersteuerung während der Beschichtungsdauer von 90 min mit konstanter Geschwindigkeit unter dem Target hindurch bewegt, so dass ein Gradient der chemischen Zusammensetzung der Schichten entstand [LSSH99]. Diese Bewegung erfolgte so, dass die Probe von der C/TiC-Seite bzw. von der C/SiC-Seite des Targets zu der C-Seite hin bewegt wurde.

### 3.3.5 Gradierete Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Die Schichten dieser Versuchsreihe wurden hergestellt, indem das in Kapitel 3.3.4 vorgestellte Konzept zur kontinuierlichen Gradierung der chemischen Zusammensetzung angewandt wurde und zusätzlich während der Beschichtung die Substratvorspannung in Stufen geändert wurde, wie in Kapitel 3.3.2 bereits beschrieben.

# Kapitel 4

## Untersuchungsmethoden

Zur Ermittlung des Schichtaufbaus und der Schichteigenschaften wurden eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden und Analyseverfahren eingesetzt. Da die Anforderungen an das Substrat von dem jeweiligen Verfahren abhängig sind, wurden die Schichten auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden. In Tabelle 4.1 sind die unterschiedlichen Substrate und die ermittelten Messwerte der auf diesen Substraten abgeschiedenen Schichten zusammengestellt.

Substrat	Messwerte
Hartmetall (WC-Co)	Elementkonzentration, Röntgenstruktur, Schichtdicke, Härte, E*-Modul, kritische Last des Versagens (Ritztest)
Silizium	Eigenspannungen, Dichte
TEM-Netz	Bindungszustände

Tabelle 4.1: Substrate und Messwerte der Schichten die auf den entsprechenden Substraten abgeschieden wurden

### 4.1 Ermittlung der Schichtdicke

Die Dicke abgeschiedener Schichten kann mit Hilfe verschiedener Verfahren ermittelt werden:

- Kalottenschliffverfahren mit optischer Auswertung
- Messen der Stufe zwischen Substratoberfläche und Schichtoberfläche durch ein Tastschnittgerät (KLA-Tencor-Profilometer P-10)
- Ausmessen von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (JSM 840, Fa. Jeol) von Bruchkanten

Da wegen der unterschiedlichen Substrate in dieser Arbeit mehrere Meßverfahren zur Ermittlung der Schichtdicke notwendig waren, wurden Versuche zur Vergleichbarkeit dieser Methoden gemacht. Die mit Hilfe der unterschiedlichen Meßverfahren ermittelten Schichtdicken zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, somit können diese Verfahren je nach Substrat und Schichtdicke zur Schichtdickenmessung eingesetzt werden.

Bei der Auswertung der Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, kam zur Ermittlung der Schichtdicke auf Hartmetallsubstraten das Kalottenschliffverfahren und bei Schichten auf Silizium die Methode mit dem Tastschnittgerät zum Einsatz.

## 4.2 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten kamen die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und die Augerelektronenspektroskopie (AES) zum Einsatz.

Bei der Analyse mit der Elektronenstrahlmikrosonde werden durch Elektronenbeschuss Elektronen aus den inneren Schalen des untersuchten Materials herausgelöst. Beim Auffüllen dieser leeren Plätze durch Elektronen aus äußeren Schalen wird charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt, die analysiert und ausgewertet wird. Das untersuchte Materialvolumen hat eine Tiefe und einen Durchmesser von jeweils etwa  $1\ \mu\text{m}$ . Dieses Verfahren ist zur Untersuchung von Schichten geeignet, deren Dicken mehr als 800 nm betragen und deren Elemente eine Ordnungszahl größer als vier besitzen. Die Analysen wurden mit einem Camebax Microbeam der Fa. Cameca durchgeführt.

Die Augerelektronenspektroskopie ist ein oberflächensensitives Analyseverfahren mit einer Tiefenauflösung von ca. 1 nm zur quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung. Die Anregung erfolgt dabei durch Elektronenbeschuss, der ein Elektron aus einer inneren Schale ausschlagen kann. Die entstehende Lücke wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann die Emission eines dritten Elektrons, des sogenannten Augerelektrons, bewirken. Die charakteristischen Energiespektren werden aufgenommen und die Elementkonzentrationen daraus ermittelt. Mit diesem Verfahren sind Wasserstoff und Helium prinzipiell nicht nachweisbar. Zum Einsatz kam das Gerät PHI 680 Field Emission Scanning Auger Nanoprobe der Fa. Physical Electronics.

## 4.3 Analyse der Struktur und der Bindungsart der Schichten

Die Untersuchung der Struktur der Schichten erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und der Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Bei der Röntgendiffraktometrie in der Bragg-Brentano-Anordnung treffen Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge  $\lambda$  unter dem Winkel  $\theta$  auf die Probe auf und werden an den Netzebenen mit dem Abstand  $d$  des Werkstoffes gebeugt. Dieser Zusammenhang wird durch die Braggsche Gleichung beschrieben, wobei ganzzahlige Vielfache  $n$  der Wellenlänge berücksichtigt werden:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

Die Identifizierung der Materialien erfolgte durch den Vergleich der Lage der Intensitätsmaxima mit den in der ASTM-Kartei [Int95] angegebenen Daten. Die Messungen wurden mit einem C 3000 der Fa. Seifert durchgeführt.

Um die Bindungsarten in Kohlenstoff zu bestimmen, wurde die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) an einem Tencai F20 ST der Fa. FEI eingesetzt. Bei der EELS wird die Probe von einem hochenergetischen Elektronenstrahl (200 keV) durchstrahlt und der Verlust der Energie zur Anregung bestimmter Zustände im untersuchten Material ermittelt. Aus diesen Energieverlusten kann auf die ursprünglichen Elemente und Bindungszustände in der Probe geschlossen werden. Aufgenommen wurden dabei die Energiebereiche um den Nullstrahl bis zu 50 eV zur Bestimmung der Plasmonenenergie und der Bereich der K-Kante des Kohlenstoffs zwischen 280 eV und 340 eV zur Ermittlung des  $sp^2$ -Gehaltes bzw. des  $sp^3$ -Gehaltes. Der Bereich von 250 eV bis 280 eV diente dabei zur Berechnung des Untergrundes.

Die Bestimmung des Anteils der  $sp^2$ -gebundenen Atome beruht auf der Tatsache, dass das Integral der Intensitäten für den Übergang  $1s \rightarrow \pi^*$  vom Beginn bis zum Maximalwert proportional zur Anzahl der  $\pi$ -gebundenen Atome im untersuchten Material ist [BMM88]. Der Anteil der  $sp^2$ -gebundenen Atome in einer unbekanntem Form von Kohlenstoff kann über das Verhältnis vom  $1s \rightarrow \pi^*$ -Intensitätsmaximum dieses Kohlenstoffs zum entsprechenden Signal des graphitischen Kohlenstoffs bestimmt werden, das 100%  $sp^2$ -Anteil repräsentiert [BMM88]. Um verschiedene Spektren vergleichen zu können, werden diese normiert indem die Integrale der  $1s \rightarrow \pi^*$ -Intensitätsmaxima mit den Integralen über ein bestimmtes Energiefenster  $\Delta E$  ins Verhältnis gesetzt werden [BMM88]. Der Anteil an  $sp^2$ -gebundenen Atomen  $f_{sp^2}$  ergibt sich dementsprechend aus Formel 4.2, wobei das Kürzel  $g$  für das graphitische und das Kürzel  $u$  für das unbekanntem Material steht. Die graphitische Schicht ist als Standard erhältlich ('graphitized carbon' von Fa. Plano, Wetzlar, Best.-Nr. S140).

$$f_{sp^2} = \frac{I_{g,\pi^*} \cdot I_u \Delta E}{I_{u,\pi^*} \cdot I_g \Delta E} \quad (4.2)$$

## 4.4 Analyse des Schichtgefüges

Zur Analyse des Schichtgefüges wurden sowohl Oberflächen als auch Bruchflächen der Schichten im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Bruchflächen wurden

an geeigneten Stellen der Ritzspur unter einem Winkel von  $60^\circ$  aufgenommen. Zum Einsatz kam ein Rasterelektronenmikroskop JSM 840 der Fa. Jeol.

Zur detaillierteren Untersuchung des Gefüges bzw. der Mikrostruktur der Schichten wurde die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. Dazu wurden dünne Probenschnitte mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt, einzelne Teilbereiche der Schicht genauer betrachtet, ausgewählt und im Hellfeld, Dunkelfeld und Beugungsmodus untersucht. Mit Hilfe der so entstehenden Beugungsbilder wurde die Struktur dieser Bereiche genauer bestimmt.

Der Netzebenenabstand des betrachteten Gitters  $d$  ergibt sich nach Formel 4.3 aus der Wellenlänge der Strahlung  $\lambda$ , dem Abstand zwischen Probe und Photoplatte  $L$  und dem Radius der abgebildeten Ringe  $R$ .

$$d = \frac{\lambda L}{R} \quad (4.3)$$

Da die Wellenlänge ( $300 \text{ keV} \rightarrow 1,968 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ ), die Abmessungen des Gerätes und die Radien der Beugungsringe bekannt sind, kann mit Hilfe der ASTM-Kartei anhand des zugehörigen Netzebenenabstandes das Material bestimmt werden. Diese Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Fa. Phillips, Typ CM30 durchgeführt.

## 4.5 Messung der Dichte

Die Messung der Dichte erfolgte mit Hilfe der Röntgenreflektometrie bei streifenförmigem Einfall. Dabei erfolgt die Bestimmung der Grenzwinkel der Totalreflexion dünner Schichten aus dem Interferenzbild der reflektierten Strahlen. Durch Variation des Einfallswinkels auf die Probenoberfläche wird der optische Weg der an der Unterkante der dünnen Schicht reflektierten Strahlen gegenüber den an der Oberfläche reflektierten Strahlen verändert. Da in Abhängigkeit vom Gangunterschied Interferenz auftritt, zeigt die reflektierte Intensität Extrema als Funktion des Einfallswinkels.

Die bei der Reflexion an einer dünnen Schicht zu erwartende Intensitätsverteilung kann mit einer Rekursionsformel für den Reflexionskoeffizienten der Schicht nach L.G.Parratt [Par54] auf Basis der Fresnelschen Formeln simuliert werden. Mit Hilfe dieser Rekursionsformel können sowohl die Reflexionen an einer einzelnen dünnen Schicht als auch die Reflexionen an einem Mehrschichtsystem simuliert werden.

Als variable Parameter der Simulation stehen die Dicken, die Dichten sowie die Oberflächenrauheiten der einzelnen Schichten zur Verfügung. Der Abstand der Interferenzen wird durch die Wahl der Schichtdicke festgelegt, während die Amplituden der Interferenzen durch die Oberflächenrauheit der darunterliegenden Schicht bestimmt werden. Die Schichtdicke bestimmt den kritischen Grenzwinkel der Totalreflexion und legt dadurch den Startpunkt der Interferenzen fest. Mit der Simulation können die Dicke und die Dichte dünner Schichten sehr genau bestimmt werden. Zur Dichtemessung sind Proben mit geringer Schichtdicke (ca. 100 nm) und sehr geringer

Oberflächenrauheit erforderlich. Die Dichtemessung erfolgte mit einem ID3003 der Fa. Seifert, der Fehler ist geringer als  $0,05 \text{ g/cm}^{-3}$ .

## 4.6 Ermittlung der Eigenspannungen

Die Ermittlung der Eigenspannungen der Schichten erfolgt durch die Auswertung der Biegelinie von beschichteten Biegebalken aus einkristallinem Silizium, dessen Werkstoffkennwerte bekannt sind ( $E/(1-\nu)_{(100)}=180,5 \text{ GPa}$ ). Durch die in den aufgetragenen Schichten vorhandenen Eigenspannungen werden diese dünnen Substrate verformt. Mit Hilfe eines Oberflächenprofilometers erfolgt anschließend die Ermittlung des resultierenden Biegeradius aus dem auf die Eigenspannungen in der Schicht geschlossen wird.

Die Auswertung erfolgte nach dem Abtasten der Siliziumsubstrate vor und nach der Beschichtung durch das Auswerteprogramm des benutzten KLA-Tencor-Profilometers P-10, das zusätzlich noch die Eingabe der Schichtdicke erforderte.

Die Eigenspannungen  $\sigma$  errechnen sich für Schichten, die auf dem kompletten Substrat haften nach Formel 4.4 aus dem Elastizitätsmodul  $E$  und der Querkontraktionszahl  $\nu_s$  des Biegebalkens, der Biegebalkendicke  $t_s$  und der Schichtdicke  $t_f$ . Dabei ergibt sich der Biegeradius  $R$  aus der Bogenhöhe  $B$  und der Länge  $L_b$  nach Formel 4.5.

$$\sigma = \frac{1}{6R} \frac{E}{(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (4.4)$$

$$R = \frac{L_b^2}{8B}, \text{ wenn } L_b \gg B \quad (4.5)$$

Für die Messungen dieser Arbeit wurden (100)-Silizium-Substrate benutzt. Für Silizium ist der Faktor  $E/(1-\nu)_{(100)}$  in der (100)-Ebene isotrop [Heu91].

## 4.7 E\*-Modul<sup>1</sup>- und Mikrohärtemessung

Die Härtemessung der abgeschiedenen Schichten erfolgte mit Hilfe eines als Mikroskopaufsatz konzipierten automatischen Mikrohärtprüfers der Fa. Ernst Leitz GmbH durch Mikrohärtbestimmung nach Vickers [DIN88]. Zur Bestimmung der Härte wird dabei ein Härteeindruck mit einer Vickers-Diamantpyramide erzeugt und optisch bei einer Mikroskopvergrößerung von 1250 fach mit Hilfe eines Auswerteprogrammes am Rechner ausgemessen.

Die Vickershärte  $HV$  errechnet sich aus der Kraft  $F$  (in N) und dem gemessenen Diagonaldurchmesser  $d$  (in  $\mu\text{m}$ ) nach Gleichung 4.6 [DIN88].

$$HV = \frac{1854,4}{9,81 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{F}{d^2} \quad (4.6)$$

<sup>1</sup>E\*-Modul entspricht dem elastischen Eindringmodul  $Y_{HU} = \frac{E}{1-\nu^2}$

Der Mikrohärtewert hängt sehr stark von der aufgewendeten Kraft ab, vergleichbare Härtewerte werden nur bei Messungen mit gleicher Kraft und Eindruckdauer erhalten [DIN88]. Diese Parameter waren für alle Messungen gleich, die Eindruckkraft betrug 0,5 N. Die so ermittelte Härte eines Hartmetallsubstrates beträgt 1450 HV0,05.

Bei der optischen Auswertung von Härteeindrücken einiger Schichten, insbesondere der Schichten mit Titancarbid, ist es wegen der Oberflächenbeschaffenheit oft sehr schwer oder unmöglich, mit dem vorgestellten Verfahren genaue Härtewerte zu ermitteln. Daher wurden ergänzend Härtmessungen mit Hilfe eines rechnergesteuerten Meßsystems zur Mikrohärtbestimmung durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Fischerscope H100 der Fa. Helmut Fischer GmbH + Co. KG. Bei der hier durchgeführten Universalhärtprüfung handelt es sich um eine registrierende Härteprüfung unter Prüfkrafteinwirkung [DIN97]. Für diese Messungen wird als Prüfkörper ebenfalls ein Vickersdiamant eingesetzt. Während des Prüfvorganges werden Prüfkraft und Eindringtiefe während des kompletten Vorganges aufgenommen.

Die plastische Härte  $HU_{plast}$  wird aus der maximalen Prüfkraft  $F_{max}$  und der Fläche, die aus dem Schnittpunkt der Tangente der Eindringtiefenkurve bei Maximalkraft im Bereich der Prüfkraftrücknahme mit der Abszisse  $h_r$  extrapoliert wird, nach Formel 4.7 berechnet [DIN97].

$$HU_{plast} = \frac{F_{max}}{26,43 \cdot h_r^2} \quad (4.7)$$

Zwischen der plastischen Härte und der Vickershärte wurde ein linearer Zusammenhang für Au, Cu und Si, gemessen an drei Härtevergleichsplatten und zwei Gläsern, im Bereich von 100 HV0,05 bis 1200 HV0,05 beobachtet [Beh93]. Dieser lineare Zusammenhang wurde weiterhin sowohl für reine Metalle als auch für technische Legierungen im dort untersuchten Bereich bis 1000 HV0,1 nachgewiesen [HD96]. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wird aus der plastischen Härte nach entsprechender Kalibrierung bei der Auswertung der Eindring-Last-Kurven die Vickershärte berechnet.

Aus der Steigung der Tangente an der Entlastungskurve zur Berechnung der plastischen Härte lässt sich unter Beachtung der geometrischen Abmessungen des Prüfkörpers ein elastischer Eindringmodul  $Y_{HU}$  berechnen [DIN97]. Er kann mit dem Elastizitätsmodul verglichen werden und wird auch elastischer Rückverformungsmodul oder Entlastungsmodul [HD96] genannt. In dieser Arbeit wird für diesen elastischen Eindringmodul der Begriff E\*-Modul angewendet. Zur Berechnung müssen sowohl der Schnittpunkt  $h_r$  (in mm) der Tangente der Kraft-Eindringkurve bei Maximalkraft  $F_{max}$  als auch die reziproke Steigung dieser Tangente  $\Delta h/\Delta F$  (in mm/N) bekannt sein:

$$Y_{HU} = \frac{1}{5,586 \cdot h_r \cdot \frac{\Delta h}{\Delta F}(F_{max}) - 7,813 \cdot 10^{-7}} \quad (4.8)$$

Um den Elastizitätsmodul der Probe  $E_{Probe}$  aus dem gemessenen Wert  $Y_{HU}$  zu berechnen, muss die Poisson-Zahl  $\nu$  der Schicht bekannt sein. Die Werte für den Indentor werden beim Kalibrieren des Gerätes bereits berücksichtigt.



$$E^*\text{-Modul} = Y_{HU} = \frac{E_{Probe}}{1 - \nu^2} \quad (4.9)$$

Für verschiedene Metalle und Gläser ist der E-Modul über der Belastung zwischen 5 mN und 100 mN weitgehend konstant [OP92]. Für Silizium mit der Orientierung (111) ist der E\*-Modul für Eindringtiefen zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 2,4  $\mu\text{m}$  ebenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Eindringtiefe [Beh93]. Da die Querkontraktionszahlen für die in dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten nicht bekannt waren, sind hier die E\*-Moduli laut Formel 4.9 angegeben.

Zunächst wurde die Härte eines polierten Hartmetallsubstrats mit diesem Meßsystem ermittelt. Ab einer Kraft von mehr als 100 mN ist die ermittelte Härte weitgehend unabhängig von der Eindruckkraft. Der aus der plastischen Härte abgeleitete Wert für die Eindruckkraft von 500 mN von 1430 HV0,05 zeigt mit dem durch optische Auswertung ermittelten Wert von 1450 HV0,05 eine sehr gute Übereinstimmung. Die Härte von abgeschiedenen Schichten einer kompletten Versuchsreihe wurde für einen Bereich von 1000 HV0,05 bis 3000 HV0,05 untersucht, wobei die Übereinstimmung der Ergebnisse der optischen Härtemessung und der Berechnungen aus dem Eindringtiefenverfahren ebenfalls sehr gut war. Der E\*-Modul des Hartmetallsubstrats betrug bei einer Prüfkraft von 500 mN ca. 440 GPa.

## 4.8 Beurteilung der Schichthftung

Mit Hilfe des Ritztestes wurde die kritische Last des Versagens ermittelt. Dabei wurde ein Diamantkegel (Rockwellhärteprüfkörper: Spitzenradius 0,2 mm) über die zu prüfende Oberfläche der Schicht gezogen, die zusätzlich eine Bewegung senkrecht zur Schichtoberfläche ausführt. Die Geschwindigkeiten waren jeweils konstant (in y-Richtung auf der Probe 4,7 mm/min und in z-Richtung senkrecht zur Schichtoberfläche 90 N/min). Zum Einsatz kam der Revetest LSRH der Fa. CSEM, es erfolgten jeweils fünf Einzelmessungen aus denen der Wert für die kritische Last des Versagens gemittelt wurde. Die in den Diagrammen angegebenen Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung dieser fünf Werte. Zur Auswertung wurde die Oberfläche mit Hilfe eines Lichtmikroskops mit angeschlossenem Rechner und entsprechendem Programm untersucht und die Ritzlänge gemessen. Die kritische Last des Versagens ergibt sich dabei aus der Länge der Ritzspur von deren Anfang bis zum ersten Versagen der Schicht (Risse, Delamination), woraus auf die Belastung zum Zeitpunkt des Versagens geschlossen werden kann.

## 4.9 Tribologische Untersuchungen

Die Untersuchung tribologischer Eigenschaften der Schichten wie Reibwert und Verschleißvolumen von Schicht bzw. Gegenkörper erfolgt nach dem Stift-Scheibe-Modellversuch. Dabei betrug die Normalkraft 10 N, die Geschwindigkeit 3 cm/s und die

Meßstrecke 1 km. Als Gegenkörper wurde eine Kugel aus 100Cr6 (Werkstoffnummer 1.3505) mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet. Die Versuche wurden mit dem Tribometer S/N 6-123, Pin-Disk Machine, der Fa. CSEM durchgeführt. Bei diesen Versuchen wird die ungeschmierte Gleitreibung ermittelt. Da die Versuche an Laborluft stattfanden, sind die Luftfeuchtigkeit und die Raumtemperatur zu berücksichtigen, die mittels eines digitalen kombinierten Hygro-/Thermometers jeweils unmittelbar vor den Versuchen ermittelt und protokolliert wurden.

Der Schichtverschleiß wird mit Hilfe eines Tastschnittgeräts durch Vermessen der Verschleißspur ermittelt. Dazu wird das Profil der Verschleißspur aufgenommen und mit Hilfe eines vorhandenen Auswertprogramms des Tastschnittgeräts KLA Tencor P-10 die verschlissene Fläche berechnet. Der Mittelwert aus vier Messungen  $A$  ergab entsprechend dem Versuchsaufbau mit dem Radius  $r_s$  der Verschleißspur das Verschleißvolumen  $W_S$  der Schicht:

$$W_S = 2\pi r_s A \quad (4.10)$$

Der Verschleiß der Kugel wird anhand des Durchmessers der Kugelkappe berechnet, der mit Hilfe eines Lichtmikroskops mit angeschlossenem Rechner mit Auswertprogrammen ermittelt wird. Der volumetrische Kugelverschleiß  $W_K$  berechnet sich aus dem Radius der Kugel  $R_k$  und dem Radius der Lauffläche  $r_k$  nach Gl. 4.11:

$$W_K = \frac{\pi}{3}(2R_k^3 - (2R_k^2 + r_k^2)\sqrt{R_k^2 - r_k^2}) \quad (4.11)$$

## 4.10 Ermittlung der Oberflächenrauheit

Zur Ermittlung der Oberflächenrauheit wird mit Hilfe eines Tastschnittgerätes die Oberfläche einer Schnittebene abgetastet und aufgenommen. Als Kenngröße für die Oberflächenrauheit wird anschließend der arithmetische Mittenrauhwert  $Ra$  als der arithmetische Mittelwert der absoluten Beträge der Abstände des Istprofils vom mittleren Profil berechnet [DIN98b]. Die Messungen wurden mit einem KLA-Tencor P-10 mit einem Spitzenradius von  $5\mu\text{m}$  durchgeführt. Die für diesen Radius genormten Grenzwellenlängen ( $\lambda_S=8\mu\text{m}$ ,  $\lambda_C=2,5\text{mm}$ ), der Höchstwert für den Profilverstärkungsfaktor ( $1,5\mu\text{m}$  angegeben,  $1\mu\text{m}$  gewählt) [DIN98a] und die Messstrecke ( $0,4\text{mm}$ ) [DIN98c] wurden eingehalten.

# Teil III

## Ergebnisse



## Kapitel 5

# Untersuchungen zur optimierten Abscheidung von Kohlenstoffbasisschichten

Zur optimierten Abscheidung von Schichten auf Kohlenstoffbasis werden die Abscheidungsbedingungen untersucht. Dazu gehört der Abtrag durch das Reinigungsätzen, die Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Position der Substrate unter dem Target, der Eintrag von Leistung ins Plasma durch die angelegte Substratvorspannung und die Temperaturen bei der Abscheidung der Schichten. Ferner wurde eine Plasmadiagnostik durchgeführt.

### 5.1 Abtrag durch Reinigungsätzen vor der Beschichtung

Unmittelbar vor der Beschichtung wurden die Substrate durch Ionenätzen mit Argonionen, die durch Substratvorspannung auf den Probenteller beschleunigt wurden, gereinigt. Bei dieser 15 minütigen Prozedur wurden ca. 100 nm Hartmetall bzw. Silizium abgetragen. Damit werden die üblichen Oberflächenverunreinigungen mit Dicken von 10 nm bis 20 nm entfernt.

### 5.2 Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Position unter dem Target

Die Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Position des Substrates unter dem Target wurde am Beispiel des Targets C/TiC(70/30) untersucht. Dazu wurden zehn Siliziumsubstrate teilweise mit Silberleitkleber abgedeckt und im Abstand von jeweils 5 mm vom Zentrum des Targets ausgehend nach außen positioniert. Nach der Beschichtung wurden die Schichtdicken mit Hilfe eines Oberflächentasters ermittelt, vgl. Kap. 4 auf

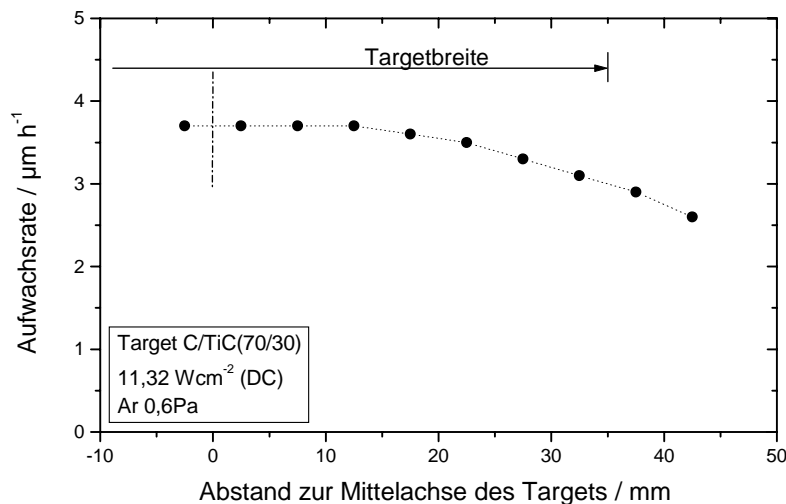


Abbildung 5.1: Aufwachsrate der Schichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target C/TiC(70/30)

S. 21. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 5.1 dargestellt, der Targetdurchmesser von 75 mm ist dabei berücksichtigt. Die Aufwachsrate ist mit  $3,7 \mu\text{m/h}$  unter dem Zentrum des Targets bis zu ca. 15 mm Entfernung von der Mittelachse konstant. Sie nimmt weiter zum Rand des Targets hin bis auf  $3,1 \mu\text{m/h}$  ab und ca. 10 mm vom Rand des Targets entfernt beträgt die Aufwachsrate  $2,6 \mu\text{m/h}$ .

Die zu beschichtenden Substrate sollten sich also in einer Entfernung von höchstens 15 mm von der Mittelachse des Targets befinden, um eine maximale Aufwachsrate und gleichmäßiges Beschichten zu gewährleisten.

### 5.3 Eintrag von Leistung in das Plasma durch eine Substratvorspannung

Die an das Target angelegte Leistung beträgt bei allen Versuchen 500 W, wie bereits in Kapitel 3.3 auf Seite 16 beschrieben. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung von 0 V bis 800 V an den Probenhalter wird zusätzlich Leistung in das Plasma eingekoppelt. In Abbildung 5.2 sind die HF-Leistung, die maximale, die minimale und die abgeschätzte resultierende Gesamtleistung in Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufgetragen. Bei der Einkopplung von zusätzlicher Leistung in das Plasma ist zu beachten, dass sich die Plasmageometrie ändert. Zur Berechnung der maximalen Gesamtleistung wird angenommen, dass sich die Plasmageometrie nicht ändert und

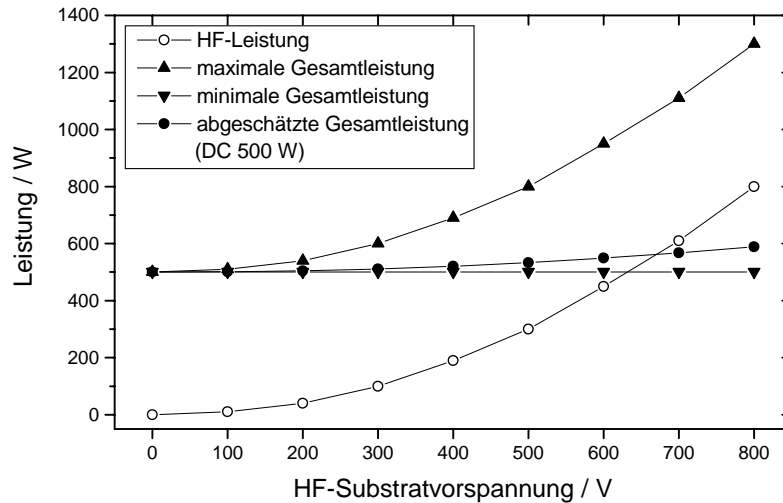


Abbildung 5.2: Einkoppelte HF-Leistung und resultierende Leistung im Plasma

die gesamte HF-Leistung in das Plasma unter dem Target eingekoppelt wird. Für die minimale Leistung wird das Plasmavolumen als unendlich angenommen. Die wahre Gesamtleistung muss zwischen diesen Werten liegen, ihre Abschätzung erfolgt unter Berücksichtigung der Flächen von Target und Substrathalter. Dazu wird vorausgesetzt, dass die HF-Leistung gleichmäßig über der Telleroberfläche abgegeben und nur die direkt unter dem Target abgegebene Leistung in das Plasma eingekoppelt wird. Der so abgeschätzte maximale Wert liegt bei ca. 590 W. Die Einkopplung zusätzlicher Leistung kommt erst ab Substratvorspannungen von ca. 400 V bis 500 V zum Tragen.

## 5.4 Temperaturen bei der Herstellung von Kohlenstoffschichten

Um einen Anhaltspunkt für die Höhe der Temperatur während der Beschichtung zu erhalten, wurde diese für die Beschichtung mit Kohlenstoff untersucht. Da die Substratvorspannung hochfrequent aufgebracht wurde, konnte die Temperatur während des Beschichtens mit Substratvorspannung nicht direkt mit dem Thermoelement gemessen werden. Zur Untersuchung der Temperatur in Abhängigkeit von der Substratvorspannung wurde daher in folgender Weise verfahren:

- Beschichtung des Hartmetallsubstrates
- Ausschalten der Anlage

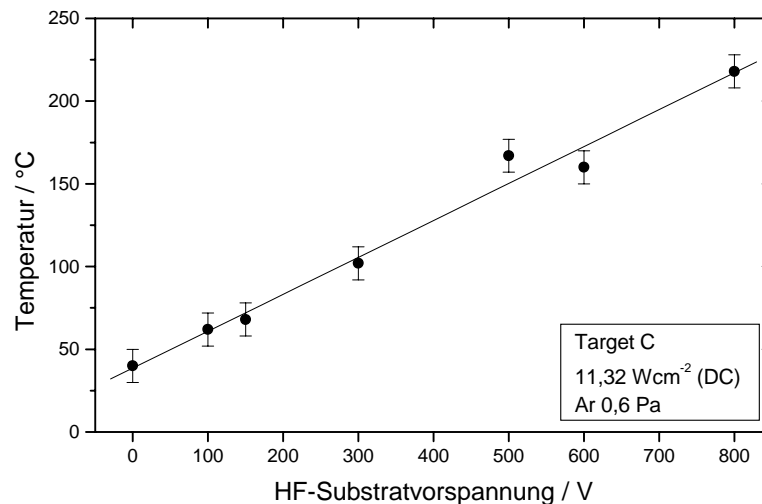


Abbildung 5.3: Temperatur während des Beschichtens mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Substratvorspannung

- Aufsetzen des Thermoelementes mit Hilfe einer Dreh-/Schiebedurchführung
- Aufnehmen der Abkühlkurve
- Auswertung der Abkühlkurve

Zur Auswertung wurde die aufgezeichnete Abkühlkurve um die Zeit zwischen Ausschalten der Anlage, also Beendigung der Beschichtung, und dem Beginn der Aufzeichnung der Messwerte berichtigt. Anschließend erfolgte die mathematische Annäherung eines Polynoms an diese Kurve und schließlich die Berechnung des Anfangspunktes, um die Temperatur zum Beschichtungsende zu bestimmen. Durch die Ungenauigkeiten des Messaufbaus, insbesondere der Kontaktierung, und der Auswertung wird hier ein Fehler von  $20^{\circ}\text{C}$  angenommen. In Abbildung 5.3 sind die auf diese Weise ermittelten Temperaturen in Abhängigkeit von der Substratvorspannung dargestellt. Mit steigender Substratvorspannung nehmen die Temperaturen von  $40^{\circ}\text{C}$  auf  $220^{\circ}\text{C}$  linear zu.

Nach der oben beschriebenen Methode wurde auch die Temperatur eines Hartmetallsubstrates unmittelbar nach dem HF-Ätzen untersucht. Hierbei wurden die entsprechenden Parameter der Beschichtungsversuche eingestellt. Die errechnete Temperatur für ein Hartmetallsubstrat nach 15 Minuten ätzen durch das Arbeitsgas Argon bei  $0,6\text{ Pa}$  und einer HF-Spannung von  $800\text{ V}$  beträgt ca.  $80^{\circ}\text{C}$ .



## 5.5 Plasmadiagnostik

Mit Hilfe eines Faraday-Bechers wurde die Stromstärke in Substrattellerhöhe bei verschiedenen Substratvorspannungen während der Abscheidung von Kohlenstoffschichten ermittelt. Der eingesetzte Faraday-Becher besteht aus einem geerdetem Gehäuse, der Blende mit einem Durchmesser von  $812\ \mu\text{m}$ , einer Supressorblende und dem eigentlichen Becher. Während der Messungen wurde eine Supressorspannung von  $100\ \text{V}$  eingestellt um die Elektronen am Erreichen des Bechers zu hindern. Wegen der hohen Empfindlichkeit des Messaufbaus wurde die Substratvorspannung an der Blende als Gleichspannung angelegt, der Substratteller blieb geerdet. Bis zu einer Substratvorspannung von  $300\ \text{V}$  wurde der Strom im Faraday-Becher und an der Blende gemessen. Die im Becher und an der Blende ermittelten Ionenstromdichten stimmten sehr gut überein. Die Ionenstromdichten für höhere Substratvorspannungen wurden aus der an der Blende ermittelten Stromstärke berechnet. In Abbildung 5.4 sind die ermittelten Ionenstromdichten und die sich daraus ergebenden Ionenflussdichten in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen. Ohne Substratvorspannung beträgt die Ionenstromdichte  $0,034\ \text{mA cm}^{-2}$ , mit steigender Spannung von  $100\ \text{V}$  bis  $800\ \text{V}$  nimmt sie linear von  $0,094\ \text{mA cm}^{-2}$  auf  $0,176\ \text{mA cm}^{-2}$  zu. Die aus den Ionenstromdichten resultierenden Ionenflussdichten sind ebenfalls in Abhängigkeit von der Substratvorspannung in Abbildung 5.4 dargestellt und können an der entsprechenden Ordinate abgelesen werden. Die Ionenflussdichte beträgt entsprechend zwischen  $2,14 \cdot 10^{14}$  Ionen/( $\text{cm}^2\ \text{s}$ ) und  $1,10 \cdot 10^{15}$  Ionen/( $\text{cm}^2\ \text{s}$ ).

Für Gleichstrom-Magnetron-Zerstäubung eines Targets mit den Maßen  $9\ \text{cm} \times 18\ \text{cm}$  mit  $500\ \text{W}$  Leistung wurden bei  $0,25\ \text{Pa}$  Argon Ionenflussdichten von  $2,3 \cdot 10^{14}$  Ionen/( $\text{cm}^2\ \text{s}$ ) bis  $4,2 \cdot 10^{14}$  Ionen/( $\text{cm}^2\ \text{s}$ ) ermittelt [MP97]. Der Verlauf entspricht dem in dieser Arbeit ermittelten; zwischen  $0$  und  $50\ \text{V}$  Substratvorspannung steigt die Ionenflussdichte stark an und erhöht sich bis zu  $300\ \text{V}$  Substratvorspannung linear.

Zur Ermittlung des Plasmapotentials wurde ein Bereich von  $7\ \text{V}$  um den Nullpunkt mit einer Schrittweite von  $0,2\ \text{V}$  untersucht. Die per Faraday-Becher ermittelten Stromstärke-Spannungs-Kurven wurden differenziert und durch Anpassung an eine Gauß-Verteilung erfolgte die Bestimmung des Maximums. Dieser Wendepunkt charakterisiert das Plasmapotential. Die so ermittelten Werte sind in Abbildung 5.5 in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Das Plasmapotential ist linear abhängig von der Substratvorspannung und beträgt zwischen  $0,05\ \text{eV}$  und  $0,8\ \text{eV}$ . Wegen des niedrigen Plasmapotentials im Vergleich zu den eingestellten Substratvorspannungen von mehreren hundert Volt ist dieses bei der Darstellung der Ergebnisse zu vernachlässigen. Die Ionenenergie entspricht somit der Substratvorspannung multipliziert mit der Elementarladung.

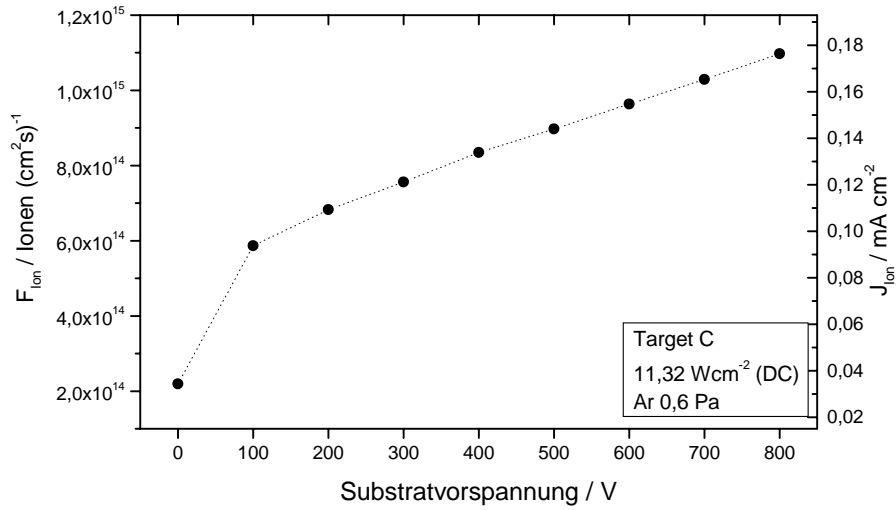


Abbildung 5.4: Ionenstromdichte ( $J_{\text{Ion}}$ ) und Ionenflussdichte ( $F_{\text{Ion}}$ ) in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

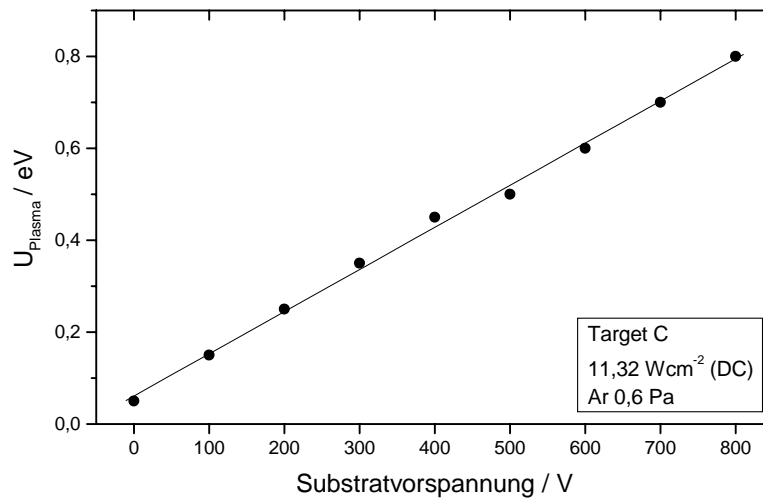


Abbildung 5.5: Plasmapotential in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

# Kapitel 6

## Kohlenstoffschichten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche, die mit dem Target aus reinem Kohlenstoff (Target C, s. Tab. 3.1 auf S. 16) durchgeführt wurden, vorgestellt. Dabei handelt es sich um homogene Einlagenschichten und verschiedenartig gradierte Mehrlagenschichten, s. Kap. 3.3.2 auf S. 17.

### 6.1 Homogene Einlagenschichten

Die homogenen Einlagenschichten dieser Versuchsreihe wurden mit Substratvorspannungen zwischen 0 V und 1000 V abgeschieden. Die gewählte Spannung blieb dabei während der gesamten Beschichtungsdauer konstant. Die Positionierung der Substrate erfolgte stets unter dem Zentrum des Targets.

#### 6.1.1 Konstitution und Gefüge

Die Schichten wurden anhand der röntgendiffraktometrischen Dichtemessung, rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop und EELS zur Untersuchung der Struktur und des Gefüges beurteilt.

Da die Messung der Dichte mit Hilfe der Röntgenreflexion durchgeführt wurde, war eine geringe Dicke der Schichten zur Dichtemessung notwendig, vgl. Kap. 4.5 auf S. 24. Daher wurden dünne Schichten (50 nm - 100 nm) abgeschieden und in Abhängigkeit von der Substratvorspannung untersucht. Bei jedem Beschichtungsvorgang wurden jeweils ein Siliziumsubstrat 15 mm x 15 mm, ein TEM-Netz und ein Siliziumsubstrat zur Schichtdickenermittlung per Oberflächentaster, vgl. Kap. 4.1 auf S. 21, beschichtet. Die Beschichtungsdauer betrug für alle Schichten drei Minuten.

Die Schichtdicken wurden mit Hilfe des Oberflächentasters und bei der Auswertung der Messungen zur Dichte ermittelt. Die Dicken der Schichten für die Dichtemessung betragen zwischen 106 nm und 47 nm und nehmen mit zunehmender Substratvorspannung ab. Damit betrug die Aufwachsrate zwischen 0,58 nm/s und 0,26 nm/s. Die mit den beiden Verfahren ermittelten Messwerte stimmen gut überein.

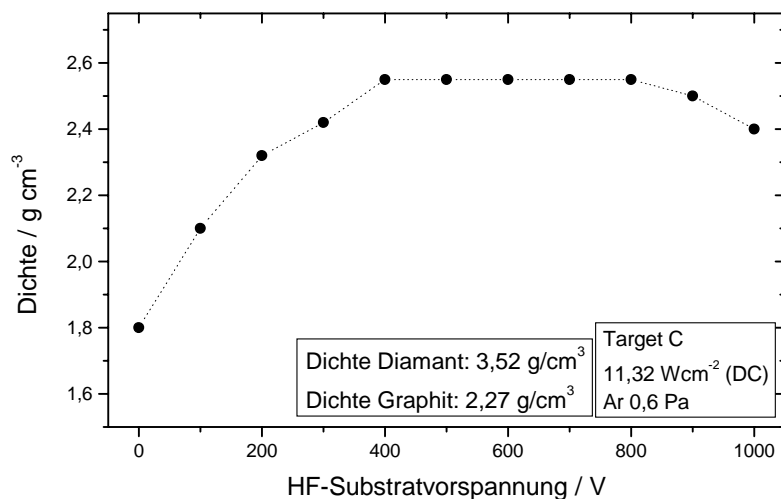


Abbildung 6.1: Dichte homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C

In Abbildung 6.1 sind die ermittelten Dichten dieser dünnen Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit der angelegten Substratvorspannung aufgetragen. Die ohne zusätzlichen Argonionenbeschuss deponierte Schicht hat bereits eine Dichte von  $1,8 \text{ g/cm}^3$ . Mit steigender Substratvorspannung steigt die Dichte bis zu einem Maximalwert von  $2,55 \text{ g/cm}^3$  an. Für mehr als 600 V Substratvorspannung sinkt die Dichte wieder ab.

### Kohlenstoffatomflussdichte

Aus Dichte und Aufwachsrate der Schicht, die ohne Substratvorspannung hergestellt wurde, kann die Kohlenstoffatomflussdichte  $F_C$  für alle Versuche, die mit diesem Target durchgeführt wurden, berechnet werden. In dieser Betrachtung wird dabei das Eigenpotential des Plasmas vernachlässigt und vorausgesetzt, dass auch durch hohen zusätzlichen Ionenbeschuss die Kohlenstoffatomflussdichte nicht wesentlich beeinflusst wird.

Die Dichte dieser Schicht betrug  $1,8 \text{ g/cm}^3$ , die Aufwachsrate  $R_C$   $2,12 \mu\text{m/h}$ , daraus ergibt sich:

$$R_C = 2,12 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}} = 5,83 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (6.1)$$

Das Atomgewicht von Kohlenstoff beträgt

$$12,01 \text{ u} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \frac{\text{g}}{\text{u}} = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ g} \quad (6.2)$$

Die Flussdichte  $F_C$  errechnet sich aus Dichte, Aufwachsrate und Atomgewicht:

$$\begin{aligned}
 F_C &= \frac{\rho_C \cdot R_C}{1,99 \cdot 10^{-23} \frac{\text{g}}{\text{Atom}}} & (6.3) \\
 &= \frac{1,8 \text{g} \cdot 5,83 \cdot 10^{-8} \text{cm} \cdot \text{Atome}}{1,99 \cdot 10^{-23} \text{g} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}} \\
 &= 5,33 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2 \text{s}}
 \end{aligned}$$

Aus den in Kapitel 5.5 vorgestellten Ionenflussdichten und den Atomflussdichten lässt sich das Flussdichtenverhältnis als eine charakteristische Größe des Beschichtungsprozesses errechnen. In Tabelle 6.1 sind die Werte zusammengestellt. Das Flussdichtenverhältnis beträgt zwischen 0,04 und 0,21, d.h. einem Schichtatom wird bis zu einem Fünftel der Energie eines Ions bereitgestellt.

Substratvorspannung / V	0	200	400	800
Ionenstromdichte / mA cm <sup>-2</sup>	0,034	0,109	0,134	0,176
Ionenflussdichte $F_{Ion}$ / cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$2,14 \cdot 10^{14}$	$6,83 \cdot 10^{14}$	$8,37 \cdot 10^{14}$	$1,10 \cdot 10^{15}$
Teilchenflussdichte $F_C$ / cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$5,33 \cdot 10^{15}$	$6,28 \cdot 10^{15}$	$6,12 \cdot 10^{15}$	$4,48 \cdot 10^{15}$
$\phi = F_{Ion}/F_C$	0,04	0,13	0,16	0,21

Tabelle 6.1: Ionenstromdichte, Ionenflussdichte, Teilchenflussdichte und Flussdichtenverhältnis, Target C

### Bindungsverhältnisse

Ausgehend von den Ergebnissen der Dichtemessung wurden exemplarisch drei Kohlenstoffschichten, hergestellt mit 0 V, 200 V und 500 V, mittels EELS untersucht. In der Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Bereich der Kohlenstoff-K-Kante nach Untergrundabzug dargestellt. Der Untergrund wurde anhand eines Energiefensters von 30 eV zwischen 250 eV und 280 eV berechnet. Anschließend wurden die Spektren der K-Kanten integriert: zwischen 280 eV und 288 eV für den Übergang von  $1s \rightarrow \pi^*$  und von 280 eV bis 340 eV zur Normierung, vgl. Kap. 4.3 auf S.23. Aus dem zugehörigen Nullstrahl (ZLP-zero loss peak) wurde die Dicke ausgewertet und per Hand das Maximum des Plasmonensignals bestimmt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

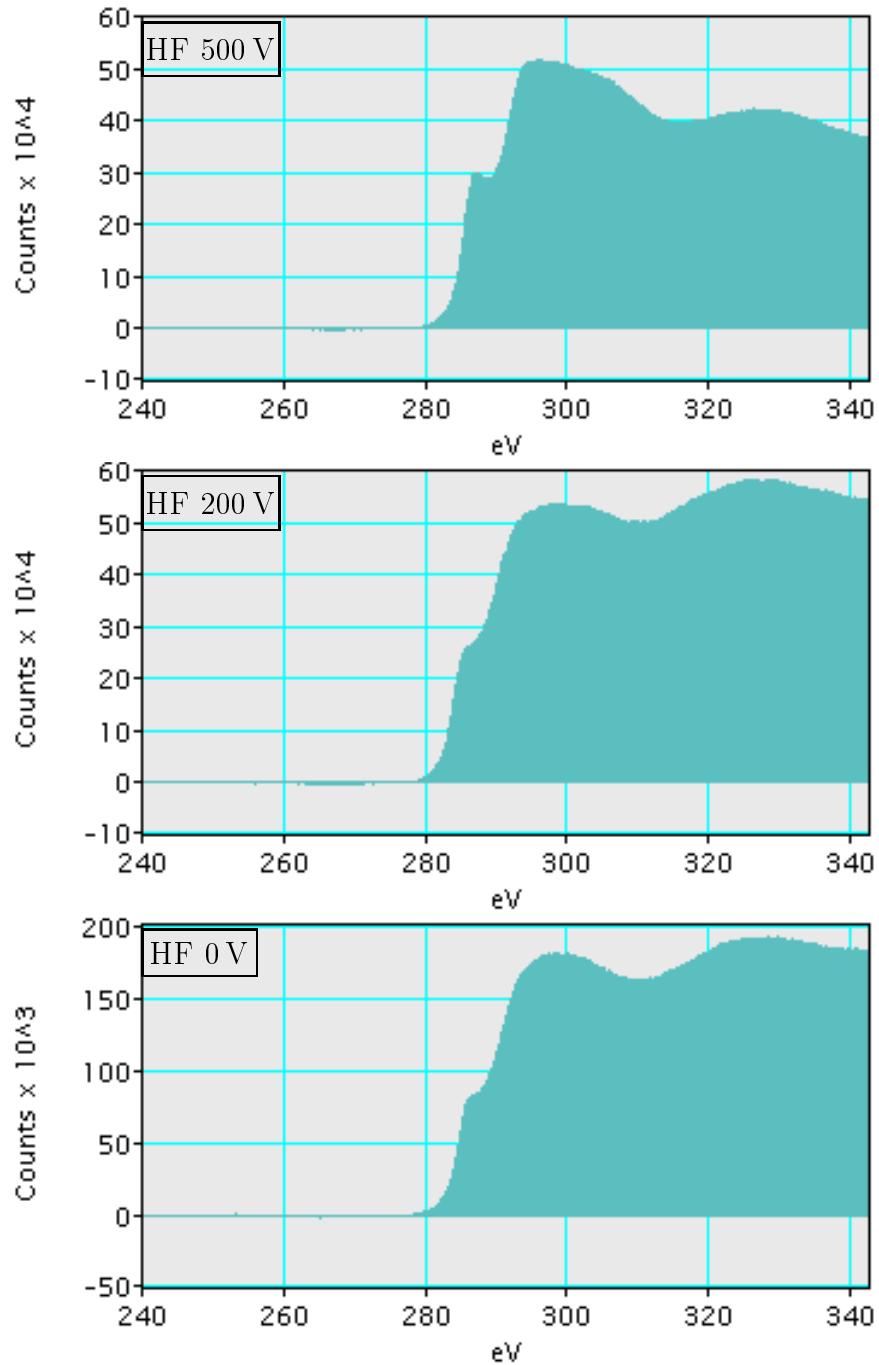


Abbildung 6.2: EELS-Spektren von homogenen Einlagenschichten im Bereich der Kohlenstoff-K-Kante, Target C, Substratvorspannungen 0 V, 200 V, 500 V

HF-Substrat- vorspannung	$\int_{280\text{ eV}}^{288\text{ eV}} IdE$ /Impulse	$\int_{280\text{ eV}}^{340\text{ eV}} IdE$ /Impulse	normierte Fläche	rel. Dicke $/\bar{l}_e$	Plasmonen- maximum
0 V	$3,58 \cdot 10^6$	$9,44 \cdot 10^7$	0,038	0,84	23,6 eV
200 V	$1,32 \cdot 10^7$	$2,92 \cdot 10^8$	0,045	0,85	23,6 eV
500 V	$1,08 \cdot 10^7$	$2,37 \cdot 10^8$	0,046	0,50	25,1 eV
graphitische Schicht	$1,65 \cdot 10^6$	$5,16 \cdot 10^7$	0,032	0,09	22,7 eV

Tabelle 6.2: Ergebnisse von EELS an homogenen Einlagenschichten, Target C (Substratvorspannungen 0 V, 200 V, 500 V) und einer graphitischen Standardschicht

Die Dicke wird relativ in Einheiten der mittleren freien Weglänge  $\bar{l}_e$  der Elektronen angegeben und sollte möglichst gering und dabei kleiner als eins sein. Das trifft hier zu, wobei diese für die abgeschiedenen Schichten zwischen 0,50 und 0,84 variiert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass zur Dicke auch der Trägerfilm des TEM-Netzes beiträgt und nicht nur die abgeschiedene Schicht.

Die Plasmonenenergie wird durch Lage des Maximums des Plasmonensignals definiert [WKF<sup>+</sup>00]. Sie steigt mit ansteigender Substratvorspannung von 23,6 eV auf 25,1 eV an. Für die graphitische Referenzschicht liegt das Maximum dieses Signals bei 22,7 eV. Der Anstieg der Plasmonenenergie ist auf den Anstieg der Dichte zurückzuführen [BMM88, WSG<sup>+</sup>96]. Dem entsprechend wird für die hier abgeschiedenen und untersuchten Schichten eine höhere Dichte als für Graphit erwartet. Die Dichte von Graphit wird allerdings erst ab Substratvorspannungen von 100 V erreicht, vgl. Abb. 6.1. Für zunehmende Ionenenergie steigt sowohl die Plasmonenenergie als auch der  $sp^3$ -Gehalt und die Dichte, wie laut Theorie erwartet wird [WKF<sup>+</sup>00]. Bemerkenswert ist, dass die Plasmonenenergie der graphitischen Schicht, die in der Literatur mit 26 eV [BMM88] bzw. 25,2 eV [YB00] angegeben wird, bedeutend höher liegt als die in dieser Arbeit ermittelte.

Zur Ermittlung der  $sp^2$ -Bindungsanteile in den Schichten wurde die Intensität über der Energie zwischen 280 eV und 288 eV ( $1s \rightarrow \pi^*$ ) integriert. Zur Normierung wurden die gemessenen Intensitäten der K-Kante jeweils zwischen 280 eV und 340 eV integriert. Das Verhältnis der Fläche des Übergangs von  $1s \rightarrow \pi^*$  zur gesamten K-Kante beträgt zwischen 0,038 und 0,046. Die Auswertung des  $sp^2$ -Gehaltes und des sich daraus ergebenden, maximalen  $sp^3$ -Gehaltes erfolgte nach Berger et al. [BMM88], vgl. auch Kap. 4.3 auf S. 23. In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse dieser Auswertung zusammengefasst. Mit steigender Substratvorspannung nimmt der Anteil der  $sp^2$ -gebundenen Atome ab und entsprechend der Anteil der  $sp^3$ -gebundenen Atome zu. Der Anteil der  $sp^3$ -gebundenen Atome variiert dabei zwischen ca. 16% und 30% und konnte somit annähernd verdoppelt werden. In Anbetracht der Tatsache, dass die Intensitätsmaxima für  $sp^2$ -gebundene Atome zur Ermittlung des  $sp^3$ -Anteils ohne

HF-Substrat- vorspannung	$sp^2$ - Gehalt	$sp^3$ - Gehalt
0 V	84,2%	15,8%
200 V	71,2%	28,8%
500 V	69,5%	30,5%

Tabelle 6.3: Bindungsanteile in homogenen Einlagenschichten aus Kohlenstoff ermittelt aus EELS-Messungen

Berücksichtigung weiterer Bindungsarten benutzt werden, sind die ermittelten Werte als maximal vorhandene Werte anzusehen. Die Werte für die  $sp^3$ -Bindungsanteile liegen im Bereich der Vorhersage (8% - 58%) laut [SUR<sup>+</sup>96]. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die oberflächennahen Kohlenstoffatome im Bereich einer Dicke von ca. 1,3 nm  $sp^2$ -Bindungen aufweisen [DAK98]. Für harte, amorphe DLC-Schichten mit einer Dicke von ca. 1  $\mu$ m wurde mit Hilfe der Ramanspektroskopie [Yos89] für Schichten mit einer maximalen Härte von 3250 HV0,05 der  $sp^3$ -Anteil mit 55% ermittelt [Stü97].

### Schichtgefüge und Schichtstruktur

Die Abbildung 6.3 zeigt rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von den Oberflächen der reinen Kohlenstoffschichten, die bei 10000facher Vergrößerung aufgenommen wurden. Neben den einzelnen Abbildungen ist die zugehörige Substratvorspannung angegeben. Unten rechts in der Abbildung ist zum Vergleich die Oberfläche des Substrates abgebildet. Zusätzlich sind in Abbildung 6.4 exemplarisch einige Bruchflächen der Schichten zusammengestellt. Diese Bilder wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop mit 5000facher Vergrößerung an geeigneten Stellen der Ritzspur aufgenommen.

Die Oberflächen der Schichten, die mit einer Substratvorspannung bis 100 V deponiert wurden, sind sehr glatt. Bei den mit 200 V bis 300 V abgeschiedenen Schichten ist zunächst die Topographie der Substratoberfläche sehr scharf abgebildet. Diese Oberflächentopographie der Hartmetallsubstrate entsteht durch den Ionenbeschuss während des Reinigungsätzens, da die Zerstäubungsrate von Cobalt bei Argonbeschuss fünfmal so hoch ist wie für Wolframcarbid [Hak96]. Bei steigender Substratvorspannung wird die Abbildung der Substratoberfläche unschärfer und ungenauer. Ein Ansatz zur Erklärung dieses Sachverhaltes ist: durch die Steigerung der Substratvorspannung wird mehr Energie in die aufwachsende Schicht eingetragen. Diese Energie ermöglicht eine erhöhte Diffusion der Kohlenstoffteilchen auf der Oberfläche, die diese dazu nutzen, die Oberflächenspannung und damit die Oberflächenenergie zu vermindern, in dem sie bei Höhenunterschieden (Oberflächentopographie des Substrates) einen Ausgleich durch Abschwächung des scharfen Übergangs in einen gleiten-



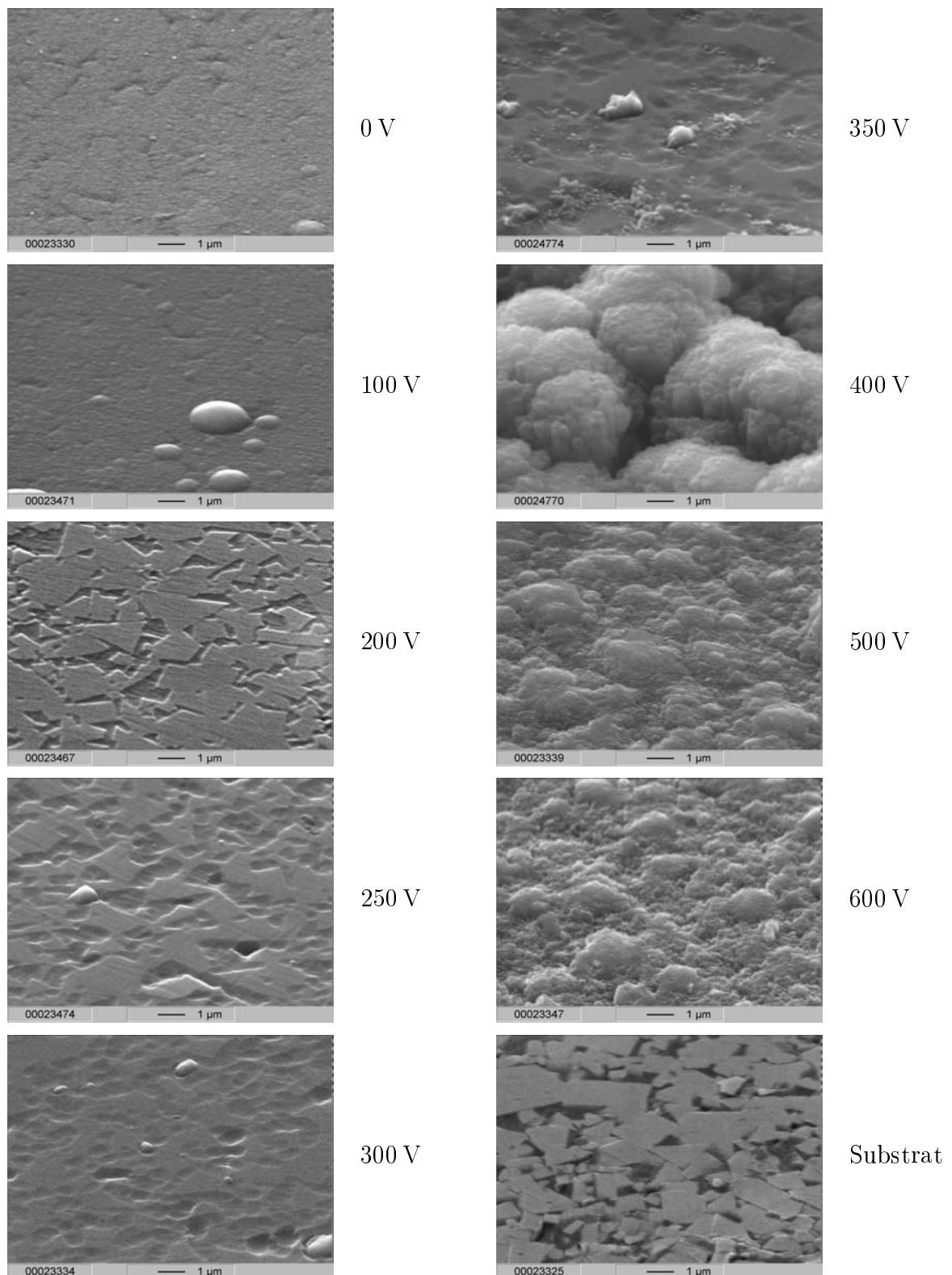


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen der Oberflächen homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

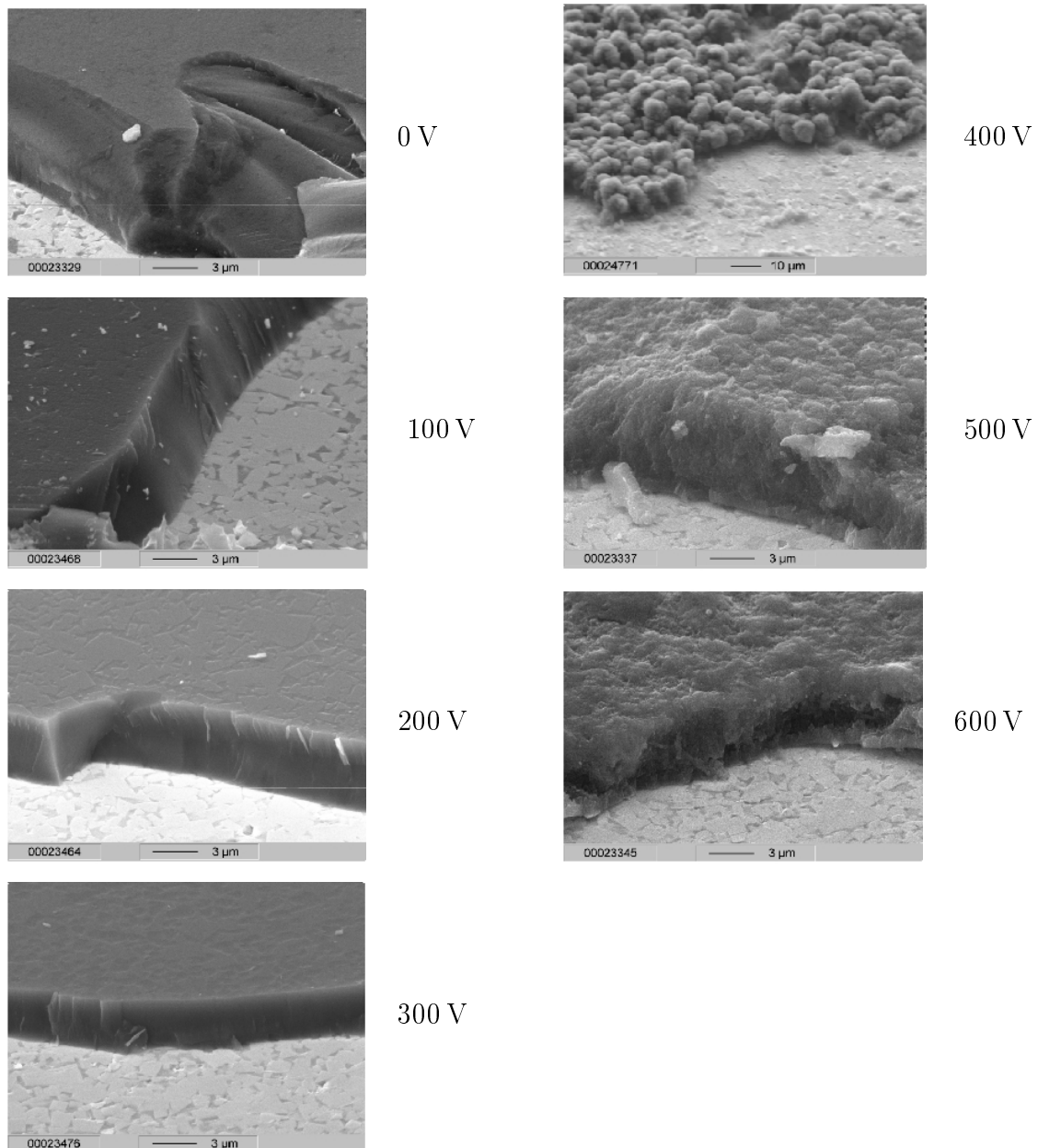


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der Bruchflächen homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

den Übergang schaffen und damit die Oberfläche reduzieren. Die Bruchflächen dieser Schichten sind glatt, vgl. Abb. 6.4.

Bei der mit 400 V abgeschiedenen Schicht bildet sich eine unregelmäßige, sehr poröse und aus großen Einzelstrukturen bestehende, blumenkohlähnliche Struktur aus, vgl. Abb. 6.3, 400 V. Die Größe solcher einzelnen 'Blumenkohlköpfe' liegt im Bereich von etwa  $4 \mu\text{m}$ . Bei weiterer Erhöhung der Substratvorspannung ist eine geschlossene Schicht zu beobachten, deren Oberfläche leichte, blumenkohlartige Erhebungen besitzt, vgl. Abb. 6.3, 500 V. Diese sind allerdings sehr viel kleiner als die der 400 V-Schicht. Bei diesen Schichten hat die Oberflächentopographie des Substrates keinen sichtbaren Einfluss auf die Ausbildung der Schichtoberfläche. Alle diese Schichten erscheinen dunkelbraun bis schwarz und matt, was sowohl durch die hohe Rauheit als auch durch eine Änderung des Bindungscharakters des Kohlenstoffs begründet sein kann. Die Morphologie der Schichten, die mit einer Substratvorspannung von mehr als 400 V deponiert wurden, entsprechen dem modifizierten Wachstumszonenmodell von Messier [MGR84], Abb. 2.2 auf S. 10 insofern, als sie mit zunehmender Substratvorspannung kleinere Strukturen aufweisen, die von losem, annähernd stengelartigem Wachstum mit stark abgerundeten Stengelenden zu geschlossenem Schichtwachstum übergehen, wie die Ausbildung der Oberflächen zeigt.

Bei Betrachtung der Schichtoberflächen liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Versuchsreihe um drei zu trennende Bereiche des Schichtwachstums bzw. der Schichtstruktur handelt. Bei Schichten, die mit einer Substratvorspannung von 0 V bis 100 V deponiert wurden, entsteht eine sehr glatte, unstrukturierte Schicht, ab einer Substratvorspannung von 200 V bis 350 V wird die Topographie des Substrates durch die Schicht abgebildet, bei weiterer Erhöhung der Substratvorspannung auf mehr als 400 V entsteht eine 'Blumenkohlstruktur', die ansatzweise mit dem Wachstumszonenmodell von Messier [MGR84] korreliert werden kann.

Zur genaueren Betrachtung der Struktur der Schichten wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen im Bragg-Brentano-Aufbau durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben, dass alle homogenen Einlagenschichten dieser Versuchsreihe röntgenamorph sind.

Zur Beurteilung der Mikrostruktur der Schichten wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die glatten Schichten sind amorph. Sehr interessant sind die REM-Aufnahmen der blumenkohlartigen Schichten, da ähnliche Bilder von kristallin aufwachsenden Schichten mit geringer Keimzahl bekannt sind. Die Untersuchung dieser Schichten zeigte, dass diese röntgenamorph sind, jedoch besitzt diese Methode nicht die hohe Empfindlichkeit der TEM-Untersuchung. Leider erwies sich die Präparation dieser Schichten als nicht ausreichend zur Untersuchung im TEM, da diese Schichten während der Herstellung der TEM-Proben delaminierten.

Die Abbildung 6.5 zeigt die Schichtdicken homogener Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, sie variiert sehr stark zwischen  $1,6 \mu\text{m}$  und  $5,8 \mu\text{m}$ . Die Kontrolle der Dickenmessung durch Auswertung der Kalottenschliffe wurde durch Ermittlung der Schichtdicke bis zur Substratvorspannung von 300 V mit Hilfe des REM durchgeführt, die Übereinstimmung ist gut. Schichten, die mit Sub-

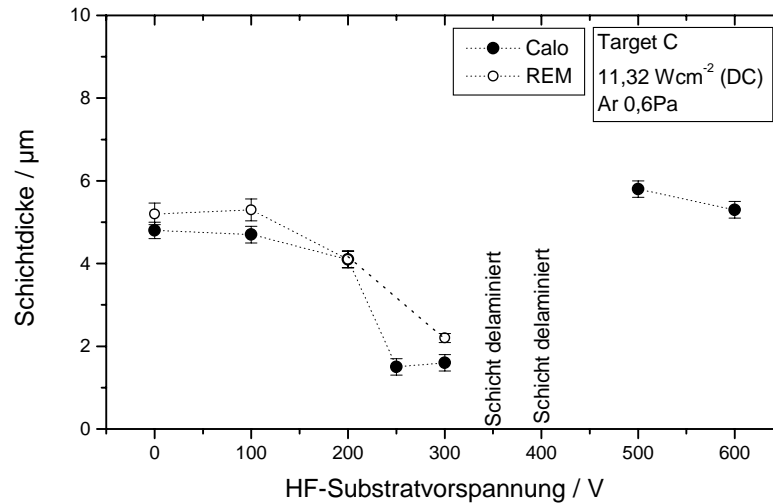


Abbildung 6.5: Schichtdicke homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

stratvorspannungen von 0 V bis 200 V deponiert wurden, erscheinen auf den Hartmetallsubstraten dunkelgrau und glänzend, bei 250 V und 300 V hellgrau glänzend und an der Oberfläche transparent, bei Substratvorspannungen von 400 V bis 600 V sind die Schichten dunkelgrau-braun bis grauschwarz und matt. Substratvorspannungen von 350 V und 400 V haben die Delamination der Schichten zur Folge.

Die mit einer Substratvorspannung von 400 V hergestellte Schicht war schwarz und die Oberfläche wölbte sich unregelmäßig über der Mitte des Substrates, was mit bloßem Auge zu erkennen war. Diese Schicht löste sich im gewölbten Bereich bereits bei geringer Belastung vom Substrat.

Die Dicken der beiden mit 250 V und 300 V Substratvorspannung hergestellten Schichten sind merklich geringer als die Dicken der übrigen Schichten. Bei diesen beiden Schichten fand jedoch keine Delamination während des Schichtwachstums in der oben erwähnten Art statt, die Schichtoberfläche ist homogen und glatt.

Für die Abnahme der Aufwachsraten der mit 250 V und 300 V Substratvorspannung deponierten Schichten kann die Zunahme der Dichte und die Zerstäubung der bereits aufgewachsenen Schicht bei diesen Substratvorspannungen verantwortlich gemacht werden. Dieser Effekt müsste bei Erhöhen der Ionenenergie weiter zunehmen, was aber durch die Werte für die Aufwachsraten bei 500 V bzw. bei 600 V Substratvorspannung widerlegt wird. Dabei ist allerdings zu beachten, dass diese Schichten eine andere Morphologie und ein anderes optischen Verhalten aufweisen als die mit niedriger Ionenenergie deponierten Schichten. Ihre Farbe ist schwarz, die Oberfläche

ist im Gegensatz zu den anderen Schichten matt und sie besitzen eine andere Oberflächentopographie, vgl. Abb. 6.3. Das weist auf einen graphitischen Charakter und eine rauhe Oberfläche der Schichten hin, der auch einen Einfluss auf das Verhalten der Atome beim Zerstäubungsvorgang haben kann. Eine weitere Erklärung liegt in der Erhöhung und anschließendem leichten Absinken der Dichte bei steigender Ionenenergie. Ebenfalls kann durch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in der bereits aufgewachsenen Schicht, d.h. verschiedene Gehalte an  $sp^2$ -gebundenen Atomen, das Verhalten bezüglich der Haftung von Adatomen beeinflusst werden.

### 6.1.2 Eigenschaften und Verhalten

An diesen homogenen Einlagenschichten wurden, soweit das möglich war, Härte, Eigenspannung, kritische Last des Versagens und Reibwerte ermittelt.

Die Ergebnisse der Härtemessung sind in Abbildung 6.6 in Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufgetragen. Die Härte der ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Schichten beträgt bereits 1400 HV<sub>0,05</sub>. Mit steigender Substratvorspannung bis 300 V steigt die Härte auf über 4000 HV<sub>0,05</sub> an. Für Substratvorspannungen zwischen 500 V und 600 V sinken die Werte von 4000 HV<sub>0,05</sub> auf 2000 HV<sub>0,05</sub>. Das Verhältnis von bleibender Eindringtiefe zur Gesamtschichtdicke ist bei Schichten von unter 2  $\mu\text{m}$  Dicke, vgl. Abb. 6.6 und 6.5, mit bis zu 0,7 bedeutend höher als der Idealwert von 0,1. Für dickere Schichten werden Verhältnisse von bis zu 0,25 erreicht. Damit sind die ermittelten Härtewerte sehr stark vom Substrat, hier den Hartmetallwendeschnidplatten mit einer Härte von ca. 1450 HV<sub>0,05</sub>, beeinflusst, vgl. Kap 4.7 auf S. 25. Die Betrachtung der ermittelten Härtewerte zeigt, dass die Härten der Schichten durchweg höher als die des Substrates sind, die vom Substrat unbeeinflussten Werte sollten also größer als hier angegeben sein.

Mit der Erhöhung der Härte korreliert auch die Steigerung der Werte für die Eigenspannungen im Bereich von 0 V bis 200 V, wie in Abbildung 6.7 zu sehen ist. Für die mit höherer Substratvorspannung deponierten Schichten konnten keine Werte ermittelt werden, da die Schichten auf den benutzten Silizium-Biegebalken rissig waren bzw. teilweise delaminierten und somit bereits Spannungen abgebaut haben. Die kompressiven Eigenspannungen steigen mit Erhöhung der Substratvorspannung von 0 V auf 200 V von -0,5 GPa auf -2,0 GPa an.

Da bei hohen Schichtdicken die absolute Verformung der Biegebalken relativ groß ist und damit zur Zerstörung des Biegebalkens oder des Substrat-Schicht-Verbundes führen kann, wurde eine weitere Versuchsreihe zur Ermittlung der Spannungen bei Schichten mit geringerer Schichtdicke und damit mit geringeren Absolutwerten für die Eigenspannung durchgeführt. Dabei erfolgte die Beschichtung von jeweils einem Si-Balken der Dicke 0,375 mm und 0,525 mm und eines mit Silberleitkleber teilweise abgedeckten Si-Substrates zur anschließenden Schichtdickenermittlung nach dem in Kapitel 4.1 angegebenen Verfahren. Die in Kapitel 3.3 beschriebenen Versuchsparameter wurden hierbei ebenfalls eingehalten. Die bei der jeweiligen Beschichtungsdauer von 10 min erreichten Schichtdicken betragen 0,11  $\mu\text{m}$  bis 0,18  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 6.8

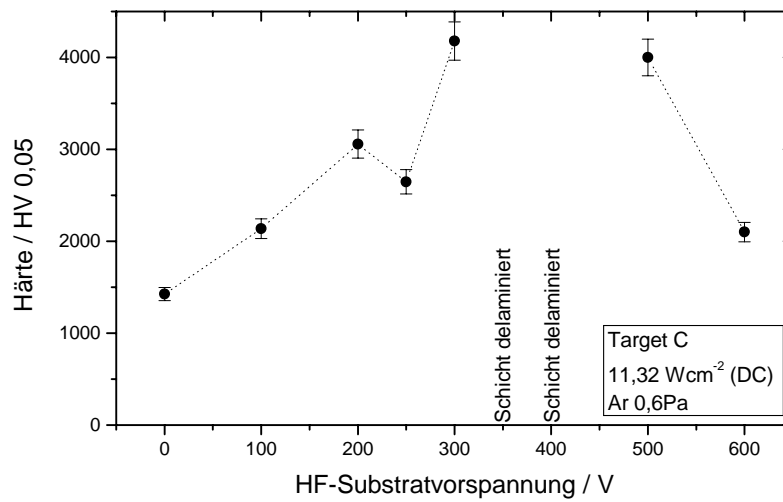


Abbildung 6.6: Härte homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

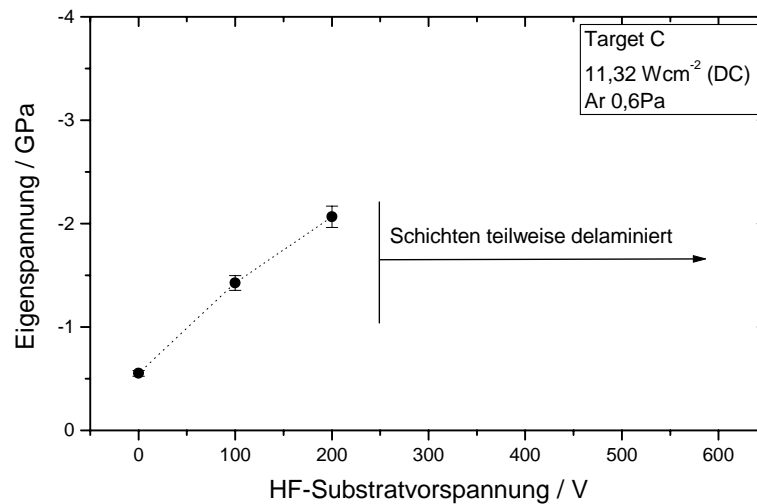


Abbildung 6.7: Eigenspannung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

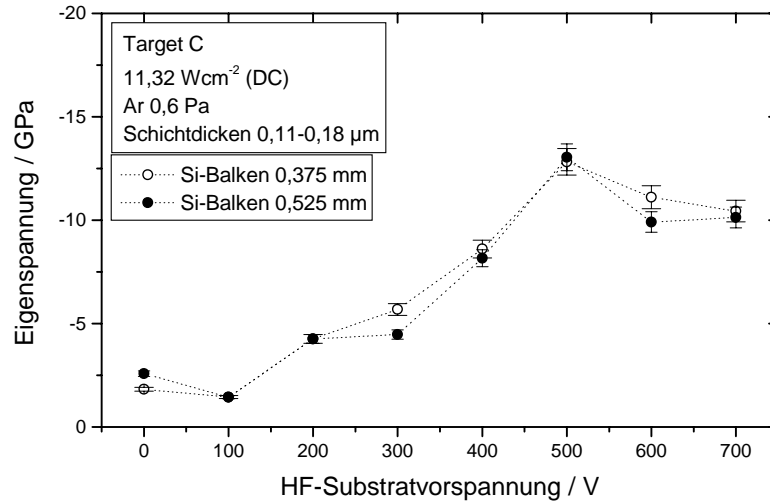


Abbildung 6.8: Eigenstress dünner homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt.

Die Werte der Eigenstressungen liegen zwischen -1,8 GPa und -13 GPa und haben ihr Maximum bei einer Substratvorspannung von ca 500 V. Ein Vergleich mit Abbildung 6.7 zeigt, dass die dünnen Schichten dieser Versuchsreihe höhere Druckeigenstressungen aufweisen als die dickeren Schichten aus der Versuchsreihe mit jeweils konstanter Substratvorspannung. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Spannungen zunächst im Grenzbereich von Substrat und Schicht sehr hoch sind und dass diese relativ hohen Spannungen sich bei dickeren Schichten über das restliche, weniger verspannte Schichtvolumen abbauen können. Weiterhin ist der Einfluss der höheren Temperatur bei höheren Beschichtungsdauern - auch mit Ionenbeschuss, der zwangsweise bei dickeren Schichten wegen der längeren Beschichtungsdauer auftritt, nicht zu vernachlässigen.

Eine Möglichkeit, diese zweite Theorie zu verifizieren, ist, Schichten verschiedener Schichtdicke bei den gleichen übrigen Versuchsparametern herzustellen. In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse einer Messreihe gezeigt, bei der bei gleichen Herstellungsparametern Schichtdicken von  $0,17 \mu\text{m}$  bis  $1,9 \mu\text{m}$  ohne Ionenbeschuss abgeschieden wurden. Dabei wird mit Erhöhung der Schichtdicke eine stetige Abnahme der Eigenstressungen von -2,6 GPa auf -0,6 GPa beobachtet. Diese Reduktion der Spannungen verhält sich annähernd linear. Der Verlauf der Werte zeigt, dass in der dünnen Schicht hohe Spannungen vorhanden sind, die bei größerer Schichtdicke, also bei mehr Schichtvolumen, geringer werden. Da die Eigenstressungen der Schichten integral ermittelt

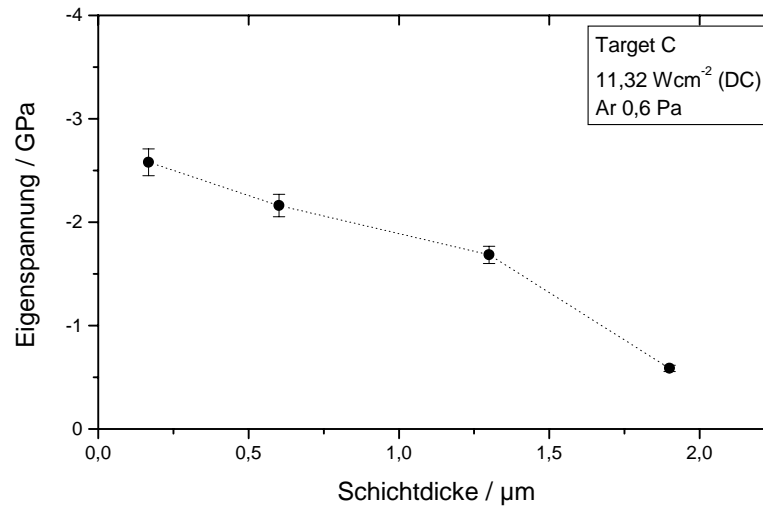


Abbildung 6.9: Eigenspannung in Abhängigkeit von der Dicke homogener Einlagen-schichten, Target C, abgeschieden ohne Substratvorspannung

werden, vgl. Formel 4.4 auf Seite 25, bestätigt dieser Verlauf der Eigenspannungen für verschieden dicke Schichten, die bei gleichen Bedingungen hergestellt wurden, die oben erwähnte Theorie. Durch die längere Beschichtungsdauer bei der Herstellung dickerer Schichten steigt die Temperatur an, so dass Relaxation stattfinden könnte, jedoch ist dieser Anstieg nicht wesentlich, vgl. Abb. 5.3 auf S. 34.

In Abbildung 6.10 sind die ermittelten kritischen Lasten des Versagens der Schichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung dargestellt. Ohne Substratvorspannung wird hier die höchste kritische Last mit ca. 40 N erreicht, die mit zunehmender Ionenenergie stetig bis auf ca. 10 N abnimmt. Ein Vergleich der ersten drei der hier dargestellten Werte mit den Werten für die Eigenspannung zeigen, dass die kritische Last des Versagens mit Erhöhung der Eigenspannung abnimmt.

In Verschleißversuchen zur ungeschmierten Gleitreibung bei Raumtemperaturen von 22°C bis 23°C und relativen Feuchten zwischen 26% und 34% wurden die Reibwerte gegen 100Cr6, Schicht- und Kugelverschleiß ermittelt. Starke Variationen der Feuchte beeinflussen den Reibwert [KSS96], was jedoch hier nicht zutrifft da die Feuchtwerte nicht stark variieren: auf Grund der Feuchten sind die Ergebnisse vergleichbar. Sie sind in Abbildung 6.11 in Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufgetragen. Die Reibwerte steigen mit zunehmender Ionenenergie von 0,15 auf 0,24 an. Die *Ra*-Werte steigen ebenfalls von 5,5 nm (0 V) auf 29 nm (300 V) und 156 nm (500 V). Die Schichtverschleißvolumina der glatten, mit bis zu 300 V Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten liegen in der gleichen Größenordnung, derjenige der Schicht mit



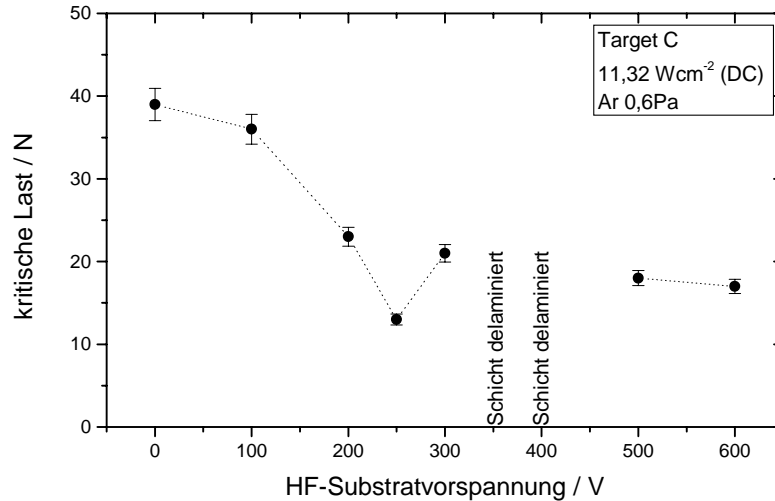


Abbildung 6.10: Kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C

rauer Oberfläche, vgl. Abb. 6.3, ist zwei Größenordnungen höher. Bei dieser Probe ist die Schicht bis zum Substrat verschlissen. Der Kugelverschleiß nimmt mit steigender Ionenenergie ebenfalls zu.

## 6.2 Gradierte Mehrlagenschichten mit ansteigenden Einzellagendicken

Die gradierten Mehrlagenschichten wurden mit drei unterschiedlichen Substratvorspannungen deponiert, die in einem Stufenprofil angelegt wurden, vgl. Kap. 3.3.2 auf S. 17. Bei der Schichtdickenmessung konnten im Kalottenschliffbild konzentrische Ringe beobachtet werden, die denen von Viellagen-Mehrstoffsystemen bekannten Ringen ähneln. Exemplarisch ist in Abbildung 6.12 eine lichtmikroskopische Aufnahme eines solchen Kalottenschliffs gezeigt. Die konzentrischen Ringe, die die Grenzen zwischen den Einzellagen der Mehrlagenschicht zeigen, sind gekennzeichnet.

In dieser Versuchsreihe wurde angestrebt, jeweils gleiche Einzellagendicken mit den drei gewählten Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V abzuschneiden. Aus den Aufwachsdaten der homogenen Einlagenschichten ergab sich hierbei das Zeitverhältnis 1 : 1,1 : 3,8.

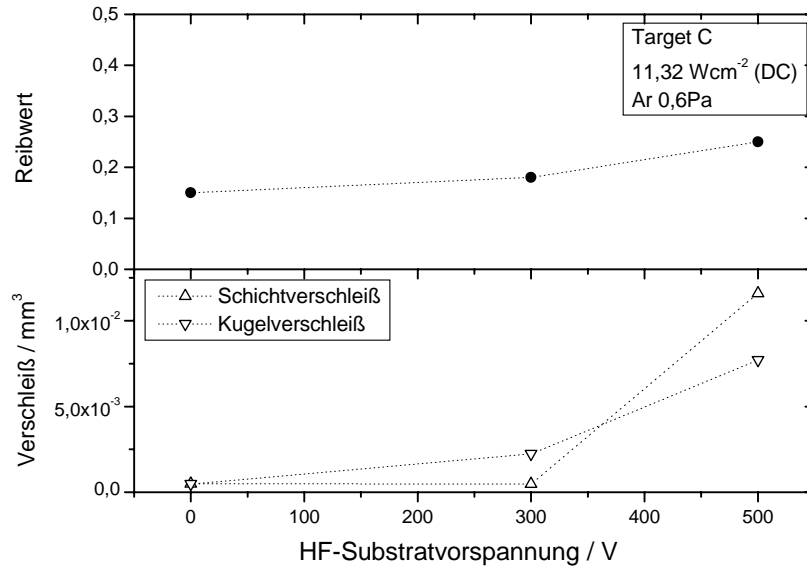


Abbildung 6.11: Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C; ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

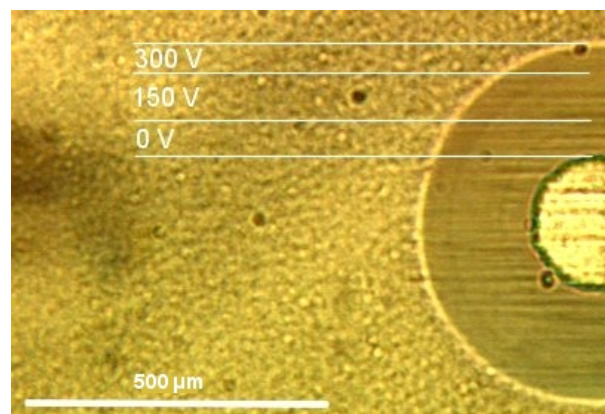


Abbildung 6.12: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kalottenschliffs in einer der gradierten Mehrlagenschichten mit Kennzeichnung der Einzellagen, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

### 6.2.1 Konstitution und Gefüge

Die Bruchflächen dieser Schichten sind glatt. Zur genaueren Betrachtung der Struktur der Schichten wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen im Bragg-Brentano-Modus durchgeführt. Diese ergaben, dass alle homogenen Einlagenschichten röntgenamorph sind.

Die Dicke dieser Schichten ist abhängig von der gesamten Beschichtungsdauer und beträgt zwischen  $1,8 \mu\text{m}$  und  $9,3 \mu\text{m}$ . In Abbildung 6.13 ist die jeweilige Schichtdicke über der Beschichtungsdauer aufgetragen. Im Gegensatz zu den bei homogenen Einlagenschichten beobachteten, unterschiedlichen Aufwachsrate für die verschiedenen Substratvorspannungen sind bei den gradierten Mehrlagenschichten die Dicke der Schichten linear abhängig von der Beschichtungsdauer. Das weist darauf hin, dass die Aufwachsrate bei gradierten Beschichtungen mit den drei verschiedenen Ionenenergien jeweils gleich groß sind. Hier liegt ein Widerspruch zu dem bei den homogenen Einlagenschichten beobachteten Sachverhalt vor. Dort zeigte sich eine deutliche Verringerung der Aufwachsrate bei Kohlenstoffschichten, die auf poliertem Hartmetall bei 250 V und 300 V abgeschieden wurden. Der einzige Unterschied zwischen diesen Versuchsreihen besteht darin, dass bei den homogenen Einlagenschichten die mit 300 V abgeschiedene Einzellage auf dem polierten und plasmageätzten Hartmetallsubstrat direkt aufwuchs, wohingegen bei der Versuchsreihe zu den gradierten Mehrlagenschichten die Schichten mit 150 V bzw. 300 V jeweils auf der vorhergehend abgeschiedenen Kohlenstoffeinzellage aufgewachsen sind. Das weist auf eine Beeinflussung der Aufwachsrate durch den Untergrund im Falle der 300 V-Schichten hin.

Betrachtet man die an den Kalottenschliffen erkennbaren konzentrischen Ringe als die Grenzen zwischen den Einzellagen der Mehrlagenschicht, die mit unterschiedlicher Substratvorspannung und mit dem Einzellagendickenverhältnis 1 : 1,1 : 3,8 hergestellt wurden, so kann man auf die Einzellagendicken der Gradientenschichten schließen. Wegen der teilweise sehr geringen Einzellagendicken ist der Fehler bei dieser Einzellagendickenermittlung jedoch relativ hoch. Aus diesen Einzellagendicken und der jeweiligen Beschichtungsdauer ergibt sich eine Aufwachsrate von ca.  $1,9 \mu\text{m}/h$ . Sie bestätigt, dass die Aufwachsrate bei diesen mit stufenförmig eingestellter Ionenenergie abgeschiedenen Schichten unabhängig von der Substratvorspannung ist.

### 6.2.2 Eigenschaften und Verhalten

Zur Bestimmung der Eigenschaften und des Verhaltens der gradierten Mehrlagenschichten mit steigenden Einzellagendicken wurden die Härte, die Eigenspannungen, die kritische Last des Versagens und das tribologische Verhalten untersucht.

In Abbildung 6.14 sind die nach dem Vickersverfahren ermittelten Werte für die Härte in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Dabei wurde die Schichtdicke unter Beibehaltung der Substratvorspannungsstufen und der Lagendickenverhältnisse der Einzellagen durch die Gesamtbeschichtungsdauer variiert. Die dünnste Schicht erreicht eine Härte von 2400 HV<sub>0,05</sub> bei einer Dicke von  $1,8 \mu\text{m}$ . Mit zunehmender

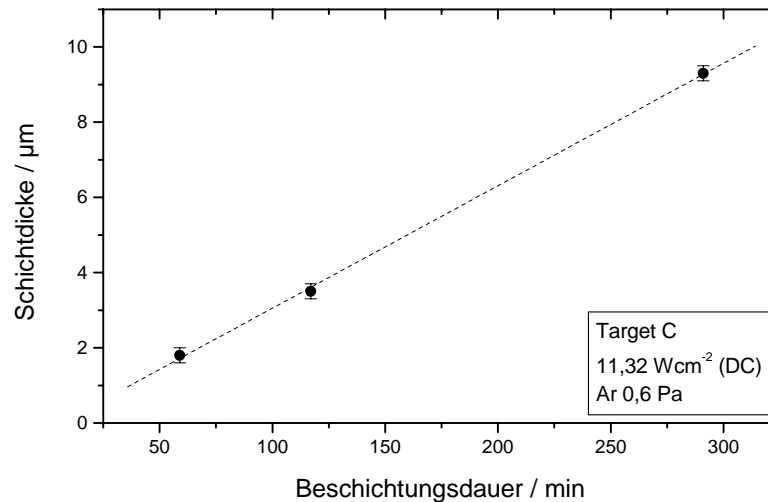


Abbildung 6.13: Dicke gradierter Mehrlagenschichten mit steigenden Einzellschichtdicken (Lagendickenverhältnis 1 : 1,1 : 3,8) in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

Schichtdicke bis zu  $9,3 \mu\text{m}$  nimmt die Härte bis auf 5300 HV0,05 zu. Damit ist die maximale Härte dieser gradierten Mehrlagenschichten höher als die Härte der entsprechenden, mit 300 V abgeschiedenen, homogenen Einlagenschicht. Bei diesem Vergleich ist zu beachten, dass die 300 V-Einlagenschicht ca.  $2 \mu\text{m}$  dick war und die oberste Einzellschicht hier über  $4 \mu\text{m}$  Dicke aufweist.

Die Eigenspannungen dieser Schichten liegen zwischen  $-2,7 \text{ GPa}$  und  $-0,7 \text{ GPa}$ , vgl. Abb.6.15. Bei der geringsten Schichtdicke ist die Eigenspannung maximal. Mit zunehmender Dicke nimmt die Eigenspannung stark ab. Der minimale Wert entspricht dabei dem minimalen Wert der ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen homogenen Einlagenschicht.

Die Werte für die kritische Last des Versagens sind ebenfalls in Abbildung 6.15 in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Sie betragen zwischen 15 N und 31 N. Der Anstieg der Werte erfolgt bis zu einer Schichtdicke von  $3,5 \mu\text{m}$ , bei weiterer Erhöhung der Schichtdicke wird nur eine sehr geringfügige Steigerung der kritischen Last erreicht.

An der härtesten Probe dieser Versuchsreihe wurde exemplarisch der Reibwert gegen 100Cr6 sowie Verschleiß von Schicht und Gegenkörper ermittelt, vgl. Kap. 4.9 auf S. 27. Die Raumtemperatur während der Ermittlung des Reibwertes betrug  $22^\circ\text{C}$ , die relative Luftfeuchte 32 %. Der Reibwert beträgt 0,18, der Schichtverschleiß  $3,58 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$  und der Gegenkörperverschleiß  $6,02 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$  nach 1000 m. Diese Werte

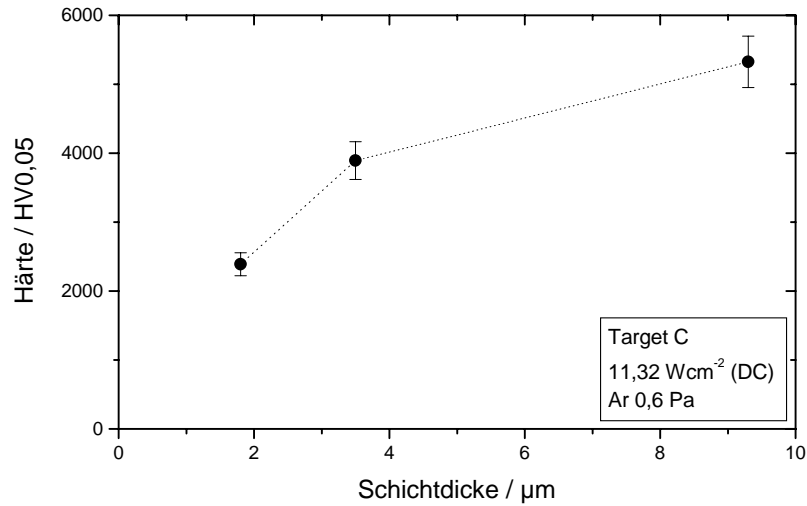


Abbildung 6.14: Härte gradierter Mehrlagenschichten mit steigenden Einzellagendicken (Lagendickenverhältnis 1 : 1,1 : 3,8) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

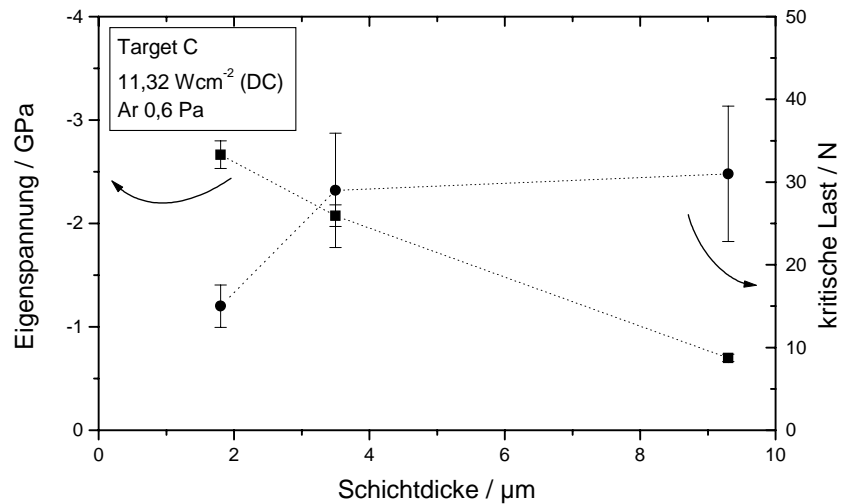


Abbildung 6.15: Eigenstressung und krit. Last des Versagens gradierter Mehrlagenschichten mit steigenden Einzellagendicken (Lagendickenverh. 1 : 1,1 : 3,8) in Abh. von der Schichtdicke, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

liegen im gleichen Bereich wie die für metallisch glänzende, homogene Einlagenschichten. Im Vergleich zu der mit 300 V Substratspannung deponierten Schicht liegt hier der Verschleiß des Gegenkörpers um eine Größenordnung niedriger.

### 6.3 Gradierte Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken

Diese gradierte Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken wurden ebenfalls mit den Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V abgeschieden. In Kapitel 6.2.1 wurde gezeigt, dass die Aufwachsraten der mit unterschiedlichen Substratvorspannungen abgeschiedenen Einzellagen gleich sind. Die einzelnen Stufen der Ionenenergie bei der Abscheidung dieser Schichten wurden mit dem Zeitverhältnis 1:1:1 eingestellt, was einem Lagendickenverhältnis von ebenfalls 1:1:1 entspricht. Variiert wurde die Gesamtbeschichtungsdauer und damit die Schichtdicke.

#### 6.3.1 Konstitution und Gefüge

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen dieser Schichten zeigen glatte Brüche. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskop zeigen, dass die Schichten amorph sind. Die Dicken der gradierten Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken (Lagendickenverhältnis 1:1:1) betragen entsprechend der Beschichtungsdauer zwischen  $2,5 \mu\text{m}$  und  $5,4 \mu\text{m}$ . Alle Schichten sind glatt, glänzen metallisch und haften auf den Substraten.

#### 6.3.2 Eigenschaften und Verhalten

Wie bereits in der vorhergehend vorgestellten Versuchsreihe zu gradierten Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1 : 1,1 : 3,8) steigt die Härte mit Erhöhung der Schichtdicke auch für die Schichten der gradierten Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken (Lagendickenverhältnis 1:1:1) an. Die Härte der Schichten beträgt zwischen 2800 HV<sub>0,05</sub> und 5600 HV<sub>0,05</sub>. Dabei ist zu beachten, dass das Eindringtiefen/Schichtdicken-Verhältnis bei der dünnen Schicht bei 0,34 liegt, während es bei der dicksten Schicht 0,13 beträgt. Durch den Einfluss des Hartmetallsubstrates mit einer Härte von ca. 1450 HV<sub>0,05</sub> wird der Wert für die Schichthärte geringer gemessen als er tatsächlich ist; dieser Einfluss der Substrathärte ist bei den dünneren Schichten größer. Das heißt, dass die Steigerung der Schichthärte nicht so extrem ist, wie diese Messwerte es darstellen.

Die ermittelten Eigenspannungen steigen geringfügig von -2,1 GPa auf -2,4 GPa für Schichtdicken von  $2,5 \mu\text{m}$  bis  $3,8 \mu\text{m}$  an, bei einer weiteren Erhöhung der Dicke auf  $5,4 \mu\text{m}$  nehmen sie bis auf -1,4 GPa ab. Für diese Mehrlagenschicht ist die verspannte 300 V-Einzellage zwar am dicksten, jedoch sind die Dicken der Einzellagen jeweils gleich groß. Durch das große Volumen der Einzellagen ist es möglich, dass

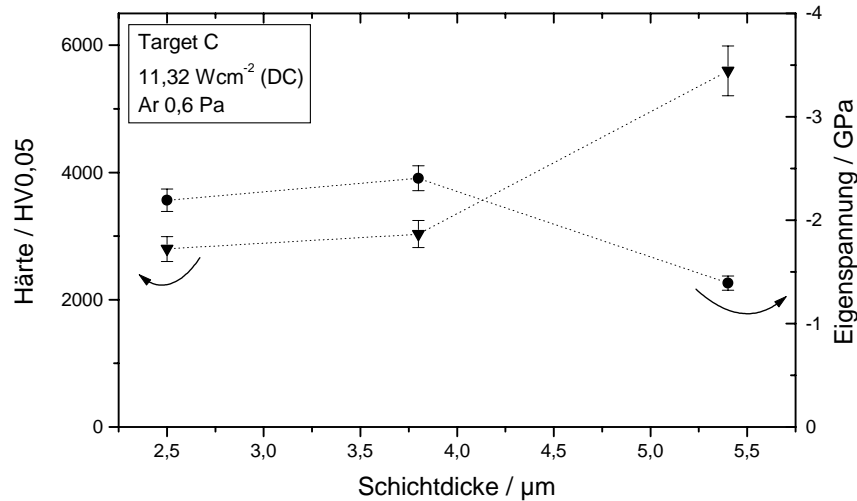


Abbildung 6.16: Härte und Eigenspannung gradierter Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

sich Spannungen abbauen, wie in Abbildung 6.9 für ohne Ionenbeschuss deponierte Schichten zu sehen ist. Eventuell kann schon innerhalb der härtesten Einzellage ein Spannungsabbau stattfinden und zusätzlich können Spannungen durch die beiden anderen Einzellagen, die ebenfalls dick und damit relativ spannungsarm sind, abgebaut werden.

### Spannungszustände nach der Abscheidung der Einzellagen

Um Aufschluss über die Verteilung der Spannungen in den einzelnen Lagen von gradierten Schichten zu erhalten, wurden die Spannungszustände von Schichten mit unterschiedlicher Lagenanzahl bestimmt. Nach der Abscheidung der einzelnen Lagen wurde jeweils der Beschichtungsprozess abgebrochen, so dass Proben der einzelnen Stadien des Beschichtungsvorgangs vorhanden waren. In Tabelle 6.4 sind die Beschichtungsdauern für die Einzellagen und die zugehörigen Ergebnisse der Eigenspannungsermittlung zusammengefasst.

Betrachtet man die Eigenspannungen der Schichten dieser Versuchsreihe in Folge, so zeigt sich, dass zwischen der ersten Lage und der Schicht mit zwei Einzellagen eine Steigerung der Eigenspannung auf fast 300% erfolgt, anschließend erfolgt bei der kompletten Schicht aus drei Einzellagen jedoch nur noch eine weitere Steigerung von ca. 30%. Die Steigerung im letzten Schritt ist sehr gering, obwohl dort die mit höchsten Eigenspannungen behaftete 300 V-Einzellage aufgebracht wird.

Beschichtungsdauer /min der Einzellagen mit			Schichtdicke / $\mu\text{m}$	Eigenspannung / GPa
0 V	150 V	300 V		
60	–	–	1,1	-0,575
60	60	–	2,2	-1,506
60	60	60	3,3	-1,908

Tabelle 6.4: Versuchsparameter und Ergebnisse der Versuche zur Betrachtung der Eigenspannungen gradierter Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in verschiedenen Stadien der Schichtabscheidung, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

Ein Vergleich der Werte dieser Eigenspannungen mit Einlagenschichten aus vorhergehenden Versuchen ist problematisch, da die Aufwachsrate der Versuchsreihe mit dem Lagendickenverhältnis 1:1:1 fast doppelt so hoch wie in diesen Versuchen war. Desweiteren sind die Schichten unterschiedlich dick, der Einfluss der Schichtdicke auf die Eigenspannung wurde bereits in Kapitel 6.1.2 auf Seite 50 vorgestellt.

Die kritische Last des Versagens der Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken (Lagendickenverhältnis 1:1:1) ist mit 31 N bis 34 N annähernd konstant und nicht von der Schichtdicke abhängig, vgl. Abb. 6.17. Der Wert liegt zwischen den von homogenen Einlagenschichten mit 100 V und 200 V abgeschiedenen Schichten. Jedoch wird von den gradierten Mehrlagenschichten dieser Versuchsreihe (Lagendickenverhältnis 1:1:1) bei gleicher Schichtdicke eine höhere Härte erreicht.

Von den Schichten dieser Versuchsreihe wurden exemplarisch zwei Proben auf ihr tribologisches Verhalten untersucht. Die Reibwerte gegen 100Cr6 sind mit 0,11 und 0,18 etwas geringer als die der mit ansteigenden Einzelschichtdicken gradierten Mehrlagenschichten. Der Schichtverschleiß ist geringer als derjenige der mit dem Lagendickenverhältnis 1 : 1,1 : 3,8 abgeschiedenen Schichten. Der Kugelverschleiß ist für die Schicht mit niedrigem Reibwert höher und für die Schicht mit höherem Reibwert niedriger als im Vergleichssystem. Die Versuche wurden bei relativen Feuchten von 43% und 51% und einer Raumtemperatur von 23°C durchgeführt.

## 6.4 Gradierte Mehrlagenschichten mit Variation der Einzellagendicken

Zur Variation der Einzellagendicken gradierten Mehrlagenschichten wurden die drei Stufen der Substratvorspannung 0 V/150 V/300 V in verschiedenen Verhältnissen eingestellt, so dass die unterste Einzellage am dicksten war (Lagendickenverhältnis 3:2:1), alle Einzellagen gleich dick waren (Lagendickenverhältnis 1:1:1) bzw. die oberste Einzellage am dicksten war (Lagendickenverhältnis 1:2:3). Anhand dieser Schichten soll



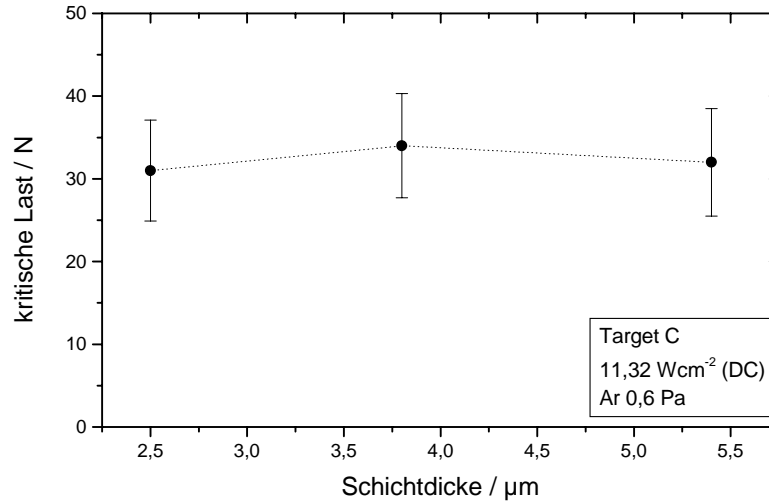


Abbildung 6.17: Kritische Last des Versagens gradierter Mehrlagenschichten mit gleichen Einzellagendicken (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

der Einfluss der einzelnen Einzellagendicken insbesondere auf die Härte untersucht werden. Um bei der Härtemessung den Einfluss des Substrates für alle Schichten ähnlich einzustellen, wurde hier jeweils die gleiche Gesamtbeschichtungsdauer gewählt um jeweils gleiche Schichtdicken zu erreichen.

#### 6.4.1 Konstitution und Gefüge

Die Untersuchung der Struktur mit Hilfe der Röntgenbeugung nach der Bragg-Brentano-Anordnung ergab, dass diese Schichten röntgenamorph sind. Exemplarisch für die gradierten Mehrlagenschichten wurde eine solche Schicht im TEM untersucht. Dabei ergab sich, dass diese Schicht amorph ist.

Die Dicke der Schichten dieser Versuchsreihe beträgt zwischen  $4,2 \mu\text{m}$  und  $4,9 \mu\text{m}$ . Alle Schichten dieser Versuchsreihe sind also annähernd gleich dick und der Einfluss der Gesamtschichtdicke auf gemessene Werte wie Härte und kritische Last des Versagens ist für diese Schichten vergleichbar. In Abbildung 6.18 sind diese Werte dargestellt. Bei dem unter dem Diagramm auf der linken Seite skizzierten Schichtaufbau ist das Verhältnis der Einzellagendicken, die mit 0 V/150 V/300 V aufgebracht wurden, 1:2:3, bei der mittleren Schicht handelt es sich um das Verhältnis 1:1:1 und bei der rechten Schicht um das Verhältnis 3:2:1.

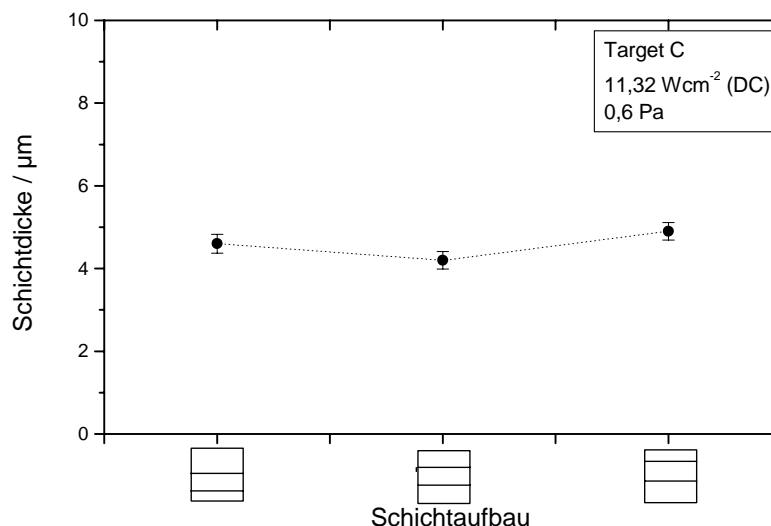


Abbildung 6.18: Schichtdicke gradiertener Mehrlagenschichten mit Variation der Einzellagendicken (Lagendickenverhältnisse 1:2:3 , 1:1:1 u. 3:2:1) in Abhängigkeit vom Schichtaufbau, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

### 6.4.2 Eigenschaften und Verhalten

Zur Beurteilung der Eigenschaften und des Verhaltens der gradierten Mehrlagenschichten mit Variation der Einzellagendicken wurden Härte, Eigenspannung, kritische Last des Versagens und das tribologische Verhalten untersucht.

Die Härte der gradierten Mehrlagenschichten aus Kohlenstoff wurde mit Hilfe des Vickers-Verfahrens ermittelt. In Abbildung 6.19 sind die Härtewerte in Abhängigkeit vom Schichtaufbau aufgetragen. Der Anteil der mit 300 V abgeschiedenen Schicht sinkt von links nach rechts. Die Härtewerte sinken von 4200 HV<sub>0,05</sub> auf 2750 HV<sub>0,05</sub> mit geringer werdendem Anteil der 300 V-Einzellage. Die Härte nimmt um ein Drittel ab, während die Dicke der obersten Einzellage von 2,4  $\mu\text{m}$  auf 1,5  $\mu\text{m}$  und 0,9  $\mu\text{m}$  reduziert wurde. Der Einfluss des Anteiles der obersten, härtesten Einzellage auf die Härte der Mehrlagenschicht ist klar erkennbar.

In Abbildung 6.19 sind auch die ermittelten Werte der Eigenspannung in Abhängigkeit vom Schichtaufbau aufgetragen. Mit abnehmendem Anteil der 300 V-Einzellage sinken die Eigenspannungen von -2,25 GPa auf -1,27 GPa.

Die kritische Last des Versagens beträgt zwischen 18 N und 24 N und zeigt keine Abhängigkeit vom Anteil der 300 V-Einzellage an der Mehrlagenschicht, vgl. Abb. 6.20. Die Werte liegen damit im Bereich der mit 200 V und 300 V abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten.

Die tribologischen Versuche zur Ermittlung des Reibwertes gegen 100Cr6 wurden

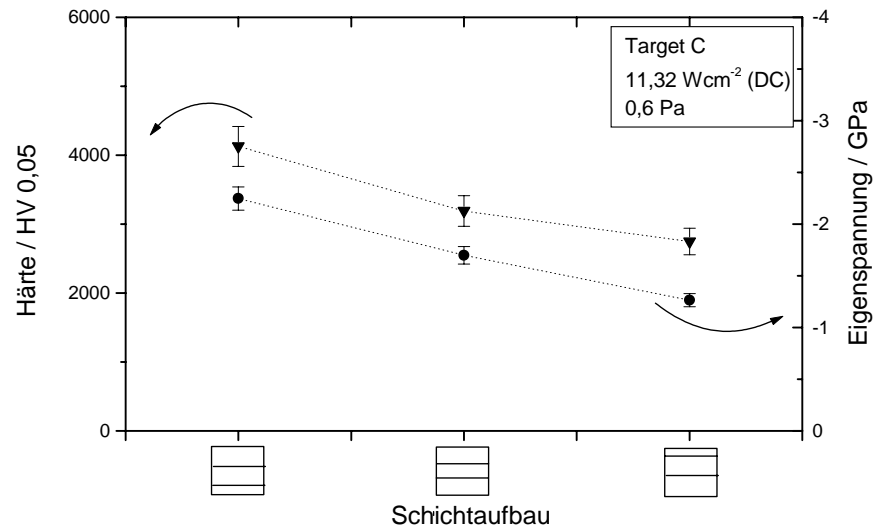


Abbildung 6.19: Härte und Eigenspannung grad. Mehrlagenschichten mit Variation der Einzellagendicken (Lagendickenverh. 1:2:3 , 1:1:1 u. 3:2:1) in Abh. vom Schichtaufbau, Target C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V, Schichtdicke ca.  $4,5 \mu\text{m}$

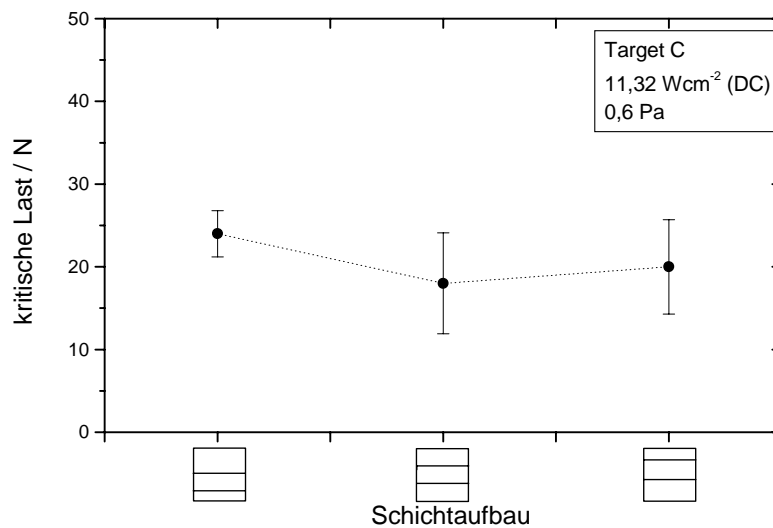


Abbildung 6.20: Krit. Last d. Versagens grad. Mehrlagenschichten mit Variation der Einzellagendicken (Lagendickenverh. 1:2:3 , 1:1:1 u. 3:2:1) in Abh. vom Schichtaufbau, Target C, Substratvorsp. 0 V/150 V/300 V, Schichtdicke ca.  $4,5 \mu\text{m}$

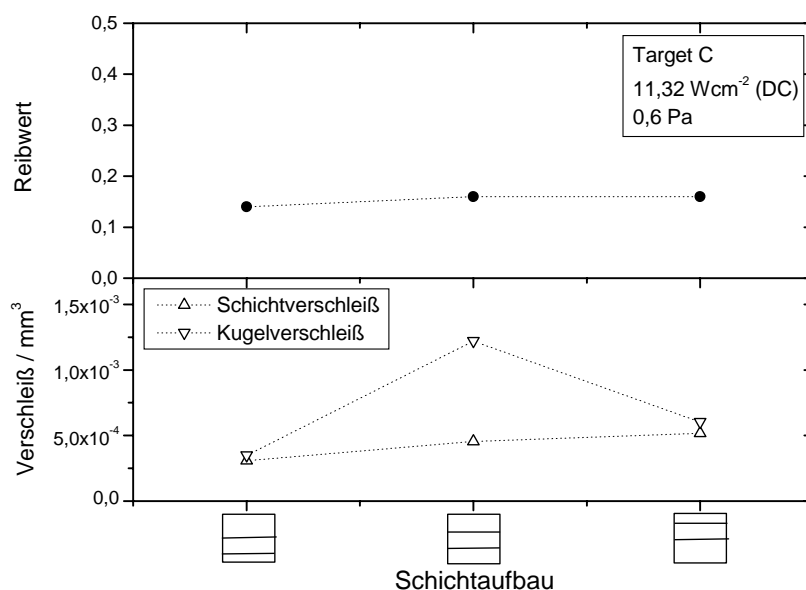


Abbildung 6.21: Reibwerte, Schicht- und Kugelverschleiß grad. Mehrlagenschichten mit Var. d. Einzellagendicken (Lagendickenverh. 1:2:3 , 1:1:1 u. 3:2:1) in Abh. v. Schichtaufbau, Target C, (0 V/150 V/300 V), Schichtdicke ca. 4,5  $\mu\text{m}$ ; ungeschm. Gleitreibung gegen 100Cr6

bei Raumtemperaturen von 23°C bzw. 24°C und relativen Feuchten zwischen 33% und 37% durchgeführt. Die Reibwerte dieser Schichten betragen zwischen 0,14 und 0,16 und sind damit ähnlich hoch wie diejenigen der bisher vorgestellten gradierten Mehrlagenschichten und der mit bis zu 300 V Substratvorspannung hergestellten homogenen Einlagenschichten. Der Schichtverschleiß steigt mit abnehmendem Anteil der 300 V-Einzellage an. Der Kugelverschleiß verhält sich bei den extremen Anteilen der 300 V-Einzellage (größter bzw. kleinster Anteil) wie der Schichtverschleiß, für die mittlere Schicht ist er jedoch maximal. Dieser Kugelverschleiß entspricht dem Kugelverschleiß der gradierten Mehrlagenschicht mit gleichen Einzellagendicken (Lagendickenverhältnis 1:1:1) und mit gleicher Gesamtdicke.

## 6.5 Gradierte Mehrlagenschichten mit verschiedenen Dicken der obersten Einzellage

Mit Hilfe dieser Versuchsreihe wird der Einfluss der Dicke der obersten Einzellage, die mit der höchsten Ionenenergie von 300 V abgeschieden wurde, genauer untersucht. Die unteren Einzellagen sind für alle Schichten dieser Reihe gleich dick, es variiert lediglich die Dicke der obersten, mit 300 V abgeschiedenen, Einzellage.

### 6.5.1 Konstitution und Gefüge

Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie in der Bragg-Brentano-Anordnung und die exemplarische Untersuchung einer gradierten Mehrlagenschicht im TEM ergaben, dass diese Schichten amorph sind.

Die Gesamtdicke dieser Schichten beträgt zwischen  $3,6\ \mu\text{m}$  und  $5,4\ \mu\text{m}$ . Dabei betragen die Dicken der beiden mit 0 V und 150 V abgeschiedenen Einzellagen jeweils  $1,3\ \mu\text{m}$  bis  $1,5\ \mu\text{m}$ . Die Messung dieser Einzellagendicken war an den Kalottenschliffen möglich. Die Dicken der oberen, mit 300 V abgeschiedenen Einzellagen betragen zwischen  $0,6\ \mu\text{m}$  und  $1,7\ \mu\text{m}$  und steigen mit zunehmender Gesamtschichtdicke an.

### 6.5.2 Eigenschaften und Verhalten

Zur Beurteilung der Eigenschaften und des Verhaltens der gradierten Mehrlagenschichten mit verschiedenen Dicken der obersten Einzellage wurden Härte, Eigenspannung, kritische Last des Versagens und Reibwerte ermittelt.

Die Härte der Schichten zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke und damit von der Dicke der oberen Einzellage, vgl. Abb. 6.22. Bei einer Zunahme der Dicke der mit 300 V deponierten obersten Einzellage von  $0,6\ \mu\text{m}$  auf  $1,7\ \mu\text{m}$  steigt die Härte von 2500 HV<sub>0,05</sub> auf 4300 HV<sub>0,05</sub> an. Bei gleicher Schichtdicke wird ein ähnlich hoher Härtewert nur von der oben vorgestellten gradierten Mehrlagenschicht mit Variation der Einzellagendicken mit dem höchsten Anteil der 300 V-Einzellage (Lagendickenverhältnis 1:2:3) erreicht.

Die Eigenspannungen dieser Schichten steigen mit zunehmender Dicke der mit 300 V abgeschiedenen Einzellage linear an, vgl. Abb. 6.22. Die Werte betragen zwischen  $-1,5\ \text{GPa}$  und  $-2,1\ \text{GPa}$ .

Die Werte für die kritische Last des Versagens liegen zwischen 21 N und 24 N und zeigen keine Abhängigkeit von der Dicke der obersten Einzellage, vgl. Abb. 6.23. Damit sind diese Werte ähnlich hoch wie für die gradierten Mehrlagenschichten mit Variation der Einzellagendicken.

Die Reibwerte zweier Schichten dieser Versuchsreihe gegen 100Cr6 liegen mit 0,17 (52%, 24°C) und 0,18 (45%, 22°C) im Bereich derjenigen der homogenen Einlagen-schichten und im oberen Bereich der Werte der gradierten Mehrlagenschichten. Sowohl Schicht- als auch Kugelverschleiß sind ähnlich hoch wie für die anderen glatten reinen Kohlenstoffschichten.

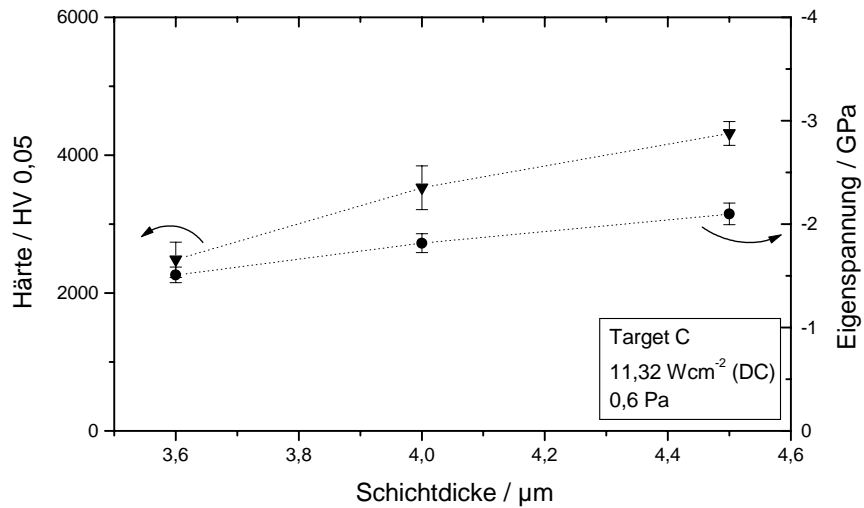


Abbildung 6.22: Härte u. Eigensp. grad. Mehrlagenschichten mit verschiedenen Dicken der obersten Einzellige (Lagendickenverh. 1 : 1 : 0,5 u. 1 : 1 : 1 u. 1 : 1 : 1,5) in Abh. von der Schichtdicke, Target C, Substratvorsp. 0 V/150 V/300 V

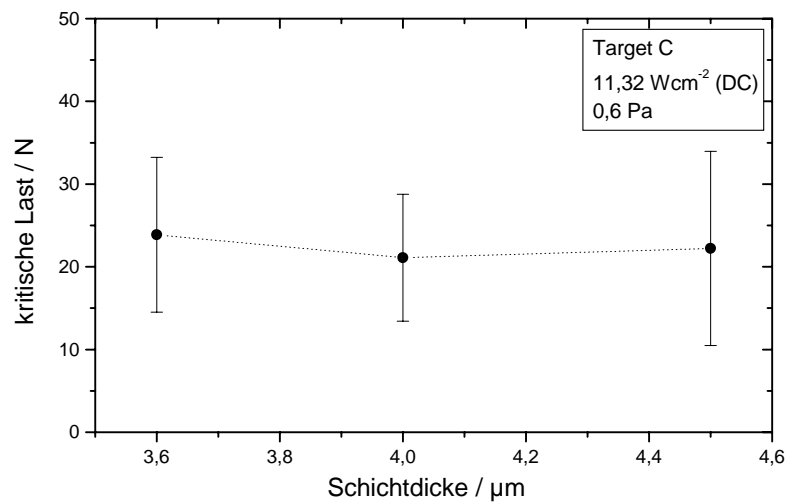


Abbildung 6.23: Krit. Last d. Versagens grad. Mehrlagenschichten mit verschiedenen Dicken der obersten Einzellige (Lagendickenverh. 1 : 1 : 0,5 u. 1 : 1 : 1 u. 1 : 1 : 1,5) in Abh. von der Schichtdicke, Target C, Substratvorsp. 0 V/150 V/300 V

## Kapitel 7

# Kohlenstoff/Titancarbid-Schichten

Die Kohlenstoff/Titancarbid-Schichten wurden von homogenen Targets mit zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen abgeschieden. Diese Targets werden unterteilt in Kohlenstoff/Titancarbid-Targets mit geringen (C/TiC(95/5)) und mit hohen Zusätzen (C/TiC(70/30)) von Titancarbid, vgl. Tab. 3.1 auf S. 16. Entsprechend diesen homogenen Targets wurden segmentierte Targets (C/TiC(95/5)-C und C/TiC(70/30)-C) eingesetzt, vgl. Tab. 3.2 auf S. 17.

### 7.1 Schichten, abgeschieden von einem homogenen Target (C/TiC(95/5))

Das homogene Kohlenstoff/Titancarbid-Target mit geringen Zusätzen an Titancarbid C/TiC(95/5) wurde aus homogen gemischtem Graphit- und Titancarbidpulver durch heißpressen hergestellt. Das Target besteht aus 95 mol% Graphit und 5 mol% Titancarbid.

#### 7.1.1 Homogene Einlagenschichten

Die homogenen Einlagenschichten wurden jeweils an der gleichen Position unter dem Zentrum des Targets abgeschieden. Die Beschichtungsdauer war dabei für alle Versuche gleich, variiert wurde nur die Substratvorspannung.

#### Konstitution und Gefüge

Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten wurde in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung untersucht. Die mit Hilfe der Mikrosonde ermittelten Elementkonzentrationen der einzelnen Elemente in den deponierten Schichten sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Konzentration des Titans beträgt annähernd konstant zwischen 5 at% und 7 at%, die Kohlenstoffkonzentration liegt ebenfalls annähernd konstant zwischen 89 at% und 94 at%. Die Konzentration des Argons ist in der Schicht,

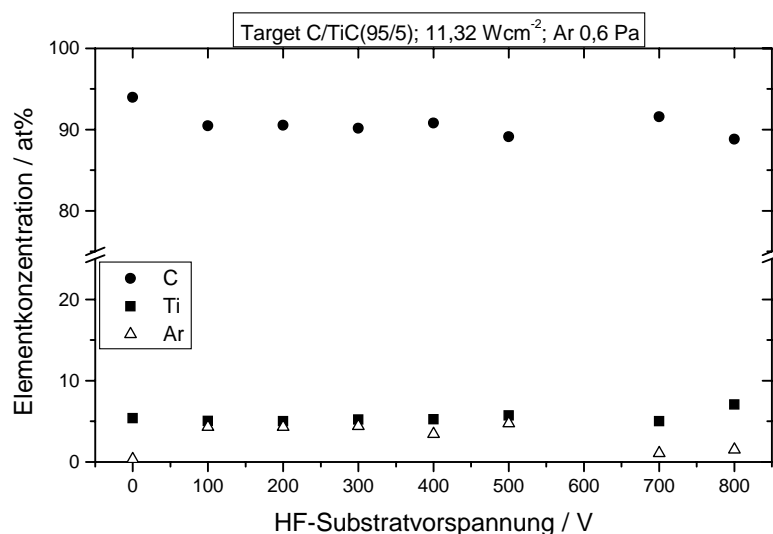


Abbildung 7.1: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5)

die ohne Substratvorspannung abgeschieden wurde, geringer als 0,5at% und steigt bei Ionenbeschuss auf ca. 4 at% an. Die mit einer Substratvorspannung von 600 V abgeschiedene Schicht konnte nicht analysiert werden, da sie einige Zeit nach der Beschichtung delaminierte. Für Schichten, die mit Substratvorspannungen von mehr als 600 V abgeschieden wurden, sinkt die Argonkonzentration auf ca. 1 at% ab. Dabei ist zu beachten, dass die hohe Rauheit dieser Schichten durch Abschattungseffekte zu Ungenauigkeiten der Messergebnisse führte. Die Konzentrationen von Stickstoff und Sauerstoff wurden ebenfalls untersucht, sie sind in den Schichten, die mit Substratvorspannungen von weniger als 600 V abgeschieden wurden, geringer als 0,5 at%, bei den mit höheren Ionenenergien deponierten Schichten wurden ca. 2,5 at% erreicht, wobei der Fehler wegen der Rauheit der Proben berücksichtigt werden muss.

Die Konzentrationen von Titan bzw. Kohlenstoff in der ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschiedenen Schicht entsprechen sehr gut den eingewogenen Mengen an Graphit und Titancarbid: 5 mol% Titancarbid (eingewogen: 5 mol%) und 94 mol% Kohlenstoff (eingewogen: 95 mol%). Das heißt, dass sie im gleichen Verhältnis abgetragen werden, wie sie im Target vorhanden sind und kein bevorzugtes Zerstäuben einer der Komponenten des Targets erfolgte.

In Tabelle 7.1 sind die Dichten verschiedener Schichten dieser Versuchsreihe zusammengefasst. Wie bei den reinen Kohlenstoffschichten beobachtet, erfolgt auch hier eine Zunahme der Dichte mit Erhöhung des Ionenbeschusses, allerdings variieren die Werte der Schichten dieser Versuchsreihe in geringerem Maße als die Werte für die



Substratvorspannung	0 V	200 V	400 V	800 V
Dichte	2,32 g cm <sup>-3</sup>	2,50 g cm <sup>-3</sup>	2,60 g cm <sup>-3</sup>	2,80 g cm <sup>-3</sup>

Tabelle 7.1: Dichte homogener Einlagenschichten, Target C/TiC(95/5)

Dichte der reinen Kohlenstoffschichten. Sowohl der minimale als auch der erreichte maximale Wert sind höher.

Die Abbildung 7.2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von den Oberflächen der Schichten dieser Versuchsreihe in 10000facher Vergrößerung. Die während der Beschichtung angelegte Substratvorspannung ist jeweils neben dem Bild vermerkt. Ähnlich wie für die reinen Kohlenstoffschichten beobachtet, bilden die Oberflächen der mit niedrigen Substratvorspannungen von weniger als 300 V abgeschiedenen Schichten die Oberfläche des geätzten Substrates ab, vgl. Abb. 6.3, S. 43. Bei Erhöhung der Ionenenergie werden die Schichten glatter, die Abbildung der Substratoberfläche wird undeutlicher. Die mit maximaler Substratvorspannung von 700 V deponierte Schicht weist eine ähnliche Oberflächentopographie wie die mit 400 V abgeschiedene reine Kohlenstoffschicht auf. Sie ist ebenfalls schwarz und nicht glänzend. Es bilden sich blumenkohlähnliche Strukturen aus, die anscheinend aus Stengeln bestehen.

Zur weiteren Untersuchung wurden Aufnahmen von Bruchflächen der Schichten an geeigneten Stellen der Ritzspur gemacht, die Vergrößerung dieser Aufnahmen ist 5000fach, siehe Abb. 7.2. Die mit Substratvorspannungen von weniger als 700 V deponierten Schichten zeigen meist glatte Bruchflächen. Die mit maximaler Ionenenergie abgeschiedene Schicht zeigt an der Bruchkante ein stengeliges Gefüge.

Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie in der Bragg-Brentano-Anordnung zeigen, dass die Schichten dieser Versuchsreihe röntgenamorph sind.

Die Dicke dieser Schichten beträgt 5,2  $\mu\text{m}$  bis 4,2  $\mu\text{m}$  und nimmt für steigende Ionenenergie bei mit über Substratvorspannungen von 300 V hergestellten Schichten leicht ab. Die mit Substratvorspannungen von mehr als 500 V abgeschiedenen Schichten sind zu weiteren Untersuchungen auf einer zu geringen Fläche homogen abgeschieden bzw. lassen sich leicht vom Substrat abkratzen.

### Eigenschaften und Verhalten

Die nach der Vickers-Methode ermittelten Werte für die Härte der Schichten sind in Abbildung 7.4 in Abhängigkeit von der angelegten Substratvorspannung aufgetragen. Die Härte der Schichten dieser Versuchsreihe beträgt zwischen 1200 HV<sub>0,05</sub> und 1600 HV<sub>0,05</sub>. Das Maximum wird bei einer Substratvorspannung von 200 V erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Ionenenergie nimmt die Härte ab. Die bei Substratvorspannungen von mehr als 500 V deponierten Schichten sind sehr rau, daher konnten für diese Schichten keine Härtewerte ermittelt werden.

Die Werte für den E\*-Modul der Schichten dieser Versuchsreihe sind ebenfalls in Abbildung 7.4 in Abhängigkeit von der Substratvorspannung während der Beschich-

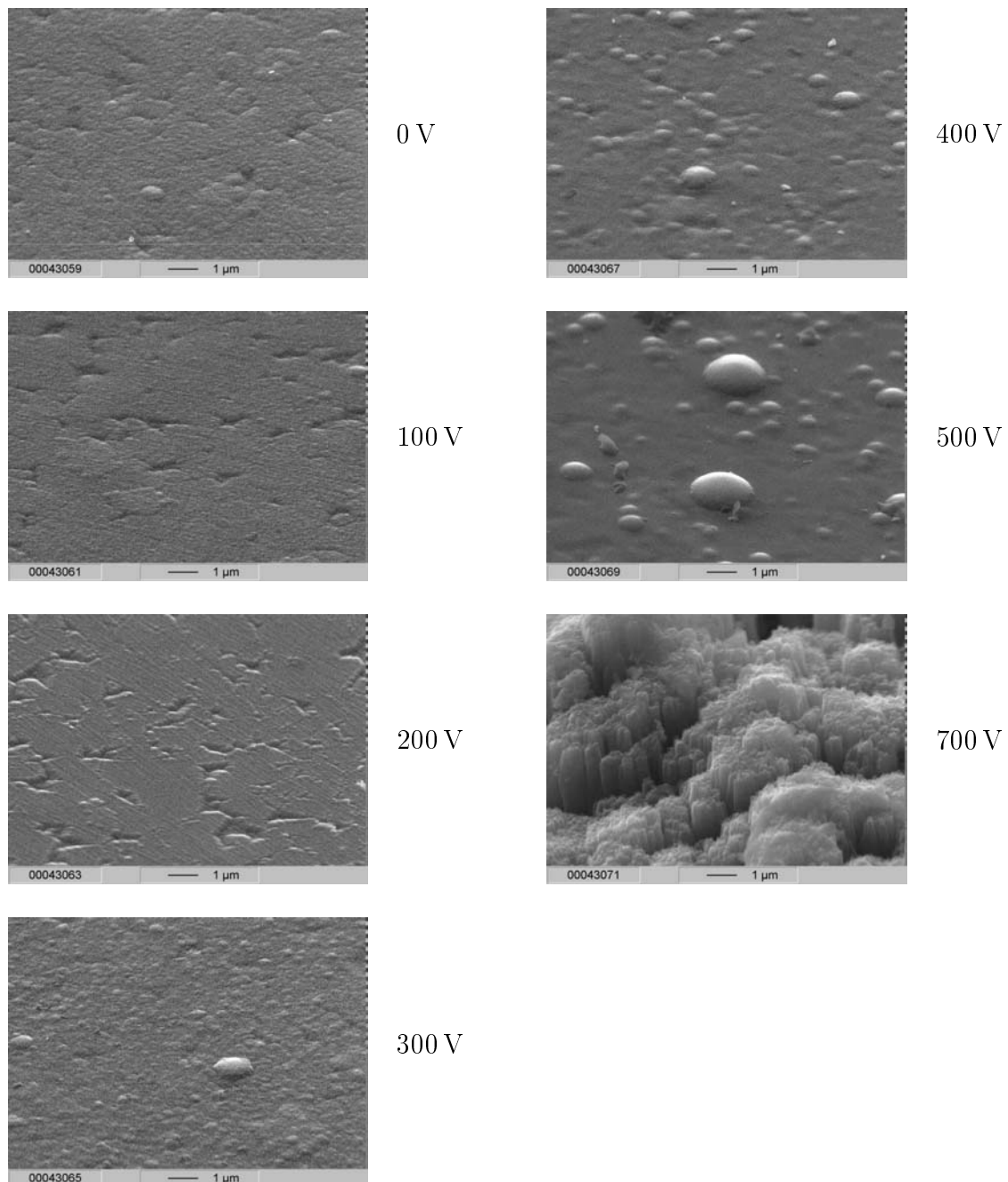


Abbildung 7.2: REM-Aufnahmen der Oberflächen von homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5), Schichtzusammensetzung s. Abb. 7.1

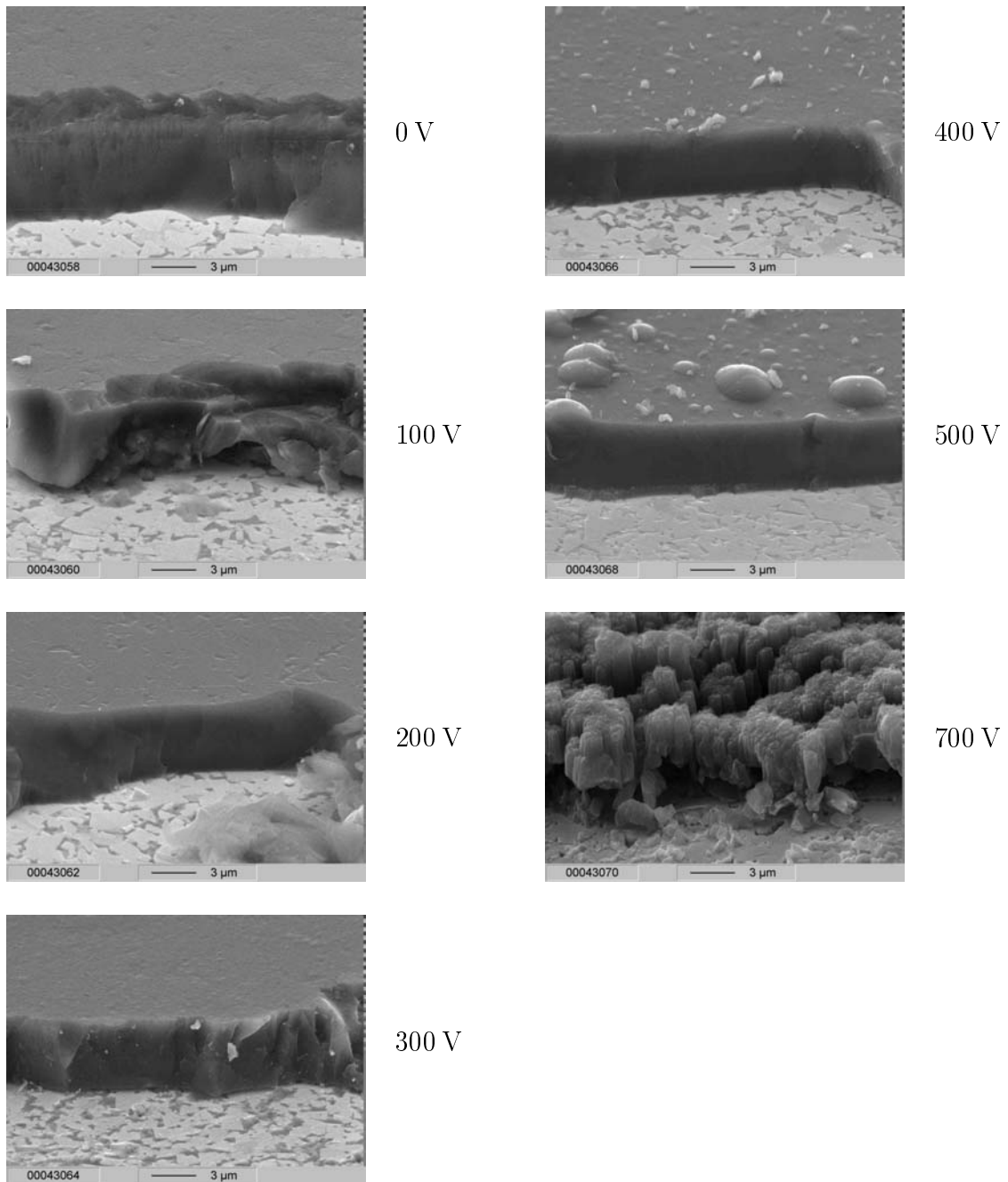


Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5), Schichtzusammensetzung s. Abb. 7.1

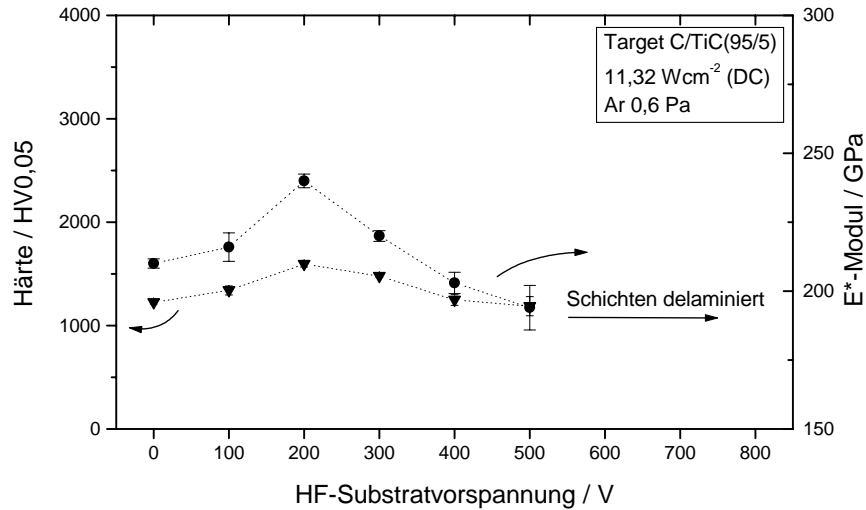


Abbildung 7.4: Härte und E\*-Modul homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5)

Abbildung 7.4 zeigt die Härte und den E\*-Modul homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung. Der E\*-Modul beträgt 190 GPa bis 240 GPa, und weist, wie die Härte, ein Maximum bei der Schicht auf, die mit 200 V abgeschieden wurde.

Da sich die Werte für Härte und E\*-Modul der Schichten dieser Versuchsreihe ähnlich verhalten, sind in Abbildung 7.5 die Werte für den E\*-Modul über der jeweiligen Härte aufgetragen. Zwischen dem E\*-Modul und der Härte besteht ein linearer Zusammenhang, wobei mit zunehmender Härte der E\*-Modul ansteigt.

In Abbildung 7.6 sind die Eigenspannungen der Schichten dieser Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Substratvorspannung dargestellt. Für die mit Substratvorspannungen von 400 V und mehr deponierten Schichten konnten wegen der hohen Rauheit keine Werte für die Eigenspannung ermittelt werden. Die Eigenspannungen der Schichten steigen mit Erhöhung der Substratvorspannung von -0,6 GPa bei 0 V bis auf -2,2 GPa bei 300 V an.

Die kritische Last des Versagens dieser Schichten nimmt von 21 N, die bei der ohne Substratvorspannung deponierten Schicht erreicht werden, auf 8 N für die mit einer Substratvorspannung von 500 V aufgewachsene Schicht ab, vgl. Abb 7.6. Die kritische Last des Versagens ist für die Schichten dieser Versuchsreihe geringer als für die reinen Kohlenstoffschichten, vgl. Abb. 6.10 in Kap. 6.1.2 auf S. 51.

An den Schichten dieser Versuchsreihe wurden mehrere Messungen zur Ermittlung des Reibwertes gegen 100Cr6 durchgeführt. In Abbildung 7.7 sind Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß in Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufgetragen. Die relative Feuchte lag während der Versuche zwischen 23% und 39% und die Temperatur

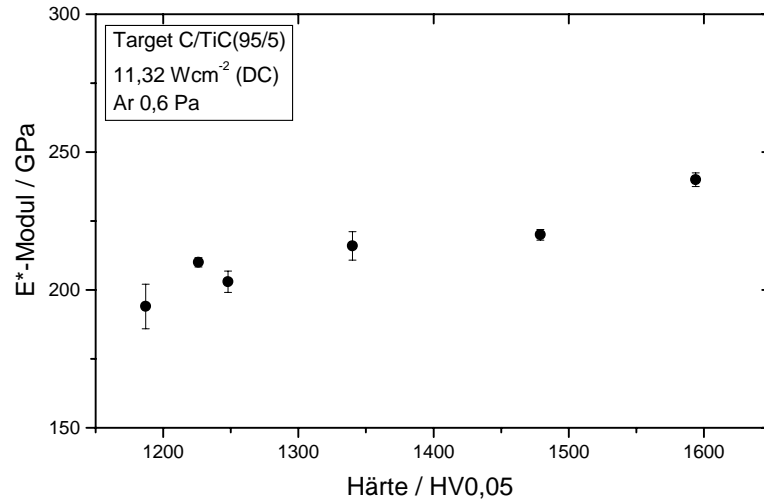


Abbildung 7.5: E\*-Modul in in Relation zur Härte homogener Einlagenschichten, Target C/TiC(95/5)

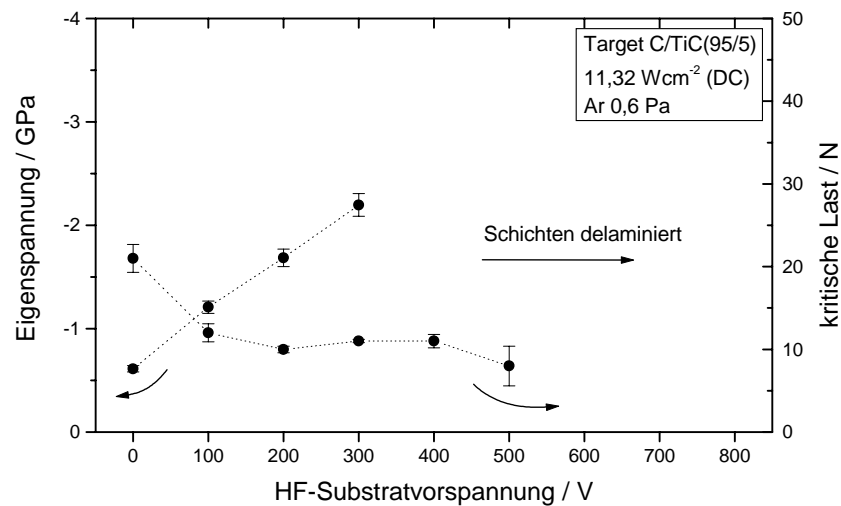


Abbildung 7.6: Eigenspannung und kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5)

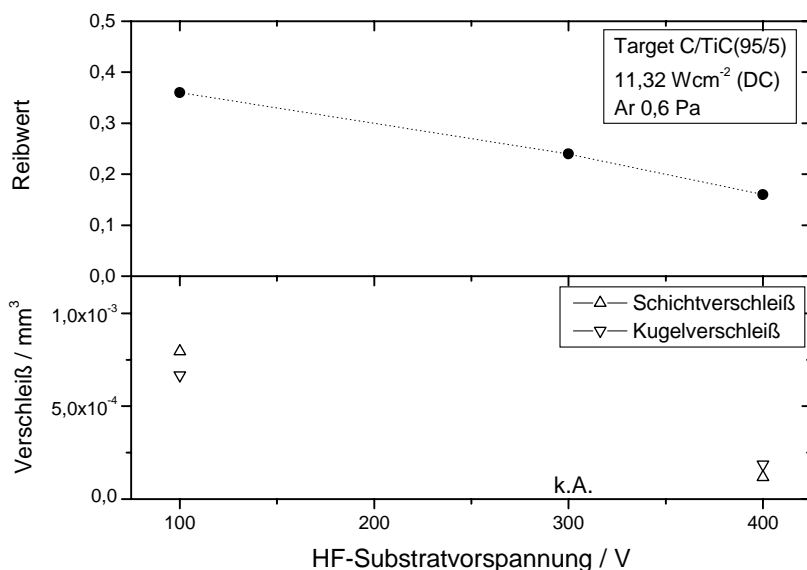


Abbildung 7.7: Reibwerte homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5); ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

betrug zwischen 23°C und 25°C. Zum Reibwert der mit einer Substratvorspannung von 300 V abgeschiedenen Schicht konnte kein Verschleißvolumen ermittelt werden. Die Reibwerte liegen mit 0,16 bis 0,36 höher als die der reinen Kohlenstoffschichten.

### 7.1.2 Gradierte Mehrlagenschichten

In Rahmen der Versuche zu gradierten Mehrlagenschichten wurden zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Reihe wurde die Substratvorspannung in den Stufen 0 V/150 V/300 V eingestellt. Dabei besaßen diese drei Stufen jeweils die gleiche Dauer (Lagendickenverhältnis 1:1:1), variiert wurde die Gesamtschichtdicke. In einer zusätzlichen Reihe wurde die Stufung der Substratvorspannung in 0 V/100 V/200 V untersucht, weil bei 200 V die maximal harte homogene Einlagenschicht ermittelt wurde, vgl. Abb. 7.4. Bei dieser Reihe wurde zur Untersuchung des Einflusses der Einzellagendicken bei gleicher Schichtdicke der Anteil der Einzellagen (Lagendickenverhältnis 1:2:3), (Lagendickenverhältnis 1:1:1) und (Lagendickenverhältnis 3:2:1) variiert, vgl. Kap. 6.4 ab Seite 58.

### Konstitution und Gefüge

Die gradierten Mehrlagenschichten wurden bezüglich Konstitution und Gefüge mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgendiffraktometrie untersucht.

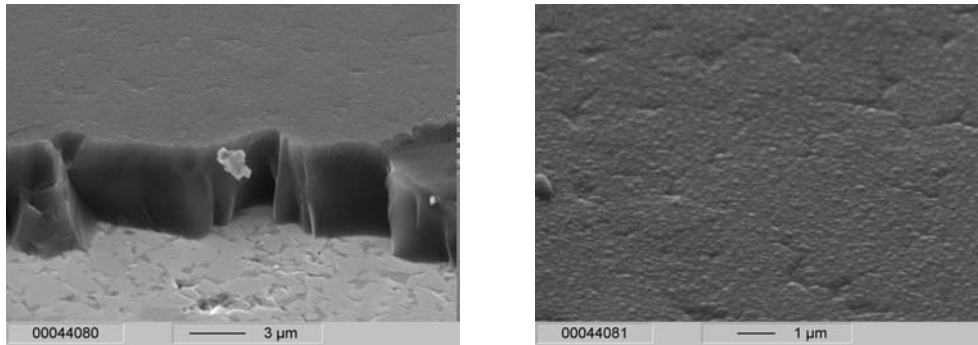


Abbildung 7.8: REM-Aufnahmen vom Bruchbild und der Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht (Lagendickenverhältnis 1:1:1), Target: C/TiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

Die Abbildung 7.8 zeigt die Bruchfläche und die Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht. Die Schicht weist eine glatte Bruchfläche auf. Die Oberfläche ist glatt, wie bei der ohne zusätzliche Ionenenergie abgeschiedenen Einlagenschicht, jedoch sind auch schwache Erhebungen zu erkennen, ähnlich der mit 300 V abgeschiedenen homogenen Einlagenschicht, vgl. Abb. 7.2 auf S. 68.

Untersuchungen mittels der Röntgendiffraktometrie in der Bragg-Brentano-Anordnung zur Untersuchung auf kristalline Bereiche zeigten, dass diese Schichten röntgenamorph sind.

Die Dicke der mit den Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V deponierten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) Schichten betrug entsprechend der Beschichtungsdauer zwischen  $3\ \mu\text{m}$  und  $11\ \mu\text{m}$ . Die Schichten der zweiten Versuchsreihe zur Ermittlung des Einflusses der Einzellagendicken waren alle  $5\ \mu\text{m}$  dick. Die Abbildung 7.9 zeigt einen Kalottenschliff an einer der gradierten Mehrlagenschichten dieses Systems. Hier sind die drei mit unterschiedlichen Substratvorspannungen abgeschiedenen Einzellagen gut zu erkennen.

### Eigenschaften und Verhalten

Die Härtewerte der (Lagendickenverhältnis 1:1:1)-gradierten Mehrlagenschichten aus der Versuchsreihe mit bis zu 300 V Substratvorspannung sind weitgehend unabhängig von der Schichtdicke und betragen ca. 1500 HV<sub>0,05</sub>, vgl. Abb. 7.10. Diese Härtewerte entsprechen demjenigen der 300 V-Einlagenschicht, der auf Grund der Abscheidung mit den Substratvorspannungsstufen von 0 V/150 V/300 V als Härtewert der obersten Einzellage hier erwartet wird. Diese Ergebnisse entsprechen den Ergebnissen, die bei den Versuchen mit gradierten Mehrlagenschichten aus reinem Kohlenstoff gewonnen wurden.

Der E\*-Modul der Schichten dieser Versuchsreihe nimmt mit steigender Schicht-

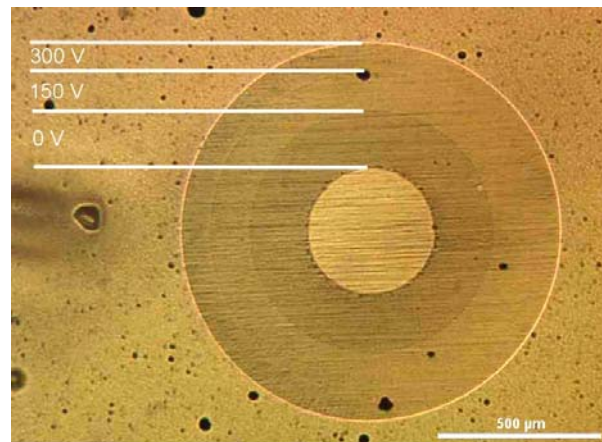


Abbildung 7.9: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kalottenschliffs in einer gradierten Mehrlagenschicht, Target C/TiC(95/5)

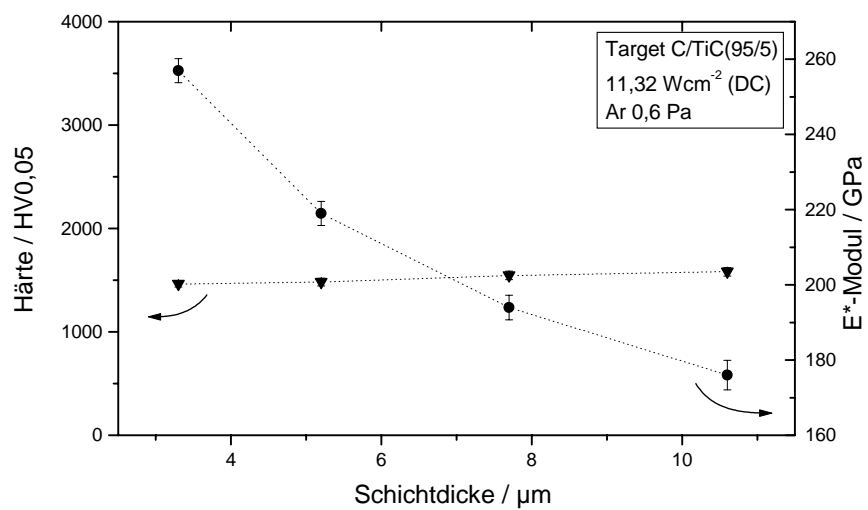


Abbildung 7.10: Härte und E\*-Modul gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/TiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V



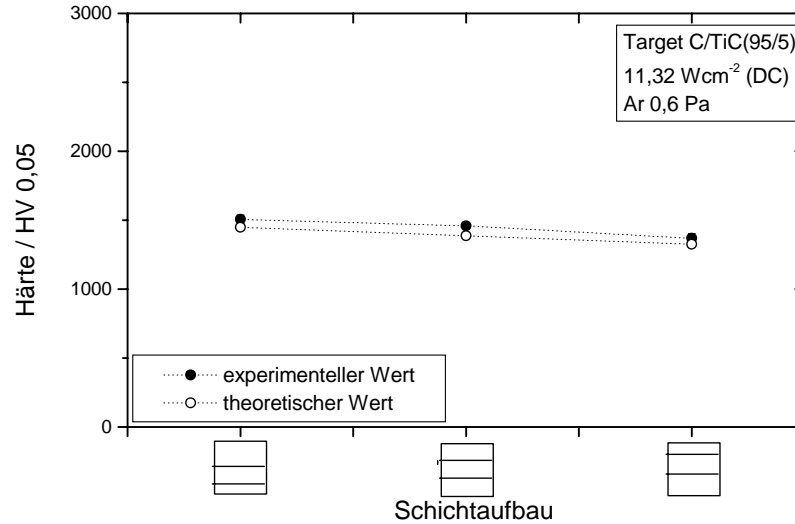


Abbildung 7.11: Härte gradierter Mehrlagenschichten in Abhängigkeit vom Schichtaufbau, Einzellagendickenvariation (Lagendickenverh. 1:2:3 , 1:1:1 , 3:2:1), Target C/TiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/100 V/200 V, Gesamtschichtdicke ca.  $5 \mu\text{m}$

dicke von 260 GPa stetig auf 170 GPa ab, vgl. Abb. 7.10. Der für das Substrat ermittelte  $E^*$ -Modul beträgt ca. 450 GPa. Es besteht die Möglichkeit, dass die Messungen von Schichten mit geringer Dicke vom  $E^*$ -Modul des Substrates beeinflusst werden. Das Verhältnis der plastischen Eindringtiefe zur Schichtdicke beträgt bei diesen Versuchen zwischen 0,2 und 0,04. Obwohl für die beiden dicksten Schichten die Eindringtiefe weit unter einem Zehntel der Schichtdicke liegt, wird auch hier noch die Abhängigkeit des  $E^*$ -Moduls von der Schichtdicke sichtbar. Allerdings spricht gegen diese Annahme, dass die im selben Versuch ermittelten Härtewerte unabhängig von der Schichtdicke sind.

In Abbildung 7.11 ist die Härte der mit 0 V/100 V/200 V Substratvorspannung deponierten Schichten in Abhängigkeit von ihrem Aufbau aufgetragen. Die Gradierung erfolgte dabei mit den Lagendickenverhältnissen (1:2:3), (1:1:1) und (3:2:1). Da alle diese Schichten die gleiche Dicke besitzen, sind die Härtewerte sehr gut vergleichbar. Die Härten liegen zwischen 1500 HV<sub>0,05</sub> und 1400 HV<sub>0,05</sub> und erreichen damit nicht die Härte, die von der homogenen Einlagenschicht, deponiert mit einer Substratvorspannung von 200 V, erreicht wurde. Zusätzlich sind in das Diagramm berechnete Werte eingetragen, die Berechnung erfolgte analog zur Berechnung der Eigenspannungen durch die Formel 9.10, S. 202.

Die Abbildung 7.12 zeigt den  $E^*$ -Modul in Abhängigkeit vom Schichtaufbau für diese Versuchsreihe aufgetragen. Der  $E^*$ -Modul liegt für diese Schichten zwischen

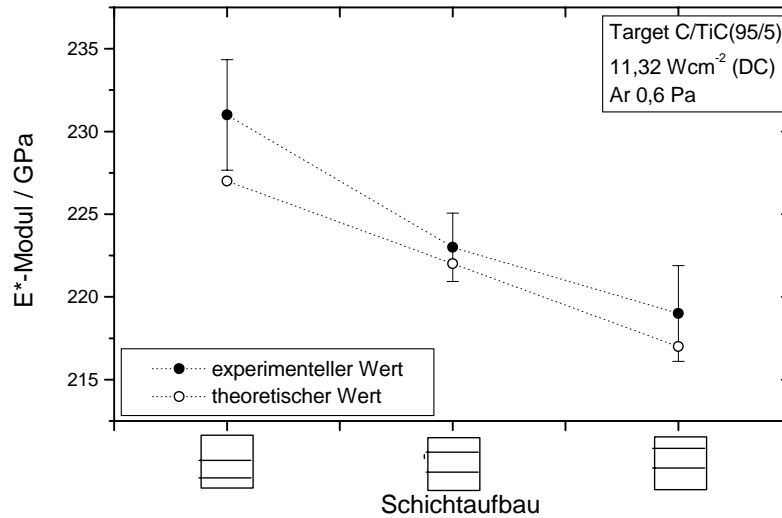


Abbildung 7.12:  $E^*$ -Modul grad. Mehrlagenschichten in Abh. vom Schichtaufbau, Einzellagendickenvariation (Lagendickenverh. 1:2:3 , 1:1:1 , 3:2:1), Target C/TiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/100 V/200 V, Gesamtschichtdicke ca.  $5 \mu\text{m}$

220 GPa und 230 GPa und zeigt eine Abhängigkeit vom Schichtaufbau: je höher der Anteil der oberen, härtesten Schicht ist, um so höher ist der  $E^*$ -Modul. Die Werte für den  $E^*$ -Modul liegen zwischen denjenigen der mit 100 V und 200 V abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten, vgl. Abb. 7.4. Wenn zur Berechnung die Werte für den  $E^*$ -Modul der homogenen Einlagenschichten entsprechend der Anteile der Einzellagen an der Gesamtschicht dieser Versuchsreihe gewichtet werden, ergeben sich ähnliche Werte wie die gemessenen. Diese Werte sind in Abbildung 7.12 zusätzlich als offene Kreise dargestellt. Diese errechneten Werte liegen geringfügig unter den experimentellen Werten. Die Abbildung 7.13 zeigt, dass der  $E^*$ -Modul für die Schichten mit dem Lagendickenverhältnis (1:1:1) mit steigender Härte abnimmt. Bei den Versuchen zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Einzellagendicken nimmt dagegen der  $E^*$ -Modul mit der Härte der Schichten zu, wie in Abbildung 7.14 zu sehen ist.

In Abbildung 7.15 sind die an den (1:1:1)-gradienten Schichten ermittelten Eigenspannungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Die Eigenspannungen dieser Schichten sind unabhängig von der Schichtdicke und betragen ca.  $-1,25 \text{ GPa}$ . Der Wert für die dickste Schicht konnte nicht ermittelt werden, weil der Biegebalken aus Silizium gebrochen ist. Die ermittelten Eigenspannungen liegen im gleichen Bereich wie die der mit 100 V abgeschiedenen homogenen Einlagenschicht, vgl. Abb. 7.6. Sie sind bedeutend geringer als die der 300 V-Schicht. Extrapoliert man die für eine Substratvorspannung von 150 V zu erwartenden Eigenspannungen mit  $-1,5 \text{ GPa}$  und

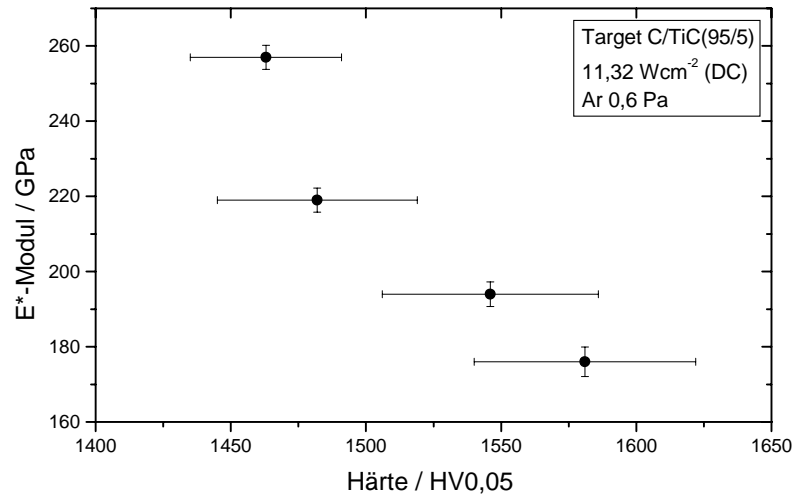


Abbildung 7.13: E\*-Modul in Relation zur Härte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1), Target C/TiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

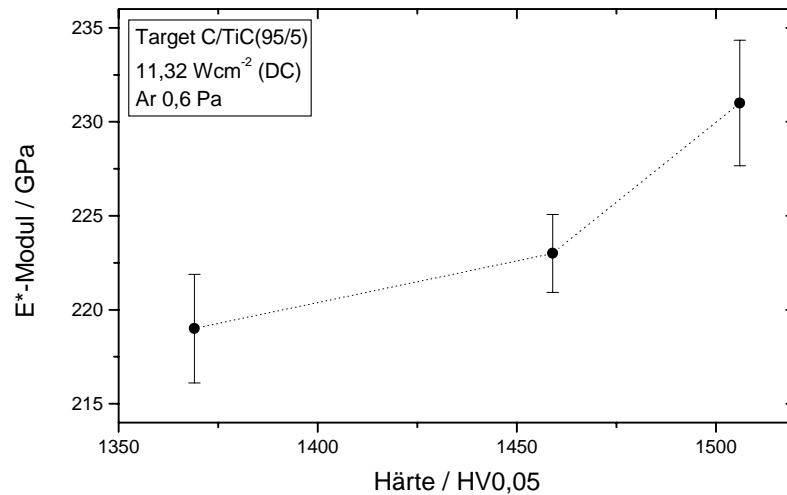


Abbildung 7.14: E\*-Modul in Relation zur Härte gradierter Mehrlagenschichten, Einzellagendickenvariation (Lagendickenverhältnisse 1:2:3 , 1:1:1 , 3:2:1), Target C/TiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/100 V/200 V

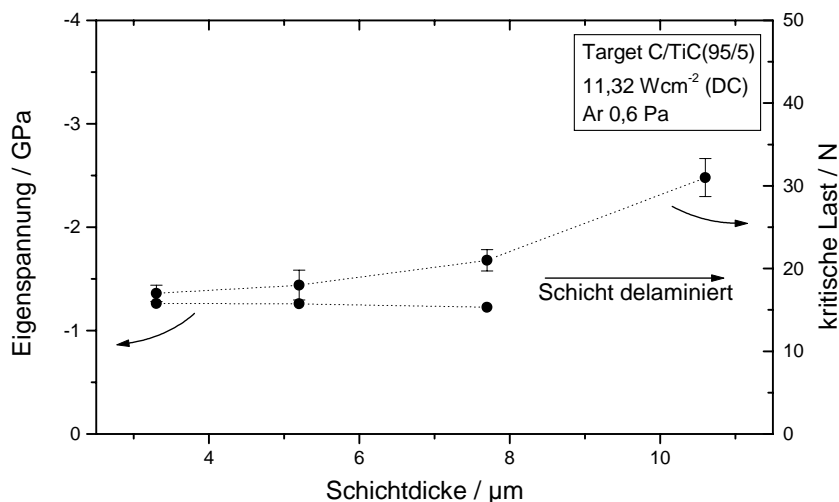


Abbildung 7.15: Eigenspannung und kritische Last des Versagens gradiertener Mehrschichtsysteme (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/TiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/100 V/200 V

errechnet so den Mittelwert aus den drei Eigenspannungen, die sich nach der Abscheidung mit Substratvorspannungen von 0 V/150 V/300 V in jeweils gleichen Anteilen ergeben, so erhält man eine resultierende Eigenspannung von -1,4 GPa. Diese Spannung ist geringfügig höher als die gemessene Eigenspannung der hergestellten gradierten Mehrschichtsysteme.

Die Eigenspannungen der Versuchsreihe zur Einzellschichtdickenvariation liegen zwischen -1 GPa und -1,3 GPa, wie in Abbildung 7.16 zu sehen ist. Mit Zunahme der harten, mit höherer Eigenspannung abgeschiedenen, obersten Einzellschicht am Gesamtschichtvolumen nimmt auch die Eigenspannung zu. Die erreichten Eigenspannungen sind niedriger als die mit einer Substratvorspannung von 100 V abgeschiedene homogene Einzellschicht. Die offenen Kreise stellen die aus den Werten der homogenen Einzellschichten, je nach Anteil der Einzellschichten gewichteten, berechneten Werte für die Eigenspannungen dar. Die Übereinstimmung der Werte ist sehr gut.

Die kritische Last des Versagens ist in Abbildung 7.15 in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die im Lagendickenverhältnis (1:1:1)-gradierten Schichten angegeben. Sie nimmt mit steigender Schichtdicke stetig von 17 N bis auf 31 N zu. Die maximale kritische Last für Einzellschichten in diesem System erreicht 21 N für 0 V Substratvorspannung, mit Ionenbeschuss deponierte Schichten erreichen lediglich Werte unter 12 N. Durch die Gradierung ist also eine erhebliche Steigerung der kritischen Last des Versagens erreicht worden, wie bei reinen Kohlenstoffschichten, vgl. Kap. 6.3.

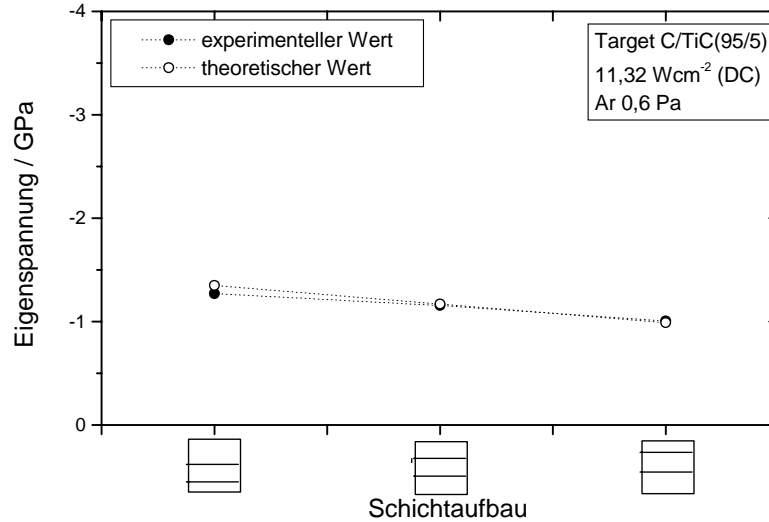


Abbildung 7.16: Eigenspannung grad. Mehrlagenschichten in Abh. vom Schichtaufbau, Einzellagendickenvariation (Lagendickenverh. 1:2:3 , 1:1:1 , 3:2:1), Target C/TiC(95/5), Substratvorsp. 0 V/100 V/200 V, Gesamtschichtdicke ca. 5  $\mu\text{m}$

Die kritische Last für die Schichten der Einzellagendickenvariation liegt zwischen 16 N und 19 N, vgl. Abb. 7.17. Dabei ist der Wert für die Schicht mit dem größten Anteil an der harten, spannungsreichen, oberen Einzellage am niedrigsten. Die Werte liegen im gleichen Bereich für die entsprechende Schichtdicke wie bei der (Lagendickenverhältnis 1:1:1)-Versuchsreihe. Im Vergleich zu den homogenen Einlageschichten wurde für die Schichten gleicher Härte die kritische Last des Versagens um mehr als 50% verbessert, vgl. Abb. 7.6 auf S. 71.

In Abbildung 7.18 sind exemplarisch für die in gleichen Stufen ansteigende Substratvorspannung Reibwerte gegen 100Cr6, Schicht- und Kugelverschleiß für einige Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke angegeben. Die Temperatur während der Verschleißtests betrug zwischen 23°C und 24°C, die relative Feuchte zwischen 20% und 28%. Die Reibwerte steigen mit der Dicke der Schichten von 0,07 auf 0,21 an, ebenso wie Schicht- und Kugelverschleiß für ansteigende Schichtdicke zunehmen. Diese Zunahme entspricht jeweils der Dicke der obersten, harten Einzellage. Die Reibwerte der Versuchsreihe zur Einzellagendickenvariation, (Lagendickenverhältnisse 1:2:3, 1:1:1 und 3:2:1), liegen mit 0,24 und 0,19 etwas höher. Die Werte für den Schichtverschleiß sind ähnlich, der Kugelverschleiß dieser Schichten ist höher als der bei äquivalenten, gradierten Schichten. Diese Versuche wurden bei Temperaturen von 22°C bis 25°C und relativen Feuchten zwischen 39% und 42% durchgeführt.

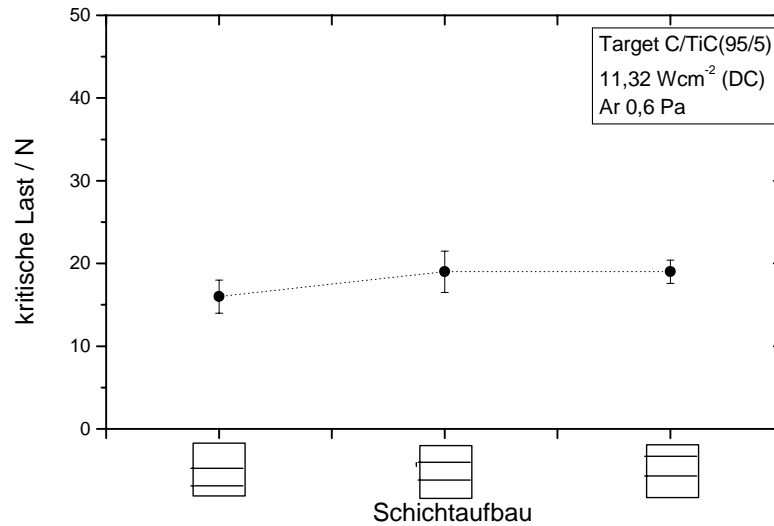


Abbildung 7.17: Krit. Last d. Versagens grad. Mehrlagenschichten in Abh. vom Schichtaufbau, Einzellagendickenvariation (Lagendickenverh. 1:2:3 , 1:1:1 , 3:2:1), Target C/TiC(95/5), Substratvorsp. 0 V/100 V/200 V, Gesamtschichtdicke ca. 5  $\mu\text{m}$

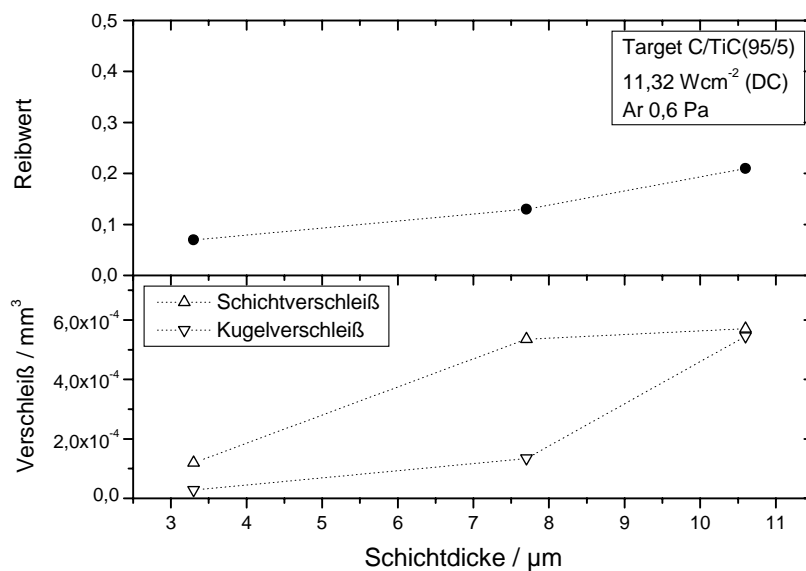


Abbildung 7.18: Reibwerte, Schicht- und Kugelverschleiß grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abh. von der Schichtdicke, Target C/TiC(95/5), Substratvorsp. 0 V/150 V/300 V; ungeschm. Gleitreibung gegen 100Cr6

## 7.2 Schichten, abgeschieden von einem segmentierten Target (C/TiC(95/5)-C)

Zur Schichtabscheidung wurde ein segmentiertes Target eingesetzt. Eine Hälfte dieses Targets bestand aus reinem Kohlenstoff, die zweite Hälfte besaß die gleiche Zusammensetzung wie das Target C/TiC(95/5), vgl. Tab.3.2 auf S.17. Ein Photo eines solchen segmentierten Targets wurde bereits in Abbildung 3.2 in Kapitel 3.3.3 vorgestellt.

### 7.2.1 Homogene Einlagenschichten

Eine Skizze des Versuchsaufbaus zur Abscheidung dieser homogenen Einlagenschichten unter dem segmentierten Target wurde bereits in Abbildung 3.3 auf Seite 20 vorgestellt. Die Schichten wurden unter der vollen Breite des Targets abgeschieden. In den Diagrammen ist eine Skizze des Targets enthalten, um die Position der Schichten während der Beschichtung zu veranschaulichen. Die eingezeichnete Breite der Targets entspricht dabei der tatsächlichen, auf der Abszisse angegebenen Breite. In dieser Versuchsreihe wurde die Substratvorspannung variiert.

#### Konstitution und Gefüge

Die Schichten erweisen sich bei der Untersuchung im Bragg-Brentano-Modus als röntgenamorph. Im TEM konnte ebenfalls nur ein amorphes Gefüge beobachtet werden.

Die Schichtdicken ohne Substratvorspannung abgeschiedener Schichten liegen zwischen  $3,2\ \mu\text{m}$  und  $4,6\ \mu\text{m}$ , vgl. Abb. 7.19. Die Schichtdicke ist unter der TiC-reichen Hälfte, insbesondere unter dem Bereich des Plasmatorus, erhöht. Die Schichtdicken der mit zusätzlicher Ionenenergie abgeschiedenen Schichten konnten nicht ermittelt werden, da die Schichten teilweise delaminiert sind bzw. die Oberflächenbeschaffenheit keine Messungen erlaubte.

#### Eigenschaften und Verhalten

Zur Charakterisierung der Eigenschaften und des Verhaltens dieser Schichten wurden die Härte, die Eigenspannung und die kritische Last des Versagens untersucht.

Die Härte der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten beträgt ca. 1000 HV<sub>0,05</sub> und ist von der Position unter dem Target unabhängig, vgl. Abb. 7.20.

In Abbildung 7.21 ist die Eigenspannung in Abhängigkeit von der Position unter dem Target dargestellt. Mit Werten zwischen -0,4 GPa und -0,7 GPa sind die Eigenspannungen gering. Der Verlauf ähnelt dem Verlauf der Härtewerte. Die Eigenspannung der ohne Substratvorspannung vom Target C/TiC(95/5) abgeschiedenen homogenen Einlagenschicht betrug -0,6 GPa, vgl. Abb. 7.6 auf S. 71.

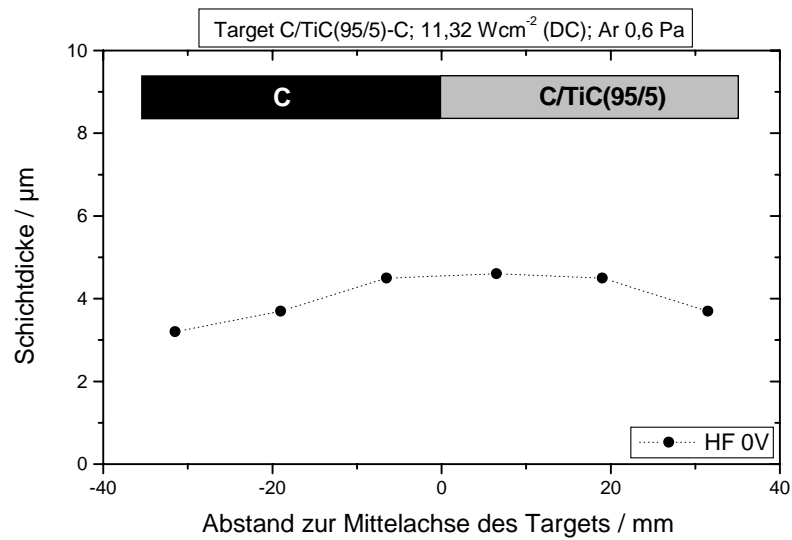


Abbildung 7.19: Schichtdicke homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(95/5)-C

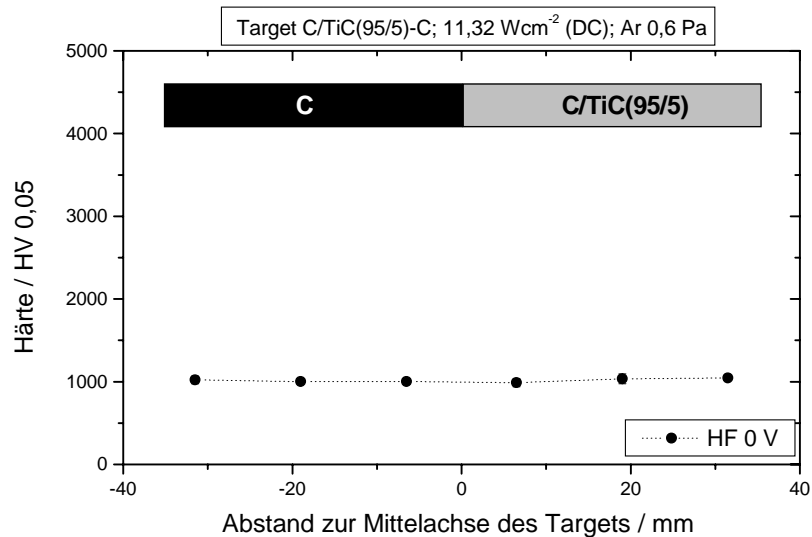


Abbildung 7.20: Härte homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(95/5)-C



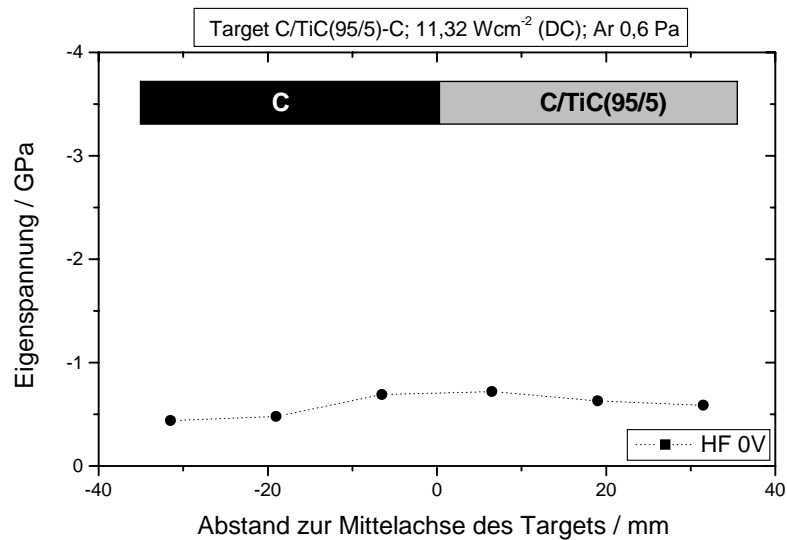


Abbildung 7.21: Eigenspannung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(95/5)-C

Die kritische Last des Versagens beträgt zwischen 8 N und 17 N, wobei bei den unter der Kohlenstoffhälfte des Targets abgeschiedenen Schichten maximale Werte erreicht wurden. Die Werte sind in Abbildung 7.22 in Abhängigkeit von der Position der abgeschiedenen Schicht unter dem Substrat dargestellt.

### 7.2.2 Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Zur Abscheidung dieser Schichten wurden die Substrate mit konstanter Geschwindigkeit kontinuierlich während der Beschichtung unter dem segmentierten Target von der titancarbidreichen Seite zur Kohlenstoffseite bewegt. Diese Versuchsanordnung wurde bereits in Kapitel 3.3.4, in Abbildung 3.3 auf Seite 20, vorgestellt.

#### Konstitution und Gefüge

Die Konzentrationstiefenprofile der chemischen Zusammensetzung der Schichten wurden exemplarisch an zwei Schichten mit Hilfe der AES ermittelt. Prinzipiell kann ein Tiefenprofil der Elementverteilungen durch kontinuierliches Zerstäuben während der Analyse aufgenommen werden. Da die abgeschiedenen Schichten jedoch sehr dick sind, ist dieses Verfahren zu zeitaufwändig. Daher wurden die Verläufe der chemischen Zusammensetzungen über der Schichtdicke dieser gradierten Schichten anhand

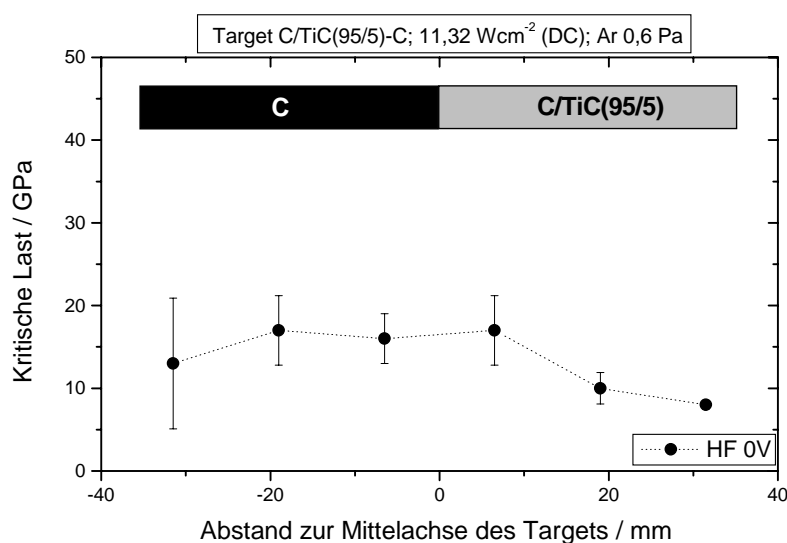


Abbildung 7.22: Kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(95/5)-C

eines Schrägschliffs im Winkel von ca.  $7^\circ$  ermittelt. In Abbildung 7.23 sind eine REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs von Schichtoberfläche, Schrägschliff und Substrat und die zugehörige Verteilung von Titan dargestellt. Je heller dabei die Farbe um so höher ist die Konzentration des Titans. Die Titankonzentration ist im Bereich des Übergangs vom Substrat zur Schicht, im Bild die rechte Seite des Schrägschliffs, maximal und nimmt bis zum Ende des Schrägschliffs, der durch eine Linie gekennzeichnet ist, ab. Dies ist ein Beweis für einen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht.

Entlang der waagrecht eingezeichneten Linie in der REM-Aufnahme in Abb. 7.23 wurden die Messungen des Tiefenprofils am Schrägschliff der 400 V-Schicht durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 7.24 dargestellt. Der Übergang zwischen Schicht und Substrat ist durch den starken Abfall der Kohlenstoff- und Titankonzentrationen und den entsprechenden Anstieg der Wolframkonzentration gekennzeichnet. In dieser Abbildung ist sehr gut zu erkennen, dass die Titankonzentration vom Übergang Substrat/Schicht von 9 at% kontinuierlich auf 4 at% abnimmt. Durch Abscheidung der Schichten von segmentierten Targets mit gleichzeitiger Substratbewegung können also Schichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung hergestellt werden.

Die Konzentrationen von Kohlenstoff, Titan und Wolfram für die ohne Substratvorspannung abgeschiedene Schicht ist in Abbildung 7.25 gezeigt. Der Titangehalt nimmt von 6 at% am Schichtgrund auf 2,5 at% an der Schichtoberfläche linear ab.

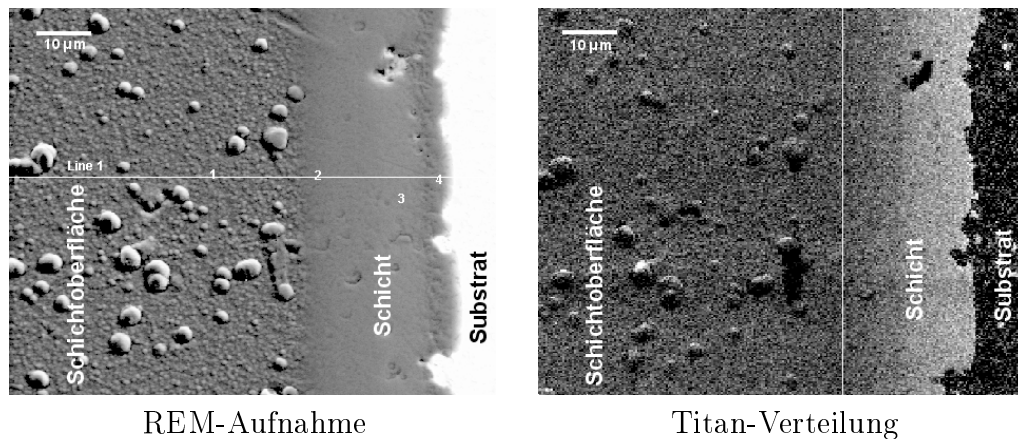


Abbildung 7.23: REM-Aufnahme des mittels AES untersuchten Bereichs von Schichtoberfläche, Schrägschliff und Substrat und die zugehörige Titanverteilung (je heller um so höher die Titankonzentration) einer Einlagenschicht mit Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target C/TiC(95/5)-C

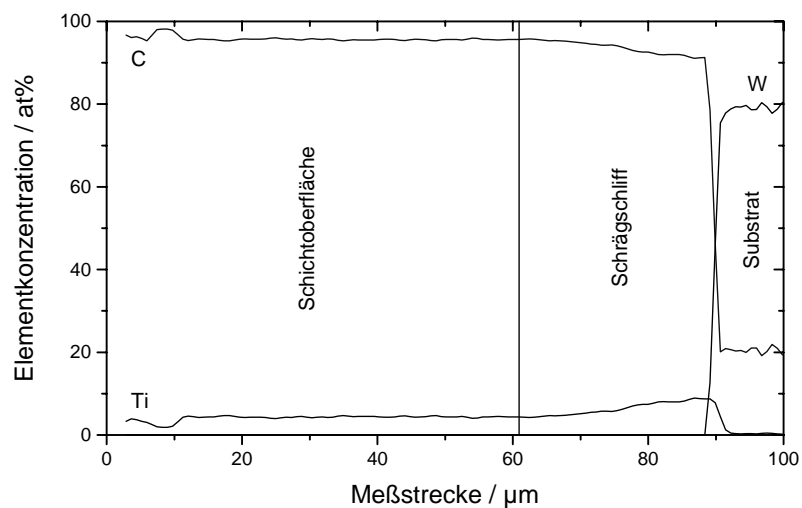


Abbildung 7.24: AES-Tiefenprofil der Konzentrationen von Kohlenstoff, Titan und Wolfram, gemessen am Schrägschliff an einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zus., Target C/TiC(95/5)-C, Substratvorp. 400 V

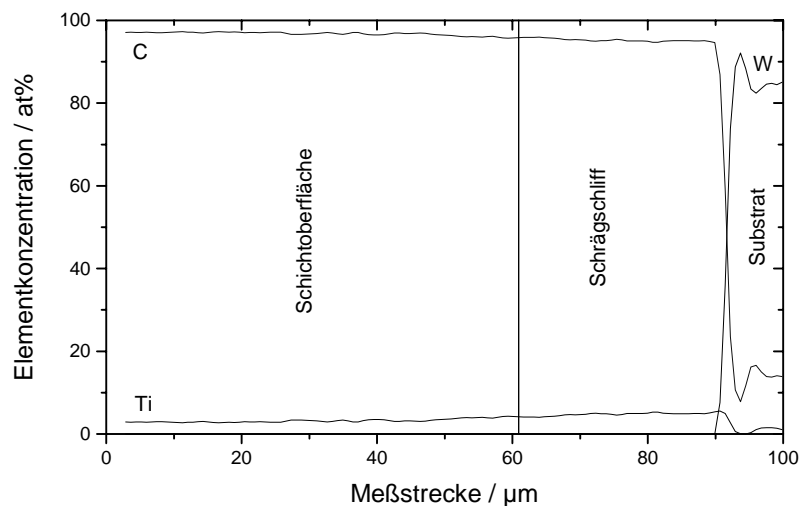


Abbildung 7.25: AES-Tiefenprofil der Konzentrationen von Kohlenstoff, Titan und Wolfram, gemessen am Schrägschliff an einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zus., Target C/TiC(95/5)-C, Substratvorsp. 0 V

Auch hier besteht ein linearer Gradient der chemischen Zusammensetzung.

In Abbildung 7.26 sind die Bruchfläche und die Oberfläche der ohne zusätzliche Ionenenergie abgeschiedenen Schicht dieser Versuchsreihe abgebildet. Die Bruchfläche ist glatt, die Oberfläche entspricht der ohne Substratvorspannung aufgewachsenen, vom Target C/TiC(95/5) abgeschiedenen, homogenen Einlagenschicht, vgl. Abb. 7.2 auf S. 68.

Messungen mittels Röntgendiffraktometrie in der Bragg-Brentano-Anordnung ergaben, dass diese Schichten röntgenamorph sind.

Die Dicken der gradierten Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung zeigen keine Abhängigkeit von der Substratvorspannung und betragen für alle Schichten ca.  $4 \mu\text{m}$ . Schichten, die mit einer höheren Substratvorspannung als 500 V abgeschieden wurden, zeigten nur sehr geringe Haftung, so dass nicht alle Messungen möglich waren.

### Eigenschaften und Verhalten

Die Werte für die Härte der gradierten Einlagenschichten weisen ein Maximum von 2000 HV<sub>0,05</sub> bei 200 V auf, vgl. Abb. 7.27. Ohne zusätzlichen Ionenbeschuss sowie bei einer Substratvorspannung von 500 V sind die Härtewerte mit ca. 1250 HV<sub>0,05</sub> in etwa gleich hoch. Bei weiterer Erhöhung der Substratvorspannung nimmt die Härte stark ab. Diese Schichten besitzen eine schwarze, rauhe Oberfläche. Die von dem

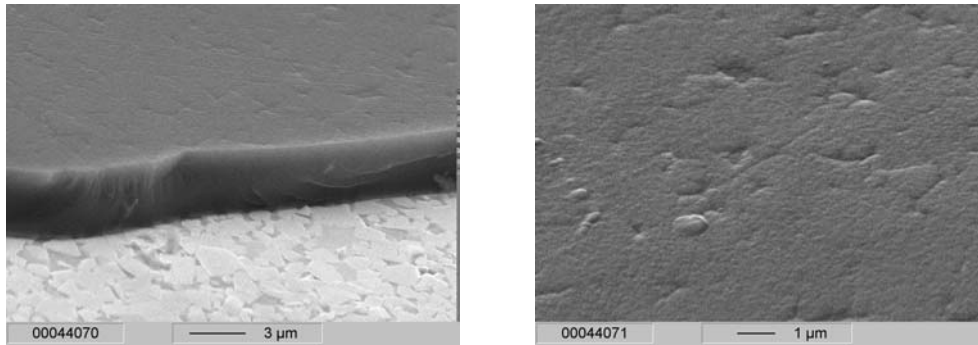


Abbildung 7.26: REM-Aufnahmen vom Bruchbild und der Oberfläche einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target: C/TiC(95/5)-C, Substratvorspannung 0 V

Target C/TiC(95/5) abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten weisen ebenfalls ein Härtemaximum bei 200 V auf, jedoch ist die erreichte Härte mit 1600 HV<sub>0,05</sub>, vgl. Abb. 7.4 auf S. 70 geringer als das von den gradierten Einlagenschichten erreichte Maximum.

Der Verlauf der Werte für den E\*-Modul der Schichten dieser Versuchsreihe gleicht demjenigen der Härtewerte. In Abbildung 7.27 ist der E\*-Modul in Abhängigkeit von der Substratvorspannung dargestellt. Die gemessenen Werte liegen zwischen 122 GPa und 303 GPa und bewegen sich damit in einem größeren Bereich als mit 0 V bis 200 V abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten, die zwischen 210 GPa und 240 GPa liegen, vgl. Abb. 7.4.

In Abbildung 7.28 ist der E\*-Modul über der jeweils zugehörigen Härte aufgetragen. Die Zusammenhang von E\*-Modul und Härte ist linear, mit zunehmender Härte steigt der E\*-Modul ebenfalls an, wie auch bei homogenen Einlagenschichten vom Target C/TiC(95/5) beobachtet wurde, vgl. Abb. 7.5.

Die Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Substratvorspannung ist in Abbildung 7.29 gezeigt. Die Eigenspannungen steigen mit zunehmender Ionenenergie von -0,7 GPa auf -2,3 GPa an. Bei höheren Substratvorspannungen als 200 V sind die Schichten auf den Silizium-Biegebalken delaminiert, so dass keine Messung möglich war.

Die kritische Last des Versagens nimmt für steigende Substratvorspannung bis 200 V stark von 24 N auf 11 N ab und bleibt bei weiterer Erhöhung der Ionenenergie nahezu konstant bei 10 N, vgl. Abb. 7.29. Durch die Gradierung der chemischen Zusammensetzung kann eine Erhöhung der kritischen Last des Versagens gegenüber den vom selben Target abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten (0 V) erreicht werden.

Der Reibwert dieser Schichten gegen 100Cr6 liegt mit ca. 0,2 im gleichen Bereich wie für die anderen, mit Zusätzen von Titancarbid deponierten Schichten mit

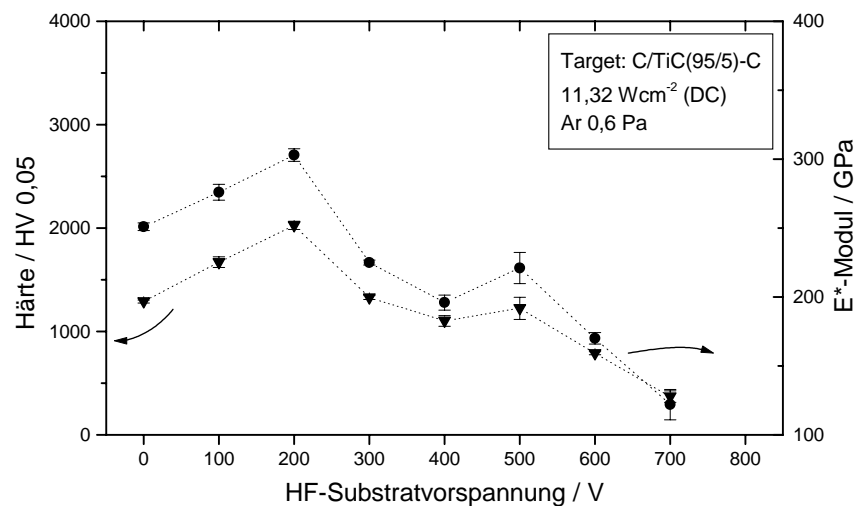


Abbildung 7.27: Härte und E\*-Modul gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5)-C

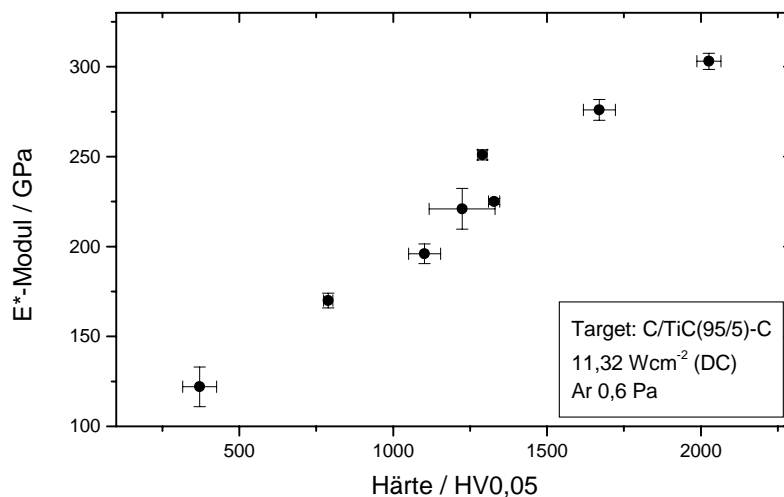


Abbildung 7.28: E\*-Modul in Relation zur Härte gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target C/TiC(95/5)-C

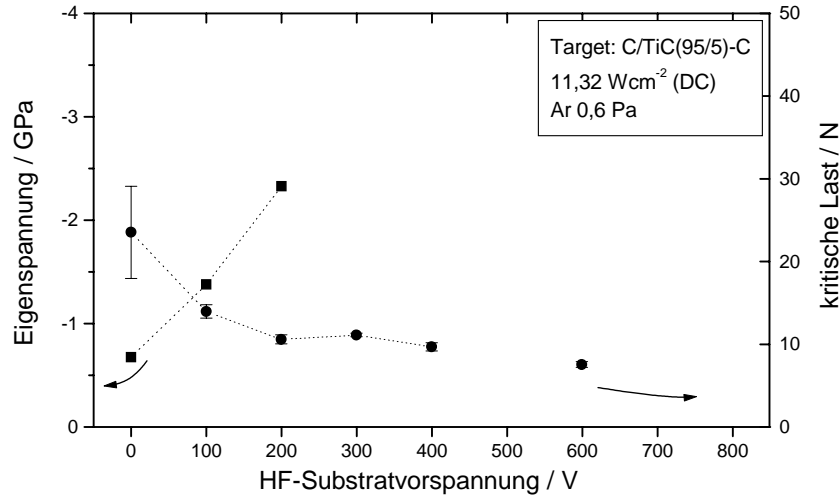


Abbildung 7.29: Eigenspannung und kritische Last des Versagens gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5)-C

kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, vgl. Abb. 7.30. Sowohl Schicht- als auch Kugelverschleiß sind ähnlich hoch wie für von dem Target C/TiC(95/5) abgeschiedene gradierte Mehrlagenschichten, vgl. Abb. 7.18 auf S. 80.

### 7.2.3 Gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Zur Abscheidung der Schichten dieser Versuchsreihe wurde die Substratvorspannung während der Beschichtung mit einem kontinuierlichen Gradienten der chemischen Zusammensetzung in den Stufen 0 V/100 V/200 V im Lagendickenverhältnis (1:1:1) eingestellt, so dass gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung entstanden, vgl. Kap. 3.3.5 auf S. 20. Die Substratvorspannungen wurden so gewählt, weil bei den gradierten Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung bei der Substratvorspannung von 200 V das Härtemaximum erreicht wurde. In dieser Versuchsreihe wurde die Gesamtbeschichtungsdauer und damit die Schichtdicke variiert.

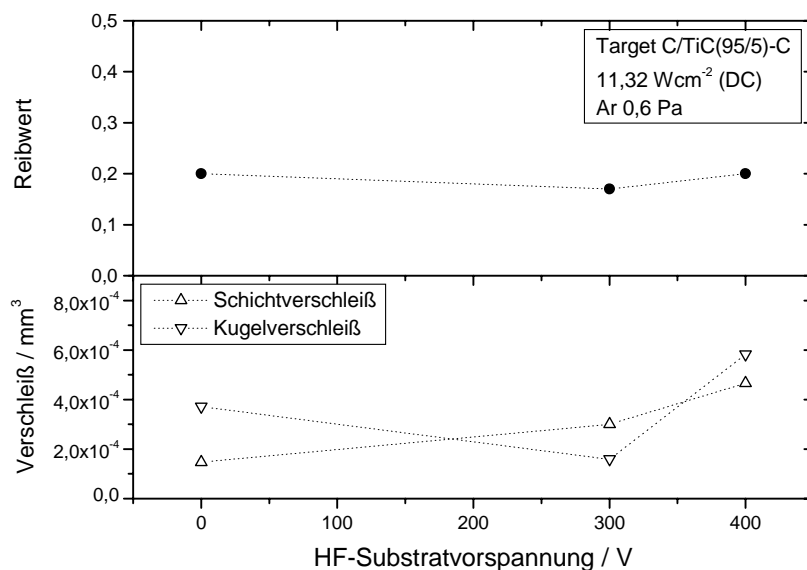


Abbildung 7.30: Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß für grad. Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von d. Substratvorspannung, Target C/TiC(95/5)-C; ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

### Konstitution und Gefüge

Die Untersuchung dieser Schichten mittels Röntgendiffraktometrie ergab, dass die gradierten Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung röntgenamorph sind. Die Dicke der Schichten betrug, abhängig von der Beschichtungsdauer, zwischen  $2\ \mu\text{m}$  und  $7,5\ \mu\text{m}$ . Die Kalottenschliffe in den Mehrlagenschichten dieser Versuchsreihe zeigen die drei Bereiche der mit unterschiedlicher Substratvorspannung deponierten Einzellagen, wie in Abbildung 7.9 für gradierte Mehrlagenschichten ohne kontinuierlichen Gradienten der chemischen Zusammensetzung gezeigt wurde.

### Eigenschaften und Verhalten

Die Härte der Schichten steigt mit ansteigender Schichtdicke von 1600 HV<sub>0,05</sub> auf 2000 HV<sub>0,05</sub> an, vgl. Abb. 7.31. Die maximale Härte der gradierten Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung von 2000 HV<sub>0,05</sub> wird von den gradierten Mehrlagenschichten ebenfalls erreicht. Der E\*-Modul dieser Schichten nimmt mit steigender Schichtdicke stetig von 324 GPa auf 227 GPa ab, vgl. Abb. 7.31.

In Abbildung 7.32 ist der E\*-Modul über der zugehörigen Härte der Schichten aufgetragen. Im Gegensatz zu den chemisch gradierten Einlagenschichten nimmt hier der E\*-Modul bei steigender Härte ab. Dieses Verhalten wird ebenfalls bei gradierten



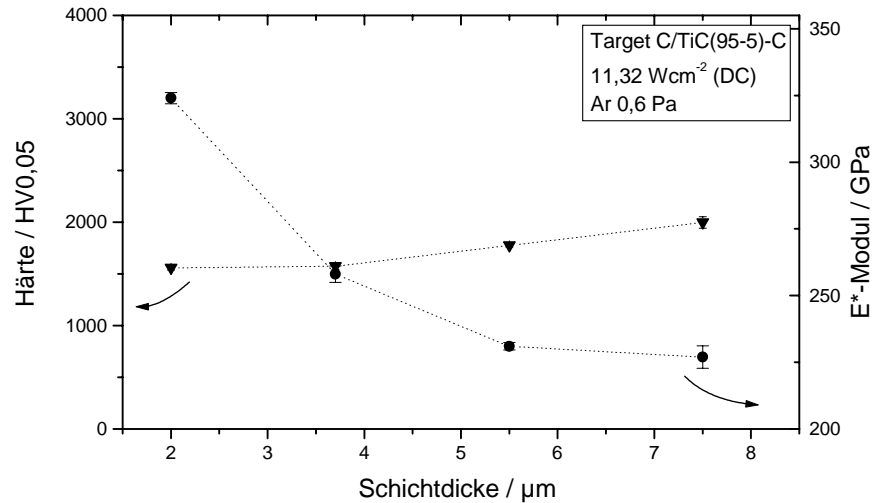


Abbildung 7.31: Härte und  $E^*$ -Modul grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von der Schichtdicke, Target C/TiC(95/5)-C, Substratvorspannungen 0 /100 V/200 V

Mehrlagenschichten, abgeschieden vom Target C/TiC(95/5) beobachtet, vgl. Abb. 7.13 auf S. 77.

Die Eigenspannung konnte nur für die Schicht mit der Dicke von  $2 \mu\text{m}$  ermittelt werden, sie betrug  $-1,2 \text{ GPa}$ . Die anderen Schichten delaminierten vom Silizium-Balken.

Die kritische Last des Versagens steigt mit zunehmender Schichtdicke von  $7 \text{ N}$  auf  $15 \text{ N}$  an, vgl. Abb. 7.33. Da die kritische Last des Versagens für die gradierte Einlagenschicht mit maximaler Härte  $11 \text{ N}$  beträgt, ist durch eine geeignete Wahl der Schichtdicke der gradierten Mehrlagenschichten eine Steigerung der kritischen Last bei gleicher Härte möglich.

Für diese Versuchsreihe wurde exemplarisch an der  $3,7 \mu\text{m}$  dicken Probe der Reibwert gegen  $100\text{Cr6}$  ermittelt, um die Ergebnisse mit denen der gradierten Einlagenschichten vergleichen zu können. Der Reibwert ist mit  $0,29$  etwas höher als die Reibwerte der gradierten Einlagenschichten. Der Schichtverschleiß entspricht dem minimalen, für die gradierten Einlagenschichten ermittelten Schichtverschleiß, der Kugelverschleiß liegt ebenfalls im unteren Bereich der Vergleichsmessungen.

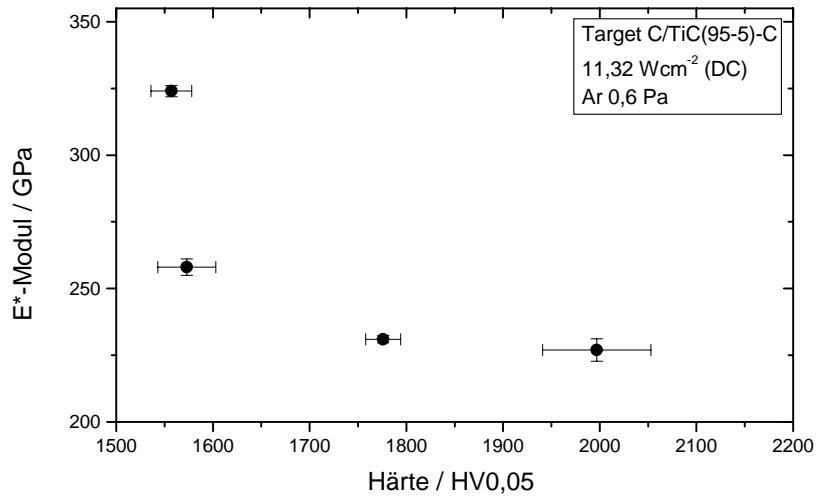


Abbildung 7.32: E\*-Modul in Relation zur Härte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target C/TiC(95/5)-C, Substratvorspannungen 0 V/100 V/200 V

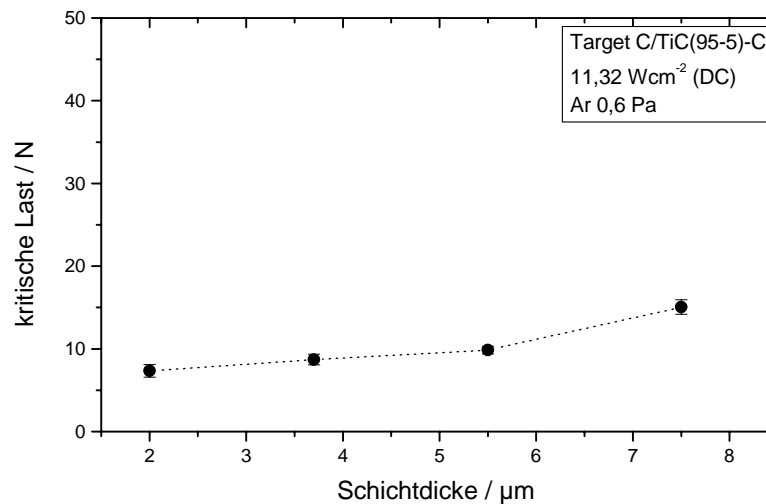


Abbildung 7.33: Kritische Last des Versagens grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverh. 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von der Schichtdicke, Target C/TiC(95/5)-C, Substratvorspannungen 0 V/100 V/200 V

## 7.3 Schichten, abgeschieden von einem homogenen Target (C/TiC(70/30))

Die in diesem Kapitel vorgestellten Schichten wurden von einem Target abgeschieden, dessen Herstellung aus homogen gemischtem Graphit- und Titancarbidpulver erfolgte. Das Target bestand aus 70 mol% Graphit und 30 mol% Titancarbid, vgl. Tab. 3.1 auf S. 16.

### 7.3.1 Homogene Einlagenschichten

In diesem Kapitel werden die von diesem Target abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten vorgestellt. Die Beschichtungsdauer und die Position unter dem Target waren für alle Schichten jeweils gleich, nur die Substratvorspannung wurde variiert.

#### Konstitution und Gefüge

Die Zusammensetzung der von dem Target C/TiC(70/30) abgeschiedenen Schichten wurde in Abhängigkeit von der Substratvorspannung untersucht. Die mit Hilfe der Mikrosonde ermittelten Elementkonzentrationen der einzelnen Elemente in den deponierten Schichten sind in Abbildung 7.34 dargestellt. Die Konzentration des Titans beträgt zwischen 21 at% und 28 at% und steigt linear mit Erhöhung der Substratvorspannung an, während die Kohlenstoffkonzentration linear von 76 at% auf 65 at% absinkt. Der Anstieg der Titankonzentration und der gleichzeitige Abfall der Kohlenstoffkonzentration erklärt sich durch die höhere Zerstäubungsrate von Kohlenstoff durch die Argonionen. Die Konzentration des Argons ist in der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schicht geringer als 0,5 at% und steigt bei Ionenbeschuss auf maximal 6 at% an, die bei 800 V erreicht werden. Die Konzentrationen von Stickstoff und Sauerstoff wurden ebenfalls untersucht, sie betragen zusammen weniger als 1 at%. Die Konzentrationen von Titan bzw. Kohlenstoff in der ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschiedenen Schicht entsprechen sehr gut den bei der Herstellung des Targets eingewogenen Mengen an Graphit und Titancarbid: 28 mol% Titancarbid (eingewogen: 30 mol%) und 69 mol% Kohlenstoff (eingewogen: 70 mol%). Das heißt, dass sie im gleichen Verhältnis abgetragen werden, wie sie im Target vorhanden sind.

Die Dichte der ohne zusätzlichen Ionenbeschuss deponierten Schicht ist bedeutend höher als für vom Target C/TiC(95/5) abgeschiedene Schichten. Bei Ionenbeschuss stimmt der Verlauf überein, die Dichte steigt mit zunehmender Substratvorspannung, jedoch zeigt die ohne Ionenbeschuss aufgewachsene Schicht die höchste Dichte. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

In den Abbildungen 7.35 und 7.36 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Oberflächen und Bruchflächen ausgewählter Schichten zusammengestellt. Die Oberfläche der ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Schicht ist sehr glatt. Wird die Ionenenergie erhöht, so wird die Substratoberfläche zunächst scharf abgebildet

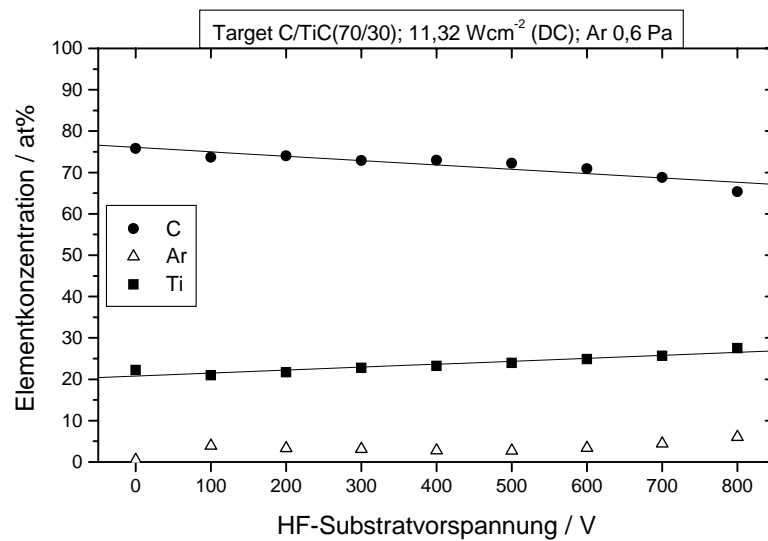


Abbildung 7.34: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/TiC(70/30)

Substratvorspannung	0 V	200 V	400 V	800 V
Dichte	$3,80 \text{ g cm}^{-3}$	$3,40 \text{ g cm}^{-3}$	$3,50 \text{ g cm}^{-3}$	$3,75 \text{ g cm}^{-3}$

Tabelle 7.2: Dichte homogener Einlagenschichten, Target C/TiC(70/30)

und bei weiterer Erhöhung wird diese Abbildung unschärfer. Dieses Verhalten wurde für reine Kohlenstoffsichten, abgeschieden mit Substratvorspannungen bis 350 V ebenfalls beobachtet, vgl. Abb. 6.3 auf S. 43. Die Bruchflächen sind bei allen Schichten glatt, der Bruch der 100 V-Schicht folgt den abgebildeten Stufen der Oberflächentopographie des Substrates, vgl. Abb. 7.36.

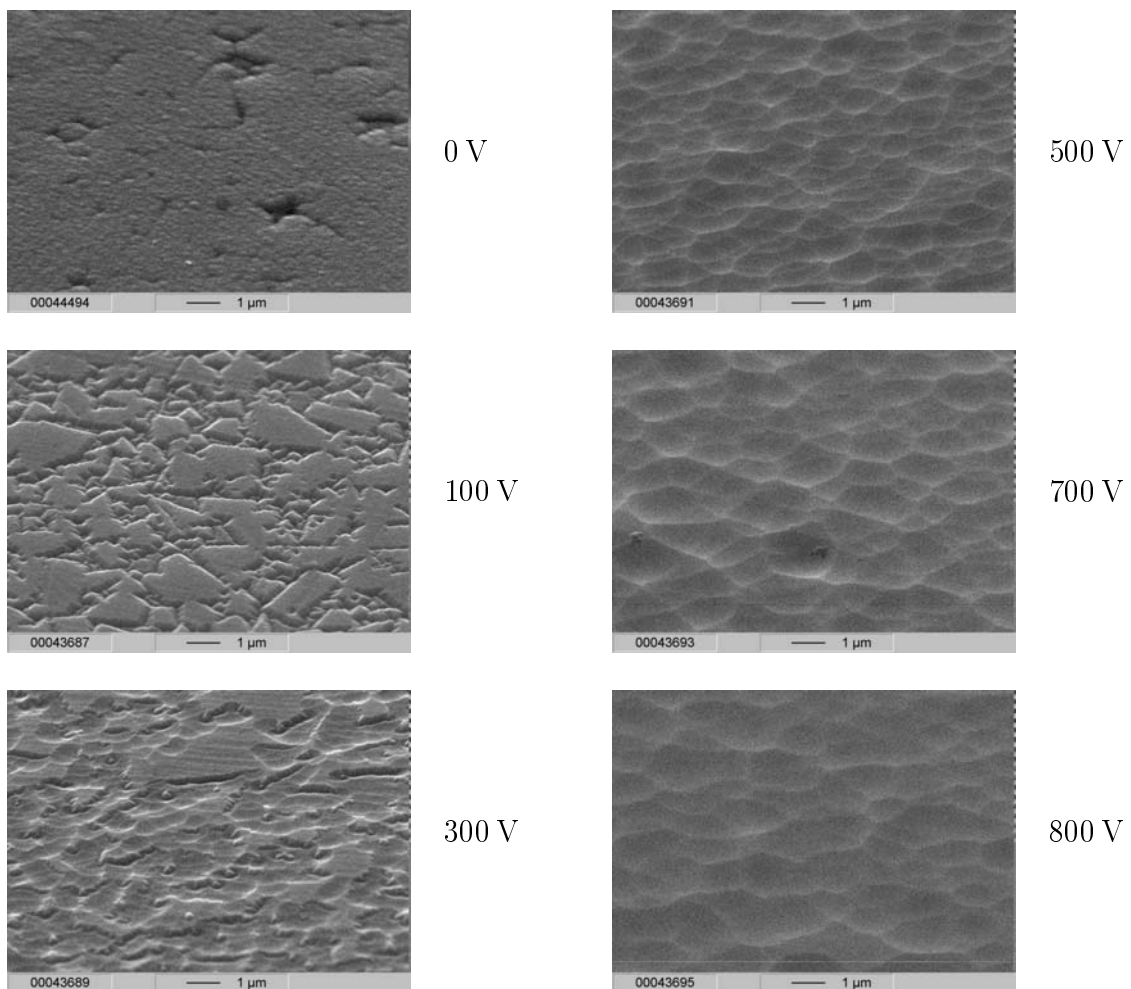


Abbildung 7.35: REM-Aufnahmen der Oberflächen von homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/TiC(70/30), Zusammensetzung s. Abb. 7.34

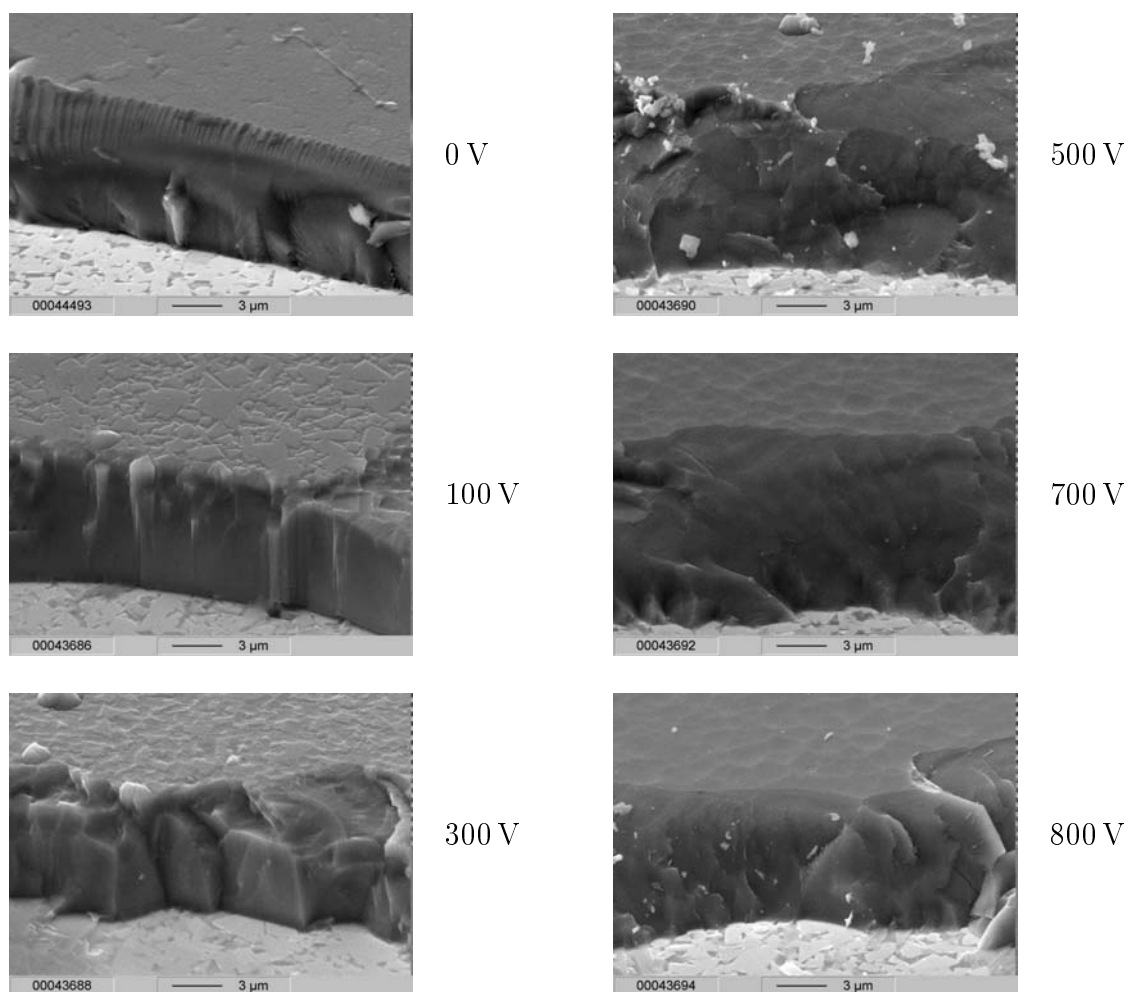


Abbildung 7.36: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/TiC(70/30), Zusammensetzung s. Abb. 7.34

In Abbildung 7.37 sind die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an ausgewählten Proben dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Für die mit den Substratvorspannungen 0 V und 300 V abgeschiedenen Schichten ist neben dem Reflex, der dem Substrat zugeordnet wird, noch ein breiter Reflex der (111)-Ebenen von Titancarbid zu erkennen. Die Positionen der entsprechenden Reflexe sind in der Abbildung gekennzeichnet. Die Breite des TiC-Reflexes lässt darauf schließen, dass die kristallinen Bereiche von denen diese stammen, sehr kleine Abmessungen aufweisen. An den mit höheren Substratvorspannungen abgeschiedenen Schichten kann nur der Reflex des Substrates beobachtet werden. Diese Beobachtung deckt sich mit der Erkenntnis, dass bei reinem Titancarbid die Kristallitgröße mit zunehmendem Ionenbeschuss geringer wird [SLU<sup>+</sup>02].

Die Abbildung 7.38 zeigt die bei der Durchstrahlung im TEM auftretenden Beugungsringe und das zugehörige Dunkelfeldbild für die ohne zusätzliche Ionenenergie deponierte Schicht. In Tabelle 7.3 sind die aus dem Beugungsbild ermittelten Netzebenenabstände und die Netzebenenabstände von Titancarbid laut ASTM-Kartei [Int95] aufgeführt. Da die Auswertung der Durchmesser der Beugungsringe durch Messung mit einem Lineal erfolgte, ist die Übereinstimmung im Rahmen der Messgenauigkeit gut, so dass auf kristallines Titancarbid in der Schicht geschlossen werden kann.

Das zugehörige Dunkelfeldbild wurde vom inneren Beugungsring aufgenommen. Diese Reflexe stammen von kristallinen Bereichen, deren Durchmesser weniger als 5 nm betragen und die gleichmäßig in der Schicht verteilt sind. Da die Titankonzentration in der Schicht unter 25 at% beträgt, kann nicht die komplette Schicht aus Titancarbidkristallen bestehen, sondern es befinden sich Titancarbidkristalle in amorpher Kohlenstoffmatrix. Für die mit einer Substratvorspannung von 200 V abgeschiedene Schicht wird ein ähnliches Beugungsbild beobachtet, jedoch sind die abgebildeten Ringe diffuser, was auf kleinere kristalline Bereiche des Titancarbids schließen lässt.

Die hier beobachteten kleinen Kristallite aus Titancarbid wurden bereits anhand der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an den mit Substratvorspannungen 0 V und 300 V deponierten Proben erwartet. Die mit höheren Ionenenergien abgeschiedenen Schichten sind amorph.

Die Schichtdicke der deponierten Schichten dieser Versuchsreihe beträgt zwischen 6  $\mu\text{m}$  und 8  $\mu\text{m}$ . Sie nimmt mit steigender Ionenenergie zunächst von 7  $\mu\text{m}$  auf 8  $\mu\text{m}$  zu und ab einer Substratvorspannung von 200 V wieder ab.

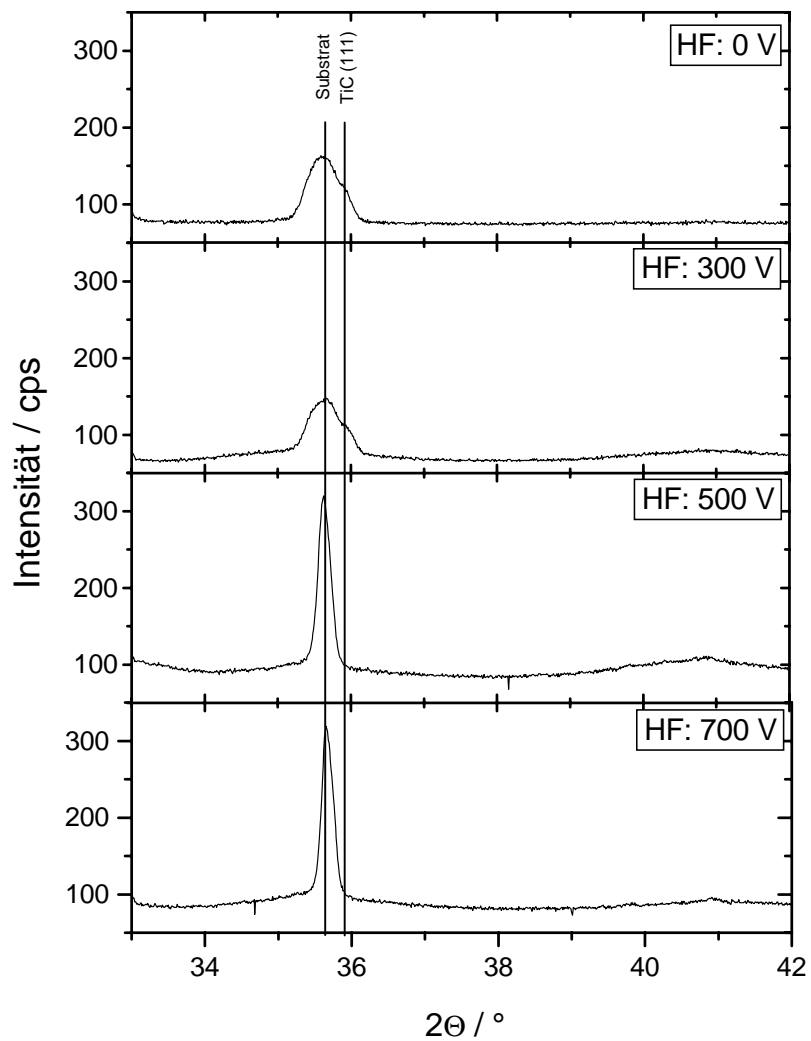


Abbildung 7.37: Röntgenreflexe von homogenen Einlagenschichten, Target C/TiC(70/30), HF-Substratvorspannungen 0 V, 300 V, 500 V und 700 V



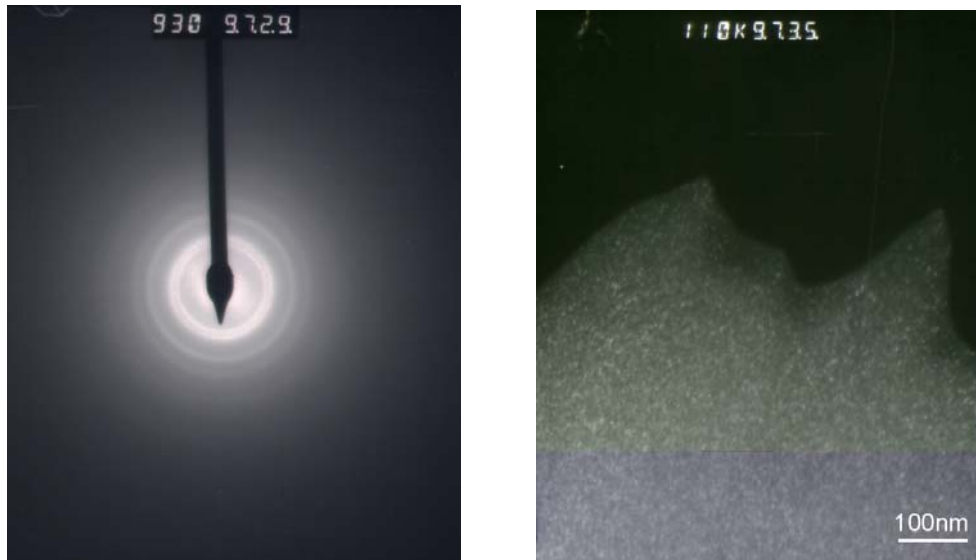


Abbildung 7.38: TEM-Beugungsbild und Dunkelfeldaufnahme der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen homogenen Einlagenschicht, Target C/TiC(70/30)

experimenteller Wert / nm	Literatur- Wert / nm	Ebenen <i>hkl</i>
0,2524	0,2499	111
0,2153	0,21637	200
0,1525	0,15302	220
0,1262	0,13047 u. 0,1249	311 u. 222

Tabelle 7.3: Experimentell ermittelte Netzebenenabstände der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen homogenen Einlagenschicht, Target C/TiC(70/30) und Literaturwerte [Int95] für Titancarbid

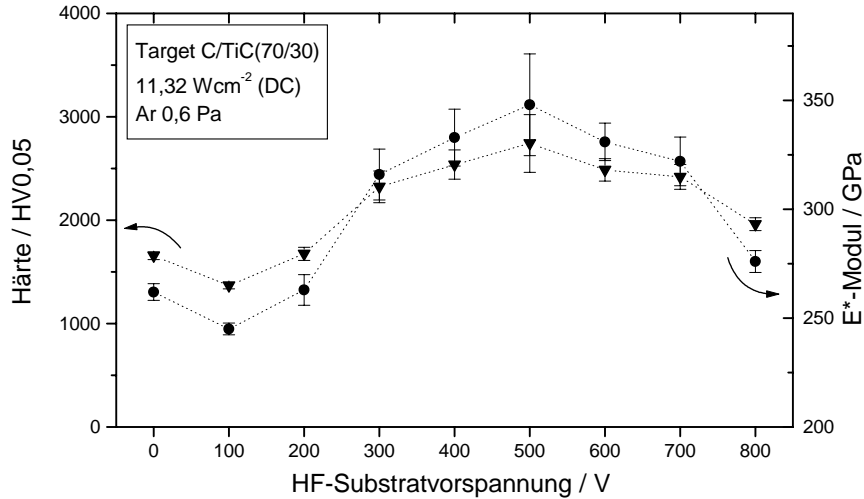


Abbildung 7.39: Härte und  $E^*$ -Modul homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/TiC(70/30)

### Eigenschaften und Verhalten

Zur Charakterisierung der Eigenschaften und des Verhaltens dieser Schichten wurden Härte,  $E^*$ -Modul, Eigenspannung, kritische Last des Versagens und die Reibwerte untersucht.

Die Härte der Schichten erreicht Werte zwischen 1300 HV0,05 und 2700 HV0,05, wie in Abbildung 7.39 in Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufgetragen ist. Der Verlauf der Härtewerte zeigt ein Maximum im Bereich von 500 V auf. Die Härte ist damit bedeutend höher als die der Kohlenstoff/Titancarbid-Schichten mit geringen Zusätzen an Titancarbid, vgl. Abb. 7.4 auf S. 70.

In Abbildung 7.39 ist ebenfalls der  $E^*$ -Modul in Abhängigkeit von der eingestellten Substratvorspannung aufgetragen. Der  $E^*$ -Modul beträgt zwischen 240 GPa und 350 GPa, der Verlauf der Werte entspricht dem Verlauf der Härtewerte. Die Werte sind ebenfalls beträchtlich höher als die der Kohlenstoff/Titancarbid-Schichten mit geringen Zusätzen, vgl. Abb. 7.4 auf S. 70. Die Abbildung 7.40 zeigt, dass der  $E^*$ -Modul linear von der Härte abhängt, wobei mit steigender Härte der  $E^*$ -Modul zunimmt. Dieser Sachverhalt wurde bereits für die vom Target C/TiC(95/5) abgedichteten homogenen Einlagenschichten beobachtet, vgl. Abb. 7.5 auf S. 71.

In Abbildung 7.41 ist die jeweils ermittelte Eigenspannung über der eingestellten Substratvorspannung aufgetragen. Die Eigenspannung konnte bis zu einer Substratvorspannung von 300 V ermittelt werden, bei höheren Ionenenergien delaminierten die Schichten teilweise, so dass keine Messungen möglich waren. Im Bereich bis 300 V

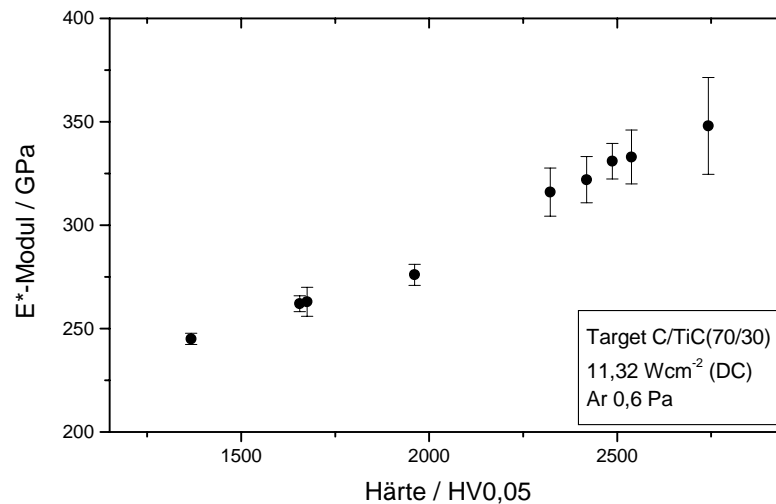


Abbildung 7.40: E\*-Modul in Relation zur Härte homogener Einlagenschichten, Target C/TiC(70/30)

steigt die Eigenspannung vom Verlauf her ähnlich wie die Härte an, die ermittelten Werte liegen zwischen  $-0,7$  GPa und  $-1,3$  GPa. Die Eigenspannungen im diskutierten Bereich sind geringer als die der vom Target C/TiC(95/5) abgeschiedenen Schichten, vgl. Abb. 7.6 auf S. 71.

Die kritische Last des Versagens ist für die mit niedriger Ionenenergie deponierten Schichten mit 23 N maximal und fällt für Substratvorspannungen von mehr als 300 V auf ca. 13 N ab, wie in Abbildung 7.41 zu sehen ist.

Die Ermittlung der Reibwerte gegen 100Cr6 und der Verschleißdaten erfolgte exemplarisch an vier Proben dieser Versuchsreihe. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.42 jeweils in Abhängigkeit von der angelegten Substratvorspannung dargestellt. Die relative Feuchte während der Versuche betrug zwischen 24% und 45% mit Ausnahme des Verschleißtests der mit 500 V abgeschiedenen Probe, dort betrug die relative Feuchte 66%. Die Raumtemperaturen lagen für alle Versuche zwischen  $23^{\circ}\text{C}$  und  $26^{\circ}\text{C}$ . Die mit einer Substratvorspannung von 700 V deponierte Schicht ist während des Verschleißtests komplett bis zum Substrat durchgerieben worden. Die Reibwerte sind mit 0,14 bis 0,29 gering.

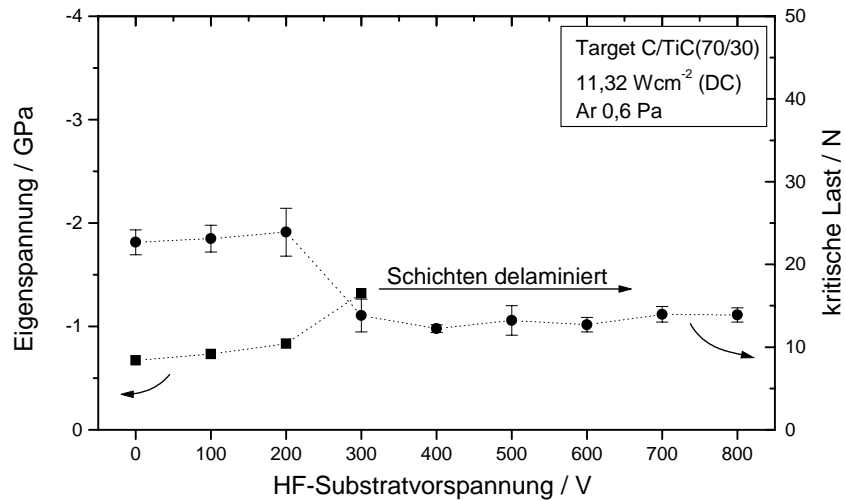


Abbildung 7.41: Eigenspannung und kritische Last des Versagens homogener Einlagen-schichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/TiC(70/30)

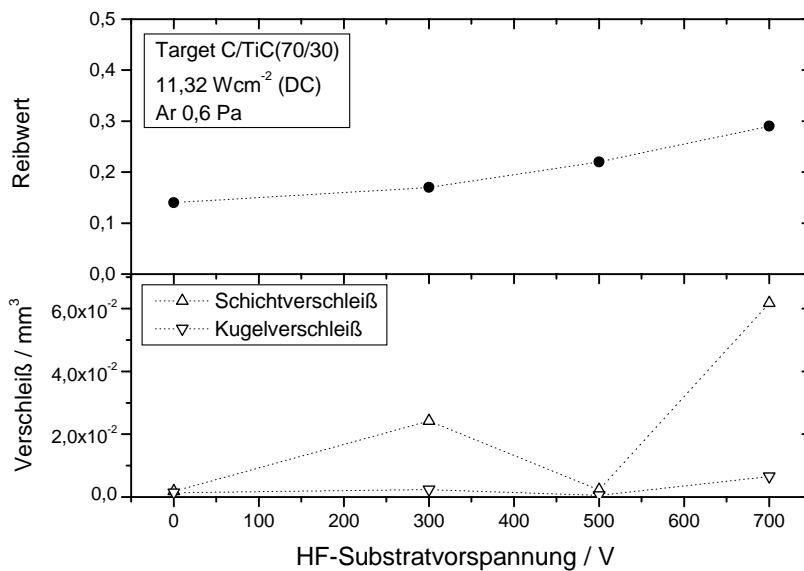


Abbildung 7.42: Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß bei homogenen Einlagen-schichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/TiC(70/30); ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

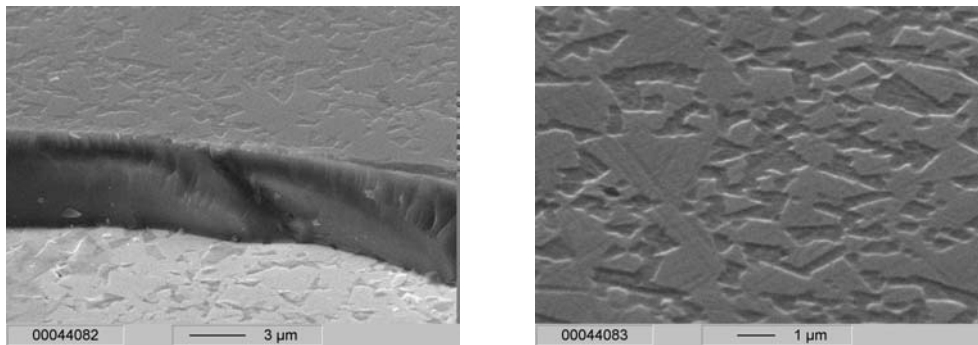


Abbildung 7.43: REM-Aufnahmen vom Bruchbild und der Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht, Target: C/TiC(70/30), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

### 7.3.2 Gradierte Mehrlagenschichten

In diesem Kapitel werden zwei Versuchsreihen zur Abscheidung gradiertter Mehrlagenschichten vorgestellt. Das Lagendickenverhältnis betrug jeweils (1:1:1), der Unterschied zwischen den Schichten beider Versuchsreihen besteht in den Stufen der während der Beschichtung eingestellten Substratvorspannung. Variiert wurde die Gesamtschichtdicke. Da die Dicken der untersuchten Schichten ähnlich sind, erfolgt die Darstellung der Ergebnisse jeweils in einem Diagramm. Die Kennzeichnung der Werte für die mit den Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V abgeschiedenen Schichten erfolgt mit Punkten, die der mit den Spannungen 0 V/200 V/400 V deponierten Schichten mit Dreiecken.

#### Konstitution und Gefüge

In Abbildung 7.43 sind exemplarisch Bruchbild und Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht gezeigt. Die Oberfläche ist zwischen den Oberflächen der mit 100 V und 300 V abgeschiedenen homogenen Einlagen-schichten einzuordnen. Die Bruchfläche ist glatt.

Die Dicken der Schichten beider Versuchsreihen sind abhängig von der Beschichtungsdauer und liegen zwischen 5 µm und 16 µm.

#### Eigenschaften und Verhalten

Die Härten der Schichten beider Versuchsreihen sind in Abbildung 7.44 in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Für beide Reihen ist die Härte weitgehend unabhängig von der Schichtdicke. Die Härte der mit niedrigeren Ionenenergien abgeschiedenen Schichten beträgt zwischen 1750 HV<sub>0,05</sub> und 1950 HV<sub>0,05</sub>. Damit ist die Härte dieser Schichten höher als die der mit 200 V deponierten homogenen Einlagen-schicht, jedoch geringer als die mit der hier maximal angelegten Substratvorspannung

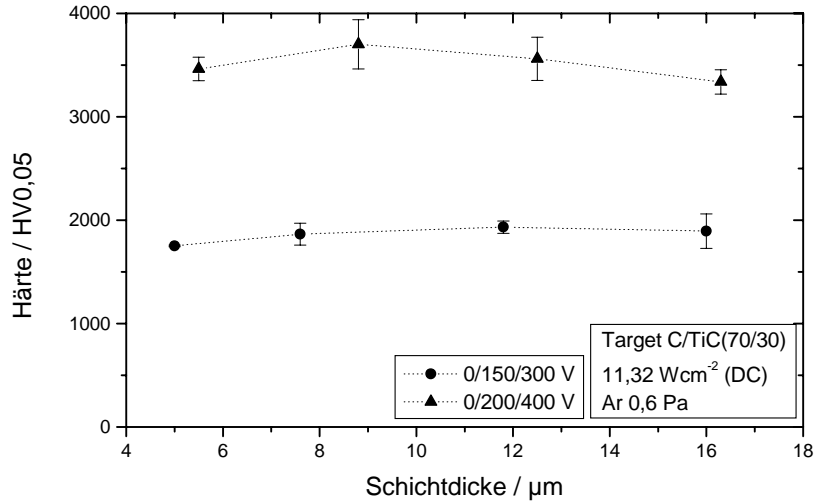


Abbildung 7.44: Härte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/TiC(70/30)

von 300 V abgeschiedene homogene Einlagenschicht, vgl. Abb. 7.39. Die mit den Substratvorspannungen 0 V/200 V/400 V hergestellten Schichten erreichen eine maximale Härte von 3700 HV<sub>0,05</sub>. Diese Härte ist bedeutend höher als die maximale Härte der homogenen Einlagenschichten, die 2700 HV<sub>0,05</sub> erreichte.

Entsprechend den Werten für die Härte sind die gemessenen Werte für den E\*-Modul sehr unterschiedlich, vgl. Abb. 7.45. Bei beiden Versuchsreihen nimmt der E\*-Modul mit ansteigender Schichtdicke leicht ab. Für die bei niedrigen Substratvorspannungen (0 V/150 V/300 V) deponierten Schichten wird bei entsprechenden Schichtdicken der minimale von den homogenen Einlagenschichten erreichte Wert ermittelt. Die mit hoher Ionenenergie abgeschiedenen Schichten erreichen mehr als den maximalen von den homogenen Einlagenschichten erreichten Wert.

Wegen der hohen Neigung zur Delamination der Schichten von den Siliziumsubstraten bei den Proben dieser Versuchsreihe konnten nur zwei Werte für die Eigenspannung an Proben der Versuchsreihe mit dem niedrigeren Substratvorspannungen ermittelt werden. Diese betragen zwischen -1,2 GPa und -1,95 GPa und sind damit höher als die ermittelten Eigenspannungen der entsprechenden homogenen Einlagenschichten.

Die kritische Last des Versagens nimmt bei beiden Versuchsreihen mit steigender Schichtdicke zu, vgl. Abb. 7.46. Die mit niedrigen Ionenenergien abgeschiedenen Schichten erreichen kritische Lasten von 21 N bis 30 N, an den anderen Schichten wurden Werte zwischen 19 N und 39 N ermittelt. Für Schichtdicken, die im gleichen

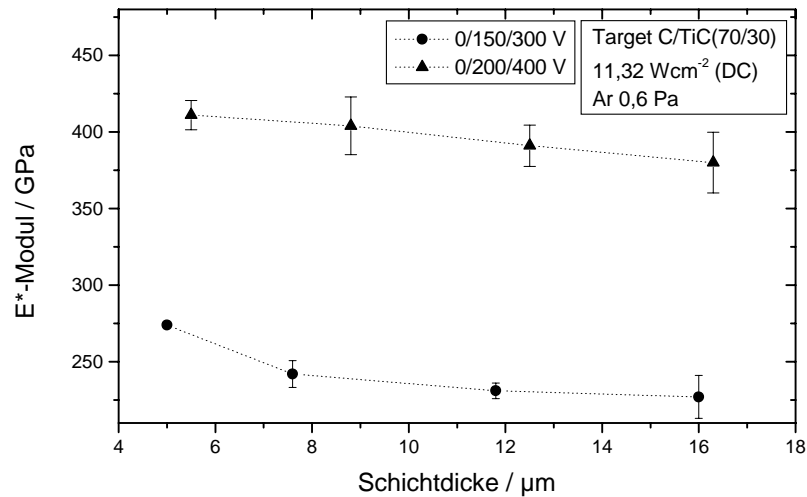


Abbildung 7.45:  $E^*$ -Modul gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/TiC(70/30)

Bereich sind wie die der homogenen Einlagenschichten, werden bei den gradierten Mehrlagenschichten Werte erreicht, die im Bereich der mit Substratvorspannungen von 0 V bis 200 V abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten liegen. Im Vergleich zu den mit 300 V bzw. 400 V abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten wurden die kritischen Lasten des Versagens durch die Gradierung verdoppelt.

An einigen der gradierten Mehrlagenschichten wurde exemplarisch der Verschleißtest zur Ermittlung von Reibwert und Schicht- bzw. Kugelverschleiß durchgeführt. Die bei einer Temperatur von 25°C und relativen Feuchten zwischen 31 % und 58 % ermittelten Reibwerte gegen 100Cr6 betragen für die mit den Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V deponierten Schichten zwischen 0,14 und 0,16, ähnlich den der homogenen Einlagenschichten, vgl. Abb. 7.42. Schicht- und Kugelverschleiß sind im Vergleich geringfügig niedriger. Die mit den Substratvorspannungen 0 V/200 V/400 V abgeschiedenen Schichten erreichten im Vergleich dazu sehr hohe Reibwerte zwischen 0,3 und 0,4. Bei diesen Versuchen betrug die Temperatur zwischen 21°C und 24°C und die relativen Feuchten lagen zwischen 30% und 42%.

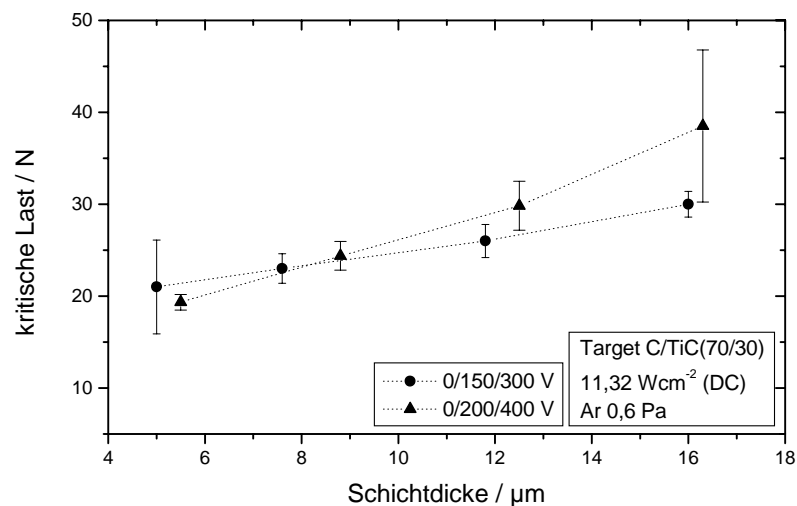


Abbildung 7.46: Kritische Last des Versagens gradierter Mehrlagenschichten (Lagen-dickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/TiC(70/30)

## 7.4 Schichten, abgeschieden von einem segmentierten Target (C/TiC(70/30)-C)

Eine Hälfte dieses segmentierten Targets hat die gleiche Zusammensetzung wie das im vorhergehenden Kapitel zur Schichtabscheidung genutzte Target (C/TiC(70/30)), die zweite Hälfte besteht aus Kohlenstoff. In Kapitel 3.3.3 ist in Abbildung 3.2 auf Seite 19 ein Photo dieses Targets abgebildet. Die Zusammensetzung des Targets ist in Tabelle 3.2 auf Seite 17 gegeben.

### 7.4.1 Homogene Einlagenschichten

Die Abscheidung der homogenen Einlagenschichten erfolgte wie in Abbildung 3.3 auf Seite 20 dargestellt, um den Einfluss der Probenposition auf deren Eigenschaften zu untersuchen. Variiert wurde die Substratvorspannung.

#### Konstitution und Gefüge

Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie unter Bragg-Brentano-Bedingungen weisen auf einen amorphen Schichtaufbau hin. Da mit niedriger Ionenenergie abgeschiedene Kohlenstoffschichten mit hohem Titananteil kristallines Titancarbid aufwiesen, wurden zusätzlich Schichten im Transmissionselektronenmikroskop unter-



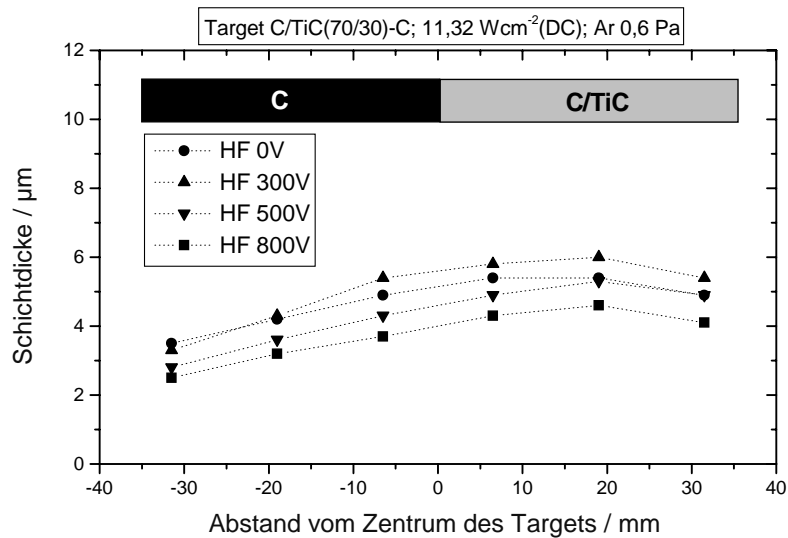


Abbildung 7.47: Schichtdicke homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(70/30)-C

sucht. In den Beugungsbildern der unter der titanreichen Hälfte des Targets abgeschiedenen Schichten sind diffuse Ringe zu erkennen, die zum Titancarbidreflex gehören. Zusätzlich zeigt sich ein weiterer, sehr diffuser Ring, der Graphit zuzuordnen ist. In den Schichten bilden sich folglich Bereiche mit der Nahordnung von Titancarbid und Graphit aus, ohne dass jedoch eine Fernordnung erreicht wird.

Alle Schichten dieser Versuchsreihe haften auf den Substraten und sind hellgrau. Die Dicken dieser homogenen Einlagenschichten betragen zwischen  $2,5 \mu\text{m}$  und  $6 \mu\text{m}$ . In Abbildung 7.47 sind die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Position unter dem Target aufgetragen, dabei ist die jeweils eingestellte Substratvorspannung durch Symbole gekennzeichnet. Die Beschichtungsdauer war mit 90 min für alle Versuche gleich, daher ist die dargestellte Schichtdicke jeweils proportional zur Aufwachsrate. Die Schichtdicken sind unter dem Plasmatorus der Titancarbid-Hälfte des Targets maximal und unter der Außenkante der Kohlenstoffhälfte des Targets minimal. Mit steigender Ionenenergie steigt zunächst die Schichtdicke an, und sinkt anschließend unter den Anfangswert. Dieses Verhalten wurde bereits für die vom Target C/TiC(70/30) abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten beobachtet, vgl. Kap. 7.3.1.

### Eigenschaften und Verhalten

Zur Charakterisierung der Schichten bezüglich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens wurden Härte,  $E^*$ -Modul, Eigenspannung und kritische Last des Versagens

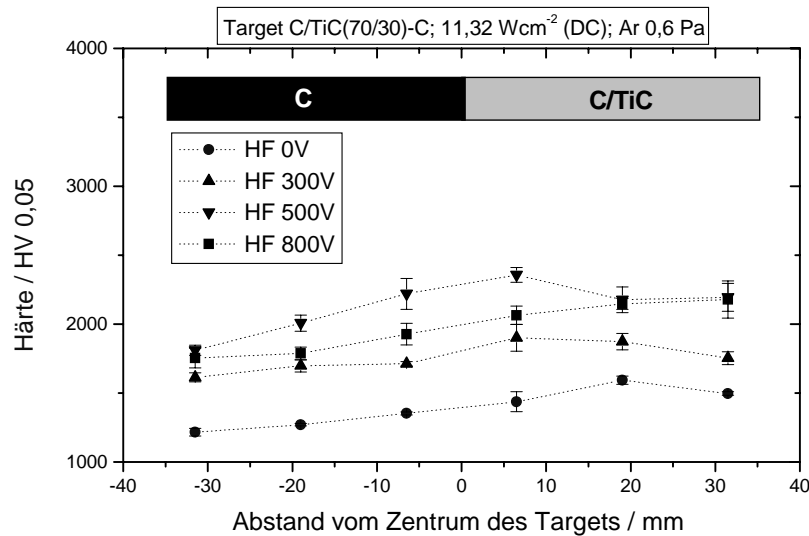


Abbildung 7.48: Härte homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(70/30)-C

ermittelt.

In Abbildung 7.48 sind die Werte für die Härte der homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von ihrer Position unter dem Target aufgetragen. Die Härte steigt für Schichten, die mit Substratvorspannungen von bis zu 500 V abgeschieden wurden, an, sinkt jedoch mit weiterer Erhöhung der Ionenenergie wieder. Die Verläufe der Werte ist für alle Versuchsreihen einer Substratvorspannung gleich und zeigt maximale Härtewerte unter der titancarbidreichen Hälfte des Targets. Die Härte beträgt zwischen 1200 HV<sub>0,05</sub> und 2350 HV<sub>0,05</sub> und liegt damit niedriger als die Härten der vom Target C/TiC(70/30) abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten.

Für den E\*-Modul wurden Werte zwischen 250 GPa und 311 GPa ermittelt, vgl. Abb. 7.49. Wie bei der Härte steigen auch hier die Werte mit Erhöhung der Substratvorspannung zunächst an und sinken für die maximale Ionenenergie wieder ab. Der E\*-Modul ist für die Schichten, die unter den Randbereichen des Targets positioniert waren, höher als für die Schichten unter dem Targetzentrum. Da diese Schichten auch dünner sind, ist ein höherer Einfluss des Substrates anzunehmen.

Wie schon bei vom Target C/TiC(70/30) abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten sind auch hier die E\*-Moduli annähernd linear abhängig von der Härte.

Die Eigenspannungen der ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschiedenen Schichten erreichen Werte zwischen -0,5 GPa und -0,8 GPa, wobei die Eigenspannungen der unter der titancarbidreichen Hälfte des Targets deponierten Schichten etwas niedriger

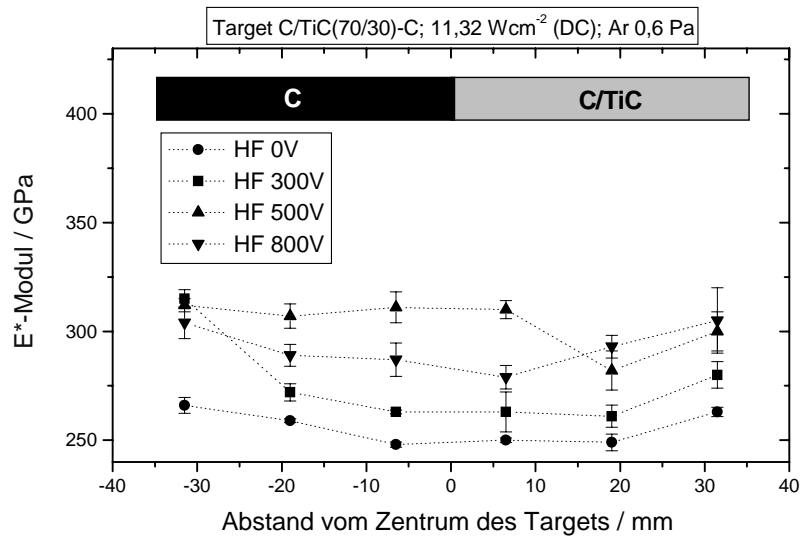


Abbildung 7.49: E\*-Modul homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(70/30)-C

sind vgl. Abb.7.50. Für die mit einer Substratvorspannung von 300 V hergestellten Schichten werden Eigenspannungen von -1,6 GPa bis -1,7 GPa erreicht. Bis auf einen Ausreißer von -1,0 GPa, der hier nicht berücksichtigt wird, sind die Werte unabhängig von der Position unter dem Target und sind geringfügig höher als die der mit gleicher Ionenenergie vom Target C/TiC(70/30) abgeschiedenen Schichten. Bei höheren Substratvorspannungen delaminierten die Schichten von den Siliziumsubstraten, so dass keine Eigenspannungen ermittelt werden konnten.

In Abbildung 7.51 sind die ermittelten Werte für die kritische Last des Versagens in Abhängigkeit von der Substratvorspannung und der Position unter dem Target dargestellt. Für die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschiedenen Schichten ist die kritische Last des Versagens unter der Kohlenstoffseite des Targets mit 20 N maximal und sinkt auf unter 10 N unter der titancarbidreichen Seite des Targets ab. Für die mit 300 V deponierten Schichten verläuft die Kurve genau umgekehrt, die maximale kritische Last des Versagens von 18 N wird unter dem Plasmatorus der titancarbidreichen Seite erreicht und sinkt unter der Kohlenstoffhälfte des Targets auf unter 10 N ab. Für die mit höheren Ionenenergien abgeschiedenen Schichten liegen die Werte für die kritische Last des Versagens unter 7 N und zeigen fast keine Abhängigkeit von der Position der Schichten unter dem Target.

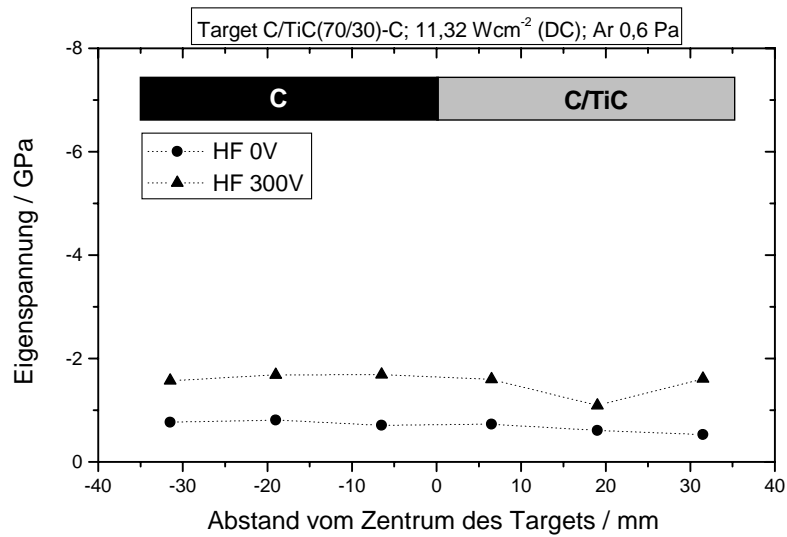


Abbildung 7.50: Eigenspannung homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(70/30)-C

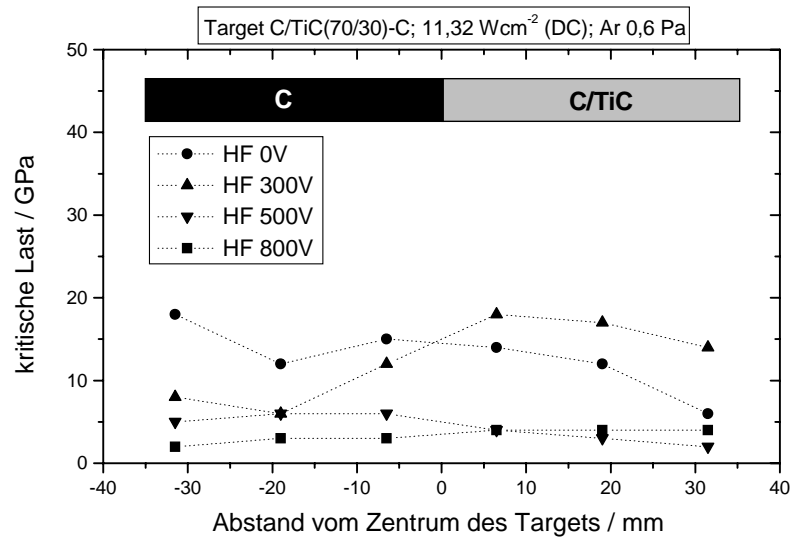


Abbildung 7.51: Kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/TiC(70/30)-C

### 7.4.2 Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Zur Abscheidung dieser Schichten wurden die Substrate mit konstanter Geschwindigkeit kontinuierlich während der Beschichtung unter dem segmentierten Target von der titancarbidreichen Seite zur Kohlenstoffseite bewegt. Diese Versuchsanordnung wurde bereits in Kapitel 3.3.4 in Abbildung 3.3 auf Seite 20 vorgestellt. Die Schichten wurden mit unterschiedlichen Substratvorspannungen abgeschieden.

#### Konstitution und Gefüge

Zur Untersuchung der Elementverteilung in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurden die Konzentrationen der Elemente Kohlenstoff, Titan und Wolfram aufgenommen. Die Messungen wurden an Schrägschliffen durchgeführt, da die Aufnahme von Tiefenprofilen durch zerstäuben der Schichten zu zeitaufwendig ist. In Abbildung 7.52 sind die am Schrägschliff an der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schicht ermittelten Konzentrationstiefenprofile der drei Elemente dargestellt. Der Titangehalt fällt vom Übergang Substrat/Schicht zur Schichtoberfläche über den gesamten Schrägschliff annähernd linear von 24 at% auf 15 at% ab. Für die mit 500 V Substratvorspannung abgeschiedene Schicht nimmt der Titangehalt von 28 at% auf 20 at% ab, vgl. Abb. 7.53. Der Gradient der chemischen Zusammensetzung ist unabhängig von der Substratvorspannung vorhanden.

Zur Beurteilung des Gefüges wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 7.54 sind Bruchbild und Oberfläche einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung abgebildet. Sowohl Oberfläche als auch Bruchbild sind glatt und ähneln sowohl der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen reinen Kohlenstoffschicht als auch der entsprechenden Kohlenstoff/Titancarbidsschicht mit hohen Zusätzen.

Die gradierten Einlagenschichten sind zwischen  $3,8 \mu\text{m}$  und  $5,6 \mu\text{m}$  dick. Bei Erhöhung der Ionenenergie steigt zunächst die Schichtdicke von  $4,8 \mu\text{m}$  auf den Maximalwert an. Für höhere Substratvorspannungen als 100 V nimmt die Aufwachsrate stetig mit der Erhöhung der Ionenenergie ab. Wegen der konstanten Beschichtungsdauer entspricht die Schichtdicke der Aufwachsrate.

#### Eigenschaften und Verhalten

Für die Abscheidung der Schichten mit Substratvorspannungen zwischen 0 V und 800 V variiert die Härte zwischen 1250 HV<sub>0,05</sub> und 2250 HV<sub>0,05</sub>, vgl. Abb. 7.55. Der Maximalwert wird bei 500 V erreicht, der minimale Wert weist die dickste, mit 100 V deponierte Schicht auf. Damit ist die maximal erreichte Härte etwas geringer als die maximale Härte der homogenen Einlagenschichten, vgl. Abb. 7.48, die ebenfalls von der mit einer Substratvorspannung von 500 V deponierten Schicht erreicht wird.

In Abbildung 7.55 sind ebenfalls die Werte für den E\*-Modul in Abhängigkeit von

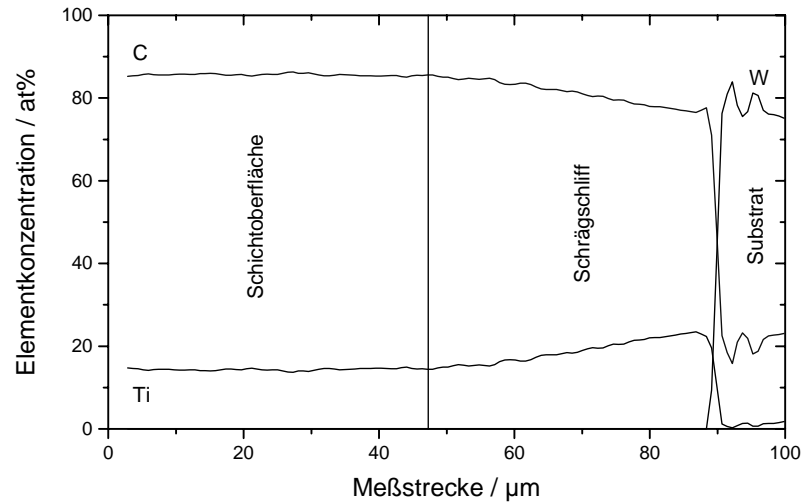


Abbildung 7.52: AES-Tiefenprofil der Konzentrationen von Kohlenstoff, Titan und Wolfram, gemessen am Schrägschliff an einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zus., Target C/TiC(70/30)-C, Substratvorsp. 0 V

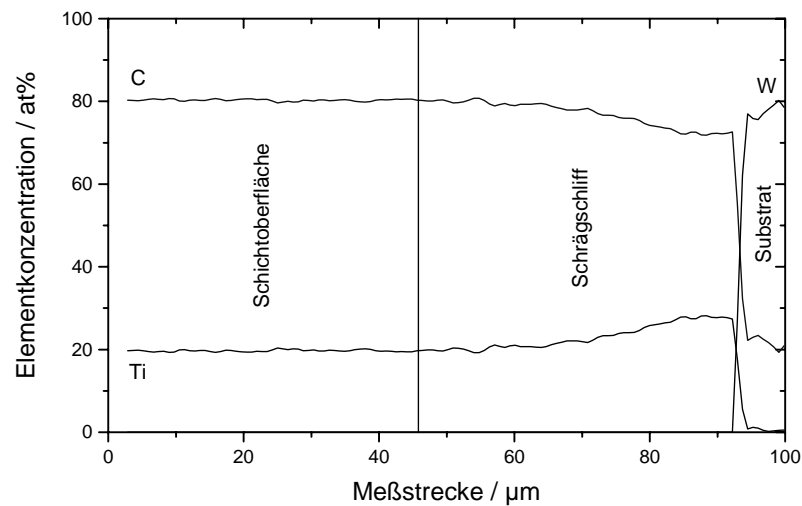


Abbildung 7.53: AES-Tiefenprofil der Konzentrationen von Kohlenstoff, Titan und Wolfram, gemessen am Schrägschliff an einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zus., Target C/TiC(70/30)-C, Substratvorsp. 500 V

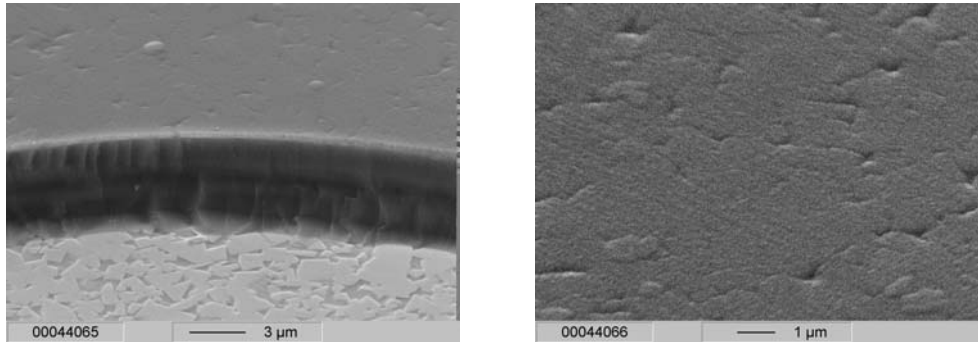


Abbildung 7.54: REM-Aufnahmen vom Bruchbild und der Oberfläche einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target: C/TiC(70/30)-C, Substratvorspannung 0 V

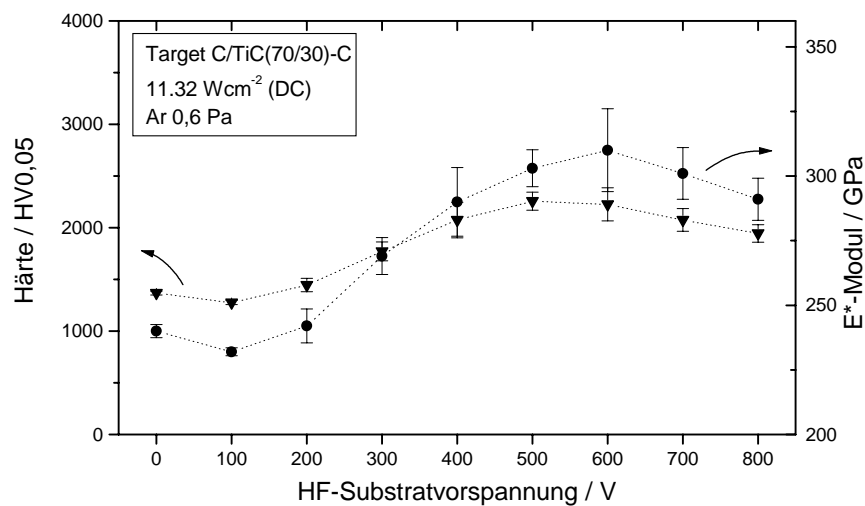


Abbildung 7.55: Härte und E\*-Modul gradierten Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/TiC(70/30)-C

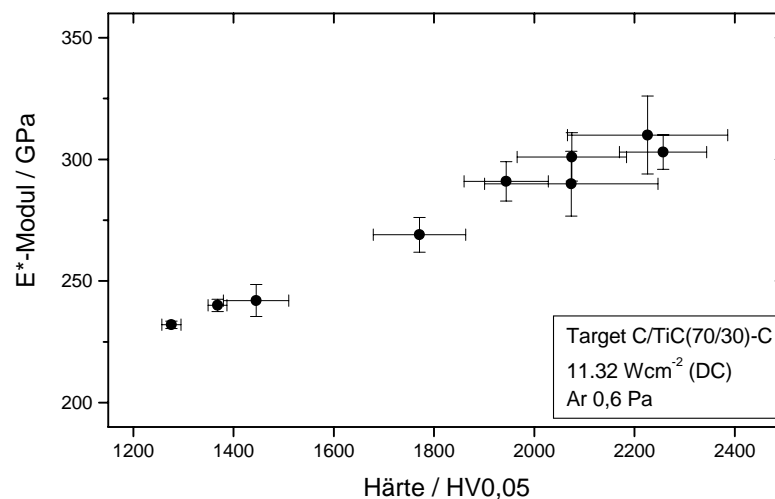


Abbildung 7.56: E\*-Modul in Relation zur Härte gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target C/TiC(70/30)-C

der Substratvorspannung gezeigt. Die Werte liegen im gleichen Bereich wie für die homogenen Einlagenschichten zwischen 230 GPa bis 310 GPa, der Verlauf der Werte entspricht dem der Härtewerte. Wie bereits für die homogenen Einlagenschichten gezeigt, ist auch hier der E\*-Modul linear proportional zur Härte der Schichten, vgl. Abb. 7.56.

Die Eigenspannungen in den Schichten steigen mit Erhöhung der Ionenenergie stetig von -0,8 GPa auf -2,4 GPa an, wie in Abbildung 7.57 dargestellt ist. Mit höheren Substratvorspannungen als 500 V abgeschiedene Schichten delaminierten, so dass keine Messungen der Eigenspannungen möglich waren.

Die kritische Last des Versagens liegt für alle gradierten Einlagenschichten bei 9 N, vgl. Abb. 7.57. Damit wird die hohe kritische Last des Versagens von bis zu 14 N der mit der Substratvorspannung von 300 V deponierten homogenen Einlagenschicht, vgl. Abb. 7.51, von der entsprechenden gradierten Schicht nicht erreicht.

Die Reibwerte der gradierten Einlagenschichten gegen 100Cr6 variieren zwischen 0,12 und 0,24. In Abbildung 7.58 sind Reibwert, Kugel- und Schichtverschleiß einiger Proben in Abhängigkeit von der Substratvorspannung dargestellt. Die Raumtemperatur während der tribologischen Tests betrug zwischen 22°C und 26°C, die relative Feuchte zwischen 50% und 68%. Sowohl Schicht- als auch Kugelverschleiß sind im Vergleich zu den entsprechenden Werten der vom Target C/TiC(70/30) abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten gering, vgl. Abb. 7.42 auf S. 102.



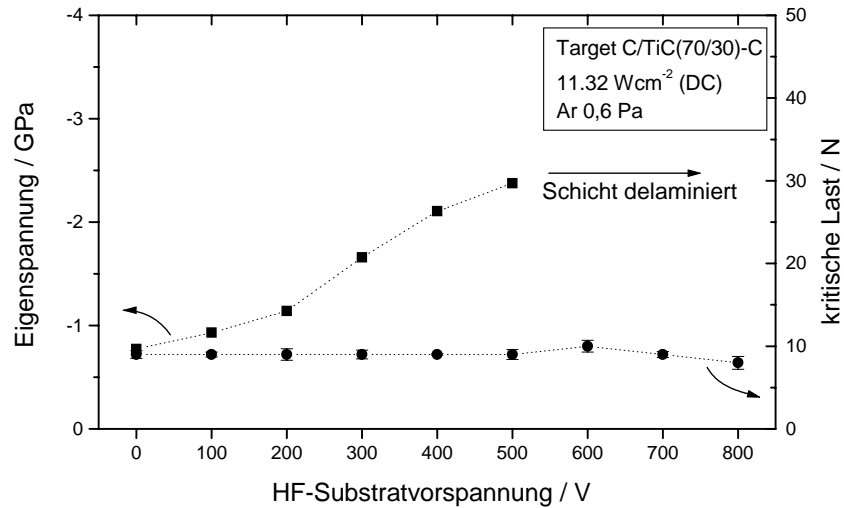


Abbildung 7.57: Eigenspannungen und kritische Last des Versagens gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/TiC(70/30)-C

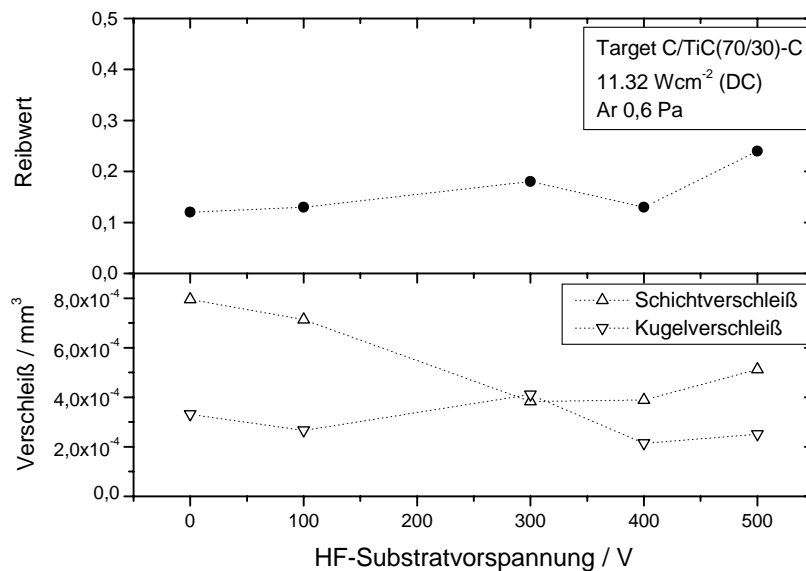


Abbildung 7.58: Reibwert, Schicht- und Kugerverschleiß für grad. Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von der HF-Substratvorsp., Target C/TiC(70/30)-C; ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

### 7.4.3 Gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Während der Abscheidung der Schichten mit einem kontinuierlichen Gradienten der chemischen Zusammensetzung wurde zusätzlich die Substratvorspannung in den Stufen 0 V/200 V/400 V eingestellt, vgl. Kap. 3.3.5 auf S. 20, so dass gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung entstanden. Dabei wurde die Beschichtungsdauer und damit die Schichtdicke variiert, das Lagendickenverhältnis betrug (1:1:1).

#### Konstitution und Gefüge

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen in der Bragg-Brentano-Anordnung zeigten, dass die Schichten röntgenamorph sind. Die Schichten dieser Versuchsreihe sind entsprechend ihrer Beschichtungsdauer zwischen  $2,7 \mu\text{m}$  und  $10,8 \mu\text{m}$  dick.

#### Eigenschaften und Verhalten

Die Härten der gradierten Mehrlagenschichten dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 7.59 in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Die Werte erreichen den maximalen Wert von 2400 HV<sub>0,05</sub> bei einer Schichtdicke von  $7 \mu\text{m}$ . Die dünnste Schicht erreicht die minimale Härte von 1500 HV<sub>0,05</sub>. Die auf Grund der Substratvorspannung vergleichbare gradierte Einlageschicht hat eine Härte von 1800 HV<sub>0,05</sub>. Die entsprechende gradierte Mehrlageschicht mit der gleichen Dicke weist einen Härtewert von 1600 HV<sub>0,05</sub> auf. Die erreichte maximale Härte von 2100 HV<sub>0,05</sub> für gradierte Einlageschichten wird von den gradierten Mehrlagenschichten nur bei größerer Schichtdicke erreicht.

Der E\*-Modul der Schichten dieser Versuchsreihe nimmt mit steigender Schichtdicke stetig von 305 GPa auf 213 GPa ab, vgl. Abb. 7.59. Damit liegt der E\*-Modul im gleichen Bereich wie derjenige der gradierten Einlageschichten. Für die vier Schichten ist das Verhältnis von E\*-Modul zu Härte nicht linear.

Die Eigenspannung fällt mit steigender Schichtdicke von -2,2 GPa auf -1,6 GPa ab, vgl. Abb. 7.60. Für die maximale Schichtdicke delaminierten die Schichten. Die Eigenspannungen liegen damit im gleichen Bereich wie für die mit Substratvorspannungen von 300 V bis 400 V deponierten gradierten Einlageschichten.

In Abbildung 7.60 ist zusätzlich die kritische Last des Versagens in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Mit steigender Dicke nimmt die kritische Last des Versagens von 2 N auf 10 N zu. Die maximal erreichte kritische Last entspricht derjenigen, die von fast allen gradierten Einlageschichten erreicht wird, vgl. Abb. 7.57.

Exemplarisch für diese Versuchsreihe wurden an der  $4,6 \mu\text{m}$  dicken Schicht der Reibwert sowie Schicht- und Kugelverschleiß ermittelt. Während des tribologischen Tests betrug die relative Feuchte 25% und die Raumtemperatur 23°C. Der Reibwert liegt mit 0,21 niedriger als derjenige der mit 500 V abgeschiedenen gradierten Einla-

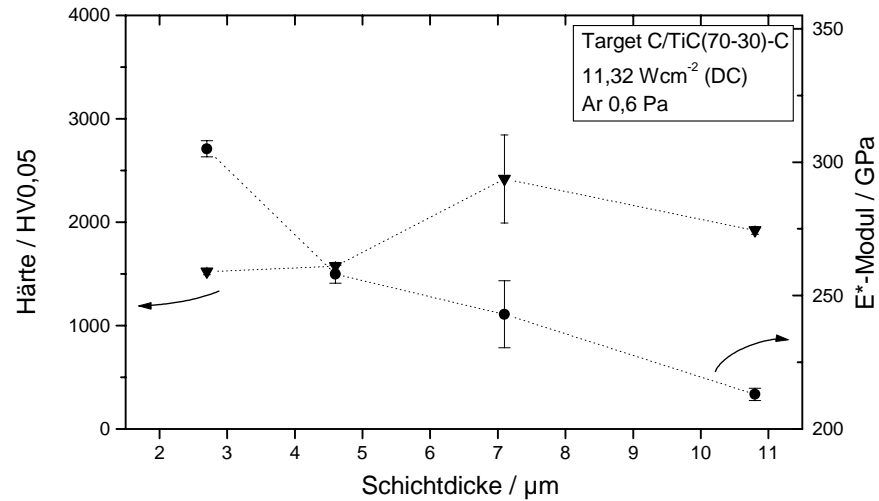


Abbildung 7.59: Härte und  $E^*$ -Modul grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von der Schichtdicke, Target C/TiC(70/30)-C, Substratvorspannungen 0 V/200 V/400 V

genschicht, jedoch höher als die vergleichbare, bei 400 V deponierte Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung. Der Schichtverschleiß liegt ebenfalls zwischen den Werten der beiden vorher genannten Schichten, der Kugelverschleiß ist geringer.

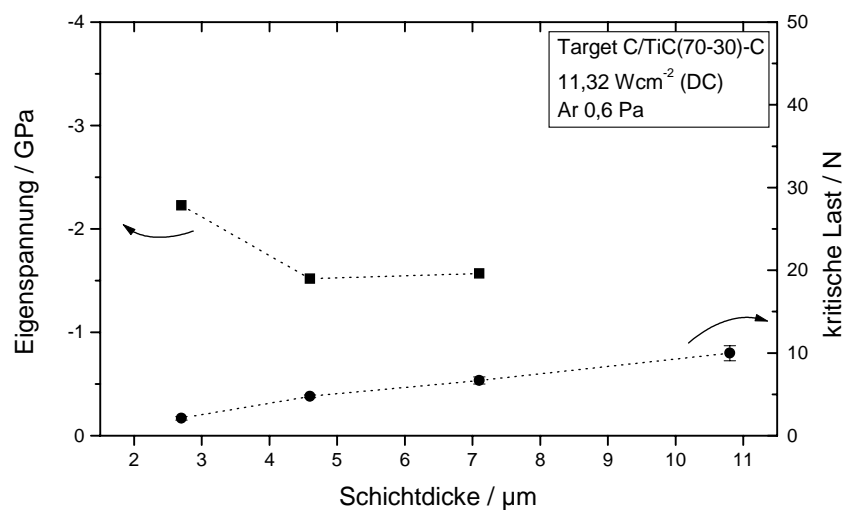


Abbildung 7.60: Eigenstress und krit. Last d. Versagens grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von der Schichtdicke, Target C/TiC(70/30)-C, Substratvorspannungen 0 V/200 V/400 V

## Kapitel 8

# Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schichten

Die Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schichten wurden von Targets mit zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen abgeschieden. Diese werden ebenso wie die titanhaltigen Targets unterteilt in homogene Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Targets mit geringen (C/SiC(95/5)) und mit hohen Zusätzen (C/SiC(70/30)) von Siliziumcarbid, vgl. Tab. 3.1 auf S. 16, und die entsprechenden segmentierten Targets (C/SiC(95/5)-C und (C/SiC(70/30)), vgl. Tab. 3.2 auf S. 16.

### 8.1 Schichten, abgeschieden von einem homogenen Target (C/SiC(95/5))

Das verwendete Kohlenstoff/Silizium-Target wurde aus homogen gemischtem Graphit- und Siliziumcarbidpulver durch Heißpressen hergestellt. Es besteht aus 95 mol% Graphit und 5 mol% Siliziumcarbid.

#### 8.1.1 Homogene Einlagenschichten

Zur Abscheidung wurden die Substrate jeweils mittig unter dem Target positioniert. In dieser Versuchsreihe wurde die Substratvorspannung variiert.

#### Konstitution und Gefüge

Die chemische Zusammensetzung dieser homogenen Einlagenschichten ist in Abbildung 8.1 in Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufgetragen. Sowohl der Kohlenstoffgehalt als auch der Siliziumgehalt sind über den untersuchten Bereich annähernd konstant. Der Kohlenstoffgehalt beträgt ca. 87 at% und der Siliziumgehalt ca. 5 at%. Das entspricht 6 mol% Siliziumcarbid und 94 mol% Kohlenstoff. Die Übereinstimmung von eingewogenen Mengen bei der Targetherstellung mit den gemessenen

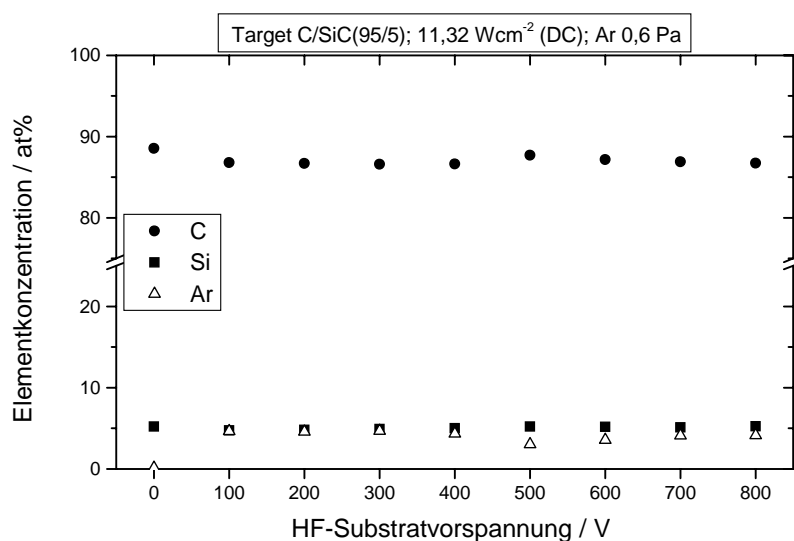


Abbildung 8.1: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(95/5)

Konzentrationen der Elemente ist sehr gut, was darauf hin weist, dass während der Beschichtung Siliziumcarbid und Kohlenstoff im gleichen Verhältnis abgetragen werden und kein Vorzugsätzen stattfindet.

Die Dichte wurde an den Schichten, die vom Target C/SiC(95/5) bei den in Tabelle 8.1 aufgeführten Substratvorspannungen abgeschieden wurden, bestimmt. Sie steigt mit Erhöhung der Substratvorspannung bis zu 400 V auf  $2,55 \text{ g cm}^{-3}$  an und nimmt bei weiterer Erhöhung der Ionenenergie auf  $2,50 \text{ g cm}^{-3}$  ab. Damit zeigen die Dichten dieser Schichten ein ähnliches Verhalten wie die Dichten der reinen Kohlenstoffschichten, vgl. Abb. 6.1, S. 38. Die Dichten der Schichten mit geringen Siliziumcarbidzusätzen entsprechen bei gleicher Ionenenergie den Dichten der reinen Kohlenstoffschichten, vgl. Abb. 6.1, S. 38. Allerdings ist die Dichte der ohne Ionenbeschuss deponierten reinen Kohlenstoffschichten geringer als die Dichte der entsprechenden Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schicht.

Zur Beurteilung der Morphologie der abgeschiedenen Schichten wurden Aufnahmen der Oberflächen mit 10000facher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop

Substratvorspannung	0 V	200 V	400 V	800 V
Dichte	$2,20 \text{ g cm}^{-3}$	$2,35 \text{ g cm}^{-3}$	$2,55 \text{ g cm}^{-3}$	$2,50 \text{ g cm}^{-3}$

Tabelle 8.1: Dichte homogener Einlagenschichten, Target C/SiC(95/5)

angefertigt, die in Abbildung 8.2 zusammengestellt sind. Die jeweils angelegte Substratvorspannung ist neben den Photos angegeben. Die Oberflächen der Schichten sind sehr glatt und sehen denjenigen der reinen Kohlenstoffschichten, die mit Substratvorspannungen von bis zu 350 V abgeschieden wurden, sehr ähnlich, vgl. Abb. 6.3 auf S. 43. Für die mit einer Substratvorspannung von bis zu 200 V abgeschiedenen Schichten nimmt die Deutlichkeit der Abbildung der Substratoberfläche mit steigender Ionenenergie zu. Bei weiterer Erhöhung der Ionenenergie werden die Ränder der scharfen Konturen, die durch das Ätzen des Substrates vor der Beschichtung entstehen und auf der Schichtoberfläche abgebildet werden, zunehmend unscharf. Die Vertiefungen führen zu leichten Dellen in der Oberfläche, da die Oberflächenatome der Schicht durch die erhöhte Ionenenergie mehr Energie besitzen um die Oberflächenspannung zu reduzieren, d. h. scharfe Kanten zu vermeiden.

Um die Morphologie der Schichten genauer zu untersuchen erfolgten an geeigneten Stellen der Ritzspur, die bei der Ermittlung der kritischen Last des Versagens in die Schicht eingebracht wurde, Aufnahmen der Bruchflächen der Schichten. Diese Photos sind in Abbildung 8.3 zusammengefasst. Die Bruchflächen sind glatt, für die mit 700 V abgeschiedene Schicht folgt der Bruch der durch die Substratoberfläche vorgegebenen Topographie entlang der Wolramcarbidkristallkanten.

Zur Klärung des amorphen oder kristallinen Zustandes der Schichten wurden Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass alle Schichten dieses Systems unabhängig von der eingestellten Substratvorspannung amorph abgeschieden wurden.

Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigen im Beugungsmodus sehr diffuse Ringe und die Dunkelfeldbilder lassen keinen Rückschluss auf geordnete Bereiche von Siliziumcarbid zu. Diese Schichten sind amorph.

Die Dicken der homogenen Einlagenschichten betragen zwischen  $3,6 \mu\text{m}$  und  $2,6 \mu\text{m}$ , wobei sie mit steigender Substratvorspannung abnehmen. Die Dicke der mit der höchsten Substratvorspannung von 800 V abgeschiedenen Schicht konnte nicht ermittelt werden, da die Schicht teilweise abgeplatzt bzw. sehr rauh war.

## Eigenschaften und Verhalten

Die Härte der Schichten wurde nach dem Vickers-Verfahren ermittelt, wie in Kapitel 4.7 auf Seite 25 beschrieben. In Abbildung 8.4 sind die gemessenen Härten der Proben dieser Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Substratvorspannung während der Beschichtung aufgetragen. Die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss hergestellte Schicht weist mit ca. 1400 HV<sub>0,05</sub> die geringste Härte auf. Bei Erhöhung der Ionenenergie steigt die Härte an. Die maximale Härte der homogenen Einlagenschichten beträgt annähernd 2500 HV<sub>0,05</sub> und wird bei ca. 300 V erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Substratvorspannung nimmt die Härte der Schichten wieder bis auf ca. 1900 HV<sub>0,05</sub> ab.

Die Werte des E\*-Moduls der homogenen Einlagenschichten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Härtewerte. In Abbildung 8.4 sind ebenfalls zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs die Werte für den E\*-Modul in Abhängigkeit von der zugehörigen

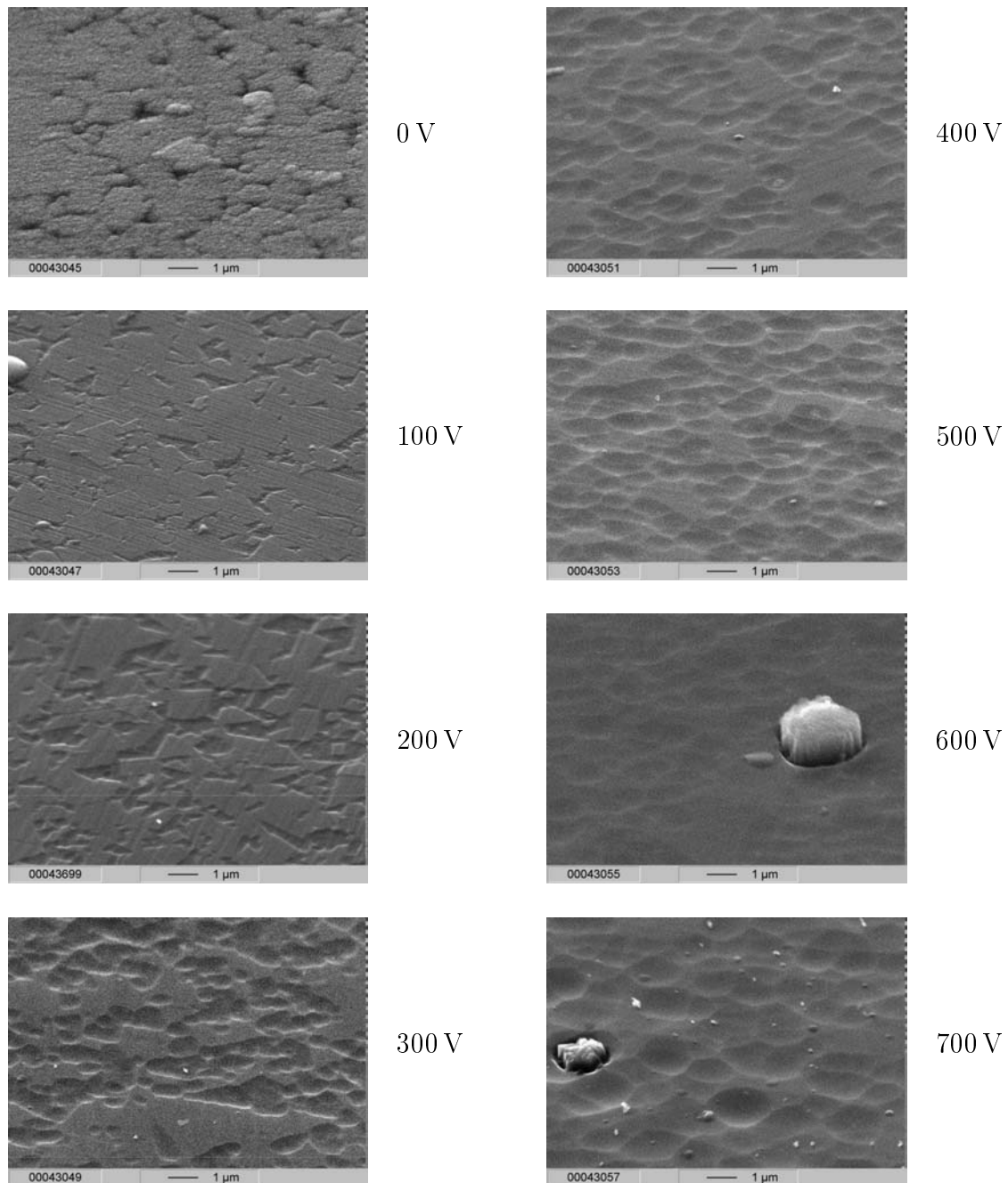


Abbildung 8.2: REM-Aufnahmen von Oberflächen homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/SiC(95/5), Zusammensetzung s. Abb. 8.1



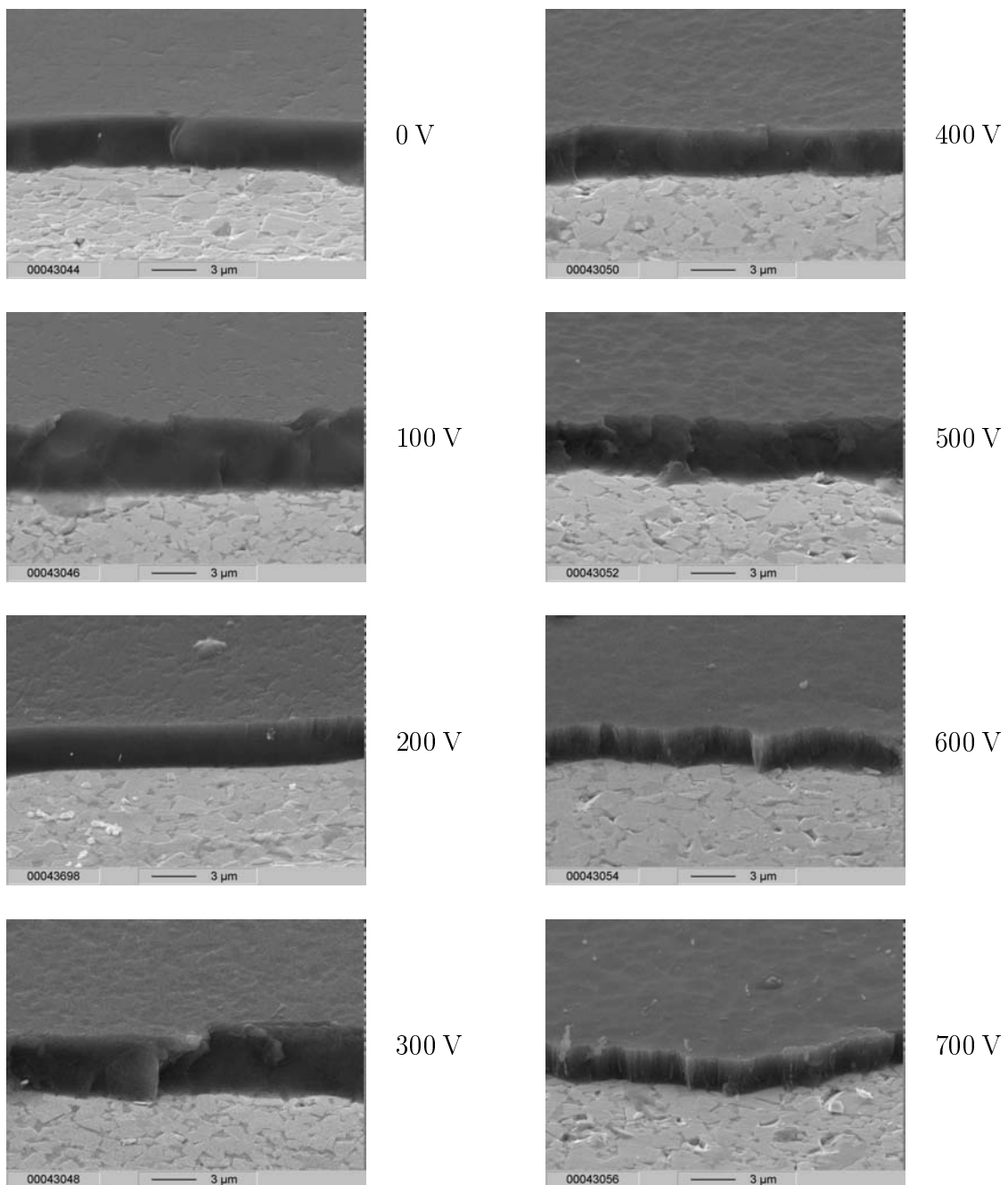


Abbildung 8.3: REM-Aufnahmen von Bruchflächen homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/SiC(95/5), Zusammensetzung s. Abb. 8.1

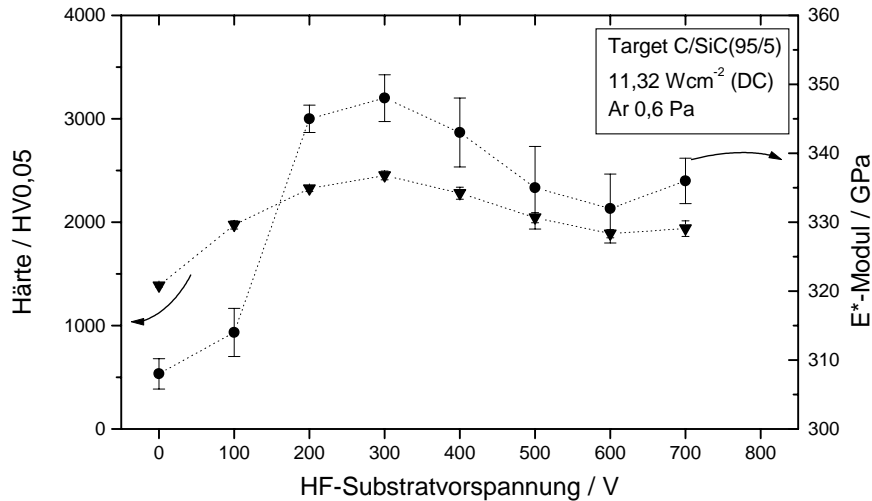


Abbildung 8.4: Härte und E\*-Modul homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(95/5)

Härte aufgetragen. Der E\*-Modul erreicht Werte zwischen 305 GPa und 350 GPa. Die Abhängigkeit ist annähernd linear, vgl. Abb. 8.5. Diese lineare Abhängigkeit wurde auch für Kohlenstoffschichten mit geringen Zusätzen an Titancarbid beobachtet, allerdings lagen dort sowohl die Härten als auch die E\*-Moduli niedriger, vgl. Abb. 7.5 auf S. 71.

Die ermittelten Werte für die Eigenspannungen der homogenen Einlagenschichten sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Die Eigenspannung der Schicht, die ohne Substratvorspannung abgeschieden wurde, beträgt -0,56 GPa. Mit der Erhöhung der Substratvorspannung auf 400 V steigt die Eigenspannung an und erreicht Werte von annähernd -3 GPa. Die Eigenspannungen von Schichten, die bei höherer Ionenenergie abgeschieden wurden, konnten wegen ihrer hohen Rauheit nicht ermittelt werden.

Die Abbildung 8.6 zeigt den stetigen Abfall der kritischen Last des Versagens mit steigender Substratvorspannung. Der maximale Wert beträgt ca. 30 N und wird bei der Schicht, die ohne Substratvorspannung deponiert wurde, erreicht. Die kritische Last des Versagens nimmt bis auf 5 N ab, wobei ein Nebenmaximum für die Schicht, die mit einer Substratvorspannung von 400 V abgeschieden wurde, existiert. Für höhere Substratvorspannungen fallen die Werte für die kritische Last rapide ab.

In Abbildung 8.7 sind die Reibwerte und der Kugel- bzw. Schichtverschleiß von homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung dargestellt. Die relative Feuchte bei der Durchführung der tribologischen Versuche betrug zwischen 41 % und 51 %, die Raumtemperaturen lagen zwischen 22°C und 25°C. Die

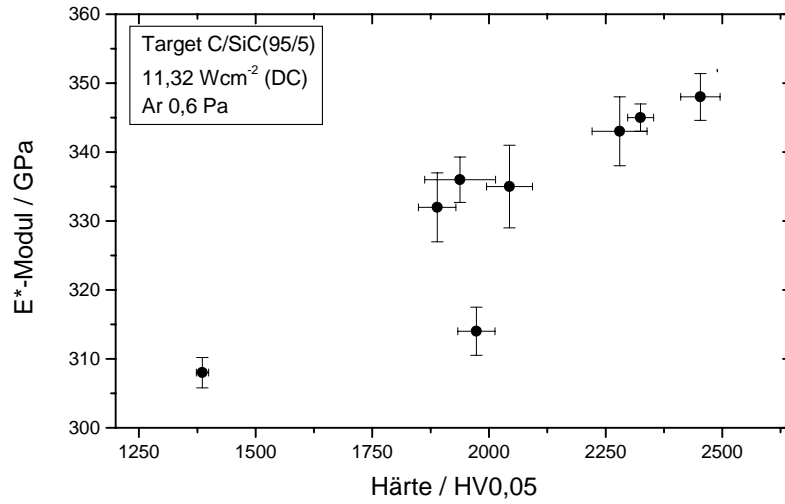


Abbildung 8.5: E\*-Modul in Relation zur Härte homogener Einlagenschichten, Target C/SiC(95/5)

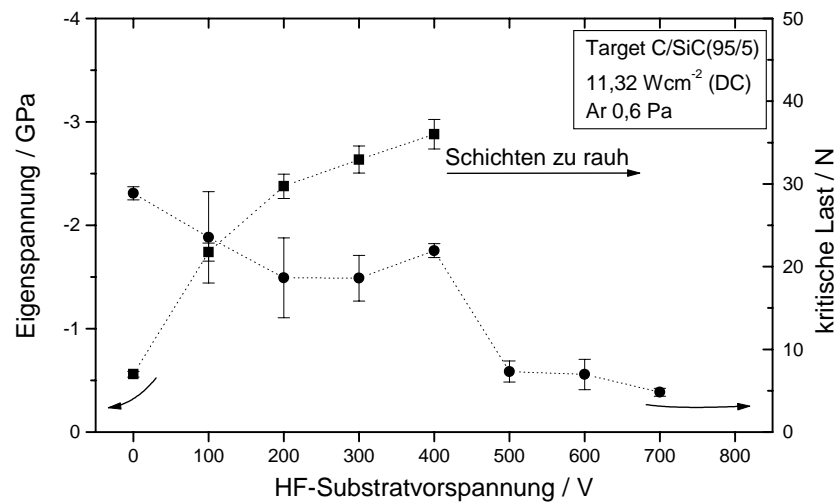


Abbildung 8.6: Eigenspannungen und kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(95/5)

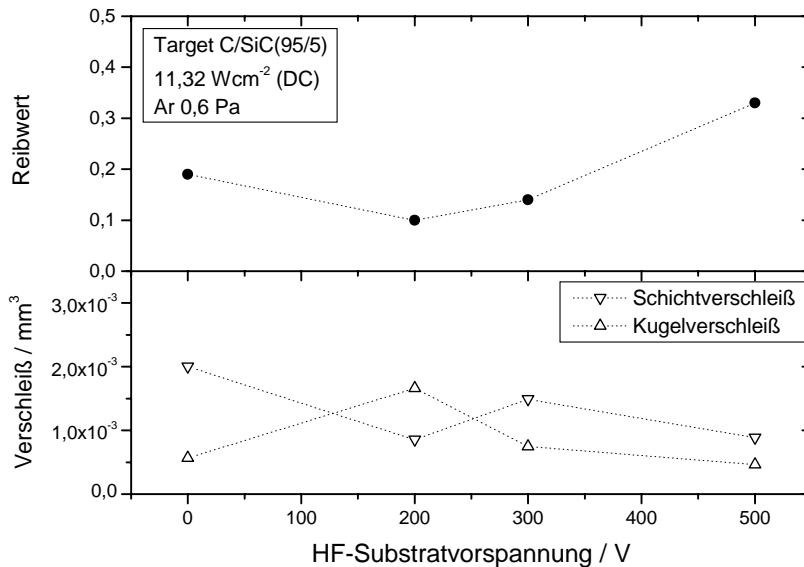


Abbildung 8.7: Reibwerte homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(95/5); ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

Reibwerte gegen 100Cr6 liegen mit 0,14 und 0,19 für Substratvorspannungen bis zu 200 V niedrig und im gleichen Bereich wie für reine Kohlenstoffschichten. Für Schichten, die mit höherer Ionenenergie abgeschieden wurden, sind die Reibwerte mit denjenigen von entsprechenden reinen Kohlenstoffschichten vergleichbar. Allerdings waren diese Kohlenstoffschichten rauher als die hier betrachteten. Der maximale, ermittelte Reibwert für Schichten dieser Versuchsreihe beträgt 0,33 und wird von der mit einer Substratvorspannung von 300 V abgeschiedenen Schicht erreicht.

### 8.1.2 Gradierte Mehrlagenschichten

Zur Abscheidung der gradierten Mehrlagenschichten dieser Versuchsreihe wurden die Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V im Lagendickenverhältnis (1:1:1) gewählt. Da das Maximum für die Härtewerte bereits von der mit einer Substratvorspannung von 300 V abgeschiedenen Schicht erreicht wird, vgl. Abb. 8.4, wird auf eine weitere Versuchsreihe verzichtet. In dieser Versuchsreihe wurde die Schichtdicke variiert.

#### Konstitution und Gefüge

Da die Konzentrationen von Kohlenstoff und Silizium in den homogenen Einlagenschichten annähernd konstant sind und die Schichten dieser Versuchsreihe in dem in Kapitel 8.1.1 untersuchten Bereich der Substratvorspannung abgeschieden wurden,

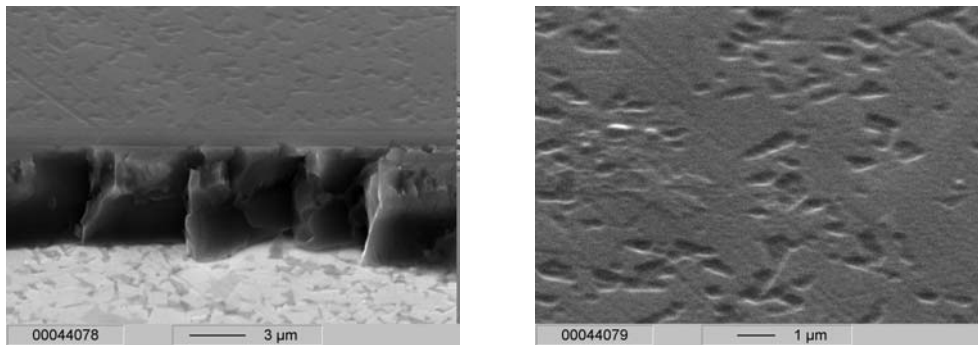


Abbildung 8.8: REM-Aufnahmen vom Bruchbild und der Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht (Lagendickenverhältnis 1:1:1), Target: C/SiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

wird davon ausgegangen, dass die in Abbildung 8.1 auf Seite 120 gezeigte chemische Zusammensetzung derjenigen der Schichten dieser Versuchsreihe entspricht.

Da die einzelnen Einzellagen der gradierten Mehrlagenschichten durch stufenförmiges Ändern der Substratvorspannung entstehen, wird davon ausgegangen, dass die Dichte der Einzellagen den Dichten der homogenen Einlagenschichten entsprechen, die in Tabelle 8.1 auf Seite 120 vorgestellt wurden.

In Abbildung 8.8 sind beispielhaft für diese Versuchsreihe Aufnahmen von der Bruchfläche und der Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht gezeigt. Wie bereits bei den homogenen Einlagenschichten beobachtet, vgl. Abb. 8.3, ist auch die Bruchkante der gradierten Mehrlagenschicht glatt. Die Oberfläche gleicht mehr derjenigen der ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschiedenen, homogenen Einlagenschicht als derjenigen der mit einer Substratvorspannung von 300 V deponierten Schicht, vgl. Abb. 8.2.

In Abbildung 8.9 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme des Kalottenschliffs in einer gradierten Mehrlagenschicht gezeigt. Die Grenze zwischen der ersten Einzellege, die ohne Ionenbeschuss abgeschieden wurde, und der mit einer Substratvorspannung von 150 V abgeschiedenen Einzellege ist in diesem Bild gut zu erkennen. Der zweite Übergang ist leider nicht so deutlich zu sehen, jedoch ist die Mehrlagenstruktur ersichtlich.

Die Schichten dieser Versuchsreihe weisen entsprechend ihrer Beschichtungsdauer Dicken von  $2,3 \mu\text{m}$  bis  $7,8 \mu\text{m}$  auf.

### Eigenschaften und Verhalten

An den gradierten Mehrlagenschichten wurden Härte,  $E^*$ -Modul, Eigenspannungen und kritische Last des Versagens ermittelt. In Abbildung 8.10 sind die Härtewerte der gradierten Mehrlagenschichten dieser Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Schicht-

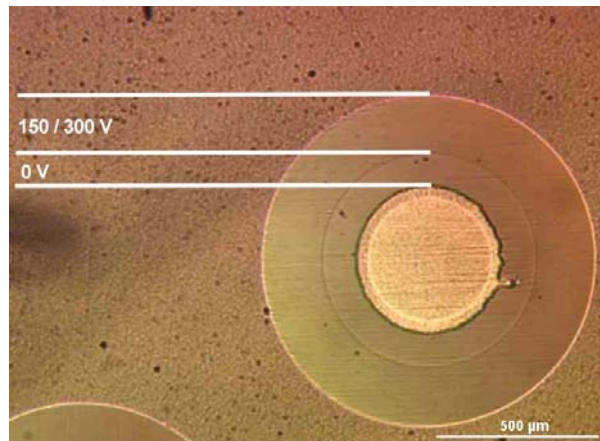


Abbildung 8.9: Lichtmikroskopisches Bild eines Kalottenschliffs in einer gradierten Mehrlagenschicht, Target C/SiC(95/5)

dicke aufgetragen. Die Härten der Schichten mit Dicken von bis zu  $5\ \mu\text{m}$  nehmen nahezu linear von ca. 1800 HV<sub>0,05</sub> auf ca. 2500 HV<sub>0,05</sub> zu. Bei weiterer Erhöhung der Schichtdicke auf fast  $8\ \mu\text{m}$  wird die Härte nur noch geringfügig auf 2700 HV<sub>0,05</sub> gesteigert.

Wie in Abbildung 8.10 ebenfalls zu sehen ist, nimmt der E\*-Modul für die Schichten mit Dicken bis zu  $5\ \mu\text{m}$  von 340 GPa auf 315 GPa linear ab und bleibt anschließend bei weiterer Erhöhung der Schichtdicke konstant. Damit verhält sich der E\*-Modul dieser gradierten Mehrlagenschichten umgekehrt zu ihrer Härte. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum Verhalten von Härte und E\*-Modul der homogenen Einlagenschichten, die von diesem Target abschieden wurden. Dort besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Härte und E\*-Modul, vgl. Abb. 8.5. Der Zusammenhang zwischen E\*-Modul und Härte der gradierten Mehrlagenschichten ist nicht linear, vgl. Abb. 8.11.

Die Eigenspannungen der Schichten dieser Versuchsreihe konnten nur für die Schichten mit Dicken bis zu  $5\ \mu\text{m}$  ermittelt werden. In diesem Bereich nehmen die Eigenspannungen von -1,94 GPa auf -1,71 GPa ab, vgl. Abb. 8.12.

Die Werte für die kritische Last des Versagens der Schichten dieser Versuchsreihe steigen mit der Dicke der Schichten stetig an. In Abbildung 8.12 sind diese Werte dargestellt. Die kritische Last des Versagens steigt bei Erhöhung der Schichtdicke auf  $8\ \mu\text{m}$  um 100 % von 7 N auf 13 N an. Damit erreicht die kritische Last des Versagens dieser gradierten Mehrlagenschichten jedoch nicht die Werte der homogenen Einlagenschichten von mehr als 20 N zwischen 0 V und 300 V, vgl. Abb. 8.6.

Die Abbildung 8.13 zeigt die Reibwerte gegen 100Cr6, den Kugel- und den Schichtverschleiß der gradierten Mehrlagenschichten. Die Versuche wurden bei relativen Feuchten zwischen 32% und 40% und Raumtemperaturen von 20°C bzw. 21°C durchgeführt. Die ermittelten Reibwerte von 0,08 und 0,18 sind sehr niedrig und sind geringer als die

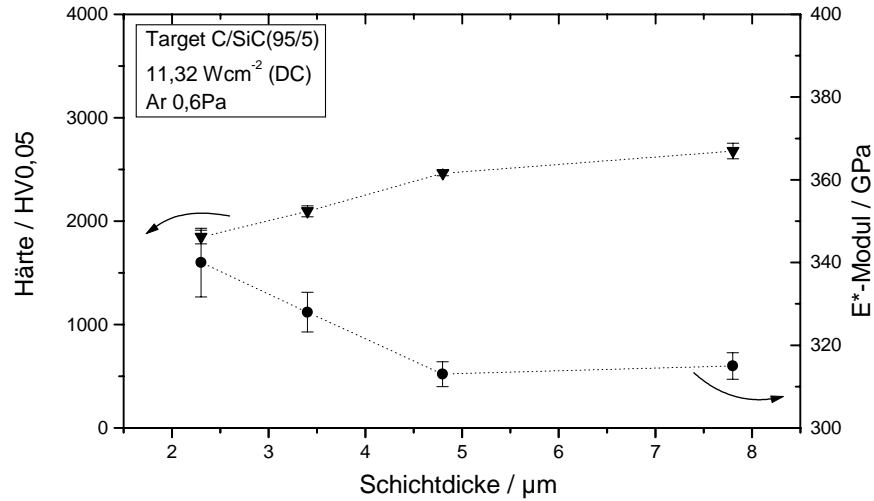


Abbildung 8.10: Härte und E\*-Modul gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

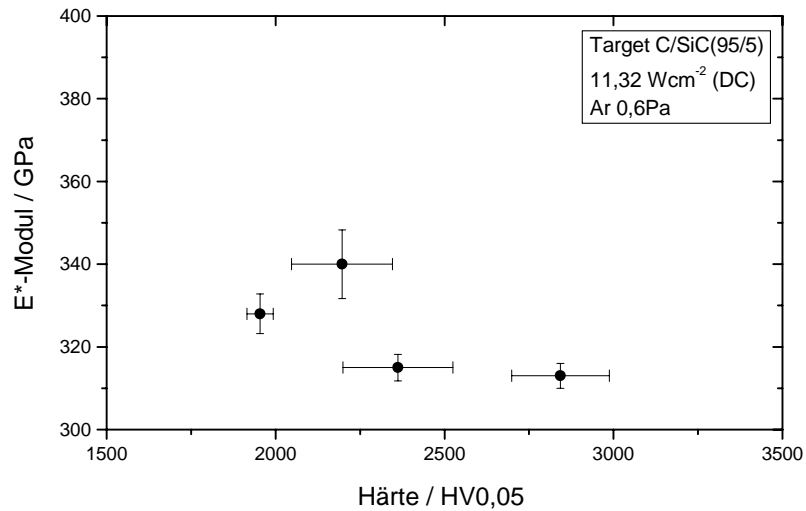


Abbildung 8.11: E\*-Modul in Relation zur Härte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1), Target C/SiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

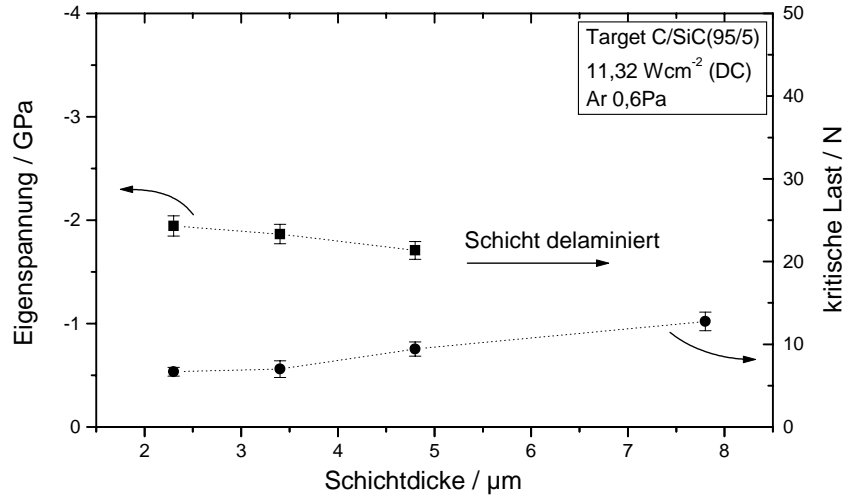


Abbildung 8.12: Eigenspannungen und kritische Last des Versagens gradierter Mehrschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(95/5), Substratvorspannung 0 V/150 V/300 V

der mit 300 V abgeschiedenen, homogenen Einlagenschicht. Der Schichtverschleiß ist ähnlich hoch wie für die vergleichbare homogene Einlagenschicht, der Kugelverschleiß ist höher. Eine Abhängigkeit des Reibwertes von der Schichtdicke ist nicht vorhanden. Der Kugelverschleiß ist für die dickste Schicht maximal.

## 8.2 Schichten, abgeschieden von einem segmentierten Target C/SiC(95/5)-C

Die in diesem Kapitel vorgestellten Schichten wurden von einem segmentierten Target abgeschieden. Dieses Target besteht aus zwei gleich großen Hälften unterschiedlicher Zusammensetzung. Dabei handelt es sich um eine Hälfte mit der gleichen Zusammensetzung wie das in Kapitel 8.1 vorgestellte Target, die zweite Hälfte besteht aus Kohlenstoff, vgl. Kap. 6. Die Zusammensetzungen der beiden Targethälften sind in Tabelle 3.2 auf Seite 17 angegeben. Die beiden Hälften sind entsprechend dem Photo in Abbildung 3.2 auf Seite 19 zusammengefügt.



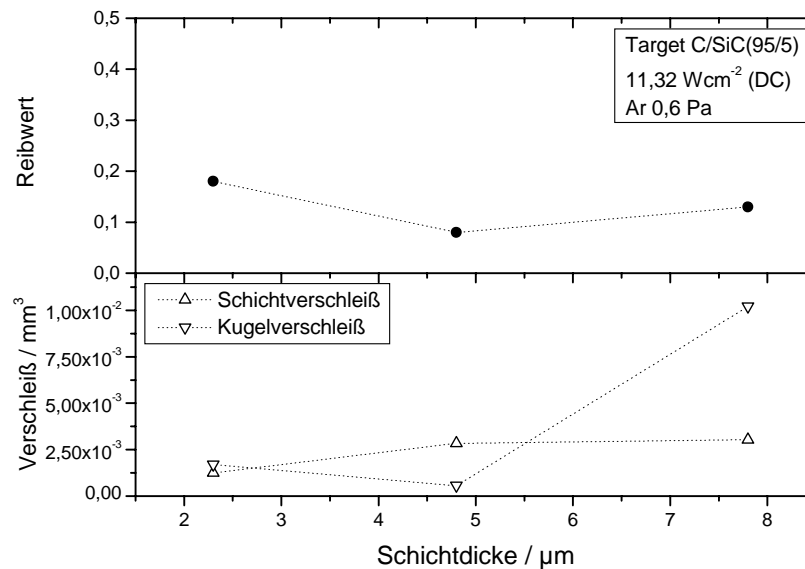


Abbildung 8.13: Reibwerte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(95/5), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V; ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

### 8.2.1 Homogene Einlagenschichten

Eine Skizze des Versuchsaufbaus zur Herstellung dieser homogenen Einlagenschichten unter dem segmentierten Target wurde bereits in Abbildung 3.3 auf S.20 vorgestellt. Die Schichten wurden unter der vollen Breite des Targets abgeschieden. In allen Diagrammen ist eine Skizze des Targets enthalten, um die Position der Schichten während der Beschichtung zu veranschaulichen. Die Breite des eingezeichneten Targets entspricht dabei der tatsächlichen, auf der Abszisse angegebenen Breite. In diesen Versuchen wurde die Substratvorspannung variiert.

#### Konstitution und Gefüge

Die mit den Substratvorspannungen 500 V und 800 V deponierten Schichten sind schwarz/braun und ihre Oberfläche ist sehr rau, so dass keine Untersuchungen an diesen Proben durchgeführt werden konnten. In den Abbildungen 8.14 und 8.15 sind die chemischen Zusammensetzungen der ohne und mit einer Substratvorspannung von 300 V abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der Position unter dem segmentierten Target während der Beschichtung dargestellt.

Die Konzentration von Kohlenstoff in den ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Schichten steigt von den Schichten, die unter der siliziumcarbidreichen Seite des Targets positioniert waren zu den Schichten auf der Kohlenstoffseite linear von ca. 95 at%

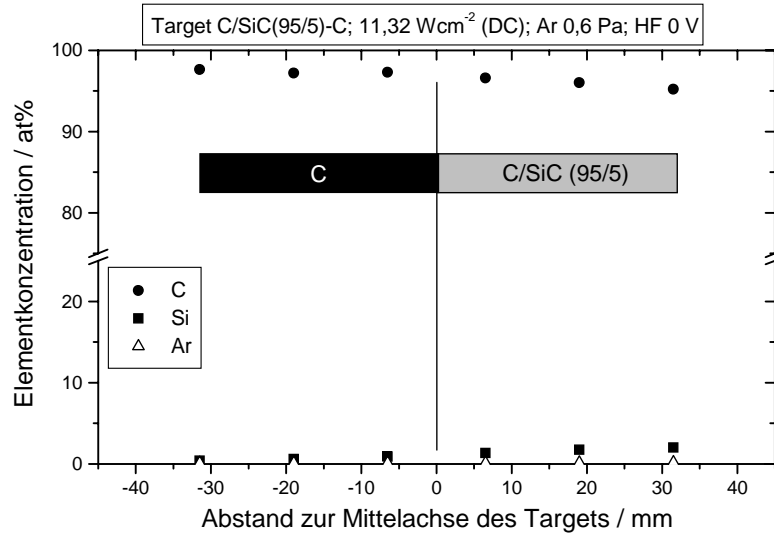


Abbildung 8.14: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, 0 V, Target C/SiC(95/5)-C

auf 98 at% an. Entsprechend sinkt die Siliziumkonzentration linear von über 2 at% auf unter 0,5 at%, vgl. Abb. 8.14. Die Konzentration des Argons sinkt ebenfalls und liegt stets unter 0,2 at%. Die Konzentrationen von Stickstoff und Sauerstoff wurden ebenfalls ermittelt und betragen zusammen weniger als 2 at%. Wegen der Übersichtlichkeit der Darstellung wurde darauf verzichtet, diese Werte ebenfalls in die Diagramme einzutragen.

Bei Erhöhung der Substratvorspannung auf 300 V ändert sich die chemische Zusammensetzung der Schichten, vgl. Abb. 8.15. Die Konzentration des Kohlenstoffs bleibt mit ca. 95 at% konstant, jedoch nimmt die Konzentration des Siliziums linear von ca. 2 at% unter der siliziumreichen Seite des Targets auf unter 0,4 at% unter der Kohlenstoffseite des Targets ab. Gleichzeitig steigt der Argongehalt in den Schichten von unter 3 at% auf ca. 4 at% an. Die Konzentration von Stickstoff und Sauerstoff in diesen Schichten beträgt zusammen weniger als 2 at%.

Da sich die Siliziumkonzentration in beiden Versuchen linear unter dem Target ändert, sind die Voraussetzungen gegeben, mittels einer gleichmäßigen Substratbewegung unter dem Target während der Beschichtung Schichten mit einem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung abzuscheiden.

Die Dicken der Schichten dieser Versuchsreihe betragen zwischen 1,7  $\mu\text{m}$  und 2,9  $\mu\text{m}$ , vgl. Abb. 8.16. Die Schichtdicken der unter dem Rand des Targets abgeschiedenen Schichten sind dabei um ca. 0,5  $\mu\text{m}$  geringer als diejenigen der unter dem Zentrum abgeschiedenen Schichten.

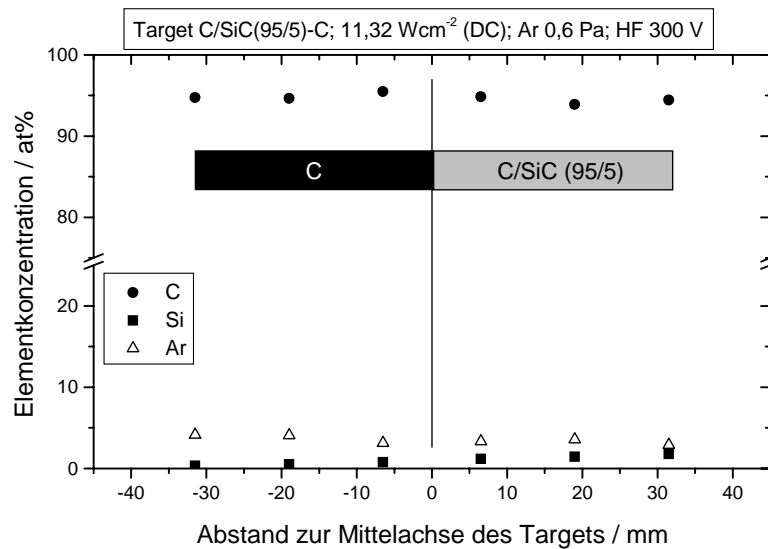


Abbildung 8.15: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, 300 V, Target C/SiC(95/5)-C

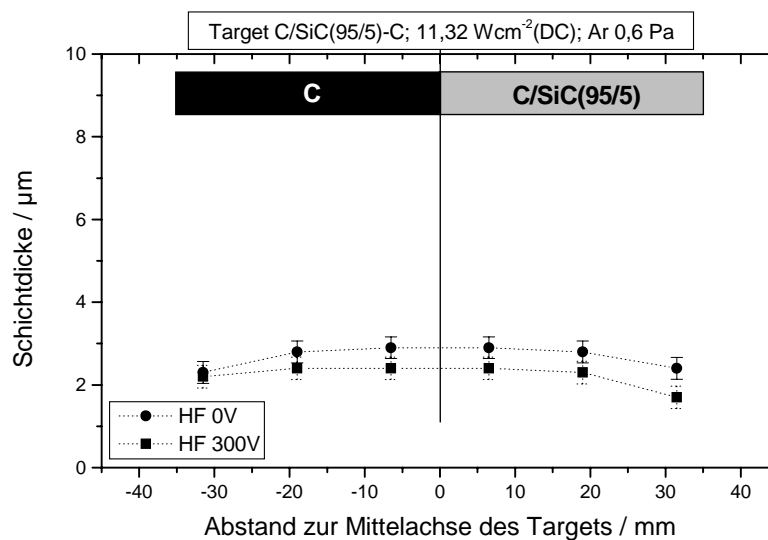


Abbildung 8.16: Schichtdicke homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(95/5)-C

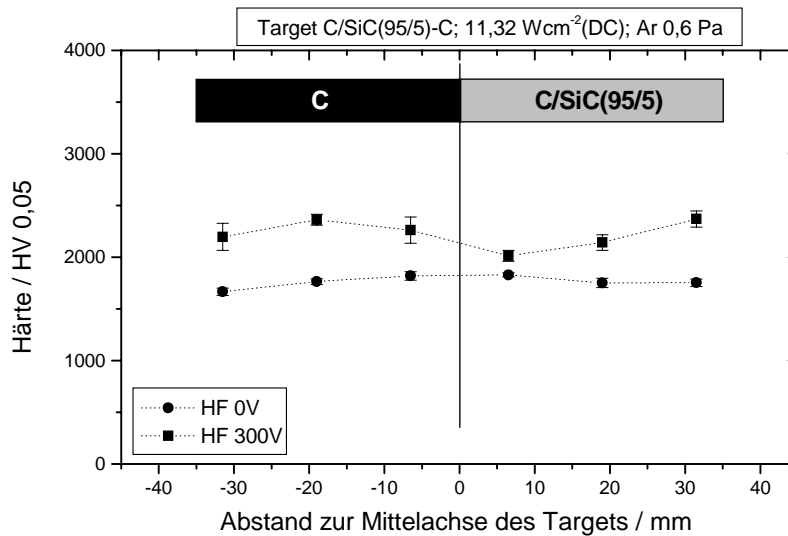


Abbildung 8.17: Härte homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(95/5)-C

### Eigenschaften und Verhalten

Die Härten der ohne zusätzlichen Ionenbeschuss deponierten Schichten bewegen sich zwischen 1650 HV<sub>0,05</sub> und 1850 HV<sub>0,05</sub> wobei die unter dem Targetrand abgeschiedenen Schichten die geringeren Werte aufweisen, wie in Abbildung 8.17 gezeigt wird. Hierbei ist zu beachten, dass die Schichtdicken in diesen Bereichen ebenfalls etwas geringer sind und je nach Dicke der Schicht die geringere Härte des Substrates einen verschieden hohen Einfluss auf den ermittelten Wert haben kann. Durch zusätzlichen Ionenbeschuss wird die Härte auf Werte zwischen 2000 HV<sub>0,05</sub> und 2300 HV<sub>0,05</sub> erhöht. Die Schicht unter dem Plasmatorus der Kohlenstoffhälfte des Targets weist ein Maximum auf während unter der siliziumcarbidreichen Seite die maximal harte Schicht unter dem Rand des Targets abgeschieden wurde.

Vergleicht man die Härtewerte mit den Werten, die vom entsprechenden homogenen Target C/SiC(95/5) abgeschiedenen Einlagenschichten erreichen, so zeigt sich, dass die minimalen Werte dieser Versuchsreihe höher und die maximalen Werte ähnlich sind. Denn die Härte der ohne Ionenbeschuss vom homogenen Target C/SiC(95/5) abgeschiedenen Einlagenschicht beträgt lediglich 1400 HV<sub>0,05</sub> und die maximale Härte dieser Einlagenschichten von 2500 HV<sub>0,05</sub> wird bei einer Substratvorspannung von 300 V erreicht, vgl. Abb. 8.4 auf S. 124.

In Abbildung 8.18 sind die E\*-Moduli der Schichten in Abhängigkeit von der Position unter dem segmentierten Target während der Beschichtung aufgetragen. Die

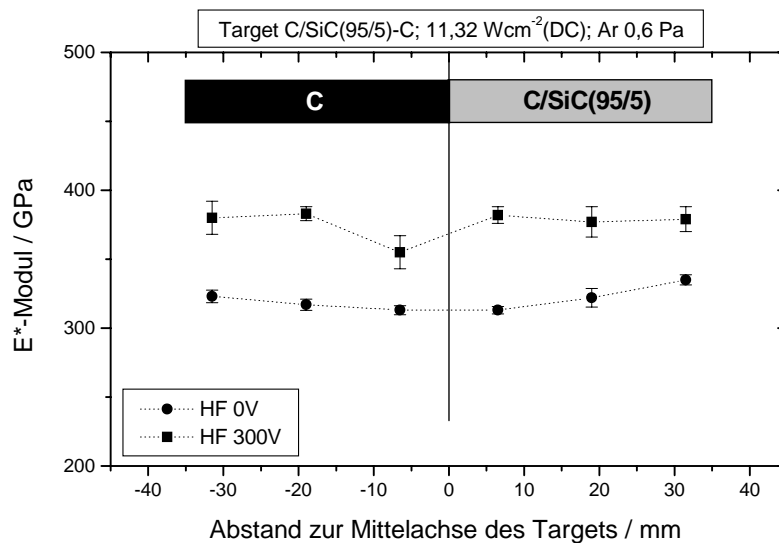


Abbildung 8.18: E\*-Modul homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(95/5)-C

E\*-Moduli der ohne Ionenbeschuss deponierten Schichten sind geringer als diejenigen der mit Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten und zum Rand der siliziumcarbidreichen Seite des Targets an. Die ermittelten Werte liegen zwischen 310 GPa und 380 GPa und erreichen damit etwas höhere Werte als die 300 GPa bis 350 GPa der homogenen Einlagenschichten, hergestellt mit dem Target C/SiC(95/5), vgl. Abb. 8.5, S. 125.

Die Werte für die Eigenspannungen, vgl. Abb. 8.19, konnten nur für die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschiedenen Schichten ermittelt werden, da die übrigen Schichten auf den Biegebalken Risse aufweisen bzw. teilweise delaminiert sind. Mit Eigenspannungen zwischen -0,3 GPa und -0,8 GPa sind die Eigenspannungen unter der siliziumcarbidreichen Hälfte des Targets niedriger bzw. ähnlich hoch wie die von dem entsprechenden homogenen Target abgeschiedene Einlagenschichten, vgl. Abb. 8.6 auf S. 125. Die unter der Kohlenstoffhälfte des segmentierten Targets aufgewachsenen Schichten erreichen Eigenspannungen von ca. -0,8 GPa, die ähnlich hoch sind wie die von reinen, ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Kohlenstoffschichten, vgl. Abb. 6.7.

Die kritische Last des Versagens der Schichten dieser Versuchsreihe ist jeweils in Abhängigkeit von der Position unter dem segmentierten Target in Abbildung 8.20 aufgetragen. Sie beträgt für die ohne Ionenbeschuss deponierten Schichten unter der Kohlenstoffseite des Targets ca. 20 N zur siliziumcarbidreichen Seite hin steigt die

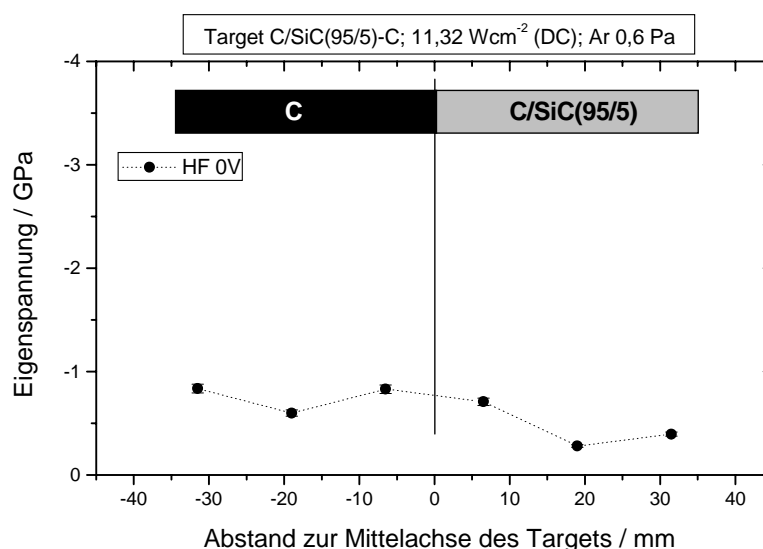


Abbildung 8.19: Eigenstressung homogener Einlagenschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen HF-Substratvorspannungen, in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(95/5)-C

kritische Last des Versagens auf 23 N an. Für die Werte der kritischen Last des Versagens der mit Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten ist die Streuung sehr groß. Der minimale Wert beträgt 6 N, der maximale Wert 17 N, er wird unter der Mitte der siliziumcarbidreichen Hälfte des Targets erreicht. Die maximale kritische Last des Versagens der homogenen Einlagenschichten, hergestellt mit dem entsprechenden Target C/SiC(95/5), von 30 N wird hier nicht erreicht, vgl. Abb. 8.6 auf S. 125.

### 8.2.2 Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Zur Abscheidung dieser Schichten wurden die Substrate mit konstanter Geschwindigkeit kontinuierlich während der Beschichtung unter dem segmentierten Target von der siliziumcarbidreichen Seite zur Kohlenstoffseite bewegt. Diese Versuchsanordnung wurde bereits in Abbildung 3.3 auf Seite 20 vorgestellt. Da die Konzentration des Siliziums in den unter dem Target abgeschiedenen Schichten linear von der siliziumcarbidreichen Seite zur Kohlenstoffseite abnimmt, vgl. Abb. 8.14 auf S. 132, wird durch die Bewegung der Substrate in dieser Richtung während der Beschichtung ein kontinuierlicher Gradient der chemischen Zusammensetzung erreicht.

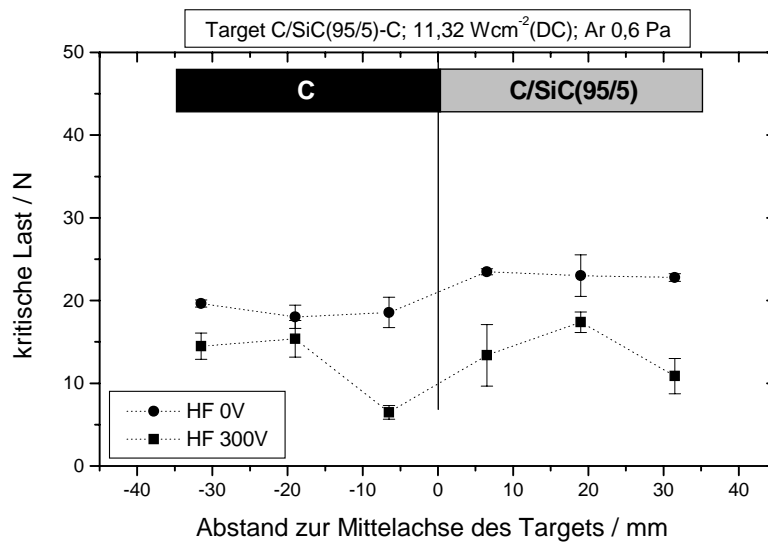


Abbildung 8.20: Kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(95/5)-C

### Konstitution und Gefüge

Die Tiefenprofilanalysen mittels AES an Schrägschliffen von zwei Proben die mit hoher und ohne Substratvorspannung abgeschieden wurden, führten zu keinem vertretbaren Ergebnis. Die Schichten delaminierten bei der Herstellung des Schrägschliffs, so dass keine aussagekräftigen Messungen an diesen Schichten durchgeführt werden konnten.

Die Abbildung 8.21 zeigt Aufnahmen der Bruchfläche und der Oberfläche der mit einer Substratvorspannung von 100 V deponierten, gradierten Einlagenschicht dieser Versuchsreihe. Sowohl Bruch- als auch Oberfläche lassen keinen Unterschied zu denjenigen der homogenen Einlagenschicht, abgeschieden vom Target C/SiC(95/5) mit einer Substratvorspannung von 100 V erkennen, vgl. Abb. 8.2 und Abb. 8.3 auf S. 122f.

Nach röntgendiffraktometrischen Messungen in der Bragg-Brentano-Anordnung zur Untersuchung der Schichten auf kristalline Bereiche sind diese Schichten amorph.

Die Dicken der chemisch gradierten Schichten dieser Versuchsreihe betragen zwischen 2,3  $\mu\text{m}$  und 3,4  $\mu\text{m}$ . Durch die Abscheidung mit einer Gradierung der chemischen Zusammensetzung ist die Herstellung von haftenden Schichten mit Substratvorspannungen von bis zu 500 V möglich. Bei Substratvorspannungen von mehr als 500 V konnten keine Schichtdicken ermittelt werden, da diese Schichten ganz oder teilweise delaminierten. Die Schichtdicke erreicht für die mit der Substratvorspannung von 300 V deponierte Schicht ein Minimum, analog zu den homogenen Einlagenschichten, vgl. Abb. 8.16.

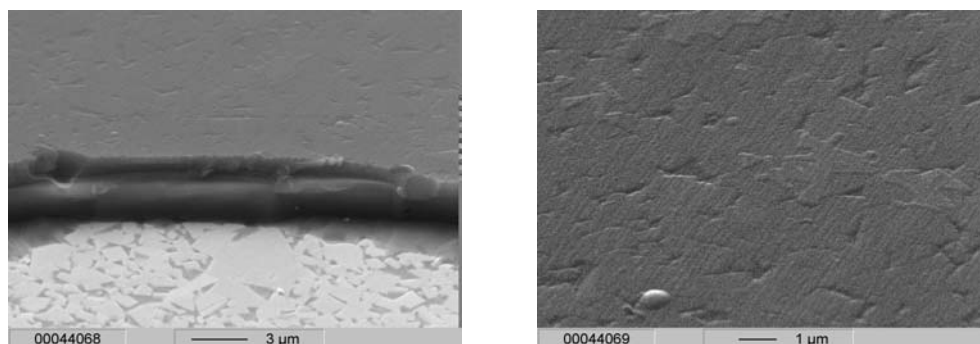


Abbildung 8.21: REM-Aufnahmen von Bruchfläche und Oberfläche einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target: C/SiC(95/5)-C, Substratvorspannung 100 V

### Eigenschaften und Verhalten

An den Schichten dieser Versuchsreihe wurden Härte,  $E^*$ -Modul, Eigenspannungen, kritische Last des Versagens und Reibwert ermittelt.

Die Härte der chemisch gradierten Einlagenschichten steigt mit Erhöhung der Substratvorspannung auf 300 V von 1600 HV<sub>0,05</sub> auf 2500 HV<sub>0,05</sub> an, vgl. Abb. 8.22. Bei weiterer Erhöhung der Substratvorspannung auf 600 V sinkt die Härte bis auf den gemessenen Minimalwert von 500 HV<sub>0,05</sub>. Die maximale, gemessene Härte der von diesem Target abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten lag mit 2300 HV<sub>0,05</sub> bei 300 V ähnlich hoch, vgl. Abb. 8.17.

Da die Werte des  $E^*$ -Moduls den gleichen Verlauf zeigen wie die Härtewerte, ist in Abbildung 8.23 der  $E^*$ -Modul über der jeweiligen Härte der Schichten aufgetragen. Der  $E^*$ -Modul der Schichten dieser Versuchsreihe beträgt zwischen 220 GPa und 380 GPa und nimmt mit steigender Härte zu, wobei die Abhängigkeit von  $E^*$ -Modul und Härte linear ist.

Die Eigenspannungen konnten für diese Schichten nur an wenigen Proben ermittelt werden, da die Schichten auf den Biegebalken teilweise delaminierten oder zu rauh waren. Die ermittelten Werte für die Eigenspannung betragen -0,97 GPa (0 V) und -1,75 GPa (100 V). Die ohne Substratvorspannung abgeschiedene Schicht besitzt damit eine annähernd doppelt so hohe Eigenspannung wie die entsprechende Einlagenschicht, die mit Substratvorspannung deponierte Schicht weist eine ähnlich hohe Eigenspannung wie die vergleichbare homogene Einlagenschicht auf.

In Abbildung 8.22 ist die kritische Last des Versagens der chemisch gradierten Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung während der Beschichtung aufgetragen. Die kritische Last der ohne Ionenbeschuss deponierten Schicht ist mit 26 N maximal. Bei Abscheidung der Schichten mit Substratvorspannung sinkt die kritische Last des Versagens der Schichten auf unter 10 N ab. Damit wird ein etwas



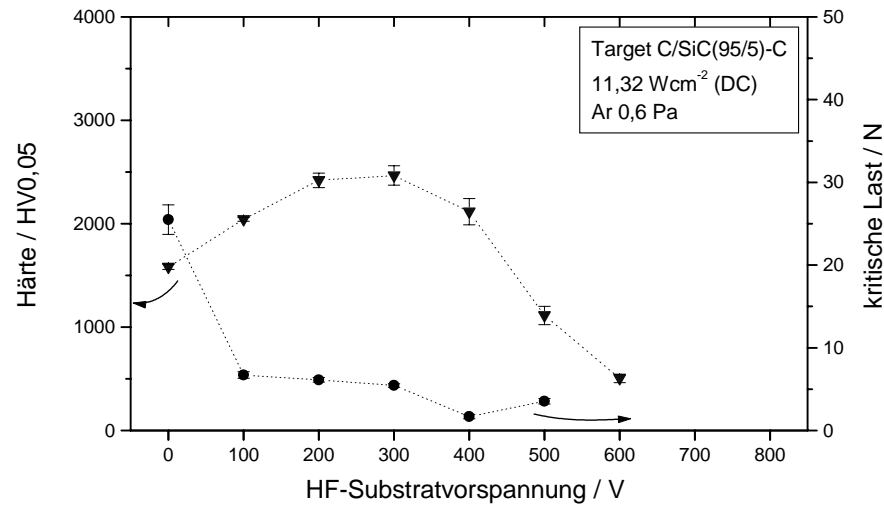


Abbildung 8.22: Härte und kritische Last des Versagens gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/SiC(95/5)-C

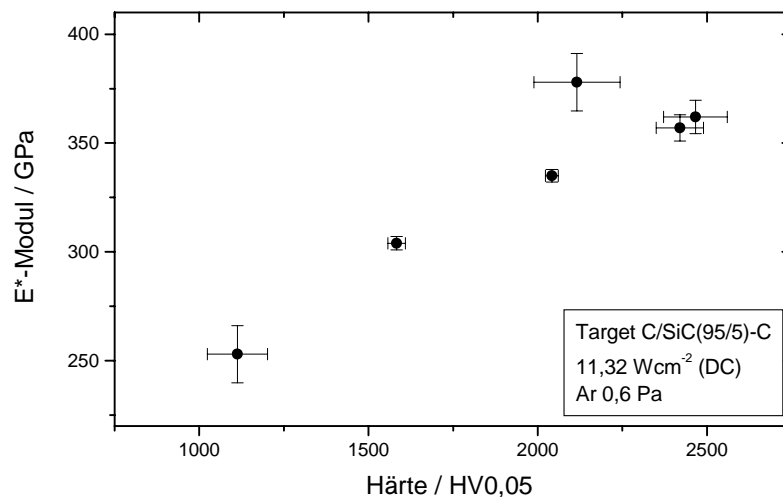


Abbildung 8.23: E\*-Modul in Relation zur Härte gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target C/SiC(95/5)-C

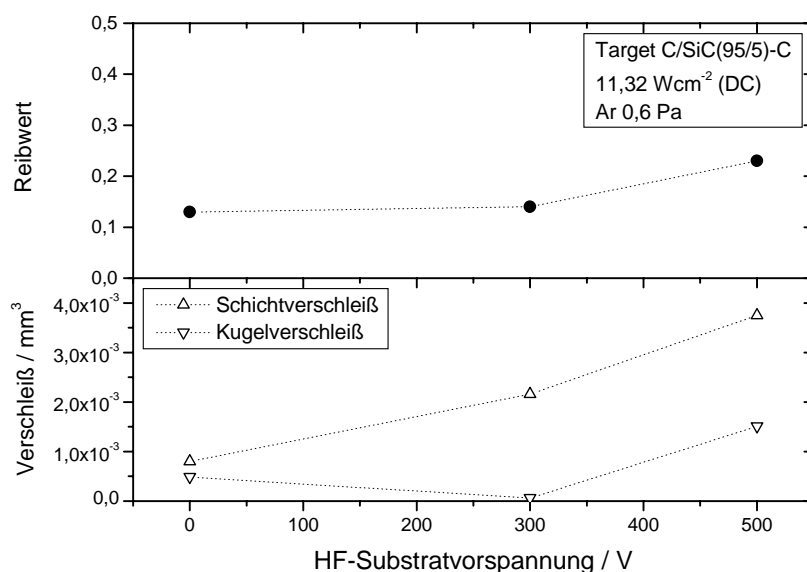


Abbildung 8.24: Reibwert gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/SiC(95/5)-C; ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

höherer Maximalwert als bei den vom homogenen Target C/SiC(95/5) abgeschiedenen Einlagenschichten erreicht, der Minimalwert ist jedoch geringer, vgl. Abb. 8.20.

In Abbildung 8.24 sind Reibwerte gegen 100Cr6 und Kugel- und Schichtverschleiß nach 1000 m chemisch gradierter Schichten dargestellt. Die rel. Feuchte während der Ermittlung der Reibwerte betrug zwischen 38 % und 43 %, die Raumtemperatur 21 °C. Die Reibwerte für die glatten Schichten ( $R_a=12$  nm und 4,3 nm), abgeschieden mit Substratvorspannungen kleiner als 500 V, betragen weniger als 0,15 und sind damit sehr niedrig. Für die etwas rauhere Schicht ( $R_a=64$  nm), die bei einer Substratvorspannung von 500 V hergestellt wurde, steigt der Reibwert auf 0,23 an. Je höher die Substratvorspannung während der Beschichtung, um so höher wird auch der Schichtverschleiß; der Kugelverschleiß steigt für die rauhe, mit hoher Ionenenergie abgeschiedene Schicht, stark an.

### 8.2.3 Gradiente Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Die Herstellung dieser Schichten erfolgte indem die Schichten zur Realisierung einer Gradierung der chemischen Zusammensetzung während der Beschichtung mit konstanter Geschwindigkeit unter dem segmentierten Target von der siliziumcarbidreichen Seite zur Kohlenstoffseite bewegt wurden und zusätzlich die Substratvorspan-

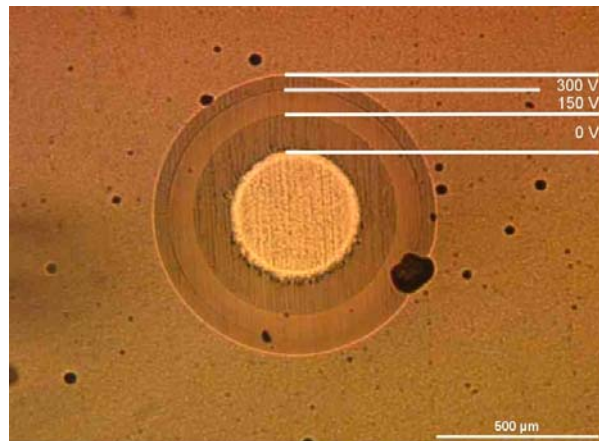


Abbildung 8.25: Lichtmikroskopisches Bild eines Kalottenschliffs in einer gradierten Mehrlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung, Target C/SiC(95/5)-C

nung in den Stufen 0 V/150 V/300 V zur Abscheidung der Schichten in dem Lagen-dickenverhältnis (1:1:1) erhöht wurde, vgl. Kap. 3.3.5 auf S. 20.

### Konstitution und Gefüge

Die Untersuchung der Proben auf Kristallinität mittels Röntgendiffraktometrie ergab, dass die Schichten röntgenamorph sind.

Die Dicke der Schichten dieser Versuchsreihe betrug entsprechend der Beschich-tungsdauer zwischen  $2,3 \mu\text{m}$  und  $8 \mu\text{m}$ .

In Abbildung 8.25 ist die lichtmikroskopische Aufnahme eines Kalottenschliffs in einer der Schichten dieser Versuchsreihe gezeigt. Hier sind sehr gut die drei mit un-terschiedlicher Substratvorspannung deponierten Einzellagen zu erkennen.

### Eigenschaften und Verhalten

Die Härte der gradierten Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung ist in Abbildung 8.26 dargestellt. Sie beträgt zwi-schen  $1600 \text{ HV}_{0,05}$  und  $1900 \text{ HV}_{0,05}$ , wobei mit steigender Schichtdicke die Härte geringfügig zunimmt. Die für die chemisch gradierten Schichten erreichte maximale Härte von  $2500 \text{ HV}_{0,05}$  bei der mit Substratvorspannung von 300 V abgeschiedenen Schicht wird von den gradierten Mehrlagenschichten nicht erreicht.

Die  $E^*$ -Moduli dieser Schichten liegen zwischen 230 GPa und 310 GPa wobei der  $E^*$ -Modul mit der Schichtdicke zunächst zunimmt und bei mehr als  $4 \mu\text{m}$  Dicke ab-nimmt. In Abbildung 8.27 sind die ermittelten Werte für den  $E^*$ -Modul jeweils in Abhängigkeit von der Härte der Schicht aufgetragen. Im Gegensatz zu den Werten von  $E^*$ -Modul und Härte der chemisch gradierten Einlagerschichten, vgl. Abb. 8.23

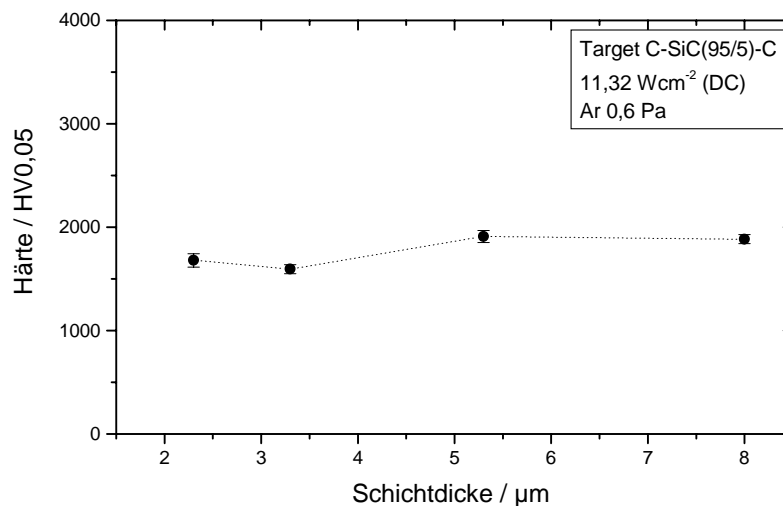


Abbildung 8.26: Härte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(95/5)-C

auf S.139, nimmt für die gradierten Mehrlagenschichten mit gradierter chemischer Zusammensetzung der  $E^*$ -Modul bei ansteigender Härte ab.

In Abbildung 8.28 sind die Eigenspannungen der gradierten Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Die Eigenspannung nimmt mit ansteigender Schichtdicke von -1,9 GPa auf -1,4 GPa ab. Sie sind damit in etwa so hoch wie die Eigenspannungen gradierter Mehrlagenschichten ohne chemischen Gradienten, vgl. Abb. 8.12 auf S. 130.

Die kritische Last des Versagens, aufgetragen in Abbildung 8.28, ist mit Werten zwischen 17 N und 29 N sehr viel höher als die der bei jeweils konstanter Substratvorspannung abgeschiedenen, chemisch gradierten Schichten, die bei Ionenbeschuss nur mehr eine kritische Last von unter 10 N erreichen, vgl. Abb. 8.22.

Der Reibwert einer von dem segmentierten Target abgeschiedenen gradierten Mehrlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung gegen 100Cr6 betrug 0,28 bei einer relativen Feuchte von 37 % und 21°C. Der Schichtverschleiß ist mit  $2,42 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$  im Vergleich zu den Schichten, die mit dem selben Target ohne Gradierung in Aufbau und Eigenschaften hergestellt wurden, sehr gering; der Kugelverschleiß mit  $3,49 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$  ist relativ hoch.

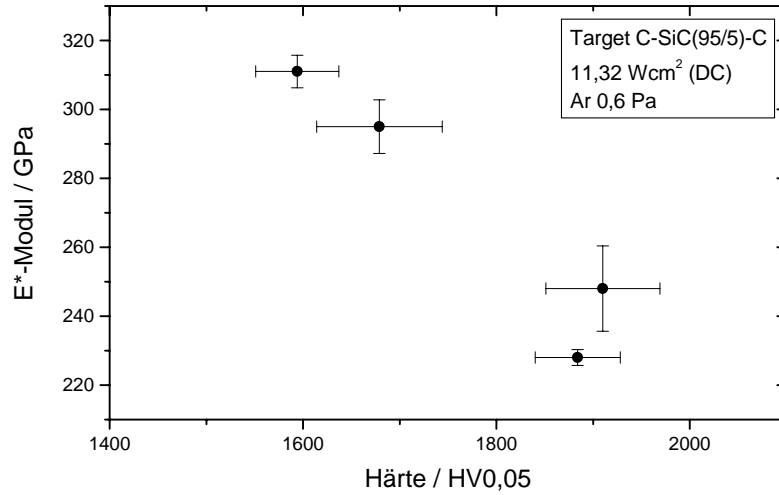


Abbildung 8.27: E\*-Modul in Relation zur Härte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target C/SiC(95/5)-C

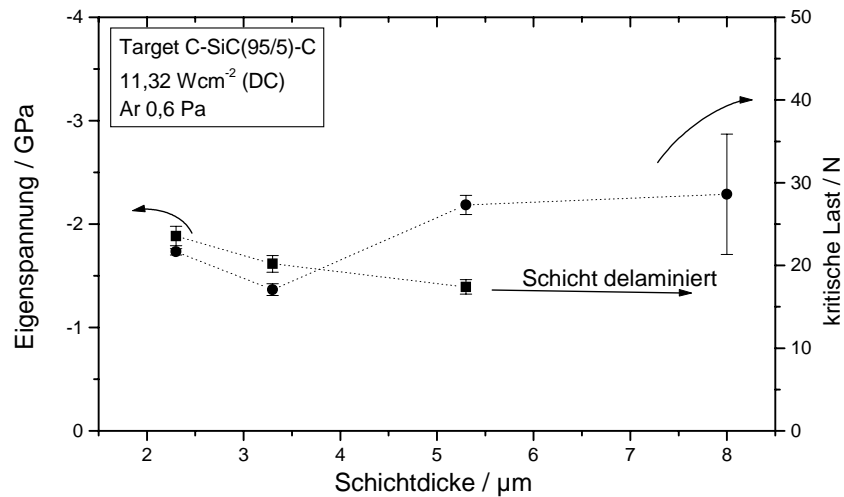


Abbildung 8.28: Eigenstress und kritische Last des Versagens grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von der Schichtdicke, Target C/SiC(95/5)-C

### 8.3 Schichten, abgeschieden von einem homogenen Target (C/SiC(70/30))

Die in diesem Kapitel vorgestellten Schichten wurden von einem Target abgeschieden, dessen Herstellung aus homogen gemischtem Graphit- und Siliziumcarbidpulver erfolgte. Das Target besteht aus 70 mol% Graphit und 30 mol% Siliziumcarbid, vgl. Tab. 3.1 auf S. 16.

#### 8.3.1 Homogene Einlagenschichten

Alle von diesem Target in dieser Versuchsreihe abgeschiedenen Schichten wurden an gleicher Position und mit gleicher Beschichtungsdauer hergestellt, variiert wurde lediglich die Substratvorspannung.

#### Konstitution und Gefüge

Die mit Hilfe der Mikrosonde ermittelten atomaren Konzentrationen der Elemente Kohlenstoff, Silizium und Argon der Schichten dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 8.29 in Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufgetragen. Die Konzentrationen der Elemente Stickstoff und Sauerstoff liegen in ihrer Summe unter einem Atomprozent und sind in diesem Diagramm nicht berücksichtigt. Die Konzentration des Kohlenstoffs fällt für steigenden Ionenbeschuss linear von 74 at% auf 70 at% ab. Die Siliziumkonzentration bleibt dagegen annähernd konstant bei 23 at%. Der Argongehalt ist in der Schicht ohne zusätzlichen Ionenbeschuss an der Nachweisgrenze, bei steigendem Ionenbeschuss erhöht sich die Argonkonzentration auf bis zu 7 at%.

Die Untersuchung der Dichte erfolgte exemplarisch für die Substratvorspannungen 0 V, 200 V, 400 V und 800 V. Dabei zeigte sich, dass die Dichte im betrachteten Bereich mit zunehmendem Ionenbeschuss von  $2,7 \text{ gcm}^{-3}$  auf  $2,45 \text{ gcm}^{-3}$  abnimmt. In Tabelle 8.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Substratvorspannung	0 V	200 V	400 V	800 V
Dichte	$2,7 \text{ gcm}^{-3}$	$2,6 \text{ gcm}^{-3}$	$2,55 \text{ gcm}^{-3}$	$2,45 \text{ gcm}^{-3}$

Tabelle 8.2: Dichte homogener Einlagenschichten, Target C/SiC(70/30)

Wie für die Dichten der von dem Target C/SiC(95/5) abgeschiedenen Schichten stimmen die Dichten mit denen der reinen Kohlenstoffschichten, deponiert mit Substratvorspannungen von 400 V und mehr, überein. Die Dichten der Schichten, die ohne bzw. mit niedrigem Ionenbeschuss abgeschieden wurden sind höher als die der reinen Kohlenstoffschichten und die der Schichten mit geringen Siliziumzusätzen. Der Anteil von Silizium von 23 at% wirkt sich auf die Dichte folglich nur bei niedrigem Ionenbeschuss aus. Im Vergleich zu den Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schichten mit geringen

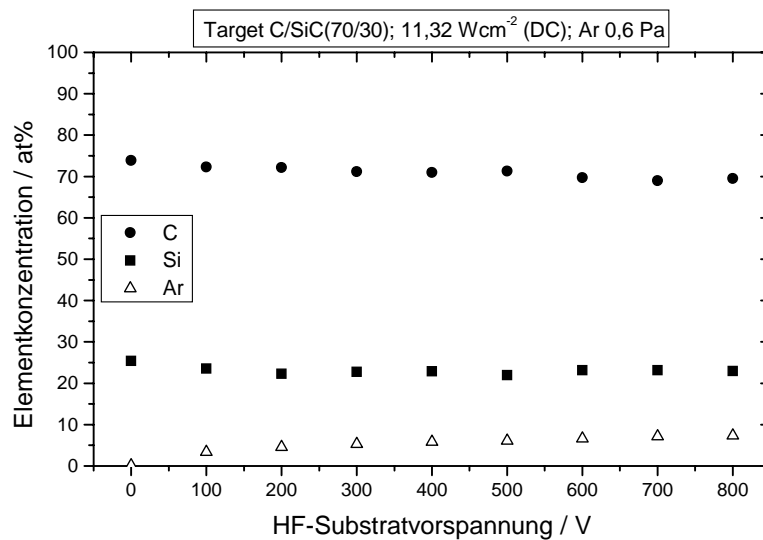


Abbildung 8.29: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(70/30)

Zusätzen liegt die Folgerung nahe je höher der Siliziumgehalt in der Schicht ist um so mehr beeinflusst dieser die Dichte im Bereich geringer Ionenenergie und um so höher ist die Ionenenergie um gleiche Dichten wie für reine Kohlenstoffschichten zu erhalten.

In Abbildung 8.30 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der homogenen Einlagenschichten dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Rechts neben den Photos ist jeweils die während der Abscheidung eingestellte Substratvorspannung angemerkt. Die ohne Ionenbeschuss abgeschiedene Schicht ist sehr glatt, mit steigender Substratvorspannung wird die Oberfläche des Substrates zunächst scharf und anschließend immer undeutlicher abgebildet. Dieses Verhalten entspricht dem bei Schichten mit geringen Zusätzen an Siliziumcarbid beobachteten Verhalten, vgl. Abb. 8.2 auf S. 122.

Abbildung 8.31 zeigt Bruchflächen der homogenen Einlagenschichten für verschiedene Substratvorspannungen. Die Aufnahmen entstanden bei 5000facher Vergrößerung unter einem Winkel von  $60^\circ$  an geeigneten Kanten der Ritzspur. Die Bruchkanten sind für alle Schichten ähnlich glatt wie bei den vorgestellten Schichten mit geringen Zusätzen an Siliziumcarbid, vgl. Abb. 8.3 auf S. 123.

Zur Charakterisierung der Struktur wurden Röntgendiffraktometriemessungen in Bragg Brentano-Geometrie durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Schichten dieser Versuchsreihe röntgenamorph sind. Bei Untersuchungen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie im Beugungsmodus zeigen sich sehr diffuse Ringe, die auf amorphe Schichten schließen lassen.

Die homogenen Einlagenschichten dieser Versuchsreihe sind zwischen  $6,5 \mu\text{m}$  und

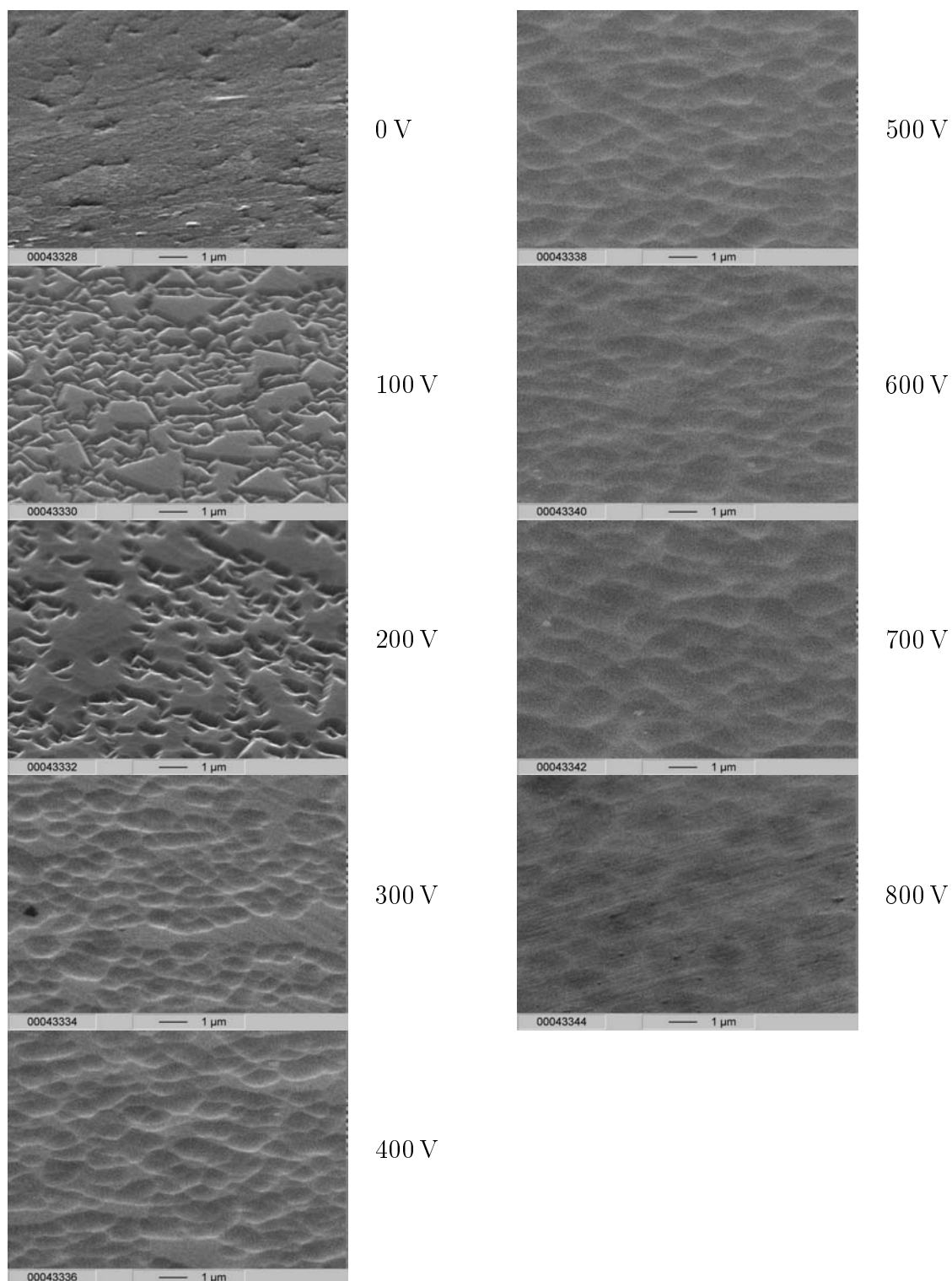


Abbildung 8.30: REM-Aufnahmen der Oberflächen von homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/SiC(70/30), Zusammensetzung s. Abb. 8.29



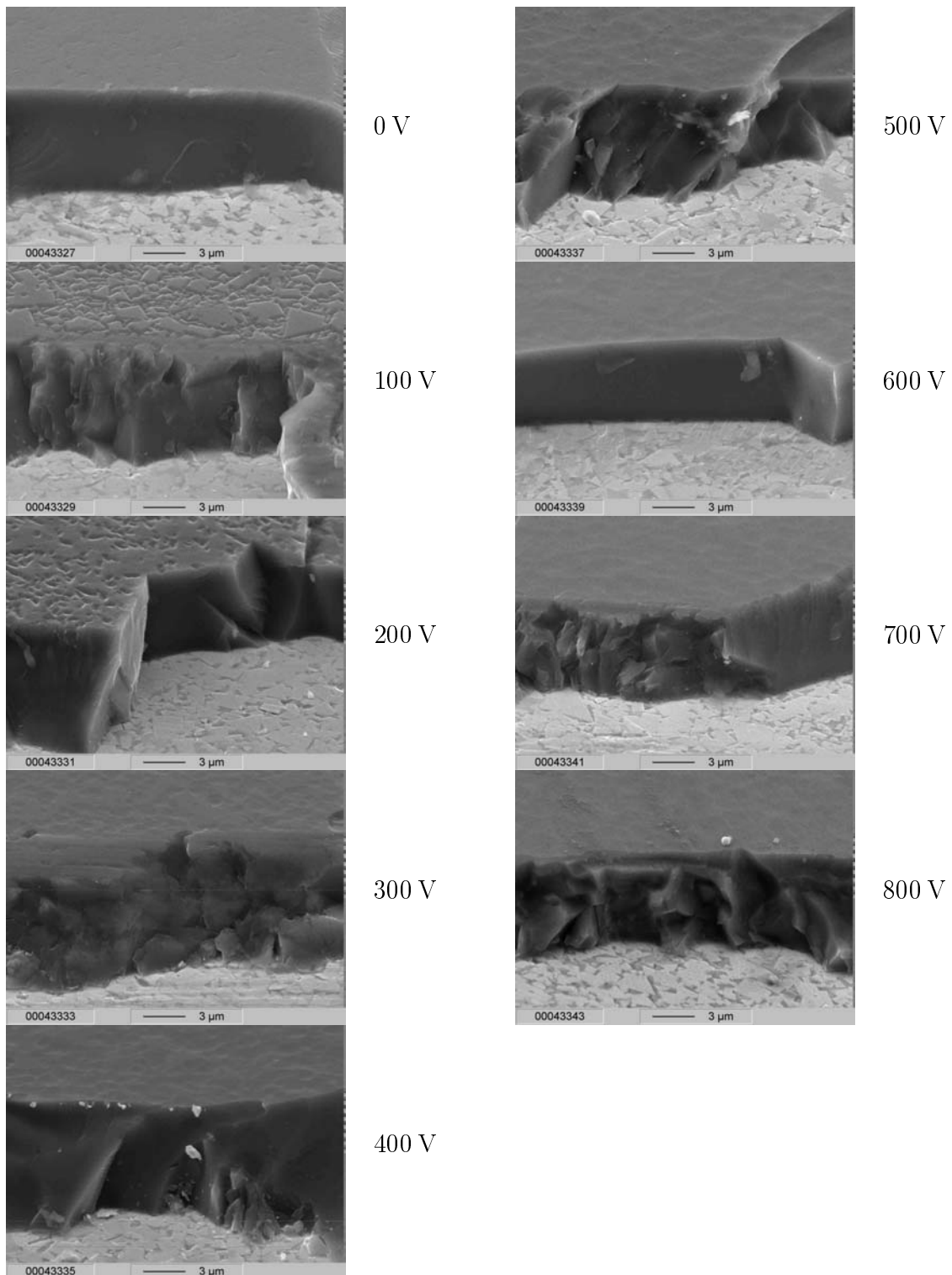


Abbildung 8.31: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung, Target C/SiC(70/30), Zusammensetzung s. Abb. 8.29

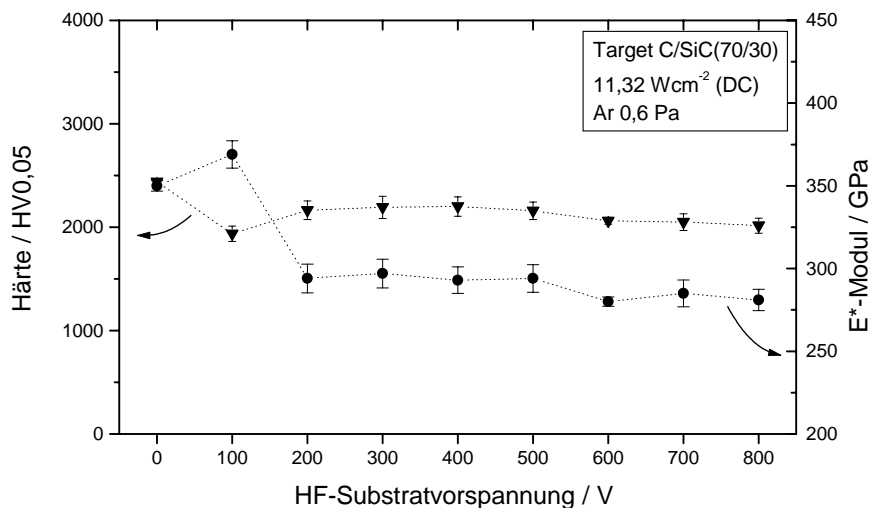


Abbildung 8.32: Härte und E\*-Modul homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(70/30)

7,2  $\mu\text{m}$  dick, wobei keine Abhängigkeit der Schichtdicke bzw. der Aufwachsrate von der Substratvorspannung beobachtet wird.

### Eigenschaften und Verhalten

Die Härte der Schichten wurde nach dem Vickers-Verfahren ermittelt und ist für alle homogenen Einlagenschichten annähernd gleich. Sie beträgt 2000 HV0,05 bis 2400 HV0,05, vgl. Abb. 8.32. Die maximale Härte wurde an der Schicht, die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschieden wurde, ermittelt. Bei Erhöhung der Substratvorspannung auf 100 V wird die minimale Härte erreicht. Mit weiterer Erhöhung der Substratvorspannung auf 400 V wird ein Maximum an Härte für Schichten, die mit Ionenbeschuss abgeschieden wurden, erreicht.

Der maximale E\*-Modul beträgt 370 GPa und wird von der Schicht erreicht, die die minimale Härte aufweist, vgl. Abb. 8.32. Bei weiterer Erhöhung der Ionenenergie bleibt der E\*-Modul konstant bei ca. 300 GPa. Die für die mit dem Target C/SiC(95/5) hergestellten homogenen Einlagenschichten beobachtete lineare Abhängigkeit von Härte und E\*-Modul, vgl. Abb. 8.5, S. 125, wird für die hier vorgestellten Schichten nicht beobachtet.

In Abbildung 8.33 sind die Werte für die Eigenspannung der homogenen Einlagenschichten dieser Versuchsreihe dargestellt. Die ohne Ionenbeschuss hergestellte Schicht weist die minimale Eigenspannung von -0,6 GPa auf. Mit Erhöhung der Ionenenergie

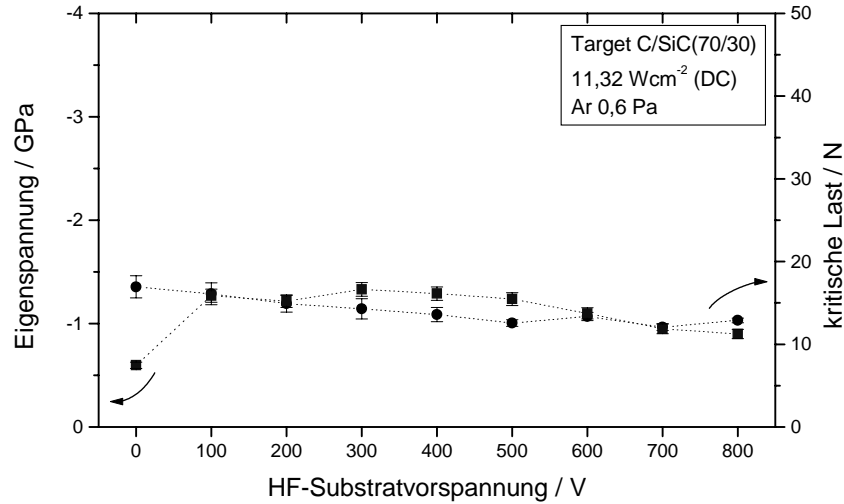


Abbildung 8.33: Eigenspannung und kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(70/30)

steigt die Eigenspannung auf ein Maximum von -1,3 GPa bei einer Substratvorspannung von 300 V an und sinkt bei weiterer Erhöhung der Ionenenergie auf unter -1 GPa ab. Der maximale Wert für die Eigenspannungen beträgt mit -1,3 GPa weniger als 50 % der maximal gemessenen Eigenspannung der Schichten mit geringen Siliziumzusätzen. In dieser Versuchsreihe konnten wegen der hohen Oberflächenqualität die Eigenspannungen aller Schichten ermittelt werden.

Die kritische Last des Versagens dieser Schichten sinkt bei Erhöhung der Substratvorspannung stetig von 17 N auf 13 N ab, vgl. Abb. 8.33. Im Vergleich zu den Schichten mit geringen Zusätzen an Siliziumcarbid sind die Werte hier bei geringen Ionenenergien niedriger, vgl. Abb. 8.6 auf S. 125. Jedoch sind die kritischen Lasten des Versagens der Schichten mit hohen Zusätzen für Schichten mit hohem Ionenbeschuss etwa doppelt so hoch wie für die vergleichbaren Schichten mit geringen Zusätzen.

In Abbildung 8.34 sind die ermittelten Reibwerte einiger homogener Einlagenschichten gegen 100Cr6 und der jeweils zugehörige Kugel- bzw. Schichtverschleiß dargestellt. Die relative Feuchte während der Messungen betrug zwischen 28 % und 37 %, die Raumtemperatur 21°C bzw. 22°C. Die Reibwerte sind mit 0,06 bis 0,09 sehr niedrig und werden bereits nach sehr kurzen Einlaufstrecken von unter 20 m erreicht. Die Werte für den volumetrischen Schichtverschleiß nach 1000 m unterscheiden sich für alle vorgestellten Schichten nicht wesentlich, der volumetrische Kugelverschleiß ist für die ohne Ionenbeschuss deponierte Schicht um eine Größenordnung höher als für die anderen Schichten. Diese Schicht weist auch den höchsten Reibwert sowie die höchste

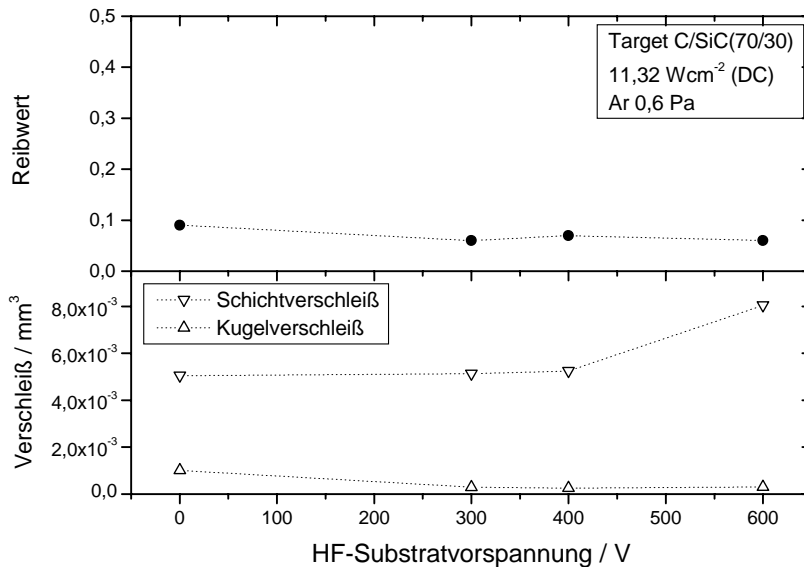


Abbildung 8.34: Reibwert, Kugel- und Schichtverschleiß homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(70/30); unge-schmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

Härte auf. Mit steigendem Siliziumgehalt nimmt der Reibwert ab. In der Literatur wurde für  $1\ \mu\text{m}$  dicke Kohlenstoffschichten mit Siliziumgehalten von 0 % bis 9,5 %, abgeschieden mittels Plasma-CVD mit zusätzlicher Substratvorspannung von 400 V, Reibwerte zwischen 0,12 und 0,06 beobachtet [YKK<sup>+</sup>02]. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug in diesen Versuchen im Stift-Scheibe-Modellversuch zwischen 40 % und 50 %, der Gegenkörper bestand ebenfalls aus 100Cr6.

### 8.3.2 Gradierte Mehrlagenschichten

Zur Untersuchung der vom Target C/SiC(70/30) abgeschiedenen, gradierten Mehrlagenschichten erfolgten zwei Versuchsreihen. In einer Versuchsreihe wurde die Substratvorspannung in den drei Stufen 0 V/150 V/300 V eingestellt. Da sich bei den von diesem Target abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten ein leichtes Härtemaximum für die mit 400 V abgeschiedene Schicht zeigte, wurde eine weitere Versuchsreihe mit den Substratvorspannungen 0 V/200 V/400 V durchgeführt. Das Lagendickenverhältnis betrug stets 1:1:1, variiert wurde in einer Versuchsreihe die Gesamtschichtdicke.

#### Konstitution und Gefüge

Die Bruchfläche und die Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht sind in Abbildung 8.35 beispielhaft für diese Versuchsreihen gezeigt. Die Bruchfläche ist glatt und

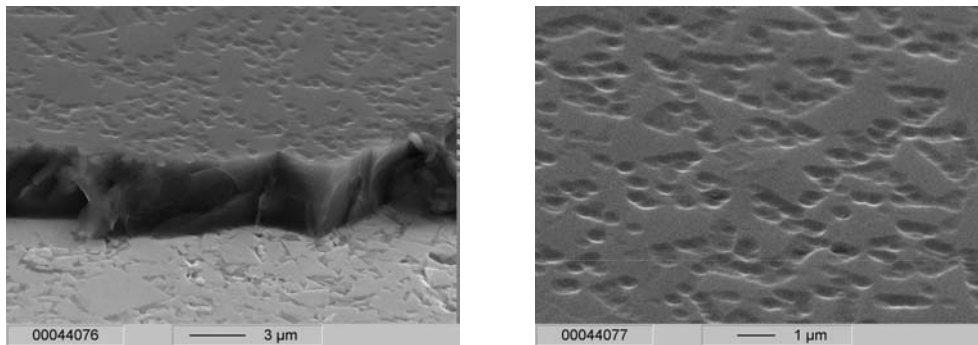


Abbildung 8.35: REM-Aufnahmen vom Bruchbild und der Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht (Lagendickenverhältnis 1:1:1), Target: C/SiC(70/30), Substratvoltage 0 V/150 V/300 V

die Oberfläche zeigt eine Struktur, die zwischen derjenigen von mit Substratvoltage von 200 V und 300 V abgeschiedenen homogenen Einlagen-schichten liegt, vgl. Abb. 8.30. Die Vertiefungen in der Oberfläche sind in höherem Maße abgerundet als die der mit niedrigerer Ionenenergie, jedoch nicht so verwischt wie die der mit hoher Ionenenergie deponierten Schicht.

Die zur Beurteilung der Kristallinität durchgeführten röntgendiffraktometrischen Untersuchungen in der Bragg-Brentano Anordnung zeigten, dass die Schichten röntgenamorph sind.

Die Abbildung 8.36 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines Kalottenschliffs zur Ermittlung der Schichtdicke. Diese Aufnahme zeigt die Mehrlagigkeit dieser Schichten. Der Übergang von der Einzellage, die ohne Substratvoltage deponiert wurde, zur mit Substratvoltage abgeschiedenen Einzellage ist in diesem Bild gut zu erkennen. Der zweite Übergang zur Einzellage, die mit der höchsten Spannung hergestellt wurde, ist leider nicht sehr kontrastreich auf dem Bild und daher nur schlecht zu sehen.

Die mit den Substratvoltage von 0 V/200 V/400 V abgeschiedenen Schichten sind zwischen  $4,5\ \mu\text{m}$  und  $13\ \mu\text{m}$  dick. Die Dicken der mit den Substratvoltage von 0 V/150 V/300 V abgeschiedenen Schichten lagen ebenfalls zwischen  $4,3\ \mu\text{m}$  und  $13\ \mu\text{m}$ , daher werden die ermittelten Werte für beide Versuchsreihen jeweils zusammen in einem Diagramm dargestellt.

### Eigenschaften und Verhalten

Zur weiteren Charakterisierung der gradierten Mehrlagenschichten wurden Härte,  $E^*$ -Modul, Eigenspannungen und kritische Last des Versagens ermittelt.

In Abbildung 8.37 sind die gemessenen Härten der beiden Versuchsreihen dargestellt. Dabei markieren die Punkte die Werte der mit den Substratvoltage

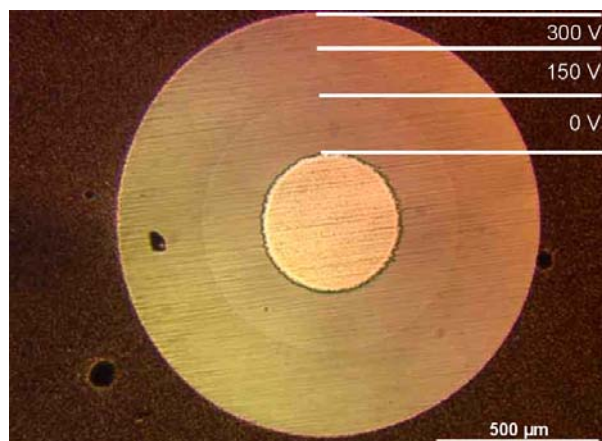


Abbildung 8.36: Lichtmikroskopisches Bild eines Kalottenschliffs in einer gradierten Mehrlagenschicht, Target C/SiC(70/30), die Pfeile kennzeichnen die Übergänge zwischen den Stufen der HF-Substratvorspannung

0 V/200 V/400 V, die Quadrate die Werte der mit 0 V/150 V/300 V abgeschiedenen Schichten. Die Härtewerte beider Versuchsreihen liegen zwischen 2000 HV<sub>0,05</sub> und 2200 HV<sub>0,05</sub> und zeigen keine Abhängigkeit von der Stufung der Substratvorspannung oder der Dicke der Schichten.

Die Abbildung 8.38 zeigt die Werte des E\*-Moduls für die beiden Versuchsreihen. Hier zeigt sich, dass der E\*-Modul von der Schichtdicke abhängig ist, obwohl die Härten für alle Schichten etwa gleich sind. Für eine Staffelung der Substratvorspannungen von 0 V/150 V/300 V sinkt der E\*-Modul mit steigender Schichtdicke von 325 GPa auf 290 GPa ab, während der E\*-Modul der mit 0 V/200 V/400 V abgeschiedenen Schichten viel stärker von 300 GPa auf 200 GPa sinkt. Der E\*-Modul der von diesem Target abgeschiedenen Einlagenschichten liegt bei Substratvorspannungen von 150 V, 300 V bzw. 400 V bei 300 GPa und für 200 V bei 240 GPa. Durch die unterschiedlichen Stufen der Gradierung kann dieser Bereich vergrößert werden.

Die Eigenspannungen der gradierten Mehrlagenschichten zeigen keine Abhängigkeit von der Schichtdicke und sind mit -1 GPa niedrig, vgl. Abb. 8.39. Die Eigenspannungen der Einlagenschichten liegen bei Substratvorspannungen von 100 V bis 600 V bei -1,3 GPa, vgl. Abb. 8.33. Für die gradierten Mehrlagenschichten mit geringen Zusätzen wurden im Vergleich dazu Eigenspannungen von -1,7 GPa bis -1,9 GPa ermittelt, vgl. Abb. 8.12 auf S. 130.

Die kritische Last des Versagens, dargestellt in Abhängigkeit von der Schichtdicke in Abbildung 8.40, erreicht für die Schicht mit der Dicke von 10 μm ein Maximum von 18 N bzw. 15 N. Sowohl für dickere als auch für dünnere Schichten sinkt die kritische Last des Versagens auf unter 10 N ab. Dabei erreicht die kritische Last des Versagens für die mit den Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V abgeschiedenen Schichten etwas höhere Werte.

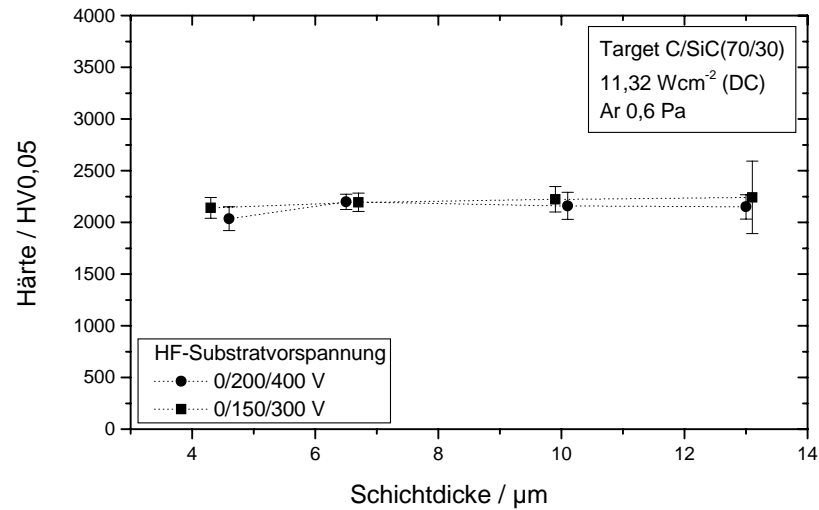


Abbildung 8.37: Härte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(70/30)

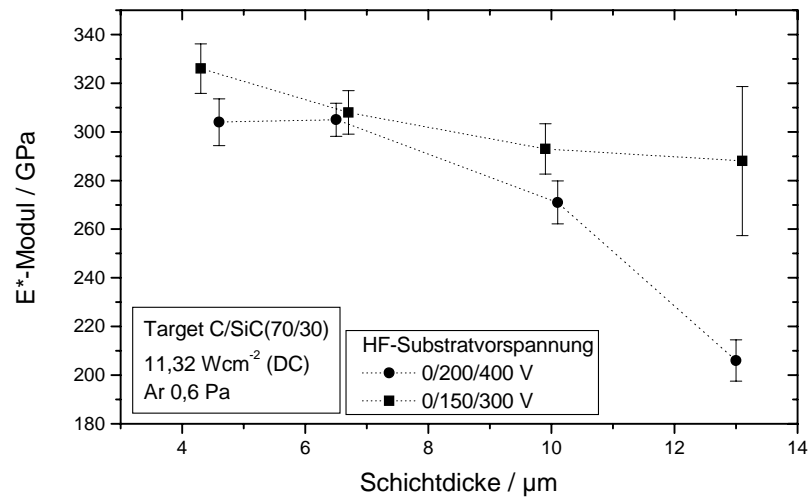


Abbildung 8.38: E\*-Modul gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(70/30)

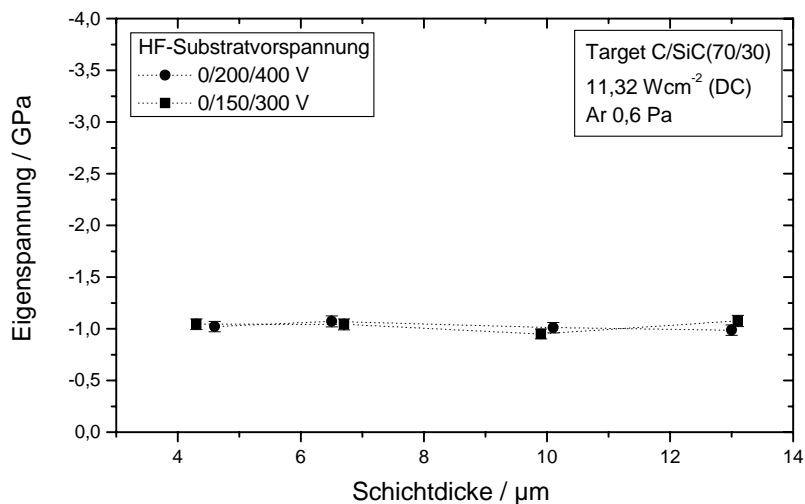


Abbildung 8.39: Eigenspannung gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(70/30)

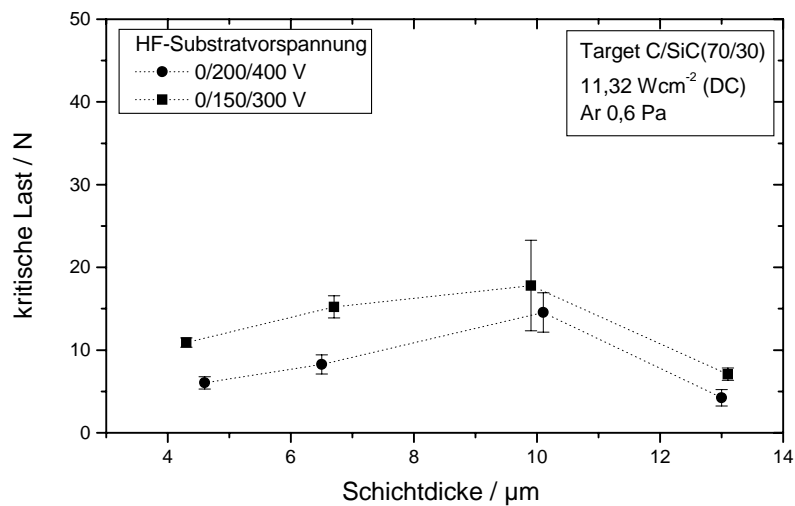


Abbildung 8.40: Kritische Last des Versagens gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(70/30)



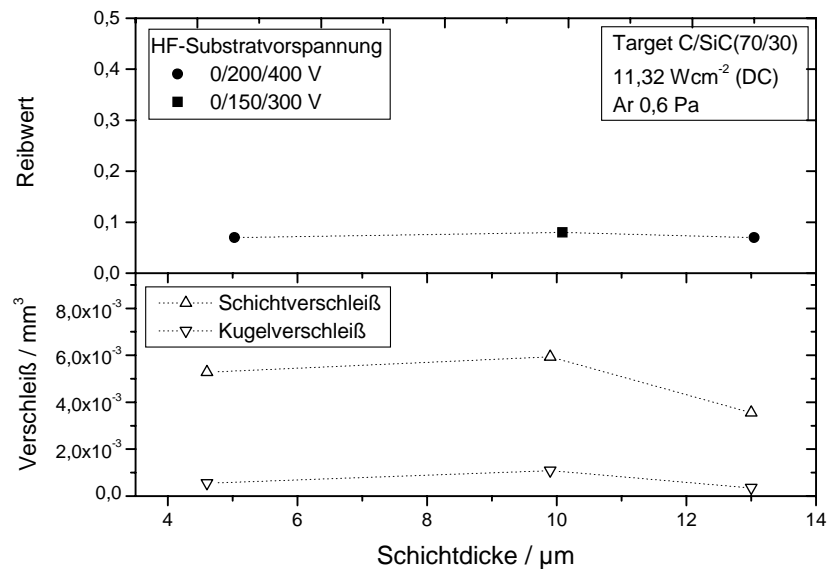


Abbildung 8.41: Reibwerte gradierter Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Target C/SiC(70/30); ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

In Abbildung 8.41 sind Reibwerte gegen 100Cr6, Kugel- und Schichtverschleiß der gradierten Mehrlagenschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Die Gradierung während der Abscheidung erfolgte bei der 9,9  $\mu\text{m}$  dicken Schicht mit den Substratvorspannungen 0/150/300 V und bei den beiden anderen Schichten mit 0/200/400 V. Die relative Feuchte während der Versuche zur Ermittlung der Reibwerte betrug zwischen 33% und 44%, die Raumtemperatur lag bei 22°C. Die Reibwerte liegen mit 0,07 bis 0,08 sehr niedrig, wie auch schon für die Einlagenschichten beobachtet, vgl. Abb. 8.34. Der Schichtverschleiß der dicksten gradierten Mehrlagenschicht ist im Vergleich zu den anderen von diesem Target abgeschiedenen Schichten sehr gering, der Kugelverschleiß bei diesem Versuch ist jedoch etwa ebenso groß wie für die Einlagenschichten. Der geringste Kugelverschleiß wird bei der mit den Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V deponierten Schicht beobachtet.

## 8.4 Schichten, abgeschieden von einem segmentierten Target (C/SiC(70/30)-C)

Das für diese Versuche eingesetzte Target besteht aus einer Kohlenstoffhälfte und einer siliziumcarbidreichen Hälfte mit der gleichen Zusammensetzung wie das im vorhergehenden Kapitel vorgestellte homogene Target C/SiC(70/30). Die Zusammensetzungen

der beiden Teile sind in Tabelle 3.2 auf Seite 17 angegeben. Die beiden Hälften sind analog zu dem in Abbildung 3.2 auf Seite 19 gezeigten Target zusammengefügt. Das Target wird entsprechend C/SiC(70/30)-C benannt.

### 8.4.1 Homogene Einlagenschichten

Eine Skizze des Versuchsaufbaus zur Herstellung dieser homogenen Einlagenschichten unter dem segmentierten Target wurde bereits in Abbildung 3.3 auf Seite 20 vorgestellt. Die Schichten wurden unter der vollen Breite des Targets abgeschieden. In allen Diagrammen ist eine Skizze des Targets enthalten, um die Position der Schichten während der Beschichtung zu veranschaulichen. Die eingezeichnete Breite der Targets entspricht dabei der tatsächlichen, auf der Abszisse angegebenen Breite. Die Versuche wurden für die Substratvorspannungen 0 V, 300 V, 500 V und 800 V durchgeführt.

#### Konstitution und Gefüge

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten wurden Mikrosondenmessungen durchgeführt. In den Abbildungen 8.42 bis 8.45 sind die gemessenen Elementkonzentrationen von Kohlenstoff, Silizium und Argon in den abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der Position unter dem segmentierten Target während der Beschichtungen mit den verschiedenen Substratvorspannungen aufgetragen. Die Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff betragen zusammen weniger als 1 at% und sind wegen der Übersichtlichkeit der Darstellung nicht in den Diagrammen aufgeführt. Die Konzentration des Kohlenstoffs, abgeschieden bei einer Substratvorspannung von 0 V, steigt linear von 82 at% unter der siliziumcarbidreichen Hälfte des Targets auf 91 at% unter der Kohlenstoffhälfte des Targets an. Entsprechend nimmt die Konzentration des Siliziums von 16,5 at% auf 7,5 at% ab, vgl. Abb. 8.42. Die ermittelte Konzentration des Argons liegt für alle Schichten unter 0,2 at%. Die Konzentration des Siliziums liegt zwischen derjenigen der Einlagenschichten vom Target C/SiC(95/5) mit 5 at%, vgl. Abb. 8.1 auf S. 120, und der Einlagenschichten vom Target C/SiC(70/30) mit 23 at%, vgl. Abb. 8.29 auf S. 145.

In mit einer Substratvorspannung von 300 V deponierten Schichten werden ca. 5 at% Argon ermittelt, dabei fällt der Argongehalt von der siliziumcarbidreichen Seite zur kohlenstoffreichen Seite des Targets leicht ab, vgl. Abb. 8.43. Der Kohlenstoffgehalt zeigt einen linearen Anstieg von 79 at% unter der siliziumcarbidreichen Hälfte auf 88 at% unter der kohlenstoffreichen Hälfte. Entsprechend sinkt die Konzentration des Siliziums von 15 at% auf 7 at%. Damit ist der Siliziumgehalt der Schichten unabhängig von der Ionenenergie. Bei weiterer Erhöhung der Substratvorspannung auf 500 V ändert sich die Zusammensetzung der Schichten im Vergleich zu den mit der Substratvorspannung von 300 V deponierten Schichten nicht, wie in Abbildung 8.44 dargestellt ist. Die weitere Erhöhung der Substratvorspannung auf 800 V zeigt ebenfalls keine Änderung der Zusammensetzung der unter dem segmentierten Target abgeschiedenen Schichten, wie Abbildung 8.45 zeigt.

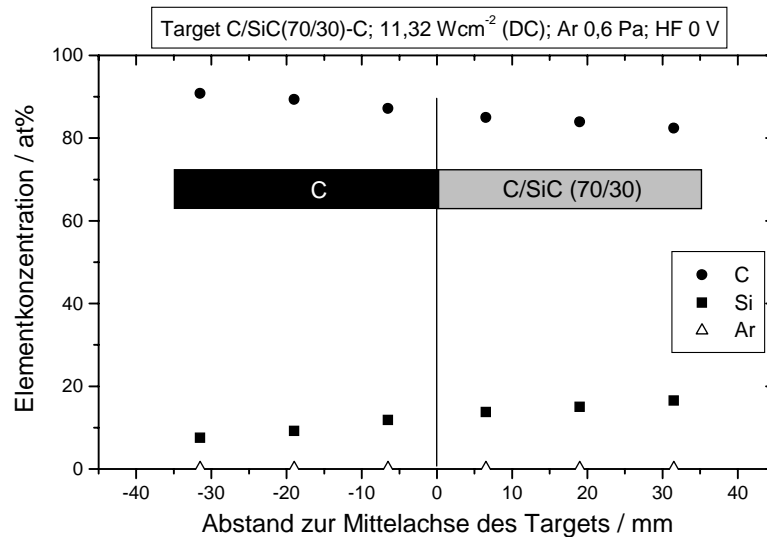


Abbildung 8.42: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C, Substratvorspannung 0 V

Damit sind die notwendigen Voraussetzungen gegeben, um kontinuierliche Gradienten der chemischen Zusammensetzung in den Schichten durch gleichförmige Bewegung der Substrate unter dem Target während der Beschichtung zu erreichen.

In Abbildung 8.46 sind die ermittelten Dicken der von diesem Target abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von ihrer Position unter dem Target für verschiedene Substratvorspannungen zusammengefasst. Die Beschichtungsdauer betrug jeweils 90 min, die angegebenen Schichtdicken sind daher proportional zu der Aufwachsrate. Die erreichte Dicke ist bei allen eingestellten Ionenenergien unter der siliziumcarbidreichen Hälfte des Targets maximal. Zu den Targeträndern hin nimmt die Aufwachsrate ab. Die maximale Dicke einer ohne Substratvorspannung deponierten Schicht beträgt  $4,4 \mu\text{m}$ , die minimale Dicke beträgt  $3,2 \mu\text{m}$ . Für mit der maximalen Substratvorspannung deponierte Schichten wurden Schichtdicken zwischen  $2 \mu\text{m}$  und  $3,6 \mu\text{m}$  ermittelt.

### Eigenschaften und Verhalten

Zur Bestimmung der Eigenschaften und des Verhaltens der Schichten wurden Härte, E\*-Modul, Eigenspannungen und kritische Last des Versagens ermittelt. In Abbildung 8.47 sind die Härten der homogenen Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target für vier verschiedenen Ionenenergien aufgetragen. Die Härte der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten ist mit 1300 HV<sub>0,05</sub> unter der Kohlenstoffseite und 1750 HV<sub>0,05</sub> unter der siliziumcarbidreichen Seite des

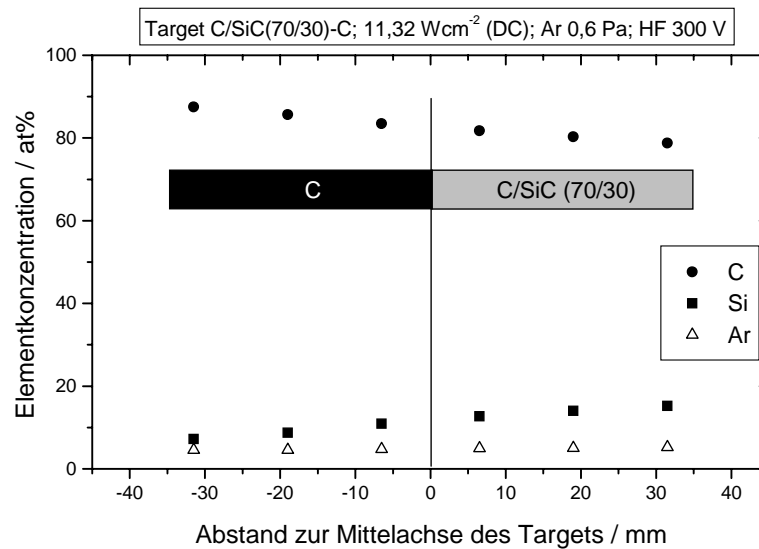


Abbildung 8.43: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C, Substratvorspannung 300 V

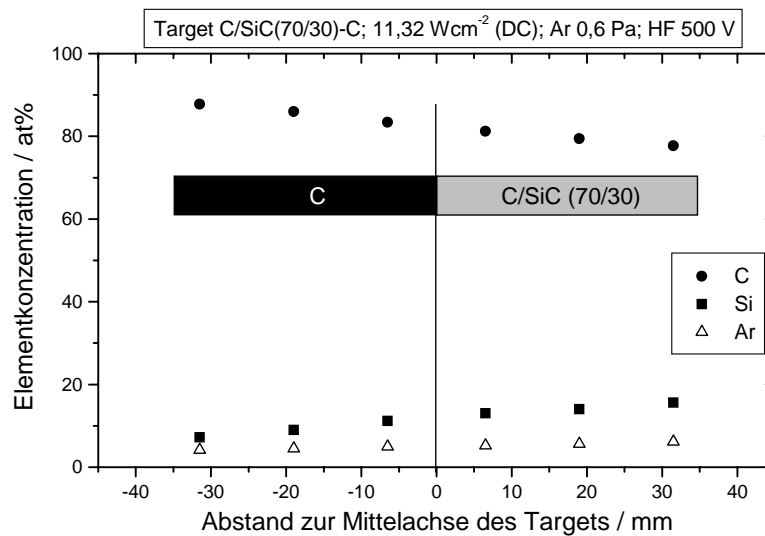


Abbildung 8.44: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C, Substratvorspannung 500 V

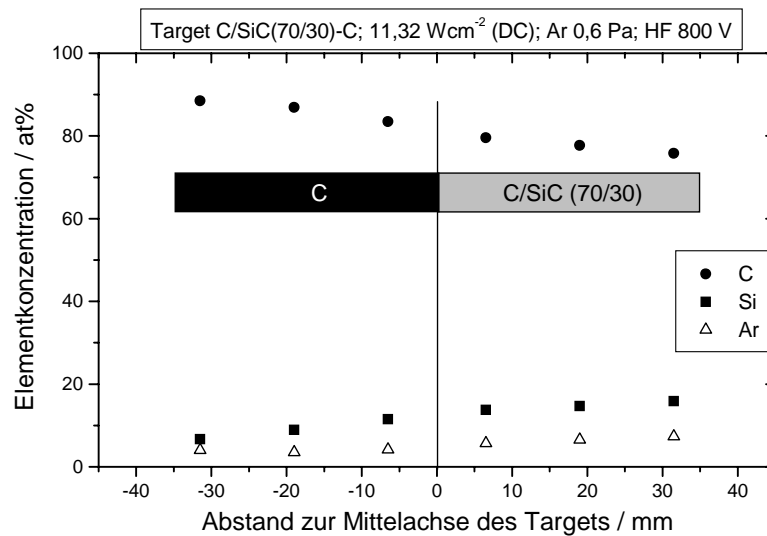


Abbildung 8.45: Chemische Zusammensetzung homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C, Substratvorspannung 800 V

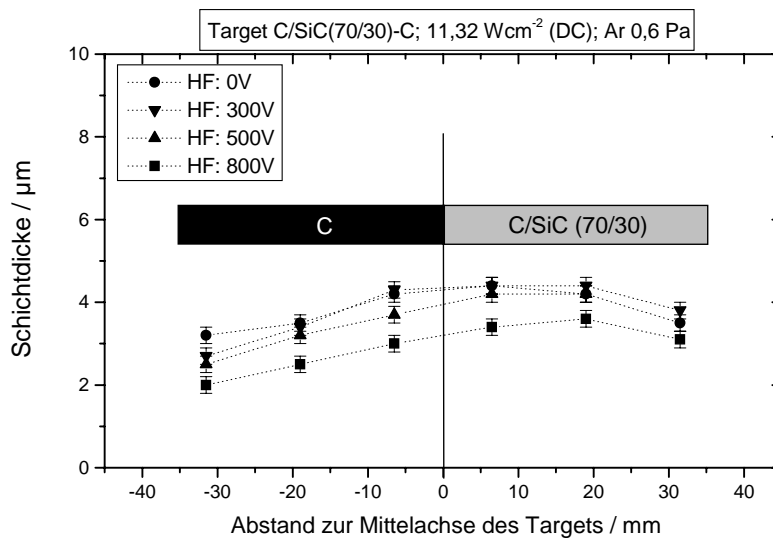


Abbildung 8.46: Dicke homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C

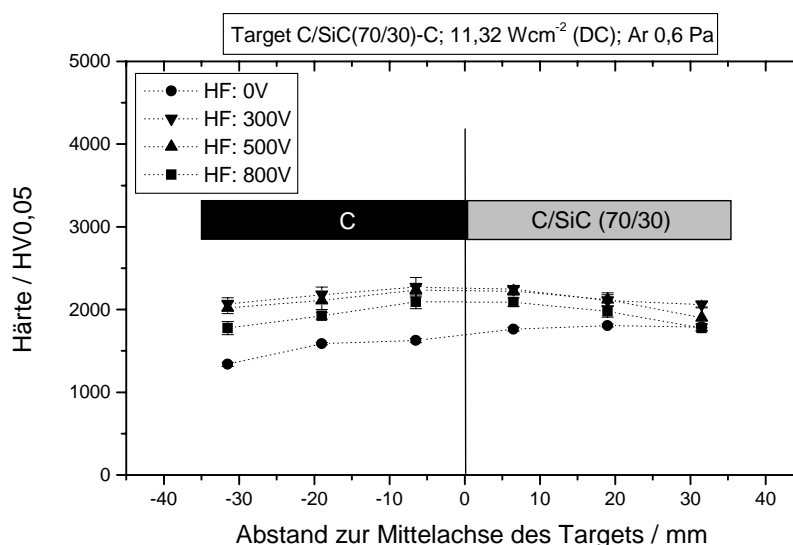


Abbildung 8.47: Härte homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C

Targets im Vergleich zu den Werten der mit Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten minimal und nimmt mit steigendem Siliziumgehalt zu. Mit einer Substratvorspannung von 300 V werden maximal harte Schichten abgeschieden, sie erreichen Werte bis 2300 HV<sub>0,05</sub>. Bei weiterer Erhöhung der Ionenenergie nimmt die Härte der Schichten ab. Die maximale Härte für die jeweilige Substratvorspannung wird im Bereich des Zentrums unter dem Target erreicht. Die Härtewerte betragen zwischen 1300 HV<sub>0,05</sub> und 2300 HV<sub>0,05</sub> und liegen damit im gleichen Bereich wie die Härten der bisher vorgestellten, von den Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Targets abgeschiedenen Schichten, vgl. S. 124, S. 134 und S. 148. Für amorphe Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>-Schichten (für x=0 bis 0,4), die durch Ionenplattieren abgeschieden wurden, wurde beobachtet, dass die Härte für Siliziumkonzentrationen von mehr als 20% stark abnimmt [ELM<sup>+</sup>01]. Dieser Konzentrationsbereich wurde hier nicht erreicht.

Der E\*-Modul der ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Schichten steigt von der Kohlenstoffseite des Targets zur Siliziumcarbidseite des Targets hin von 260 GPa auf 310 GPa an, wie in Abbildung 8.48 zu sehen ist. Damit wird nicht der Maximalwert der vom entsprechenden homogenen Target mit hohen Siliziumzusätzen abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten erreicht, jedoch liegen diese Werte im gleichen Bereich, vgl. Abb. 8.32 auf S. 148. Ebenfalls aufgetragen sind die Werte für den E\*-Modul mit verschiedenen Substratvorspannungen deponierter Schichten jeweils in Abhängigkeit von der Position unter dem Target. Für alle mit zusätzlichem Ionenbeschuss hergestellten Schichten ist dieser Verlauf umgekehrt, der E\*-Modul nimmt von ca. 350 GPa

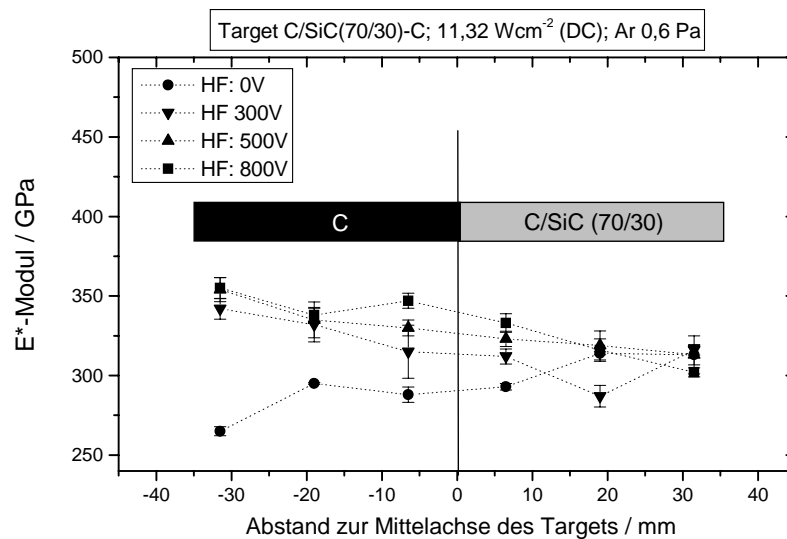


Abbildung 8.48: E\*-Modul homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C

auf 300 GPa zur siliziumcarbidreichen Seite des Targets hin ab, wobei die Werte für mit höherer Substratvorspannung abgeschiedene Schichten leicht höher sind. Für die oben bereits erwähnten Schichten von Esteve et al. [ELM<sup>+</sup>01] wird dieses Verhalten ebenfalls beobachtet.

Die Eigenspannungen der Schichten dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 8.49 dargestellt. Schichten, die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss deponiert wurden, besitzen Eigenspannungen von etwa -0,5 GPa, wobei das Maximum von fast -1 GPa unter dem äußeren Rand der Kohlenstoffseite des Targets erreicht wurde. Für die mit Substratvorspannungen von 300 V bzw. 500 V abgeschiedenen Schichten liegen die Eigenspannungen zwischen -2,5 GPa und -1,5 GPa. Die maximalen Werte wurden ebenfalls unter dem äußeren Rand der Kohlenstoffhälfte des Targets erreicht, die Eigenspannungen nehmen zur siliziumcarbidreichen Seite des Targets hin linear ab. Für die vom homogenen Target C/SiC(70/30) abgeschiedenen Einlagenschichten wurden geringere Werte von bis zu -1,3 GPa ermittelt, vgl. Abb. 8.33 auf S. 149. Für die mit maximaler Substratvorspannung von 800 V auf Siliziumsubstraten abgeschiedenen Schichten konnten wegen der Oberflächentopographie (sehr hohe Rauheit) keine Werte ermittelt werden.

Die kritischen Lasten des Versagens - ermittelt im Ritztest - sind ohne Ionenbeschuss für alle Positionen unter dem Target maximal, wobei ein leichtes Maximum für die unter dem Zentrum des Targets abgeschiedenen Schichten zu beobachten ist. Bei maximalem Ionenbeschuss von 800 V ist die kritische Last des Versagens für alle

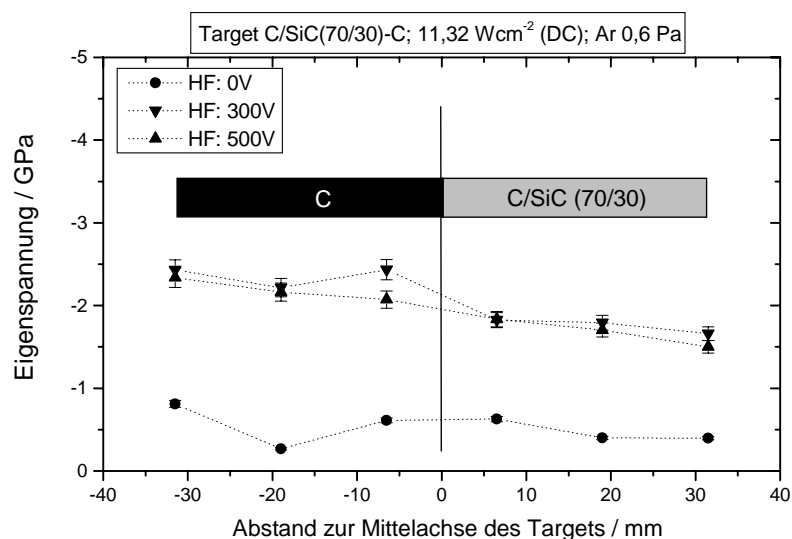


Abbildung 8.49: Eigenspannungen homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C

Schichten minimal, vgl. Abb. 8.50. Der Maximalwert beträgt 7 N, der Minimalwert 3 N. Die Werte der mit den mittleren Ionenenergien hergestellten Schichten sind etwa gleich. Damit liegen die Werte für die kritische Last des Versagens weit unter denjenigen der von dem korrespondierenden Target C/SiC(70/30) hergestellten homogenen Einlagenschichten, vgl. Abb. 8.33 auf S. 149 und denjenigen der von dem Target C/SiC(95/5) abgeschiedenen Schichten, vgl. Abb. 8.20 auf S. 137.

#### 8.4.2 Gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung der Schichten von der Position unter dem Target abhängig ist. Die Konzentration von Silizium sinkt linear von der siliziumcarbidgeichen Seite zur Kohlenstoffseite. Dieser Sachverhalt wurde genutzt, um gradierte Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung herzustellen. Dazu wurden die Proben während der Beschichtung mit konstanter Geschwindigkeit unter dem Target von der siliziumcarbidgeichen Seite zur Kohlenstoffseite bewegt, wie in Kapitel 3.3.4 auf Seite 20 in Abbildung 3.3 skizziert ist. In dieser Versuchsreihe wurde die Substratvorspannung variiert.



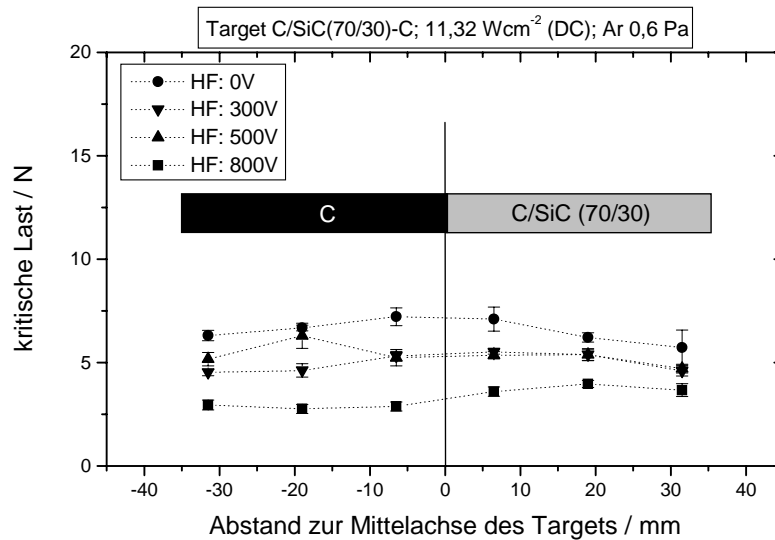


Abbildung 8.50: Kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten in Abhängigkeit von der Position unter dem Target, Target C/SiC(70/30)-C

### Konstitution und Gefüge

Die Tiefenprofile der Konzentrationen von Kohlenstoff, Silizium und Wolfram wurden mittels AES an Schrägschliffen ermittelt. In Abbildung 8.51 sind diese Konzentrationen für die ohne Substratvorspannung abgeschiedene Schicht dargestellt. Die Siliziumkonzentration nimmt vom Übergang Substrat/Schicht, gekennzeichnet durch den starken Abfall der Kohlenstoffkonzentration und den entsprechenden Anstieg der Wolframkonzentration, von 7,5 at% auf ca. 3,5 at% an der Oberfläche der Schicht ab. Für eine mit 500 V Substratvorspannung deponierte Schicht sinkt der Siliziumgehalt von 8 at% auf ca. 5,5 at% ab, vgl. Abb. 8.52. Auch in den Schichten dieses Systems ist unabhängig von der Höhe der Substratvorspannung ein kontinuierlicher Gradient der chemischen Zusammensetzung vorhanden.

Zur Untersuchung des Gefüges wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. In Abbildung 8.58 sind Bruchbild und Oberfläche einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung gezeigt. Diese Schicht wurde mit einer Substratvorspannung von 100 V abgeschieden. Die Bruchfläche ist relativ glatt und zeigt keinen Hinweis auf eine Strukturierung der Schicht. Die Oberfläche weniger glatt als die der ohne Ionenenergie vom Target C/SiC(70/30) abgeschiedene homogene Einlagenschicht, vgl. Abb. 8.30 auf S. 146.

Laut Röntgendiffraktometriemessungen in der Bragg-Brentano-Anordnung sind diese Schichten röntgenamorph.

Die Dicken der Schichten betragen zwischen 3,6  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ , die Aufwachsrate

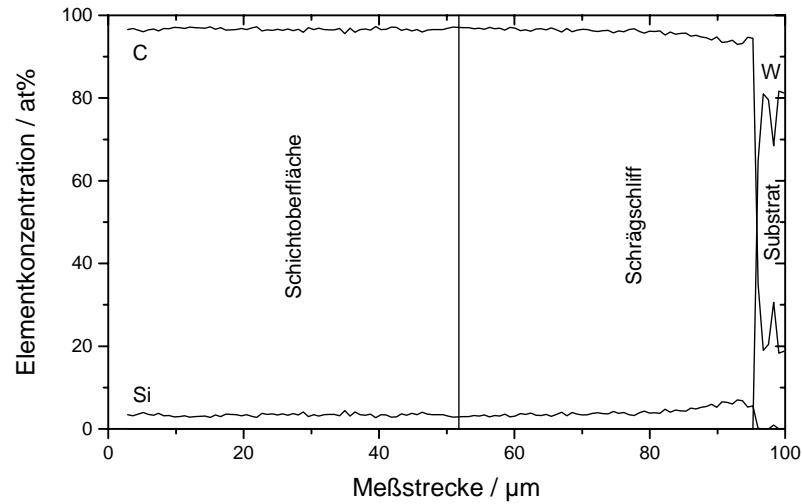


Abbildung 8.51: AES-Tiefenprofil der Konzentrationen von Kohlenstoff, Silizium und Wolfram, gemessen am Schrägschliff an einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zus., Target C/SiC(70/30)-C, Substratvosp. 0 V

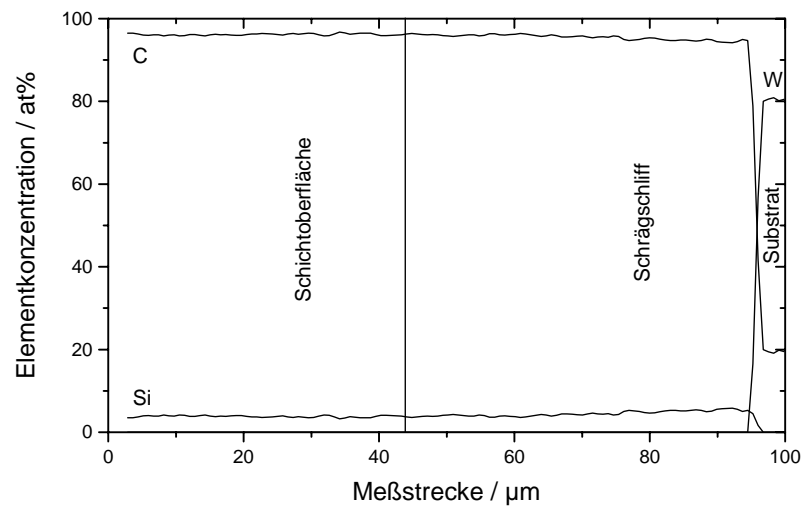


Abbildung 8.52: AES-Tiefenprofil der Konzentrationen von Kohlenstoff, Silizium und Wolfram, gemessen am Schrägschliff an einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zus., Target C/SiC(70/30)-C, Substratvosp. 500 V

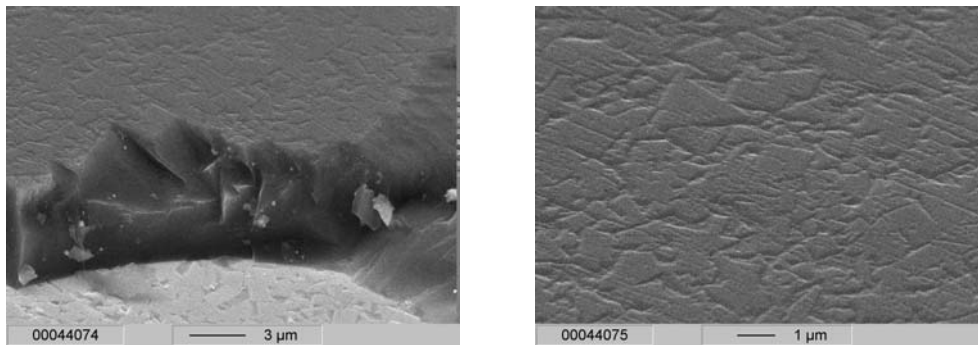


Abbildung 8.53: REM-Aufnahmen vom Bruchbild und der Oberfläche einer gradierten Einlagenschicht mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target: C/SiC(70/30)-C, HF-Substratvorspannung 100 V

der Schichten nimmt mit steigender Ionenenergie leicht ab.

### Eigenschaften und Verhalten

Die Härte der Schichten ist in Abbildung 8.54 in Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufgetragen. Für die mit Substratvorspannungen von 0 V bis 300 V aufgewachsenen Schichten steigt die Härte mit steigender Ionenenergie von 1900 HV<sub>0,05</sub> auf 2200 HV<sub>0,05</sub> an. Bei weiterer Erhöhung der Substratvorspannung bleibt die Härte konstant. Diese Werte liegen im gleichen Bereich wie die der homogenen Einlagenschichten, vgl. Abb 8.47.

Der E\*-Modul dieser Schichten erreicht Werte von 310 GPa bis 340 GPa und zeigt ein Maximum bei 200 V, vgl. Abb. 8.54.

Die Eigenspannungen steigen bei Erhöhung der Substratvorspannung von 0 V auf 200 V von -0,6 GPa auf -1,8 GPa an, vgl. Abb. 8.55. Bei weiterer Erhöhung der Substratvorspannung werden in den Schichten Eigenspannungen zwischen -1,5 GPa bis -2,0 GPa erreicht. Die Eigenspannungen dieser Schichten liegen damit im gleichen Bereich wie die Eigenspannungen der von diesem Target abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten, vgl. Abb. 8.49.

Die kritische Last des Versagens der Schichten dieser Versuchsreihe nimmt stetig mit steigender Substratvorspannung von 24 N auf 9 N ab, vgl. Abb. 8.55. Diese Werte sind um ein Vielfaches höher als die der von diesem Target abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten, vgl. Abb. 8.50, sie erreichen höhere Werte und decken einen größeren Wertebereich ab als die homogenen Einlagenschichten mit hohen Zusätzen von Siliziumcarbid, vgl. Abb. 8.33.

Die Reibwerte gegen 100Cr6 von zwei mit Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten betragen 0,05 (600 V, 25%, 21°C) bzw. 0,06 (300 V, 42%, 22°C). Sowohl der Kugel- als auch der Schichtverschleiß sind sehr gering. Die unterschiedliche relative

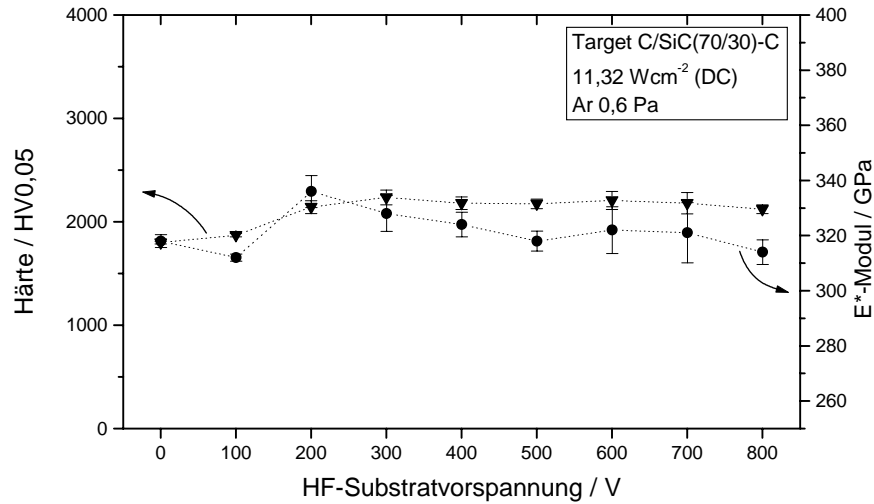


Abbildung 8.54: Härte und E\*-Modul gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(70/30)-C

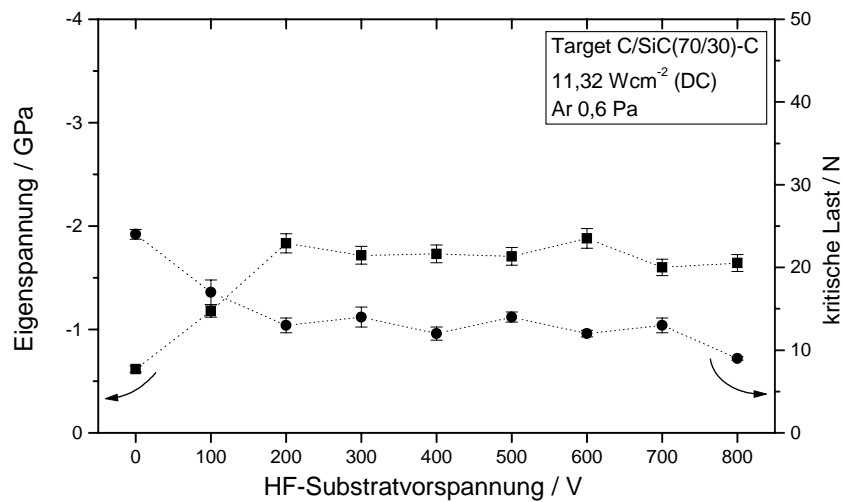


Abbildung 8.55: Eigenspannung und kritische Last des Versagens gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der HF-Substratvorspannung, Target C/SiC(70/30)-C

Feuchte mit Werten zwischen 25% und 42% beeinflusst den Reibwert nicht offensichtlich. Der Reibwert der ohne zusätzlichen Ionenbeschuss deponierten Schicht erreichte 0,2 bei 33% relativer Luftfeuchte und 21°C Raumtemperatur. Dabei ist zu beachten, dass bei dieser Schicht der Reibwert während der ausnahmsweise langen Einlaufphase bis zur Ausbildung eines konstanten Reibwertes mit 235 m zwei bis fünf mal so lange ist wie für die anderen Schichten. Nach dieser Phase beträgt der Reibwert ebenfalls 0,05.

### 8.4.3 Gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung

Zur Abscheidung dieser Schichten wurde die Versuchsdurchführung zur Herstellung gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung modifiziert. Während der Abscheidung wurde zusätzlich die Substratvorspannung in Stufen von 0 V/150 V/300 V im Lagendickenverhältnis 1:1:1 variiert, vgl. Kap. 3.3.5 auf S. 20.

#### Konstitution und Gefüge

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden sowohl Bruchfläche als auch Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht betrachtet. In Abbildung 8.56 sind Bilder der Bruchfläche und der Oberfläche gezeigt. Das Bruchbild zeigt einen glatten Bruch und die Oberfläche der Schicht bildet sehr gut die Oberfläche des Substrates ab. Die Oberflächentopographie des Substrates ist an der Schichtoberfläche schärfer abgebildet als auf der mit 300 V abgeschiedenen homogenen Einlagenschicht, vgl. Abb. 8.30 auf S. 146. Die Oberfläche der gradierten Mehrlagenschicht gleicht derjenigen der gradierten Einlagenschicht sehr, vgl. Abb. 8.53

Die zur Beurteilung der Kristallinität der Schichten durchgeführten röntgendiffraktometrischen Messungen in der Bragg Brentano-Anordnung ergaben, dass die Schichten röntgenamorph sind.

Die Schichten dieser Versuchsreihe sind entsprechend ihrer Beschichtungsdauer zwischen 2,8  $\mu\text{m}$  und 8,9  $\mu\text{m}$  dick.

#### Eigenschaften und Verhalten

Zur Charakterisierung der Eigenschaften und des Verhaltens der Schichten dieser Versuchsreihe wurden Härte,  $E^*$ -Modul, Eigenspannungen, kritische Last des Versagens und Reibwert ermittelt.

Die Härtewerte betragen zwischen 1800 HV<sub>0,05</sub> und 2200 HV<sub>0,05</sub> und steigen mit Erhöhung der Substratvorspannung stetig an, vgl. Abb. 8.57. Damit liegt die Härte im gleichen Bereich wie die der Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung. Das deckt sich mit der Beobachtung, dass bei

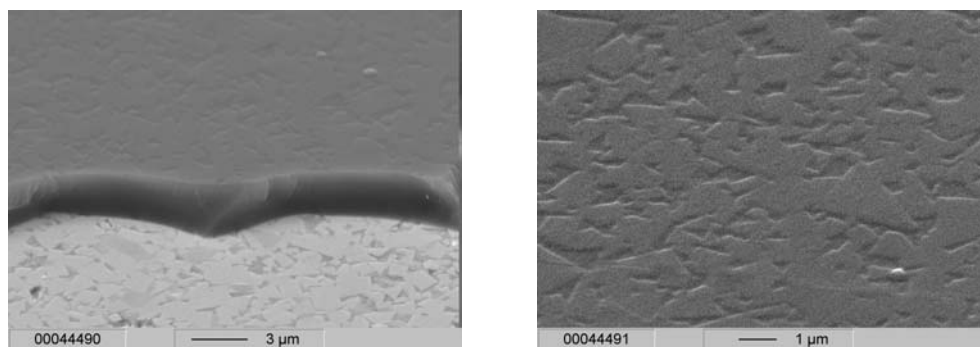


Abbildung 8.56: REM-Aufnahmen vom Bruchbild und der Oberfläche einer gradierten Mehrlagenschicht (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, Target: C/SiC(70/30)

diesen Einlagenschichten keine ausgeprägte Abhängigkeit von Härte und Substratvorspannung besteht, vgl. Abb. 8.54.

Der  $E^*$ -Modul der Schichten dieser Versuchsreihe nimmt mit steigender Schichtdicke von über 340 GPa auf unter 290 GPa ab, wie in Abbildung 8.57 dargestellt ist. Die von dem homogenen Target C/SiC(70/30) abgeschiedenen Mehrlagenschichten, weisen ebenfalls dieses Verhalten auf, vgl. Abb. 8.38 auf S. 153. Der  $E^*$ -Modul zeigt für die Schichten dieser Versuchsreihe eine starke Abhängigkeit von der Härte, deshalb ist in Abbildung 8.58 der gemessene  $E^*$ -Modul in Abhängigkeit von der Härte aufgetragen. Mit steigender Härte nimmt der  $E^*$ -Modul der Schichten ab. Das gleiche Verhalten wurde auch für die anderen gradierten Mehrlagenschichten im System Siliziumcarbid/Kohlenstoff beobachtet.

Die Eigenspannungen dieser Schichten sind unabhängig von der Schichtdicke und betragen ca. -1,3 GPa, vgl. Abb. 8.59. Sie liegen damit niedriger als die Eigenspannung der vergleichbaren, mit einer Substratvorspannung von 300 V deponierten Einlagenschicht mit chemischem Gradienten, vgl. Abb. 8.55.

Die kritische Last des Versagens steigt mit der Schichtdicke von 9 N auf 16 N an, siehe in Abbildung 8.59. Bei entsprechend hoher Schichtdicke kann so die kritische Last des Versagens der Einlagenschicht mit chemischem Gradienten leicht übertroffen werden.

Für diese Versuchsreihe wurden exemplarisch an zwei Schichten die Reibwerte gegen 100Cr6 bei Raumtemperaturen von 21°C und 22°C ermittelt. Die Reibwerte sind mit 0,08 (53%, 3,6 µm) und 0,11 (34%, 8,9 µm) höher als bei den Einlagenschichten mit zusätzlichem Ionenbeschuss. Der Schichtverschleiß der dickeren Schicht war höher als die der gradierten Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, der Kugelverschleiß der dickeren Schicht lag um eine Größenordnung höher als bei den gradierten Einlagenschichten. Für die dünnere Schicht liegen sowohl Schicht- als auch Kugelverschleiß im gleichen Bereich wie für die

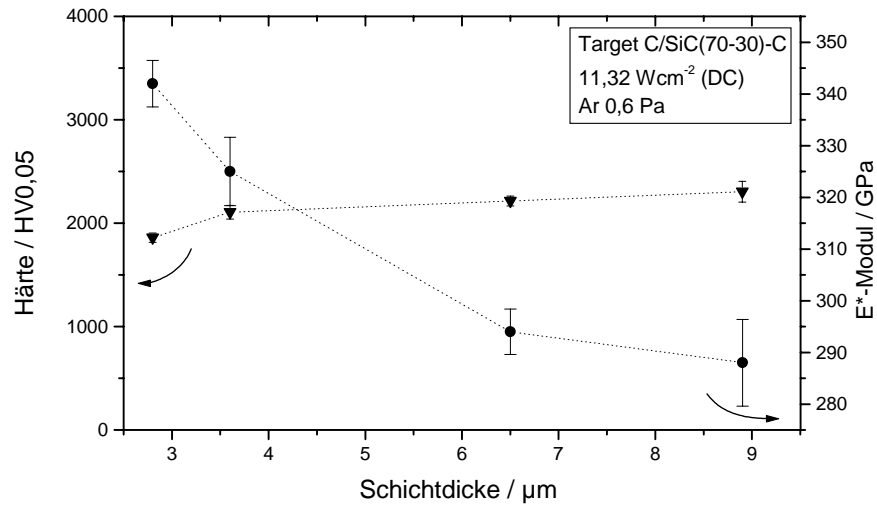


Abbildung 8.57: Härte und E\*-Modul grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverh. 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von der Schichtdicke, Target C/SiC(70/30)-C, Substratvorsp. 0 V/150 V/300 V

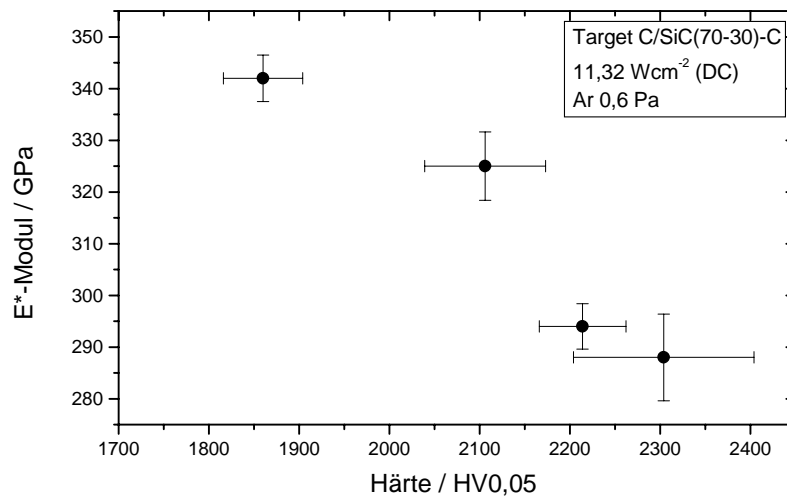


Abbildung 8.58: E\*-Modul in Relation zur Härte grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung, Target C/SiC(70/30)-C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

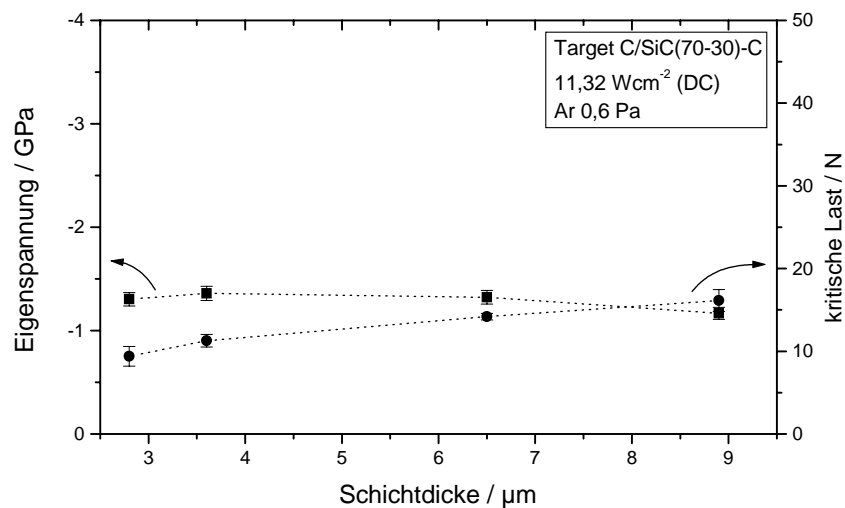


Abbildung 8.59: Eigenspannung und kritische Last des Versagens grad. Mehrlagenschichten (Lagendickenverhältnis 1:1:1) mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abh. von der Schichtdicke, Target C/SiC(70/30)-C, Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

gradienten Einlagenschichten. Die Rauheitswerte betragen für die Schicht mit niedrigerem Reibwert  $Ra=6$  nm und für die Schicht mit höherem Reibwert 16 nm. Da die oberste Einzellege jeweils mit gleicher Substratvorspannung abgeschieden wurde, ist der Reibwert anscheinend sowohl von der Feuchte als auch von der Rauheit beeinflusst.



**Teil IV**  
**Diskussion**



## Kapitel 9

# Zusammenfassende Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden Kohlenstoffschichten mittels Gleichstrom-Magnetron-Zerstäubung mit zusätzlichem Argonionenbeschuss durch das Anlegen einer HF-Substratvorspannung abgeschieden und untersucht. Dabei handelte es sich um homogene Einlagenschichten und gradierte Mehrlagenschichten ohne Zusätze mit unterschiedlichen Gradienten, die durch die stufenförmige Anhebung der Ionenenergie während des Beschichtens initialisiert wurden. Die Mehrlagigkeit dieser Schichten ist in den Kalottenschliffbildern zu erkennen, vgl. Abb.6.12. Analog zu reinen Kohlenstoffschichten wurden ungradierte Einlagenschichten und gradierte Mehrlagenschichten mit jeweils zwei unterschiedlich hohen Zusätzen an Titancarbid bzw. Siliziumcarbid abgeschieden. Des Weiteren eröffnete die Möglichkeit der Herstellung und des Einsatzes segmentierter Targets die Abscheidung von Schichten mit Gradienten der chemischen Zusammensetzung als Einlagenschichten und als zusätzlich gradierte Mehrlagenschichten.

### 9.1 Einfluss des Ionenbeschusses auf die Beschichtungsparameter

Da alle Beschichtungsparameter bis auf die Ionenenergie konstant gehalten wurden, vgl. Kap. 3.3, ist die Ionenenergie der maßgebliche Parameter, dessen Einfluss zu charakterisieren ist. Die Ionenenergie wird durch die Substratvorspannung bestimmt, deren Einfluss auf die Beschichtungsbedingungen anhand der Temperaturmessung, vgl. Kap. 5.4, und mit Hilfe der Plasmadiagnostik per Faraday-Becher, vgl. Kap. 5.5, untersucht wurde. Die Temperatur zeigte eine lineare Abhängigkeit von der Substratvorspannung. Das Plasmapotential ist ebenfalls linear von der Substratvorspannung abhängig und beträgt im maßgeblichen Bereich zwischen 0,05 eV und 0,8 eV. In den im Ergebnisteil der Arbeit vorgestellten Diagrammen zur Abhängigkeit von Eigenschaften kann also die HF-Substratvorspannung, aufgetragen auf der Abszisse, durch Ionenenergie ersetzt werden, da das ermittelte Plasmapotential kleiner als 1 eV und damit vernachlässigbar ist.

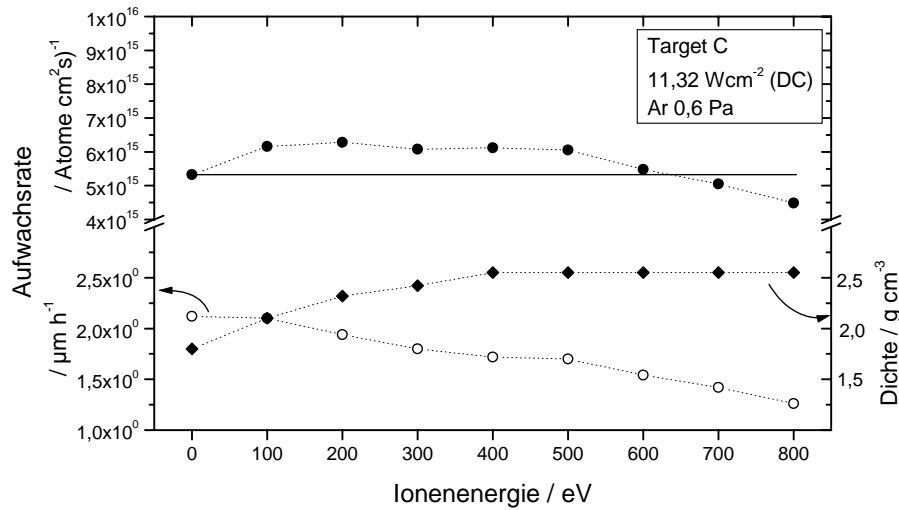


Abbildung 9.1: Aufwachsrate, berechnet aus der Schichtdicke ohne bzw. mit Berücksichtigung der Dichte, und die Dichte dünner (50 nm - 100 nm) Kohlenstoffschichten, abgeschieden auf Silizium in Abhängigkeit von der Ionenenergie

### 9.1.1 Aufwachsrate von Kohlenstoffschichten

Der Einfluss des Ionenbeschusses auf die Aufwachsrate und die Dichte ist in Abbildung 9.1 dargestellt. Die in Atomen pro Fläche und Zeit angegebene Aufwachsrate  $R_{C,atomar}$  wird berechnet aus der Aufwachsrate  $R_C$  nach Formel 9.1 ( $d_C$ : Schichtdicke,  $t$ : Beschichtungsdauer), der Dichte  $\rho_C$  und der Atommasse von Kohlenstoff  $m_C$  nach Formel 9.2.

$$R_C = \frac{d_C}{t} \quad (9.1)$$

$$R_{C,atomar} = \frac{\rho_C \cdot R_C}{m_C} \quad (9.2)$$

Wie erwartet nimmt die in Schichtdicke pro Zeit angegebene Aufwachsrate mit zunehmender Ionenenergie, die eine Erhöhung der Zerstäubung von Schichtatomen verursacht, stetig ab. Die in Atomen pro Flächen- und Zeiteinheit angegebene Aufwachsrate steigt bei Ionenbeschuss zunächst um ca. ein Fünftel der Aufwachsrate ohne Ionenbeschuss an. Ein Grund dafür könnte sein, dass durch den Ionenbeschuss während des Aufwachsens die Oberfläche so konditioniert werden kann, dass die schichtbildenden Teilchen besser haften. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass, wenn Ionen aus dem Plasma auf die Substrate beschleunigt werden, durch Stöße dieser Ionen mehr schichtbildende Teilchen auf die Substrate gelenkt werden. Die mittlere freie Weglänge von Argonatomen  $\bar{l}$  im Plasma wird laut Gleichung 9.3 aus der Boltzmannkonstante

$k$ , der Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$  und dem Teilchendurchmesser  $d_T$  berechnet und beträgt für die vorgestellten Beschichtungen ca. 50 mm, das entspricht dem Abstand Target/Substrat. Da diese Weglänge für Ionen  $\bar{l}_i$  größer ist, vgl. Gl.9.4, sind diese Stöße unwahrscheinlich.

$$\bar{l} = \frac{kT}{\sqrt{2} p \pi d_T^2} \quad (9.3)$$

$$\bar{l}_i = \sqrt{2} \cdot \bar{l} \quad (9.4)$$

Durch das Anlegen einer negativen Substratvorspannung wird der Elektronenfluss auf die Substratoberfläche verhindert, die Plasmageometrie wird fundamental geändert - da nun auch über dem Substratteller Plasma brennt - und in das Plasma wird zusätzliche Leistung eingekoppelt, siehe Kap. 5.3 auf S. 32. Dies kann zu höheren Abtragsraten am Target führen. Da sich gleichzeitig die Dichte der abgeschiedenen Schichten erhöht, scheinen mehr Teilchen auf die Substrate gelenkt und dort dichter gepackt zu werden. Durch den Einbau von Argon in die Schichten kann es ebenfalls zur Dichteerhöhung kommen [MP97]. Für homogene Einlagenschichten, abgeschieden unter der kohlenstoffreichen Hälfte segmentierter Targets (Kohlenstoffkonzentration 97 at%), wurden bei Ionenbeschuss Konzentrationen von bis zu 5 at% Argon ermittelt. Die Erhöhung der Aufwachsrate bei Ionenbeschuss, die - unter der Voraussetzung, dass es sich um reine Kohlenstoffschichten handelt - aus der ermittelten Dichte berechnet wird, beträgt ca. 16%. Für die Zunahme der atomaren Aufwachsrate bei Ionenbeschuss wird eine Kombination dieser diskutierten Möglichkeiten verantwortlich sein. Erst ab einer Ionenenergie von 500 eV setzt sich die Zerstäubung von Schichtteilchen deutlich durch. Die linear mit der Ionenenergie ansteigende Zerstäubung entfernt im untersuchten Bereich bis zu einem Fünftel der Schichtatome, die ohne Ionenbeschuss aufwachsen. Das Flussdichtenverhältnis für 800 eV beträgt 0,21 und entspricht dem zerstäubten Anteil der Schichtatome, berechnet aus den ohne Ionenbeschuss haftenden Schichtteilchen.

Die Zerstäubungsrate von Kohlenstoffschichten beim Beschuss mit Argonionen ist von den Oberflächenbindungsenergien abhängig, die für Graphit 3,5 eV und für amorphe Kohlenstoffschichten 2 eV betragen [LKRE90]. Im Energiebereich von 100 eV bis 800 eV steigt sie bei Beschuss mit Argonionen nahezu linear an, sie beträgt für Graphitschichten zwischen 0,01 und 0,2 und für amorphe Kohlenstoffschichten zwischen 0,5 und ca. 0,6 [LKRE90].

Für die in dieser Arbeit mit 800 eV deponierte Kohlenstoffschicht ergibt sich aus der Ionenflussdichte von  $1,10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und der Zerstäubungsrate für amorphe Kohlenstoffe von 0,6 die Rate der aus der Schicht ausgeschlagenen Kohlenstoffatome zu  $0,66 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Zieht man diese Rate von der Atomflussdichte bei 0 eV ab, erhält man eine resultierende Atomflussdichte bei Ionenbeschuss von  $4,64 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , die ca. 3% über der ermittelten Atomflussdichte bei 800 eV liegt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Das bedeutet, dass unabhängig vom Ionenbeschuss die Atomflussdichte auf die Substrate konstant ist. Durch eintreffende Argonionen können anschließend die

System	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Aufwachsrate nm/min	gew. Atommasse u	Flussdichte Atome/(cm <sup>2</sup> s)
C	1,80	35,33	12,01	5,32 · 10 <sup>15</sup>
C/TiC(95/5)	2,32	45,67	14,41	7,38 · 10 <sup>15</sup>
C/TiC(70/30)	3,80	68,33	26,38	9,88 · 10 <sup>15</sup>
C/SiC(95/5)	2,20	38,67	13,41	6,37 · 10 <sup>15</sup>
C/SiC(70/30)	2,70	54	20,44	7,16 · 10 <sup>15</sup>

Tabelle 9.1: Dichten, Aufwachsraten, gewichtete Atommassen und Flussdichten der schichtbildenden Teilchen verschiedener Systeme während der Beschichtung

Schichtatome zerstäubt werden. Damit ist die Definition des Flussdichtenverhältnisses als das Verhältnis von ankommenden Ionen zu ankommenden Atomen gerechtfertigt.

### 9.1.2 Flussdichtenverhältnisse

Aus Dichte und Aufwachsrate der ohne Substratvorspannung deponierten Schichten kann die Atomflussdichte für alle Versuche, die mit dem jeweiligen Target durchgeführt wurden, berechnet werden. In dieser Betrachtung wird dabei das Eigenpotential des Plasmas vernachlässigt und vorausgesetzt, dass auch durch zusätzlichen Ionenbeschuss der aufwachsenden Schicht die Atomflussdichte nicht wesentlich beeinflusst wird - im Gegensatz zur Aufwachsrate. Die Flussdichten der schichtbildenden Teilchen  $F_{Atom}$  wurden nach Formel 9.5 aus der Dichte  $\rho_x$ , der Aufwachsrate  $R_x$  und der gewichteten Atommasse  $m_{gew}$  berechnet, wobei diese sich nach Formel 9.6 aus den Elementkonzentrationen  $\xi_x, \xi_c$  und den Elementmassen  $m_x, m_c$  errechnet. Die Werte sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt.

$$F_{Atom} = \frac{\rho_x \cdot R_x}{m_{gew}} \quad (9.5)$$

$$m_{gew} = \xi_c m_c + \xi_x m_x \quad (9.6)$$

Das Flussdichtenverhältnis ist definiert als das Verhältnis von Ionenflussdichte zu Atomflussdichte. In Tabelle 9.2 sind die Ionenflussdichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie angegeben, Abbildung 9.2 zeigt die Flussdichtenverhältnisse aller Systeme mit und ohne Zusätze in Abhängigkeit von der Ionenenergie. Ohne Ionenbeschuss ist das Flussdichtenverhältnis für alle Systeme mit 0,02 bis 0,04 ähnlich, mit steigendem Ionenbeschuss steigt das Verhältnis von zwischen 0,09 und 0,11 bis zwischen 0,11 und 0,21 an.

Die Flussdichtenverhältnisse der vorliegenden Arbeit liegen im Vergleich sehr niedrig, höchstens ein Ion pro fünf Schichtteilchen kommt auf der Oberfläche an und kann

Ionenenergie	eV	0	200	400	800
Ionenflussdichte	$\frac{1}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	$2,12 \cdot 10^{14}$	$6,80 \cdot 10^{14}$	$8,30 \cdot 10^{14}$	$1,10 \cdot 10^{15}$

Tabelle 9.2: Ionenflussdichten während der Beschichtungen, Arbeitsgas: Argon bei 0,6 Pa

dort zusätzliche Energie zur Verfügung stellen. Diese relativ geringen Flussdichtenverhältnisse bilden sich auf Grund der sehr hohen Teilchenflussdichte und der relativ geringen Ionenflussdichte, die aus dem Beschichtungsprozess mit den gewählten Parametern resultieren. Wichtig für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Beschichtungsprozesse ist die Angabe dieses Verhältnisses, wobei zusätzlich die Angabe der jeweiligen Energie der Ionen und Teilchen notwendig sind. In der Literatur vorgestellte, mittels Magnetronzerstäubung abgeschiedene Kohlenstoffschichten wurden mit Flussdichtenverhältnissen von 10 und 5,4 [SUR<sup>+</sup>96], von 5 [UBH<sup>+</sup>02], von 2,4 bis 1,2 [KWK<sup>+</sup>93], 0,3 [LGPC99], zwischen 0,25 und 0,08 [AR92] und 0,18 bis 0,05 [MP97] abgeschieden.

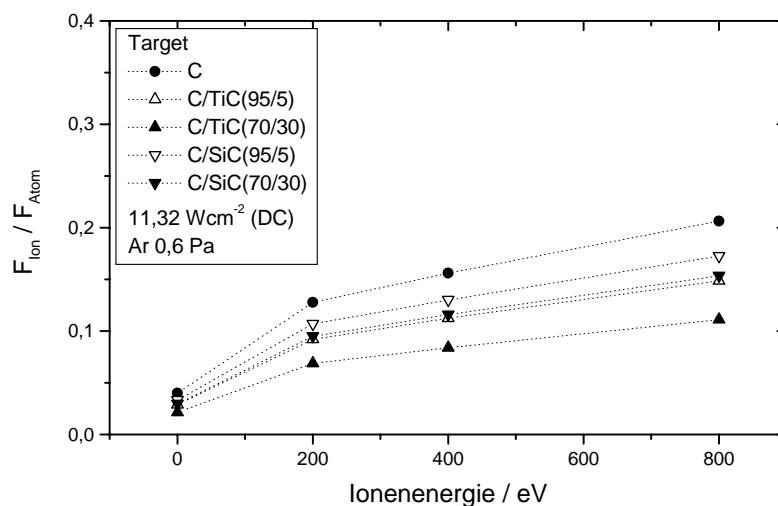


Abbildung 9.2: Flussdichtenverhältnisse in Abhängigkeit von der Ionenenergie, verschiedene Targets

## 9.2 Konstitution und Gefüge abgeschiedener Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die abgeschiedenen Schichten anhand der Röntgendiffraktometrie, der Rasterelektronenmikroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht um Aussagen über das Gefüge und die Struktur der Schichten treffen zu können. Die Bindungsverhältnisse wurden mittels EELS untersucht, die Dichte wurde durch Röntgenreflektometrie ermittelt. Die jeweiligen Substrate sind von der Analysemethode abhängig und in Tabelle 4.1 auf Seite 21 zusammengestellt.

### 9.2.1 Gefüge und Struktur

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Schichten handelt es sich durchweg um amorphe Schichten - mit Ausnahme der Kohlenstoff/Titancarbid-Schichten mit hohem Titananteil (21at%), die mit Ionenbeschuss von bis zu 300 eV deponiert wurden, vgl. Tab. 9.3. In diesen ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Schichten wurden Titancarbidkristalle mit Durchmessern von weniger als 5 nm nachgewiesen. Auf Grund der chemischen Zusammensetzung wird angenommen, dass die Titancarbidkristalle in eine amorphe Kohlenstoffmatrix eingebunden sind. Mit Erhöhung der Ionenenergie besteht weiterhin eine Nahordnung von Titancarbid jedoch nimmt die Fernordnung ab. Dieses Verhalten bei Ionenbeschuss wurde ebenfalls für Kohlenstoffschichten mit einem höheren Anteil von Titan beobachtet [SLU<sup>+</sup>02]. In diesen Schichten (C/TiC(50/50)) wurden Kristallitgrößen von 6 nm bis 17 nm ohne Ionenbeschuss und weniger als 6 nm für Ionenbeschuss mit 300 V beobachtet [SLU<sup>+</sup>02]. Für stöchiometrische TiC-Schichten wurde beobachtet, dass Ionenbeschuss zu Kornverfeinerung führt [Fel92]. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass durch Ionenbeschuss Punktdefekte erzeugt werden, die die Keimdichte und die Beweglichkeit der Adatome erhöhen, so dass ein feinkörnigeres Gefüge entsteht [Hae87].

Mit Ionenenergien von 400 eV und mehr abgeschiedene Kohlenstoffschichten ohne Zusätze weisen eine blumenkohlartige Struktur auf, jedoch konnte kein Graphit nachgewiesen werden. Ein Ionenbeschuss mit 700 eV verursacht bei Kohlenstoffschichten mit geringen Zusätzen an Titancarbid (5at%) ein stengelförmiges Wachstum. Diese Stengel besitzen eine blumenkohlartige Struktur an ihren oberen Enden. Diese Schichten sind ebenfalls röntgenamorph.

### 9.2.2 Bindungsverhältnisse

Für dünne Kohlenstoffschichten wurden mit Hilfe der EELS die Anteile der  $sp^2$ -gebundenen Atome nach Berger et al. [BMM88] ermittelt. Dabei wird vorausgesetzt, dass nur die beiden Bindungszustände  $sp^2$  und  $sp^3$  existieren, der so ermittelte Gehalt an  $sp^3$ -Bindungen ist damit eine Abschätzung nach oben. Der Anteil der  $sp^2$ -Bindungen nimmt mit Erhöhung der Ionenenergie ab. Entsprechend steigt der ermit-



Target/System	REM	XRD	TEM
C	$\geq 400$ eV: Blumenkohlstruktur	amorph	amorph
C/TiC(95/5)	700 eV: stengeliges Gefüge	amorph	amorph
C/TiC(95/5)-C	unstrukturierter Bruch	amorph	amorph
C/TiC(70/30)	unstrukturierter Bruch	0 - 300 eV: TiC	nanokrist. TiC
C/TiC(70/30)-C	unstrukturierter Bruch	amorph	Nahordnung TiC
C/SiC(95/5)	unstrukturierter Bruch	amorph	amorph
C/SiC(95/5)-C	unstrukturierter Bruch	amorph	amorph
C/SiC(70/30)	unstrukturierter Bruch	amorph	amorph
C/SiC(70/30)-C	unstrukturierter Bruch	amorph	amorph

Tabelle 9.3: Gefüge und Struktur der abgeschiedenen Schichten, Zusammensetzungen der Targets: Tab. 3.1 und 3.2 auf S. 16f

telte Gehalt an  $sp^3$ -Bindungen an, vgl. Tab. 6.3 auf S. 42.

Für die abgeschiedenen Kohlenstoffschichten werden entsprechend der Extrapolation der Auftragung von Dichte über  $sp^3$ -Gehalt [SUR<sup>+</sup>96]  $sp^3$ -Gehalte zwischen 8% und 58% erwartet. Die ermittelten Gehalte an  $sp^3$  liegen mit 16% bis 30% in diesem Bereich, erreichen jedoch nicht das Maximum.

Die Korrelation der Dichte mit der maximalen Plasmonenenergie stimmt prinzipiell in ihrem Verlauf mit dem der ermittelten Dichtewerte überein, jedoch ist bislang ungeklärt warum die Plasmonenenergie für die graphitische Schicht, die als Standard vorlag, von dem in der Literatur gegebenen Wert [BMM88] abweicht. Daher sind ebenfalls die ermittelten Werte für den  $sp^3$ -Gehalt kritisch zu beurteilen.

### 9.2.3 Dichte

Die Dichten der abgeschiedenen reinen Kohlenstoffschichten liegen zwischen  $1,8 \text{ g/cm}^3$  und  $2,55 \text{ g/cm}^3$ . Sie nehmen mit steigender Ionenenergie und steigendem Flussdichtenverhältnis zunächst zu und sinken für hohe Ionenenergien von mehr als 800 eV ab. Die Dichte von polykristallinem Graphit beträgt  $2,1 \text{ g/cm}^3$  und wird bereits von der mit 100 eV abgeschiedenen Schicht erreicht. Die Dichte von einkristallinem Graphit ( $2,27 \text{ g/cm}^3$ ) wird von der mit 200 eV abgeschiedenen Schicht bereits überschritten. Die Dichte des Diamants von  $3,5 \text{ g/cm}^3$  wird nicht erreicht, vgl. Abb. 6.1 auf S. 38.

Der beobachtete Verlauf der Dichte entspricht den Theorien zur Subplantation [Mül86, LKRE90, MMP91, Dav93, Rob93, LLG94, SUR<sup>+</sup>96]. Dort wird die Erhöhung der Dichte und des  $sp^3$ -Gehaltes von Kohlenstoffschichten bei Beschuss mit Ionen durch die Verdichtung des Kohlenstoffnetzwerkes erklärt. Durch den Beschuss mit Ionen hoher Energie können wegen des Energieeintrags die  $sp^3$ -Bindungen der Schichtatome wiederum relaxieren [Dav93, Rob93]. Das führt zu  $sp^2$ -Bindungen der Kohlen-

Dichte g/cm <sup>3</sup>	Verfahren	Ionenergie eV	Flussdichtenverh.	Quelle
1,35...2,0	DC, Ar <sup>+</sup> k.A.	10...20	1,1...2,3	[KWK <sup>+</sup> 93]
1,65...1,85	DC, Ar <sup>+</sup> 2 Pa	0...300	0,05...0,18	[MP97]
1,9...2,7	HF, Ar <sup>+</sup> 2 Pa	0...220	0,3	[LGPC99]
2,0...2,26	HF, Ar <sup>+</sup> 2 Pa	20...150	5	[UBH <sup>+</sup> 02]
2,15...2,45	DC, Ar <sup>+</sup> 0,25 Pa	0...300	0,05...0,18	[MP97]
2,1...2,66	HF, Ar <sup>+</sup> 0,2 Pa	20...150	5	[UBH <sup>+</sup> 02]
2,0...3,1	HF, Ar <sup>+</sup> 0,15 Pa	24...160	5,4 + 10	[SUR <sup>+</sup> 96]
1,8...2,55	DC, Ar <sup>+</sup> 0,6 Pa	0...1000	0,04...0,21	vorl. Arbeit

Tabelle 9.4: In der Literatur angegebene Dichten für mittels Magnetronzerstäubung abgeschiedene Kohlenstoffschichten im Vergleich zu den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Dichten (Diamant: 3,5 g/cm<sup>3</sup>, polykristalliner Graphit: 2,1 g/cm<sup>3</sup>)

stoffatome, Härte und Dichte der Schichten nehmen ab.

In der Literatur angegebene Dichten mittels Magnetronzerstäubung abgeschiedener Kohlenstoffschichten liegen zwischen 1,35 g/cm<sup>3</sup> und 3,1 g/cm<sup>3</sup>, in Tabelle 9.4 sind Literaturwerte und die in dieser Arbeit gemessenen Werte zusammengefasst. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte fügen sich - unter Beachtung der angegebenen Parameter - gut in die Werte aus der Literatur ein. Die Dichte mittels Magnetronzerstäubung abgeschiedener Kohlenstoffschichten ist demnach abhängig von dem Flussdichtenverhältnis [KWK<sup>+</sup>93, SUR<sup>+</sup>96], der Ionenergie [MP97, LGPC99, UBH<sup>+</sup>02, SUR<sup>+</sup>96] und dem Argondruck [MP97, UBH<sup>+</sup>02]. Die Abhängigkeit der Dichte von der Abscheidetemperatur wird ebenfalls berichtet [OS94, KEKJ91], jedoch wird die Temperatur von der Ionenergie und dem Flussdichtenverhältnis beeinflusst und ist kein unabhängiges Kriterium - es sei denn die Substrate werden beheizt/gekühlt. Bei der Angabe der Ionenergie muss unterschieden werden, ob die Ionenergie direkt am Substrat gemessen wurde (z.B. [KWK<sup>+</sup>93]) oder ob eine Potenzialdifferenz ohne Berücksichtigung des Gasdrucks (z.B. [MP97]) angegeben wird. Dabei ist zu beachten, dass der Gasdruck die mittlere freie Weglänge der Argonionen, wie in Formel 9.3 bzw. 9.4 angegeben ist, und damit deren Energie beeinflusst. In dieser Arbeit wurde die Potenzialdifferenz angegeben, da der Gasdruck konstant gehalten wurde.

In Abbildung 9.3 sind zusammenfassend alle ermittelten Dichten von reinen Kohlenstoffschichten und Kohlenstoffschichten mit Zusätzen von Titan- bzw. Siliziumcarbid in Abhängigkeit von der Ionenergie zusammengestellt.

Die Dichte der ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Schichten nimmt mit steigendem Gehalt an Silizium bzw. Titan zu. Mit steigender Ionenergie gleicht sie sich anschließend derjenigen der reinen Kohlenstoffschichten an. Die Dichten der mit Ionen-

System	gem. Dichte g/cm <sup>3</sup>	ber. Dichte (elementar) g/cm <sup>3</sup>	ber. Dichte (Carbide) g/cm <sup>3</sup>
C/TiC(95/5)	2,32	2,35	2,40
C/TiC(70/30)	3,80	2,71	3,04
C/SiC(95/5)	2,20	2,23	2,31
C/SiC(70/30)	2,70	2,25	2,58

Tabelle 9.5: Gemessene und berechnete Dichten von ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Kohlenstoffschichten mit Zusätzen von Titancarbid bzw. Siliziumcarbid (Annahmen: Ti bzw. Si liegen elementar oder als Carbide in den Schichten vor)

beschuss deponierten Schichten nehmen fast alle ähnliche Werte an. Für die Schichten mit hohen Zusätzen von Titancarbid sind die Dichten allerdings bedeutend höher.

Aus den gemessenen Elementkonzentrationen des zugesetzten Stoffes (Titan bzw. Silizium)  $\xi_x$  und des Kohlenstoffes  $\xi_c$  und den in der Literatur gegebenen Dichten für Festkörper  $\rho_{x,lit}$  und Graphit  $\rho_{c,graphit}$  können die resultierenden Dichten für Schichten mit Zusätzen  $\rho_{x,zus}$  nach Formel 9.7 berechnet werden.

$$\rho_{x,zus} = \xi_x \rho_{x,lit} + \xi_c \rho_{c,graphit} \quad (9.7)$$

Diese Berechnung stimmt für Kohlenstoffschichten mit geringen Zusätzen überraschend gut überein, obwohl die Dichte ohne Ionenbeschuss deponierter, reiner Kohlenstoffschichten von derjenigen des Graphits abweicht. Für Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Zusätzen weichen die Dichtewerte jedoch vom gemessenen Wert teilweise erheblich ab. Wird die Dichte in der Annahme berechnet, dass die Titan- bzw. Siliziumatome komplett in Carbiden vorliegen, so werden höhere Dichtewerte erhalten, die für die Schichten mit hohem Siliziumanteil eine gute Übereinstimmung zeigen, für die Schichten mit hohem Titananteil jedoch immer noch stark vom gemessenen Wert abweichen, vgl. Tabelle 9.5. Nur in diesen Schichten mit hohem Titananteil wurde kristallines Carbide nachgewiesen. Davon ausgehend, dass das Titancarbid überstöchiometrisch vorliegen könnte und die Dichte des Titancarbids davon in erster Näherung nicht beeinflusst würde, wurde berechnet welche Stöchiometrie bei einer Dichte von 3,80 g/cm<sup>3</sup> vorhanden sein müsste. Dabei stellte sich heraus, dass pro Titanatom drei Kohlenstoffatome im Titancarbid gebunden sein müssten. Laut Phasendiagramm liegt Titancarbid jedoch leicht unterstöchiometrisch vor. Die Ergebnisse der TEM-Beugung zeigen, dass die Gitterparameter des Titancarbids in den Schichten für die (111)-Ebenen etwas höher als die regulären Werte und die Abstände der (200) und (220)-Ebenen etwas niedriger sind. Eine derart hohe Abweichung, die eine Dichteerhöhung auf den gemessenen, hohen Wert erklären könnte, wird nicht beobachtet. Die hohe Dichte der Schichten mit hohem Anteil an Titan ist bislang nicht zu erklären.

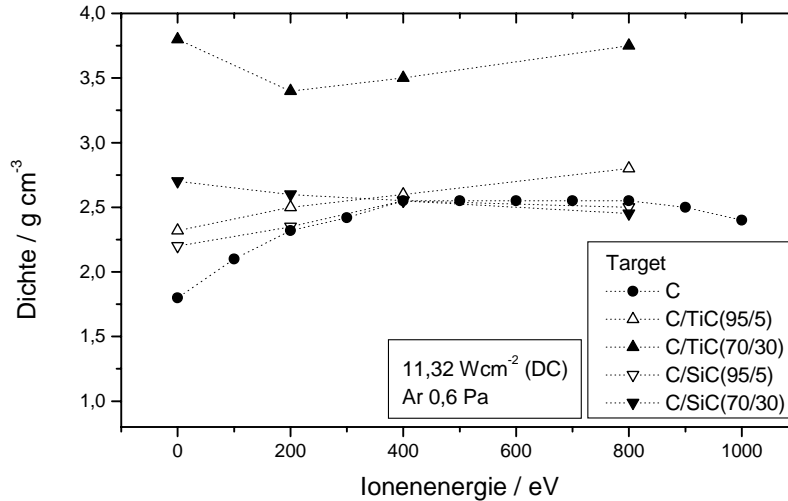


Abbildung 9.3: Dichten von Kohlenstoffschichten ohne und mit Zusätzen in Abhängigkeit von der Ionenenergie

## 9.3 Eigenschaften und Verhalten der Schichten

Zur Charakterisierung der Eigenschaften und des Verhaltens der abgeschiedenen Kohlenstoffschichten ohne und mit Zusätzen wurden Eigenspannungen, Härte,  $E^*$ -Modul, kritische Last des Versagens und das tribologische Verhalten Schichten untersucht.

### 9.3.1 Eigenspannungen

Alle homogenen Einlagenschichten ohne Ionenbeschuss weisen Eigenspannungen zwischen  $-0,5$  GPa und  $-0,7$  GPa auf. Die ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Einlagenschichten mit Gradienten der chemischen Zusammensetzung erreichen etwas höhere Werte von bis zu  $-1$  GPa.

Von Mounier et al. wurden Kohlenstoffschichten mit ähnlichen Flussdichtenverhältnissen wie in der vorliegenden Arbeit ebenfalls durch Gleichstrom-Magnetronzerstäubung bei Substratvorspannungen zwischen  $0$  V und  $300$  V abgeschieden [MP97], vgl. Tab. 9.4. Die Eigenspannungen dieser Schichten waren proportional zu dem Produkt aus Ionenflussdichte und der Wurzel der Ionenenergie, wenn dieses Produkt kleiner als  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ eV}^{0,5}$  ist [MP97]. In Abbildung 9.4 sind die Werte der Eigenspannungen von Schichten dieser Arbeit über diesem Produkt dargestellt. Diese in der Literatur beschriebene lineare Abhängigkeit [Win87, MP97] ist für die reinen und die mit geringen Zusätzen deponierten homogenen Einlagenschichten bis in den Bereich von  $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ eV}^{0,5}$  gegeben. Für die Schichten mit einem hohen Anteil an

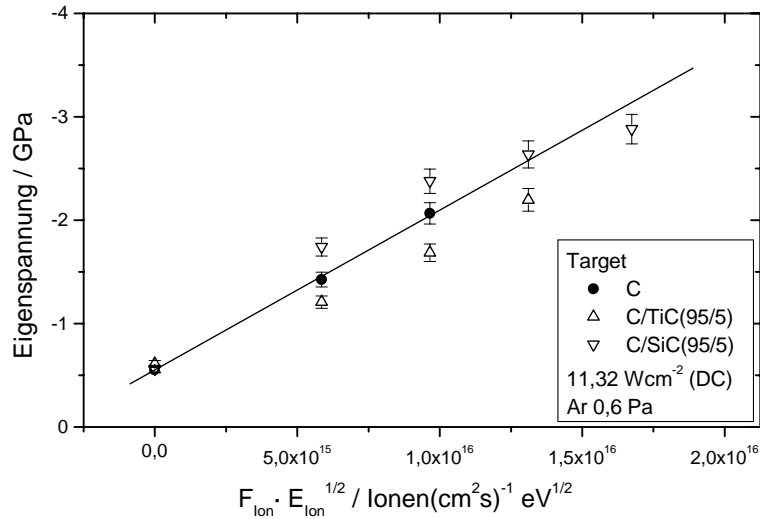


Abbildung 9.4: Abhängigkeit der Eigenspannungen von Schichten mit geringem Anteil an Zusätzen vom Produkt aus Ionenflussdichte und Ionenenergie, Berechnung nach Mounier et al. [MP97]

Zusätzen besteht diese lineare Abhängigkeit jedoch nicht, vgl. Abb. 9.5.

In diesem Modell trägt die gesamte Energie, die in die Schicht eingetragen wird, zur Bildung von Eigenspannungen durch Subplantation bei [Win87]. Der Anteil der Energie, der zur Relaxation eines Teiles dieser Schichtatome führen kann, wird nicht berücksichtigt. In dem Modell von Davis dagegen wird diese Energie berücksichtigt [Dav93]. Die Eigenspannung ist dabei bestimmt durch die Subplantation und den daraus resultierenden Eigenspannungen und die Relaxation durch den Energieeintrag. Mit ansteigender Ionenenergie ist zunächst der Subplantationseffekt stärker, bei höheren Energien wird dann der Effekt der Relaxation durch den Energieeintrag bestimmend, so dass es für die Eigenspannung ein Maximum gibt. Da die ermittelten Eigenspannungen für die homogenen Einlagenschichten ohne und mit geringen Zusätzen stets auf der ansteigenden Seite dieser Kurve lagen, ist die Übereinstimmung mit der Theorie von Windischmann [Win87] sehr gut, denn die Relaxation ist vernachlässigbar gering. Die Eigenspannungswerte der Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Siliziumcarbid gehen über das Maximum hinaus und zeigen den erwarteten Verlauf mit Relaxation.

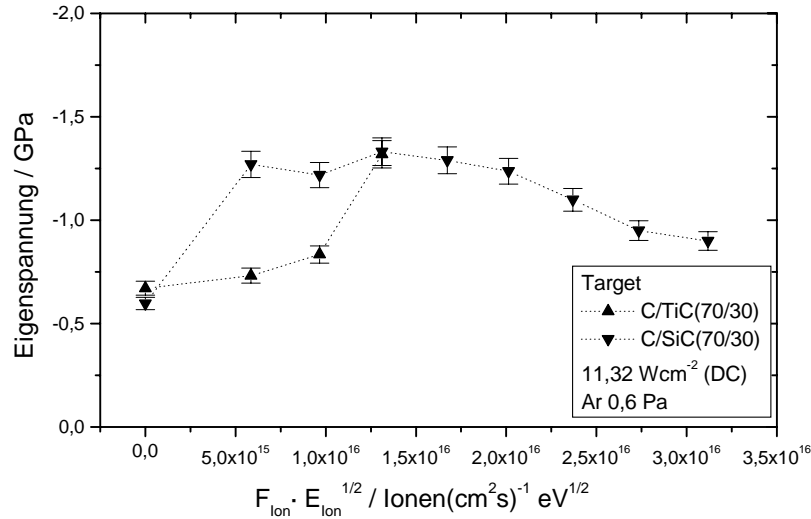


Abbildung 9.5: Abhängigkeit der Eigenspannungen von Schichten mit hohem Anteil an Zusätzen vom Produkt aus Ionenflussdichte und Ionenenergie, Berechnung nach Mounier et al. [MP97]

### 9.3.2 Härte und $E^*$ -Modul

Da die Härten der verschiedenen untersuchten Systeme sehr unterschiedlich sind, ist die Zusammenfassung dementsprechend untergliedert.

#### Reine Kohlenstoffschichten

Die ermittelten Härtewerte homogener Einlagenschichten aus Kohlenstoff betragen zwischen 1400 HV<sub>0,05</sub> und 4100 HV<sub>0,05</sub> und sind abhängig von der Ionenenergie. Der Kurvenverlauf der Messwerte lässt auf ein Maximum im Bereich von 400 eV schließen, jedoch delaminieren die Schichten dieses Energiebereichs. An die in Abbildung 9.6 eingetragenen Werte für die Härte der Schichten wurde daher ein Polynom angepasst, dessen Werte als Linie ebenfalls eingetragen sind. Der so extrapolierte maximale Wert ergibt sich nach dieser Näherung zu 4600 HV<sub>0,05</sub>. Der beobachtete Verlauf stimmt mit den Vorhersagen der Subplantationstheorien [Mül86, LKRE90, MMP91, Dav93, Rob93, LLG94, SUR<sup>+</sup>96] überein, insbesondere die Reduzierung der Härte bei hohen Ionenenergien [Dav93, Rob93] durch die Relaxation der Bindungen kann sehr eindrucksvoll beobachtet werden. Der maximale Härtewert für homogene Einlagenschichten wird von den Härtewerten gradierter Mehrlagenschichten sogar noch übertroffen (homogene Einlagenschichten: 4100 HV<sub>0,05</sub>, gradierte Mehrlagenschichten 5600 HV<sub>0,05</sub>), in Kapitel 9.6 wird darauf genauer eingegangen.

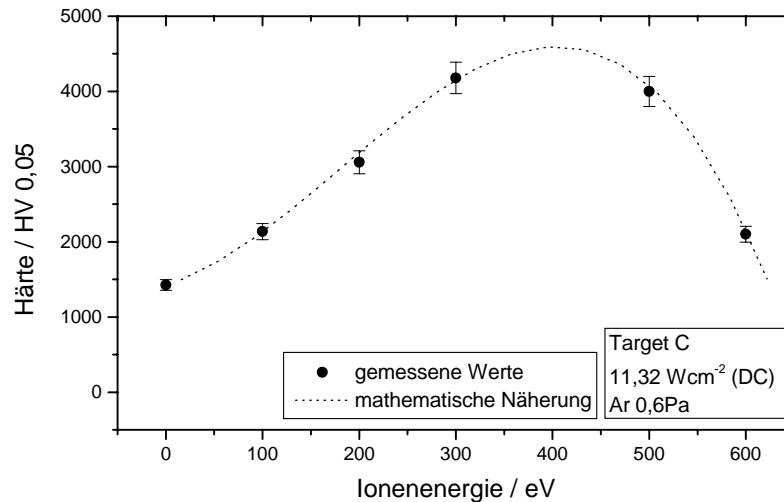


Abbildung 9.6: Härte von reinen Kohlenstoff-Einlagenschichten in Abhängigkeit der Ionenenergie und die mathematische Näherung durch ein Polynom

### Kohlenstoff/Titancarbid-Schichten

Die Kohlenstoffschichten mit Titancarbidzusätzen weisen Härten von 1100 HV<sub>0,05</sub> bis 3700 HV<sub>0,05</sub> auf. Die Härtewerte der Schichten mit hohen Zusätzen sind dabei bedeutend höher als die der Schichten mit geringen Zusätzen. Die Erwartung, dass ein erhöhter Anteil des Hartstoffes Titancarbid eine Steigerung Härte zur Folge hat, wird damit erfüllt. Die gradierten Mehrlagenschichten erreichen mindestens gleich hohe oder auch höhere Härtewerte als die entsprechenden Einlagenschichten. Eine deutliche Härtesteigerung erfolgt zwischen den vom Target mit hohem Anteil an Titancarbid abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten (2700 HV<sub>0,05</sub>) und den vom selben Target abgeschiedenen gradierten Mehrlagenschichten (3700 HV<sub>0,05</sub>). Auf den Einfluss des Ionenbeschusses bzw. der Gradierungen auf die Eigenschaften der Schichten wird in den Kapiteln 9.4, 9.6 und 9.7 eingegangen. Die Werte für den E\*-Modul von Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Titan liegen mit 220 GPa bis 280 GPa höher als bei den Schichten mit geringem Anteil mit 170 GPa bis 260 GPa. Der E\*-Modul verhält sich dabei entsprechend den Härten. Für gradierte Mehrlagenschichten mit geringem Zusatz an Titancarbid nimmt der E\*-Modul mit ansteigendem Anteil der 300 V-Einzellage zu, siehe Abb. 7.14 auf S. 77, ebenso wie für in den Stufen 0 eV/200 eV/400 eV gradierten Schichten mit hohem Anteil an Titan.

Für Ti-C:H-Schichten wurden bei Titangehalten von 10at% Elastizitätsmoduli von 50 GPa bis 85 GPa für Magnetron-Zertäubung unter Argon und Acetylen beobachtet [LAF97], der E-Modul steigt dabei ebenfalls mit der Härte an. Für höhere Titange-

halte von 15at% wurden E-Moduli bis zu 110 GPa erreicht [LAF97]. In dieser Quelle ist keine Querkontraktionszahl der Schichten angegeben, die zur Berechnung des E-Moduls aus den Messwerten erforderlich ist, vgl. Formel 4.9 in Kap. 4.7, daher ist kein direkter Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten möglich. Für Titangehalte mittels reaktiver Magnetronzerstäubung abgeschiedener Ti-C:H-Schichten von 15at% bis 35at% Titangehalt wurden E\*-Moduli zwischen 60 GPa und 154 GPa bei Härten von  $1200 \text{ kg mm}^{-2}$  bis  $2700 \text{ kg mm}^{-2}$  mit einer Prüfkraft von 20 mN gemessen [VSP99]. Eine direkte Abhängigkeit von Schichthärte und E\*-Modul wurde nicht beobachtet. Der direkte Vergleich mit den in dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten ist auf Grund der unterschiedlichen Prüfkraften nicht möglich.

### Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schichten

Die Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schichten erreichen Härtewerte von 1400 HV<sub>0,05</sub> bis 2500 HV<sub>0,05</sub>. Durch die Abscheidung gradiertener Mehrlagenschichten wurden gleich hohe oder ähnlich hohe Härtewerte wie die maximalen Härten der Einlagerschichten erreicht. Ausnahmen bildeten die gradierten Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung, abgeschieden vom segmentierten Target C/SiC(95/5)-C; sie erreichten geringere Härtewerte. Für Schichten mit geringem Siliziumanteil wurden E\*-Moduli von 305 GPa bis 350 GPa gemessen, die Werte steigen mit der Härte an. Gradierte Mehrlagenschichten dieses Systems erreichen ähnliche Werte, die mit zunehmender Härte abnehmen. Kohlenstoffschichten mit hohem Zusatz an Siliziumcarbid erreichen Werte zwischen 300 GPa und 370 GPa, unabhängig von der Härte. Der E\*-Modul gradiertener Mehrlagenschichten liegt, abhängig von den Stufen der Substratvorspannung bei der Gradierung (0 eV/150 eV/300 eV bzw. 0 eV/200 eV/400 eV), zwischen 200 GPa und 325 GPa. Der E\*-Modul zeigt hier keine offensichtliche Abhängigkeit von der Härte.

Die Untersuchung des E\*-Moduls in Abhängigkeit von der Härte der Schichten zeigte, dass für alle Einlagerschichten mit Zusätzen mit und ohne kontinuierliche Gradierung der chemischen Zusammensetzung der E\*-Modul mit ansteigender Härte annähernd linear ansteigt. Für gradierte Mehrlagenschichten ist dieses Verhältnis prinzipiell invertiert, der E\*-Modul nimmt mit ansteigender Härte ab. Diese Abnahme kann durch den Einfluss des Substrates mit hohem E\*-Modul (ca. 450 GPa) erklärt werden, denn dieser Einfluss sinkt mit steigender Schichtdicke. Die Abnahme des E-Moduls mit der Dicke wurde ebenfalls bei mittels Magnetronzerstäubung abgeschiedenen Kohlenstoffschichten mit alternierender Substratvorspannung beobachtet [CLD99]. Für PVD-Einlagerschichten aus Kohlenstoff wurde ebenfalls festgestellt, dass mit ansteigendem E-Modul die Härte ansteigt [SSG<sup>+</sup>96, KSS96]

### 9.3.3 Kritische Last des Versagens im Ritztest

Die kritische Last des Versagens, definiert durch das Auftreten erster Delaminationen im Ritztest, nimmt mit steigendem Ionenbeschuss für alle homogenen Einlagen-



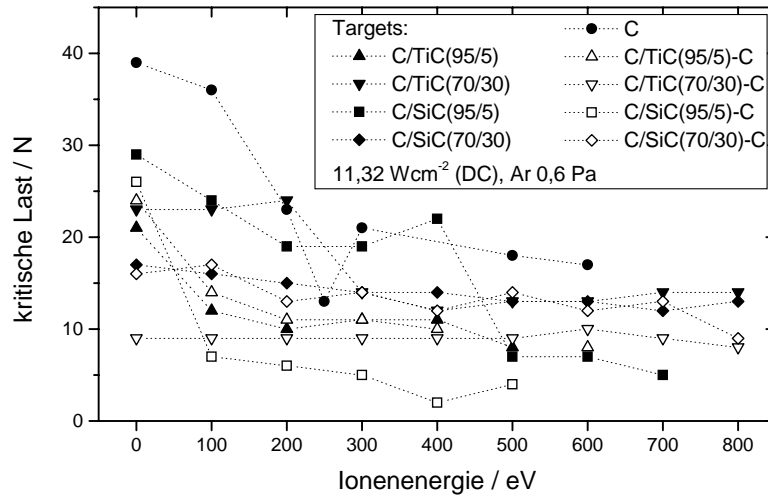


Abbildung 9.7: Kritische Last des Versagens homogener Einlagenschichten und gradierter Einlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit der Ionenenergie

schichten auf Hartmetallsubstraten ab, vgl. Abb. 9.7. Die höchste kritische Last von ca. 40 N wird von ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen, reinen Kohlenstoffschichten erreicht. Hohe Werte werden ebenfalls von Einlagenschichten mit geringen Zusätzen erreicht (Si:30 N). Die homogenen Kohlenstoffschichten mit hohen Titananteilen erreichen höhere Werte als die Schichten mit hohem Siliziumanteil. In Hinblick auf die Gradierung in Aufbau und Eigenschaften kommt den bei 300 eV abgeschiedenen Schichten besondere Bedeutung zu, da sie auf Grund ihrer Härte als Vergleich herangezogen werden. Bei dieser Ionenenergie werden hohe kritische Lasten des Versagens von der reinen Kohlenstoffschicht und derjenigen mit geringem Anteil an Silizium erreicht.

Die Abbildung 9.8 zeigt die kritischen Lasten des Versagens der in Aufbau und Eigenschaften gradierten Mehrlagenschichten. Zum Vergleich mit den Werten der homogenen Einlagenschichten, abgeschieden mit 300 eV, ist der Bereich dieser Werte schraffiert eingezeichnet. Die kritischen Lasten des Versagens für die gradierten Mehrlagenschichten aus reinem Kohlenstoff sind bei gleicher Schichtdicke deutlich höher als die vergleichbaren homogenen Einlagenschichten. Für fast alle gradierten Mehrlagenschichten gilt weiterhin, dass die kritische Last des Versagens von der Schichtdicke abhängig ist: mit ansteigender Schichtdicke nimmt diese zu. Für gradierte Mehrlagenschichten kann also eine hohe kritische Last des Versagens bei hoher Härte durch die entsprechende Wahl der Schichtdicke eingestellt werden. Ein ähnliches Verhalten von mittels reaktivem Magnetron-Zerstäubens abgeschiedener Ti-C:H-Schichten

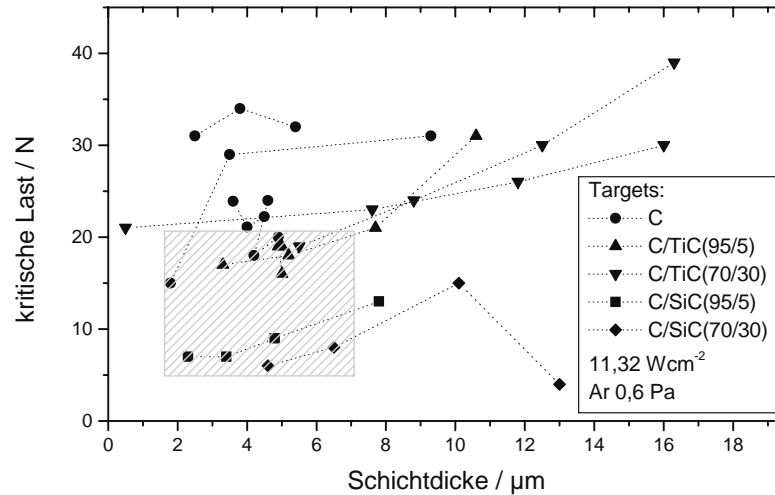


Abbildung 9.8: Kritische Last des Versagens gradierten Mehrlagenschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke; schraffierte Fläche: Bereich der Werte von homogenen und gradierten Einlagenschichten für 300 eV, vgl. Abb. 9.7

wurde für Schichtdicken zwischen  $3 \mu\text{m}$  und  $5,5 \mu\text{m}$  berichtet [VSP99].

In Abbildung 9.9 sind die kritischen Lasten des Versagens für gradierte Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung eingetragen, der schraffierte Bereich kennzeichnet wieder die Werte der homogenen Einlagenschichten. Die gradierten Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung im System Kohlenstoff/Siliziumcarbid mit geringen Anteilen an Silizium zeigen im Vergleich mit anderen derart gradierten Mehrlagenschichten deutlich höhere kritische Lasten des Versagens. Bereits bei gleicher Schichtdicke wie die vergleichbaren homogenen Einlagenschichten werden die Werte dieser Schichten übertroffen. Auch bei den gradierten Mehrlagenschichten mit chemischem Gradienten steigt die kritische Last des Versagens bei Erhöhung der Schichtdicke an.

### 9.3.4 Reibwert

Die Reibwerte wurden im Modellversuch Stift-Scheibe für ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6 ermittelt, vgl. Kap. 4.9. Für Einlagenschichten nimmt der Reibwert mit steigender Ionenenergie von 0,14 auf 0,25 zu. Die Reibwerte gradiertter Mehrlagenschichten betragen zwischen 0,11 und 0,18 und liegen damit im Bereich der ungradierten, glatten Kohlenstoffschichten. Die Ausnahme bilden die Reibwerte von Kohlenstoffschichten mit hohem Siliziumanteil, sie erreichen extrem niedrige Minimalwer-

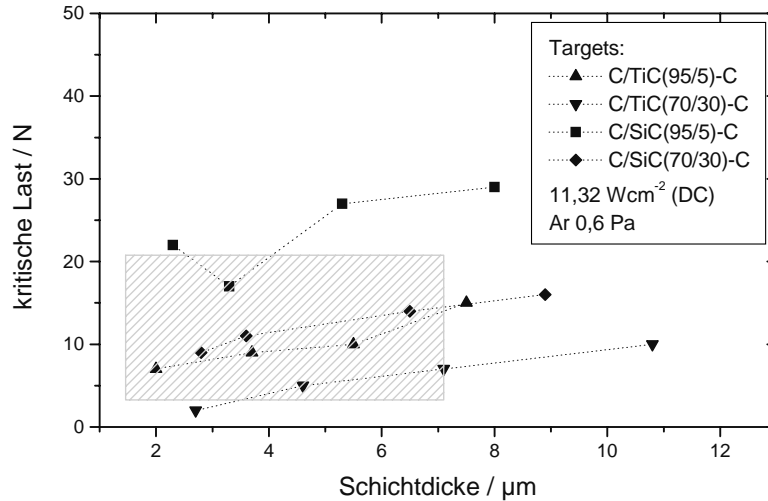


Abbildung 9.9: Krit. Last des Versagens grad. Mehrlagenschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. der Schichtdicke; schraffierte Fläche: Bereich der Werte von homogenen und gradierten Einlagenschichten für 300 eV, vgl. Abb. 9.7

te von 0,05. Der Einfluss des Ionenbeschusses auf den Reibwert wird im folgenden Kapitel diskutiert.

In der Literatur wird berichtet, dass die Reibwerte mittels lasergesteuerter Vakuumbogenabscheidung deponierter Kohlenstoffschichten von der Feuchte während der Messungen abhängig sind [KSS96]. Der Reibwert im ungeschmierten Schwingungsverschleiß gegen 100Cr6 bei relativen Feuchten zwischen 3% und 50% betrug zwischen 0,23 und 0,07, für 100% wurden zwischen 0,09 und 0,06 erreicht [KSS96].

An den in dieser Arbeit abgeschiedenen gradierten Kohlenstoffschichten ohne Zusätze erfolgte die Untersuchung des Zusammenhangs von Reibwert und Feuchte. Diese Schichten sind für die Untersuchungen geeignet, da die oberste Einzellege jeweils mit 300 eV-Argonionen beschossen wurde. Die Ausgleichsgerade zeigt einen sehr geringen Abfall von 0,011 für die betrachteten Feuchten zwischen 26% und 51%, der Einfluss der Feuchte ist also gering. Bis auf drei Einzelwerte wurden alle Reibwerte dieser Arbeit bei Feuchten zwischen 23% und 50% ermittelt. Ein offensichtlicher Einfluss der Feuchte wurde scheinbar nur bei Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Silizium und mit kombinierten Gradienten der chemischen Zusammensetzung und in Aufbau und Eigenschaften beobachtet. Diese Schichten zeigten für geringe Feuchte (34%) einen Reibwert von 0,11 der bei hoher Feuchte (53%) auf 0,08 abnimmt. Die Schicht mit dem höheren Reibwert weist eine etwas höhere Härte und einen bedeutend

geringeren  $E^*$ -Modul auf (Messwert allerdings beeinflusst durch die Schichtdicke), der  $Ra$ -Wert ist mit 16 nm mehr als doppelt so hoch wie derjenige der anderen Schicht (6 nm). Für die oben erwähnten gradierten Kohlenstoffschichten wurde zusätzlich die Abhängigkeit von der Rauheit untersucht. Es ergab sich eine Kurve mit einem Minimum bei  $Ra=6$  nm (untersuchter Bereich:  $Ra$ : 4,3 nm bis 9,5 nm, Reibwerte zwischen 0,11 und 0,18). Der Verlauf ähnelte dem in der Literatur angegebenen Verlauf für die Abhängigkeit des Reibwertes von der Rauheit [Zum85]. Daher ist anzunehmen, dass der Einfluss der Rauheit auf den Reibwert der vorgestellten Schichten höher ist als der Einfluss der Feuchte. Die Rauheit wurde durch die Wahl der Beschichtungsparameter, insbesondere der Ionenenergie, beeinflusst, vgl. Abb. 6.3, 7.2, 7.35, 8.2, 8.30.

## 9.4 Einfluss des Ionenbeschusses

Durch steigenden Ionenbeschuss ändert sich bei Schichten mit Zusätzen die Zusammensetzung nur geringfügig. Die Elementkonzentrationen betragen für Titan 5at%-7at% und 21at%-28at% und für Silizium 5at% und 23at%. Die eingewogenen Anteile im Target entsprechen sehr gut den in den Schichten gemessenen Anteilen.

Für reine Kohlenstoffschichten steigt mit erhöhter Ionenenergie der ermittelte  $sp^3$ -Gehalt an. Parallel dazu nimmt die Dichte im gleichen Bereich ebenfalls zu und sinkt für maximale Ionenenergien wieder ab, wie bereits in Kapitel 9.2.3 diskutiert.

### Härte

Die Härte ist sowohl für homogene Einlagenschichten als auch für Einlagenschichten mit Gradienten der chemischen Zusammensetzung von der Ionenenergie abhängig. Das prinzipielle Verhalten der Härtewerte aller ungradierten und gradierten Einlagenschichten ist in Abbildung 9.10 zusammengestellt. Dabei zeigen alle Schichten eine Steigerung und anschließende Minderung der Härte mit ansteigender Ionenenergie. Lediglich für die Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Silizium, abgeschieden als homogene Einlagenschichten und mit Gradienten der chemischen Zusammensetzung, ist die Härte nur in geringem Maße von der Ionenenergie abhängig.

Diese Abhängigkeit der Härte von der Ionenenergie ist in den Theorien zur Subplantation erklärt [Mül86, LKRE90, MMP91, Dav93, Rob93, LLG94, SUR<sup>+</sup>96]. Die Härte wird dabei von der Gitterkompression durch Subplantation und der Relaxation durch den Energieeintrag der auftreffenden Ionen bestimmt [Dav93, Rob93]. Auf Grund dieser beiden Effekte ist in Abhängigkeit von der Ionenenergie eine maximale Härte zu erwarten. Mit den Ionenenergien zwischen 0 eV und 800 eV wird der Energiebereich bis zur Relaxation von allen Systemen abgedeckt.

### Eigenspannungen

Die Eigenspannungen der abgeschiedenen homogenen Einlagenschichten steigen typischerweise ebenfalls mit steigender Ionenenergie an. Für reine Kohlenstoffschichten

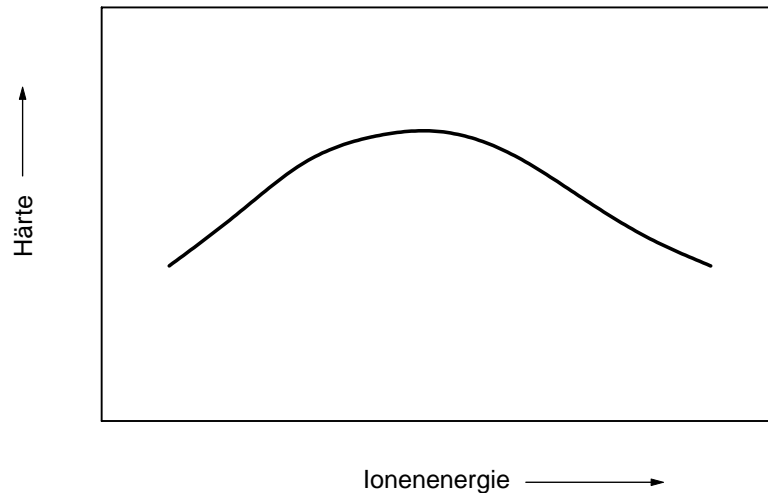


Abbildung 9.10: Prinzipielles Verhalten der Härte von homogenen Einlagenschichten und von Einlagenschichten mit Gradienten der chemischen Zusammensetzung ohne und mit Zusätzen (Titan 5at%, 28at%, Silizium 5at%, 23at%) in Abhängigkeit von der Ionenenergie im untersuchten Bereich 0 eV-800 eV

und Schichten mit geringem Gehalt von Titan und Silizium ist dieser Anstieg sehr stark, vgl. Abb. 9.11. Für Schichten mit hohen Anteilen von Titan und insbesondere von Silizium steigen die Eigenspannungen in bedeutend geringerem Maße an. Im System Kohlenstoff/Silizium werden beispielsweise die Eigenspannungen bei Ionenbeschuss von 400 eV von 3 GPa auf unter 1,5 GPa reduziert. Bei höheren Ionenenergien delaminierten die Schichten von den Siliziumsubstraten - mit Ausnahme der Schichten mit hohem Anteil an Silizium, sie hafteten fehlerfrei bis zu Energien von 800 eV. Damit konnten die Eigenspannungen durch Zugabe von 23at% Silizium erheblich reduziert werden.

Der Zusammenhang von ansteigender Härte, Eigenspannung und Dichte ist in den verschiedenen Modellen zur Subplantation diskutiert [LLG94, LKRE90, MMP91, Mül86, Dav93, Rob93, Rob94, SUR<sup>+</sup>96]. Durch den Ionenbeschuss werden die Schichten verdichtet, so dass durch die Dichte erhöht wird und durch entstehende Verspannungen im amorphen Netzwerk der Atome und damit einhergehende Änderungen der Atomabstände sowohl die Dichte als auch die Eigenspannung und die Härte erhöht werden. Für in dieser Arbeit abgeschiedene reine Kohlenstoffschichten und Schichten mit geringen Zusätzen wird dieses Verhalten beobachtet. Bei den Schichten mit hohem Anteil an Silizium ist dieser vorhergesagte Verlauf nur angedeutet, der Einfluss der Ionenenergie ist relativ gering.

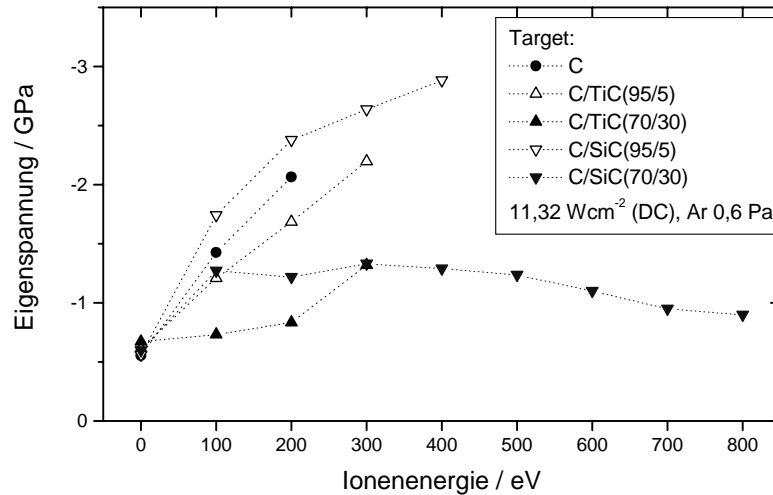


Abbildung 9.11: Eigenspannung homogener Einlagenschichten ohne und mit Zusätzen von Titancarbid bzw. Siliziumcarbid in Abhängigkeit von der Ionenenergie

### Kritische Last des Versagens im Ritztest

Die kritische Last des Versagens nimmt typischerweise mit zunehmendem Ionenbeschuss für alle homogenen Einlagenschichten auf Hartmetallsubstraten ab, vgl. Abb. 9.7. Dies entspricht weitgehend der Beobachtung, dass die Eigenspannungen mit steigender Ionenenergie zunehmen und dadurch die resultierenden Kräfte aus Eigenspannungen und Belastung durch den Prüfkörper während des Ritztests im Bereich des Übergangs von Substrat zu Schicht ansteigen und zum vorzeitigen Versagen führen. Der maximal erreichte Wert von ca. 40 N wird von ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen, reinen Kohlenstoffschichten erreicht. Einlagenschichten mit geringen Zusätzen erreichen ebenfalls hohe kritische Lasten des Versagens (Si:30 N). Für Gradienten der chemischen Zusammensetzung gilt, dass Schichten mit geringen Anteilen an Titan bzw. Silizium ebenfalls mit zunehmender Ionenenergie geringere Werte aufweisen, die kritische Last der Schichten mit hohen Zusätzen jedoch weitgehend von der Ionenenergie unabhängig ist. Dies entspricht der geringen Abhängigkeit der Eigenspannungen dieser Schichten von der Ionenenergie.

### Reibwert

Die Erhöhung der Ionenenergie führt durch Änderung der Rauheit meist zur Erhöhung des Reibwertes gegen 100Cr6. Bemerkenswert ist, dass die mit Ionenbeschuss abgeschiedenen Kohlenstoffschichten mit hohen Zusätzen an Siliziumcarbid sowohl ungra-

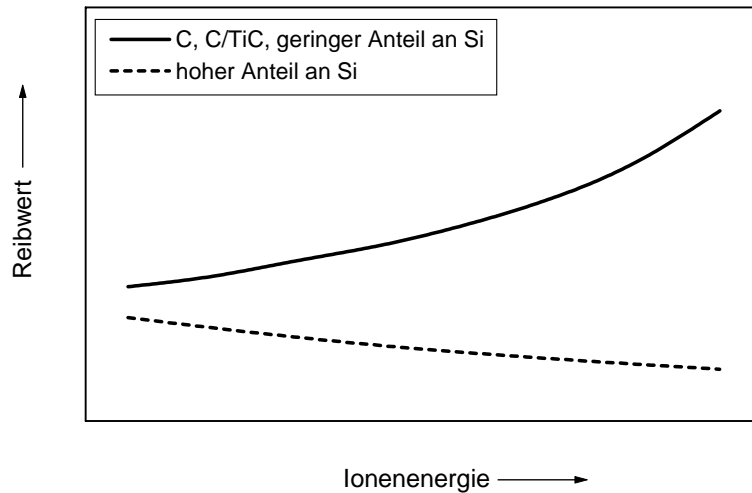


Abbildung 9.12: Prinzipielles Verhalten der Reibwerte homogener Einlagenschichten ohne und mit Zusätzen und von Einlagenschichten mit Gradienten der chem. Zusammensetzung in Abh. von der Ionenenergie; ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

diert als auch gradiert die Ausnahmen bilden. Die Reibwerte dieser Schichten sinken mit zunehmender Ionenenergie und erreichen sehr geringe Reibwerte von weniger als 0,1 bis zu 0,05. In Abbildung 9.12 ist das Verhalten der abgedruckten Kohlenstoffschichten schematisch dargestellt.

Für die meisten Schichten ist der Verschleißkoeffizient für eine Strecke von 1000 m gegen 100Cr6 unabhängig von der Ionenenergie, vgl. Abb. 9.13. Dabei werden drei Ausnahmen beobachtet: für die reinen Kohlenstoffschichten, die Schichten mit hohem Anteil an Titan und für Schichten geringem Anteil an Silizium und Gradienten der chemischen Zusammensetzung steigt der Verschleißkoeffizient mit zunehmender Ionenenergie an. Der spezifische Verschleißkoeffizient  $k$  ist definiert als das Verhältnis der Summe von Schicht-  $W_S$  und Kugelverschleiß  $W_K$  zum Produkt aus Normalkraft (hier: 10 N) und Verschleißweg (hier: 1000 m), vgl. Formel 9.8. Bis auf wenige Ausnahmen beträgt der Verschleißkoeffizient zwischen  $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  und  $10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Für Schichten mit niedrigem Reibwert liegt der Verschleißkoeffizient im oberen Bereich.

$$k = \frac{W_S + W_K}{10 \text{ N} \cdot 1000 \text{ m}} \quad (9.8)$$

An a-C Schichten wurden bei 50% rel. Feuchte Verschleißkoeffizienten zwischen  $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  und  $1,59 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  ermittelt [KSS96]. Unterschiedlich war dabei das Verfahren: Schwingungverschleiß mit einer Schwingungsweite von 0,2 mm

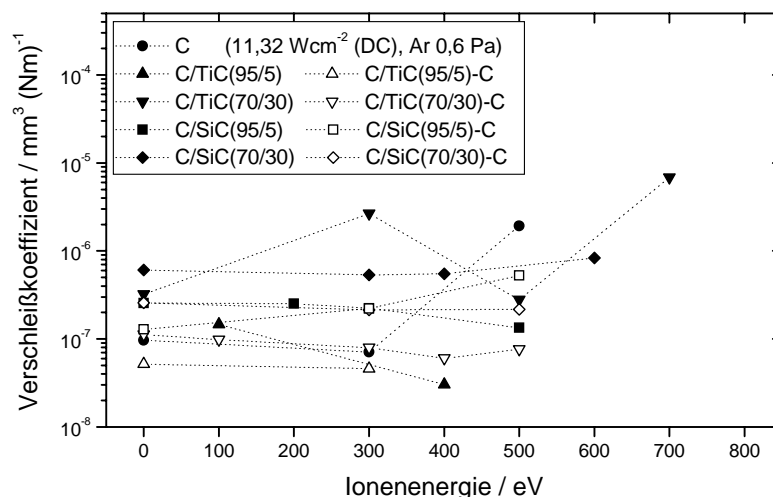


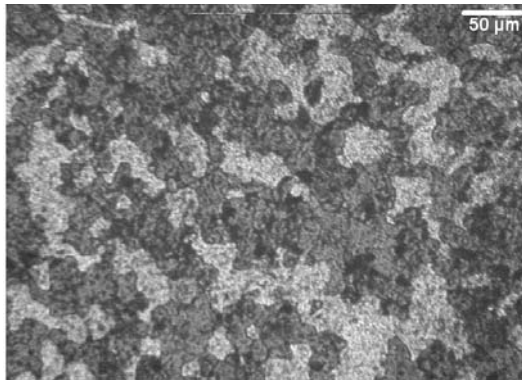
Abbildung 9.13: Verschleißkoeffizienten homogener Einlagenschichten ohne und mit Zusätzen und von Einlagenschichten mit Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Ionenenergie; ungeschmierte Gleitreibung gegen 100Cr6

und einer Frequenz von 20 Hz, Versuchsdauer  $10^5$  Schwingungen und der Kugeldurchmesser (10 mm). Trotz der unterschiedlichen Testbedingungen wurden ähnliche Verschleißkoeffizienten erhalten.

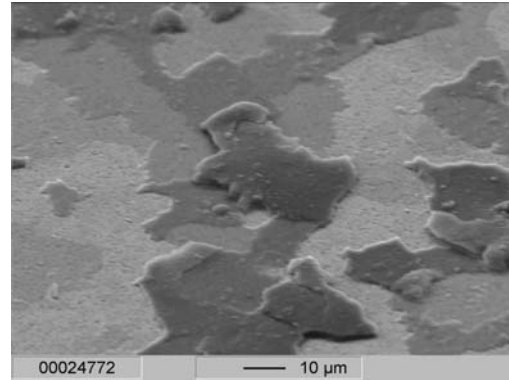
## 9.5 Einfluss der Zusätze von Titan- bzw. Siliziumcarbid

Durch die Zugabe von Titan- bzw. Siliziumcarbid (5mol%, 30mol%) wird erreicht, dass die Schichten nicht mehr bzw. nur bei sehr hohen Ionenenergien delaminieren. Reine Kohlenstoffschichten delaminieren schon bei relativ niedrigen Ionenenergien von 350 eV. Die Abbildung 9.14 zeigt sowohl lichtmikroskop- als auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer mit 350 V deponierten Kohlenstoffschicht ohne Zusätze. In Abbildung 9.15 ist zusätzlich das ermittelte Oberflächenprofil dargestellt. Auf dem Substrat sind verschieden hohe Reste der Schicht zu erkennen. Das lässt darauf schließen, dass während des Beschichtungsvorgangs durch den Ionenbeschuss dermaßen hohe Eigenspannungen induziert werden, dass die Bereiche, in denen eine entsprechend hohe Spannung erreicht ist, bereits während der Beschichtung abplatzen. Dieser Vorgang kann durch Fehler in der Schicht oder durch Schwachstellen im Bereich des Übergangs vom Substrat zur Schicht begünstigt werden.





Lichtmikroskopische Aufnahme



REM-Aufnahme

Abbildung 9.14: Lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer teilweise delaminierten Schichtoberfläche einer homogenen Einlagenschicht, Target C, Substratvorspannung 350 V

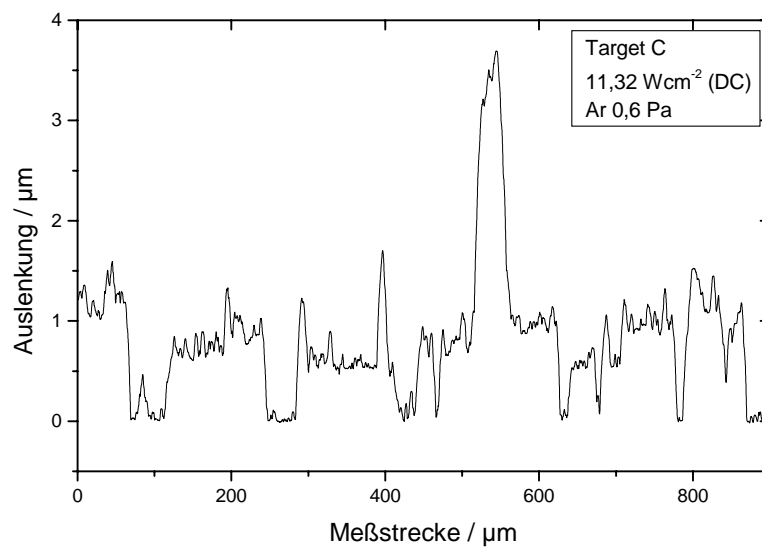


Abbildung 9.15: Profil der Schichtoberfläche einer homogenen Einlagenschicht, Target C, Substratvorspannung 350 V

Durch Zusätze von Titan- bzw. Siliziumcarbid kann dieses Verhalten beträchtlich verbessert werden. Die Kohlenstoffschichten mit geringem Anteil an Titan delaminieren bereits nur noch bei bedeutend höheren Ionenenergien von 700 eV und mehr, Kohlenstoffschichten mit geringem Anteil an Silizium delaminieren lediglich bei der maximalen Ionenenergie von 800 eV. Die Schichten mit hohem Anteil an Zusätzen haften bei allen Ionenenergien auf den Hartmetallsubstraten, da ihre Eigenspannungen geringer sind und sie erscheinen durchweg glatt und metallisch glänzend. Die homogenen Kohlenstoffschichten mit hohen Titananteilen erreichen höhere Werte für die kritische Last des Versagens im Ritztest als die Schichten mit hohem Siliziumanteil. Die minimalen kritischen Lasten des Versagens werden jeweils bei hohen Ionenenergien erreicht.

Die Eigenspannungen der Schichten werden ebenfalls durch die Zugabe von Titan- bzw. Siliziumcarbid beeinflusst. Je höher der Titan- bzw. Siliziumgehalt ist, um so mehr können die Eigenspannungen der homogenen Einlagenschichten auch für hohe Ionenenergien reduziert werden, vgl. Abb. 9.11. Die Eigenspannungen der Schichten mit hohem Titan- bzw. Siliziumgehalt betragen weniger als -1,5 GPa.

Die etwas geringere Last des Versagens und die geringeren Eigenspannungen von Schichten mit hohem Siliziumanteil könnten darauf zurückzuführen sein, dass die Gitterkonstanten für kubisches Siliziumcarbid bedeutend höher sind als die des Kohlenstoffs im Graphitgitter. Diese über größere Distanzen wirkenden Bindungen könnten durch z.B. Eigenspannungen der Nachbaratome leichter gedehnt werden als die Bindungen des Kohlenstoffes - Eigenspannungen würden abgebaut. Ebenso könnte die Belastbarkeit auf Grund der geringeren Festigkeit reduziert sein.

Die hohe Härte reiner Kohlenstoffschichten von über 4000 HV<sub>0,05</sub> wird von Schichten mit Zugaben nicht erreicht. Von Schichten mit geringem Titananteil werden Härten von 1200 HV<sub>0,05</sub> bis 1600 HV<sub>0,05</sub> ermittelt, Schichten mit hohem Titananteil erreichen Härten bis zu 2700 HV<sub>0,05</sub>. Diese Schichten weisen für Ionenenergien von bis zu 300 eV kristallines Titancarbid auf. Die Härtewerte scheinen davon jedoch nicht beeinflusst zu sein, der Härteverlauf zeigt die oft beobachtete Form mit einem Maximum bei 400 eV bis 500 eV. Bei einem Vergleich ist allerdings zu beachten, dass die Schichten mit geringem Titananteil eine geringere Schichtdicke besitzen und damit der Einfluss der niedrigen Substrathärte von ca. 1450 HV<sub>0,05</sub> höher sein kann. Die Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schichten erreichen Härten von bis zu 2500 HV<sub>0,05</sub> unabhängig von der Höhe des Siliziumanteils (5at% oder 23at%). Die Konzentration des Siliziums liegt mit 23at% gerade im Bereich beobachteter Härteminderung, denn mittels CVD abgeschiedene  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>x-1</sub> Schichten zeigen bei Konzentrationen von mehr als 20at% eine Reduzierung der Härte [RBS<sup>+</sup>01]. Für Siliziumgehalte von 20at% bis 40at% wurde ebenfalls eine Abnahme der Härtewerte bei mittels CVD abgeschiedener Kohlenstoff/Silizium Schichten beobachtet [ELM<sup>+</sup>01].

Die Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Silizium erreichen extrem niedrige Reibwerte von bis zu 0,05. Der Reibwert nimmt mit steigender Siliziumkonzentration in den Kohlenstoffschichten ab, wie auch von Yang et al. [YKK<sup>+</sup>02] für Schichten mit bis zu 9,5at% Silizium berichtet wird. Die Reibwerte der Kohlenstoffschichten

mit hohem Anteil an Titancarbid und geringem Anteil an Siliziumcarbid liegen im gleichen Bereich wie die der reinen Kohlenstoffschichten, vgl. Abb. 9.12 in Kap. 9.4.

## 9.6 Einfluss der Gradierung durch Ionenbeschuss

Reine Kohlenstoffschichten wurden auf vier unterschiedliche Arten durch Ändern der Ionenenergie während des Schichtwachstums gradiert, vgl. Kap. 3.3.2 auf S. 17. Dabei waren die Schritte der stufenförmigen Änderung der Ionenenergie stets die gleichen (0/150/300 eV), um die Vergleichbarkeit der gradierten Schichten zu gewährleisten. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen eines Kalottenschliffs zur Schichtdickenbestimmung ist die Mehrlagigkeit dieser Schichten durch verschieden hohen Ionenbeschuss zu erkennen, vgl. Abb. 6.12 auf S. 52. Die Härte der gradierten Mehrlagenschichten liegt mit 2500 HV<sub>0,05</sub> bis 5600 HV<sub>0,05</sub> sehr hoch. Die Schichten mit Zugaben wurden im Lagendickenverhältnis 1:1:1 ebenfalls mit drei Stufen der Ionenenergie deponiert. Die maximal erreichten Härten wurden an gradierten reinen Kohlenstoffschichten ermittelt und liegen sogar über den an homogenen Einlagenschichten ermittelten und extrapolierten Werten, vgl. Abb. 9.6.

Die Härte gradierter Mehrlagenschichten ist durch die Dicke der obersten, mit 300 eV abgeschiedenen, härtesten Einzellage stark beeinflusst. Da hier HV<sub>0,05</sub> mit einem Prüfgewicht von 50 g ermittelt wurde, ist diese Abhängigkeit sehr wahrscheinlich auf das Messverfahren zurückzuführen, weil durch den Härteeindruck wahrscheinlich ein größeres Volumen der Schicht als nur die oberste Einzellage beurteilt wird. In Abbildung 9.16 sind die Mikrohärtens der Mehrlagenschichten aus reinem Kohlenstoff über der Dicke der obersten, mit 300 eV deponierten Einzellage, aufgetragen. Die Tendenz bei steigender Dicke der obersten Einzellage zu höheren Härtewerten ist dabei klar zu erkennen. Der Wert bei der Einzellagedicke von 5,8  $\mu\text{m}$  liegt bei ca. 5500 HV<sub>0,05</sub>, der höchste Härtewert beträgt ca. 5600 HV<sub>0,05</sub>. Bei Betrachtung des Eindringtiefen/Schichtdicken-Verhältnisses lässt das darauf schließen, dass hier eine Grenze für die Mikrohärtens von diamantähnlichen Schichten bei der vorgestellten Versuchsanordnung mit diesen Flussdichtenverhältnissen und diesen Ionenenergien erreicht ist.

Dieser Zusammenhang gilt nicht für alle gradierten Mehrlagenschichten, siehe Abb. 9.17. Für die Schichten mit geringen Zusätzen, insbesondere die Kohlenstoff/Siliziumcarbid-Schichten, beeinflusst die Dicke der obersten Einzellage die Härte. Die Schichten mit hohen Zusätzen zeigen nur eine geringe Abhängigkeit der Härte von der Dicke der obersten Einzellage. Dabei ist zu beachten, dass die Abhängigkeit der Härte von der Ionenenergie für Kohlenstoff/Silizium-Schichten mit hohen Zusätzen sehr gering ist. Die Härten von Mehrlagenschichten mit geringen Zusätzen erreichen die maximalen Härten der entsprechenden homogenen Einlagenschichten ebenso wie die Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Silizium. Die gradierten Mehrlagenschichten (0/200/400 eV) aus Kohlenstoff mit hohem Anteil an Titan erreichen sogar Härten die bis zu 35% über der maximalen Härte der entsprechenden homogenen

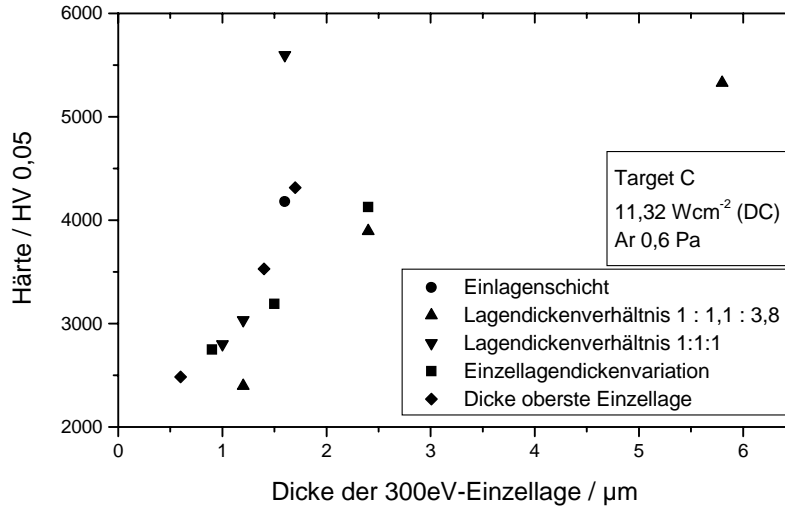


Abbildung 9.16: Härte von gradierten Mehrlagenschichten in Abhängigkeit von der Dicke der obersten Einzellage, Target C, Ionenenergien 0 eV/150 eV/300 eV

Einlagenschichten liegen. Die homogenen Einlagenschichten sind  $6 \mu\text{m}$  dick, damit ist eine Beeinflussung der Härte durch das Substrat nicht gegeben. Die Einzellagendicken der obersten Schichten liegen zwischen  $2 \mu\text{m}$  und  $5,3 \mu\text{m}$  und sind damit teilweise etwas geringer als für die homogenen Einlagenschichten. Messfehler auf Grund geringer Schichtdicken und hohem Einfluss des Substrates sind damit auszuschließen.

Die ermittelten Eigenspannungen gradiertter Mehrlagenschichten aus reinem Kohlenstoff betragen zwischen  $-2,7 \text{ GPa}$  und  $-0,7 \text{ GPa}$ . Bei Gradierung mit jeweils gleichem Lagendickenverhältnis nimmt die Eigenspannung mit Ansteigen der Schichtdicke ab. Das Verhältnis der Einzellagen ist zwar immer gleich, jedoch nimmt mit steigender Schichtdicke die absolute Dicke der unteren, weicheren und elastischeren Einzellagen zu. Dieses größere Volumen an duktilen Einzellagen ist anscheinend in der Lage, die hohen Eigenspannungen der obersten Einzellage auszugleichen und abzubauen. Für Schichten mit verschiedenen Einzellagendicken nimmt die Eigenspannung mit sinkender Dicke der obersten, verspanntesten Einzellage ab. Prinzipiell gelten diese Beobachtungen auch für die Schichten mit Zusätzen, jedoch ist der Einfluss der Schichtdicke nicht besonders groß. Die ermittelten Eigenspannungen betragen zwischen  $-1,0 \text{ GPa}$  und  $-1,9 \text{ GPa}$  und sind damit sehr niedrig. Die Eigenspannungen vergleichbarer homogener Einlagenschichten werden nur von den Kohlenstoffschichten mit hohem Titananteil übertroffen, die anderen Mehrlagenschichten mit Zusätzen weisen geringere Eigenspannungen als die entsprechenden homogenen Einlagenschichten auf.

Die kritische Last des Versagens gradiertter Mehrlagenschichten aus reinem Koh-

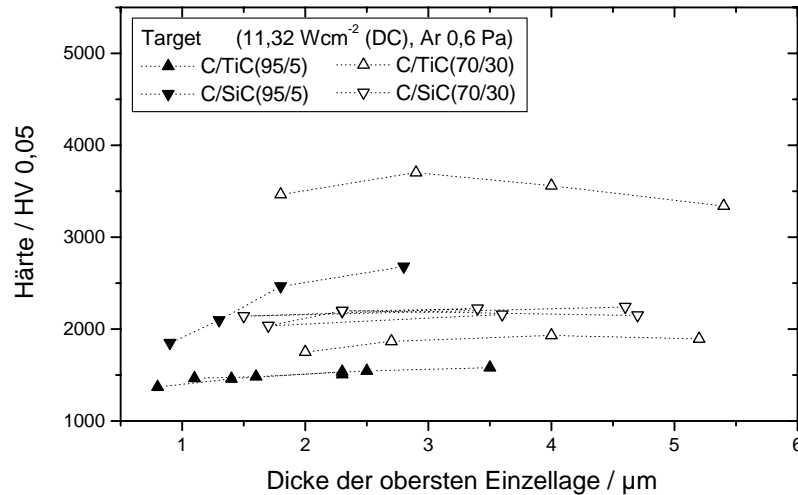


Abbildung 9.17: Härte von gradierten Mehrlagenschichten mit Zusätzen in Abhängigkeit von der Dicke der obersten Einzellege

lenstoff ist für Schichten von Versuchsreihen mit sehr unterschiedlichen Gesamtdicken von der Schichtdicke beeinflusst. Da die Eigenspannungen aus den oben erwähnten Gründen ebenfalls dieses Verhalten zeigen, kann bei höherer Schichtdicke eine höhere Belastung aufgenommen werden, die kritische Last des Versagens steigt an. Variieren die Schichtdicken nur geringfügig, so variiert die kritische Last des Versagens ebenfalls nur wenig. Sie steigt für die Mehrlagenschichten mit Zusätzen ebenfalls mit der Dicke an. Eine Ausnahme bilden die Mehrlagenschichten mit hohen Zusätzen im System Kohlenstoff/Siliziumcarbid. Dort ist ein Maximum der kritischen Last des Versagens bei  $10 \mu\text{m}$  zu beobachten. Sowohl die Wahl der Dickenverhältnisse der Einzellegen gradiertter Mehrlagenschichten, vgl. z.B. Kap.6.2ff, als auch die Wahl der Substratvorspannungen, vgl. z.B. Kap. 7.3.2, haben einen Einfluss auf die kritische Last des Versagens gradiertter Mehrlagenschichten. Werden diese Parameter und die Schichtdicke optimal gewählt, können mit Hilfe der Gradierung durch Ionenbeschuss sehr hohe Werte für die kritischen Lasten des Versagens im Ritztest erreicht werden.

Ein Einfluss der Form der Gradierung auf den Reibwert ist nicht offensichtlich. Die Reibwerte der Mehrlagenschichten mit Zusätzen liegen im gleichen Bereich wie die der jeweiligen homogenen Einlagen. Zum Vergleich sind in Abbildung 9.18 die Reibwerte für ungradierte, reine Kohlenstoffschichten und gradierte Mehrlagenschichten zusammengestellt. Die Reibwerte sowohl von gradierten als auch von ungradierten, mit Ionenenergien von 0 eV bis 300 eV deponierten Schichten, sind etwa gleich groß. Bei den gradierten Schichten ist eine Tendenz zu leicht niedrigeren Werten zu beob-

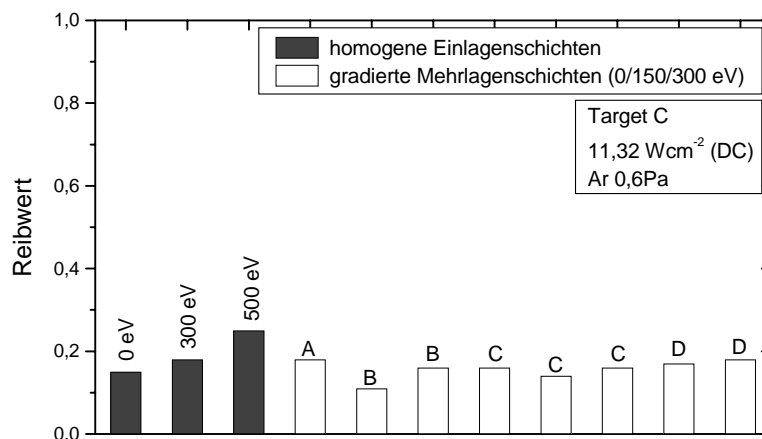


Abbildung 9.18: Vergleich der Reibwerte homogener Kohlenstoff-Einlagenschichten mit denjenigen gradierter Mehrlagenschichten aus den Versuchsreihen: A-steigende Einzellagendicken, B-gleiche Einzellagendicken, C-Variation der Einzellagendicken, D-Variation der Dicke der obersten Einzellage, vgl. Kap. 6.2ff

achten, obwohl auch hier die oberste Einzellage jeweils mit einer Ionenenergie von 300 eV deponiert wurde. Bei Betrachtung der ermittelten Rauheitswerte zeigt sich, dass die ungradierte 300 eV-Schicht die niedrigste Rauheit aufweist. Der Verlauf der Reibwerte weist bei Erhöhung der Rauheit zunächst eine Abnahme und anschließend eine Zunahme auf. Die gradierten Schichten liegen im Bereich dieses Minimums, vgl. Kap. 9.3.4.

## 9.7 Einfluss der Gradierung der chemischen Zusammensetzung

Die Gradierung der chemischen Zusammensetzung erfolgte in einem reinen PVD-Prozess durch eine gleichförmige Bewegung der Substrate während der Beschichtung unter einem segmentierten Target hindurch, vgl. Kap. 3.3.3 auf S. 19. Diese Targets bestehen jeweils aus einer Hälfte ohne Zusatz und einer Hälfte mit Zusatz an Titancarbid bzw. Siliziumcarbid, vgl. Abb. 3.2 auf S. 19 und Tab. 3.2. Die Beschichtung erfolgte beginnend unter der Seite mit Zusätzen, so dass die Oberfläche der abgeschiedenen Schicht einen niedrigen Titan- bzw. Siliziumgehalt hatte. Diese Gradierung der chemischen Zusammensetzung wurde durch AES-Messungen an Schrägschliffen nach-

gewiesen, vgl. z.B. Abb. 7.24 und 7.25 auf S. 85f. Die Eigenschaften der Schichten mit diesen Gradienten werden mit denjenigen der homogenen Einlagenschichten, abgesehen vom Target mit der gleichen Zusammensetzung wie die entsprechende Hälfte mit Zusätzen des segmentierten Targets, verglichen.

Für derart gradierte Kohlenstoffeinlagenschichten mit geringem Anteil an Titan werden die Härtewerte gegenüber den homogenen Einlagenschichten erhöht. Die Härten homogener Einlagenschichten mit geringem Anteil an Titan erreichen maximal 1500 HV<sub>0,05</sub> und die Härten von Kohlenstoffschichten liegen über diesem Wert. Da an der Oberfläche auf Grund der Gradierung die Konzentration des Kohlenstoffs sehr hoch ist, erfolgt die beschriebene Härtesteigerung. Für Schichten mit hohem Anteil an Titan werden allerdings geringere Maximalwerte als die der vergleichbaren ungradierten Einlagenschichten für die Härte erreicht. Da der Anteil an Titan in der Schichtoberfläche auf Grund der nicht vollkommenen Gradierung noch vorhanden ist, beeinflusst dieser Anteil die Härte entsprechend in Richtung der homogenen Einlagenschichten mit geringen Anteilen an Titan, also zu niedrigeren Härtewerten. Die gradierten Einlagenschichten mit Siliziumcarbidzusätzen erreichen ähnlich hohe Härten wie die von dem entsprechenden Target abgesehenen homogenen Einlagenschichten.

Für gradierte Schichten mit hohen Zusätzen an Silizium wird die kritische Last des Versagens deutlich erhöht, da die Eigenspannungen deutlich reduziert werden. Für Kohlenstoffschichten mit geringem Anteil an Silizium nimmt die kritische Last des Versagens gradierten Schichten gegenüber ungradierten Schichten jedoch leicht ab. Bei diesen gradierten Schichten kann sich die etwas höhere Eigenspannung in Oberflächennähe auf Grund der höheren Kohlenstoffkonzentration negativ auf die kritische Last auswirken. Durch die Kombination von Gradierung der chemischen Zusammensetzung und der Gradierung in Aufbau und Eigenschaften kann jedoch die kritische Last des Versagens für Schichten mit geringen Zusätzen an Siliziumcarbid bedeutend gesteigert werden und ist für derart gradierte Schichten maximal, vgl. Abb. 9.9. Über den Einfluss der Gradierung in Aufbau und Eigenschaften wurde bereits in Kapitel 9.6 diskutiert. Die kritische Last des Versagens kann durch die Gradierung der chemischen Zusammensetzung von Kohlenstoffschichten mit geringem Anteil an Titan geringfügig erhöht werden. Für Schichten dieses Systems mit hohen Zusätzen hat diese Gradierung dagegen eine Minderung der kritischen Last des Versagens zur Folge. Diese Schichten sind nicht in der Lage, die durch die hohe Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche induzierten Eigenspannungen abzubauen, daher sinkt die Höhe der zusätzlich aufbringbaren kritischen Last des Versagens.

Die Steigerung der Eigenspannungen mit der Ionenenergie erfolgt für gradierte Kohlenstoffschichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung mit Anteilen an Titan etwas stärker als für ungradierte Schichten dieses Systems. Bei gradierten Einlagenschichten mit hohen Zusätzen von Siliziumcarbid sind die Eigenspannungen höher als die der ungradierten Schichten. Da die Gradierung der chemischen Zusammensetzung eine Erhöhung des Anteils an Kohlenstoff und der damit einhergehenden Eigenspannungen zur Folge hat, werden damit ebenfalls die

resultierenden Eigenspannungen erhöht.

Die Reibwerte der gradierten Schichten mit kontinuierlichem Gradienten der chemischen Zusammensetzung verhalten sich ähnlich wie die der ungradierten Schichten und unterscheiden sich in ihren Werten nicht wesentlich von denen der anhand der Ionenenergie vergleichbaren ungradierten Schichten. Im Gegensatz zu den ungradierten Schichten mit hohem Siliziumgehalt weisen die gradierten Einlagenschichten dieses Systems etwas höhere Reibwerte von 0,11 bis zu 0,08 auf. Die Siliziumkonzentration an ihrer Oberfläche beträgt wegen der Gradierung 4at%. Auf Grund dieses Wertes sind die Reibwerte mit denjenigen der Schichten mit niedrigem Siliziumanteil vergleichbar.

## 9.8 Berechnung der Eigenschaften von gradierten Mehrlagenschichten

Die Werte für Härte, E\*-Modul und Eigenspannung  $X_{res}$  der Versuchsreihe zur Einzel-lagendickenvariation bei Kohlenstoffschichten mit geringen Zusätzen von Titancarbid können berechnet werden. Dazu werden die entsprechenden Werte für die homogenen Einlagenschichten (die etwa die gleiche Dicke besitzen)  $X_i$  entsprechend ihrer Einzel-lagendicke  $d_i$  im Verhältnis zur Gesamtschichtdicke  $d_{ges}$  gewichtet, wie in Formel 9.9 angegeben. Die Übereinstimmung ist sehr gut, siehe Abbildungen 7.11, 7.12 und 7.16 auf S. 75ff.

$$X_{res} = \sum_{i=0V}^{i=max} X_i \frac{d_i}{d_{ges}} \quad (9.9)$$

Die Untersuchung der Spannungszustände von reinen Kohlenstoffschichten nach Abscheidung der Einzellagen wurde in Kapitel 6.3.2 auf Seite 57 vorgestellt. Die ermittelten Werte, vgl. Tab. 6.4, bilden die Grundlagen für folgende Betrachtungen der Eigenspannungen gradiertter Kohlenstoffschichten.

Der in dieser Tabelle vorgestellte Wert für die Eigenspannung der ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Schicht stimmt mit der Eigenspannung der entsprechenden homogenen Einlagenschicht, die in Kapitel 6.1.1, Abb. 6.7 vorgestellt wurde, überein. Die Eigenspannung der homogenen Einlagenschicht, die mit 150 V deponiert wurde, lässt sich aus Abbildung 6.7 auf Seite 48 ermitteln und beträgt ca. -1,8 GPa. Die folgenden Berechnungen erfolgen unter der Voraussetzung, dass die Eigenspannungswerte  $\sigma_i$  entsprechend ihres Schichtdickenanteils  $d_i/d_{ges}$  in die resultierende Eigenspannung  $\sigma_{res}$  nach Formel 9.10 eingehen.

$$\sigma_{res} = \sum_{i=0V}^{i=300V} \sigma_i \frac{d_i}{d_{ges}} \quad (9.10)$$

Geht man davon aus, dass die Eigenspannungen in beiden gleich dicken Einzellagen der Schichten, die mit 0 V bzw. 150 V deponiert wurden, den Eigenspannungen in



Einlagenschichten entsprechen, so ergibt sich eine resultierende Eigenspannung für die Beschichtung mit 0 V und anschließend mit 150 V von

$$\sigma_{0V,150V} = \frac{-(0,5 + 1,8) \cdot 1,1}{2,2} \text{ GPa} = -1,15 \text{ GPa.}$$

Diese berechnete Spannung ist jedoch 30% geringer als die gemessene Eigenspannung von -1,5 GPa.

Unter der Voraussetzung, dass die Eigenspannungen proportional zu der Härte sind, sollte die Eigenspannung einer mit 300 V deponierten Schicht nach Schätzungen, ebenfalls nach Abbildung 6.7, bei ca. -3,5 GPa liegen.

$$\sigma_{0V,150V,300V} = -\frac{(0,5 + 1,8 + 3,5) \cdot 1,1}{3,3} \text{ GPa} = -1,9 \text{ GPa}$$

Der damit berechnete Wert für die mit den drei Substratvorspannungsstufen abgeschiedene Mehrlagenschicht stimmt in diesem Fall sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein.

Eine andere Möglichkeit der Betrachtung zu den Eigenspannungswerten, ausgehend von den experimentell ermittelten Werten dieser Versuchsreihe nach den Teilbeschichtungen, vgl. Tab. 6.4, ergibt folgende Eigenspannungen für die mit 150 V bzw. die mit 300 V abgeschiedenen Einzellagen nach Formel 9.10:

$$\begin{aligned} -1,506 \text{ GPa} &= \frac{-0,575 \cdot 1,1 + \sigma_{150V} \cdot 1,1}{2,2} \text{ GPa} \\ \Rightarrow \sigma_{150V} &= -2,437 \text{ GPa} \\ -1,908 \text{ GPa} &= \frac{-0,575 \cdot 1,1 - 2,437 \cdot 1,1 + \sigma_{300V} \cdot 1,1}{3,3} \text{ GPa} \\ \Rightarrow \sigma_{300V} &= -2,712 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Die Abweichungen zu den aus Abbildung 6.7 interpolierten Werten betragen 35% bzw. 23%. Grund für diese Abweichungen können sein, dass die homogenen Einlagenschichten auf Silizium direkt abgeschiedenen wurden, wohingegen bei den in dieser Versuchsreihe untersuchten Schichten nur die 0 V-Einzellage auf Silizium aufgewachsen ist und die folgenden Einzellagen jeweils auf Kohlenstoffschichten deponiert wurden. Diese Eigenspannungen beinhalten bereits den Einfluss der Grenzflächen zwischen den mit unterschiedlichen Ionenenergien abgeschiedenen Einzellagen, da die Messungen jeweils in verschiedenen Stadien der Abscheidung gradiertter Schichten durchgeführt wurden, vgl. Tab. 6.4. In den homogenen Einlagenschichten sind keine Grenzflächen -im Gegensatz zu den gradierten Schichten dieser Versuchsreihe- die die Eigenspannungen durch Inhomogenitäten beeinflussen können.

Beschichtungsdauer Einzellagen /min			Schichtdicke $\mu\text{m}$	gemessene Eigenspannung GPa	berechnete Eigenspannung GPa	Abweichung %
0 V	150 V	300 V				
60	60	30	3,6	-1,509	-1,560	+10
60	60	60	4,0	-1,816	-1,958	+8
60	60	90	4,5	-2,099	-2,178	+4

Tabelle 9.6: Versuchsparameter, gemessene Eigenspannungen der Kohlenstoffschichten, berechnete Eigenspannungen und Abweichung dieser Werte von den gemessenen Werten der Eigenspannungen gradiertter Mehrlagenschichten mit verschiedenen Dicken der obersten Einzellage (Lagendickenverhältnisse 1 : 1 : 0,5 u. 1 : 1 : 1 u. 1 : 1 : 1,5), Substratvorspannungen 0 V/150 V/300 V

Da für reine Kohlenstoffschichten eine hohe Anzahl unterschiedlicher Gradienten untersucht wurde und daher entsprechend viele Daten zur Verfügung stehen, bietet sich hier eine genauere Untersuchung der Möglichkeiten zur Berechnung der resultierenden Eigenspannungen gradiertter Schichten an.

Als Beispiel sind die Berechnungen zur Eigenspannung der reinen Kohlenstoffschichten mit verschiedenen Dicken der obersten Einzellage im Folgenden dargestellt. Die Werte für die Eigenspannung wurden entsprechend der Einzellagedickenverhältnisse nach Formel 9.10 berechnet. Übernimmt man die in Kapitel 6.3.2, Tab. 6.4 ermittelten und berechneten Eigenspannungswerte und errechnet daraus die Eigenspannung der Schichten dieser Versuchsreihe, so erhält man Abweichungen gegenüber den gemessenen Werten von weniger als 10% und damit eine sehr gute Übereinstimmung. In Tabelle 9.6 sind diese gemessenen und die berechneten Werte gegenübergestellt und die jeweilige Abweichung des berechneten Wertes vom gemessenen Wert angegeben.

Betrachtet wurden schließlich alle gradierten Schichten, für die die Einzellagedicken und Eigenspannungen bekannt sind. Die durchschnittliche Abweichung des berechneten Wertes für die Eigenspannungen vom experimentell ermittelten Wert beträgt für die betrachteten Schichten mit unterschiedlichen Gradierungen 14%.

Die Berechnung der resultierenden Eigenspannungen nach dem linearen Ansatz der in Formel 9.10 ausgedrückt wird, stimmt beachtlich gut mit den experimentellen Werten überein. Dabei ist die mittlere Abweichung der berechneten Werte von den beiden vorgestellten Verfahren zur Ermittlung der Eigenspannungen der Einzellagen unabhängig. Das lässt den Schluss zu, dass der Einfluss der Grenzflächen zwischen den einzelnen Teilschichten sehr gering ist, bzw. der Bereich in dem z.B. Spannungsüberhöhungen wirken, sehr klein ist.

**Teil V**  
**Zusammenfassung**



# Kapitel 10

## Zusammenfassung und Ausblick

Mittels Magnetronzerstäubung von reinen Kohlenstofftargets und Targets mit Titan-  
carbid- bzw. Siliziumcarbidzusätzen wurden Kohlenstoffschichten unter zusätzlichem  
Beschuss von Argonionen abgeschieden. Diese Schichten wurden hinsichtlich Zusam-  
mensetzung, Gefüge, Bindungsverhältnisse, Dichte, Dicke, Härte, Eigenspannung, kri-  
tische Last des Versagens und ihres Verschleißverhaltens gegen 100Cr6 bei trockener  
Gleitreibung untersucht. Sowohl homogene Einlagenschichten aus den drei Systemen  
mit reinem Kohlenstoff und mit Zusätzen von Titan bzw. Silizium als auch gradier-  
te Mehrlagenschichten wurden hergestellt und charakterisiert. Diese Gradierung in  
Aufbau und Eigenschaften erfolgte durch stufenförmiges Anheben der zusätzlichen  
Ionenenergie während der Beschichtung. Weiterhin wurden Schichten mit kontinu-  
ierlichen Gradienten der chemischen Zusammensetzung, ausgehend von jeweils zwei  
unterschiedlichen Konzentrationen der Zusätze Titan bzw. Silizium, abgeschieden und  
untersucht. Zusätzlich wurde die Kombination der Gradienten der chemischen Zusam-  
mensetzung mit der Gradierung in Aufbau und Eigenschaften kombiniert und diese  
gradierten Schichten ebenfalls charakterisiert.

Die abgeschiedenen reinen Kohlenstoffschichten waren amorph, das Netzwerk der  
Atome bestand hauptsächlich aus  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoffatomen, jedoch wur-  
den auch in Schichten mit geringerer Dichte ( $1,8 \text{ g/cm}^3$ ) als Graphit bereits  $sp^3$ -  
Bindungen beobachtet. Entsprechend war die ermittelte Härte dieser Schichten mit  
ca. 1400 HV<sub>0,05</sub> bereits höher als für Graphit. Dabei zeigte sich, dass die Steigerung  
der Härte, des  $sp^3$ -Gehaltes und der Eigenspannungen mit der Erhöhung der Ionen-  
energie mit den Beobachtungen und Theorien zum Subplantationsmodell, s. Kap. 2  
auf S. 7, übereinstimmen. Mit hohem Ionenbeschuss abgeschiedene homogene Ein-  
lagenschichten aus reinem Kohlenstoff, die laut diesen Theorien superhart sein soll-  
ten, delaminierten von den Hartmetallsubstraten. Anhand der hergestellten gradierten  
Kohlenstoffschichten konnte gezeigt werden, dass durch die Gradierung in Aufbau und  
Eigenschaften diese Haftungsproblematik zu lösen ist: durch diese Gradierung war es  
möglich, dicke ( $9,3 \mu\text{m}$ ) und gut haftende reine Kohlenstoffschichten (kritische Last  
des Versagens: 31 N) mit extrem geringen Eigenspannungen ( $-0,7 \text{ GPa}$ ) und einer sehr  
hohen Härte (5300 HV<sub>0,05</sub>) abzuschneiden.

In dieser Arbeit konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Steigerung der Haftung harter Kohlenstoffschichten sowohl durch Zusätze von Titan bzw. Silizium als auch durch die Gradierung der chemischen Zusammensetzung möglich ist. Die Kombination der Gradierung in Aufbau und Eigenschaften mit einem Gradienten der chemischen Zusammensetzung führte im System Kohlenstoff/Siliziumcarbid zu harten (1900 HV<sub>0,05</sub>) und sehr gut haftenden Schichten (kritische Last des Versagens: 29 N) schon bei geringen Schichtdicken ( $< 3,5 \mu\text{m}$ ). Die extreme Härte gradierter Kohlenstoffschichten ohne Zusatz konnte nicht erreicht werden. Dies wäre allerdings möglich, wenn eine optimierte Abscheidung bis zu reinen Kohlenstoffschichten an der Schichtoberfläche führte.

Die abgeschiedenen Kohlenstoffschichten mit hohem Siliziumanteil zeigten extrem niedrige Reibwerte bei ungeschmierter Gleitreibung gegen 100Cr6. Ihr Minimum lag bei 0,05 und wurde sowohl von homogenen Einlagenschichten als auch von gradierten Schichten erreicht. Der Verschleiß sowohl von Schicht als auch vom Gegenkörper war dabei sehr gering. Die untersuchten Kohlenstoffschichten mit Zusätzen von Titan erreichten noch geringere Werte für den volumetrischen Verschleiß, zeigten jedoch höhere Reibwerte von 0,07 bis über 0,2 gegen 100Cr6.

Die Einsatzgebiete für Schichten mit geringer Reibung, hoher Haftung und hoher Härte liegen z.B. im Bereich von Werkzeugen, Kugellagern und hochbeanspruchten Führungen. Schichten mit geringer Reibung, hoher Härte aber geringerer Haftung eignen sich zum Einsatz bei weniger stark beanspruchten Bauteilen und Anwendungen. Da Kohlenstoffschichten eine sehr gute Biokompatibilität aufweisen ist auch ein Einsatz der Schichten im Bereich von Implantaten möglich.

Durch weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Abscheidebedingungen können die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten, wie z.B. Härte und Eigenspannung, und den bei der Beschichtung ablaufenden Prozesse besser verstanden und gezielter beeinflusst werden. Die Möglichkeit einer in situ Eigenspannungsmessung könnte zusätzliche Informationen über das Verhalten der Eigenspannung während des Schichtwachstums unterschiedlich gradierten Schichten liefern und damit zum Verständnis des Schichtverhaltens wesentlich beitragen. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Gradierungen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben und dass durch die unterschiedlichen Gradierungen signifikante Verbesserungen der Schichteigenschaften zu erreichen sind. Mit Hilfe eines linearen Ansatzes wurden einfache Berechnungen zu den Eigenschaften gradierten Mehrlagenschichten durchgeführt, die gute Ergebnisse zeigten. Die Weiterentwicklung dieses Ansatzes zur Berechnung der Eigenschaften gradierten Schichten zur Beschreibung und Vorhersage der Eigenschaften auch von Schichten mit Gradienten der chemischen Zusammensetzung ist sicherlich von großem Interesse.

## Literaturverzeichnis

- [Ang86] ANGUS, J.C.: Empirical categorization and naming of "Diamond-like" Carbon films. In: *Thin Solid Films* 142 (1986), S. 145–151
- [Ang92] ANGUS, J.C.: Diamond and diamond-like films. In: *Thin Solid Films* 216 (1992), S. 126–133
- [AR92] ANDRÉ, B. ; ROSSI, F.: Ion beam assisted growth of dense diamond-like carbon. In: *Diamond Rel. Mater.* 1 (1992), S. 307–311
- [Bai00] BAILEY, M.W.: Industrial Applications of Diamond and cBN. In: RIEDEL, R. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, S. 527–566
- [BCS<sup>+</sup>00] BEWILOGUA, K. ; COOPER, C.V. ; SPECHT, C. ; SCHRÖDER, J. ; WITTORF, R. ; GRISCHKE, M.: Effect of target material on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings. In: *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000), S. 224–232
- [Beh93] BEHNCKE, H.-H.: Bestimmung der Universalhärte und anderer Kennwerte an dünnen Schichten, insbesondere Hartstoffschichten. In: *HTM* 28 (1993), Nr. 5, S. 304–311
- [BLS<sup>+</sup>00] BAUER, C. ; LEISTE, H. ; STÜBER, M. ; ULRICH, S. ; HOLLECK, H.: Intrinsic stress reduction of magnetron sputtered graded films with TiC additions. In: *www.materialsweek.org/proceedings*, 2000
- [BLS<sup>+</sup>02] BAUER, C. ; LEISTE, H. ; STÜBER, M. ; ULRICH, S. ; HOLLECK, H.: Mechanical properties and performance of magnetron-sputtered graded diamond-like carbon films with and without metal additions. In: *Diamond Rel. Mater.* 11 (2002), S. 1139–1142
- [BMM88] BERGER, S.D. ; MCKENZIE, D.R. ; MARTIN, P.J.: EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films. In: *Philos. Mag. Lett.* 57 (1988), Nr. 6, S. 285–290
- [BPVA02] BERTRAN, E. ; PINO, F.J. ; VIERA, G. ; ANDÚJAR, J.L.: Hard coatings for mechanical applications. In: *Vacuum* 64 (2002), S. 181–190

- [CF00] CHOY, K.-L. ; FELIX, E.: Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates. In: *Mater. Sci. Eng., A* 278 (2000), S. 162–169
- [Chh01] CHHOWALLA, M.: Thick, well-adherend, highly stressed tetrahedral amorphous carbon. In: *Diamond Rel. Mater.* 10 (2001), S. 1011–1016
- [CL00] CUI, F.Z. ; LI, D.J.: A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. In: *Surf. Coat. Technol.* 131 (2000), S. 481–487
- [CLD99] CHARITIDIS, C. ; LOGOTHETIDIS, S. ; DOUKA, P.: Nanoindentation and nanoscratching studies of amorphous carbon films. In: *Diamond Rel. Mater.* 8 (1999), S. 558–562
- [DAK98] DAVIS, C.A. ; AMARATUNGA, G.A.J. ; KNOWLES, K.M.: Growth Mechanism and Cross-Sectional Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon Thin Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Nr. 15, S. 3280–3283
- [Dav93] DAVIS, C.A.: A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. In: *Thin Solid Films* 226 (1993), S. 30–34
- [DB95] DENG, J. ; BRAUN, M.: DLC multilayer coatings for wear protection. In: *Diamond Rel. Mater.* 4 (1995), S. 936–943
- [DB96] DENG, J. ; BRAUN, M.: Residual stress and microhardness of DLC multilayer coatings. In: *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996), S. 478–482
- [DGM97] DUMKUM, C. ; GRANT, D.M. ; MCCOLL, I.R.: A multilayer approach to high adhesion diamond-like carbon coatings on titanium. In: *Diamond Rel. Mater.* 6 (1997), S. 802–806
- [DHM87] DIMIGEN, H. ; HÜBSCH, H. ; MEMMING, R.: Tribological and electrical properties of metal-containing hydrogenated carbon films. In: *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987), Nr. 16, S. 1056–1058
- [DIN88] Norm DIN ISO 4516 Juli 1988. *Metallische und verwandte Schichten-Mikrohärtebestimmung nach Vickers und Knoop*
- [DIN97] Norm DIN 50359-1 Oktober 1997. *Universalhärteprüfung Teil1: Prüfverfahren*
- [DIN98a] Norm DIN EN ISO 3274 April 1998. *Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten*
- [DIN98b] Norm DIN EN ISO 4287 Oktober 1998. *Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen*



- [DIN98c] Norm DIN EN ISO 4288 April 1998. *Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit*
- [ELM<sup>+</sup>01] ESTEVEA, J. ; LOUSAA, A. ; MARTINEZA, E. ; AMD E.B. HALAC, H. H. ; REINOSOB, M.: Amorphous Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> films: an example of materials presenting low indentation hardness and high wear resistance. In: *Diamond Rel. Mater.* 10 (2001), Nr. 3-7, S. 1053–1057
- [Fel92] FELLA, R.: *Herstellung, Aufbau, Eigenschaften und Anwendungsverhalten von metastabilen Schichten aus dem System Ti-Si-C-N*, Universität Karlsruhe, Diss., 1992
- [FHLL92] FRELLER, H. ; HEMPEL, A. ; LILGE, J. ; LORENZ, H.P.: Influence of intermediate layers and base materials on adhesion of amorphous carbon and metal-carbon coatings. In: *Diamond Rel. Mater.* 1 (1992), S. 563–569
- [FR99] FALBE, J. (Hrsg.) ; REGITZ, M. (Hrsg.): *CD Römpp Chemie Lexikon*. Thieme, New York, Stuttgart, 1999
- [FSB<sup>+</sup>02] FERNÁNDEZ-RAMOS, C. ; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J.C. ; BELIN, M. ; DONNET, C. ; PONSONNET, L. ; FERNÁNDEZ, A.: Tribological behaviour and chemical characterisation of Si-free and Si-containing carbon nitride coatings. In: *Diamond Rel. Mater.* 11 (2002), S. 169–175
- [FSK<sup>+</sup>97] FRIEDMANN, T.A. ; SULLIVAN, J.P. ; KNAPP, J.A. ; TALLANT, D.R. ; FOLLSTAEDT, D.M.: Thick stress-free amorphous-tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), Nr. 26, S. 3820–3822
- [GBTD95] GRISCHKE, M. ; BEWILOGUA, K. ; TROJAN, K. ; DIMIGEN, H.: Application-oriented modifications of deposition process for diamond-like-carbon-based coatings. In: *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995), S. 739–745
- [GLC98] GIOTI, M. ; LOGOTHETIDIS, S. ; CHARITIDIS, C.: Stress relaxation and stability in thick amorphous carbon films deposited in layer structure. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), Nr. 2, S. 184–186
- [GM94] Kap. Development and Status of Diamondlike Carbon In: GRILL, A. ; MEYERSON, B.S.: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. John Wiley Sons, New York, 1994, S. 91–141
- [Hae87] HAEFER, R.A.: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*. Springer-Verlag, 1987 (Werkstoff-Forschung und -Technik 5)

- [Hak96] HAKOVIRTA, M.: Adhesion of amorphous diamond-like film on sputtered hardmetal (WC-Co) cutting tools. In: *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996), S. 186–189
- [HD96] HEERMANT, C. ; DENGEL, D.: Klassische Werkstoffkennwerte abschätzen. In: *Materialprüfung* 38 (1996), Nr. 9, S. 374–378
- [Heu91] HEUBERGER, A. (Hrsg.): *Mikromechanik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991
- [HHO<sup>+</sup>99] HALAC, E.B. ; HUCK, H. ; OVIEDO, C. ; REINOSO, M.E. ; DE BENYACAR, M.A.R.: Growth of amorphous Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> thin films using a methane-silane high energy ion beam. In: *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999), S. 51–55
- [Hol86] HOLLECK, H.: Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten. In: *Z. Werkstofftech.* 17 (1986), S. 334–341
- [Hol89] HOLLECK, H.: Neue Entwicklungen bei PVD-Hartstoffbeschichtungen. In: *Metall* 43 (1989), Nr. 7, S. 614–624
- [Hol91] HOLLECK, H.: Designing advanced coatings for wear protection. In: *Surf. Eng.* 7 (1991), Nr. 2, S. 137–144
- [Int95] INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (Hrsg.): *Powder Diffraction File*. Pennsylvania, USA, 1995
- [KB00a] KLAGES, C.-P. ; BEWILOGUA, K.: Diamond-like Carbon Films-Adhesion of DLC Films. In: RIEDEL, R. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, S. 640–642
- [KB00b] KLAGES, C.-P. ; BEWILOGUA, K.: Diamond-like Carbon Films-Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C:H). In: RIEDEL, R. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, S. 623–627
- [KEKJ91] KNOTEK, O. ; ELSING, R. ; KRÄMER, G. ; JUNGBLUT, F.: On the origin of compressive stress in PVD coatings - an explicative model. In: *Surf. Coat. Technol.* 46 (1991), S. 265–274
- [KKHI60] KAKINOKI, J. ; KATADA, K. ; HANAWA, T. ; INO, T.: Electron Diffraction Study of Evaporated Carbon Films. In: *Acta Cryst.* 13 (1960), S. 171–179
- [KSS96] KLAFFKE, D. ; SCHULTRICH, B. ; SCHEIBE, H.-J.: Zusammenhänge zwischen tribologischem Verhalten und mechanischen Eigenschaften bei harten amorphen Kohlenstoffschichten. In: ZUM GAHR, K.-H. (Hrsg.): *Reibung und Verschleiss: Vortragstexte der Tagung, Bad Nauheim, 21. und*

22. März 1996, DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel, 1996, S. 141–146
- [KWK<sup>+</sup>93] KLEBER, R. ; WEILER, M. ; KRÜGER, A. ; SATTEL, S. ; KUNZ, G. ; JUNG, K. ; ERHARDT, H.: Influence of ion energy and flux composition on the properties of plasma-deposited amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon films. In: *Diamond Rel. Mater.* 2 (1993), S. 246–250
- [KYCB00] KIM, J.G. ; YU, Jin ; CHO, D.H. ; BAIK, Y.J.: Calculation of intrinsic stress by creep deformation of an Si substrate on chemical vapor deposited diamond films. In: *Diamond Rel. Mater.* 9 (2000), S. 61–66
- [LAF97] LOBIONDO, N.E. ; AHARONOV, R.R. ; FONTANA, R.P.: An investigation of the properties of Ti-C:H films. In: *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997), S. 652–657
- [LBS<sup>+</sup>01] LEISTE, H. ; BAUER, Ch. ; SELL, K. ; STÜBER, M. ; ULRICH, S. ; HOLLECK, H.: Graded B-C-N-coatings. In: *CIP'2001 proceedings: 13<sup>th</sup> international colloquium on plasma processes*, 2001, S. 97–99
- [LGPC99] LOGOTHETIDIS, S. ; GIOTI, M. ; PATSALAS, P. ; CHARITIDIS, C.: Insights on the deposition mechanism of sputtered amorphous carbon films. In: *Carbon* 37 (1999), S. 765–969
- [LK98] LIN, Chii R. ; KUO, Cheng T.: High adhesion and quality diamond films on steel substrate. In: *Diamond Rel. Mater.* 7 (1998), S. 903–907
- [LKRE90] LIFSHITZ, Y. ; KASI, S.R. ; RABALAIS, J.W. ; ECKSTEIN, W.: Subplantation model for film growth from hyperthermal species. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), Nr. 15, S. 10468–10480
- [LLG94] LIFSHITZ, Y. ; LEMPERT, G.D. ; GROSSMANN, E.: Substantiation of Subplantation Model for Diamondlike Film Growth by Atomic Force Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), Nr. 17, S. 2753–2756
- [LSSH99] LEISTE, H. ; STÜBER, M. ; SCHIER, V. ; HOLLECK, H.: Microstructural characterisation of TiC-TiN gradient coatings deposited by non-reactive magnetron sputtering. In: *Materials Science Forum* 308-311 (1999), S. 467–475
- [MGR84] MESSIER, R. ; GIRI, A.P. ; ROY, R.A.: Revised structure zone model for thin film physical structure. In: *J. Vac. Technol. A* 2 (1984), Nr. 2, S. 500–503
- [MMP91] MCKENZIE, D.R. ; MULLER, D. ; PAILTHORPE, B.A.: Compressive-Stress-Induced Formation of Thin-Film Tetrahedral Amorphous Carbon. In: *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), Nr. 67, S. 773–776

- [MMP<sup>+</sup>96] MARKS, N.A. ; MCKENZIE, D.R. ; PAILTHORPE, B.A. ; BERNASCONI, M. ; PARRINELLO, M.: Microscopic Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Nr. 5, S. 768–771
- [MP97] MOUNIER, E. ; PAULEAU, Y.: Mechanisms of intrinsic stress generation in amorphous carbon thin films prepared by magnetron sputtering. In: *Diamond Rel. Mater.* 6 (1997), S. 1182–1191
- [Mül86] MÜLLER, K.-H.: Modelling Ion-Assisted Deposition of CeO<sub>2</sub> Films. In: *Appl. Phys. A* 40 (1986), S. 209–213
- [OP92] OLIVER, W.C. ; PHARR, G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: *J. Mater. Res.* 7 (1992), Nr. 6, S. 1564–1583
- [OS94] ONOPRIENKO, A.A. ; SHAGINYAN, L.R.: Role of microstructure in forming thin carbon film properties. In: *Diamond Rel. Mater.* 3 (1994), S. 1132–1136
- [Par54] PARRATT, L.G.: Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. In: *Phys. Rev.* 95 (1954), Nr. 2, S. 359–369
- [Pie93] PIERSON, H.O.: *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, Processing and Applications.* Noyes Publications, New Yersey, USA, 1993
- [PPC99] PRECHT, W. ; PANCIELEJKO, M. ; CZYZNIEWSKI, A.: Structure and tribological properties of carbon and carbon nitride films, obtained by the ARC method. In: *Vacuum* 53 (1999), S. 109–112
- [PS99] Kap. Biokompatibilität von CVD-Diamantschichten auf Titanlegierungen  
In: PLANCK, H. (Hrsg.) ; STALLFORTH, H. (Hrsg.): *Band IV Symposium 4: Werkstoffe für die Medizintechnik.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999, S. 11–15
- [PZL<sup>+</sup>02] PAPAKONSTANTINOPOULOS, P. ; ZHAO, J.F. ; LEMOINE, P. ; MCADAMS, E.T. ; MCLAUGHLIN, J.A.: The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films. In: *Diamond Rel. Mater.* 11 (2002), S. 1074–1080
- [RBS<sup>+</sup>01] REINOSO, M. ; BRUSA, R.S. ; SOMOZA, A. ; DENG, W. ; KARWASZ, G.P. ; ZECCA, A. ; HALAC, E.B. ; HUCK, H.: Positron study of defects in a-Si<sub>x</sub>C<sub>x-1</sub> films produced by ion beam deposition method. In: *Appl. Surf. Sci.* 177 (2001), S. 96–102

- [RCC<sup>+</sup>00] RIEDO, E. ; COMIN, F. ; CHEVRIER, J. ; SCHMITHUSEN, F. ; DECOSAS, S. ; SANCROTTI, M.: Structural properties and surface morphology of laser-deposited amorphous carbon and carbon nitride films. In: *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000), S. 124–128
- [Rob93] ROBERTSON, J.: Deposition mechanisms for promoting sp<sup>3</sup> bonding in diamond-like carbon. In: *Diamond Rel. Mater.* 2 (1993), S. 984–989
- [Rob94] ROBERTSON, J.: The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H. In: *Diamond Rel. Mater.* 3 (1994), S. 361–368
- [RV92] ROTHER, B. ; VETTER, J.: *Plasma-Beschichtungs-Verfahren und Hartstoff-Schichten.* Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992
- [SLU<sup>+</sup>02] STÜBER, M. ; LEISTE, H. ; ULRICH, S. ; HOLLECK, H. ; SCHILD, D.: Microstructure and properties of low friction TiC-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering. In: *Surf. Coat. Technol.* 150 (2002), S. 218–226
- [SSG<sup>+</sup>96] SCHULTRICH, B. ; SCHEIBE, H.-J. ; GRANDREMY, G. ; DRESCHER, D. ; SCHNEIDER, D.: Elastic modulus as a measure of diamond likeness and hardness of amorphous carbon films. In: *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996), S. 914–918
- [SSH95] STÜBER, M. ; SCHIER, V. ; HOLLECK, H.: Properties and performance of new metastable Ti-B-C-N hard coatings prepared by magnetron sputtering. In: *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995), S. 833–837
- [Stü97] STÜBER, M.: *Magnetron-geputterte superharte, amorphe Schichten mit gradiertem Schichtaufbau,* Universität Karlsruhe, Diss., 1997
- [SUL<sup>+</sup>99] STÜBER, M. ; ULRICH, S. ; LEISTE, H. ; KRATSCH, A. ; HOLLECK, H.: Graded layer design for stress-reduced and strongly adherent superhard amorphous carbon films. In: *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999), S. 591–598
- [SUR<sup>+</sup>96] SCHWAN, J. ; ULRICH, S. ; ROTH, H. ; ERHARDT, H. ; SILVA, S.R.P. ; ROBERTSON, J. ; SAMLENSKI, R. ; BRENN, R.: Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating. In: *J. Appl. Phys.* 79 (1996), Nr. 3, S. 1416–1422
- [SUR<sup>+</sup>97] SNITKA, V. ; ULCINAS, A. ; RACKAITIS, M. ; ZUKAUSKAS, D. ; FUKUI, M.: Microtribological properties of diamond-like and hydrogenated carbon coatings grown by different methods. In: *Diamond Rel. Mater.* 6 (1997), S. 1–5

- [Sus00] SUSSMANN, R.S.: Applications of Diamond Synthesized by Chemical Vapor Deposition. In: RIEDEL, R. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, S. 573–619
- [SXT<sup>+</sup>96] SILVA, S.R.P. ; XU, Shi ; TAY, B.K. ; TAN, H.S. ; SCHEIBE, H.-J. ; CHHOWALLA, M. ; MILNE, W.I.: The structure of tetrahedral amorphous carbon thin films. In: *Thin Solid Films* 290-291 (1996), S. 317–322
- [Tho74] THORNTON, J.A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974), Nr. 4, S. 666–670
- [Tho83] THORPE, M.F.: Continuous deformations in random networks. In: *J. Non-Cryst. Solids* 57 (1983), S. 355–370
- [UBH<sup>+</sup>02] ULRICH, S. ; BAUER, Ch. ; HOLLECK, H. ; LEISTE, H. ; STÜBER, M. ; YE, J. ; SCHWAN, J.: Influence of the energy of sputtered carbon atoms on the constitution of diamond-like carbon thin films. In: *Diamond Rel. Mater.* 11 (2002), S. 1010–1014
- [Ulr96] ULRICH, S.: *Herstellung superharter Materialien durch Magnetronzerstäuben und Ionenplattieren*, Universität Kaiserslautern, Diss., 1996
- [VCL<sup>+</sup>97] VOEVODIN, A.A. ; CAPANO, M.A. ; LAUBE, S.J.P. ; DONLEY, M.S. ; ZABINSKI, J.S.: Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transition in Ti-C thin films. In: *Thin Solid Films* 298 (1997), S. 107–115
- [VOZ99] VOEVODIN, A.A. ; O'NEILL, J.P. ; ZABINSKI, J.S.: Tribological performance and tribochemistry of nanocrystalline WC/amorphous diamond-like carbon composites. In: *Thin Solid Films* 342 (1999), S. 194–200
- [VSP99] VILLIGER, P. ; SPRECHER, Ch. ; PETERS, J.A.: Parameter optimisation of Ti-DLC coatings using statistically based methods. In: *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999), S. 585–590
- [Win87] WINDISCHMANN, H.: An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering. In: *J. Appl. Phys.* 62 (1987), Nr. 5, S. 1800–1807
- [WKF<sup>+</sup>00] WAIDMANN, S. ; KNUPFER, M. ; FINK, J. ; KLEINSORGE, B. ; ROBERTSON, J.: High-resolution electron energy-loss spectroscopy of undoped and nitrogen-doped tetrahedral amorphous carbon films. In: *Diamond Rel. Mater.* 9 (2000), S. 722–727

- [WSG<sup>+</sup>96] WEILER, M. ; SATTEL, S. ; GIessen, T. ; JUNG, K. ; ERHARDT, H. ; VEERASAMY, V.S. ; ROBERTSON, J.: Preparation and properties of highly tetrahedral hydrogenated amorphous carbon. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Nr. 3, S. 1594–1608
- [YB00] YUAN, J. ; BROWN, L.M.: Investigation of atomic structures of diamond-like amorphous carbon by electron energy loss spectroscopy. In: *Micron* 31 (2000), S. 515–525
- [Ye00] YE, J.: *Deposition of Cubic Boron Nitride Thin Films by Radio Frequency Bias Sputtering*, Universität Kaiserslautern, Diss., 2000
- [YKK<sup>+</sup>02] YANG, S.H. ; KONG, H. ; K.R.LEE ; PARK, S. ; KIM, D.E.: Effect of environment on the tribological behavior of Si-incorporated diamond-like carbon films. In: *Wear* 252 (2002), S. 70–79
- [Yos89] YOSHIKAWA, M.: Raman Spectra of diamondlike Amorphous Carbon films. In: *Materials Science Forum* 52-53 (1989), S. 365–385
- [ZR00] ZERR, A. ; RIEDEL, R.: Introduction: Novel Ultrahard Materials - Diamond-like and Amorphous Carbon. In: RIEDEL, R. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, S. LV–LVI
- [Zum85] ZUM GAHR, K.H.: Tribologie: Reibung-Verschleiß-Schmierung. In: *Naturwissenschaften* 72 (1985), S. 260–267