



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5644

**Herstellung und Charakterisierung von gesputterten Bornitrid- und Borcarbid-Schichten und deren Modifikation durch Ionenimplantation**

**Chung-I, Chiang**

Institut für Nukleare Festkörperphysik

September 1995

---



**Forschungszentrum Karlsruhe  
Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5644**

**Herstellung und Charakterisierung von gesputterten Bornitrid-  
und Borcarbid-Schichten und deren Modifikation  
durch Ionenimplantation**

*Chung-I, Chiang*

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**1995**

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

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

**ISSN 0947-8620**

## ZUSAMMENFASSUNG

Nanokristalline Borcarbid- und kubische Bornitrid-Schichten wurden durch Sputtern hergestellt. Es wurden die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften sowie der Einfluß der Sputterparameter wie HF-Leistung, Bias-Spannung, Substrattemperatur, Zusammensetzung und Durchsatz des Sputtergases auf Struktur und Eigenschaften untersucht. Der Einfluß des Bombardements konnte durch den spezifischen Ionenimpuls  $P^* = [\text{Ionenimpuls} \cdot (\text{Ionenfluß} / \text{Atomfluß})]$  beschrieben werden. Der spezifische Ionenimpuls ist dabei proportional zur HF-Leistung und zu der 1.5 ten Potenz der Bias-Spannung.

Für Bornitrid wurden in den Schichten zwei Phasen beobachtet: hexagonales Bornitrid (h-BN) und kubisches Bornitrid (c-BN); die Schichten waren einphasig oder bestanden aus einer Mischung beider Phasen. Es gelang nanokristalline Schichten mit einer Depositionsrate von 2 nm/s sowohl auf Silizium als auch auf Hartmetall (WC-6%Co) abzuscheiden. Stöchiometrische Schichten wuchsen bereits ab Raumtemperatur (etwa  $0.07 T_m$ ,  $T_m$  = Schmelztemperatur  $\sim 3900$  K) kristallin auf. Alle Schichten enthalten jedoch etwa 8 at % Kohlenstoff und 6 at% Sauerstoff als Verunreinigung, die hauptsächlich aus dem Target stammen. Diese Verunreinigungskonzentrationen sind unabhängig von den Abscheidparametern. Das c-BN Wachstum tritt ab einem Schwellen-Ionenimpuls auf, der von der Substrattemperatur, von der Zusammensetzung des Sputtergases und vom Durchsatz des Sputtergases abhängt. Der c-BN Volumenanteil durchläuft ein Maximum mit zunehmendem Ionenimpuls.

Ein detaillierter Vergleich der hier erzielten Ergebnisse mit Resultaten an Schichten, die mit dem IBAD- (= Ion Beam Assisted Deposition) Verfahren erzeugt wurden und mit den in der Literatur beschriebenen Wachstums-Modellen kann man feststellen, daß man Schichten mit vorwiegend kubischer Phase durch HF-Sputtern, das bisher nur wenig erfolgreich war, bei einer bestimmten Kombination der Abscheidparameter herstellen kann. Diese Kombination von Abscheidparametern kann durch den spezifischen Ionenimpuls beschrieben werden, was gleichzeitig das Impulsübertragungsmodell des c-BN Wachstums unterstützt.

Es wurde festgestellt und theoretisch untermauert, daß für gesputterte Schichten die nanokristalline c-BN Phase stabiler ist als die nanokristalline h-BN Phase.

Allerdings ist für die Keimbildung der c-BN Phase eine höhere Aktivierungsenergie notwendig. Die kinetische Schwierigkeit der Keimbildung des c-BN wird durch das Bombardement mit energetischen Teilchen, durch Tempern sowie durch die Erhöhung des Durchsatzes des Sputtergases überwunden. Sobald sich c-BN Keime gebildet haben, wachsen die Keime wegen der höheren Stabilität der c-BN Phase weiter. Die Vickershärte der BN-Schichten nimmt mit zunehmender Korngröße und steigendem c-BN Volumenanteil zu. Sie betrug 4500 HV 0.05 bzw. 3000 HV 0.1 für c-BN Schichten mit einer Korngröße von 4 nm. Die Vickershärte der c-BN Schichten hängt von der Schichtdicke ab. Für poröse c-BN Schichten betrug die Vickershärte nur 200 HV 0.2 beim Vickers-Verfahren bzw. 40 N/mm<sup>2</sup> beim Ultramikrohärte-Verfahren (Nanoindentation). Die kritische Last beim Ritztest für c-BN Schichten auf Silizium und WC-6%Co betrug 20 N bzw. 15 N.

Borcarbid-Schichten konnten mit einer Depositionsrate von 0.6 nm/s hergestellt werden. Kristalline Schichten bildeten sich erst oberhalb von 950°C (etwa 0.44  $T_m$ ,  $T_m \sim 2700$  K). Sie enthalten 2 at% Stickstoffverunreinigung, die aus dem Target stammt. Das Wachstum ohne Anwendung einer Bias-Spannung war mit den (211)<sub>r</sub>- (r: rhomboedrisch) und (111)<sub>r</sub>-Ebenen parallel zur Oberflächennormalen des Substrats texturiert. Nichttexturiertes Wachstum wurde durch Ionenbombardement bei einem Ionenimpuls oberhalb 1550 (eV·amu)<sup>1/2</sup> (amu = "atomic mass unit") hervorgerufen. Ab einem Ionenimpuls von 2050 (eV·amu)<sup>1/2</sup> waren die Schichten amorph. Das texturierte Wachstum ist energiebegünstigt unter biaxialen Druckspannungen, da der Widerstand von der Druckbeanspruchung her am kleinsten in Richtung der hexagonalen Ebenen ist. Die Argon-Inkorporation verursacht die Druckspannung. Das texturierte Wachstum wurde ab einem bestimmten Ionenimpuls gestört. Die Vickershärte kristalliner Schichten betrug 6300 HV 0.05 bzw. 2800 HV 0.2. Die Vickershärte amorpher Schichten betrug 4000 HV 0.05 bzw. 2500 HV 0.2. Die kritische Last beim Ritztest für kristalline Schichten auf Si und WC-6%Co betrug 15 N bzw. 5 N.

Es wurde die Möglichkeit untersucht, sowohl die mechanischen und tribologischen Eigenschaften in Oberflächennähe als auch die Haftfestigkeit an der Grenzfläche durch Ionenimplantation zu verändern. Die Bildung einer Bornitrid-Oberflächenschicht nach Stickstoffimplantation wurde auf Borcarbid-Schichten

beobachtet. Dadurch wurde die integrale Härte (= Härtewert mit der Eindringtiefe größer als die implantierte Ionenreichweite), die Reibungszahl und die lineare Verschleißintensität von kristallinen Schichten von 2800 HV 0.2 auf 2400 HV 0.2, von 0.18 auf 0.09 bzw. von  $3.7 \cdot 10^{-8}$  auf  $2.7 \cdot 10^{-8}$  verringert. Die integrale Härte und die lineare Verschleißintensität von amorphen Schichten wurden dagegen nach der Implantation von 2500 HV 0.2 auf 2900 HV 0.2 bzw. von  $5.0 \cdot 10^{-8}$  auf  $7.6 \cdot 10^{-8}$  vergrößert. Dagegen nimmt die Reibungszahl von 0.11 auf 0.09 ab. Für poröse Bornitrid-Schichten nimmt die integrale Härte nach Stickstoff-Implantation von  $40 \text{ N/mm}^2$  auf  $150 \text{ N/mm}^2$  aufgrund der Erzeugung von Defekten zu.

Durch Ionenstrahlmischen mit Stickstoffionen an der Grenzfläche zwischen kristalliner Borcarbid-Schicht und dem Si-Substrat stieg die kritische Last beim Ritztest von 10 N auf 14 N an. Durch MeV-Heliumionenbestrahlung wurde eine Steigerung der kritischen Last von 10 N auf 20 N erreicht. Die Auswirkung der MeV-Ionenbestrahlung auf Haftung der Grenzfläche ist effektiver als die des Ionenstrahlmischens und erreicht eine Erhöhung der Haftfestigkeit um einen Faktor zwei. Das Schichtversagen bleibt adhäsiv. Die Ursache der Verbesserung der Haftfestigkeit beim Ionenstrahlmischen ist die Erzeugung von Bornitrid-Verbindungen, die als Haftvermittler dienen. Mit MeV-Ionenbestrahlung wird sowohl eine Veränderung des Spannungszustandes als auch eine Veränderung der chemischen Bindung an der Grenzfläche durch Elektronenanregung erreicht.

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SPUTTERED BORON NITRIDE AND BORON CARBIDE FILMS AND THEIR MODIFICATION BY ION IMPLANTATION

## ABSTRACT

Nanocrystalline cubic boron nitride and boron carbide films have been synthesized using sputtering. The relationship between the structures and properties as well as the influence of the deposition parameters, such as rf power, bias voltage, substrate temperature, composition and flow rate of the sputtering gas, on the structures and properties have been studied. The influence of the ion bombardment could be described by the specific ion momentum  $P^* = [\text{ion momentum} \cdot (\text{ion flux}/\text{atom flux})]$ . The specific ion momentum was found to be proportional to the rf power and to the 1.5th power of the bias voltage.

Two phases have been identified in our boron nitride films: hexagonal boron nitride (h-BN) and cubic boron nitride (c-BN); the films were either single phase or contained a mixture of these two phases. Nanocrystalline boron nitride films have been grown with a deposition rate of 2 nm/s not only on Si but also on hard metal (WC-6%Co) substrates. Stoichiometric and crystalline films have already been grown at room temperature (about  $0.1 T_m$ ,  $T_m = \text{melting point} - 3900 \text{ K}$ ). All the films contained about 8 at% carbon and 6 at% oxygen as impurities, which come mainly from the target. The concentration of the impurities is independent of the deposition parameters. The growth of c-BN appears after the specific ion momentum larger than a threshold value, which is dependent on the substrate temperature, composition and on the flow rate of the sputtering gas. The volume content of c-BN runs through a maximum value with increasing specific ion momentum.

The results obtained in this study have been compared with those obtained by IBAD-process (Ion Beam Assisted Deposition) and with the proposed models in the literature. It can be concluded that, films composed mainly of c-BN phase can be prepared by rf sputtering method under definite combinations of sputtering parameters, which is up to now not very successfully conducted else-



where. These combinations can be combined into a single parameter as the specific ion momentum. This supports at the same time the momentum transfer model of the growth mechanism of the c-BN.

It has been both experimentally and theoretically proved, that the nanocrystalline c-BN phase is more stable than nanocrystalline h-BN phase in sputtered films. However the formation of c-BN nuclei needs larger activation energy. This kinetic restriction can be overcome by bombarding with energetic particles, by annealing or by increasing the flow rate of the sputtering gas. As soon as the c-BN nuclei have been formed, they continue to grow because of the higher stability of the c-BN phase. The Vicker's hardness of the BN films increases with increasing grain size and volume content of the c-BN phase. The Vicker's hardness of a c-BN film with a grain size of 4 nm is 4500 HV 0.05 and 3000 HV 0.1. The Vickers's hardness of the c-BN films depends also on the density of the films. For porous films the hardness is only 200 HV 0.2 as obtained by microvicker's test or 40 N/mm<sup>2</sup> as obtained by nanoindentation. The critical load for c-BN film on Si and WC-6%Co substrate, which was determined by a scratch test, is 20 N and 15 N respectively.

Boroncarbide films have been grown with a deposition rate of 0.6 nm/s. For substrate temperatures higher than 950°C (about 0.44  $T_m$ ,  $T_m \sim 2700$  K) crystalline films have been grown. The films contain 2 at% nitrogen impurity, which comes from the target. Without the application of bias voltage the growth of crystalline films is textured with  $(211)_r$ - (r : rhombohedral) and  $(111)_r$ -planes parallel to the normal direction of the substrate. Ion bombardment with a specific ion momentum larger than 1550 (eV·amu)<sup>1/2</sup> (amu = atomic mass unit) caused nontextured growth. For the specific ion momentum larger than 2050 (eV·amu)<sup>1/2</sup> the films will be amorphized. The textured growth is favored by the compressive stress because the resistance to compression is lowest along the direction of the hexagonal plane. The incorporation of argon causes the compressive stress. This textured growth will be disturbed, if the specific ion momentum is larger than a certain value. The Vicker's hardness of the crystalline films is 6300 HV 0.05 and 2800 HV 0.2. The Vicker's hardness of the amorphous films is 4000 HV 0.05 and 2500 HV 0.2. The critical load by scratch test for crystalline films on Si and WC-6%Co substrates is 15 N and 5 N respectively.

We have also studied the feasibility of modifying the mechanical and tribological properties at the surface and of modifying the adhesion at the film/substrate interface by ion implantation. A boron carbon nitride film has been formed on the surface of a boron carbide film after implantation of nitrogen ions. The integrated hardness (= Hardness value with the penetration depth deeper than the range of the implanted ions), friction coefficient and linear wear intensity of a crystalline film will then be reduced from 2800 to 2400 HV 0.2, from 0.18 to 0.09 and from  $3.7 \cdot 10^{-8}$  to  $2.7 \cdot 10^{-8}$  respectively. However, the hardness and linear wear intensity of an amorphous films is increased from 2500 to 2900 HV 0.2 and from  $5.0 \cdot 10^{-8}$  to  $7.6 \cdot 10^{-8}$  respectively. The friction coefficient however is reduced from 0.11 to 0.09. The Vicker's hardness of a boron nitride film is increased from 40 N/mm<sup>2</sup> to 150 N/mm<sup>2</sup> after implantation of nitrogen due to the generation of defects.

The critical load for crystalline boron carbide films on Si substrates has been improved by nitrogen ion beam mixing from 10 N to 14 N. By MeV-helium ion irradiation the critical load is increased from 10 N to 20 N. The effect of the MeV-ion irradiation on the adhesion is about two times more effective than the ion beam mixing. The failure is adhesive. The reason for the improvement of the critical load by ion beam mixing is the formation of boron nitride bonding in the interface. Not only the stress states but also the bonding states at the film/substrate interface will be changed by MeV-ion irradiation.

# INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2.	GRUNDLAGEN	
2.1	Schichtherstellung durch Sputtern .....	5
2.1.1	Sputterprozeß .....	5
2.1.2	Sputterausbeute .....	6
2.1.3	Energie der zerstäubten Atome .....	7
2.2	Mikrostruktur und Eigenschaften gesputterter Schichten .....	14
2.2.1	Keimbildung und Keimwachstum .....	14
2.2.2	Strukturzonenmodelle .....	19
2.2.3	Einfluß des Ionenbombardements .....	23
2.3	Modifizierung der Schicht durch Ionenstrahl-Verfahren ..	29
2.3.1	Modifizierungsprozesse .....	29
2.3.2	Ionenimplantation .....	29
2.3.3	Strahlenschäden .....	36
2.3.4	Modifizierung der Grenzflächen .....	38
3.	LITERATURÜBERSICHT	
3.1	Struktur des Bornitrids und Borcarbids .....	40
3.1.1	Struktur des Bornitrids .....	40
3.1.2	Struktur des Borcarbids .....	45
3.2	Herstellung von Bornitrid- und Borcarbidschichten durch Sputtern .....	47
3.2.1	Herstellung von Bornitrid-Schichten .....	47
3.2.2	Herstellung von Borcarbidschichten .....	52
3.3	Modifizierung der Schichten durch Ionenimplantation .....	52
3.3.1	Ionenimplantation .....	52
3.3.2	Ionenstrahlenschäden .....	53

3.4	Zusammenfassung .....	54
-----	-----------------------	----

#### 4. EXPERIMENTELLES

4.1	Schichtherstellung durch Sputtern .....	55
4.1.1	HF-Sputteranlage .....	55
4.1.2	Target .....	56
4.1.3	Substrat .....	57
4.1.4	Abscheideparameter .....	58
4.2	Tempern der Schichten .....	61
4.3	Plasma Diagnose .....	62
4.4	Ionenbestrahlung .....	63
4.4.1	Klassifizierung des Bestrahlungsprozesses .....	63
4.4.2	Modifizierung der Oberfläche .....	63
4.4.3	Modifizierung der Grenzfläche .....	65
4.4.4	Ionenimplantationsanordnung .....	66
4.5	Charakterisierung der Schichtstruktur .....	68
4.5.1	Strukturanalyse .....	68
4.5.2	Bestimmung der Korngröße .....	71
4.5.3	Bestimmung der Textur .....	72
4.6	Charakterisierung der Morphologie .....	72
4.7	Bestimmung des Bindungszustands der Schichten .....	74
4.8	Bestimmung der Zusammensetzung der Schichten .....	74
4.9	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Schichten .....	78
4.9.1	Härte .....	78
4.9.2	Zähigkeitsabschätzung .....	84
4.9.3	Haftfestigkeitsabschätzung .....	84
4.9.4	Schichteigenspannung .....	85
4.10	Charakterisierung des Verschleißverhaltens der Schichten	86

4.10.1	Anordnung des Verschleißtests .....	86
4.10.2	Kenngrößen .....	86
<b>5.</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	
5.1	Herstellung und Charakterisierung von Bornitrid- Schichten .....	88
5.1.1	Sputterprozeß .....	88
5.1.2	Zusammensetzung gesputterter Schichten .....	94
5.1.3	Mikrostruktur gesputterter Schichten .....	100
5.1.4	Bindungszustand gesputterter Schichten .....	119
5.1.5	Phasenumwandlung des Bornitrids .....	123
5.1.6	Diskussion der Herstellung von Bornitrid- Schichten .....	129
5.2	Herstellung und Charakterisierung von Borcarbid- Schichten .....	142
5.2.1	Sputterprozeß .....	142
5.2.2	Zusammensetzung gesputterter Schichten .....	146
5.2.3	Mikrostruktur gesputterter Schichten .....	151
5.2.4	Bindungszustand gesputterter Schichten .....	170
5.2.5	Diskussion der Herstellung von Borcarbid- Schichten .....	172
5.3	Mechanische und Tribologische Eigenschaften und deren Modifikation durch Ionenimplantation .....	174
5.3.1	Borcarbid-Schichten .....	174
5.3.2	Bornitrid-Schichten .....	205
<b>6.</b>	<b>ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION UND AUSBLICK</b>	
6.1	Schichtherstellung durch Sputtertechnik .....	219
6.1.1	Bornitrid-Schichten .....	220
6.1.2	Borcarbid-Schichten .....	226
6.1.3	Borcarbonitrid-Schichten .....	228
6.1.4	Ausblick zur Schichtherstellung .....	229

6.2	Modifizierung der Schichteigenschaften durch Ionenimplantation .....	230
6.2.1	Modifizierungen in Oberflächennahe .....	230
6.2.2	Modifizierungen an der Grenzfläche .....	231
6.2.3	Ausblick zur Modifizierung der Schichteigenschaften durch Ionenbestrahlung .....	232
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>233</b>

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2-1	Sputterausbeute (a) des Bornitrids und (b) des Borcarbids	8
Abb. 2-2	I-V-Charakteristik einer Langmuir-Sonde .....	11
Abb. 2-3	Verlauf (a) der Teilchendichte, (b) und (c) des Potentials beim Sputtern ohne und mit Bias-Spannung .....	15
Abb. 2-4	Strukturzonenmodell nach Mavchan und Demchishin .....	20
Abb. 2-5	Schematische Darstellung der physikalische Effekte nach Thornton .....	21
Abb. 2-6	Strukturzonenmodell nach Meissner .....	22
Abb. 2-7	Die lineare Wärmeausdehnung als Funktion der Temperatur für Bornitrid, Borcarbide und Silizium .....	25
Abb. 2-8	Schematische Darstellung der Modifizierungsprozesse durch Ionenstrahl-Verfahren .....	29
Abb. 3-1	Die Modifikationen des Bornitrids .....	40
Abb. 3-2	Das Zustandsdiagramm des Bornitrids .....	44
Abb. 3-3	Die Elementarzelle des Borcarbids .....	46
Abb. 3-4	Das Zustandsdiagramm des Borcarbids .....	47
Abb. 4-1	Schematische Darstellung der Sputteranordnung .....	55
Abb. 4-2	Schematische Darstellung der Kathode .....	56
Abb. 4-3	Oberflächenmorphologie (a) eines Silizium-Substrats und (b) eines WC-6%Co-Substrats .....	59
Abb. 4-4	Temperaturverlauf (a) des Intervall-Sputterns und (b) des In-situ-Tempers .....	62
Abb. 4-5	(a) Die Anordnung und (b) die Zylindersonde zur Plasma- Diagnose des Sputterns .....	63

Abb. 4-6	Schematische Darstellung des Bestrahlungsprozesses ....	64
Abb. 4-7	Implantationsprofil für 10% Stickstoffionen im (a) Bor- carbid und (b) Bornitrid .....	65
Abb. 4-8	Schematische Darstellung der 350 kV-Ionenimplantations- anlage .....	67
Abb. 4-9	Schematische Darstellung der Röntgenbeugungs- anordnung .....	69
Abb. 4-10	Die Abhängigkeit der Linienintensität einer Bornitrid- Schicht vom Einfallswinkel $\gamma$ beim Glanzwinkelverfahren	70
Abb. 4-11	Schematische Darstellung der Strahlführung der RBS- Messung .....	76
Abb. 4-12	AFM-Aufnahme des Eindrucks auf einer Borcarbid- Schicht .....	79
Abb. 4-13	Kraft P als Funktion von Eindringtiefe h typischer Belastungs/Entlastungs-Meßzyklen .....	82
Abb. 4-14	Schematische Darstellung der Eindruckflächen und Eindrucktiefen .....	82
Abb. 4-15	Schematische Darstellung der Mikro-Stift-Scheibe- Testanlage .....	87
Abb. 5-1	Die Abhängigkeit des Selfbiasing-Potentials von der HF- Leistung .....	89
Abb. 5-2	I-V-Kennlinien des Plasmas beim Sputtern von Bornitrid mit der HF-Leistung als Parameter .....	90
Abb. 5-3	Die Elektronentemperatur als Funktion von der HF- Leistung .....	90
Abb. 5-4	Die Plasmadichte als Funktion von der HF-Leistung ....	91
Abb. 5-5	Das Plasmapotential als Funktion von der HF-Leistung	91



Abb. 5-6	Das Floating-Potential als Funktion von der HF-Leistung	92
Abb. 5-7	Abhängigkeit der Wachstumsrate von der HF-Leistung	94
Abb. 5-8	RBS-Spektren einer h-BN Schicht .....	95
Abb. 5-9	RBS-Spektren einer zweiphasigen BN-Schicht .....	96
Abb. 5-10	Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff als Funktion der HF-Leistung .....	97
Abb. 5-11	Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff als Funktion der Substrattemperatur mit der HF-Leistung als Parameter	98
Abb. 5-12	Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff als Funktion der Bias-Spannung mit der HF-Leistung als Parameter .....	99
Abb. 5-13	Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff als Funktion des Stickstoffanteils im Sputtergas mit der HF-Leistung und Substrattemperatur als Parameter .....	99
Abb. 5-14	XRD-Spektren einer mehrphasigen Bornitrid-Schicht .....	100
Abb. 5-15	Vergleich der XRD-Spektren mehrphasiger BN-Schichten dieser Arbeit und der Arbeit nach /244/ .....	102
Abb. 5-16	HRTEM-Beugungsabbildung (a) der h-BN und (b) der c-c-BN Phase einer BN-Schicht .....	103
Abb. 5-17	XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der HF-Leistung als Parameter .....	105
Abb. 5-18	XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der HF-Leistung als Parameter .....	105
Abb. 5-19	XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der HF-Leistung als Parameter .....	106
Abb. 5-20	XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der Substrattemperatur als Parameter .....	107

Abb. 5-21	Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN und der Volumenanteil der c-BN Phase als Funktion der HF-Leistung mit der Substrattemperatur als Parameter .....	107
Abb. 5-22	Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN und der Volumenanteil der c-BN Phase als Funktion von Substrattemperatur mit der HF-Leistung als Parameter .....	108
Abb. 5-23	Stabilitätsbereiche der BN Phasen im Temperatur-HF-Leistungs-Diagramm mit dem Gasdurchsatz als Parameter	108
Abb. 5-24	Die Korngröße des h-BN und des c-BN als Funktion der Substrattemperatur .....	110
Abb. 5-25	Netzebenenaufnahme einer mehrphasigen BN Schicht ....	111
Abb. 5-26	Die Korngröße des c-BN als Funktion von der HF-Leistung mit der Substrattemperatur als Parameter .....	112
Abb. 5-27	Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN und der Volumenanteil des c-BN als Funktion von der Bias-Spannung mit der HF-Leistung als Parameter .....	112
Abb. 5-28	XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit dem Sputtergasdruck als Parameter .....	113
Abb. 5-29	Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN und der Volumenanteil des c-BN in Abhängigkeit vom Stickstoff-Partial-Druck .....	114
Abb. 5-30	XRD-Spektren von BN-Schichten auf verschiedenen Substraten .....	115
Abb. 5-31	(a) und (b) REM-Aufnahme einer zweiphasigen BN Schicht (c) und (d) REM-Aufnahme einer c-BN Schicht .....	117/118
Abb. 5-32	AFM-Aufnahme (a) einer zweiphasigen BN- und (b) einer c-BN-Schicht .....	120

Abb. 5-33	XPS-Übersichtspektren einer h-BN- und einer c-BN-Schicht .....	121
Abb. 5-34	XPS-Spektren der B 1s-Photolinie (a) einer h-BN- und (b) einer c-BN-Schicht .....	121
Abb. 5-35	XPS-Spektren der N 1s-Photolinie (a) einer h-BN- und (b) einer c-BN-Schicht .....	122
Abb. 5-36	XPS-Spektren der C 1s-Photolinie (a) einer h-BN- und (b) einer c-BN-Schicht .....	122
Abb. 5-37	XPS-Spektren der O 1s-Photolinie (a) einer h-BN- und (b) einer c-BN-Schicht .....	123
Abb. 5-38	XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten gleicher Dicke mit der HF-Leistung als Parameter .....	124
Abb. 5-39	XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der Sputterzeit als Parameter (500 W) .....	125
Abb. 5-40	XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der Sputterzeit als Parameter (50 W) .....	126
Abb. 5-41	XRD-Spektren der Bornitrid-Schichten : (a) Kontinuierliche Deposition und (b) Intervall-Deposition .....	126
Abb. 5-42	XRD-Spektren der h-BN Schichten nach Tempern bei 700°C für (a) 48, (b) 49 und (c) 50 min. ....	128
Abb. 5-43	Arrhenius-Beziehung für die Umwandlung von h-BN in c-BN .....	128
Abb. 5-44	Schematische Darstellung der Abhängigkeit der gesamten Energie für h-BN und c-BN vom Kornradius .....	132
Abb. 5-45	Die Abhängigkeit (a) des Verhältnisses Ionenfluß zu Atomfluß, (b) der spezifischen Ionenenergie und (c) des spezifischen Ionenimpuls von der HF-Leistung .....	137

Abb. 5-46	Die Abhängigkeit des c-BN-Volumenanteils in der Schicht (a) vom Verhältnis Ionenfluß/Atomfluß, (b) von der spezifischen Ionenenergie und (c) vom spezifischen Ionen- impuls .....	138
Abb. 5-47	Die Abhängigkeit des Schwellen-Ionenimpulses von der Substrattemperatur .....	140
Abb. 5-48	I-V-Kennlinien des Plasmas beim Sputtern von Borcarbid mit der HF-Leistung als Parameter .....	142
Abb. 5-49	Die Elektronentemperatur als Funktion der HF-Leistung mit der Bias-Spannung als Parameter .....	143
Abb. 5-50	Die Plasmdichte als Funktion der HF-Leistung mit der Bias-Spannung als Parameter .....	143
Abb. 5-51	Das Plasmapotential als Funktion der HF-Leistung mit der Bias-Spannung als Parameter .....	144
Abb. 5-52	Das Floating-Potential als Funktion der HF-Leistung mit der Bias-Spannung als Parameter .....	144
Abb. 5-53	Die Wachstumsrate als Funktion von der HF-Leistung	145
Abb. 5-54	RBS-Spektrum einer Borcarbid-Schicht .....	146
Abb. 5-55	Das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff als Funktion von der Substrattemperatur .....	147
Abb. 5-56	Das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff als Funktion von der Bias-Spannung .....	148
Abb. 5-57	Das Verhältnis von Argon zu Bor als Funktion von der Bias-Spannung .....	149
Abb. 5-58	Das Verhältnis von Argon zu Bor und von Bor zu Kohlen- stoff als Funktion von der Substrattemperatur .....	149
Abb. 5-59	Das Verhältnis B/C und B/N als Funktion vom Stickstoff- partialdruck .....	150

Abb. 5-60	XRD-Spektren einer Borcarbid-Schicht .....	151
Abb. 5-61	Die Atomanordnung in Richtung senkrecht zur $(111)_r$ -Ebene des Borcarbids .....	153
Abb. 5-62	Die Atomanordnung in Richtung senkrecht zur $(11\bar{1})_r$ -Ebene des Borcarbids .....	153
Abb. 5-63	Die Atomanordnung in Richtung senkrecht zur $(211)_r$ -Ebene des Borcarbids .....	154
Abb. 5-64	Die Mosaikverteilung der Körner in Richtung senkrecht zur $(211)_r$ -Ebene beim $\omega$ -Scan .....	155
Abb. 5-65	XRD-Spektren der Borcarbid-Schicht mit der Substrattemperatur als Parameter .....	155
Abb. 5-66	Das durch ein Laserstylus-Profilometer ermittelte Profil einer Borcarbid-Schicht .....	156
Abb. 5-67	Die Korngröße der Borcarbid-Schichten als Funktion der Substrattemperatur .....	157
Abb. 5-68	XRD-Spektren der Borcarbid-Schichten als Funktion der HF-Leistung .....	158
Abb. 5-69	XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten mit der Bias-Spannung als Parameter .....	159
Abb. 5-70	XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten , gesputtert bei $V_B = -50$ V, mit $T_s$ als Parameter .....	160
Abb. 5-71	Stabilitätsbereiche der Borcarbid-Phasen im Temperatur-Biasspannungs-Diagramm .....	160
Abb. 5-72	Die Korngröße von Borcarbid-Schichten als Funktion von der Bias-Spannung .....	161
Abb. 5-73	XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten mit der Zusammensetzung des Sputtergases als Parameter .....	162

Abb. 5-74	XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten mit der Substrattemperatur als Parameter .....	163
Abb. 5-75	XRD-Spektrum einer (B,C)N Schicht .....	164
Abb. 5-76	XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten auf (a) WC-6%Co (b) Si(111) und (c) Si(100) Substrat .....	165
Abb. 5-77	REM-Aufnahmen von Borcarbid-Schichten mit der Bias-Spannung und der reduzierten Temperatur als Parameter .....	167
Abb. 5-78	AFM-Aufnahmen von (a) amorphen, (b) texturierten und (c) nicht texturierten Borcarbid-Schichten .....	168
Abb. 5-79	Rauhigkeit und mittlerer Durchmesser der Cluster als Funktion der Substrattemperatur .....	169
Abb. 5-80	Rauhigkeit und mittlerer Durchmesser der Cluster als Funktion der Bias-Spannung .....	169
Abb. 5-81	XPS-Übersichtspektrum einer Borcarbid-Schicht .....	170
Abb. 5-82	(a) B 1s, (b) C 1s und (c) O 1s-Photolinien der Borcarbid Schicht .....	171
Abb. 5-83	(a) B 1s, (b) C 1s und (c) N 1s-Photolinien der Schicht in Abb. 5-73(c) .....	173
Abb. 5-84	Die Lastabhängigkeit der Vickershärte einer kristallinen Borcarbid-Schicht .....	175
Abb. 5-85	Vickershärte der Borcarbid-Schichten als Funktion von der Substrattemperatur .....	176
Abb. 5-86	Vickershärte der Borcarbid-Schichten als Funktion von der Bias-Spannung .....	176
Abb. 5-87	REM-Aufnahmen von Palmqvistrissen für ein Last von (a) 3.92 N, (b) 1.96 N und (c) 0.98 N .....	178

Abb. 5-88	Gesamte Rißlänge als Funktion der Substrattemperatur mit der Prüfkraft als Parameter .....	179
Abb. 5-89	Gesamte Rißlänge als Funktion der Bias-Spannung mit der Prüfkraft als Parameter .....	179
Abb. 5-90	Typisches RBS-Spektrum einer mit Stickstoffionen implantierten Borcarbid-Schicht .....	181
Abb. 5-91	Die Ionen- und Strahlenschäden-Verteilung nach der TRIM-Simulation einer Borcarbid-Schicht .....	182
Abb. 5-92	XRD-Spektren (a) der nicht implantierten, (b) der bei einer $T_I = RT$ implantierten und (c) der bei einer $T_I = 600^\circ\text{C}$ implantierten Borcarbid-Schicht .....	183
Abb. 5-93	(a) B 1s, (b) N 1s und (c) C 1s-Photolinien einer implantierten Borcarbid-Schicht .....	184
Abb. 5-94	RBS-Spektrum einer mit mehreren Energien implantierten Borcarbid-Schicht .....	185
Abb. 5-95	Strahlenschäden- und Ionenverteilung nach Implantation mit mehreren Energien .....	186
Abb. 5-96	AFM-Höhenprofile über die Grenze zwischen dem bestrahlten und nicht bestrahlten Bereich einer Borcarbid Schicht .....	187
Abb. 5-97	AFM-Aufnahmen (a) der nicht implantierten und (b) der implantierten Hälfte einer Borcarbid-Schicht .....	188
Abb. 5-98	Belastungs/Entlastungs-Kurve der implantierten Hälfte und der nicht implantierten Hälfte einer Borcarbid-Schicht .....	190
Abb. 5-99	Ultramikrohärte als Funktion der plastischen Eindringtiefe	190
Abb. 5-100	Schematische Darstellung der implantierten Borcarbid-Schicht .....	191

Abb. 5-101	Abhängigkeit des Verschleißverhaltens einer amorphen Borcarbid-Schicht von der Stickstoffionen-Implantation	193
Abb. 5-102	REM-Erscheinungsbild des Verschleißes einer amorphen Borcarbid-Schicht (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte	194
Abb. 5-103	AFM-Erscheinungsbild des Verschleißes einer amorphen Borcarbid-Schicht (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte	195
Abb. 5-104	Reibungszahl als Funktion der Zeit einer kristallinen Borcarbid-Schicht (a) vor und (b) nach der Stickstoffionen-Implantation	196
Abb. 5-105	REM-Erscheinungsbild des Verschleißes einer kristallinen Borcarbid-Schicht (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte	197
Abb. 5-106	AFM-Erscheinungsbild des Verschleißes einer kristallinen Borcarbid-Schicht (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte	198
Abb. 5-107	Abhängigkeit der akustischen Emission von der Last mit verschiedenen Modifizierungen als Parameter	201
Abb. 5-108	Mit dem Lichtmikroskop aufgenommene Erscheinungsbilder von Borcarbid-Schichten beim Ritztest	202/203
Abb. 5-109	Die kritische Last einer Borcarbid-Schicht auf einem WC-6%Co-Substrat vor der Behandlung und nach der MeV-Ionenbestrahlung	204
Abb. 5-110	Vickershärte der Bornitrid-Schichten als Funktion von der HF-Leistung	206
Abb. 5-111	Abhängigkeit der akustische Emission von der Last mit Schichtdicke als Parameter	209
Abb. 5-112	RBS-Spektrum einer implantierten h-BN Schicht	210



Abb. 5-113	RBS-Spektrum einer implantierten c-BN Schicht .....	210
Abb. 5-114	Die Ionen- und Strahlenschäden-Verteilung einer c-BN Schicht (TRIM-Simulation) .....	211
Abb. 5-115	XRD-Spektren einer h-BN Schicht in (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte	212
Abb. 5-116	XRD-Spektren einer c-BN Schicht in (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte	212
Abb. 5-117	Abhängigkeit der Prüflast von der Eindrigtiefe einer c-BN Schicht in der nicht implantierten Hälfte und der implantierten Hälfte .....	213
Abb. 5-118	Ultramikrohärte einer c-BN Schicht in der nicht implantierten Hälfte und implantierten Hälfte .....	214
Abb. 5-119	Abhängigkeit der akustischen Emission von der Last beim Ritztest .....	215
Abb. 5-120	Mit dem Lichtmikroskop aufgenommene Erscheinungsbilder einer c-BN Schicht auf Si beim Ritztest (a) nach MeV-Ionenbestrahlung und (b) nach Ionenstrahlmischen .....	216
Abb. 5-121	Mit dem Lichtmikroskop aufgenommene Ritzspur einer c-BN Schicht auf WC-6%Co beim Ritztest (a) nach MeV-Ionenbestrahlung und (b) nach dem Ionenstrahlmischen	217
Abb. 5-122	Abhängigkeit der akustischen Emission von der last beim Ritztest .....	218

## TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 3-1	Polymorphe Phasenumwandlungen des Bornitrids durch das Hoch-Druck-Hoch-Temperatur-Verfahren .....	42
Tab. 4-1	Eindringtiefen und Bestrahlungsfläche beim Glanzwinkelverfahren .....	69
Tab. 4-2	Bindungsenergie der betrachteten Materialien .....	75
Tab. 5-1	Netzebenenabstände der BN-Schicht .....	104
Tab. 5-2	Eigenschaften der Borcarbid-Schichten und des Borcarbid-Sinterkörpers .....	180
Tab. 5-3	Die Reichweite und Reichweitenstreuung .....	186
Tab. 5-4	Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe .....	192
Tab. 5-5	Veränderungen der Eigenschaften der Borcarbid-Schichten durch Stickstoffionen-Implantation .....	200
Tab. 5-6	Bindungswärme und absolute Entropie der Verbindungen der Elemente B, C, N, Si und W .....	205
Tab. 5-7	Härte der Bornitrid-Schichten .....	207

## 1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Stoffe mit einer Vickershärte von über 1000 HV fallen unter den Begriff *Hartstoffe*. Das umfangreiche Gebiet der Hartstoffe kann in drei Untergruppen entsprechend unterschiedlicher Bindungscharakteristika eingeteilt werden, nämlich in metallische, kovalente bzw. heteropolare Hartstoffe. Im allgemeinen gilt, daß Härte und Zähigkeit gegenläufige Eigenschaften sind, d.h. die Härte eines Werkstoffes kann nur auf Kosten der Zähigkeit gesteigert werden und umgekehrt. Bauteile mit einer Anreicherung von Hartstoffen im Bereich der Verschleißbeanspruchung sind mit einer geringeren Zähigkeit verknüpft. Da der Verschleißangriff jedoch immer von der Oberfläche ausgeht, ist der Schutz eines Grundkörpers durch eine *Hartstoffschicht* eine mögliche Lösung von Zähigkeitsproblemen. Als Grundkörper verwendet man zähere Stoffe /1,2/. An Hartstoffschichten auf mechanisch beanspruchten Bauteilen werden folgende Forderungen gestellt /3/ :

- ausreichende Haftfestigkeit,
- hohe Härte und Festigkeit, aber auch Zähigkeit und Temperaturbeständigkeit der Schicht,
- an die jeweilige Anwendung angepaßtes Verschleißverhalten, möglichst geringe Degradation der Eigenschaften durch Substrat und Umgebung.

Trotz der großen Zahl bisher untersuchter Hartstoffschichten gibt es keine, die alle gestellten Anforderungen erfüllt. In dieser Arbeit wurden Bornitrid und Borcarbid Schichten hergestellt und charakterisiert sowie ihr Potential zur Vergütung von Werkstoffen, d.h. hinsichtlich Haftfestigkeit und Härte untersucht. Kubisches Bornitrid und Borcarbid werden zusammen mit Diamant und Kohlenstoffnitrid ( $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ) /4/ als *superharte* Materialien bezeichnet. Sie alle haben einen vorwiegend kovalenten Bindungsanteil, der zwar zu extremen Härte aber auch zu einer damit verbundenen Sprödigkeit und geringen Haftfestigkeit führt. Das stand bisher einem breiten Einsatz entgegen.

Kubisches Bornitrid ist zwar nicht ganz so hart wie Diamant und Kohlenstoffnitrid, jedoch wesentlich härter als alle anderen Materialien. Es besitzt außerdem die außerordentliche Eigenschaft, daß es seine Härte beim Schleifen von Eisenwerkstoffen beibehält, während der Diamant dazu neigt, wegen der

Affinität des Kohlenstoffs zu Eisen Karbid zu bilden und daher schneller zu verschleifen. Ferner ist Bornitrid ein Hochtemperatur-Halbleiter und ein guter Wärmeleiter. Bornitrid ist der leichteste III-V Halbleiter. Die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband (6.4 eV) ist vergleichbar mit der von AlN (6.3 eV) und 85% höher als die von GaN (3.45 eV). Dies weist darauf hin, daß Bornitrid Licht bis zu ultravioletten Frequenzen transmittieren kann.

Borcarbid ist nach kubischen Bornitrid das dritthärteste der uns bekannten Materialien. Während Diamant und Bornitrid mit zunehmender Anwendungstemperatur schnell ihre Härte verlieren, behält Borcarbid seine Härte bei und ist oberhalb 1000°C das härteste Material überhaupt. Borcarbid ist auch ein Hochtemperatur-Halbleiter und ein exzellenter Absorber für thermische Neutronen. Borcarbid/Kohlenstoff wird z.B. auch als ein Hochtemperatur-Thermoelement verwendet.

Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Untersuchung der Herstellungsbedingungen von Bornitrid und Borcarbid in Form dünner Schichten, die die oben erwähnten Forderungen weitgehend erfüllen. Die Herstellung von Bornitrid- und Borcarbid-Schichten mit guten elektronischen und mechanischen Eigenschaften ist bisher noch nicht sehr erfolgreich gewesen. Die Abscheidung von Bornitrid-Schichten ist sowohl mit CVD- ("Chemical Vapor Deposition") als auch mit PVD- ("Physical Vapor Deposition") Verfahren möglich. Die hergestellten Schichten bestanden meistens nicht aus reiner kubischen Phase (c-BN), sondern aus einer Mischung von kubischer und hexagonaler Phase (h-BN). Alle Verfahren haben gemeinsam, daß Ionenbombardement während des Schichtwachstums notwendig ist. Daher wurden verstärkte Untersuchungen mit dem IBAD-Verfahren ("Ion Beam Assisted Deposition") durchgeführt. Zwar gelang es Anfang 1993 härtere Bornitrid-Schichten mit Hilfe des IBAD-Verfahrens herzustellen. Jedoch war die Haftfestigkeit dieser Schichten so schlecht, daß die Schichten nach einer gewissen Zeit vom Substrat abplatzten. Dabei wurde insbesondere die Sputtertechnik als nicht geeignet für die Herstellung von Bornitrid-Schichten betrachtet, weil die gesputterten Bornitrid-Schichten mehrphasig und weich waren. Der Mißfolg für die Herstellung von Bornitrid-Schichten durch Sputtern wurde mit einem zu geringen Grad von Ionenbombardement erklärt. Die Herstellung von Borcarbid-Schichten

ist bisher aus unerklärlichem Grund fast nicht untersucht worden. Jedoch sollte bei der Schichtherstellung von Bornitrid und Borcarbid nicht auf die Sputtertechnik verzichtet werden, weil die Forderung nach ausreichendem Ionenbeschuß als Bedingung z.B. für das c-BN Wachstum noch nicht endgültig gesichert ist; die Ergebnisse einiger Autoren zeigten nämlich, daß auch ohne Ionenbombardement c-BN Schichten hergestellt werden konnten /5/. Außerdem hat die Sputtertechnik gegenüber anderen PVD- und CVD-Beschichtungsmethoden folgende besonderen Merkmale /6/ :

- Depositionsraten von einigen  $\mu\text{m}/\text{min.}$ , die um etwa eine Größenordnung höher sind als z.B. Werte, die beim Aufdampfen oder mit dem IBAD-Verfahren erreicht werden.
- geringe thermische Belastung der Substrate insbesondere im Vergleich zum CVD-Verfahren, dessen Depositionsrate aber vergleichbar mit der Sputtermethode ist.
- Einfachheit des Verfahrens, das eine kostengünstige und massenproduktionsfähige industrielle Beschichtung zuläßt.

Aus diesem Grund wurde die Herstellung von Bornitrid- und Borcarbid-Schichten in dieser Arbeit mit Hilfe der Sputtertechnik untersucht. Für Bornitrid konzentrierten sich die Untersuchungen hauptsächlich auf die Herstellung von Schichten mit kubischer Phase, weil diese wegen ihren guten elektronischen und mechanischen Eigenschaften viele Anwendungsmöglichkeiten bietet. Der Bildungsmechanismus der kubischen Phase ist noch unklar. In der vorliegenden Arbeit stehen deswegen die Untersuchungen zur Aufklärung des Wachstums des kubischen Bornitrids und zur Optimierung des Sputterprozesses im Vordergrund. Eine weitere Verbesserung der Schichteigenschaften ist dann möglich, wenn die Wachstumskinetik des kubischen Bornitrids im Detail bekannt ist. Da in der Literatur bisher keine systematische Untersuchung über das Sputtern von Borcarbid-Schichten veröffentlicht worden ist, beschäftigt sich diese Arbeit auch mit der Herstellung von Borcarbid-Schichten durch Sputtern als Parameterstudie. Die gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluß der Depositionsparameter auf die Schichtstruktur können zur Herstellung von anwendungsreifen Borcarbid-Schichten herangezogen werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Möglichkeiten, die

Oberflächeneigenschaften und die Haftfestigkeit der gesputterten Bornitrid- und Borcarbid-Schichten durch nachträglichen extremen Ionenbeschuß zu modifizieren. Positive Effekte sind bereits bei der Modifikation anderer Materialien durch Ionenstrahl-Verfahren beobachtet worden /9,10/, insbesondere:

A. Erhöhung der Haftfestigkeit

a. *Ionenstrahlmischen:*

Das Mischen von Atomen der Schicht und Atomen des Substrats durch Kaskadenstöße im Bereich der Grenzfläche, die durch einen Ionenstrahl induziert werden, erfaßt man durch den Begriff des Ionenstrahlmischens. Durch den Massentransport werden die Verbindungen an der Grenzfläche verstärkt und eventuell neue Verbindungen gebildet.

b. *MeV-Ionenbestrahlung*

Die Bestrahlung der Grenzfläche mit leichten Ionen ( $e^-$ ,  $H^+$  oder  $He^+$ ) hoher Energie ( $\sim MeV$ ) wird als MeV-Ionenbestrahlung bezeichnet. Durch die Anregung von Elektronen werden die chemischen Verbindungen verändert.

B. Modifizierung der Härte und des Verschleißverhaltens in oberflächennahen Bereichen durch *Ionenimplantation*

Modifizierung des chemischen und physikalischen Zustands in Oberflächennähe durch die Bildung neuartiger Verbindungen, Erzeugung von Strahlenschäden oder die Veränderung des Eigenspannungszustandes. Dadurch werden auch die mechanischen und tribologischen Eigenschaften verändert.

Da für kovalente Hartstoffe die Forschung im Bereich der Ionenstrahlmodifikation noch am Anfang steht /11/, ist es notwendig auch grundsätzliche Erkenntnisse über den Einfluß von Ionenbombardement auf die Struktur und die Schichteigenschaften zu gewinnen. Aufgrund der geringen Tiefe der implantierten Bereiche (kleiner als  $0.5 \mu m$ ) mußten zur Charakterisierung der durch den Ionenbeschuß hervorgerufenen Veränderungen spezielle Methoden, wie Ultramikrohärte (Nanoindentation), Mikrotribometrie, Dünnschicht-Röntgenbeugung und Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie angewendet werden.

## 2. GRUNDLAGEN

### 2.1 Schichtherstellung durch Sputtern

#### 2.1.1 Sputterprozess

Bei der *Kathodenzerstäubung* oder dem *Sputtern* werden durch Bombardement eines Targets mit energiereichen Ionen Targetatome herausgeschlagen und auf einem Substrat kondensiert. Die bombardierenden Ionen erzeugt man in einem Plasma, das bei Drücken um  $10^{-2}$  mbar durch eine Gasentladung im elektrischen Feld aufrechterhalten wird. Um den Ionisierungsgrad des Sputtergases zu erhöhen, werden Magnete hinter dem Target angeordnet in der Weise, daß deren Feldlinien die Targetoberflächen nahezu senkrecht durchstoßen. Die Elektronen bewegen sich dann auf spiralförmigen Bahnen um die magnetischen Feldlinien, wodurch die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasatome erhöht wird.

Zum Abscheiden von Verbindungen wird meist dem Sputtergas ein gewisser Anteil eines reaktiven Gases zugesetzt, wie z.B. Stickstoff beim Sputtern von Bornitrid. Diese Methode bezeichnet man als *reaktives Sputtern*. Reaktionen zwischen Targetatomen und reaktiven Gasatomen können an den Oberflächen des Targets, im Plasma und auf dem Substrat auftreten. Wenn das Substrat während des Beschichtens auf einer negativen Vorspannung (Bias-Spannung) liegt, wird der aufwachsende Film ständig mit Sputtergasionen bombardiert, was man als *Bias-Sputtern* bezeichnet. Dadurch wird erreicht, daß lose gebundene Verunreinigung entfernt werden und die Schichtstruktur, wie in Abschnitt 2.1.2.2 erläutert, oft verbessert wird. Dielektrische Schichten lassen sich durch Sputtern von einem dielektrischen Substrat herstellen, falls die Entladung durch Hochfrequenz gespeist wird, was als *HF-Sputtern* bezeichnet wird. Das Sputtern in einer HF-Gasentladung beruht darauf, daß sich jede kapazitiv an das Plasma gekoppelte Oberfläche diesem gegenüber negativ auflädt. Während der positiven Halbwelle erreichen, wegen ihrer höheren Beweglichkeit, viel mehr Elektronen das Target als Ionen in der negativen Halbwelle. Die Bedingung der Quasineutralität verlangt, daß auf ein gleichstrommäßig isoliertes Target im zeitlichen Mittel ebenso viele Elektronen wie Ionen auftreffen. Daher baut sich am Target relativ zum Plasma eine negative Gleichspannung auf, das sogenannte *Self-biasing Potential*. Die HF-Entladung

kann bei einem geringeren Druck als bei der DC-Entladung aufrechterhalten werden, da der Ionisierungsgrad durch die häufig hin- und herpendelnden Elektronen erheblich erhöht ist.

### 2.1.2 Sputterausbeute

Als *Sputterausbeute*  $Y$  wird die mittlere Zahl der Targetatome definiert, die pro auftreffendes Ion emittiert werden. Die Sputterausbeute hängt von dem Targetmaterial, der Ionenenergie und dem Einfallswinkel der Ionen ab. Für die meisten Metalle liegt die Sputterausbeute bei den häufig verwendeten Ionenenergien in der Größenordnung von 1 /12/.

Zur Abschätzung der Sputterausbeute  $Y$  in Atome/Ion wird oft der folgende analytische Ausdruck nach Sigmund /13/ verwendet. Bei senkrechtem Ionen-einfall ist :

$$Y = 0.042 \cdot \frac{\alpha(M_2/M_1)}{U_s} \cdot S_n(E) \quad \dots\dots\dots(2-1a)$$

mit  $E$  = Ionenenergie,

$U_s$  = Oberflächenbindungsenergie

$S_n$  = Nukleare Energieverlustfaktor nach Lindhard et al. /14,15/  
(s. auch Abschnitt 2.2)

$\alpha$  = Eine energieabhängige Funktion vom Massenverhältnis Targetmasse  $M_2$  zu Ionenmasse  $M_1$

Zahlreiche empirische Formeln sind aufgestellt worden, um die Funktion  $\alpha$  anzunähern. Bei Ionenenergien von einigen hundert eV, in sogenannter Schwellennähe (*near threshold region*), wird  $Y$  nach der Bohdansky-Formel /16/ beschrieben. Bei größerer Ionenenergie, im sogenannten linearen Kaskadenbereich, wird  $Y$  nach der Matsunami-Formel /17/ angenähert :

$$Y = \begin{cases} 0.0085 Q_B (E/E_{th})^{0.25} (1 - (E/E_{th}))^{3.5} & E < 20 E_{th} & (2-2a) \\ 0.042 (\alpha/U_s) S_n (1 - (E/E_{th}))^{0.5} & E > 20 E_{th} & (2-2b) \end{cases}$$

mit  $E$  = Ionenenergie in eV

$M_1, M_2$  = Masse des Projektils und des Targetatoms in a.m.u.

$E_{th}$  = Schwellenenergie des Sputterns in eV



$$E_{\text{th}} = \begin{cases} U_s/\gamma(1-\gamma) & M_2/M_1 > 0.3 \\ 8U_s(M_1/M_2)^{0.4} & M_2/M_1 < 0.3 \end{cases}$$

$$\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$$

$U_s$  = Oberflächenbindungsenergie, die als die Reaktionswärme der Reaktion :  $mB_{n(k)} = mA_{(g)} + nB_{(g)}$ , mit  $k$  = kristalliner Zustand und  $g$  = gasartiger Zustand, angegeben wird. Die entsprechende Wärme hat die Werte aus /18/.  $U_s$  des hexagonalen Bornitrids ist 60 kcal/mole und  $U_s$  des Borcarbids ist 9.3 kcal/mole. Der Wert für das kubische Bornitrid ist unbekannt.

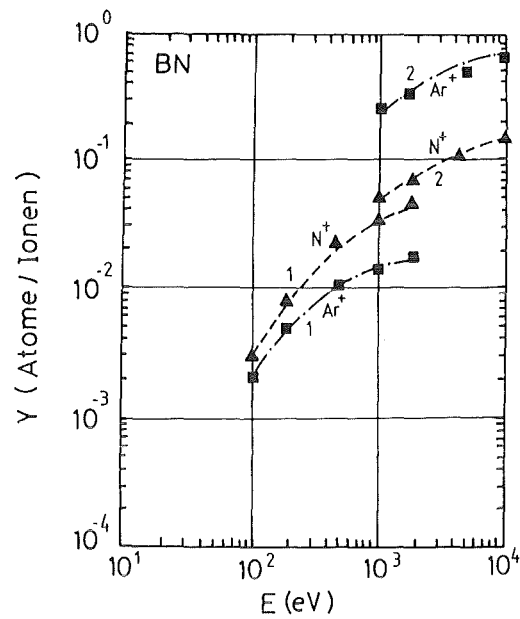
$$Q_B = \begin{cases} 0.75M_2\gamma^{5/3} & M_1 < M_2 \\ 1 & M_1 > M_2 \end{cases}$$

$$\alpha = \begin{cases} 0.1019 + 0.0842(M_2/M_1)^{0.9805} & M_2/M_1 < 2.163 \\ -0.4137 + 0.6092(M_2/M_1)^{0.1708} & M_2/M_1 > 2.163 \end{cases}$$

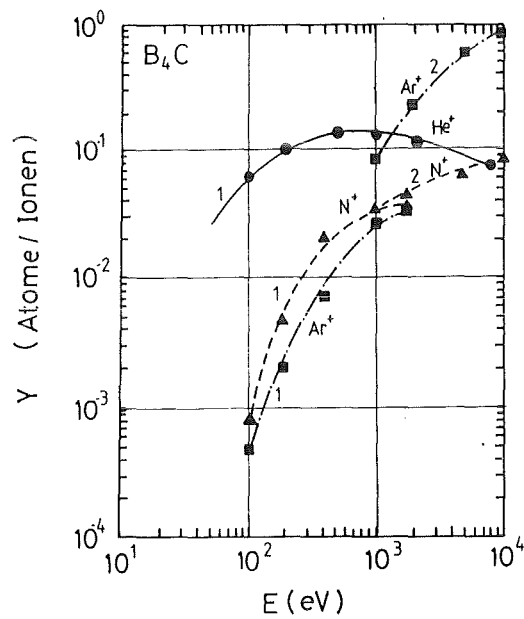
Die errechneten Ergebnisse für die zwei Energiebereiche in Gl. (2-2) sind in Abb. 2-1(a) und 2-1(b) dargestellt. Die Sputterausbeute des Bornitrids und Borcarbids sind kleiner als die von Metallen und Legierungen aufgrund ihrer stärkeren Bindungen, die wegen  $U_s$  der Sputterausbeute umgekehrt proportional ist. Ist  $E$  größer als einige keV, werden die Ionen teilweise implantiert. Die Sputterausbeute nimmt deshalb nicht mehr so stark mit der Ionenenergie nach Gl. (2-2) zu. Die Bodhansky- und Matsunami-Formel stimmt gut für das Stickstoff-Bombardement bei Ionenergien in Schwellennähe überein. Für das Argon-Bombardement dagegen ist der Unterschied groß. Beim reaktiven Sputtern wird die Sputterausbeute durch Oberflächenreaktionen weiter verringert.

### 2.1.3 Energie der zerstäubten Atome

Die Energieverteilung der zerstäubten Atome folgt einer Maxwell-Verteilung mit Energien im Bereich von 10 bis 40 eV /19/. Unter normalen Bedingungen verlieren die Ionen einen Teil ihrer Energie durch Streuung mit den Teilchen des Sputtergases. Um die mittlere Ionenenergie zu abschätzen, mit der die energetischen Teilchen auf dem Substrat auftreffen, werden einige Kenngrößen bestimmt, die Informationen über den obigen Prozess liefern.



(a)



(b)

Abb. 2-1 Sputterausbeute  $Y$  (a) des Bornitrids und (b) des Borcarbids bei senkrechtem Beschuß mit  $Ar^+$ -,  $N^+$ - und  $He^+$ -Ionen in Abhängigkeit von der Beschußenergie  $E$ . Für Beschußenergien kleiner als zwanzigmal Schwellenenergie des Sputterns wird Gl. (2-2a) verwendet (Kurve 1), oberhalb zwanzigmal Schwellenenergie des Sputterns wird Gl. (2-2b) verwendet (Kurve 2).

A. Die *mittlere freie Weglänge*  $\lambda$  :

Man bezeichnet den Weg, den ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, als *mittlere freie Weglänge*  $\lambda$ .

Aus der kinetischen Gastheorie /20/ gilt für die mittlere freie Weglänge der Neutralteilchen  $\lambda$  in cm in Neutralumgebung :

$$\lambda = 1 / (4\sqrt{2} \cdot qn) = 0.176 / qn \quad \dots\dots\dots(2-3)$$

mit  $q$  = Streuquerschnitt der Gasatome in  $\text{cm}^2/\text{Atom}$   
 $n$  = Konzentration der Gasatome in  $\text{Atome}/\text{cm}^3$

Bornitrid wurde bei einem Druck von 0.03 mbar und Borcarbid bei einem Druck von 0.04 mbar gesputtert; daher ist  $n$  bei der Temperatur von 298K  $n(0.03\text{mbar}) = 7.3 \cdot 10^{14} / \text{cm}^3$  und  $n(0.04\text{mbar}) = 9.7 \cdot 10^{14} / \text{cm}^3$ . Es ergibt sich für reines Argon :

$$\lambda(0.03\text{mbar}) = 0.23 \text{ cm und } \lambda(0.04\text{mbar}) = 0.17 \text{ cm} \quad \dots\dots\dots(2-4)$$

und für reinen Stickstoff :

$$\lambda(0.03\text{mbar}) = 0.22 \text{ cm und } \lambda(0.04\text{mbar}) = 0.16 \text{ cm} \quad \dots\dots\dots(2-5)$$

B. Die Plasmakenngrößen

a. Teilchendichte und Teilchentemperatur

Mit Hilfe einer *Langmuir-Sonde* läßt sich die I-V-Charakteristik des Plasmas vermessen /21,22/. Die physikalischen Grundlagen der Sondentechnik sind, daß sich um jeden elektrisch geladenen Körper, wie z.B. die Langmuir-Sonde, der bei der Messung ins Plasma gebracht wird, eine *Raumladungsschicht* bildet, in der das elektrische Feld des Körpers (der Sonde) schnell absinkt und dadurch das Plasma gegen das Potential der Sonde abschirmt. Außerhalb der Raumladungsschicht ist das Plasma nahezu ungestört. Das Potential des Plasmas  $V_s$  am Ort der Sonde und das Potential der Sonde  $V$  wird gegenüber irgendeinem Bezugspunkt gemessen, wie z.B. der Erde in dieser Arbeit. Es gibt folgenden Voraussetzungen für die theoretische Behandlung der I-V-Charakteristik einer Sonde :

- Die Dicke der Raumladungsschicht ist so gering, daß keine Stöße darin mehr stattfinden.

- Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist eine Maxwell-Verteilung.
- Die Elektronentemperatur ist viel größer als die Ionentemperatur.
- Die Ionen sind einfach geladen.
- Das Plasma ist quasineutral. Das heißt, daß die Elektronendichte und Ionendichte in einem gewissen Abstand von der Sonde gleich der Plasmadichte sind.

Überwiegend verwendet man Zylindersonden, um die I-V-Charakteristik zu bestimmen. Es wird ein kleiner Draht als Sonde in das Plasma eingetaucht von außen eine Spannung  $V$  angelegt und der Sondenstrom  $I = F(V)$  gemessen. Der von der Sonde aufgenommene Teilchenstrom  $I$  in A ist nach [22] :

$$I = (eN\bar{v}/4)S \exp(-eU/kT) \dots\dots\dots(2-6)$$

- mit
- $e$  = Elektrische Elementarladung =  $1.602 \cdot 10^{-19}$  C
  - $N$  = Teilchendichte in Teilchen/cm<sup>3</sup>
  - $\bar{v}$  = Mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in cm/s
  - $S$  = Stromaufnehmende Fläche in cm<sup>2</sup>
  - $k$  = Boltzmann Konstante =  $1.38 \cdot 10^{-16}$  ergs/K
  - $T$  = Teilchentemperatur in K
  - $U$  = Potential der Sonde gegenüber dem Raumladungspotential des Plasmas  
=  $V - V_s$  in Volt

Die wirksame Einfangfläche  $S$  ist jedoch nicht gleich der Grenzfläche der Raumladungsschicht  $S_r$  für Zylindersonde, weil ein Teil der in diese eindringenden Teilchen an der Sonde vorbeiläuft. Daher führt man ein Korrekturfaktor  $f$  ein, wobei  $S$  gleich  $f \cdot S_0$  ist, mit  $S_0$  = Sondenfläche.  $f$  ist im allgemeinen eine komplizierte Funktion der Entladungsparameter.

Die Dicke der Raumladungsschicht  $d$  in cm wird durch die *Child-Langmuir-Gleichung* beschrieben :

$$d^2 = (1/9\pi)(2e/m)^{0.5}(U^{3/2}/J) \dots\dots\dots(2-7)$$

- mit
- $m$  = Teilchenmasse in g
  - $J$  = Teilchenfluß in A/cm<sup>2</sup>

Für eine Zylindersonde ist  $S_o = 2\pi r L$ , mit  $r$  = Sondenradius und  $L$  = Sondenlänge. Wenn die Ungleichungen  $r < d$  und  $e|U| < kT$  erfüllt wird, erhält man nach theoretischer Behandlung die Beziehung

$$f = (2/\sqrt{\pi})((U/V_s) + 1)^{1/2} \dots\dots\dots(2-8)$$

Die I-V-Charakteristik einer Zylindersonde teilt man in drei typische Abschnitte ein : AB, BC und CD, siehe Abb. 2-2.

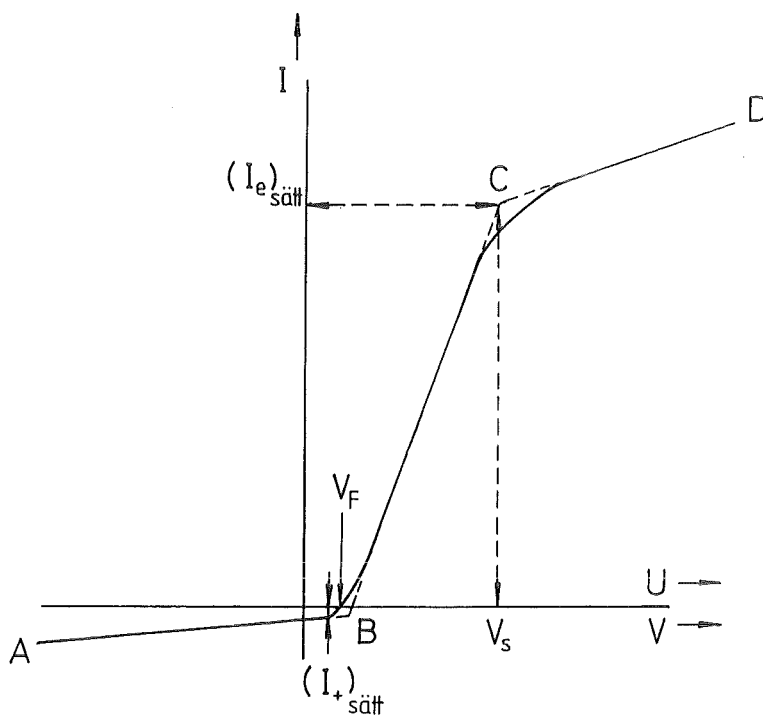


Abb. 2-2 I-V-Charakteristik einer Langmuir-Sonde.  
 $I$  = Sondenstrom,  $V$  = angelegte Spannung, potential  $V_F$  = Floating-Potential,  $V_s$  = Plasmapotential,  $U = V - V_s$ ,  $(I_+)_{sätt}$  = Ionen-sättigungsstrom,  $I_e$  = Elektronenanlaufstrom und  $(I_e)_{sätt}$  = Elektronensättigungsstrom.

(i) Teil AB (Zur Bestimmung der Iontemperatur)

Wenn das Sondenpotential  $V$  stark negativ gegenüber dem Raumpotential des Plasmas  $V_s$  ist, dann werden die Elektronen zurückgestoßen und die Ionen an-

gezogen. Für Zylindersonden mit dem Radius  $r < \lambda_D$  (Debye-Länge) werden nur die Ionen, die sich in einer Ebene senkrecht zur Sonde bewegen, angezogen. Der entsprechende Ionensättigungsstrom  $(I_+)_{\text{sätt}}$  in A nach Gl. (2-6) und Gl. (2-8) lautet

$$(I_+)_{\text{sätt}}^2 = (1/4\pi)N_+^2 S_o^2 e^2 (1 - (eU/kT_+)) (kT_+/2\pi m_+) \dots\dots\dots(2-9)$$

- miti  $N_+$  = Ionendichte in Ionen/cm<sup>3</sup>
- $T_+$  = Iontemperatur in K
- $m_+$  = Ionenmasse in g
- $U$  =  $(V - V_s) < 0$  in Volt

(ii) Teil BC (Zur Bestimmung der Elektronentemperatur)

In Teil BC überwinden die schnelleren Elektronen das Gegenpotential der Sonde. Der Elektronenstrom überlagert den Ionenstrom. Die Größe des sogenannten Elektronenanlaufstroms  $I_e$  in A wird nach Gl. (2-9) gegeben durch:

$$I_e = N_e e S_o (kT_e/2\pi m_e)^{0.5} \exp(-eU/kT_e) \dots\dots\dots(2-10)$$

- mit  $N_e$  = Elektronendichte in Elektronen/cm<sup>3</sup>
- $T_e$  = Elektronentemperatur in K
- $m_e$  = Elektronenmasse in g
- $U$  =  $V - V_s < 0$  in Volt

Durch Logarithmieren erhält man :

$$\ln I_e = \text{const} - eU/kT_e \dots\dots\dots(2-11)$$

Hieraus kann die Elektronentemperatur durch die Ableitung von  $d(\ln I_e)/dU$  bestimmt werden :

$$d(\ln I_e)/dU = - e/kT_e = 1.16 \cdot 10^4 / T_e \dots\dots\dots(2-12)$$

(iii) Teil CD (Zur Bestimmung der Plasmadichte)

In Teil CD ist das Sondenpotential positiv gegenüber dem umgebenden Plasma. Der Elektronensättigungsstrom einer Zylindersonde ergibt sich nach Gl. (2-6) und (2-8):

$$(I_e)_{\text{sätt}}^2 = (1/4\pi)N_e^2 e^2 S_o^2 (1 - (eU/kT_e))(kT_e/2\pi m_e) \dots\dots\dots(2-13)$$

mit  $U = V - V_s > 0$  in Volt

d.h. das Quadrat des Elektronensättigungsstromes ist eine lineare Funktion des Potentialunterschieds  $U$ . Aus der Steigung  $\text{tg } \alpha$  der Geraden kann  $N_e$  bestimmt werden :

$$N_e = 3.22 \cdot 10^{11} (\text{tg } \alpha)^{0.5} / S_o \dots\dots\dots(2-14)$$

Beim Floating-Potential  $V_F$  ist der Gesamtstrom null, d.h.  $|I_+| = |I_e|$  und  $V = V_F$ . Wegen  $T_+ < T_e$  ergibt sich :

$$(2/\sqrt{\pi})(m_e/m_+)^{0.5}(-eV_F/kT_e)^{0.5} = \exp(eV_F/kT_e) \dots\dots\dots(2-15)$$

Hieraus ergibt sich  $T_e$  allein aus  $V_F$ . Die Bestimmung der gesamten I-V-Charakteristik ist oft schwierig, wie z.B. beim Bias-Sputtern oder beim HF-Sputtern, da die Sondenspannung durch die Bias-Spannung oder das Selfbiasing-Potential gestört wird. Hier verwendet man dann statt Gl. (2-12) die Gl. (2-15).

b. Debye-Länge  $\lambda_D$

Die Debye-Länge  $\lambda_D$  liefert eine Maß für die Reichweite der Coulomb-Kräfte im Plasma. Das Potential eines Ladungsträgers im Abstand  $r$  größer als  $\lambda_D$  nimmt rasch ab. Man erhält  $\lambda_D$  in cm durch /22/:

$$\lambda_D = 7434(kT_e/N_e)^{1/2} \dots\dots\dots(2-16)$$

C. Ionenenergien

Die mittlere kinetische Energie der Ionen, die auf einen Körper beschleunigt werden, der elektrisch aufgeladen und ins Plasma eingetaucht wird, ist unter den folgenden Voraussetzungen daß

- Die Anzahl der *Freiheitsgrade* 2 ist, d.h. daß sich die Teilchen nur in einer Ebene senkrecht zur Körperoberfläche bewegen und daß Stöße zwischen den Teilchen in der Raumladungsschicht vernachlässigbar sind

gegeben durch /23/

$$eU = (1/2)mv^2 = kT \quad \dots\dots\dots(2-17)$$

mit  $U$  = Potential des Körpers gegenüber dem Raumladungspotential des Plasmas

Der Verlauf des Potentials zwischen Target und Kammerwand eines HF-sputterapparatur ist schematisch in Abb. 2-3 dargestellt:

- Die mittlere Energie der Gasionen die das Target bombardieren ist  $e(|V_{BS}| + |V_s|)$  . .....(2-18a)
- Die mittlere Energie der Gasionen die das Substrat bombardieren ist  $e|V_s|$  für das Sputtern ohne Bias-Spannung und ist  $e(|V_B| + |V_s|)$  für das Bias-Sputtern. ..... (2-18b)

In der Praxis sind jedoch Stöße zwischen den Teilchen unvermeidlich. Die mittlere Ionenenergie ist deswegen kleiner als  $eU$  /24/. Die Abweichung hängt vom Sputtersystem ab und ist im allgemeinen kleiner als 20%. Die abgestäubten Teilchen werden vorwiegend als Neutralteilchen und nur zu einem geringen Anteil (kleiner als 5%) als positive oder negative Ionen emittiert /19/. Ein Anteil der Targetneutralteilchen kann im Plasma ionisiert werden. Elektronen und Photonen werden ebenfalls erzeugt durch das Bombardement von Oberflächen, die an das Plasma gekoppelt sind. Das Substrat wird daher sowohl von Gasionen als auch von Targetionen, Targetneutralteilchen, Elektronen und Photonen bombardiert. Durch das Bombardement mit Targetionen und Targetneutralteilchen wächst eigentlich die Schicht. Analytische Berechnung ihrer Energie ist schwierig, da sie von der Streuung im Plasma und von der Geometrie stark abhängt. Die gemessenen Werte liegen zwischen 10 bis 50 eV für Sputtern ohne Bias-Spannung. Der Einfluß der Bombardierung von Elektronen und Photonen auf das Wachstum einer Hartstoffschicht ist unbekannt. Es hat aber beträchtlichen Einfluß auf dem Wachstum von Halbleiterschichten /25/.

## 2.2 Mikrostruktur und Eigenschaften gesputterter Schichten

### 2.2.1 Keimbildung und Keimwachstum

#### Keimbildungsthermodynamik



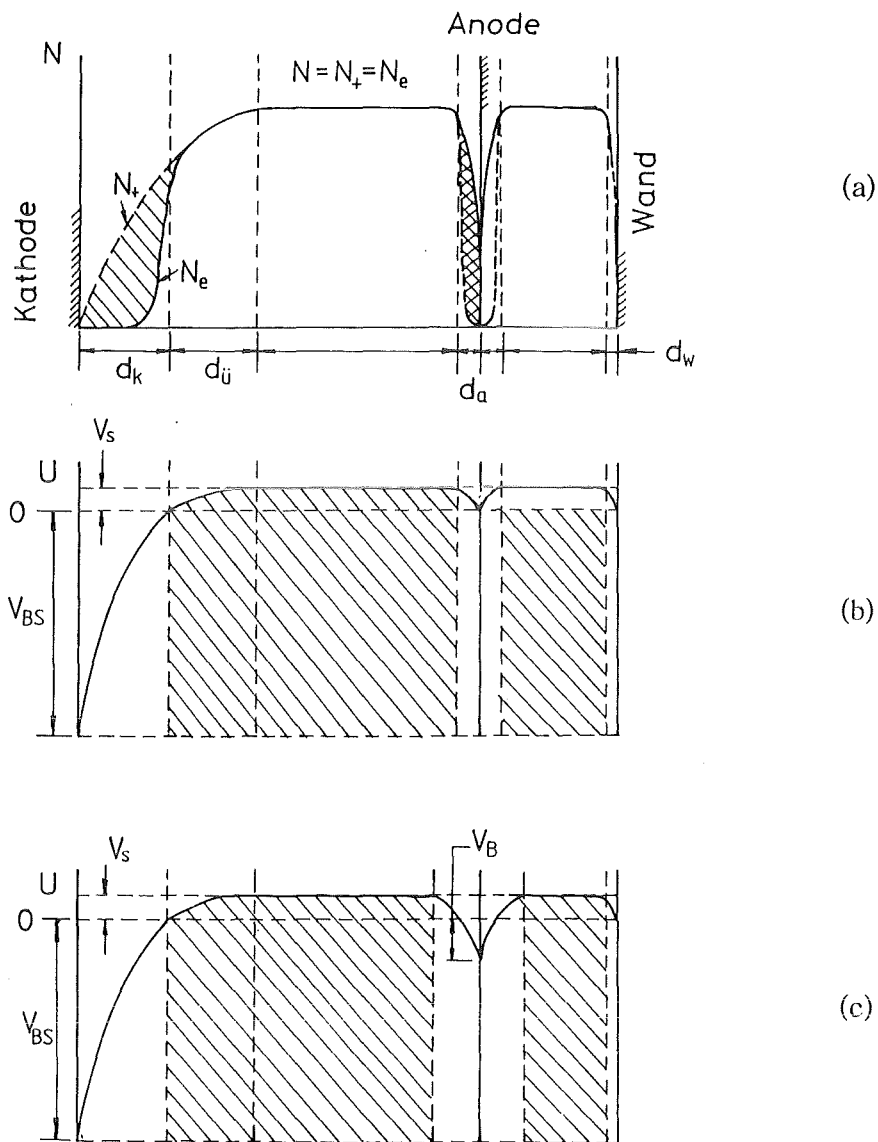


Abb. 2-3 Verlauf (a) der Teilchendichte, (b) und (c) des Potentials beim Sputtern ohne und mit Bias-Spannung.

$N$  = Plasmadichte,  $N_+$  = Ionendichte,  $N_e$  = Elektronendichte,  $V_s$  = Raumpotential des Plasmas,  $V_{BS}$  = Selfbiasing-Potential,  $V_B$  = Bias-Spannung,  $U$  = Potential,  $d_k$  = Kathodendunkelraum,  $d_{ij}$  = quasineutrale Übergangszone (Bohm Zone) /169/,  $d_a$  = Anodendunkelraum und  $d_w$  = Dunkelraum der Kammerwand.

Der Bezugspunkt der Spannungsmessung ist Erde, die Kammerwand wird auch geerdet. ( $U = 0$  im Bild)

Die atomaren Vorgänge des Schichtwachstums lassen sich mit Hilfe des Verdampfungs- und Kondensationsprozesses beschreiben. Aus der Gasphase treffen die zerstäubten Atome auf die Substratoberfläche auf. Wenn das Substrat einer übersättigten Dampfatosphäre ausgesetzt ist, lautet die Rate der auftreffenden Teilchen R nach der idealen Gastheorie /26/:

$$R - R_e = (2\pi mkT)^{-0.5}(P - P_e) \dots\dots\dots(2-19)$$

- mit m = Masse auftreffender Teilchen
- k = Boltzmann Konstante
- T = Oberflächentemperatur des Substrats in K
- P<sub>e</sub> = Sättigungsdampfdruck der Substratoberfläche bei einer Oberflächentemperatur von T
- P = Dampfdruck über der Substratoberfläche bei einer Oberflächentemperatur von T
- R<sub>e</sub> = Verdampfungsrate

Die Adatome werden dort adsorbiert oder direkt reflektiert. Sie können auch diffundieren (Oberflächendiffusion) oder wieder verdampfen. Bei höheren Temperaturen kommt die Diffusion in der Schicht hinzu.

Manchmal werden zwei Adatome zusammenstoßen und einen unterkritischen *Keim* bilden. An diesen unterkritischen Keim können sich weitere Atome anlagern. Die Keime wachsen anfänglich nach der Volmer-Weber-Becker-Doering-Theorie /26/ unter Zunahme der freien Bildungsenthalpie ΔG<sup>o</sup>, d.h. die unterkritischen Keime sind metastabil, bis sie eine kritische Größe r\* haben, ab der das weitere Wachstum mit einer Abnahme der freien Bildungsenthalpie verbunden ist. Unter der Annahme, daß die Keime kugelförmig sind (*Tröpfchenmodell*), ist die freie Bildungsenthalpie gegeben durch :

$$\Delta G^o = a_1 r^2 \sigma_{v-c} + a_2 r^2 \sigma_{s-c} - a_2 r^2 \sigma_{s-v} + a_3 r^3 \Delta G^v \dots\dots\dots(2-20a)$$

- mit σ<sub>v-c</sub>, σ<sub>s-c</sub> und σ<sub>s-v</sub> = freie Grenzflächenenergien, für Dampf / Kondensat, Substrat/Kondensat und Substrat/ Dampf,
- r = Ausdehnung des Keims
- a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und a<sub>3</sub> = Konstanten

$$\begin{aligned}
\Delta G^v &= \text{Unterschied der freien Enthalpie zwischen Dampf und Kondensat als Maß für die Übersättigung} \\
&= -(kT/\Omega) \ln (P/P_e) \\
&= -(kT/\Omega) \ln (R/R_e) \quad \dots\dots\dots(2-20b) \\
&\text{mit } \Omega = \text{Molekularvolumen}
\end{aligned}$$

Ein Keim mit der kritische Keimgröße  $r^*$  hat die maximale freie Bildungsenthalpie  $\Delta G^*$ , d.h. für  $\partial\Delta G^0/\partial r = 0$  und  $r = r^*$  ergibt sich :

$$r^* = -\frac{2}{3} \cdot \frac{a_1\sigma_{v-c} + a_2\sigma_{s-c} - a_2\sigma_{s-v}}{a_3\Delta G^v} \quad \dots\dots\dots(2-20c)$$

Wenn die Keimbildung homogen ist, sind  $\sigma_{s-c} = \sigma_{s-v} = \sigma_{v-c} = \sigma$ ,  $a_1 = a_2 = 4\pi r^2$  und  $a_3 = (4/3)\pi r^3$ . Die Parameter  $r^*$  und  $\Delta G^*$  sind dann gegeben durch :

$$r^* = -2\sigma/\Delta G^v \text{ und } \Delta G^* = 16\pi\sigma^3/3(\Delta G^v)^2 \quad \dots\dots\dots(2-20d)$$

Je größer die Depositionsrate  $R$  sowie die Substrattemperatur  $T$  sind, desto größer ist die  $|\Delta G^v|$  und um so kleiner ist  $\Delta G^*$  und die kritische Keimgröße  $r^*$ .

Keimbildungskinetik

Die betreffenden atomaren Prozesse für homogene Keimbildung, nämlich Adsorption, Desorption und Diffusion, sind thermisch und ihre Kinetik wird deswegen durch eine *charakteristische Zeit*  $\tau$  und eine freie Enthalpie  $\Delta G$  beschrieben als /27/:

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots(2-21a)$$

wobei  $\nu$  eine Zeitkonstante ist, die durch die Häufigkeit des Prozesses bestimmt wird, Für die Oberflächendiffusion einer monoatomaren Substanz gilt z.B. :

$$D_s = a \cdot \exp(-\Delta G_s / kT) \quad \dots\dots\dots(2-21b)$$

mit  $D_s$  = Diffusionskoeffizient der Oberfläche  
 $a$  = (Abstand zwischen benachbarten Gleichgewichtspositionen auf der Oberfläche) · (Frequenz der Brownschen Bewegung  $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ )

$\Delta G_s$  = Aktivierungsenergie für die Bewegung zwischen zwei Gleichgewichtspositionen

Das Boltzmannsche Verteilungsgesetz beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß statistische Schwankungen in der Atomanordnung auftreten und zu Keimbildung führen. Die Konzentration der kritischen Keime  $N^*$  ergibt sich dann für  $r \leq r^*$

$$N^* = N_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad \dots\dots\dots(2-21c)$$

mit  $N_0$  = atomare Dichte für homogene Keimbildung  
 =  $P/kT$  für ideales Gas  
 = Gesamtzahl aller möglichen Keimbildungsplätze für *heterogene* Keimbildung.

Die Keimbildungsrate  $R_k$  ist definiert als

$$R_k = d N^*/dt = A \exp(-\Delta G/kT) \quad \dots\dots\dots(2-22)$$

mit  $A$  = Zeitkonstante als Funktion vom Zustand der Keimbildungsplätze, (die theoretische Behandlung ist kompliziert und noch nicht völlig gelöst).

$\Delta G$  = Freie Enthalpie, die von den Keimbildungsprozessen abhängt. Wenn z.B. nur der Keimbildungs- und Diffusionsprozeß berücksichtigt werden, ist  $\Delta G = \Delta G_k + \Delta G_D$ , wobei  $\Delta G_k$  = Keimbildungsenthalpie und  $\Delta G_D$  = Aktivierungsenthalpie für Diffusion bedeutet.  $\Delta G_k$  ist bei homogener Keimbildung gleich  $\Delta G^*/28$ .

Es ergibt sich, daß eine Erhöhung der Depositionsrate bei konstanter Substrattemperatur eine Zunahme der Keimbildungsrate bewirkt. Die Temperaturabhängigkeit zeigt einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen  $\ln R_k$  und  $1/T$ , was auf einen thermisch aktivierten Prozeß hinweist. Die Keimbildungsrate nimmt mit steigender Substrattemperatur ab.

### Keimwachstum

Die Grenzflächenenergie entscheidet über das Verhalten der Adatome und dadurch über den Wachstumsmechanismus. Wenn die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Adatom kleiner ist als die zwischen Keim und Adatom, ist es für die Adatome energetisch günstiger, sich an den Keimen

anzulagern. Dies führt zu einem inselartigen Wachstum, was als *Volmer-Weber Wachstum* bezeichnet wird. Wenn jedoch die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Adatom größer ist als die zwischen Keim und Adatom, resultiert ein Lagenwachstum. Man bezeichnet es als *Frank-Van der Merwe Wachstum*. Wenn ein Lagenwachstum nach einige Lagen gestört wird, tritt wieder ein inselartiges Wachstum auf. Es handelt sich dann um ein *Stranski-Krastanov Wachstum*.

Der Einfluß der Substrattemperatur auf das Keimwachstum tritt über die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der Grenzflächenenergie auf. Damit läßt sich der vorherrschende Wachstumsprozeß steuern.

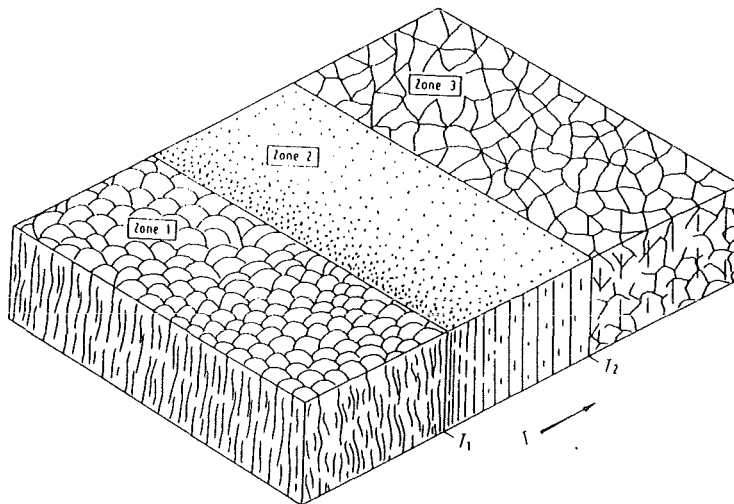
Die bisherigen Ausführungen beruhen prinzipiell auf der Abscheidung durch Verdampfung. Beim Sputtern laufen die gleichen atomaren Prozesse auf der Substratoberfläche ab. Aber beim Sputtern werden die Vorgänge zusätzlich durch das Bombardement der energetischen Teilchen beeinflusst. Durch das Bombardement werden sowohl Defekte auf der Substratoberfläche erzeugt, wodurch die Aufenthaltsdauer der Adatome verlängert wird, als auch ioneninduzierte Oberflächendiffusion und Desorption bewirkt. Beim reaktiven Sputtern sind die betrachteten atomaren Prozesse je nach der Atomsorte unterschiedlich. Sie könnten für eine Atomsorte bevorzugt wirksam sein.

### 2.2.2 Strukturzonenmodell

Wie oben erwähnt, sind drei Faktoren maßgebend für die entstandene Struktur einer gesputterten Schicht : nämlich Adsorption/Desorption, Oberflächen- und Bulkdiffusion. Diese Faktoren hängen von den Abscheideparametern und den Materialeigenschaften ab. Die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Adatome, die Aktivierungsenergie für die Oberflächen- und Bulkdiffusion sowie die Aktivierungsenergie zur Rekristallisation und Phasenumwandlung sind für die meisten Materialien proportional zu ihrer Schmelztemperatur  $T_m$  und daher von der Substrattemperatur  $T_s$  abhängig. Man verwendet das Verhältnis  $T_s/T_m$  als ein Maß für die temperaturabhängigen Faktoren. Ein anderer entscheidender Abscheideparameter ist das Ionenbombardement. Da die Einflüsse des Ionenbombardements sowohl von Ionenenergie, Ionenfluß und Ionensorte als auch vom Einfallswinkel abhängen, werden sie nicht durch einen

einzelnen Faktor beschrieben. Die entstandene Struktur wird auch durch Abschattungseffekte und der Oberflächenrauigkeit beeinflusst. Die Keime wachsen am Anfang in der bevorzugten Gitterrichtung, die energetisch günstig ist. Wenn diese günstige Orientierung von der Einfallrichtung der Adatome abweicht und die Oberflächendiffusion nicht ausreicht, um den Unterschied in der Wachstumsrate auszugleichen, bilden sich säulenförmige Kristallite aus. Das Wachstum der ungünstig orientierten Keime wird gehemmt, was als *Abschattungseffekt* bezeichnet wird. Die Oberflächenrauigkeit ändert die Ausrichtung der Keime schon am Anfang des Wachstums.

Das erste Strukturzonenmodell stellten Movchan und Demchishin /29/ auf. Sie nahmen an, daß das Schichtgefüge in drei verschiedenen Formen beschrieben werden kann, die vom Verhältnis  $T_s / T_m$  abhängen, (s. Abb. 2-4).



	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Metalle $l/l_m$	$< 0,3$	$0,3 \dots 0,45$	$> 0,45$
Oxide $l/l_m$	$< 0,26$	$0,26 \dots 0,45$	$> 0,45$

Abb. 2-4 Strukturzonenmodell nach Mavchan und Demchishin /29/.

$T$  = Substrattemperatur,  $T_m$  = Schmelztemperatur und  $T_1$ ,  $T_2$  = Grenztemperatur der Zonen 1 bzw. Zone 2.

Das Gefüge in der Zone 1 ( $T_s/T_m < 0,25$ ) ist porös und enthält in Schichtwachstumsrichtung Hohlräume zwischen nadelförmigen Kristalliten. Die Adatom-Diffusion reicht bei niederigem  $T_s/T_m$  nicht aus, so dominiert der

Abschattungseffekt. Die Schicht hat auch hohe innere Spannungen. In der Zone 2 ( $0.3 < T_s/T_m < 0.45$ ) wird das Schichtgefüge von der Oberflächendiffusion bestimmt. Es entsteht eine säulenförmige Struktur (kolumnare Struktur). In der Zone 3 ( $T_s/T_m > 0.45$ ) dominiert die Bulkdiffusion. Es ergibt sich ein rekristallisiertes dichtes Gefüge mit glatter Oberfläche.

Später wurde das Zonenmodell von Thornton /30/ weiter entwickelt und der Einfluß des Argon-Partialdrucks als Y-Achse hinzugefügt. Die Strukturzonen verschieben sich nach hohem  $T_s/T_m$  mit zunehmendem Argondruck. Er führte auch eine Übergangszone T ein, in der ein faserförmiges Gefüge als Folge der Wechselwirkung zwischen der Oberflächendiffusion und Abschattung auftritt. In Abb. 2-5 ist sein Modell schematisch dargestellt und es wird der Einfluß der betreffenden Effekte separat und in der Überlagerung gezeigt.

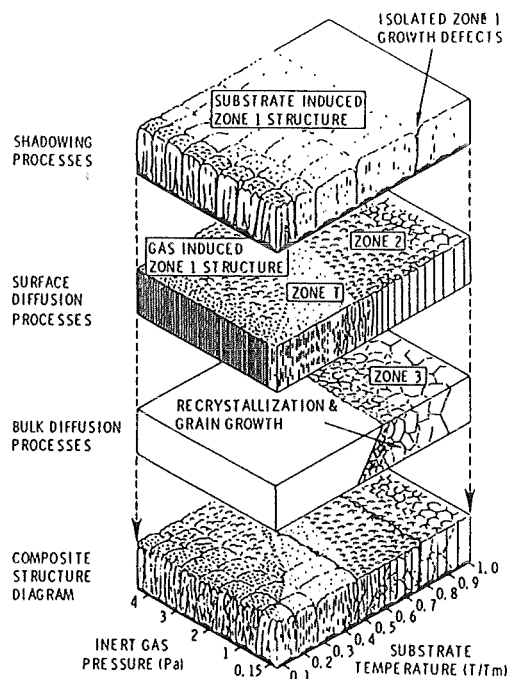


Abb. 2-5 Schematische Darstellung der Effekte der Abschattung, der Oberflächendiffusion, der Bulkdiffusion und der zusammengesetzten Effekt auf der Schichtstruktur nach /31/.  $T$  = Substrattemperatur,  $T_m$  = Schmelztemperatur.

Die Strukturzonen, die durch einen einzelnen Prozeß verursacht werden, in Abhängigkeit von dem Argondruck und  $T_s/T_m$  werden berücksichtigt. Der

Abschattungseffekt tritt nicht mehr bei hohem  $T_s/T_m$  auf und ist unabhängig vom Argondruck. Bulkdifusion spielt dagegen nur bei hohem  $T_s/T_m$  eine Rolle. Je höher der Argondruck ist, desto größer ist das kritische  $T_s/T_m$ -Verhältnis der Zone 2. Die Oberflächendiffusion hat die gleiche Abhängigkeit wie die Bulkdifusion und ist für alle  $T_s/T_m$  wirksam.

Messier et al. /32/ behaupten dagegen, daß die Effekte durch die Änderung des Argonpartialdrucks auch durch Änderung der Ionenenergie erreicht werden können. Sie erhielten ein ähnliches Strukturzonenmodell durch die Änderung der Ionenenergie beim Bias-Sputtern, siehe Abb. 2-6.

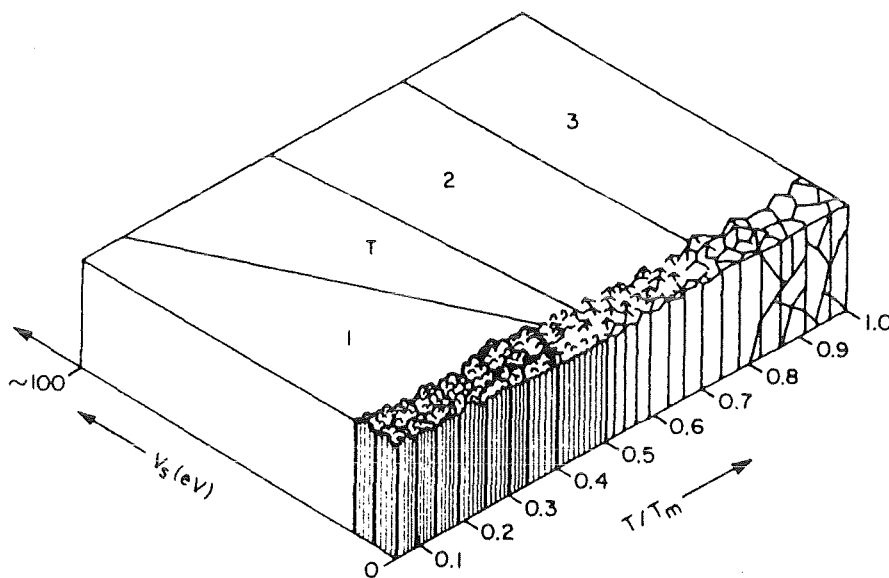


Abb. 2-6 Strukturzonenmodell nach Meissier /32/.

$T$  = Substrattemperatur,  $T_m$  = Schmelztemperatur und  $V_s$  = Bias-Spannung

Höhere Argondrücke entsprechen niedrigeren Ionenenergien (Bias-Spannung  $V_s$  in Abb. 2-6), weil die Stöße zwischen Gasionen häufiger sind und daher ihre Energie geringer.

Die Übergangstemperaturen und die dabei entstandene Struktur hängen vom Material und von der Kondensationsmethode ab.



### 2.2.3 Einfluß des Ionenbombardements

Das Wachstum von Körnern wird in drei Phasen unterteilt: Keimbildung, Keimwachstum und Rekristallisation. Die durch Ionenbombardement wirkenden Mechanismen sind : die Erzeugung keimbildender Defekte, Steigerung der Diffusion, die Veränderung der Eigenspannung sowie die Ionen-induzierte Segregation. Die Wechselwirkung zwischen energetischen Ionen und Atomen werden im nächsten Kapitel über Ionenimplantation und Ionenstrahlmischen dargestellt. Die grundlegenden Mechanismen sind die gleichen, allerdings sind sie während der Beschichtung dauernd wirksam, was auch oft als *dynamisches Ionenstrahlmischen* (dynamic ion beam mixing) bezeichnet wird.

Die Modifikationen durch Ionenbombardement entstehen nicht nur durch die Energieübertragung sondern auch durch die Impulsübertragung. Hwangbo et al. definierten deswegen einen spezifischen *Ionenimpuls*  $P_n^*$  /33/ als :

$$P_n^* = \gamma \sqrt{2ME} \dots\dots\dots(2-23)$$

mit  $\gamma = \Phi_i / \Phi_a$  = Verhältnis des Flusses von bombardierenden Ionen,  $\Phi_i$  zu einfallenden Atomen,  $\Phi_a$

$M, E$  = Masse und Energie der Ionen in a.m.u. bzw. in eV

Man berücksichtigt die Häufigkeit der Wechselwirkungen durch den Faktor  $\gamma$ . Für die zeitabhängigen Effekte wird auch die Dosis berücksichtigt.

Als experimentelle Ergebnisse, die dem Ionenbombardement zugeschrieben werden können, sind zu nennen /34,35/:

#### A. Korngröße

Im allgemeinen hat das Ionenbombardement eine Reduktion der Korngröße durch Steigerung der Keimdichte zu Folge. Die Keimdichte nimmt mit der Ionenenergie und dem Ionenfluß am Anfang schnell zu, danach wird die Zunahme wegen der Berührung der Körner langsamer bis Sättigung eintritt.

#### B. Wachstumsrichtung

Wenn die Ionenenergie einen Schwellenwert überschreitet, wachsen die Kristallite bevorzugt mit ihrem günstigsten Channeling-Kanal (dichtgepackte

Atomketten) parallel zum Ionenstrahl /36/. Bei dickeren Schichten und höherem Ionenimpuls reduziert sich die Ausrichtung aufgrund der *ionen-induzierten Erholung* (ion induced relaxation) wieder. Die ionen-induzierte Erholung erfolgt durch die Erhöhung der Beweglichkeit der Adatome, wodurch die Wachstumskinetik geändert wird.

C. Erzeugung von Defekten

Bei niedriger Ionenenergie heilen bei der oft verwendeten Substrattemperatur ( $T_s/T_m$  zwischen 0.2 bis 0.5) ionen-induzierte Defekte leicht wieder aus. Oberhalb einer kritischen Ionenenergie nimmt die Anzahl der erzeugten Defekte mit der Ionenenergie schnell zu, bis sie einen konstanten Wert (Sättigung) erreicht.

D. Schichtdichte

Im Strukturzonenmodell (s. Kapitel 2.1.2.2) wird gezeigt, daß sich Schichten bei niedriger Substrattemperatur (Zone 1) durch Ionenbombardement aufgrund ionen-induzierter Diffusion verdichten lassen. Die Schichtdichte steigert sich mit zunehmenden Substrattemperatur und abnehmenden Depositionsrate, weil die ionen-induzierte Diffusion ein thermischer und zeitabhängiger Prozeß ist. Fremdatominkorporation insbesondere bei niedriger Substrattemperatur kann jedoch eine Reduktion der Schichtdichte verursachen.

E. Schichteigenspannung

Bei der Schichteigenspannung sind zu unterscheiden: die thermische Eigenspannung ( $\sigma_{th}$ ), die durch unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats und der Schicht entsteht und die intrinsische Eigenspannung ( $\sigma_i$ ), die nicht thermisch ist. Die Gesamteigenspannung ( $\sigma_t$ ) erhält man dann als :

$$\sigma_t = \sigma_{th} + \sigma_i \quad \dots\dots\dots(2-24)$$

a. Thermische Eigenspannung

Falls keine weitere thermische Behandlung nach der Abscheidung durchgeführt wird, erhält man die thermische Eigenspannung durch /37/:

$$\sigma_{th} = \int_{T_a}^{T_s} (E_f / (1 - \nu_f)) (\alpha_f - \alpha_s) dT \quad \dots\dots\dots(2-25)$$

mit  $T_s, T_a$  = Abscheide- und Meßtemperatur in Kelvin  
 $E_f, \nu_f$  = Elastizitätsmodul und Querkontraktion der Schicht  
 $\alpha_f, \alpha_s$  = Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht und des Substrats

Die Beziehung zwischen der linearen Wärmeausdehnung  $\Delta L/L$  und dem Wärmeausdehnungskoeffizient wird beschrieben als :

$$\Delta L/L (\%) = ((L_T - L_{293})/L_{293}) \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2-26)$$

mit  $L_T$  und  $L_{293}$  = Länge bei Temperatur 0 K und 293 K.

$\alpha$  wird definiert als :

$$\alpha = d(\Delta L/L)/dT \quad \dots\dots\dots(2-27)$$

Abb. 2-7 zeigt die entsprechenden Wärmeausdehnung für Bornitrid- und Bor-carbid-Schichten auf Si-Substrat mit den Werten aus /38/ als Funktion von  $T_s$ .

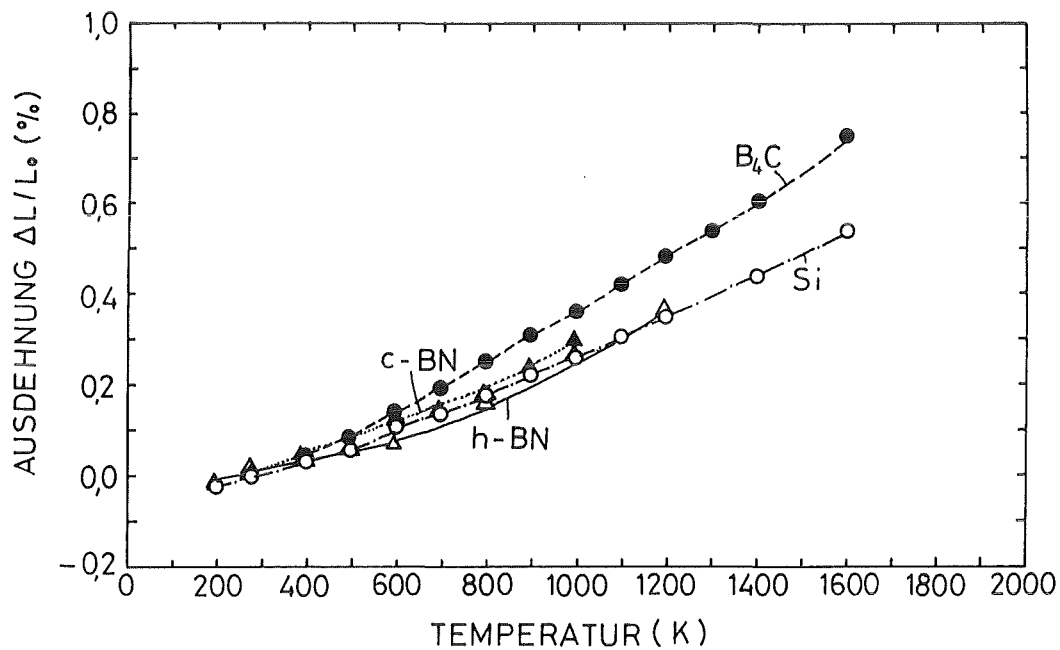


Abb. 2-7 Die lineare Wärmeausdehnung als Funktion der Temperatur für Bornitrid, Borcarbid und Silizium nach /38/.

Nach der Integration sind :

$$\begin{aligned}\sigma_{th} (B_4C/Si) &= -0.197 + 7.493 \cdot 10^{-4} \cdot T_s - 3.059 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^2 + 1.848 \cdot 10^{-10} \cdot T_s^3 \\ \sigma_{th} (c-BN/Si) &= 0.523 + 2.374 \cdot 10^{-3} \cdot T_s + 2.233 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^2 - 2.760 \cdot 10^{-10} \cdot T_s^3\end{aligned}$$

.....(2-28)

Es gilt :

- $\sigma_{th}(B_4C/Si) > 0$  (Zugspannung) für  $T_s > 0$  K, d.h. die thermische Eigenspannung für Borcarbid-Schichten auf Silizium ist immer eine Zugspannung.
- $\sigma_{th}(c-BN/Si) > 0$  (Zugspannung) für  $T_s < 304$  K und  $\sigma_{th}(c-BN/Si) < 0$  (Druckspannung) für  $T_s > 304$  K, d.h. für die meisten angewendeten Substrattemperaturen wird für c-BN auf Silizium auch eine Zugspannung erzeugt.

#### b. Intrinsische Eigenspannung

Die intrinsische Eigenspannung rührt von struktureller Unordnung her. Sie kann durch Oberflächenspannung, Korngrenzenwanderung, Gasinkorporation und Phasenumwandlung verursacht werden /39,40,41/.

Aus Experimenten weiß man, daß die intrinsische Eigenspannung bei einem Verhältnis von  $T_s / T_m$  größer als 0.25~0.30 wegen der Erholungseffekte schnell abgebaut wird und die gesamte Restspannung von thermischer Eigenspannung dominiert wird /42/.

#### c. Einfluß des Ionenbombardements auf die Eigenspannung

Wie bereits erwähnt, wird durch Ionenbombardement für  $T_s / T_m$  kleiner als 0.3 Druckspannung in der Schicht hervorgerufen /43/. Zwei Prozesse entscheiden über die Schichteigenspannungen. Einerseits werden Atome in das Material implantiert und dabei Targetatome verlagert. Dadurch bildet sich eine Druckspannung aus. Dieses Phänomen wird als *atomares Hämmern* (atomic peening) bezeichnet, was von dem traditionellen Verständnis der mechanischen Oberflächenverfestigung durch Strahlen angenommen wird. Andererseits können Targetatome oder vorher implantierte Atome durch Ionenbombardement übertragene Energie aufnehmen und zum Teil reemittiert werden. Dieser Vorgang

wird *Ionenrelaxation* (ion relaxation) genannt. Die Schicht wird dadurch entspannt.

Nach der phänomenologischen Behandlung unter Berücksichtigung der obigen zwei Effekte wird die erzeugte Eigenspannung  $\sigma(E)$  beschrieben als /43,44/:

$$\sigma(E) = (Y/(1-\nu))(E^{0.5}/((\Phi_a/\Phi_i) + kE^{5/3})) \dots\dots\dots(2-29)$$

mit  $Y, \nu$  = Elastizitätsmodul und Querkontraktion der Schicht

$\Phi_a$  = Depositionsfluß = (atomare Dichte  $N$ ) x (Depositionsrate  $R$ )

$E$  = Ionenenergie

$\Phi_i$  = Ionenfluß ( $\Phi_i/\Phi_a = \gamma$  in Gl. (2-23))

$k = 0.016\rho E_0^{-5/3}$

mit  $\rho$  = Materialkonstante der Größenordnung 1

$E_0$  = Aktivierungsenergie der Ionenrelaxation

Hieraus ergeben sich einige Regeln :

- Für  $\gamma < 1$ , wie z.B. beim Bias-Sputtern oder IBAD-Verfahren, wird  $\sigma(E)$  zu  $\gamma E^{0.5}$  oder  $P_n^*$  (Gl. (2-23)) proportional.
- Für  $\gamma > 1$ , wie z.B. bei der Ionenimplantation, wird  $\sigma(E)$  zu  $E^{7/6}$  (fast linear) proportional. Die Spannung bildet sich mit zunehmender Ionenenergie schneller aus als beim Bias-Sputtern und ist unabhängig vom Ionenfluß.
- Durch Differentiation wird  $\sigma_{max}$  zu  $(\Phi_i/\Phi_a)^{7/10}$  proportional bei einer Energie von  $E_{max} = (3\Phi_a/7\Phi_i k)^{3/5}$ .

#### F. Oberflächenmorphologie

Das Ionenbombardement beeinflusst die Topologie der Schichtoberfläche sowohl durch Änderung der entstehenden Mikrostruktur als auch durch Zerstäubung. Bei der Beschichtung läßt sich die Zerstäubung der Schicht durch die Wahl geeigneter Parameter vermindern. Die durch Ionenstrahlgestütztes Verfahren hergestellten Schichten haben dann eine glattere Oberfläche aufgrund der Ionen-induzierten Oberflächendiffusion /222/.

#### G. Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit zwischen Substrat und Schicht hängt von den Bindungs-

kräften an der Grenzfläche ab. Diese Kräfte können von elektrostatischer oder chemischer Natur sein oder Van der Waals-Bindungen. Die van der Waals-Bindung beruht auf einer elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen temporären Dipolmomenten der benachbarten Atomen oder Molekülen. Die Bindungsenergie liegt im Bereich von 0.1 bis 0.4 eV. Die elektrostatische Bindung beruht auf einer Umverteilung der Elektronen von benachbarten Atomen. Die Bindungsenergie ist vergleichbar mit der van der Waals-Bindung. Die chemische Bindung, die mit einer Bindungsenergie von 0.5 bis 10 eV ist, kann einer mechanischen Spannung bis zu etwa 10000 N/mm<sup>2</sup> standhalten, während die van der Waals-Bindung nur einer Spannung von etwa 500 N/mm<sup>2</sup> widerstehen kann. Die Spannungen innerhalb einer Schicht können ebenfalls die Haftfestigkeit beeinflussen. Im allgemeinen wird die Haftfestigkeit verbessert, wenn die Grenzfläche aufgeraut, gereinigt und physikalisch bzw. chemisch angeregt wird. Auch eine Erhöhung der Schichtdichte verbessert die Haftung, indem sie die Kontaktfläche vergrößert /46/.

#### H. Inkorporation von Fremdatomen

Die Inkorporation von Fremdatomen beim Sputterprozeß ist verantwortlich für die Modifikation der Eigenspannung und die Entstehung von Korngrenzenphasen. Die Menge der inkorporierte Atome kann durch eine empirische Beziehung beschrieben werden /47/ :

$$C = K V_B^2 \dots\dots\dots(2-30)$$

mit C = Gasgehalt

V<sub>B</sub> = Bias-Spannung

K = Systemfaktor, der sich mit der Ionensorte und mit dem Sputterprozeß ändert.

#### I. Zusammensetzung

Beim Schichtwachstum bewirkt die bevorzugte Zerstäubung der Komponente mit höherer Sputterausbeute durch Ionenbombardement eine Anreicherung der anderen Komponenten. Beim reaktiven Sputtern ist das Bombardement der aktiven Ionen allerdings für die Herstellung stöchiometrischer Schichten notwendig.

## 2.3 Modifizierung der Schicht durch Ionenstrahl-Verfahren

### 2.3.1 Modifizierungsprozesse

Prozesse der Oberflächenmodifikation durch Ionenbeschuß, die in dieser Arbeit verwendet werden, sind schematisch in Abb. 2-8 dargestellt /9,48/. Diese Prozesse und deren theoretischen Grundlagen werden im folgenden Kapitel ausführlich behandelt.

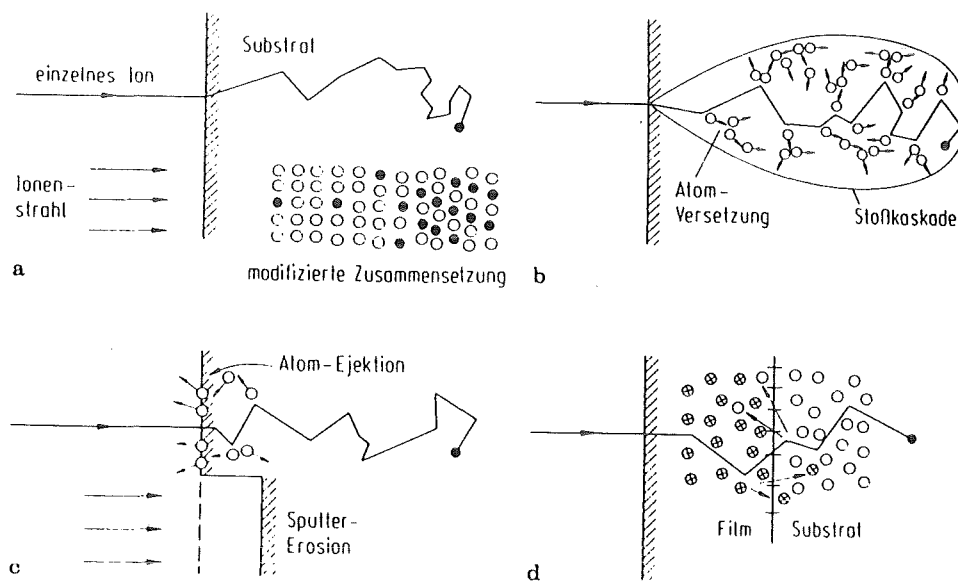


Abb. 2-8 Schematische Darstellung der Modifizierungsprozesse durch Ionenstrahl-Verfahren /48/

- a. Ionenimplantation      b. Erzeugung von Strahlenschäden  
 c. Sputterreinigung      d. Ionenstrahlmischen  
 ● implantierte Atome, ⊗ Targetatome und o Schichtatome

### 2.3.2 Ionenimplantation

Bei der *Ionenimplantation* werden Atome oder Moleküle ionisiert, beschleunigt und in einen Festkörper eingebracht. Durch Wechselwirkung und Stöße werden

die Ionen abgebremst. Sie kommen zur Ruhe auf interstitiellen oder substitutionellen Plätzen und bewirken ihrerseits eine Verlagerung der Targetatome und Gitterstörungen. Die Theorie der Ionenimplantation behandelt die Reichweiteverteilung implantierter Ionen, ihre Energieabgabe und das Verhalten der Targetatome.

#### A. Ionenreichweiten

Ionen verlieren ihre Energie in Materie durch verschiedene Energieverlust-Mechanismen /49/:

- Unelastische Stöße mit gebundenen Elektronen  
Sie führen zu Anregung oder Ionisation von Atomen oder Molekülen.
- Unelastische Stöße mit Kernen  
Sie haben Bremstrahlung, Kernanregung oder Kernreaktionen zu Folge.
- Elastische Stöße mit gebundenen Elektronen
- Elastische Stöße mit Kernen oder ganzen Atomen
- Der *Valilov-Cerenkov Effekt*  
Er zeigt sich als Valilov-Cerenkov-Strahlung, wenn die Ionen schneller als die Phasengeschwindigkeit des Lichtes  $u$  in das abbremsende Medium,  $u = c/n$ , wobei  $c$  = Lichtgeschwindigkeit und  $n$  = Reflexionsindex ist, sind.

Die Art der Abbremsungsprozesse und ihre relative Wichtigkeit hängt von der Ionenmasse und Ionengeschwindigkeit ab. Für die hier verwendeten Ionenenergien während der Beschichtung und der Ionenimplantation gilt, daß die Energieabgabe der Ionen durch *elastische Kernstöße* (nuklearer Energieverlust) und *unelastische elektronische Stöße* (elektronischer Energieverlust) beschrieben werden kann /49/.

Wenn man den elektronischen Energieverlust pro Weglänge  $(d E/d x)_e$  und nuklearen Energieverlust pro Weglänge  $(d E/d x)_n$  näherungsweise als unabhängig betrach, ergibt sich der gesamte Energieverlust  $(d E/d x)$  :

$$(d E/d x) = (d E/d x)_e + (d E/d x)_n \quad \dots\dots\dots(2-31)$$

#### a. Bremsquerschnitte

Zur Berechnung der Abbremsung normiert man den Energieverlust auf die



Atomdichte N, (Anzahl der Targetatome pro Einheitsvolumen). Der *Bremsquerschnitt* S lautet dann :

$$S_n = -(1/N)(dE/dx)_n \quad \text{und} \quad S_e = -(1/N)(dE/dx)_e \quad \dots\dots\dots(2-32)$$

(i) Elektronischer Bremsquerschnitt  $S_e$

Die theoretische Berechnung des  $S_e$  ist kompliziert und abhängig vom Energiebereich. Bei hohen Energien mit Ionengeschwindigkeiten oberhalb der Geschwindigkeit der Elektronen eines freien Elektronengases läßt sich  $S_e$  durch die *Bethe-Bloch-Gleichung* beschreiben /50/:

$$S_e = \left( \frac{4\pi N Z_2 (z_1 e^2)^2}{m_e v_1^2} \right) \left( \ln \left( \frac{2m_e v_1^2}{I(1-v_1/c)} \right) - (v_1/c)^2 \right) \quad \dots\dots\dots(2-33)$$

- mit  $z_1, v_1$  = Ladungszahl und Geschwindigkeit des Ions
- $Z_2$  = Ordnungszahl des Targets
- N = Atomare Dichte des Targets
- $m_e, e$  = Elektronenruhemasse und Elektronenladung
- c = Lichtgeschwindigkeit
- I = Mittleres Anregungspotential der Targetatome

Im Bereich niedriger Energie werden zwei Modelle verwendet. Ihre Gültigkeit kann nur experimentell beurteilt werden.

LSS-Modell :

Das Modell wurde zuerst von Lindhard und Winter /51/ aufgestellt und später von Lindhard, Scharff und Schiött /52/ erweitert.

In diesem Modell wird der Einfluß der Projektilelektronen vernachlässigt und nur die Abbremsung der positiven Kernladung  $Z_1q$  in einem freien Elektronengas berechnet. Dadurch ist :

$$S_e(E) = kE^{0.5} \quad \dots\dots\dots(2-34)$$

wobei k eine komplizierte Funktion von  $Z_1, Z_2, M_1$  und  $M_2$  ist.

Firsov Modell :

Firsov berechnete den Energie- und Ladungsaustausch zwischen einem Projektil

mit der Ladung  $Z'_1q$  und einem Target mit der Ladung  $Z'_2q$ . Hier wird die Abschirmung durch äußeren Elektronen berücksichtigt und  $Z'_1q$  statt  $Z_1q$  benutzt ( $Z'_1 < Z'_2$ ).

$$S_e(v) = 2.34 \cdot 10^{-23} (Z'_1 + Z'_2) v \text{ in eVcm} \dots\dots\dots(2-35)$$

mit  $v$  = Projektilgeschwindigkeit in cm/s.

Da die Geschwindigkeit proportional zu  $E^{0.5}$  ist, weisen beide Modelle dieselbe Beziehung zwischen  $S_e$  und  $E$  auf.

(ii) Nuklearer Bremsquerschnitt  $S_n(E)$

Der nukleare Energieverlust ist nach Bohr /53/ gegeben durch :

$$(-dE/dx)_n = N \int_0^{T_m} T_n d\sigma \dots\dots\dots(2-36)$$

mit  $T_m = 4M_1 M_2 E / (M_1 + M_2)^2$

$T_n = 2M_1 M_2 E (1 - \cos\varphi) / (M_1 + M_2)^2$

$\varphi$  = Streuwinkel im Schwerpunktsystem und eine Funktion vom Wechselwirkungspotential,  $M_1$ ,  $M_2$  und dem Stoßparameter,

$d\sigma$  = Differentieller Wirkungsquerschnitt

Die Werte von  $\varphi$  erhält man aus Tabellen oder Kurven /14/. Ein Näherungswert für den nuklearen Bremsquerschnitts, der auch standardisierter nuklearer Bremsquerschnitt  $S_n^o$  genannt wird, ist hilfreich für eine Abschätzung:

$$S_n^o = 2.8 \cdot 10^{-15} \cdot \left( \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \right) \cdot \left( \frac{M_1}{M_1 + M_2} \right) \dots\dots\dots(2-37)$$

z.B. Für  $N^+$ -Ionen und ein Borcarbid Target ist nach Gl.(2-37)  $S_n^o = 2.2 \times 10^{-14}$  eV/cm<sup>2</sup> oder  $dE/dx = 301.4$  eV/nm. Nach der LSS-Theorie, Gl.(2-36), erhält man  $dE/dx = 294.0$  eV/nm.

Nach der theoretische Behandlung kann man feststellen, daß der elektronische Energieverlust bei hohen Energien den Abbremsvorgang dominiert. Als empirische Regel nach /54/ zur Abschätzung dieser Energie gilt, daß für eine Projektilgeschwindigkeit  $v$ , die größer als eine kritische Geschwindigkeit  $v_1$  ist,

die elektronische Abbremsung dominiert.

$$v_1 = (e^2/h) Z_1^{2/3} = 2187000 Z_1^{2/3} \text{ in m/s} \quad \dots\dots\dots(2-38)$$

Für He<sup>+</sup>-Ionen (Z<sub>He</sub>=2) ergibt sich nach Gl.(2-38) eine kritische Geschwindigkeit von 5520 km/s, entsprechend einer Energie von 630 keV. Für N<sup>+</sup>-Ionen ist diese Energie 465 keV. Für die Rutherford-Rückstreuungsmessungen, die mit He<sup>+</sup>-Ionen bei einer Energie von 2 MeV durchgeführt wurden, dominiert der elektronische Energieverlust. Bei der Ionenimplantation wurden meistens N<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 50 bis 300 keV verwendet. Dort spielte neben dem elektronischen Energieverlustvorgang auch der nukleare Energieverlust eine wesentliche Rolle.

(iii) Braggsche Regel

Für ein Verbindungstarget A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> wird der Bremsquerschnitt nach der Braggschen Regel berechnet :

$$S^{A_m B_n} = m S^A + n S^B \quad \dots\dots\dots(2-39)$$

b. Reichweiteverteilung

(i) Mittlere projizierte Reichweite R<sub>p</sub>

Nach Lindhard et al. /52/ wird die *projizierte Reichweite* R<sub>p</sub> durch eine Differentialgleichung berechnet :

$$R_p = \int_0^E \frac{dE'}{\beta_1(E')} \exp \int_E^{E'} \frac{\alpha_1(x) dx}{\beta_1(x)} \quad \dots\dots\dots(2-40)$$

wobei α<sub>1</sub> und β<sub>1</sub> in Einheiten des Bremsquerschnitts gegeben sind.

(ii) Die Reichweitenstreuung ΔR<sub>p</sub>

Die *Reichweitenstreuung* ΔR<sub>p</sub> ist die meßbare Größe der Verteilung der Reichweite R<sub>p</sub>. Meistens entspricht die Reichweiteverteilung einem Gauß-Profil, weil Stöße ein statistisch zufälliges Phänomen sind. R<sub>p</sub> ist der Abstand von der Oberfläche zur Konzentration im Maximum der Verteilung N<sub>p</sub>. ΔR<sub>p</sub> ist dann die Standardabweichung des Profils. Der mathematische Ausdruck ist /55/:

$$N(x) = \frac{N_o}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \dots\dots\dots(2-41)$$

wobei  $N(x)$  die Ionenkonzentration bei einem Abstand  $x$  von der Oberfläche und  $N_o$  die implantierte Dosis ist.

Die Konzentration im Maximum der Verteilung  $N_p$  ist :

$$N_p = N_o / \sqrt{2\pi\Delta R_p} \dots\dots\dots(2-42)$$

In dieser Arbeit wurde  $R_p$  und  $\Delta R_p$  mittels eines Computer-Programms nach dem LSS-Modell berechnet /56/.

### B. Wechselwirkungen zwischen energetischen Ionen und Atomen

Je nach Energie  $E$  und Masse  $M_1$  der implantierten Ionen (Ordnungszahl  $Z_1$ ) und Masse der Targetatome  $M_2$  (Ordnungszahl  $Z_2$ ) werden Atome von ihren Gitterplätzen verlagert. Die verlagerten Atome selbst können andere Atome weiter verlagern. Dieser Prozeß wird *Stoßkaskade* genannt. Solange der nukleare Bremsquerschnitt, der zu  $Z_1 Z_2 / E$  proportional ist, kleiner als ein halber Atomabstand ist, hängt der Stoßprozeß nur von den Stoßpartnern ab. Dann kann das Verhalten der Ionen durch ein lineares Kaskaden-Modell nach Sigmund beschrieben werden. Auf der letzten Wegstrecke der Stoßkaskade beträgt die Ionenenergie einige zehn keV und der Abstand zwischen den Stößen ist vergleichbar mit dem Atomabstand. Eine beträchtliche Energiedichte von mehreren eV/Atom /243/ wird dann in kürzester Zeit ( $10^{-13} \sim 10^{-12}$  s) in kleinem Volumen ( $10^4 \sim 10^5$  Atome) auf die Targetatome übertragen, was zu einer kollektiven Umordnung der Targetatome führt. Dieses Phänomen nennt man *Energiespike*. Mehrere Modelle beschreiben Energiespikes :

#### a. *Thermischer Spike* (thermal spike)

Die Energiedichte der Schmelze liegt bei 1 eV/Atom während die Energiedichte der Verdampfung 3-4 eV/Atome beträgt. Im Energiespike können die Targetatome die Schmelzenthalpie oder bei manchen Materialien sogar die Verdampfungsenthalpie überschreiten. Es wird angenommen, daß das Verhalten der Targetatome einem thermischen Vorgang vergleichbar mit dem Abschrecken eines Schmelz- oder Verdampfungszustandes beschrieben werden kann. Da zur

Phasenumwandlung  $0.05 \sim 0.5$  eV/Atom und zur Ordnung-Unordnungsumwandlung  $0.1 \sim 0.5$  eV/Atom gebraucht werden, sind beide Prozesse möglich.

b. *Verlagerungsspike* (displacement spike)

Die Schwellenenergie  $E_d$  zur Verlagerung von Atomen (threshold displacement energy) für die meisten Materialien liegt zwischen  $0.5 \sim 50$  eV. In diesem Modell wird angenommen, daß die Schwellenenergie im Energiespike überschritten werden kann und eine kollektive Versetzung, auch *Versetzungsnetzwerk* genannt, erzeugt wird.

c. *Plastizitätsspike* (plasticity spike)

Der Druck bei einer Kaskadenenergiedichte von 1 eV/Atom ist etwa 1 GPa. Die Relaxationszeit liegt in der Größenordnung von  $10^{-12}$  s. Wenn die Geschwindigkeit der Spannungswellenausbreitung die Schallgeschwindigkeit des Targets überschreitet, kommt es zu einem Plastizitätsspike.

d. *Ionisierter Spike* (ionization spike)

Bei hohen Ionenenergien wird längs der Ionenbahn eine Spur aus Strahlenschäden oder ein *Track* erzeugt /57/. Die Voraussetzung, um einen Track zu erzeugen, ist ein elektronischer Energieverlust von mehr als  $10^4$  eV/nm. Dann werden die Ionen nicht durch elastische Stöße, sondern durch elektronische Anregung und Ionisierung gebremst. Im Energiespike entsteht eine kollektive Ionisation.

e.. *Profiländerung bei Implantation mit hoher Teilchenfluenz*

Die verwendete Teilchenfluenz zur Oberflächenmodifizierung ist oft größer als  $10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup>. Bei einer solchen Fluenz können die folgenden Effekte auftreten /48/:

- Zerstäubung und bevorzugte Zerstäubung
- Sekundär-Implantation (recoil implantation)
- strahlungsinduzierte Diffusion
- Oberflächensegregation und strahlungsbegünstigte Segregation
- Vermischung von Atomen in der Stoßkaskade
- Ionenstrahlerhitzen

### 2.3.3 Strahlenschäden

#### A. Anzahl der versetzten Atome

Die analytische Behandlung der Strahlenschäden fängt mit den einfachsten Defekten an. Die Verlagerung eines Gitteratoms durch einen primären Stoß in eine Zwischengitterposition erzeugt eine Leerstelle und ein Zwischengitteratom, den sogenannten *Frenkeldefekt*. Die Anzahl der in einem primären Stoß Atome ( $N_d$ ) (PKA = Primary Knock-on Atom) pro einfallendes Ion wird nach dem Modell von Kinchin und Pease /58/ behandelt :

$$N_d = \begin{cases} 0 & 0 < E < E_d \\ 1 & E_d < E < 2E_d \\ E/2E_d & 2E_d < E < E_1 \\ E_1/2E_d & E_1 < E < \infty \end{cases} \dots\dots\dots(2-43)$$

mit  $E$  = Energie eines PKA  
 $E_d$  = Schwellenenergie für die Verlagerung eines Gitteratoms  
 $E_1$  = die Energie, bei deren Überschreitung der Energieverlust nur durch die Anregung von Elektronen betrachtet wird.  
 $= 27,2Z_1Z_2(Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3})^{1/2}(M_1+M_2)/M_2$  in eV  
 beim harten Kugel-Modell

#### B. Reichweiteverteilung der Strahlenschäden

Die Problematik zur Berechnung von Reichweiteverteilung liegt an dem Maß der auftretenden unterschiedlichen Defekte. Zahlreiche Modelle und Theorien zu diesem Problemkreis wurden veröffentlicht. In dieser Arbeit wurde die Reichweiteverteilung der Strahlenschäden mit Hilfe eines TRIM-Programms (TRansport of Ions in Matter) /59,60/ berechnet.

#### C. Amorphisierung

Die Bildung von amorphen Schichten hängt von der Ionendosis, Ionenmasse, Ionenenergie, Targettemperatur und Targetstruktur ab. Der Amorphisierungsvorgang kann ein Keimbildungs- und Wachstumsprozeß sein. Durch Ionenbeschuß entstehen zuerst kleineren amorphisierten Bereich (Keim) in einigen Stellen und wachsen während des weiteren Beschusses. Es können aber auch

durch Überschreitung einer kritischen Dosis ausreichende Eigenspannungen entstehen die das Gitter dann schlagartig amorphisieren.

Naugib und Kelly /61/ führten viele veröffentlichte Ergebnisse auf zwei Kriterien zurück :

a. Kriterium des Temperaturverhältnises

Eine vor der Bestrahlung kristalline Substanz wird amorphisiert,

wenn  $T_{\text{eff.}} < 0.3$  ist .....(2-44)

mit  $T_{\text{eff.}}$  = Effektive Temperatur  
 $= T_c(\text{Temperatur der Kristallisierung})/T_m(\text{Schmelztemperatur})$

Für Materialien, deren Temperatur  $T_c$  unbekannt ist, kann  $T_c$  durch eine empirische Beziehung angegeben werden :

$$T_c = \Delta H_c / (69 \pm 9) \quad \text{in Kelvin}$$

mit  $\Delta H_c$  = Enthalpie der Kristallisierung in cal/mole.

Die analytische Berechnung von  $T_c$  ist nicht erfolgreich /62/. Da keine veröffentlichte Daten für  $\Delta H_c$  von Bornitrid und Borcarbid bekannt sind, wurden die Schmelzenthalpien ( $\Delta H_s$ ) verwendet. Nach /18/ ist  $\Delta H_s(\text{BN}) = 60800$  cal/mole und  $\Delta H_s(\text{B}_4\text{C}) = 25000$  cal/mole, damit ergibt sich  $T_c(\text{BN}) = 880$  K und  $T_c(\text{B}_4\text{C}) = 360$  K. Im Vergleich mit dem experimentellen Wert für Diamant ( $T_c = 923$  K) ist die Annahme der Abschätzung von  $T_c$  mit der Schmelzenthalpie einigermaßen brauchbar. Die effektiven Temperaturen des Bornitrids und Borcarbids sind :  $T_{\text{eff.}}(\text{BN}) = 0.29$  und  $T_{\text{eff.}}(\text{B}_4\text{C}) = 0.13$ .

b. Kriterium des Verbindungstyps

Eine vor der Bestrahlung kristalline Substanz wird amorphisiert,

wenn die Ionizität der Substanz  $I < 0.47$  ist. ....(2-45)

Für eine Verbindung zweier Komponenten  $A_mB_n$  wird die Ionizität  $I$  nach der Pauling-Formel /63/ angegeben durch :

$$I_{A_mB_n} = 1 - \exp(-0.25(X_A - X_B)^2)$$

wobei  $X_{A,B}$  die Elektronegativität der Elemente A und B ist.

Für Bornitrid ist  $I_{BN} = 0.22$  und für Borcarbid ist  $I_{B_4C} = 0.06$ .

#### 2.3.4 Modifizierung der Grenzfläche

Die Modifizierung der Grenzflächen erfolgt durch zwei Mechanismen :

- Die Vermischung von Atomen an der Grenzfläche, das durch Stoßkaskaden der implantierten Ionen bewirkt wird, bezeichnet man als *Ionenstrahlmischen* /64,65/.
- Die Änderung des Bindungszustand an der Grenzflächen, das durch elektronische Abbremsung der durchlaufenden Ionen angeregt wird, bezeichnet man als *MeV-Ionenbestrahlung* /66/.

Weil die Modifizierungen hauptsächlich zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienen, wird sie häufig „*Ion stitching*“ genannt /67/.

##### A. Ionenstrahlmischen an der Grenzfläche

Das Mischen von Atomen der Schicht und Atomen des Substrats über die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat, das durch einen Ionenstrahl induziert wird, erfaßt man durch den Begriff des Ionenstrahlmischens (atomic mixing or ion beam mixing) /68,69/. Die Stoßkaskade wird in den Bereich der Grenzfläche verlegt. Durch Kaskadenstöße wird die Bewegungsenergie der Atome auf beiden Seiten der Grenzfläche erhöht. Ein Massentransport wird in beide Richtungen hervorgerufen. In Verbindung mit strahlungsverstärkter Diffusion können zusätzlich chemische Reaktionen stimuliert werden. Durch Ionenimplantation in den Bereich der Grenzfläche können dort neue Verbindungen entstehen, die als Haftvermittler wirksam werden können. Allerdings ist die dafür notwendige Dosis 3 bis 4 Größenordnung höher als für das Ionenstrahlmischen.

##### B. MeV-Ionenbestrahlung /70,71/

Für Schichtdicken von wenigen  $\mu\text{m}$  war der nukleare Energieverlust im Bereich der Grenzfläche eines MeV-Ionenstrahls wesentlich kleiner als der elektronische Energieverlust. Dieser bewirkt, daß durch die Ionisierung von Atomen und durch strahlungsinduziertes Aufbrechen von Oxid und anderen



haftfestigkeitgefährdenden Schichten die Bindung zwischen Schicht und Substrat begünstigt wird. Weil der Mechanismus von Atomverlagerungen nicht zu trennen ist, konnte er nur durch Untersuchungen mit Elektronenstrahlen, die ähnliche Wirkungen hervorrufen/72/, indirekt bestätigt werden.

### 3. LITERATURÜBERSICHT

#### 3.1 Struktur des Bornitrids und Borcarbids

##### 3.1.1 Struktur des Bornitrids

Bornitrid tritt in vier Modifikationen auf: der *hexagonalen* (h-BN) /73/, die graphitähnlich ist; der *rhomboedrischen* (r-BN) /74/, die bisher nur zusammen mit dem h-BN produziert werden kann, und den beiden diamantähnlichen Hochdruckmodifikationen, nämlich der *kubischen* mit Zinkblendenstruktur (c-BN) /75,76/ und der dichteren hexagonalen mit *Wurtzitstruktur* (w-BN) /77/. Das *turbostratische* Bornitrid (t-BN) besteht aus  $B_3N_3$ -Ringschichten, die zum Mittelpunkt des Rings konzentriert und unregelmäßig gegeneinander verschoben sind. Ursprünglich nannte man die turbostratische Struktur Ruß mit unregelmäßigen Stapeln an hexagonalen Ebenen /78,79/. Abb. 3-1 zeigt die vier Modifikationen des Bornitrids.

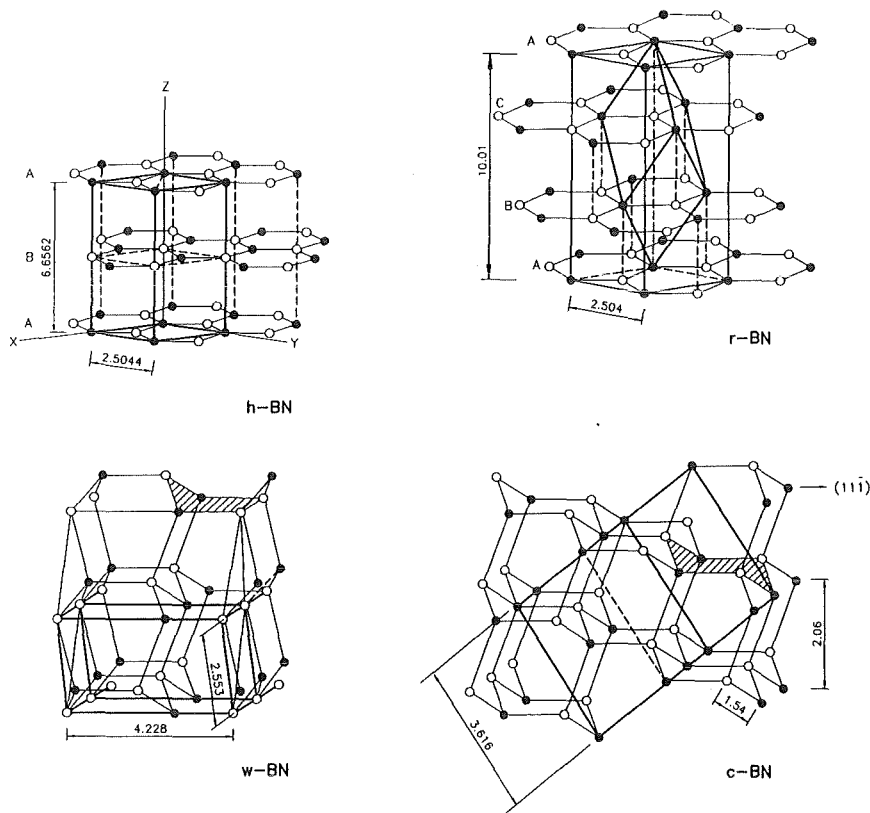


Abb. 3-1 Die Modifikationen des Bornitrids  
a. h-BN, b. r-BN, c. w-BN und d. c-BN /80/.

Fragen nach der thermodynamischen Stabilität dieser Modifikationen und ihrer gegenseitigen Umwandlung wurden in der Literatur noch nicht behandelt. Die Stapelfolge der hexagonalen Ebenen des c-BN und des r-BN lautet ABCABC.. (3-Lagen-Struktur) und für h-BN und w-BN lautet sie ABAB... (2-Lagen-Struktur). Die polymorphe Umwandlung ist danach vergleichbar mit der Umwandlung zwischen der hexagonal dichtest gepackten Struktur und der flächenzentrierten Struktur. Nun ist beim Bornitrid die Elementarzelle nicht kubisch. Daher ist eine atomare Verschiebung für die Umwandlungen zwischen der 3- und 2-Lagen-Struktur notwendig. Die Umwandlung vom h-BN zum w-BN und c-BN stellt man sich durch die Knickung und Faltung der hexagonalen Ebenen des h-BN vor, die sogenannte „boat-like“ und „chair-like“ Konfiguration (siehe die dunkel betonte Fläche in Abb. 3-1c und d). Die Umwandlung vom h-BN zum r-BN erfordert eine Drehung der hexagonalen Ebenen um 60 Grad. Diese geometrische Beziehung ist bei der Graphit/Diamant Umwandlung bestätigt worden /81/.

In der Praxis ist die polymorphe Umwandlung des Bornitrids kompliziert. Die wichtigsten Ergebnisse des Hoch-Druck-Hoch-Temperatur-Verfahrens sind in Tab. 3-1 angegeben. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen :

- Die Umwandlung vom h-BN zum c-BN ist bei hoher Temperatur und hohem Druck ohne Katalysator realisierbar /75/. Mit Katalysator ist der kritische Druck sowie die kritische Temperatur niedriger /82/.
- Je kleiner die Körner /76/ und je schlechter die Kristallinität des Anfangsmaterials (h-BN) /83/, desto niedriger ist der kritische Druck und die kritische Temperatur für die h-BN/c-BN Umwandlung. Auch durch das Zerkleinern des h-BN-Pulvers wird die Umwandlung begünstigt /84/.
- Das w-BN ist nur bei hohem Druck stabil /77/. Das h-BN wird bei hohem Druck und bei Temperaturen von 300-1500 K teilweise in w-BN transformiert /85/. Dieser Temperaturbereich ist niedriger als die kritische Temperatur für die h-BN/c-BN Umwandlung.
- Das r-BN ist bisher nur bei dem Whiskerwachstum /86/ und in CVD-Schichten /87/ gefunden worden. Britun et al. /88/ behaupten, daß

Tab. 3-1 Polymorphe Phasenumwandlungen des Bornitrids durch das Hoch-Druck-Hoch-Temperatur-Verfahren

Phasen	Anfangsmaterial		minimalen		Endprodukt	Literatur
	Korngröße ( $\mu\text{m}$ )	Katalysator	Druck (kbar)	Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )		
h-BN	?	-	62	1350	h-BN + c-BN	75
h-BN	5	Mg	50	1500	h-BN + c-BN	82
t-BN	?	$\text{B}_2\text{O}_3$	0.001	1450	h-BN	78
h-BN	?	$\text{B}_2\text{O}_3$	115 130	2000 600	h-BN + c-BN h-BN + w-BN	89
h-BN	3 0.1	- -	60 60	1200 1200	h-BN h-BN + c-BN	76
w-BN	0.3 0.3	- -	0.001 55	1700 2000	h-BN c-BN + ?	85
h-BN	(amorph)	-	70	800	h-BN + c-BN	83
t-BN	0.01	-	60	1500	t-BN + c-BN	90
r-BN	?	-	60	1300	h-BN + c-BN	91
h-BN	5-12 0-2	Mg Mg	58	1450	70 wt% c-BN 25 wt% c-BN	92
	(stangenförmig)					
r-BN	?	-	80	RT	r-BN + c-BN	93
r-BN	100	-	77	1000	r-BN + w-BN	88

r-BN auch durch das Hoch-Druck-Hoch-Temperatur-Verfahren von h-BN herstellbar. Das Interesse am r-BN beruht auf der Möglichkeit der Umwandlung vom h-BN zum c-BN mit dem r-BN als Zwischenglied, was schon bei der diffusionslosen Umwandlung im Kohlenstoffsystem bestätigt wurde /94/. Einige Arbeiten für die Umwandlung von r-BN zum c-BN /88,91,93/ wurden veröffentlicht aber noch nicht reproduziert. Die freie Enthalpie der Umwandlung vom r-BN zum c-BN ist nach einer ab initio Berechnung /95/ 0.39 eV/Paar (Paar: B-N-Bindung). Dieser Wert ist klein im Vergleich mit einer analogen Umwandlung im Kohlenstoffsystem mit einer Enthalpie von 0.69 eV/ Paar.

- Die Ausbeute der oben erwähnten Umwandlungen ist nie 100%. Gewöhnlich werden nur Klumpen („lump“) der transformierten Phase hergestellt.
- Die Umkehrbarkeit der Umwandlungen ist bisher wenig untersucht worden. Wentorf hat gefunden /75/, daß das c-BN bei einer Temperatur von 2500°C und einem Druck von 50 kbar sich in h-BN zurückverwandelt wird. Onodera et al. behaupten /91/, daß die Umwandlung vom r-BN zum h-BN bei einer Temperatur von 1200°C und einem Druck von 80 kbar stattfindet.
- Durch die Stoßwellentechnik ist die diffusionslose Umwandlung vom r-BN zum c-BN /96/ und vom h-BN zum w-BN /77,89,97,98/ bestätigt worden.
- Die Umwandlung vom h-BN zum c-BN /99/ oder zum w-BN /100/ kann auch durch Laser-Bestrahlung induziert werden.

Das Zustandsdiagramm des Bornitrids nach Corrigan und Bundy /101/ wird in Abb. 3-2 gezeigt. Die Phasengrenzen wurden aus Festkörperreaktionen bestimmt. Da keine scharfe Phasengrenze zwischen w-BN und c-BN festgestellt werden kann, wurde sie als punktierte Linie gezeigt. Das r-BN konnte durch Festkörperreaktion nicht hergestellt werden und fehlt deshalb in der Darstellung. Zustandsdiagramme dieser Art sind zum Teil widersprüchlich, weil die Festkörperreaktionen zum einen nicht unbedingt das thermodynamische Gleichgewicht erreicht haben, und zum anderen weil die Bestimmung des Phasenanteils schwierig ist. Der Anteil wird meistens mit Hilfe einer Röntgenanalyse durchgeführt, die aufgrund der Ähnlichkeit der Modifikationen mit großen Fehler

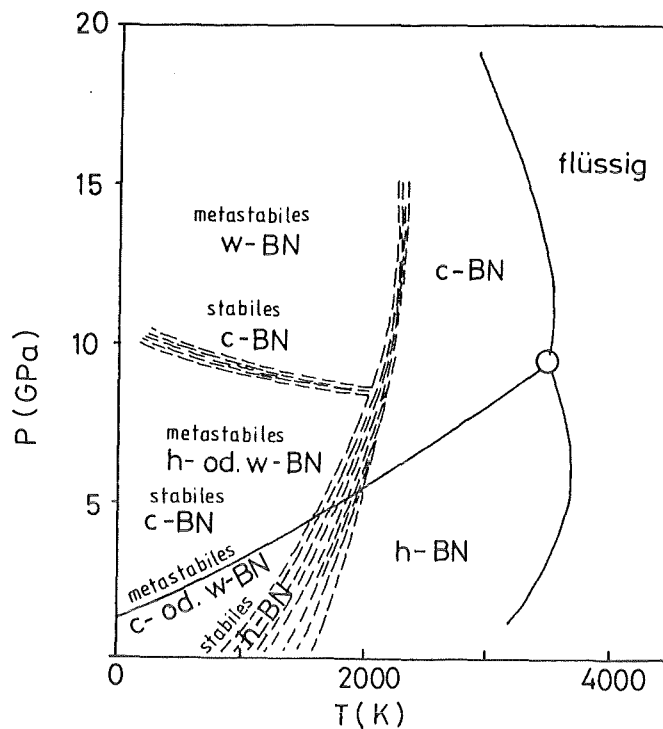


Abb. 3-2 Das Zustandsdiagramm des Bornitrids nach /101/.

P = Druck und T = Temperatur

behaftet bzw. für amorphe Phasen nicht anwendbar ist. Die Umwandlung hängt auch von der Korngröße, der Kristallinität und der Reinheit des Anfangsmaterials ab, was beim Vergleich der Ergebnisse in der Literatur berücksichtigt werden muß.

Die thermodynamische Berechnung nach Sirota und Kofman /102/ mit Hilfe von experimentellen Werten, für z.B. den Koeffizienten der Kompressibilität und den Koeffizienten der Wärmeausdehnung, stimmt einigermaßen mit dem Phasendiagramm nach Corrigan und Bundy überein. Die thermodynamische Berechnung nach Solozhenko und Leonidiv /103/, mit dem Ergebnis, daß die c-BN-Phase im Normalzustand stabiler als die h-BN-Phase ist, schiebt die Phasengrenze zwischen h-BN und c-BN nach höherer Temperatur. Es ergibt sich eine freie Energie  $\Delta G_r(298.15K, 0.1 \text{ MPa})$  von  $-13.9 \text{ kJ/mole}$  für die Umwandlung vom h-BN zum c-BN. Die Arbeit nach Wentorf /75/ könnte als indirekter Beweis für die Stabilität des c-BN verwendet werden: Er behauptet, daß die Transformationstemperatur von c-BN nach h-BN bei gleichem Druck

niedriger ist, als die Transformationstemperatur von h-BN nach c-BN. Allerdings fehlt es bisher an zuverlässigen thermodynamischen Daten, was zur Unsicherheit der ab initio- und der thermodynamischen Berechnungen führt.

Die Stöchiometrie des Bornitrids ist  $B : N = 1 : 1$ . Eine Abweichung von der Stöchiometrie durch Bor- oder Stickstoff-Substitution ist möglich. Außerdem sind auch Dreistoffsysteme  $(B,C)N$  /104/ und  $(B,H)N$  Phase /105/ mit Kohlenstoff- und Wasserstoff-Substitution herstellbar.

Das c-BN ist nach dem Diamant (HK 0.5 ca. 10000 kg/mm<sup>2</sup> /106/) der zweit-härteste Stoff (HK 0.5 ca. 4500 kg/mm<sup>2</sup> /107/). Die Dichte von h-BN beträgt 2.27 g/cm<sup>3</sup>, von c-BN 3.48 g/cm<sup>3</sup>. Ein besonderer Vorteil des Bornitrids ist, daß es erst oberhalb 1400°C oxidiert, während Diamant schon bei 800°C oxidiert.

### 3.1.2 Struktur des Borcarbids

Zwei Borcarbid-Gruppen sind identifiziert worden /108/ :

A. Die Gruppe mit kleinen Molekülen BC, BC<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>C.

Sie wurden massenspektroskopisch als Gase zwischen 1700-2500 K gefunden. Es ist unklar, ob sie bei niedrigerer Temperatur als Festkörper stabil sind.

B. Die Gruppe mit rhomboedrischen (B<sub>4</sub>C-B<sub>10.8</sub>C), orthorhombischen (B<sub>96</sub>C<sub>12</sub>) bzw. tetragonalen Phasen (B<sub>51</sub>C, B<sub>50</sub>C, B<sub>50</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>49</sub>C<sub>3</sub>, B<sub>48</sub>C<sub>3</sub>)

Sie bilden im Normalzustand alle Festkörper. Außer B<sub>4</sub>C~B<sub>10.8</sub>C konnten sie bisher nur mit Hilfe pyrolytischer Methoden hergestellt werden. Im üblichen Sinn bezeichnet man nur die rhomboedrische Phase als Borcarbid.

Rhomboedrisches Borcarbid wurde ursprünglich als B<sub>4</sub>C beschrieben. In den letzten Jahren erkannte man, daß es eine feste Lösung mit einer Löslichkeitsgrenze im Normalzustand von B<sub>4</sub>C bis B<sub>10.8</sub>C gibt /109,110/. Die Elementarzelle der intermetallischen Phase mit der Zusammensetzung B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> enthält 12 Atome in einem nur schwach verzerrten B<sub>12</sub>-Ikosaeder. Es entsteht ein gestreckter Raum in der langen Rhomboederdiagonale, der einer linearen Gruppe von drei

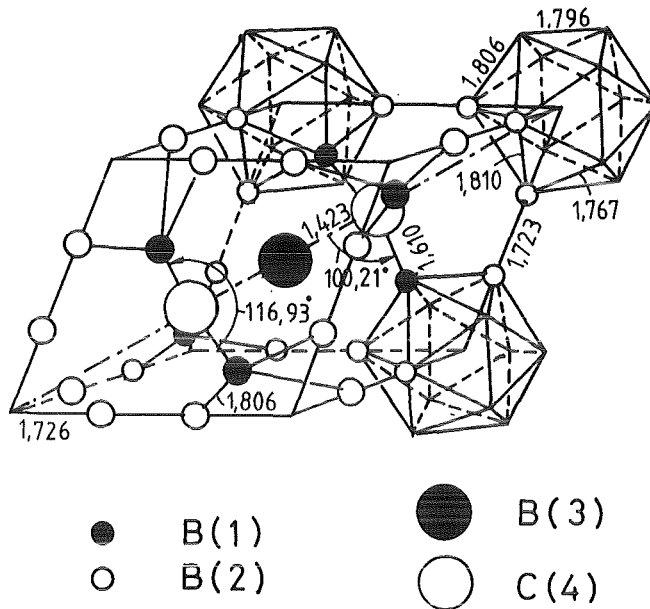


Abb. 3-3 Die Elementarzelle des Borcarbids /111/.

benachbarten Atomen Platz bietet : der C-B-C-Kette, siehe Abb. 3-3 /111,112/. Das kohlenstoffreiche  $B_4C (=B_{12}C_3)$  besteht aus einem  $B_{11}C$ -Ikosaeder, in dem ein  $B_{12}$ -Ikosaeder durch Kohlenstoff substituiert wird und der C-B-C-Kette. Aus energetischen Gründen fängt die Bor-Substitution an der C-B-C-Kette an, d.h. von C-B-C-Kette zu C-B-B-Kette. Dann werden die intraikosaedrischen Kohlenstoff-Atome substituiert, d.h. ein gewisser  $B_{11}C$ -Ikosaeder wird zum  $B_{12}$ -Ikosaeder umwandelt. Schließlich erreicht die Substitution die Grenzzusammensetzung  $B_{10.8}C (=B_{11.73}C_{0.27}-C-B-B)$ . Weitere Substitutionen zum  $B_{14}C (=B_{12}C-B-B)$  sind wegen der Stabilität der Struktur im Gleichgewichtszustand nicht möglich /113/. Es ist auch nicht möglich Kohlenstoff-Atome an Positionen zwischen den Ikosaedern zu setzen. Die Gitterkonstante nimmt mit der Bor-Substitution ab /114/.

Das Zustandsdiagramm des Borcarbids ist in Abb. 3-4 dargestellt. Der Schmelzpunkt von  $B_4C$  beträgt  $2450^\circ C$ , die Dichte  $2.52 \text{ g/cm}^3$ , die Knoop-Härte  $HK 0.1 \sim 2950 \text{ kg/mm}^2$  /115/, der Elastizitätsmodul  $\sim 440 \text{ GPa}$ , die



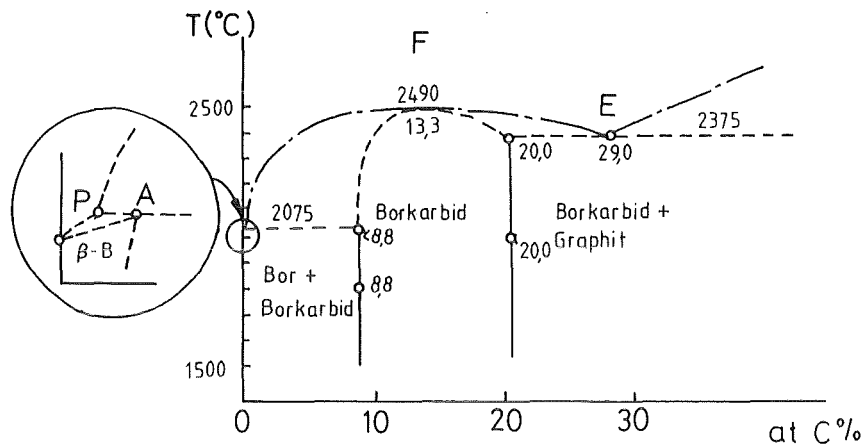


Abb. 3-4 Das Zustandsdiagramm des Borcarbids /108/.

Querkontraktion  $\sim 0.17$  und die  $K_{IC} \sim 3.6 \text{ MPam}^{1/2}$ . Seine Härte ändert sich kaum bis  $1500^\circ\text{C}$  /116/. Es oxidiert bei  $600^\circ\text{C}$  /117/.

### 3.2 Herstellung von Bornitrid- und Borcarbid-Schichten durch Sputtern

#### 3.2.1 Herstellung von Bornitrid-Schichten

Erste Versuche zur Herstellung von Bornitrid-Schichten durch Sputtern wurden von Davidse und Maissel /118/ 1966 unternommen. Amorphe Bornitrid-Schichten wurden mit einer Depositionsrate von  $0.5 \text{ nm/s}$  erzeugt. Drei Jahre später stellten Noreika und Francombe /119/ mikrokristalline t-BN Schichten auf Si- und Silika-Substrat her. Die Korngröße war  $10 \text{ nm}$ , unabhängig von der Substrattemperatur. Anfang der 80er Jahre untersuchten Wiggins und Aita /120/ den Einfluß der Zusammensetzung des Sputtergases auf das B/N Verhältnis der gesputterten Schichten. Das B/N Verhältnis nahm von 5 für Sputtern mit reinem Argon auf 1 für Sputtern mit Stickstoff-Partialdrücken größer als 20% ab. Zum ersten Mal waren die Schichten stöchiometrisch.

Nach dem großen Fortschritt von Weissmantel /121/, der erstmals c-BN Kristallite in der Schicht durch ionenstrahlgestützte Beschichtung (IBAD-Ion Beam Assisted Deposition) erzeugt hatte, wurde die Aufmerksamkeit auf ionenstrahlgestützte Methoden gelenkt, wie z.B. Bias-Sputtern /122/, glühfadenaktiviertes Plasma CVD-Verfahren (Hot filament assisted plasma CVD) /123/, Glühfaden-Elektronenstrahlverdampfungstechnik /124/ und ionenstrahlgestützte Laserablation /125,126/. Zahlreiche Untersuchungen wurden veröffentlicht. Aber die Herstellung von anwendungsreifen Bornitrid-Schichten war bisher wenig erfolgreich. Die Schichten sind meistens nanokristallin, defektreich und schlecht haftend auf dem Substrat. Manche Schichten sind zwar sehr hart mit einer Vickers-Härte HV 0.1N größer als 3000, es fehlen aber die ausführliche Beschreibung der Härtemessung, von der das Ergebnis abhängt, und die anwendungsorientierten Untersuchungen, wie z.B. die Schneidfestigkeit, in den Veröffentlichungen. Die Mechanismen des Ionenbombardements für die Entstehung von c-BN-Phase blieben unklar. Grundlegenden Forschungen über die Keimbildung, das Keimwachstum und die Phasenumwandlung sind demgemäß erforderlich. Die Ergebnisse von Parameterstudien zur Schichtherstellung streuen stark, weil die Prozeßparameter voneinander abhängen /127/.

Unter den oben genannten Versuchen war insbesondere die Beschichtung durch Sputtern wenig erfolgreich. In der Regel dienten heißgepreßtes Bor oder h-BN als Sputtertarget. Die Substrattemperatur lag zwischen 0.2 und 0.4  $T_m$ . Als wichtige Ergebnisse sind zu nennen :

#### A. Einfluß des Ionenbombardements

Der Einfluß des Ionenbombardements wurde erstmals von Weissmantel und Rother /122/ mit Hilfe des Bias-Sputterns untersucht. Die Schichten bestanden aus amorphen t-BN. Später stellten Goranchev et al. fest /128/, daß die durch Bias-Sputtern hergestellten Schichten beträchtlichen Druckeigen- spannungen besaßen. Durch TEM-Aufnahmen konnten c-BN Kristallite nachgewiesen werden. Seidel et al. /129/ vergrößerten den c-BN Anteil in der Schicht durch höhere Bias-Spannung von -300V. Erst 1990 gelang es Mieno und Yuschida /130/ Schichten mit überwiegender c-BN Phase durch HF-Sputtern mit HF-Biasspannung herzustellen. Sie fanden, daß das Wachstum vom c-BN eine Bias-Spannung von -250 V erfordert. Gissler et al. /131/

fanden danach, daß das Wachstum von h-BN begünstigt wird, wenn die Bias-Spannung  $|V_B|$  kleiner als 30 V ist. Die c-BN Phase wird für  $|V_B|$  größer als 30 V gegenüber h-BN geätzt. Seitdem wird die Notwendigkeit des Ionenbombardements allgemein anerkannt. Die unterschiedlichen Schwellenwerte für die minimale Bias-Spannung zur Entstehung vom c-BN in der Literatur beruhen auf den verschiedenen Beschichtungsbedingungen /132,133/. Zusätzlich eingesetzte Ionenquellen können auch das Wachstum vom c-BN fördern, wie z.B. eine ECR-Ionenquelle (ECR-Electron Cyclotron Resonance) /134/. Auch die Steigerung der Ionendichte durch ein Magnetfeld begünstigte das Wachstum vom c-BN /135/.

Im gleichen Zeitraum wurde auch bei anderen Herstellungsmethoden die Notwendigkeit der Ionenbestrahlung festgestellt, wie z.B. beim CVD-Verfahren /136/, bei der Laserablation /126/ und beim IBAD-Verfahren /137,138/. Das Ergebnis nach /139/ zeigt dagegen, daß eine c-BN-Schicht durch die Elektronenverdampfung vom Bor mit thermisch aktiviertem Stickstoff-Atome hergestellt werden kann. Dies ist widersprüchlich zu anderen Ergebnisse mit starkem Ionenbeschuß.

Die Mechanismen zur Begünstigung des c-BN Wachstums durch Ionenbombardement sind weiterhin unklar. Zwei Modelle werden diskutiert /140/:

#### Energieübertragungsmodell :

Durch die Dissipation der Ionenenergie in thermischen Spikes werden Atome abgeschreckt, (s. Kapitel 2.1.2.2). Es kann dadurch eine erhebliche Druckspannung in der Schicht entstehen /141,142/. Die Adatome befinden sich im thermodynamischen stabilen Bereich des c-BN /34/. McKenzie et al. /143/ hatten beobachtet, daß das Wachstum vom c-BN erst auftritt, wenn die Druckspannung in der Schicht einen Schwellenwert überschreitet. Die Druckspannung entspricht dem Druck der Phasenumwandlungsgrenze zwischen h-BN und c-BN, siehe P-T-Diagramm in Abb. 3-2. Die Behauptung ist also, daß die Druckspannung die Triebkraft des Wachstums ist. Nach diesem Modell tritt das Wachstum vom c-BN nicht vor dem vorher entstanden h-BN auf.

### Impulsübertragungsmodell :

Nach diesem Modell werden die Adatome durch den Impulsübertrag der Ionen verlagert und erregt. Dadurch wird vermutlich das c-BN Wachstum gefördert. Wie das c-BN Wachstum begünstigt wird, ist noch nicht bekannt. Es könnte durch die bevorzugte Zerstäubung der h-BN Phase /131/, durch die ionen-induzierte Erregung der Elektronen /99/, die die  $sp^3$ -Bindung begünstigt, oder auch durch den Aufbau von Druckspannung wegen Atomverlagerung verursacht werden.

Der Einfluß des Ionenbombardements im Keimbildungsstadium des Bornitrids ist in der Literatur noch nicht behandelt worden. Die Versuche durch „seeding“ mit c-BN /144/ und Diamant /145/ konnten den Anteil des c-BN fördern. Aber die Steigerung des c-BN-Anteils durch „seeding“ kann auch auf andere Gründe, wie z.B. den Aufbau von Eigenspannungen oder auf die Steigerung der Wärmeleitfähigkeit, die die wahre Wachstumstemperatur der Keime ändert, zurückgeführt werden.

#### B. Einfluß des Sputtergases

##### a. Reaktives Sputtern mit Stickstoff

Das Wachstum vom c-BN ist nur bei niedrigen Stickstoff-Partialdrücken möglich. Zu viel Stickstoff verhindert das c-BN Wachstum /132,133,146,147/. Ein minimaler Bedarf an Stickstoff wurde jedoch beobachtet/132,133,147/. Nur ein Experiment nach /130/ zeigte, daß c-BN auch in reinem Argon wachsen kann. Da durch Zusammensetzung, Druck und Temperatur ein thermodynamischer Zustand bestimmt wird, ist die Stöchiometrie eine Bedingung für das c-BN-Wachstum /148,149,150/, d.h. daß die Begünstigung des Ionenbombardements ist nur bei einem B/N-Verhältnis von etwa 1 effektiv.

##### b. Einfluß des Wasserstoffs

Es ist bekannt, daß sich bei der Herstellung von diamantartigen Schichten die Zugabe von Wasserstoff positiv auswirkt /151/. Während der Beschichtung mit Kohlenstoff verbindet sich Wasserstoff bevorzugt mit der  $sp^2$ -Bindung des Graphits. Dadurch wird das Wachstum von  $sp^3$ -Bindungen des Diamants gefördert. Dieser Mechanismus konnte nach /132,135,144/ für Bornitrid nicht

deutlich bestätigt werden. Das liegt daran, daß sich atomarer Wasserstoff mit Stickstoff zu Ammoniak verbindet, insbesondere wenn die Dissoziations-temperatur nicht erreicht wird /146,152/. Dadurch wird die Reaktion zwischen den Wasserstoff-Atomen und der Schichtoberfläche gestört. Weiterhin hatten Tanabe et al. /153/ beim IBAD-Verfahren gefunden, daß die kondensierenden Teilchen eines BN-Targets nicht atomares Bor oder atomarer Stickstoff, sondern zum großen Teil BN-, BO- und BH-Moleküle sind. Dies weist auf die wichtige Rolle des Wasserstoffs beim Entladungsprozeß hin. Andererseits ist die Zugabe von Stickstoff notwendig. Daher darf nur ein kleiner Teil des Sputter-gases mit Wasserstoff versetzt werden. Dworschak et al. /135/ hatten auch eine starke Reduzierung der Energie der zerstäubten Ionen beim Sputtern mit Wasserstoff beobachtet, weil Wasserstoff viel leichter als Argon oder Stickstoff ist.

#### C. Einfluß der Substrattemperatur

Wie erwähnt /131/ geht das Wachstum vom c-BN zurück, wenn man die Substrattemperatur erhöht. Durch Erhitzen aktiviert man einerseits die Diffusion der Adatome, wodurch das c-BN-Wachstum gefördert wird, andererseits werden Verspannungen in der Schicht abgebaut, wodurch das c-BN-Wachstum benachteiligt werden kann. Deshalb sollte die Wachstums-förderung durch Ionenbeschuß nur in einem bestimmten Temperaturbereich wirksam sein.

#### D. Schichtevolution

Kester et al. /154/ hatten beobachtet, daß in IBAD-Schichten eine Wachstumsreihenfolge oder Evolution entsteht. Unmittelbar auf dem Silizium-Substrat wächst eine etwa 10 nm dicke amorphe h-BN-Übergangsschicht. Dann beginnt das Wachstum vom nanokristallinen h-BN, dem erst nach einer bestimmten Dicke c-BN folgt. Sie behaupten, daß sich eine Eigenspannung mit zunehmender Dicke aufbaut, die dann das c-BN-Wachstum bewirkt. Kürzlich stellten Medlin et al. /124/ die gleiche Evolution in durch ionengestützter Laserablation hergestellten Schichten fest. Sie bekräftigen somit das Druckspannungsmodell. Bei gesputterten Schichten wurde diese Schicht-anordnung bisher noch nicht beobachtet.

## E. Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit von Schichten wächst mit zunehmender Substrattemperatur und abnehmender Bias-Spannung /133,155/. Die untersuchten Schichten haben eine Mischstruktur aus h-BN und c-BN. Die Ursache dafür könnte eine Abnahme der Spannung an der Grenzfläche sein. Wie oben erwähnt ist eine amorphe h-BN-Übergangsschicht entstanden, die als Haftvermittler-Schicht dienen könnte. Der Unterschied der Schichtdichte zwischen h-BN und c-BN Schichten könnte auch eine wichtige Rolle bei der Haftfestigkeit spielen. Je dichter die Schicht ist, desto größer ist der Kontaktfläche

### 3.2.2 Herstellung von Borcarbid-Schichten

Borcarbid ist nach dem Diamant und dem kubischen Bornitrid das dritthärteste der uns bekannten Materialien. Pasternak /156/ und Liu et al. /157/ haben behauptet, daß  $B_7O$  und  $\beta-C_3N_4$  härter als Borcarbid und Diamant sein könnten. Aber die Existenz dieser Phasen steht noch nicht in letzter Sicherheit fest. Borcarbid behält seine Härte mit zunehmender Temperatur bei, während Diamant und kubisches Bornitrid schnell ihre Härte verlieren. Ab  $1100^\circ\text{C}$  ist Borcarbid der härteste Stoff. Ein wichtigster Nachteil gegenüber Bornitrid ist der Widerstand gegen Oxidation. Wie oben erwähnt, oxidiert Borcarbid bei  $600^\circ\text{C}$  in Luft, während Bornitrid erst ab  $1400^\circ\text{C}$  oxidiert.

Aus vermutlich diesem Grund wurde die Herstellung von Borcarbid-Schichten wesentlich weniger erforscht. Amorphe oder nanokristalline Borcarbid-Schichten sind durch HF-Sputtern erzeugt worden /158,159/. Es gibt aber keine systematischen Untersuchungen über die Schichtherstellung durch Sputtern, außer den veröffentlichten Vorergebnissen /160/ dieser Arbeit.

Schichten aus einer Mischung von rhomboedrigen und tetragonalen Borcarbid sind durch CVD-Verfahren erzeugt worden /161,162,163/. Mittels Laserspritzen /164/ sind mikrokristalline rhomboedrische Borcarbid-Schichten bei einer relativ niedrigen Substrattemperatur von 1100 K hergestellt worden.

## 3.3 Modifizierungen der Schicht durch Ionenimplantation

### 3.3.1 Ionenimplantation

Die Herstellung von Bornitrid durch Stickstoff-Ionenimplantation in Bor und Borcarbid wurde in vielen Arbeiten untersucht /165,166,167,168,169,170,171, 172,173/. Dekoven et al. /171/ haben festgestellt, daß sich der Reibungskoeffizient von Borcarbid um 200% erhöht, und der Verschleiß sich um 60% verringert, wenn die Oberfläche mit 25 keV Stickstoff-Ionen bei Raumtemperatur und einer Dosis von  $5 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> implantiert wird. Er begründete dies mit der Entstehung einer härteren Bornitrid-Schicht auf der Oberfläche. Natasi et al. /170/ implantierten heißgepreßtes Borcarbid mit einer Dosis von  $3 \cdot 10^{17}$  Stickstoff-Ionen/cm<sup>2</sup> bei 77 K und einer Ionenenergie von 195 keV. Hier wurde aber eine Abnahme des Reibungskoeffizienten beobachtet. Natasi et al. behaupten im Gegensatz zu Dekoven, daß die Bornitrid-Schicht verantwortlich für die Reibungsverminderung ist. In beiden Arbeiten gibt es kein beweiskräftiges Resultat für die Entstehung von Bornitrid, wie z.B. der Nachweis über den Bindungszustand oder die Strukturänderung der Oberfläche. Die mechanischen und tribologischen Eigenschaftendes Bornitrids hängen allerdings von ihrer Struktur ab, was zum unterschiedlichen Verhalten der durch Ionenimplantation entstanden Oberflächenbornitridschichten führen kann. Außerdem ist die Bildung einer Bornitrid-Schicht nicht der einzig mögliche Grund für die Änderung des Reibungskoeffizienten. Sie könnte auch der Verminderung der Oberflächenrauigkeit durch Zerstäubung zuzuschreiben sein.

### 3.3.2 Ionenstrahlschäden

Nach der theoretischen Behandlung im Kapitel 2.3.3 würde Borcarbid und Bornitrid durch Ionenbestrahlung bei Raumtemperatur einfach amorphisiert. Jedoch ist eine vollständige Transformation vom kristallinen zum amorphen Zustand für Borcarbid bislang nicht bekannt /174,175,175/. Nur Amorphisierung um einigen Stellen von nm Größe wurde durch HRTEM beobachtet /177/. Die Versprödung konnte der Inkorporation von Fremdatomen zugeschrieben werden. Die Beständigkeit des Borcarbids gegen Strahlenschäden beruht vermutlich auf seinen lose gepackten Bor-Ikosaedern, die durch Inkorporation von Fremdatome oder durch Atomverlagerungen leicht verzerrt werden kann.

Die Untersuchung der ioneninduzierten Änderungen des Borcarbids stammen zumeist aus dem Bereich der Kernforschung, wegen seiner Einsatzmöglichkeit als Neutronenabsorber /178/. Leider unterscheiden sich die Ionenenergien und

Teilchenmassen vor denen, die zur Oberflächenmodifizierung verwendet werden.

Die Erzeugung von Strahlenschäden in c-BN ist besser erforscht /179,180/ aber die Arbeiten konzentrierten sich auf die Änderungen der Leitfähigkeit durch Dotierung. Es wurden keine Ergebnisse über die Änderungen der mechanischen Eigenschaften angegeben.

Die Modifizierung von Oberflächen bzw. Grenzflächen durch Ionenstrahl-Verfahren sind in den letzten zehn Jahren intensiver erforscht worden. Trotzdem fehlt es an Kenntnissen über die Wechselwirkungen zwischen den bombardierten Ionen und Targetatomen für kovalente Hartstoffe, wie z.B. die Grund für die Beständigkeit gegen Amorphisierung selbst nach Implantation bei 77K /181/.

#### 3.4 Zusammenfassung

Schichten aus einer Mischung von kubischer und hexagonaler Phase lassen sich mit verschiedenen Verfahren herstellen. Die Herstellung von reinen c-BN Schichten wurde bisher noch nicht voll bestätigt. Um die kubische Phase in den Schichten zu erzeugen, müssen folgenden Bedingungen erfüllt werden :

- Die Ionenenergie oder der Ionenimpuls müssen größer als ein Schwellenwert sein,
- Die Substrattemperatur muß in einem bestimmten Bereich liegen,
- Die Schichtzusammensetzung muß nahezu stöchiometrisch sein.

Die Zahlenwerte für die Schwellenenergie und den Substrattemperaturbereich sind für die verschiedenen Herstellungsverfahren unterschiedlich. Die Schwellenimpuls bleibt nahezu konstant von 150 bis 250 (eV·amu)<sup>1/2</sup>. Der Mechanismus des c-BN Wachstums ist bisher noch nicht bekannt.

Sowohl die Herstellung von Borcarbid-Schichten als auch die Modifikation der Bornitrid- und Borcarbid-Schichten durch Ionenbeschuß sind bisher nur wenig untersucht.



## 4 EXPERIMENTELLES

### 4.1 Schichtherstellung durch Sputtern

#### 4.1.1 HF-Sputteranlage

Die Schichten wurden mittels einer HF-Sputteranlage mit planarer Dioden-Anordnung hergestellt, siehe Abb. 4-1. Die Kathode ist ein Eigenbau und wurde insbesondere für dünne Targets und für eine gute Wasserkühlung des Targets und des Magnetrons entworfen, (s. Abb. 4-2). Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug 15 mm. Der Substrathalter, der aus Tantal als Schiffchen geformt wurde, diente als Gegenelektrode und als Substratheizung. Um Sputterreinigung des Substrats und Bias-Sputtern zu ermöglichen, wurde der Substrathalter gegen Masse isoliert und auf negative Gleichspannung von 0 bis -100V gegenüber dem geerdeten positiven Pol einer DC-Quelle gelegt. Ein Ringmagnet aus  $\text{SmCo}_5$  wurde verwendet, um den Ionisierungsgrad zu erhöhen. Der Durchmesser des Plasmaringes war etwa 30 mm und der entsprechende Durchmesser des Bereiches für homogenes Schichtwachstum betrug etwa 20 mm.

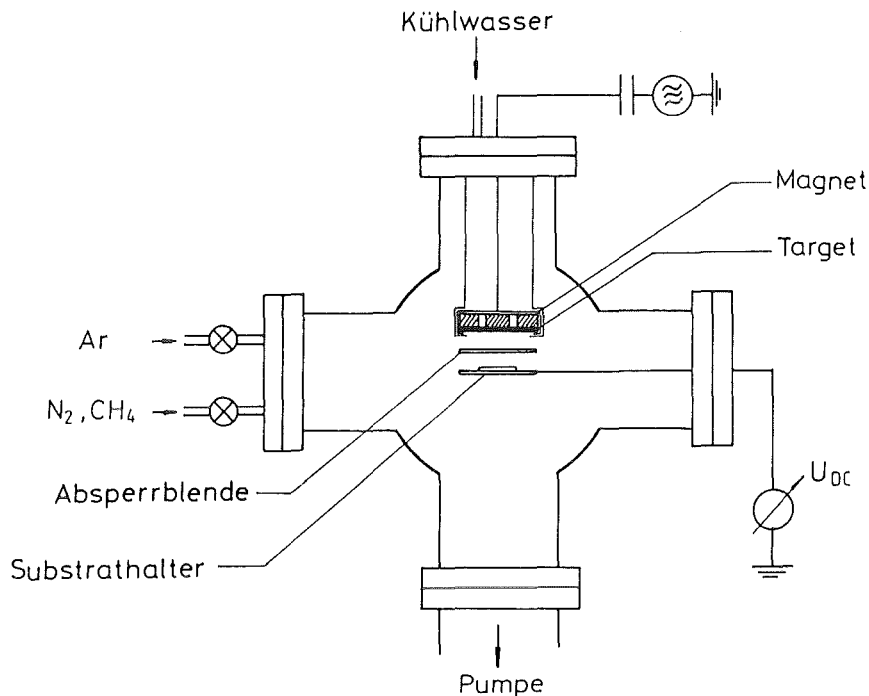


Abb. 4-1 Schematische Darstellung der Sputteranordnung

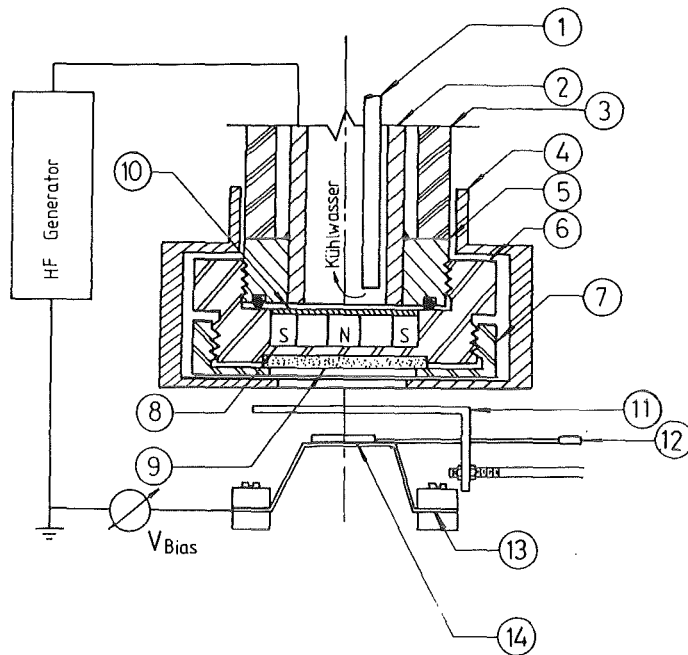


Abb. 4-2 Schematische Darstellung der Kathode

- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. Kühlrohr (Cu)                          | 2. Kathode                    |
| 3. Schutzrohr ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | 4. Abschirmung (V2A)          |
| 5. Flansch (Cu)                           | 6. Mangethalter (Cu)          |
| 7. Targethalter (Cu)                      | 8. Magnet ( $\text{SmCo}_5$ ) |
| 9. Target                                 | 10. Ni-Platten                |
| 11. Blende (V2A)                          | 12. Thermoelement (S-Typ)     |
| 13. Heizung (Ta)                          | 14. Substrat                  |

Vor der Beschichtung wurde die Targetoberfläche mit reinem Argon vorgesputtert. Um den Einfluß von Sputterreinigung auf die Haftfestigkeit zu untersuchen, wurden auch ausgewählte Substrate mit reinem Argon vorgesputtert.

#### 4.1.2 Target

Heißgepreßte Scheiben aus h-BN und  $\text{B}_4\text{C}$  dienten als Sputtertarget. Das Target und der Magnet waren wassergekühlt. Um die Wärmeleitung zwischen

Target und Targethalter zu erhöhen, wurde das Target mit Kohlenstoff-Kleber auf eine wassergekühlte Cu-Scheibe geklebt. Für die Herstellung von Bornitrid- und Borcarbid-Schichten ist es notwendig, einen hohen Ionisierungsgrad zu erreichen. Deswegen wurde die Dicke des Targets auf 3 mm begrenzt. Die Wärmestoßbeständigkeit für dünnere Targets ist auch günstiger. Der Durchmesser des Targets betrug 40 mm. Die Reinheit des Targets war nach Angaben des Herstellers 98% für das BN-Target und 99% für das B<sub>4</sub>C-Target. Wir beobachteten allerdings einen höheren Verunreinigungsgehalt (s. Kapitel 5.4) Beide Targets enthalten freien Kohlenstoff und Sauerstoff. Da das Borcarbid nur eine geringe Wärmestoßbeständigkeit hat /108/, bildeten sich leicht Risse im Target. Das Target wurde daher oft auf größere Risse überprüft, um Überschlüge zwischen den Rissen zu vermeiden. Der elektrische Widerstand des Borcarbids ist bei Raumtemperatur etwa 100 mal größer als der von Graphit und bei 500°C nur etwa 10 mal größer /182,183/. Das heißt, daß man Borcarbid im DC-Betrieb sputtern kann. Die so erzeugten Schichten waren jedoch porös und bei Substrattemperaturen oberhalb 1100°C noch amorph. Deshalb wurden in dieser Arbeit nur Ergebnisse des HF-Sputterns vorgelegt.

#### 4.1.3 Substrat

Als Substrat wurden Si(100)- und Si(111)-Einkristalle sowie polykristallines Hartmetall WC-6%Co verwendet. Die Gitterkonstanten des Si-Substrats, des Borcarbids und des Bornitrids bei Raumtemperatur nach JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 26-1078 (Si), 34-421(h-BN), 25-1033 (c-BN) und 35-798 (B<sub>4</sub>C) sind :

Si:	$a^{\text{Si}} = 0.357$ nm	c-BN:	$a^{\text{c-BN}} = 0.3616$ nm
h-BN:	$a^{\text{h-BN}} = 0.2504$ nm und	$c^{\text{h-BN}} = 0.6656$ nm	
B <sub>4</sub> C:	$a^{\text{B}_4\text{C}} = 0.560$ nm und	$c^{\text{B}_4\text{C}} = 1.21$ nm	

Die Gitteranpassung zwischen Bornitrid und Silizium ist auf den ersten Blick ungünstig für heterogene Epitaxie. Aber Verwoerd hat festgestellt /184/, daß durch eine 3:2 Oberflächenrekonstruktion des c-BN (singular bridge model /185,186/) die heterogene Epitaxie für c-BN auf Silizium möglich ist. Der Unterschied zwischen  $3a^{\text{c-BN}}$  (=1.0848 nm) und  $2a^{\text{Si}}$  (=1.12 nm) bei Raumtemperatur ist 3%. Bei 1000 K ist er 2.8%. Die Gitteranpassung zwischen h-BN

und Si ist nicht in der Literatur erörtert worden. Allerdings ist auch hier die Oberflächenrekonstruktion notwendig.

Für Borcarbid ist der Unterschied der Gitterkonstanten bei Raumtemperatur 4% und bei 1300K 0.4%. Die Gitteranpassung ist demgemäß akzeptabel.

Die Si(111)-Substrate wurden verwendet, um die Abhängigkeit der Schichtausrichtung von der Substratorientierung zu untersuchen. Die Beschichtung von Hartmetall-Substraten diente dem Studium der Anwendungsmöglichkeit als Schneidwerkzeug.

Zur Durchführung von metallographischen Untersuchungen und für Messungen der Oberflächeneigenschaften sollte die Rauigkeit ( $R_a$ ) der Schicht kleiner als einige nm sein. Die Bestimmung der Rauigkeit ist im Kapitel 4.6.2 genauer beschrieben. Die Rauigkeit der Schicht hängt von der Rauigkeit des Substrats ab. Deshalb muß die Rauigkeit des Substrats kontrolliert werden. Die Vermessung eines gelieferten Si-Substrates mit einem atomaren Kraftmikroskop ergab eine Rauigkeit von ca. 0.06 nm (s. Abb. 4-3(a)). Die Hartmetall-Substrate wurden vor dem Beschichten folgendermaßen metallographisch poliert :

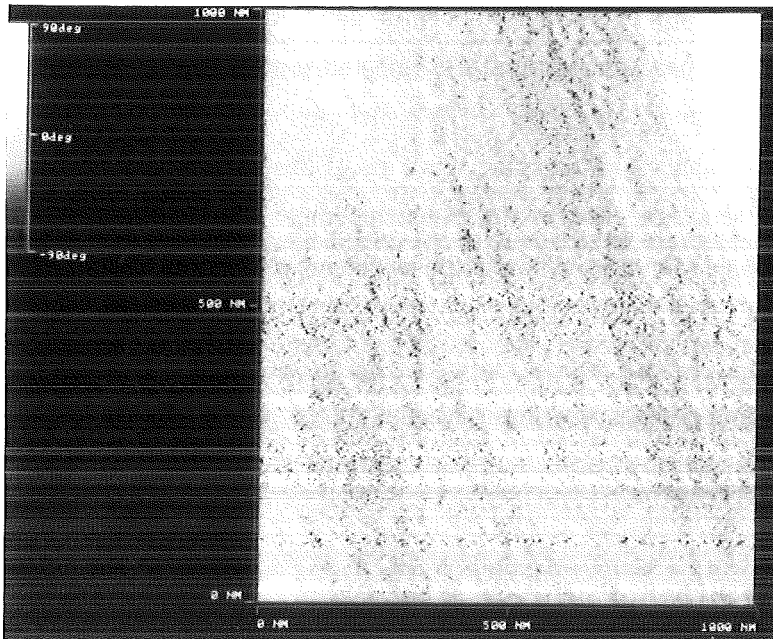
- Vorverschleifen auf 15  $\mu\text{m}$  Diamantscheibe
- Polieren auf hartem Tuch mit 1  $\mu\text{m}$  Diamantpaste

Die Rauigkeit des Hartmetall-Substrats hatte nach der Feinpolitur 0.2-0.4 nm erreicht (s. Abb 4-3(b)). Das Hartmetall-Substrat enthält viele Hohlräume, was typisch für heißgepreßtes WC-6%Co ist.

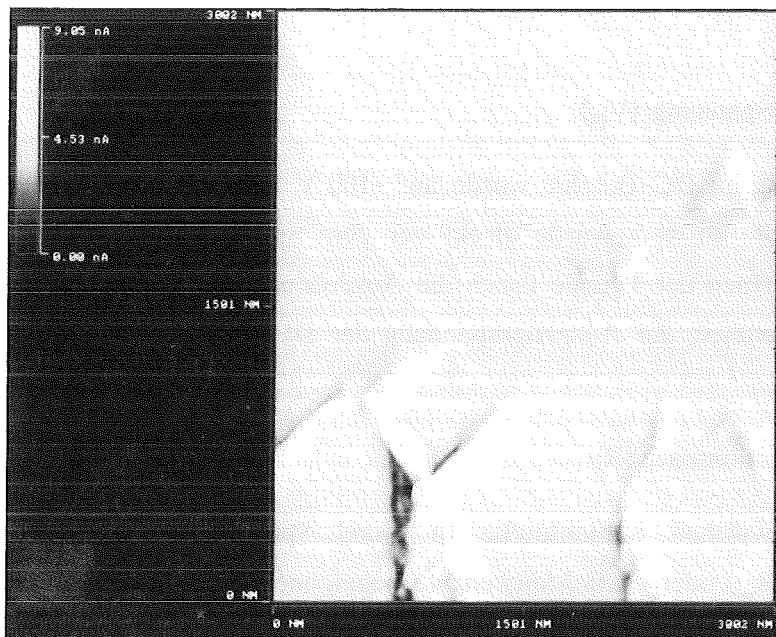
#### 4.1.4 Abscheideparameter

##### 4.1.4.1 Substrattemperatur ( $T_s$ )

Die Substrattemperatur konnte mit Hilfe eines PID-Regelungskreises für den Strom, der durch den Substrathalter floß, auf vorgegebene Werte eingestellt werden. Die Temperatur wurde mittels eines S-Typ (Pt-10% Rh/Pt)-Thermoelements gemessen, das am Substrathalter befestigt war. Die Temperatur der Substratoberfläche eines Si-Substrats, die durch ein Pyrometer bestimmt wurde, war 50°C niedriger als die vom Thermoelement angezeigte Temperatur. Als Substrattemperatur wird im folgenden die vom Thermoelement gemessene



(a)



(b)

Abb. 4-3 Oberflächenmorphologie (a) eines Silizium-Substrats und (b) eines WC-6%Co-Substrats

Temperatur angegeben, weil es während des Sputterns keine Möglichkeit zur Bestimmung der Substratoberflächentemperatur gab. Das Erhitzen des Substrats durch das Plasma war beträchtlich und die Substrattemperatur erreichte 500°C ohne zusätzliche Heizung bei einer HF-Leistung von 500 W. Der PID-Regelungskreis ist daher notwendig, um die Substrattemperatur auf den Sollwert zu behalten. Die maximale Substrattemperatur wurde auf 1100°C begrenzt, da die Ta-Heizung oberhalb dieser Temperatur mit Sauerstoff und Stickstoff reagiert. Die Abweichung der Temperaturhomogenität auf einer Fläche von 10 mm × 10 mm war kleiner als 3%, wie durch die Änderung der Position des Thermoelements bestimmt wurde.

#### 4.1.4.2 HF-Leistung (W)

Die HF-Leistung wurde von 0 bis 600 W in 50 W-Schritten eingestellt. Sobald das Plasma gezündet hat, wurden die Kondensatoren des Anpassungsnetzwerkes manuell verstellt, bis ein Optimum erreicht ist. Optimal ist eine Stellung der Kondensatoren, bei der die Rückwärtsleistung gleich Null ist (bzw. ein Minimum hat). Die Schwankung der HF-Leistung ist kleiner als 5% des Sollwerts.

#### 4.1.4.3 Bias-Spannung ( $V_B$ )

Die Bias-Spannung im DC-Betrieb wurde auf -100 V limitiert um Überschläge zu vermeiden. Der Sollwert wurde direkt vor dem Sputtern eingestellt, nahm aber nach dem Öffnen der Blende durch die Ausdehnung des Plasmas auf etwa 2% ab. Die Schwankung der Ausgangsspannung der DC-Quelle war kleiner als 1% des Sollwerts.

#### 4.1.4.4 Depositionsrate (R)

Der Quotient zwischen Schichtdicke ( $h_s$ ) und Sputterzeit ( $t_s$ ) wird als *Wachstumsrate* ( $R_w$ ) oder *Schichtdickenrate* bezeichnet. Man unterscheidet die *Depositionsrate* (R), d.h. die Rate auftreffender Teilchen, von der Wachstumsrate. Wenn die Schichtdicke unabhängig von der Sputterzeit, der Haftkoeffizient gleich 1 und der Resputterkoeffizient gleich 0 ist, dann ist die Wachstumsrate gleich der Depositionsrate. Die Depositionsrate wurde durch die Änderung der HF-Leistung variiert und während der Beschichtung konstant gehalten.

#### 4.1.4.5 Zusammensetzung und Durchsatz des Sputtergases

Das Pumpsystem bestand aus einem Wälzkolben- und einem Turbomolekularpumpstand. Mit der Turbopumpe ließ sich ein Endvakuum von weniger als  $10^{-6}$  mbar vor der Beschichtung erreichen. Während der Beschichtung wurde die Wälzkolbenpumpe mit Stickstoff-Kühlfalle eingesetzt, weil für die Herstellung von Bornitrid- und Borcarbid-Schichten Druckwerte im Vorvakuumbereich (0.1 bis 0.001 mbar) erforderlich waren. Wir stellen im nächsten Kapitel fest, daß der Haftkoeffizient des Bors gering ist. Je höher der Druck des Sputtergases ist, desto kleiner ist das Resputtern /187/. In diesem Vakuumbereich ist die Turbopumpe jedoch nicht geeignet /188/.

Die reaktiven Gase, wie Stickstoff und Methan, wurden dem Argon mit einem bestimmtem Partialdruck beigemischt und in die Kammer eingelassen. Der Reaktivgas-Durchfluß wurde vor der Beschichtung durch Regulier-Ventile eingestellt und während der Beschichtung konstant gehalten. Zur Herstellung der Bornitrid-Schichten wurden Argon und Stickstoff verwendet. Zwei Gasdurchsätze wurden ausgewählt, nämlich 3 sccm ("standard cubic centimeter per minute") Argon und 1 sccm Stickstoff (Durchsatz A) und 36 sccm Argon und 10 sccm Stickstoff (Durchsatz B). Zur Herstellung der Borcarbid-Schichten wurde nur Argon mit einem Gasdurchsatz von 3 sccm verwendet. Die Borcarbonitrid-Schichten wurden in Argon-Stickstoff-Methan-Atmosphäre hergestellt. Der Gasdurchsatz war 1 sccm Stickstoff, 3 sccm Argon und 1 sccm Methan.

## 4.2 Tempern der Schichten

Das Tempern wurde im allgemeinen in-situ und bei hohem Vakuum durchgeführt. Es gibt zwei Tempervorgänge. Beim *Intervall-Sputtern* wird die Beschichtung durch das Öffnen und Schließen der Blende unterbrochen. Die Schicht wuchs so bei geöffneter Blende und wurde sonst getempert. Die Sputter- und Temperzeit in jedem Intervall wird als  $t_s$  und  $t_t$  bezeichnet. Die Substrattemperaturen während des Sputterns,  $T_s$ , und während des Temperns,  $T_t$ , waren nicht unbedingt gleich. Das Tempern wurde im hohen Vakuum durchgeführt. Wenn es nur ein Intervall gibt, wird der Prozeß als *In-Situ-Tempere*n bezeichnet, siehe Abb. 4-4.

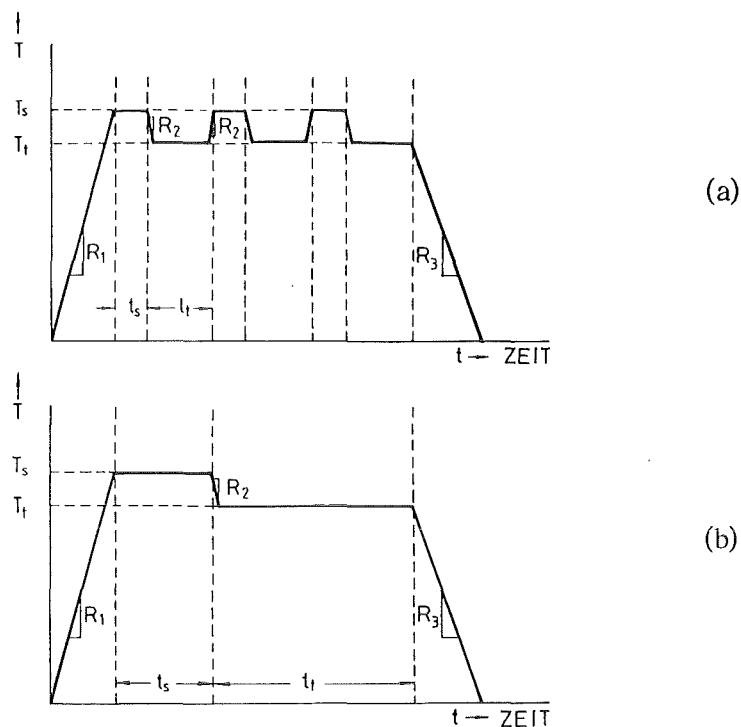


Abb. 4-4 Temperaturverlauf (a) des Intervall-Sputterns und (b) des In-situ-Temprens, mit  $T_s, t_s =$  Sputtertemperatur und Sputterzeit,  $T_t, t_t =$  Tempertemperatur und Temperzeit,  $R =$  Heiz- oder Kühlungsrate.

### 4.3 Plasma Diagnose

Zur Bestimmung der I-V-Kennlinie, wurde eine Zylindersonde in das Plasma eingebracht. Abb. 4-5(a) zeigt die Anordnung. Die Zylindersonde bestand aus einem Platin-Draht mit einem Durchmesser von 0.7 mm, siehe Abb. 4-5(b). Die Grundlagen und die Auswertungsmethode sind im Kapitel 2.1.3 angegeben.

Das Selfbiasing-Potential  $V_{BS}$  wurde mit einem Oszilloskop mit 1/1000 Tastkopf gemessen. Die Anordnung ist auch in Abb. 4-5 dargestellt.

Damit das Plasma in der Umgebung der Zylindersonde nicht gestört wird, sollte der Sondenradius  $r$  drei mal kleiner als die Debye-Länge  $\lambda_D$  sein /227/. Aus der im folgenden Kapitel bestimmte Plasmadichte errechnen sich  $\lambda_D$  zwischen 1 bis 2 mm, so daß diese Bedingung erfüllt war. Ein Tiefpaß mit einem Siebfaktor von 850 diente zur Glättung der hohen Frequenz.



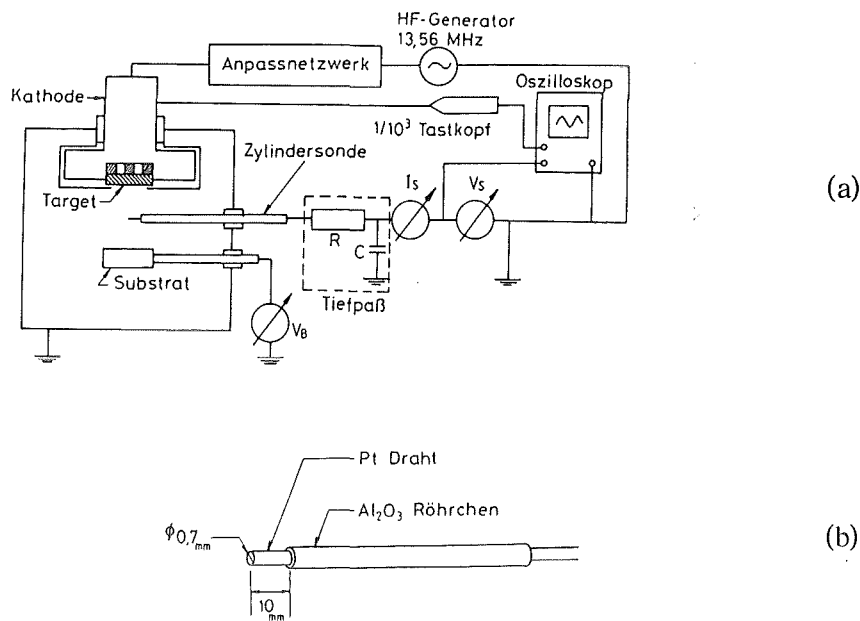


Abb. 4-5 (a) Die Anordnung und (b) die Zylindersonde zur Plasma Diagnose des Sputterns.  $I_s$  = Sondenstrom,  $V_s$  = Sondenspannung  $R$  = Widerstand, und  $C$  = Kapazität.

#### 4.4 Ionenbestrahlung

##### 4.4.1 Klassifizierung des Bestrahlungsprozesses

Bei der Oberflächen- und Grenzflächenmodifizierung durch Ionenbeschuss in dieser Arbeit treten die in Abb. 4-6 schematisch dargestellten Prozesse auf. Der Begriff des Bestrahlungsprozesses beschränkt sich auf den angezeigten Prozeß, um ihm von anderen zu unterscheiden. Durch die Ionenimplantation und die Erzeugung von Strahlenschäden werden die Oberflächeneigenschaften modifiziert. Die MeV-Ionenbestrahlung und das Ionenstrahlmischen an der Grenzfläche, verbessert die Haftfestigkeit der Schicht. Um die Ergebnisse zu vergleichen, wurde die Hälfte jeder Probe abgedeckt und die andere Hälfte bestrahlt.

##### 4.4.2 Modifizierung der Oberfläche

###### 4.4.2.1 Monoenergetische Ionenimplantation

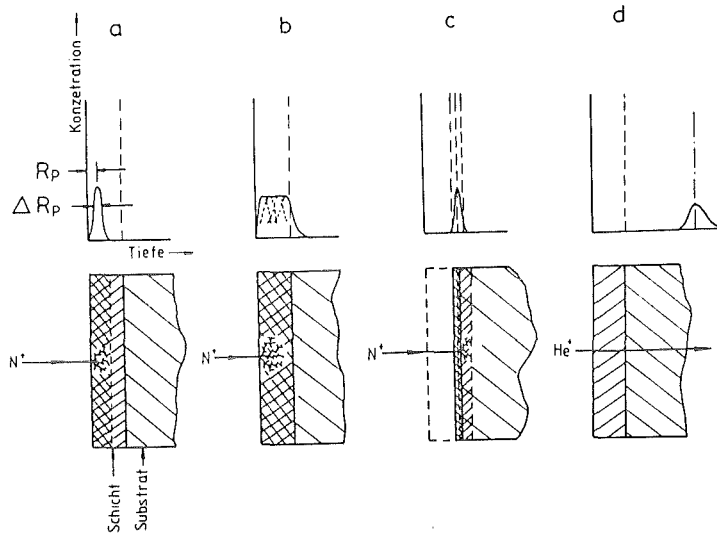


Abb. 4-6 Schematische Darstellung des Bestrahlungsprozesses (a) monoenergetische Ionenimplantation, (b) Ionenimplantation mit mehreren Energien, (c) Ionenstrahlmischen und (d) MeV-Ionenbestrahlung.  $R_p$  = Ionenreichweite und  $\Delta R_p$  = Reichweitenstreuung

Monoenergetische Stickstoff-Ionen wurden in gesputterte Borcarbid- und Bornitrid-Schichten implantiert. Die Ionenenergie und Ionenfluenz betrug für Borcarbid-Schichten 100 keV und  $2 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup>, was einer Ionendosis von 37.6% N im Peakmaximum entspricht, die Tiefenverteilung folgt einer Gaußverteilung mit einer mittleren Reichweite von 211 nm und einer Reichweitenstreuung von 31.4 nm (s. Kapitel 2.3.2). Für hexagonale Bornitrid-Schichten wurde eine Ionenenergie von 250 keV und eine Ionenfluenz von  $2 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> verwendet. Die entsprechende Ionendosis, Reichweite und Reichweitenstreuung ist 27.3% N im Peakmaximum, 555 nm und 60.4 nm. Die Proben Temperaturen ( $T_I$ ) waren Raumtemperatur und 600°C.

#### 4.4.2.2 Ionenimplantation mit mehreren Energien

Durch die Überlagerung von Gaußprofilen nach Implantation mit mehreren Energien gelingt es ein homogenes Reichweiteprofil zu erzeugen. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur und 600°C vorgenommen. Abb. 4-7 stellt die berechneten Implantationsprofile für Borcarbid- und Bornitrid-Schichten mit einer Dosis von 10% dar. Die Strahlenschäden überlagern sich entlang der Ionenbahn.

#### 4.4.3 Modifizierung der Grenzfläche

##### 4.4.3.1 Ionenstrahlmischen

Zunächst wurden Bornitrid- und Borcarbid-Schichten mit einer Dicke von etwa 300 nm gesputtert. Die nachfolgende Stickstoff-Ionenimplantation wurde mit einer Energie, deren Ionenreichweite der Schichtdicke entsprach und mit einer Ionenfluenz von  $2 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur durchgeführt. Da die Bestimmung weiterer Eigenschaften der Schichten eine Schichtdicke von einigen µm verlangte, wurden die Schichten nach der Bestrahlung wieder gesputtert. Das Erhitzen während des Sputterns und damit ein mögliches Ausheilen von Defekten ist hierbei unvermeidbar.

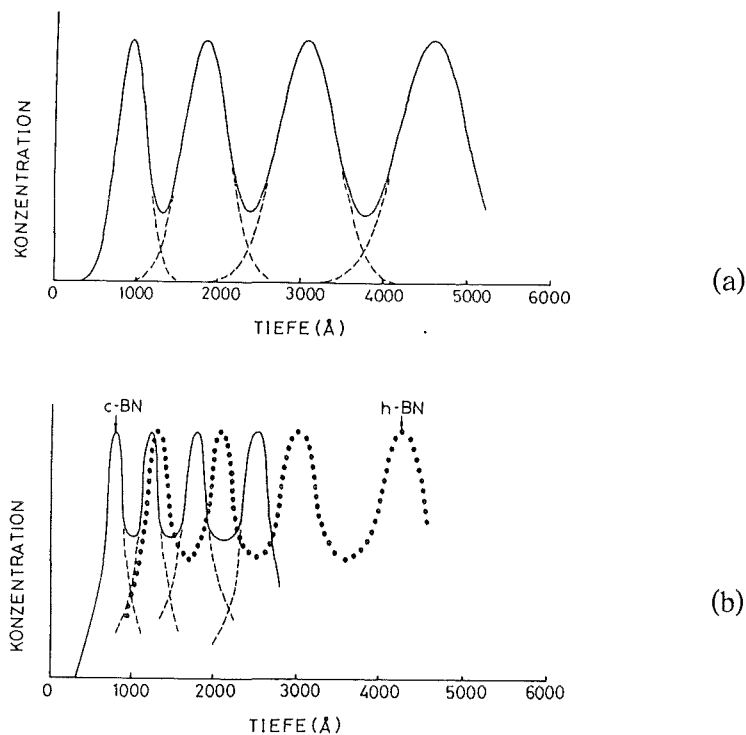


Abb. 4-7 Implantationsprofile für 10% Stickstoff-Ionen im (a) Borcarbid und (b) Bornitrid.

#### 4.4.3.2 MeV-Ionenbestrahlung

Mit einem Helium-Ionenstrahl der Energie von 2 MeV wurden  $\mu\text{m}$  dicke Schichten bestrahlt. Die Ionenreichweite lag bei 20  $\mu\text{m}$ , d.h. die He-Ionen werden tief im Substrat eingelagert (s. Kapitel 2.3.2) und der Abbremsvorgang der Ionen während ihres Durchgangs durch die Grenzfläche ist hauptsächlich elektronisch. Die gesamte Ionenfluenz war  $1 \cdot 10^{16}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ . Die Proben-temperatur war Raumtemperatur und wurde durch den Beschuß nicht verändert.

#### 4.4.4 Ionenimplantationsanordnung

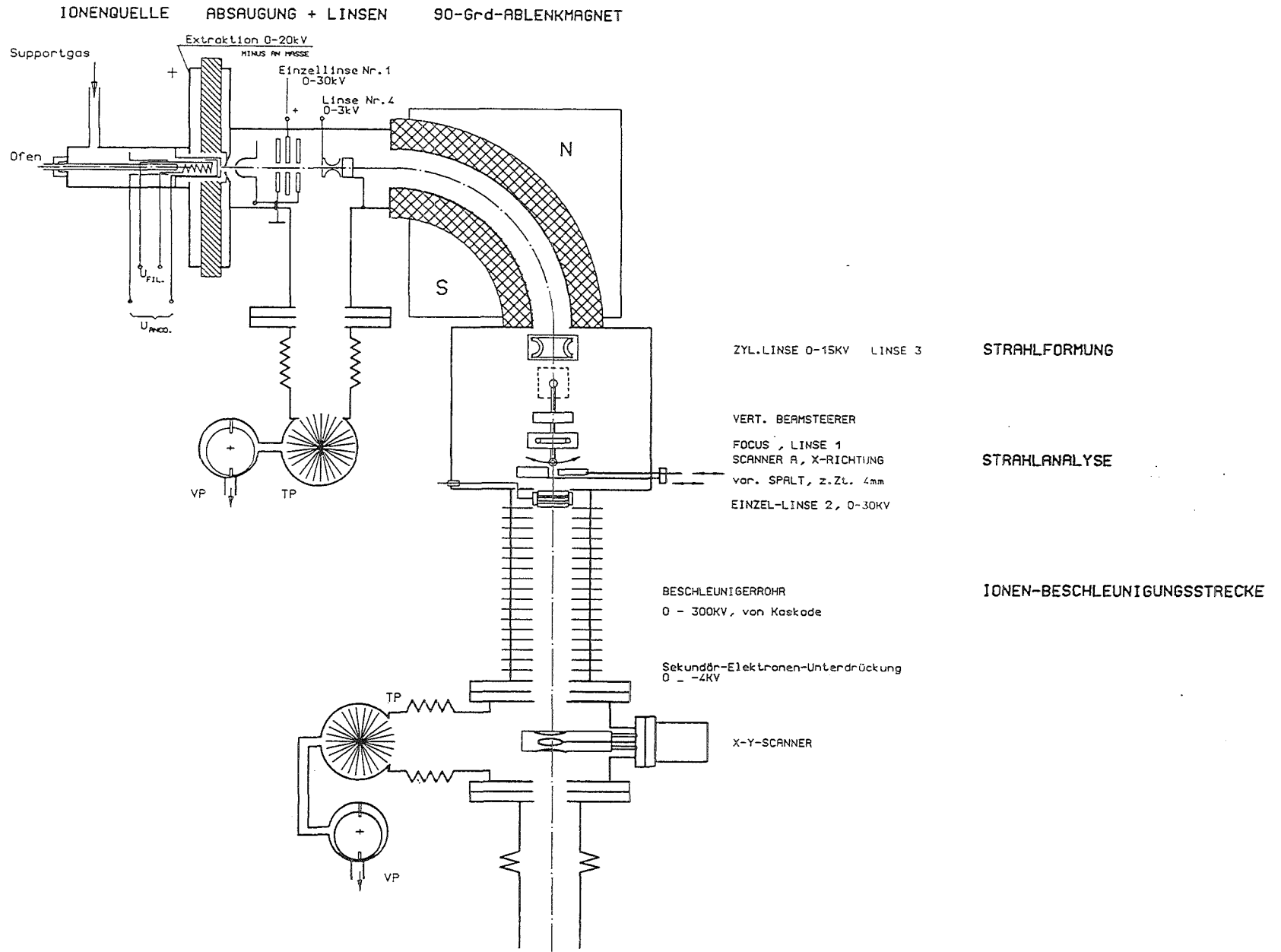
##### 4.4.4.1 3.5 MeV Van-de-Graaf-Beschleuniger

Ein Van-de-Graaf Beschleuniger mit einer Maximalspannung von 3.5 MeV stand für MeV-Ionenbestrahlung zur Verfügung. Standardmäßig wurde der kollimierte, einfachgeladene Helium-Ionenstrahl mit einer Energie von 2 MeV und mit einer Winkeldivergenz kleiner als  $0.01^\circ$  verwendet. Der Durchmesser des Ionenstrahls betrug 1 mm. Der Ionenstrahl wurde über die Probenoberfläche gerastert. Dadurch erreichte man eine Bestrahlungsfläche von 15 mm x 15 mm. Die Rasterfrequenz war in waagerechter Richtung 10 Hz und in senkrechter Richtung 300 Hz. Der Strahlstrom lag zwischen 50 nA und 500 nA. Ein Stromintegrator ermittelte die gesamte Fluenz. Das Endvakuum der Streukammer war kleiner als  $10^{-6}$  mbar.

##### 4.4.4.2 350 kV Schwerionenbeschleuniger

Ionenimplantationsexperimente und Ionenstrahlmischen erfolgten mit einem 350 keV Schwerionenbeschleuniger, siehe Abb. 4-8. Die Ionen wurden in einer Glühkathodenquelle erzeugt, die geeignet war, gasförmige Substanzen zu ionisieren. Feste Stoffe mit Schmelzpunkten bis zu  $2000^\circ\text{C}$  konnten im Prinzip auch durch die Verdampfung in die Entladungskammer gebracht und ionisiert werden. Die Ionenquelle lieferte je nach Ionensorte unterschiedlich aber bis maximal 10% doppelt bzw. 1% dreifach geladene Ionen. Die Ionen wurden auf 20 kV vorbeschleunigt. Dann wurden die gewünschten Ionen mit Hilfe eines  $90^\circ$  Ablenkmagneten von anderen Ionen getrennt. Die Trennungsschärfe für einfachgeladene Ionen betrug 1:200. Die Intensität, Position und der Durchmesser des Ionenstrahls wurden durch verschiedene magnetische Linsen

Abb. 4-8 Schematische Darstellung der 350 kV-Ionenimplantationsanlage.



analysiert und reguliert. Anschließend gelangten die Ionen in die Beschleunigerkammer. Durch einen Kaskaden-Linear-Beschleuniger wurden die Ionen auf die gewünschte Energie beschleunigt. Die maximale Bestrahlungsfläche betrug 10 mm x 10 mm mit einer Homogenität von 99%. Ein Endvakuum kleiner als  $10^{-6}$  mbar war möglich. Die Proben temperatur konnte von 77K bis 1273K variiert werden.

#### 4.5 Charakterisierung der Schichtstruktur

##### 4.5.1 Strukturanalyse

##### 4.5.1.1 Bragg-Brentano-Verfahren

Die Röntgenbeugungsanalyse (XRD-X-Ray Diffraction Analysis) wurde mit Hilfe eines Zweikreisdiffraktometers durchgeführt. Das Goniometer erlaubt eine unabhängige Bewegung der Theta- und Omega-Achse mit einer Genauigkeit von  $0,001^\circ$ . Bei der *Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie* /189/ trifft der Primärröntgenstrahl auf einen Ge-Monochromatorkristall M und wird von diesem als konvergentes monochromatisches Strahlenbündel gebeugt. Die Probe befindet sich in der Mitte des Detektorkreises. Abb. 4-9 zeigt die Anordnung.  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scans zur Bestimmung der Linienlage wurden am Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt.

Beim  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan bewegt sich der Detektor mit doppelter Geschwindigkeit wie die Probe. Dabei werden nur solche Körner, deren Netzebenen parallel zur Probenoberfläche liegen, in Reflexionsstellung gebracht. Die  $\text{CuK}\alpha_1$ -Linie diente als Primärstrahl. Die Eichung wurde mit Hilfe eines Si-Präparates durchgeführt. Die Phasen-Erkennung erfolgte durch Vergleich der Reflexionsstellung der gemessenen Spektren mit den Werten aus JCPDS.

##### 4.5.1.2 Glanzwinkelverfahren

Beim *Glanzwinkelverfahren* /190/ wird der Einfallswinkel hier als  $\gamma$  bezeichnet auf einem kleinen Wert festgehalten. Der Detektor bewegt sich gegenüber der Probe. Ein wesentliches Vorteil ist die Vergrößerung der effektiven Dicke um einen Faktor  $1/\sin\gamma$ , wodurch man Intensität gewinnt. Die Abhängigkeit der Intensität vom Einfallswinkel  $\gamma$  einer Bornitrid-Schicht

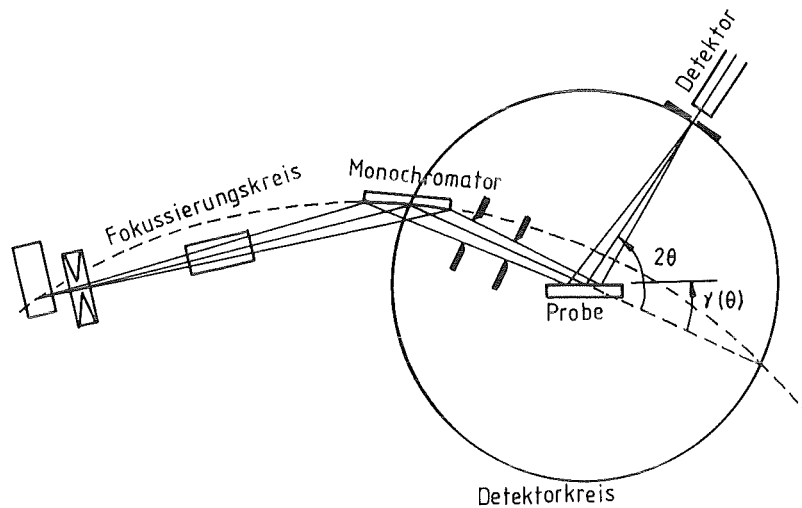


Abb. 4-9 Schematische Darstellung der Röntgenbeugungsanordnung.

$\Theta$  = Beugungswinkel,  $\gamma$  = Einfallswinkel

ist in Abb. 4-10 dargestellt. Der Gewinn der Intensität ist deutlich. Standardmäßig wurde in dieser Arbeit ein  $\gamma$  von  $3^\circ$  verwendet. Das Schlitz des Primärröntgenstrahls wurde auf 0.1 mm eingestellt. Die Eindringtiefe ist durch die Tiefe, daran reflektierter Intensität des Röntgenstrahls kleiner als 1% der Intensität des Primärröntgenstrahls ist, definiert. Dadurch sind die entsprechenden Eindringtiefen und Bestrahlungsflächen für Bornitrid und Borcarbid in Tab. 4-1 angegeben.

Tab. 4-1 Eindringtiefen und Bestrahlungsfläche beim Glanzwinkelverfahren

Substanz	Eindringtiefe ( $\mu\text{m}$ )	Bestrahlungsfläche ( $\text{mm}^2$ )
h-BN(0002)	2.00	19.1
c-BN(111)	0.13	19.1
$\text{B}_4\text{C}(211)_r$	0.35	19.1

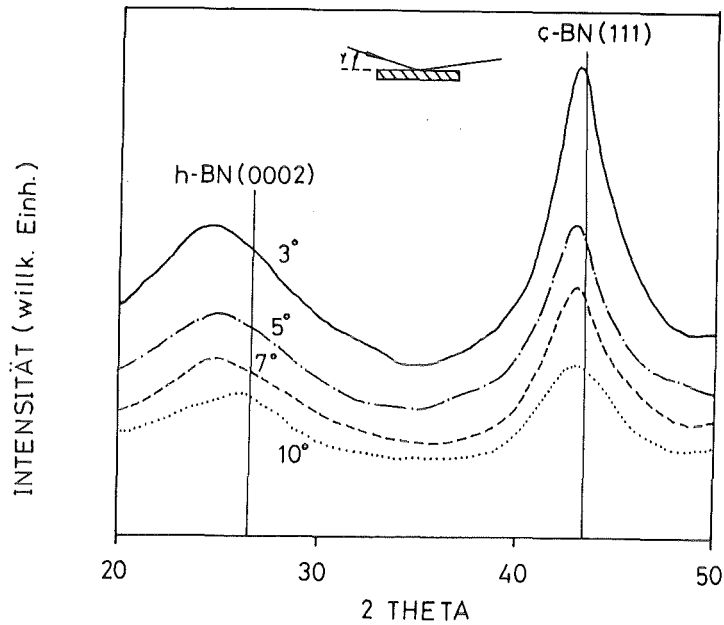


Abb. 4-10 Die Abhängigkeit der Linienintensität einer Bornitrid-Schicht vom Einfallswinkel  $\gamma$  beim Glanzwinkelverfahren /190/

Die Quantifizierung des Phasenanteils der mehrphasigen Bornitrid-Schichten erhält man aus der integralen Linienintensität eines Röntgenreflexes.

Die integrale Linienintensität wird angegeben durch /191/ :

$$I = k \cdot |F| \cdot L \cdot P \cdot A \cdot G \cdot T \cdot m \cdot V \cdot (0.5 \cos \Theta) \dots\dots\dots(4-1)$$

- mit
- $k = N\lambda(e^2/mc^2)$
  - $N =$  Anzahl der Elementarzellen pro Volumeneinheit
  - $\lambda =$  Wellenlänge des Röntgenstrahls = 0.15406 nm für  $CuK\alpha_1$ -Linie
  - $(e^2/mc^2) =$  klassischer Elektronenradius
  - $|F| =$  Strukturfaktor,  $P =$  Polarisationsfaktor,
  - $m =$  Multiplizitätsfaktor,  $L =$  Lorentzfaktor,
  - $A =$  Absorptionsfaktor,  $G =$  Geometriefaktor,
  - $V =$  Volumen,  $T =$  Temperaturfaktor,



Setzt man die Werte für die atomare Dichte des c-BN und des h-BN, den Struktur- und Multiplizitätsfaktor für die zwei stärksten c-BN (111)- und h-BN (0002)-Reflexe, die Faktoren k, G, P und L für die vorliegende Glanzwinkelanordnung, der Faktor A aus dem „International Tables for X-ray Crystallography“ /192/ und mit T = 1 ein, ergibt sich das Volumenverhältnis des kristallinen h-BN zum kristallinen c-BN :

$$V^{h\text{-BN}} / V^{c\text{-BN}} = 2,453 (I^{h\text{-BN}(0002)} / I^{c\text{-BN}(111)}) \dots\dots\dots(4-2)$$

Gissler et al. /188/ hatten das gleiche Verfahren verwendet, um den Volumenanteil des c-BN zu errechnen. Sie haben keinen Wert für die Proportionalitätskonstante angegeben. Aber das Volumenverhältnis ihrer XRD-Spektren gemäß unserer Gl. (4-2) stimmt mit ihrem errechneten Ergebnis überein.

#### 4.5.1.3 Hochauflösende Elektronenmikroskopie

Abgeplatzte Bornitrid-Schichten wurden zerkleinert und im einen 300 kV Hochauflösendes Transmissions Elektronenmikroskop (HRTEM-High Resolution Transmission Electron Microscope) beobachtet. Die Gitterkonstante wurden durch die Elektronenbeugung ermittelt. Eine Beschleunigungsspannung von 300 kV und eine LaB<sub>6</sub>-Kathode wurden verwendet.

#### 4.5.2 Bestimmung der Korngröße

Die Korngröße und die Eigenspannung tragen zur Linienverbreiterung eines Röntgenreflexes /193/ bei. Das ermöglicht die Bestimmung der Korngröße.

Die durch die Korngröße verursachte integrale Breite B<sub>K</sub> wird nach der Scherrer-Formel /194/ angegeben durch :

$$B_K = K\lambda / D \cos\Theta \dots\dots\dots(4-3)$$

mit K = „size factor“, der von der Gestalt der Körner abhängt. Er liegt in der Größenordnung von 1 und wurde für diese Arbeit als 1 eingesetzt.

λ = Wellenlänge des Röntgenstrahls in nm

D = Korngröße in nm

Θ = Beugungswinkel in Grad

Die durch die Eigenspannung verursachte integrale Breite  $B_S$  wird nach der Wilson-Formel /195/ angegeben durch :

$$B_S = 4(\varepsilon)\tan\Theta \quad \dots\dots\dots(4-4)$$

mit  $(\varepsilon)$  = quadratischer Dehnungsmittelwert

Bei einer Auswertung der durch XRD-Analyse ermittelten Linienverbreiterung  $B_E$  muß man nicht nur die probenbedingte Verbreiterung  $B_P$ , sondern auch die apparative Verbreiterung  $B_A$  berücksichtigen. Die apparative Verbreiterung wurde mit Hilfe eines Si-Präparates bestimmt. Nach /196/ gilt eine parabolische Beziehung :

$$B_P / B_E = 1 - (B_A / B_E)^2 \quad \dots\dots\dots(4-5)$$

$B_K$  läßt sich durch ein Cauchy- und  $B_S$  durch ein Gauß-Profil beschreiben. Nach Halder und Wagner /197/ gilt für die probenbedingte integrale Breite  $B_P$  ebenfalls eine parabolische Beziehung :

$$B_K / B_S = 1 - (B_S / B_P)^2 \quad \dots\dots\dots(4-6)$$

In dieser Arbeit ist die  $B_A = 0.004^\circ$ .

#### 4.5.3 Bestimmung der Textur

Die Charakterisierung der Textur der Schichten erfolgte durch einen  $\omega$ -Scan. Beim  $\omega$ -Scan wird der Detektor auf einen Reflex eingestellt. Die Probe wird auf dem  $\omega$ -Kreis über einen Winkelbereich gedreht, um die gegenüber der Normalen der Probenoberfläche verkippten Körner in Reflexionsstellung zu erfassen. Das Spektrum des  $\omega$ -Scans wird als *Rocking-Kurve* bezeichnet und wird als ein Maß für die Mosaikverteilung verwendet.

### 4.6 Charakterisierung der Morphologie

#### 4.6.1 Raster-Elektronenmikroskopie

Die Wachstumsmorphologie der Schichten wurde mit Hilfe eines Raster-Elektronen-Mikroskops (REM) an dem Querschnitt einer Bruchfläche analysiert. Ausgewählte Substrate wurden vor der Beschichtung an der Unterseite angesägt. Sie wurden unmittelbar vor der REM-Aufnahme gebrochen und mit Gold

besputtert. Die Maximalspannung des REM war 40 kV und das entsprechende Auflösungsvermögen war etwa 0.1 µm.

#### 4.6.2 Atomare Kraftmikroskopie

In der atomares Kraftmikroskopie (AFM-Atomic Force Microscopy) tastet eine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Spitze an einem dünnen Federblech das Höhenprofil der Proben ab. Die Auslenkung der Spitze wird dabei über einen reflektierten Laserstrahl gemessen. Die Probe wird mit einem Piezo-Scanner unter der Spitze hin- und herbewegt. Der Abstand zur Spitze wird über einen Regelkreis konstant gehalten. Aus den angelegten Spannungen erhält man die Ausdehnung des Piezokristalls in den drei Raumrichtungen und damit die Topologie des abgerasterten Bereichs der Probe.

Das Auflösungsvermögen für den 7 µm-Scanner war 0.11 nm senkrecht und 0.03 nm entlang der Probennormalen. Die Rundung der Spitze war etwa 20~30 nm, was zu einer maximalen Ungenauigkeit der Abstandmessung von 20~30 nm führen konnte. Durch einen Nivellierungsprozeß wurde der Unterschied zwischen der Abtastachse und der Probennormalen korrigiert und scannerbedingte Krümmungen kompensiert. Es standen verschiedene Methoden der Nivellierung zur Verfügung. Am geeignetsten erwies sich die Subtraktion eines angepaßten Polynoms 2. Ordnung von jeder Linie. Bei Nivellierung mit Polynomen höherer Ordnung flacht die Gestaltfunktion ab /198/.

Die wichtigen Größen beim Vermessen der Oberflächenrauigkeit nach DIN 4760 sind:

- *Bezugsstrecke l*, die zur Auswertung benutzte Prüflänge.
- *Bezugsprofil*, das Profil, auf das die Gestaltabweichungen bezogen werden.
- *mittleres Profil*, Bezugsprofil, das innerhalb der Bezugsstrecke so verschoben wird, daß die Summe der eingeschlossenen Flächenstücke oberhalb und unterhalb des mittleren Profils gleich sind.
- *mittlere Rauigkeit R<sub>a</sub>*, arithmetischer Mittelwert der absoluten Beträge der Abstände h<sub>i</sub> des Istprofils vom mittleren Profil:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_{x=0} |h_i| \cdot dx \quad \dots\dots\dots(4-7a)$$

Die mittlere Rauigkeit wurde auch durch das AFM bestimmt. Die Integration in Gl. (4-8a) ist jedoch zur einer Bezugsflächen von  $5\ \mu\text{m} \cdot 5\ \mu\text{m}$  erweitert.

$$R_a = \frac{1}{5 \times 5} \int_{y=0}^{y=5} \int_{x=0}^{x=5} |h_{ij}| \cdot dx dy \quad \dots\dots\dots(4-7b)$$

Die mittlere Rauigkeit  $R_a$  hängt also auch von der Nivellierungsfunktion ab.

Die untersuchten Schichten bestanden aus kugelförmigen Kristalliten. Ihre Größe wurde aus dem arithmetischen Mittelwert des Durchmessers von drei Messungen in beliebigen Richtungen bestimmt. Die gesamte Prüflänge betrug  $3 \times 1000\ \text{nm}$ .

#### 4.7 Bestimmung des Bindungszustandes der Schichten

Der Bindungszustand der Schichten wurden durch die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS-X-ray Photoelectron Spectroscopy) bestimmt. Bei der XPS werden die durch den Röntgenstrahl ( $h\nu = 100 \sim 10000\ \text{eV}$ ) angeregten und ausgelösten Photoelektronen analysiert. Bei fester Bestrahlungsenergie hängt die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen nur von der Bindungsenergie des jeweiligen Atomniveaus ab. Daher liefert XPS Informationen über den Bindungszustand der Atome /199/. Die Bindungsenergien der behandelten Materialien sind in Tab. 4-2 angegeben.

Eine Röntgenröhre mit Mg-Anode diente zur Anregung von XPS-Spektren (Mg  $K\alpha$  1253.6 eV). Die Informationstiefe ist kleiner als 5 nm. Das Auflösungsvermögen des Detektors ist kleiner als 0.2 eV. Zur Energieeichung wurde die Kohlenstoffkontamination von Probenoberflächen verwendet.

Nach Abzug des Untergrundes wurden die Photolinien durch eine oder mehrere gaußförmige Linien angepaßt, um die möglichen Bindungszustände abzuschätzen. Die Quantifizierung von XPS-Spektren verlangt eine Berücksichtigung vieler Faktoren, wie z.B. des Wirkungsquerschnitts, der bisher für Bornitrid und Bor-carbid nicht bekannt ist, und die räumliche Verteilung der emittierten Photoelektronen, die nur durch gezielte Untersuchung und Eichung gewonnen werde.

#### 4.8 Bestimmung der Zusammensetzung der Schichten

Die Zusammensetzung der Schicht wurde durch die Rutherford-Rückstreu-

Tab. 4-2 Bindungsenergie der betrachteten Materialien

Substanz	B 1s (eV)	N 1s (eV)	C 1s (eV)	O 1s (eV)	Literatur
B <sub>4</sub> C	186.6	-	281.8	-	228
B-B	187.9	-	-	-	229
t-BN	188.7	401.3	-	-	146
h-BN	190.2	398.2	-	-	146
c-BN	190.7	398.7	-	-	146
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	193.4	-	-	533	230
β-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	400.1	286	-	231
N-N	-	404	-	-	232
Graphit	-	-	286.7	-	233
C-C	-	-	284.4	-	234
C-H	-	-	285.6	-	234

Spektrometrie (RBS-Rutherford Backscattering Spectrometry) bestimmt. Der Energieverlust der rückgestreuten Ionen wird durch die RBS analysiert und damit die Schichtzusammensetzung und die Schichtdicke ausgewertet /200,201, 202/. Die Bestimmung der Schichtdicke bei RBS gelingt nur für Schichten, die dünner als 1 µm waren. Größere Dicken wurden mit dem REM gemessen. Das REM ist für eine genaue Bestimmung der Schichtdicke dünnerer Schichten nicht geeignet.

Im RBS-Experiment trifft ein paralleler Strahl von <sup>4</sup>He<sup>+</sup>-Teilchen mit einer Energie von 2 MeV, der von einem Van de Graaf-Beschleuniger (s. Kapitel 4.4.4), geliefert wird, senkrecht auf eine Probe. Die He<sup>+</sup>-Ionen werden an den Atomen im Target gestreut. Die rückgestreuten Teilchen werden in einem Oberflächensperrschichtzähler, der unter einem Winkel von 165° gegen die Einfallrichtung positioniert ist, registriert, siehe Abb. 4-11, und ihre Energie bestimmt. Die Ladung, die auf eine Probe fließt, wird mit Hilfe eines Stromintegrators gemessen. Ein Ionenstrom von 10 bis 15 nA wurde verwendet. Der Durchmesser des Ionenstrahls war 1 mm.

Die Energie eines rückgestreuten Ions wird durch zwei Parameter bestimmt :

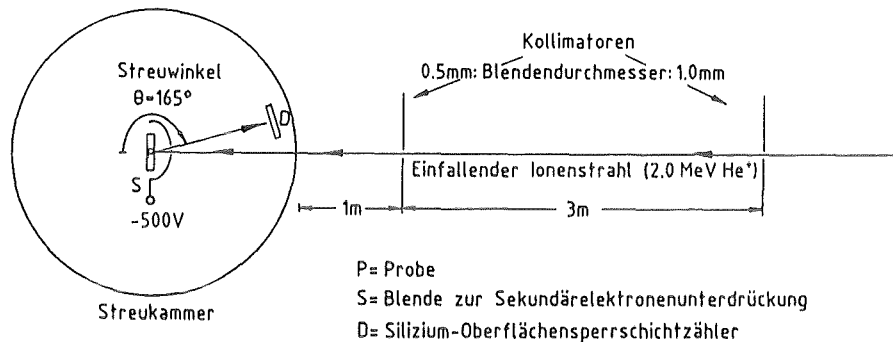


Abb. 4-11 Schematische Darstellung der Strahlführung der RBS-Messung.

- durch die Masse des Targetatomkerns, mit dem der elastische Stoß erfolgt. Je schwerer der gestroffene Kern ist, desto weniger Energie verliert das stoßende Helium-Ionen.
- durch die Tiefe, in der der Stoß erfolgt.

Durch die Bestimmung der Energie der rückgestreuten Teilchen in der Energie skala (Kanalzahl für einen Mehrkanalanalysator) erlaubt daher eine Massen- (Element-) und eine Tiefenzuordnung wie im folgenden kurz beschrieben :

#### 4.8.1 Energieverlust

##### Massenzuordnung:

Der Energieübertrag  $E_i$  eines Ions, das mit der Energie  $E_0$  und der Masse  $M_1$ , beim elastischen Stoß mit einem ruhenden Targetatom  $i$ , mit der Masse  $M_2$ , unter einem Streuwinkel  $\vartheta_2$  rückgestreut wird, läßt sich durch den *kinematischen Faktor*  $K_i$  beschreiben /203/ :

$$E_i = K_i E_o \quad \dots\dots\dots(4-8)$$

$$\text{mit } K_i = \frac{(\sqrt{M_i^2 - M_1^2 \sin^2 \vartheta_2} + M_1 \cos \vartheta_2)^2}{(M_i + M_1)^2} \quad \dots\dots\dots(4-9)$$

Mit Hilfe dieser Formel kann bei bekannter Streugeometrie aus  $E_i$  die Targetmasse  $M_2$  bestimmt werden.

Tiefenzuordnung:

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurde die *Oberflächennäherung*, verwendet, bei der die Energieabhängigkeit des Energieverlusts im Material vernachlässigt wird. Für den Energieunterschied  $\Delta E_i$  zwischen Ionen, die an der Oberfläche gestreut werden, und Ionen, die in der Tiefe t gestreut werden, ergibt sich bei senkrechtem Einfall der folgende Zusammenhang :

$$\Delta E_i = \left( K_i \left( \frac{d E}{d x} \right)_{\text{ein}} + \frac{1}{\cos(180-\vartheta_2)} \left( \frac{d E}{d x} \right)_{\text{aus}} \right) t \quad \dots\dots\dots(4-10)$$

Mit Hilfe dieser Formel erlaubt die Umrechnung der Energieskala in eine Tiefenskala. Der Fehler durch die Oberflächennäherung ist im Tiefenbereich dieser Arbeit kleiner als 1% /15/.

4.8.2 Auswertung der Schichtdicke und Zusammensetzung

Wie im Kapitel 2.3.2 erwähnt, dominiert der elektronische Energieverlust bei der RBS-Messung. Damit wurde der Bremsquerschnitt des Bornitrids und des Borcarbids nach dem LSS-Modell ausgerechnet. Nach dem Einsatz der Ionenenergie, des Streuwinkels sowie der atomaren Dichte des Bornitrids und des Borcarbids erhält man nach Gl. (2-34), (4-8) und (4-10) :

1. Schichtdicke

$$t = 14.41 \Delta E_B = 12.98 \Delta E_N \quad \text{für h-BN-Schichten} \quad \dots\dots\dots(4-11a)$$

$$t = 22.05 \Delta E_B = 19.86 \Delta E_N \quad \text{für c-BN-Schichten} \quad \dots\dots\dots(4-11b)$$

$$t = 18.52 \Delta E_B = 17.89 \Delta E_C \quad \text{für } B_4C\text{-Schichten} \quad \dots\dots\dots(4-11c)$$

mit t = Schichtdicke in Angstrom

$\Delta E_i$  = Energiedifferenz in keV ( i = B, C oder N )

## 2. Zusammensetzung

$$B/N = 1.993 (H_B/H_N) \quad \text{für BN-Schichten} \quad \dots\dots\dots(4-12a)$$

$$B/C = 1.473 (H_B/H_C) \quad \text{für } B_4C\text{-Schichten} \quad \dots\dots\dots(4-12b)$$

mit  $H_i$  = Rückstreuerausbeute des  $i$ -Atoms ( $i = B, N$  oder  $C$ ).

Die Energiedifferenz  $\Delta E_i$  und die Rückstreuerausbeute  $H_i$  wurden aus dem Rückstreuenspektren ermittelt.

Zur Eichung der Massenskala wurde eine Eichprobe verwendet. Sie bestand aus einer etwa 2 nm dicken Bi-Schicht, aufgedampft auf ein Kohlenstoffsubstrat. Aus den bekannten Massen von C und Bi kann man die Energieskala eichen. Das Auflösungsvermögen des gesamten Systems (Detektor und der nachgeschaltete elektronische Komponenten) betrug etwa 10 bis 20 keV. Das entspricht einer Tiefenauflösung von 20 bis 40 nm.

Mit Hilfe eines RUMP-Programms (RUMP- Rutherford Universal Manipulation Programm) wurden ausgewählte Rückstreuenspektren simuliert. Dabei wird auch das Energie-Stragglung /204/ berücksichtigt, das die Verbreiterung des Energieprofils durch statistische Schwankungen der Wechselwirkung zwischen Ionen und Targetatome beschreibt.

### 4.9 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Schichten

#### 4.9.1 Härte

##### 4.9.1.1 Vickers-Verfahren

Zur Definition des Härtewerts liegen verschiedene Verfahren vor. Die *Vickers-Härte* (HV) wird mit Hilfe des bleibenden Prüfeindrucks nach Fortnahme der Prüfkraft als Quotient aus der Prüfkraft und der Projektionsfläche des bleibenden Eindrucks definiert. Der Eindringkörper ist eine gerade Pyramide aus Diamant mit einem Flächenwinkel von  $136^\circ$  (Vickers-Pyramide). Nach DIN 50 133 /205/ lautet die Definition für die Vickers-Härte HV:

$$HV = 0.1891 P/d^2 \quad \dots\dots\dots(4-13)$$

mit  $P$  = Prüfkraft in N

$d$  =  $(d_1 + d_2)/2$ , der Mittelwert der beiden vermessenen Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  des bleibenden Eindrucks auf der Probenoberfläche in mm.



Es wird nach DIN 50 133 keine Einheit für HV angegeben. Das Kurzzeichen 2800 HV 0.2 bedeutet : Die Vickers-Härte beträgt 2800 ; sie ist geprüft mit einer Prüfkraft  $P = 1.96 \text{ N}$  (0.2 kp) bei einer Einwirkdauer der Prüfkraft von 10 bis 15 Sekunden.

In der Regel wurde der Mittelwert aus fünf Meßpunkten pro Prüfkraft gebildet. Die Diagonalausmessung erfolgte im Lichtmikroskop unter 1000-facher Vergrößerung. Die Oberflächenverformung, wie Einbuchtung oder Aufwerfung /206/ ist kleiner als 20 nm, wie in Abb. 4-12 als einen typische Beispiel zu sehen ist. Deswegen ist in dieser Arbeit die Oberflächenverformung vernachlässigbar.

Nach ISO Norm 4516-1980 ist der Einfluß des Substrats auf den Härtewert der Oberflächenschicht ausgeschlossen, wenn folgende Kriterien eingehalten werden :

- Falls das Substrat weicher als die Schicht ist, sollte die Eindringtiefe kleiner als 1/10 der Schichtdicke sein.

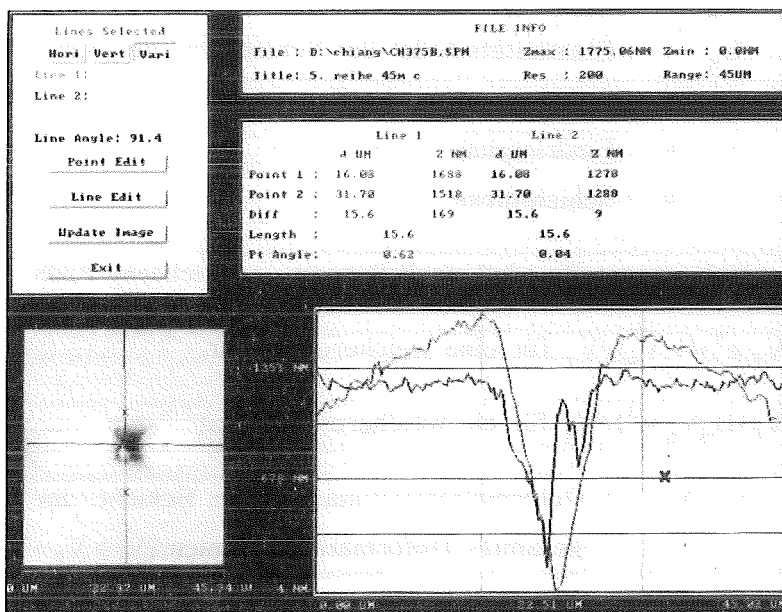


Abb. 4-12 AFM-Aufnahme des Eindrucks auf einer Borcarbid-Schicht.

- Wenn das Substrat härter als die Schicht ist, sollte die kritische Eindringtiefe kleiner als 1/4 der Schichtdicke sein.
- Die Abstände zwischen den Eindrücken sollten größer als die doppelte Eindruckdiagonale sein.

Das zweite Kriterium läßt sich leicht einhalten. Das erste Kriterium wird in dieser Arbeit beim Vickers-Verfahren nur für Schichten erfüllt, die dicker als 4 µm sind, weil erst dann bei die Genauigkeit für die Bestimmung der Prüfkraft und der Diagonalen ausreicht.

Es handelt sich um drei Eindringtiefenbereiche gemäß der Prüfkraft. Für größere Eindringtiefen muß der Einfluß des Substrats berücksichtigt werden. Es gibt zwei empirische Modelle.

A. Finite Element-Modell nach Battacharya und Nix /207/

$$H = H_s + (H_f - H_s) \exp\left(-\frac{(\sigma_f / \sigma_s)}{(E_f / E_s)} (h_t / t)^2\right) \dots\dots\dots(4-14)$$

- mit H = gemessener Härtewert  
 H<sub>f</sub>, H<sub>s</sub> = Schicht- und Substrathärte  
 E<sub>f</sub>, E<sub>s</sub> = Elastizitätsmodul der Schicht und des Substrats  
 σ<sub>f</sub>, σ<sub>s</sub> = Streckspannung der Schicht und des Substrats  
 h<sub>t</sub> = Eindringtiefe  
 t = Schichtdicke

B. Volumenanteilmodell nach Burnett und Rickerby /208/

$$H = (H_f V_f \chi^3 + H_s V_s) / V_t \text{ für eine weichere Schicht} \dots\dots\dots(4-15a)$$

$$H = (H_f V_f + H_s V_s \chi^3) / V_t \text{ für ein weicherer Substrat} \dots\dots\dots(4-15b)$$

mit V<sub>f</sub>, V<sub>s</sub>, V<sub>t</sub> = Deformationsvolumen in der Schicht, im Substrat und gesamtes Deformationsvolumen (V<sub>t</sub> = V<sub>f</sub> + V<sub>s</sub>).

$$\chi = (E_f H_s / E_s H_f)^n, \quad 1/2 < n < 1/3$$

für Hartstoffschichten ist n ~ 1/3

Für Abschätzung des Deformationsvolumens nach /209/ gilt :

$$b/a = (E/H)^{1/2} \cot\varphi^{1/3} \dots\dots\dots(4-15c)$$

- mit b = Radius des plastischen Verformungsvolumens
- a = Halbdigonale des Eindrucks
- $\varphi$  = Halbkantenwinkel ( $\varphi=74^\circ$  für eine Vickerspyramide)

Mit abnehmender Eindringtiefe steigt der Härtewert, was als „*Indentation Size Effect*” (ISE) bezeichnet wird. Der ISE kann auf die nicht vollkommene Form des Eindringkörpers und die Reibung zwischen Eindringkörper und Probe zurückführt werden /210,211,212/.

Die Einflüsse des ISE und Substrats wurden in dieser Arbeit beim Vickers-Verfahren durch die Wahl der Prüfkraft vermieden. Um eine passende Prüfkraft zu bestimmen, wurden eine Reihe von Härtmessungen unter verschiedenen Prüfkraften durchgeführt. Sie wurde beim Ultramikrohärte-Verfahren berücksichtigt und korrigiert.

#### 4.9.1.2 Ultramikrohärte-Verfahren

Die *Ultramikrohärte* wird durch die Eindringtiefe unter wirkender Prüfkraft definiert /213/. Ein ganzer Belastungs/Entlastungs-Messzyklus wird durchgeführt, dabei wird die Auflagekraft P und die dazugehörige Eindringtiefe h registriert. Daher wird die Methode auch registrierender Mikroindrucktest (RHM = Recording Hardness Measurement) genannt /214/, siehe Abb. 4-13.

Die Härte (H) ist der Quotient der Prüfkraft und der Projektionsfläche des Kontakts zwischen Eindringkörper und Probe, wobei die Projektionsfläche aus der P/h Kurve bestimmt wird. Die betrachteten Flächen und Eindringtiefen sind in Abb. 4-14 angegeben.

$$H = \frac{P}{k_1 h_p^2} \dots\dots\dots(4-16a)$$

- mit H = Härte in N/mm<sup>2</sup>
- P = Prüfkraft in N
- $h_p$  = Plastische Eindringtiefe in mm (siehe Abb. 4-14)
- $k_1 = 3\sqrt{3} \tan^2\Theta$  ( $\Theta$  siehe Abb. 4-14)

Die Eindringtiefe (h) unter wirkender Kraft enthält einen elastischen Anteil

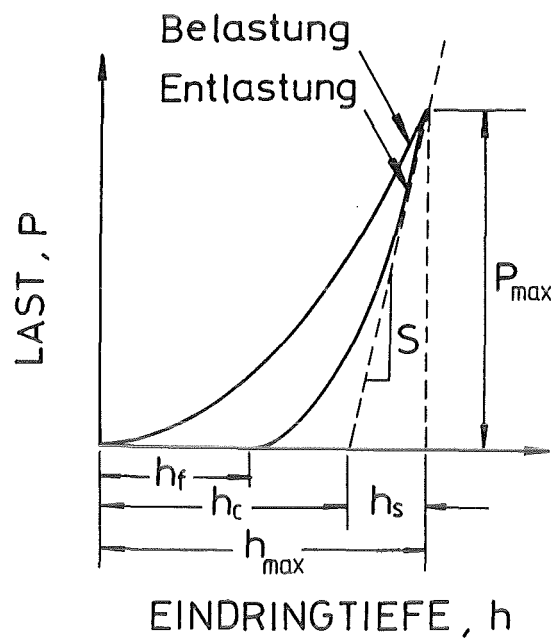


Abb. 4-13 Kraft  $P$  als Funktion von Eindringtiefe  $h$  typischer Belastungs/Entlastungs-Meßzyklus. Zur Definition von  $h_f$ ,  $h_s$  und  $h_c$  siehe Abb. 4-14. ( $h_c = h_p$ ).

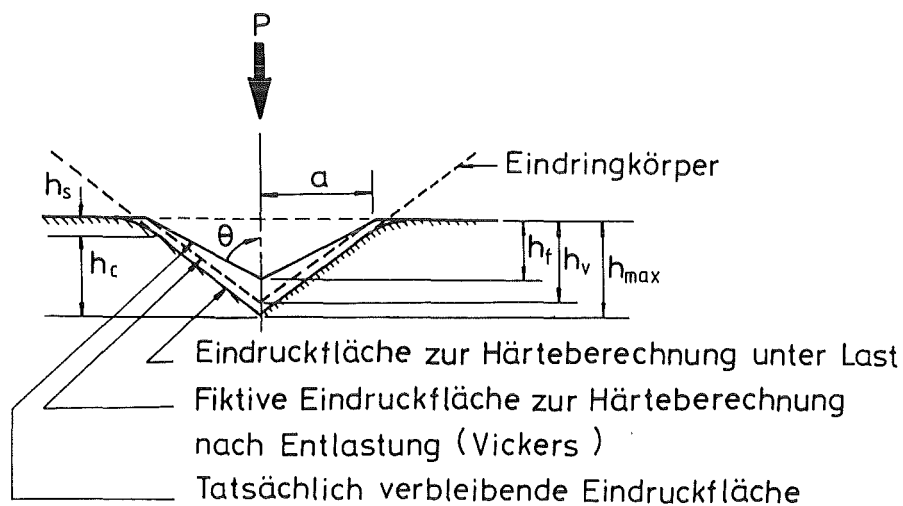


Abb. 4-14 Schematische Darstellung der Eindruckflächen und Eindringtiefen.  $\theta$  = Flächenwinkel des Eindringkörpers und  $a$  = Halbdignal des Eindrucks.

$h_e$  und einen plastischen Anteil  $h_p$ . Es geht darum, die elastische Eindringtiefe und die plastische Eindringtiefe während der Verformung zu bestimmen und diese in den Härtewert einzubeziehen /215/. Dazu sind viele Modelle erörtert worden. Beim jetzigen Stand der Diskussion steht noch nicht mit letzter Sicherheit fest, welches der Modelle für Hartstoffschichten am besten geeignet ist. In der vorliegenden Arbeit wurde das Modell nach Doerner und Nix /216/ verwendet.

Nach diesem Modell wird die plastische Eindringtiefe aus der Entlastungskurve errechnet. Sie entspricht dem Schnittpunkt der Tangente mit der Abzisse, angelegt am Punkt der maximalen Kraft (siehe Abb. 4-13 mit  $h_c$  als  $h_p$  bei  $P = P_{max}$ ). Die theoretische Voraussetzung des Modells ist ein elastischer Kontakt zwischen Eindringkörper und Probe. Dann bleibt die Kontaktfläche unmittelbar nach der Entlastung konstant. Diese Voraussetzung wird nur von einem Eindringkörper mit flachem Ende (flat punch) erfüllt, wird aber in der Praxis oft wegen ihrer Einfachheit auch für Pyramiden angewendet. Der so gemessene Härtewert ist dann nur für gleiches Material und gleicher Prüfmethode vergleichbar.

Für pyramidale Eindringkörper lautet der mathematische Ausdruck /217/ :

$$\frac{d h}{d P} = \left( \frac{1}{2h_p} \right) \left( \frac{\pi}{24.5} \right)^{0.5} \left( \frac{1}{E_r} \right) \dots\dots\dots(4-16b)$$

mit  $d h/d P$  = Steigung der Tangente, die auch Steifigkeit (stiffness) genannt wird,

$E_r$  = Reduzierter Elastizitätsmodul, der definiert wird durch :  
 $1/E_r = (1-\nu^2)/E + (1-\nu_0^2)/E_0$ , wobei  $E, \nu$  der Elastizitätsmodul und die Querkontraktion der Probe, bzw.  $E_0, \nu_0$  der Elastizitätsmodul und die Querkontraktion des Eindringkörpers ist.

Zur Ultramikrohärtemessung stand ein sogenannter „Nanoindentor“ zur Verfügung. Eine dreieckige Pyramide (Berkovich-Pyramide) aus Diamant mit einem Flächenwinkel von  $65.3^\circ$  diente als Eindringkörper. Eindringtiefen bis 1 nm und Prüfkraft bis 10  $\mu$ N waren nachweisbar. Die Spitzenrundung war etwa 100 nm. Die Korrektur für Spitzrundung und ISE wurde durch Eichung an einem

Si-Einkristall ermittelt und eingesetzt.

Zwei Verfahren wurden durchgeführt. Da die Bestimmung der genauen Position des Nullpunktes der Eindringtiefenskala und die Elimination des ISE durch eine Eichung theoretisch vor jeder Messung vorgezogen werden muß und immer eine Fehlerquelle ist /218/, wurden die plastischen Eindringtiefen, die unter Gleichbelastung ermittelt wurden, zum Vergleich zwischen den Schichten verwendet. Dieses Verfahren wird LST = Load Step Test /218/ genannt. Jede Eindringtiefe wurde auf 60 unterschiedlichen Stelle getestet, um den Fehler zu verringern. Der Mittelwert wird dargestellt.

An ausgewählten Schichten wurden ganze Belastungs/Entlastungs-Meßzyklen für 5 maximale Prüfkräfte durchgeführt. Die Ultramikrohärte und der Elastizitätsmodul wurden anhand der P/h Kurve errechnet.

#### 4.9.2 Zähigkeitsabschätzung

Zur Zähigkeitsabschätzung wurde das *Palmqvist*-Prinzip /219,220/ angewendet. An den Ecken eines Vickerseindrucks entstehen unter bestimmten Bedingungen Risse (indentation fracture) /221/. Die erzeugten Risse können sowohl Palmqvistrisse/222/ als auch Halbpennyrisse (half-penny crack) /223/, Zentralrisse (median crack) und Seitenrisse (lateral crack) sein. Häufig werden in der Literatur nur Palmqvistrisse berücksichtigt. Der Grund liegt darin, daß die Länge der Palmqvistrisse ein einfach meßbarer Wert ist, der nach der halbempirischen Behandlung /219,220/ in den kritischen Spannungsintensitätsfaktor (critical stress intensity factor)  $K_{IC}$  einbezogen werden kann.

Die Gültigkeit dieser Beziehung für Hartstoffschichten ist aber zweifelhaft. In dieser Arbeit wurden Risse nach dem Palmqvist-Verfahren mit einer Vickers-Pyramide gebildet. Die Rißlänge wurde im Lichtmikroskop ausgemessen. Die Beurteilung der Zähigkeit wurde nur qualitativ, statt durch  $K_{IC}$ , durch die gesamte Rißlänge angegeben.

#### 4.9.3 Haftfestigkeitsabschätzung

Die Haftfestigkeit wurde durch einen Ritztest (Scratch test) /224/ analysiert. Der Test bestand darin, einen belasteten Rockwelldiamant mit einem Spitzenradius von 0.2 mm und einem Kegelwinkel von 120° mit einer Geschwindigkeit

von 10 mm/ min. über die Probenoberfläche zu ziehen. Die Last wurde dabei mit einer Rate von 150 N/min. sukzessiv von Null bis zum Schichtversagen, bei der kritischen Last  $L_c$ , erhöht. Das Schichtversagen wurde durch Aufnahme der akustischen Emission bestimmt. Die Kratzer wurden auch im Lichtmikroskop analysiert. Die Beurteilung der Haftfestigkeit wurde durch die kritische Last und die Kratzermorphologie angegeben.

#### 4.9.4 Schichteigenspannung

Aus der Linienverschiebung eines XRD-Reflexes kann die Schichteigenspannung bestimmt werden. Für den biaxialen ebenen Spannungszustand und unter der Annahme, daß die Spannungen homogen in der Schicht sind, läßt sich die Eigenspannung beschreiben durch :

$$\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -(E_f/2\nu_f) \cot \Theta \Delta\Theta \quad \dots\dots\dots(4-17)$$

mit  $E_f, \nu_f =$  Elastizitätsmodul und Querkontraktion der Schicht  
 $\Theta, \Delta\Theta =$  Braggwinkel und Linienverschiebung

Die gesputterten Bornitrid- und Borcarbid-Schichten sind meistens texturiert und nanokristallin. Die entsprechenden XRD-Spektren haben dadurch nur ein oder zwei Reflexe bei kleinem Braggwinkel. Die genaue Bestimmung der Eigenspannung ist schwierig, weil der systematische Fehler mit abnehmendem Braggwinkel zunimmt. In dieser Arbeit kann die Schichteigenspannung gemäß der Linienverschiebung nur qualitativ beschrieben werden.

Die Eigenspannung einer ausgewählten Borcarbid-Schicht wurde zusätzlich mit einem Laserstylus-Profilometer gemessen. Damit konnten die Ergebnisse überprüft werden.

Nach der Stoney-Formel /225/ wird die Spannung in der Oberflächenschicht eines Streifens durch die Verbiegung angegeben :

$$\sigma_f = \left( \frac{E_f}{1-\nu_f} \right) \left( \frac{t_s^2}{6Rt_f} \right) \quad \dots\dots\dots(4-18)$$

mit  $t_s, t_f =$  Substrat- und Schichtdicke  
 $R =$  Rundungsradius des Streifens

Bei Druckspannung ( $\sigma_f$  negativ) wird der Streifen nach außen (Schichtseite) gewölbt.

Den Rundungsradius R ermittelte ein Laserstylus-Profilometer, das die Probenoberfläche abtastete. Die Meßlänge war 10 mm. Drei Messungen wurden pro Probe durchgeführt. Aus dem Unterschied des maximalen Vertikalabstands vor und nach der Beschichtung wurde R errechnet. Die Vertikalauflösung des Gerätes war 0.01  $\mu\text{m}$ .

#### 4.10 Charakterisierung des Verschleißverhaltens der Schichten

##### 4.10.1 Anordnung des Verschleißtests

Abb. 4-15 zeigt schematisch die *Mikro-Stift-Scheibe-Testanlage* (Pin-on-Disc-Test) /226/. Der Test wurde unter Gleitreibungsbedingungen in Luft durchgeführt. Der Stift bestand aus Borcarbid mit Abmessungen von 1 mm x 1 mm x 15 mm. Die Reibungs- und Normalkraft ( $F_R$  und  $F_N$ ) wurden durch Dehnungsmeßstreifen ermittelt. Das Auflösungsvermögen der Streifen war 5 mN. Die Normalkraft war mit 200 mN und die Rotationsgeschwindigkeit mit 0.1 U/s vorgegeben. Die Verschleißspur wurde im Lichtmikroskop untersucht.

##### 4.10.2 Kenngrößen

Zur Charakterisierung des Verschleißverhaltens dienen drei Kenngrößen :

1. Der Reibungskoeffizient  
 $f = F_R / F_N$  .....(4-19a)
2. Der lineare Verschleißbetrag  
 $W_L = \Delta t$  .....(4-19b)  
= Tiefe der Verschleißspur
3. Die Verschleißintensität  
 $I_t = \Delta t / \Delta s$  .....(4-19c)  
mit  $\Delta s$  = gesamte Gleitwegstrecke

Die Tiefe der Verschleißspur wurde mit Hilfe des AFM bestimmt. Aus der Verschleißerscheinung wird auf den Verschleißmechanismus geschlossen.



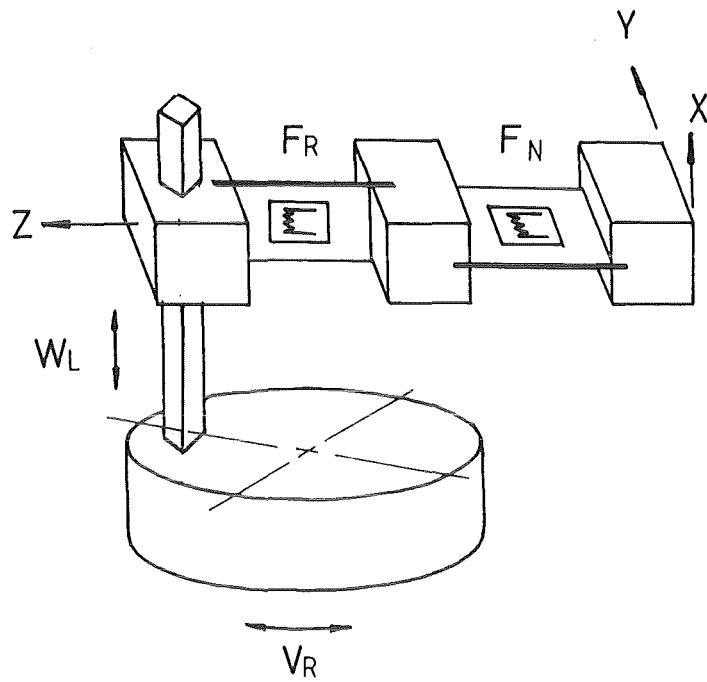


Abb. 4-15 Schematische Darstellung der Mikro-Stift-Scheibe-Testanlage.  
 $F_R$  = Reibungskraft,  $F_N$  = Normalkraft und  $V_R$  = Rotationsgeschwindigkeit

## 5. ERGEBNISSE

### 5.1 Herstellung und Charakterisierung von Bornitrid-Schichten

Nanokristalline Bornitrid-Schichten wurden durch HF-Sputtern hergestellt. Zwei Phasen wurden beobachtet, nämlich hexagonales Bornitrid (h-BN) und kubisches Bornitrid (c-BN). Die Schichten waren entweder einphasig oder zweiphasig. Die c-BN Phase trat nur unter bestimmten Bedingungen auf, sonst wurde die h-BN Phase beobachtet. Da die grundlegenden Kenngrößen, wie Ionenfluß, Ionenenergie und Ionenimpuls, das Wachstum bestimmen, ist es notwendig, diese Kenngrößen zuerst durch die Plasma Diagnose zu gewinnen. Die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung und Mikrostruktur von den Abscheideparametern, die den oben genannten Kenngrößen entsprechen, wurde dann dargestellt. Schließlich wurde die Wachstumsthermodynamik und Wachstumskinetik diskutiert.

#### 5.1.1 Sputterprozeß

Die Wechselwirkungen zwischen Plasma und Festkörperoberflächen ermöglicht das Sputtern. Um Kenntnisse über den Wachstumsmechanismus eines Stoffs durch das Sputtern zu gewinnen, sollten die Plasmakenngrößen, die den Sputterprozess charakterisieren, bekannt sein.

##### 5.1.1.1 Plasma Diagnose

Die Plasmakenngrößen wurden mit Hilfe einer Langmuir-Sonde bestimmt, siehe Kapitel 2.1.3. Die betrachteten Plasmaparameter sind das Selfbiasing-Potential ( $V_{BS}$ ), die Teilchendichte ( $N = N_e = N_+$ ), die Teilchentemperatur ( $T_e$  und  $T_+$ ) und das Plasmapotential ( $V_s$ ).

Die Abhängigkeit des Selfbiasing-Potentials von der HF-Leistung ist in Abb. 5-1 angegeben. Das Sputtergas bestand aus 0.02 mbar Stickstoff und 0.01 mbar Argon. Es ergibt sich eine nahezu lineare Beziehung zwischen dem Selfbiasing-Potential und der HF-Leistung. Das Selfbiasing-Potential entspricht der kinetische Energie  $E = eV_{BS}$  der bombardierenden Ionen auf das Target. Die Steigerung des Selfbiasing-Potentials hat sowohl eine größere Sputterausbeute (Depositionsrate) nach Gl. (2-2) als auch eine größere Teilchenenergie der

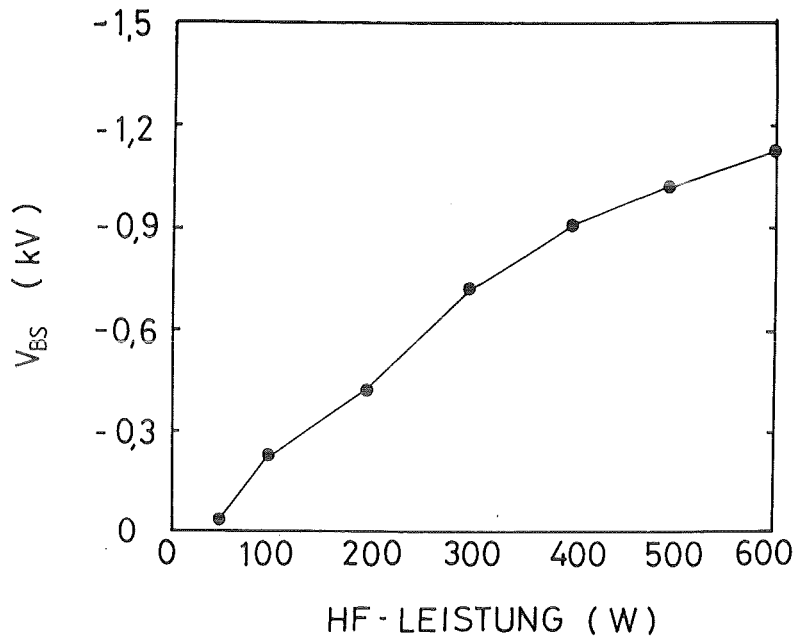


Abb. 5-1 Die Abhängigkeit des Selfbiasing-Potentials  $V_{BS}$  von der HF-Leistung.

zerstäubten Teilchen (Ionen und Elektronen) nach Gl. (4-8) zur Folge. Dadurch wird die Teilchendichte und Teilchentemperatur im Plasma erhöht.

Typische I-V-Kennlinien des Plasmas bei verschiedenen HF-Leistungen sind in Abb. 5-2 angegeben. Das Sputtergas bestand aus 0.02 mbar Stickstoff und 0.01 mbar Argon (durchsatz A). Aus diesen Kennlinien wurde nach der im Kapitel 2.1.3 beschriebenen Methode die Elektronentemperatur  $T_e$ , die Plasmadichte  $N_e$ , das Plasmapotential  $V_S$  und das Floatingpotential  $V_F$  gewonnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-3, 5-4, 5-5 und 5-6 dargestellt.

Wie oben erwähnt, nehmen die Elektronentemperatur (Abb. 5-3), die Plasmadichte (Abb. 5-4) und das Plasmapotential (Abb. 5-5) mit steigender HF-Leistung aufgrund des steigenden Selfbiasing-Potentials zu. Das Floatingpotential nimmt dagegen ab, weil der Ionenfluß mit der HF-Leistung zunimmt und die Sonde dann gegenüber dem Plasma negativer geworden wird. Die Kurve 1,

0,02 mbar N<sub>2</sub>  
0,01 mbar Ar

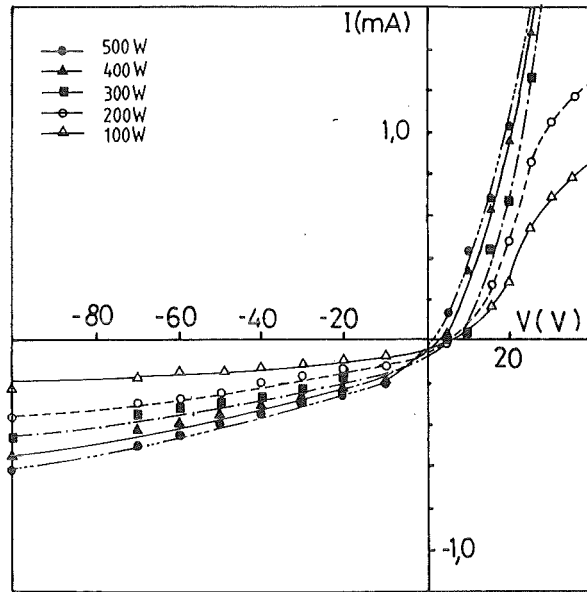


Abb. 5-2 I-V-Kennlinien des Plasmas beim Sputtern von Bornitrid (0,02 mbar N<sub>2</sub> und 0,01 mbar Ar) mit der HF-Leistung als Parameter. I = Sondenstrom und V = Sondenspannung

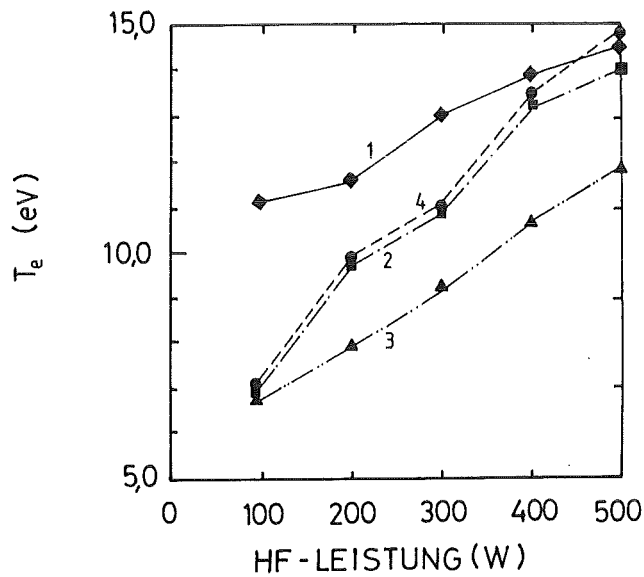


Abb. 5-3 Die Elektronentemperatur  $T_e$  als Funktion von der HF-Leistung, mit der Sputtergas-Zusammensetzung als Parameter.  
Kurven 1: 0,02 mbar N<sub>2</sub>; 2: 0,02 mbar N<sub>2</sub> + 0,01 mbar Ar; 3: 0,01 mbar N<sub>2</sub> + 0,01 mbar Ar und 4: 0,02 mbar Ar

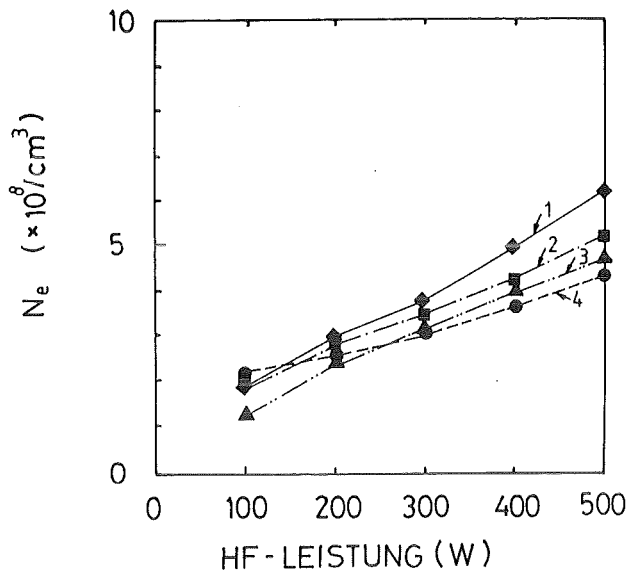


Abb. 5-4 Die Plasmadichte ( $N=N_e$ ) als Funktion von der HF-Leistung. (Kurven 1 bis 4 wie in Abb. 5-3).

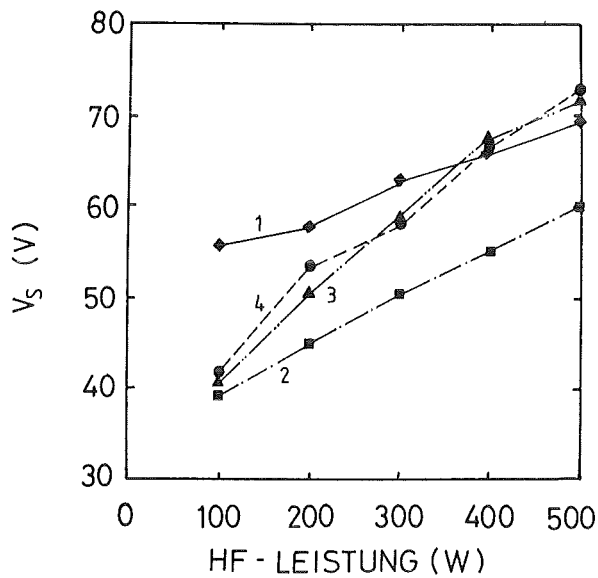


Abb. 5-5 Das Plasmapotential  $V_s$  als Funktion von der HF-Leistung. (Kurven 1 bis 4 wie in Abb. 5-3).

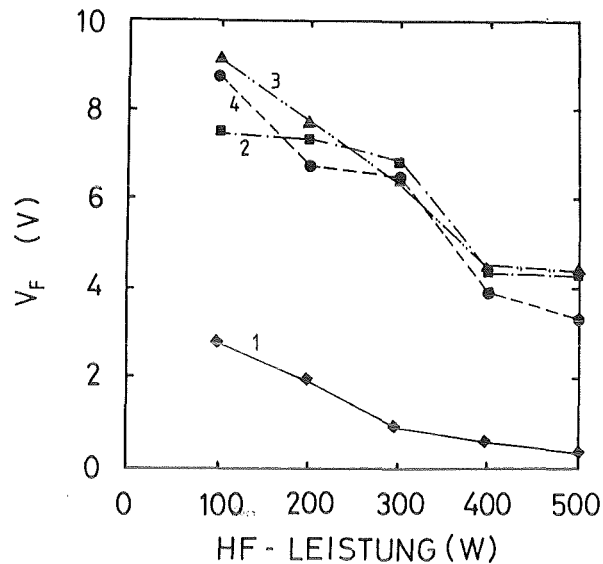


Abb. 5-6 Das Floating-Potential  $V_F$  als Funktion von der HF-Leistung.  
(Kurven 1 bis 4 wie in Abb. 5-3).

2, 3 und 4 zeigen die Plasmakenngrößen beim Sputtern mit 0.02 mbar reinem Stickstoff, 0.02 mbar Stickstoff mit 0.01 mbar Argon, 0.01 mbar Stickstoff mit 0.01 mbar Argon und 0.02 mbar reinem Argon.

Da eine Plasma Diagnose des Sputterns von Bornitrid in der Literatur nicht vorliegt, werden die Werte mit einer Diagnose in reinem Argon mit Graphit-Target und einer HF-Leistung von 1000 W nach /235,236/ verglichen. Die Elektronentemperatur des Bornitrids ist vergleichbar mit der Elektronentemperatur der HF-Entladung des Graphits, deren Elektronentemperaturen zwischen 3 und 6 eV liegen. Die Plasmadichte des Bornitrids ist eine Größenordnung kleiner als die des Graphits weil der Koeffizient der Sekundärelektronenemission des Bornitrids kleiner ist. Kimura et al./237/ hatten bei ihren Untersuchungen einer DC-Entladung in Argon-Stickstoff-Atmosphäre festgestellt, daß die Elektronentemperatur und die Plasmadichte mit dem Argon-Gehalt zunahm und daß die Geschwindigkeit der Elektronen

keiner Maxwell-Verteilung entsprach. Das Maxwell'sche Verhalten ist jedoch die Voraussetzung für eine Verwendung der Gleichungen zur Berechnung der Plasmakenngrößen im Kapitel 2.1.3. Für die HF-Entladung in Argon-Stickstoff-Atmosphäre dieser Arbeit hatte die Gaszusammensetzung den gleichen Einfluß auf die Elektronentemperatur wie bei der DC-Entladung, vgl. Kurven 2 bis 4 in Abb. 5-3 und 5-4. Die gemessene Elektronentemperatur der HF-Entladung in reinem Stickstoff ist vergleichbar mit den Werten aus /238,239/. Der ungewöhnliche Verlauf der Kurve 1 der reinen Stickstoff-Entladung wird auf den Massenunterschied zwischen Argon und Stickstoff zurückgeführt. Karim et al. /259/ hatten beim PACVD-Verfahren eine 25-fache Steigerung der Dichte der  $N_2^+$ -Ionen mit der HF-Leistung beobachtet. In dieser Arbeit beträgt die Steigerung etwa nur einen Faktor zwei. Allerdings ist die gesamte Dichte vergleichbar. Im allgemeinen wurde es nach den oben erwähnten Ergebnissen festgestellt, daß die Ionendichte und die Iontemperatur (Ionenenergie) mit zunehmender HF-Leistung zunehmen und vom Stickstoffpartialdruck abhängt.

#### 5.1.1.2 Wachstumsrate

Die Wachstumsrate ist eine wichtige Kenngröße für den möglichen Einsatz einer Beschichtungsmethode. Abb. 5-7 zeigt die mit REM gemessene Schichtdicke und daraus bestimmte Wachstumsrate  $R_w$  für Bornitrid-Schichten als Funktion von der HF-Leistung. Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 700°C in einem Sputtergas aus 0.02 mbar  $N_2$  und 0.01 mbar Ar erzeugt. Die beiden Kennlinien entsprechen Gasdurchsatz A und B im Sputterprozeß (s. 4.1.4.5). Die Wachstumsrate ist proportional zur HF-Leistung, wobei zwei Bereiche für Kurve A erkennbar sind. Für die bei kleinen HF-Leistungen bis 200 W hergestellten Schichten ist die Wachstumsrate geringer. Eine mögliche Ursache für den Steigungsunterschied ist die unterschiedliche Schichtdicke. Im folgenden Kapitel stellen wir fest, daß die bei einer HF-Leistung von 100 bis 200W hergestellten Schichten mehrphasig waren mit einer Dichte von 2.28 g/cm<sup>3</sup> während die bei mehr als 300 W gesputterten Schichten vorwiegend kubisch waren mit einer Dichte von 1.59 g/cm<sup>3</sup>. Da die Depositionsrate, d.h. die Anzahl auftreffender Teilchen, nach der Plasma Diagnose proportional zur HF-Leistung ist, sollten die dichteren Schichten dünner sein. Daher sollte die entsprechende Wachstumsrate der gestrichelten

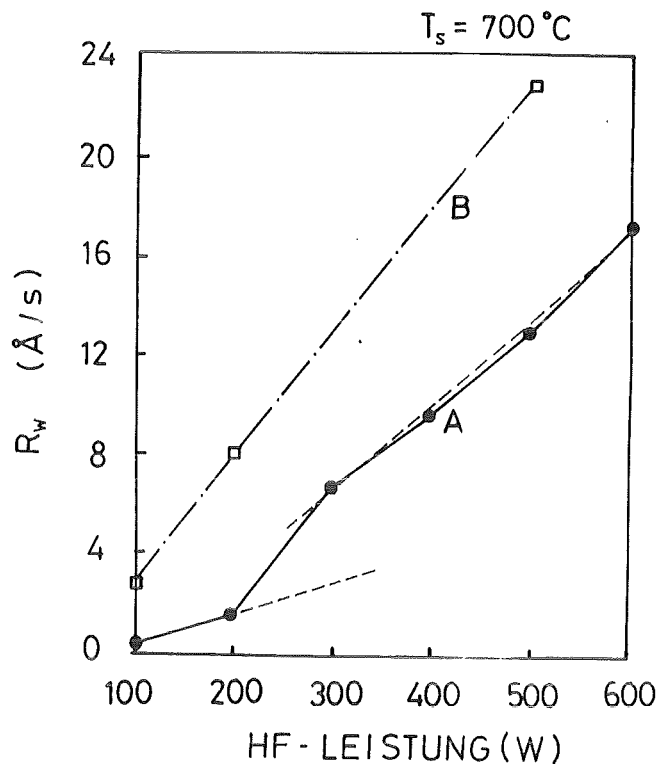


Abb. 5-7 Die Abhängigkeit der Wachstumsrate  $R_w$  der BN-Schichten von der HF-Leistung Kurve A: Durchsatz A; 3 sccm Ar und 1 sccm  $N_2$  Kurve B: Durchsatz B; 36 sccm Ar und 10 sccm  $N_2$

Linie folgen. Jedoch sind die Schichten mit c-BN Phase dicker. Dies deutet an, daß die Schichten porös sind in Übereinstimmung mit ihrer geringen Dichte. Für Kurve B sind die Schichten bis zu 100 W einphasig (c-BN), daher hängt die Wachstumsrate linear von der HF-Leistung ab. Die Dichte dieser Schichten beträgt  $3.2\text{ g/cm}^3$ , d.h. sie erreicht den Wert vom kompakten c-BN.

Die Wachstumsrate ist hoch im Vergleich mit anderen Beschichtungsverfahren. So wurde bei der Laser-Ablation einer Depositionsrate von  $0.8\text{ Å/s}$  /240/, beim IBAD-Verfahren einer Depositionsrate von  $0.2\text{ Å/s}$  /241/ und beim PACVD-Verfahren einer Wachstumsrate von  $2.5\text{ Å/s}$  /242/ ermittelt.

### 5.1.2 Zusammensetzung gesputterter Schichten

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Schichten wurden RBS-Analysen durchgeführt. Es ergibt sich nach der Auswertungsmethode im Kapitel 4.8 die



Schicht-Zusammensetzung und Dicke. Die Kanalzahl (K) eines RBS-Spektrums nach der Eichung entspricht der Energie der rückgestreuten Teilchen (E), d.h.  $\Delta K$  gleich  $\text{const}_1 \cdot \Delta E$  ist, mit  $\text{const}_1 =$  Skalierungsfaktor. Laut Gl. (4-11) kann man die Energieskala in eine Tiefenskala (t) umrechnen ( $t = \text{const}_2 \cdot \Delta E$ ) und damit die Teilchenverteilung bestimmen. Die Rückstreuerausbeute (Zählrate) bei einer Tiefe eines RBS-Spektrums nach Gl. (4-12) entspricht der Schichtzusammensetzung dort. Durch die Verschiebung der bekannten Kanallage der Substratatomen an der Oberfläche läßt sich bei bekannter Schichtdicke die Schichtdicke bestimmen.

### 5.1.2.1 Einfluß der HF-Leistung

Abb. 5-8 zeigt das RBS-Spektrum einer h-BN Schicht. Die gestrichelte Linie zeigt die RUMP-Simulation. Die Schicht wurde bei einer HF-Leistung von 50 W und einer Substrattemperatur von 700°C hergestellt. In Abb. 5-8 sind für die betrachteten Elemente die jeweiligen Kanäle angegeben. Die RBS-Spektren

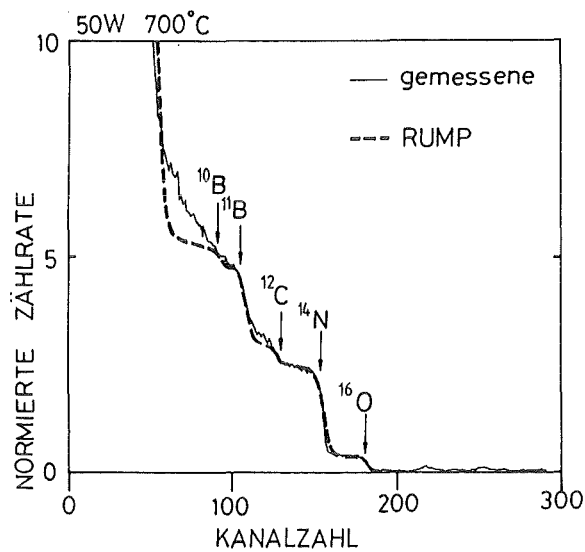


Abb. 5-8 RBS-Spektrum einer h-BN Schicht, (HF-Leistung = 50 W, Substrattemperatur = 700°C). Die gestrichelte Kurve zeigt die RUMP-Simulation.

einer zweiphasigen BN-Schicht, die bei einer HF-Leistung von 200 W gesputtert wurde, und einer c-BN-Schicht, die bei einer HF-Leistung von 500 W erzeugt wurde, sind in Abb. 5-9 dargestellt. In beiden Fällen war die Substrattemperatur 700°C.

Im allgemeinen enthalten die gesputterten Schichten etwa 7 bis 9 at% Kohlenstoff- und 4.5 bis 8 at% Sauerstoffverunreinigung, die in der Schicht homogen verteilt sind. Beide Verunreinigungen werden auf Kohlenstoff und Sauerstoff im Target zurückgeführt wie ebenfalls mit RBS nachgewiesen werden konnte. Eine Abhängigkeit der Struktur von der Menge der Verunreinigung konnte nicht nachgewiesen werden. Der Verunreinigungsgehalt ist unabhängig von der Schichtdicke.

Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff als Funktion der HF-Leistung ist in Abb. 5-10 angegeben. Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 700 °C gesputtert. Das Sputtergas bestand aus 0.02 mbar Ar und 0.02 mbar N<sub>2</sub>.

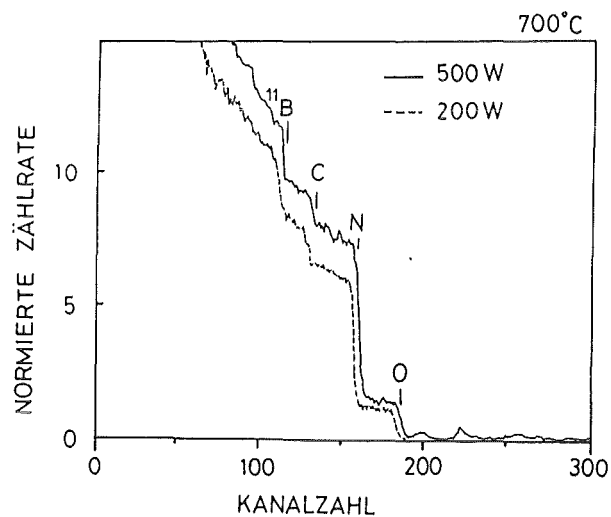


Abb. 5-9 RBS-Spektren einer zweiphasigen BN-Schicht (gestrichelte Linie) und einer c-BN-Schicht (Volllinie). (Substrattemperatur = 700°C)

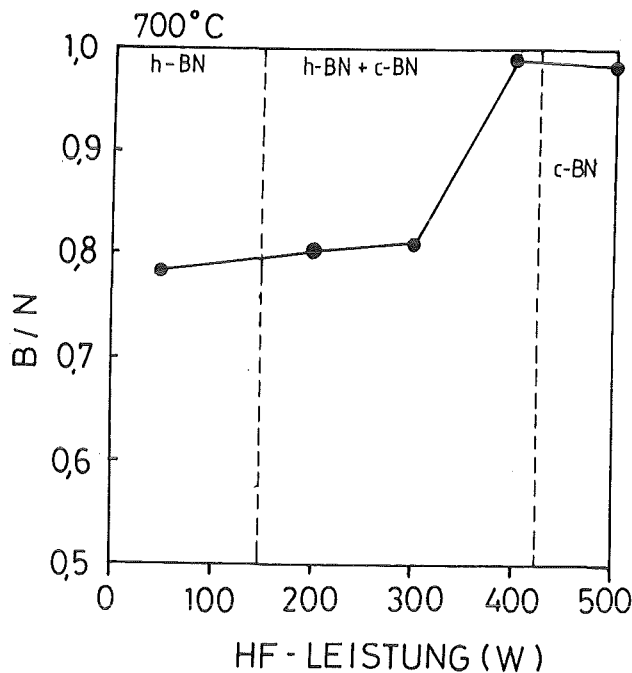


Abb. 5-10 Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff (B/N) als Funktion der HF-Leistung. (Substrattemperatur = 700°C)

Es stellt sich heraus, daß c-BN-Schichten nahezu stöchiometrisch aufwachsen. Dagegen haben die h-BN-Schichten ein Bor-Defizit bei  $T_s = 700^\circ\text{C}$ . Das Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Resultaten von Bewilogua et al. /133/.

#### 5.1.2.2 Einfluß der Substrattemperatur

Abb. 5-11 stellt die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Substrattemperatur dar. Die Schichtzusammensetzung hängt für Substrattemperaturen kleiner als  $700^\circ\text{C}$  stark von der HF-Leistung ab. Für kleine HF-Leistungen entsteht die h-BN-Phase mit einem Bor-Überschuß. Bei größeren HF-Leistungen entsteht die h-BN-Phase mit einem Bor-Defizit. c-BN wächst nur stöchiometrisch auf, unabhängig von der Dichte. Vermutlich bewirkt die Steigerung der Stickstoffionendichte und Energie mit zunehmender HF-Leistung einen Stickstoff-Überschuß (Bor-Defizit) durch Stickstoffionenimplantation.

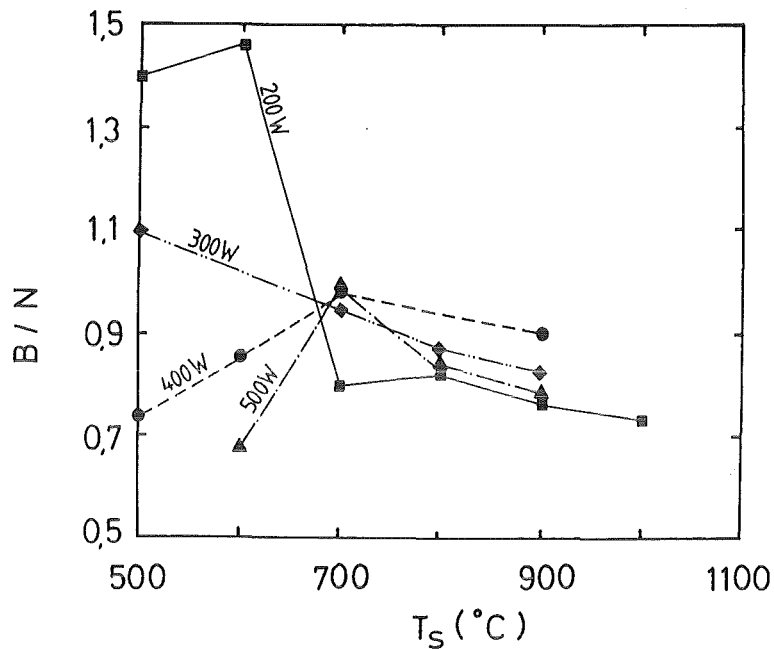


Abb. 5-11 Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff (B/N) als Funktion der Substrattemperatur  $T_s$  mit der HF-Leistung als Parameter.

#### 5.1.2.3 Einfluß der Bias-Spannung

Der Einfluß der Bias-Spannung auf die Schichtzusammensetzung ist geringer, als der der HF-Leistung, siehe [Abb. 5-12](#). Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 700°C und HF-Leistungen von 200 W und 400 W hergestellt. Wie oben im Kapitel 5.1.1 erwähnt, ist die Plasmadichte nicht stark von der Bias-Spannung abhängig. Die Energiezunahme der bombardierenden Stickstoffionen über das Plasmapotential ist daher gering.

#### 5.1.2.4 Einfluß des Stickstoff-Partialdrucks

Die Erhöhung des Stickstoffanteils im Sputtergas fördert das c-BN-Wachstum, wobei sich das B/N Verhältnis einem Wert von 1 nähert, siehe [Abb. 5-13](#). Der Bor-Überschuß in den h-BN Schichten wird ebenfalls durch Stickstoffzugabe ausgeglichen.

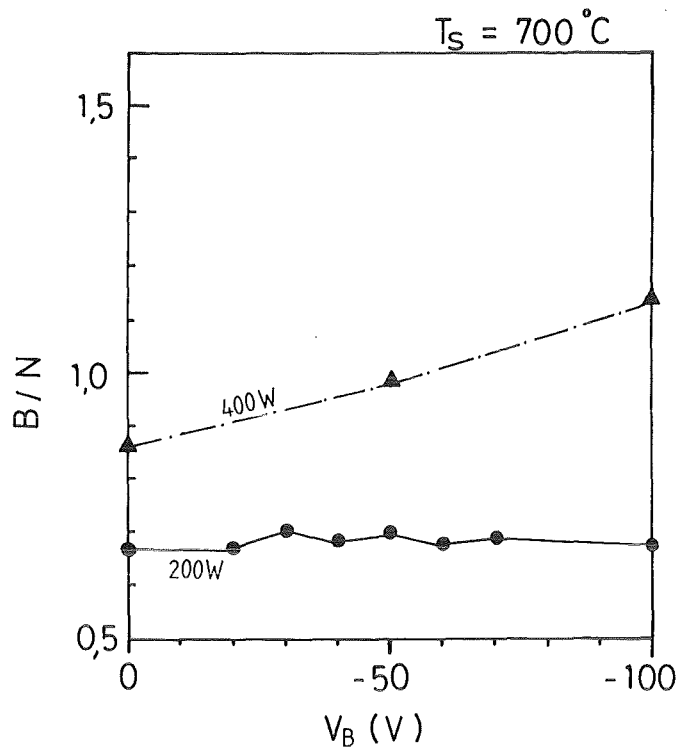


Abb. 5-12 Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff (B/N) als Funktion der Bias-Spannung  $V_B$  mit der HF-Leistung als Parameter.

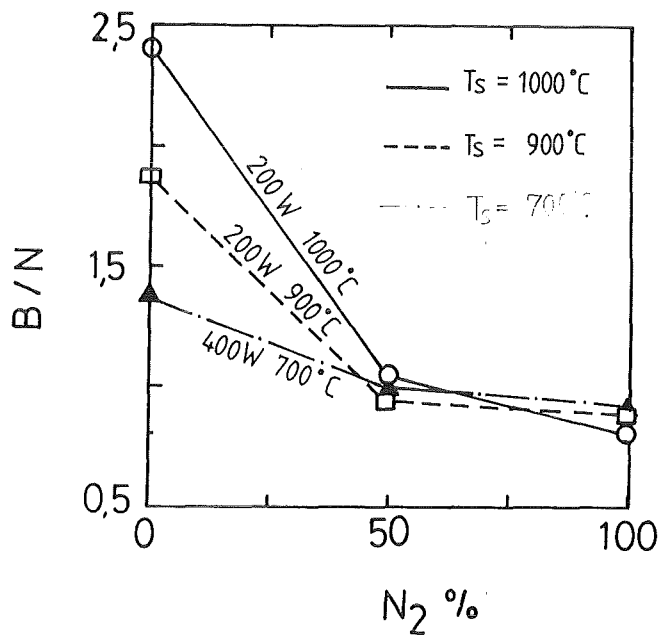


Abb. 5-13 Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff (B/N) als Funktion des Stickstoffanteils im Sputtergas ( $N\%$ ) mit der HF-Leistung und Substrattemperatur  $T_s$  als Parameter.

Aus den bereits beschriebenen Zusammenhängen zwischen den Sputterparameter und Schichtzusammensetzung läßt sich feststellen, daß durch eine Zufuhr des Stickstoffs das c-BN Wachstum begünstigt werden. Der Grund wurde im Kapitel 5.1.6 diskutiert.

### 5.1.3 Mikrostruktur gesputterter Schichten

Die Eigenschaften der Schichten sind von der Schichtstruktur abhängig. Die untersuchten Strukturparameter sind die entstandenen Phasen, Korngröße und Morphologie.

#### 5.1.3.1 Phasenanalyse

Zur Bestimmung der entstandenen Phase und ihres Anteils wurde eine XRD-Analyse durchgeführt. Abb. 5-14 zeigt ein typisches Röntgenspektrum einer mehrphasigen Bornitrid-Schicht, die bei einer HF-Leistung von 200 W und einer Substrattemperatur von 700°C hergestellt worden war. Das Diagramm hat zwei 2 $\Theta$ -Reflexe bei 27° und 43°. Die Linien 1 und 2 wurden durch das

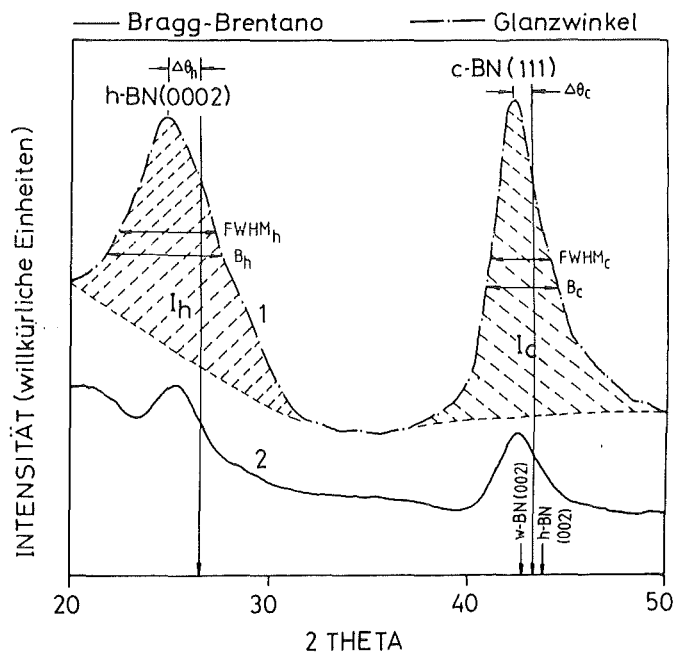


Abb 5-14 XRD-Spektren einer mehrphasigen Bornitrid-Schicht, die durch das Glanzwinkel- (Linie 1) und das Bragg-Brentano-Verfahren (Linie 2) ermittelt wurden.  $I_{h,c}$  = integrale Linienintensität des h-BN und c-BN,  $\Delta\Theta_{h,c}$  = Linienverschiebung des h-BN und c-BN.  $B_{h,c}$  = Linienverbreiterung des h-BN und c-BN.

Bragg-Brentano- und das Glanzwinkel-Verfahren bei gleicher Scanrate ermittelt. Das gemessene XRD-Beugungsbild (Spektrum) wurde geglättet. Im folgenden werden in der vorliegende Arbeit immer die geglätteten XRD-Beugungsbilder gezeigt. Die integrale Intensität I, Linienverbreiterung B und Linienverschiebung  $\Delta\theta$  erhält man durch Integration der vom Untergrund subtrahierten Spektren.

Dem  $2\theta$ -Reflex bei  $27^\circ$  wird laut JCPDS 34-421 ( $2\theta^{\text{h-BN}(0002)} = 26,765^\circ$ ) die h-BN(0002)-Ebene zugeordnet. Für andere BN-Modifikationen existieren keine Reflexe in diesem Winkelbereich. McKenzie et al. /243/ hatten festgestellt, daß unter Druckeigenspannung das Wachstum von Graphit mit den hexagonalen Ebenen parallel zur Substratoberfläche energetisch begünstigt ist. Die Ursache dafür ist die Anisotropie der Kompressibilität zwischen c-Achse und den ab-Ebenen. Da das h-BN eine ähnliche Anisotropie besitzt, wird dem Wachstum vom h-BN eine (0002)-Textur zugeordnet. Der  $2\theta$ -Reflex der h-BN-(0004)-Ebene liegt bei  $55^\circ$ . Die entsprechende Intensität macht nur 6% der Intensität der (0002)-Ebene aus. Dieser Reflex ist daher schwer zu erkennen. Zur Intensität des  $2\theta$ -Reflexes bei  $43^\circ$  können laut JCPDS folgende Strukturen beitragen :

(111)-Ebene des c-BN, die nach der JCPDS 25-1033 bei  $43,297^\circ$  liegen sollte,  
(002)-Ebene des w-BN, die nach der JCPDS 26-773 bei  $42,74^\circ$  liegen sollte,  
(10·1)-Ebene des h-BN, die nach der JCPDS 34-421 bei  $43,873^\circ$  liegen sollte.

Der Beitrag des h-BN ist, wie oben erwähnt, wegen der Texturierung ausgeschlossen. Gissler et al. /131,188/ konnten durch Computer-Simulation zeigen, daß die w-BN-(002)-Ebene ebenfalls keinen Beitrag liefert. Daher wird diesem Reflex ausschließlich der Beitrag der (111)-Ebene des c-BN zugeordnet. Abb. 5-15 vergleicht das XRD-Spektrum dieser Arbeit mit dem Ergebnis nach Gissler et al. Beide Spektren wurden durch das Glanzwinkelverfahren ermittelt. Sie stimmen weitgehend überein und sind für eine mehrphasige BN-Schicht charakteristisch.

Da die Intensität des zweitstärksten (220)-Reflexes für pulverartiges c-BN nur 6% der Intensität der (111)-Ebene ausmacht, ist der Nachweis der c-BN Textur nicht vollständig. Ballal et al. /126/ behaupten, eine c-BN [110] // Si[001]-Textur im TEM zu sehen. McCarty et al. /245/ stellten jedoch

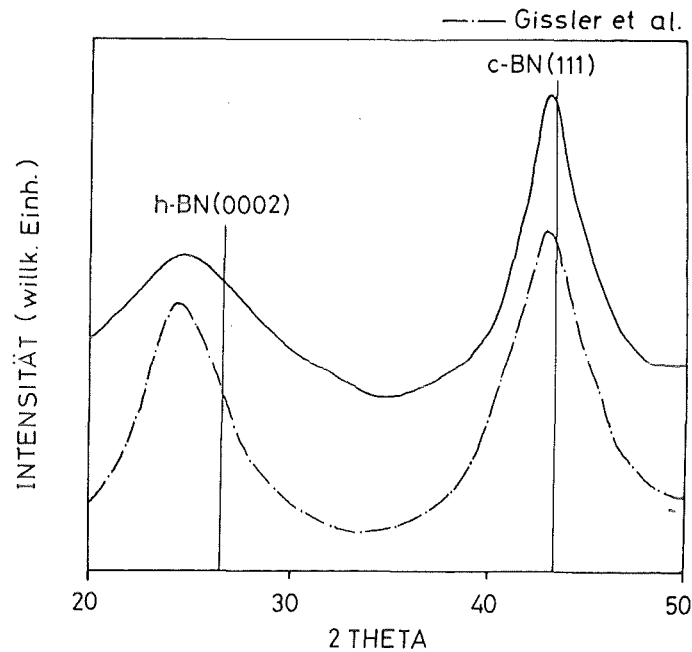
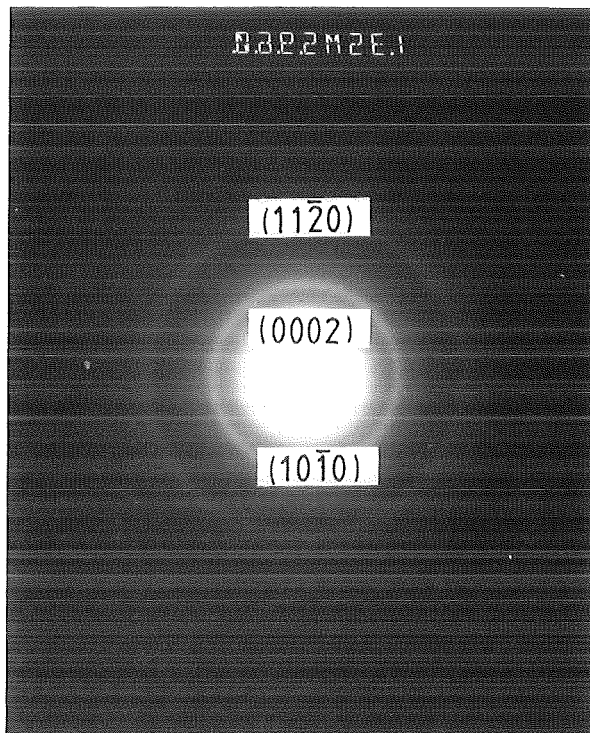


Abb. 5-15 Vergleich der XRD-Spektren mehrphasiger BN-Schichten dieser Arbeit und der Arbeit nach /188/.

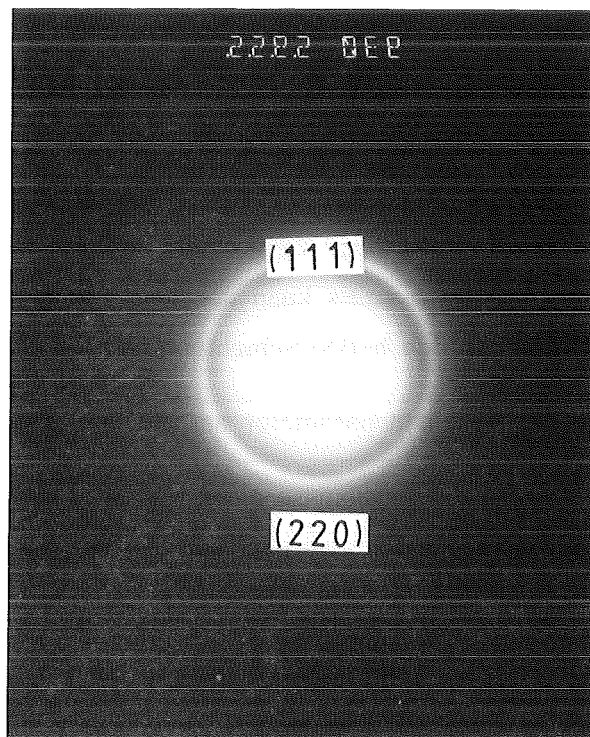
dieser Behauptung in Zweifel, da es sich möglicherweise um einen Si-Reflex handeln kann.

Abb. 5-16 (a) und (b) zeigen die mit Hilfe eines HRTEM ermittelten Beugungsabbildungen der h-BN- und c-BN-Phase in der Schicht. Die zugehörigen Netzebenenabstände sind in Tab. 5-1 angegeben. Da die HRTEM-Aufnahme auf abgeplatzten und danach zerkleinerten Schichten durchgeführt worden waren, zeigen die gemessenen Netzebenenabstände die Schichten im entspannten Zustand. Die Entstehung der t-BN Phase, die einen größere Netzebenenabstand der hexagonalen Ebenen aufgrund des Stapelfehlers hat was einer Reflexionsstellung bei kleinem Braggwinkel entspricht, ist ausgeschlossen, weil der Unterschied der Netzebenenabstände der h-BN Phase zwischen den laut JCPDS angegebenen Werte und den im TEM gemessenen Werten kleiner als 1% ist. Die gemessenen Netzebenenabstände der c-BN Phase sind 2% größer als die laut JCPDS angegebenen Werte.





(a)



(b)

Abb. 5-16 HRTEM-Beugungsabbildung (a) der h-BN (Kameralänge = 1350 mm) und (b) der c-BN Phase (Kameralänge = 930 mm) einer BN Schicht.

Tab. 5-1 Netzebenenabstände der BN-Schicht aus HRTEM-Beugungsabbildung

Ebenen	JCPDS angegebenen Werte (nm)	gemessenen Werte (nm)
h-BN		
(0002)	3.328	3.328
(10 $\bar{1}$ 0)	2.169	2.153
(11 $\bar{2}$ 0)	1.252	1.262
c-BN		
(111)	2.088	2.125
(220)	1.279	1.296

Wie im folgenden Kapitel beschrieben ergab die RBS-Analyse 7 bis 9 at% Kohlenstoff und 4.5 bis 8 at% Sauerstoff als Verunreinigung, homogen in der Schicht verteilt. Ein Beitrag von kristallinen Borcarbid und Boroxid kann jedoch ausgeschlossen werden, weil die Reflexe für B<sub>4</sub>C (JCPDS 35-798), für B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 6-0634) sowie für B<sub>7</sub>O /156/, die der BN-Phasen nicht überlagern. Der stärkste 2 $\theta$ -Reflex der (0002)-Ebene des Graphits liegt laut JCPDS 25-284 bei 26.6°. Er ist daher nicht unterscheidbar vom 2 $\theta$ -Reflex der (0002)-Ebene des h-BN. Allerdings zeigen die XRD-Spektren der c-BN-Schichten keine Graphit-Reflexe. Es kann daher angenommen werden, daß es kein kristallines Graphit in den h-BN-Schichten gibt.

#### 5.1.3.2 Einfluß der Abscheideparameter auf die Phasenstabilität

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer Parameterstudie dargestellt. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse werden zur Aufklärung des Wachstumsmechanismuses verwendet.

##### A. Abhängigkeit des c-BN Wachstums von HF-Leistung und Substrattemperatur

Mit Hilfe der XRD-Analyse ergibt sich eine Abhängigkeit des c-BN-Phasenanteils von der HF-Leistung. Abb. 5-17, 5-18 und 5-19 zeigen diesen Zusammenhang bei Substrattemperaturen von 600°C, 700°C und 900°C nach Sputtern in einem Sputtergas aus 0.02 mbar Stickstoff und 0.01 mbar Argon. Die Sputter-

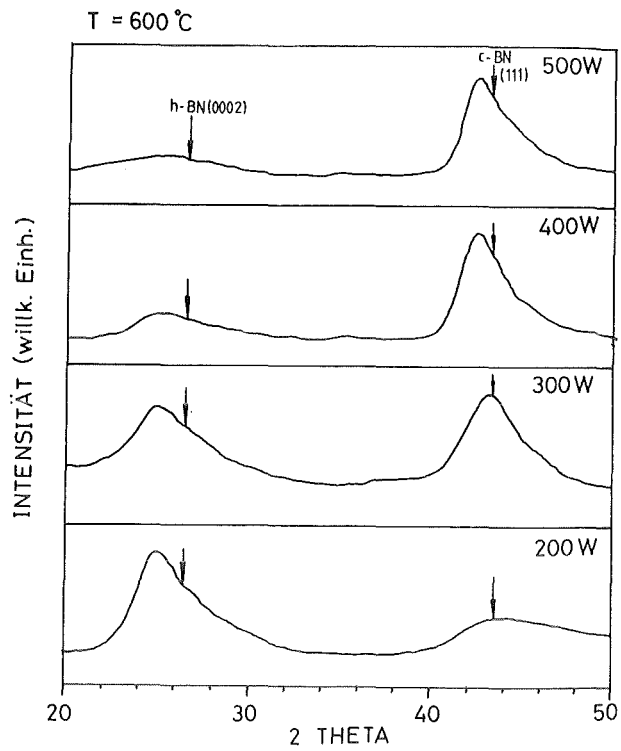


Abb. 5-17 XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der HF-Leistung als Parameter (Substrattemperatur  $T_s = 600^\circ\text{C}$ ).

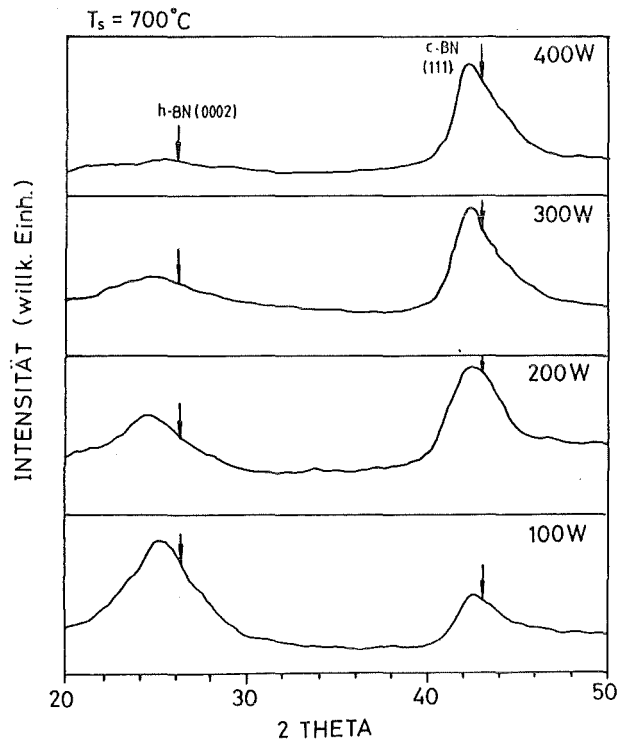


Abb. 5-18 XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der HF-Leistung als Parameter (Substrattemperatur  $T_s = 700^\circ\text{C}$ ).

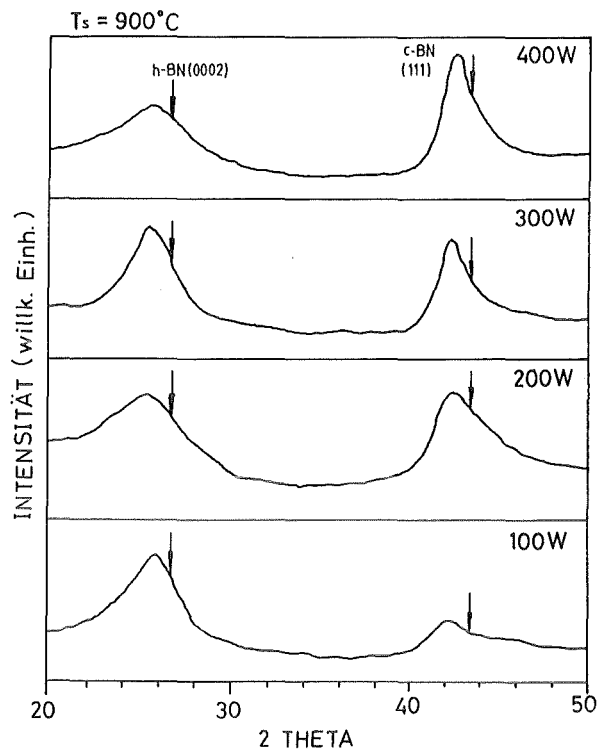


Abb. 5-19 XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der HF-Leistung als Parameter (Substrattemperatur  $T_s = 900^\circ\text{C}$  ).

zeit war jeweils 120 Minuten. Da die Wachstumsrate von der HF-Leistung abhängt, ist die Schichtdicke unterschiedlich.

Es zeigt sich, daß die c-BN Phase erst bei Überschreitung einer Schwellenleistung entsteht. Diese Schwellenleistung hängt von der Substrattemperatur ab. Die Schwellenleistung für das c-BN-Wachstum bei einer Substrattemperatur von  $700^\circ\text{C}$  ist 200 W. Diese Schwellenleistung nimmt ab  $700^\circ\text{C}$  sowohl mit zunehmender als auch mit abnehmender Substrattemperatur zu. Der Volumenanteil des c-BN nimmt mit zunehmender HF-Leistung oberhalb der Schwellenleistung zu. Schichten aus vorwiegend kristalliner c-BN Phase konnten bei einer HF-Leistung von 400 W und einer Substrattemperatur von  $700^\circ$  erzeugt werden, siehe [Abb. 5-20](#). Der Schwellenleistung von 200 W entspricht nach der Plasma Diagnose einer Schwellenenergie  $eV_s$  von 45 eV (s. [Abb. 5-5](#) Kurve 2). Das Volumenverhältnis der h-BN Phase zur c-BN Phase erhält man nach Gl. (4-2). Die Ergebnisse sind in [Abb. 5-21](#) und [5-22](#) angegeben. Beide Abbildungen sind in [Abb. 5-23](#) zusammengefaßt.

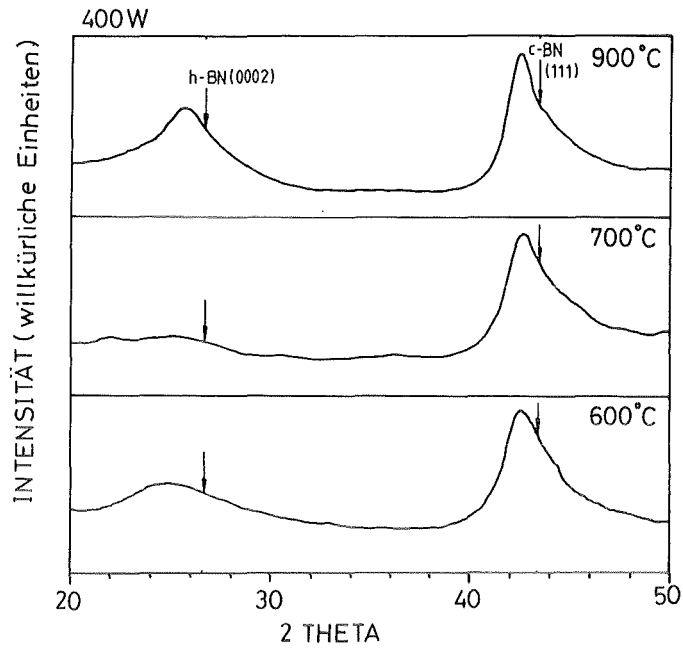


Abb. 5-20 XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der Substrattemperatur  $T_s$  als Parameter (HF-Leistung = 400 W).

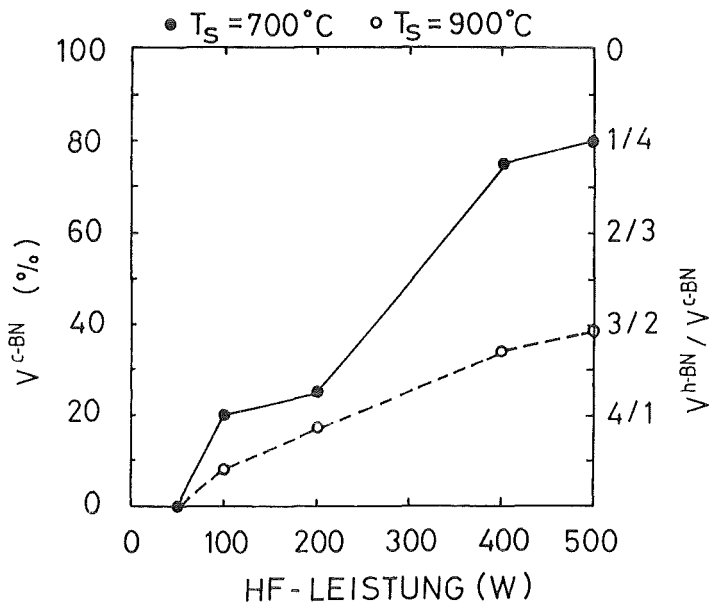


Abb. 5-21 Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN ( $V^{\text{h-BN}}/V^{\text{c-BN}}$ ) und der Volumenanteil der c-BN Phase ( $V^{\text{c-BN}}$  %) als Funktion der HF-Leistung mit der Substrattemperatur  $T_s$  als Parameter.

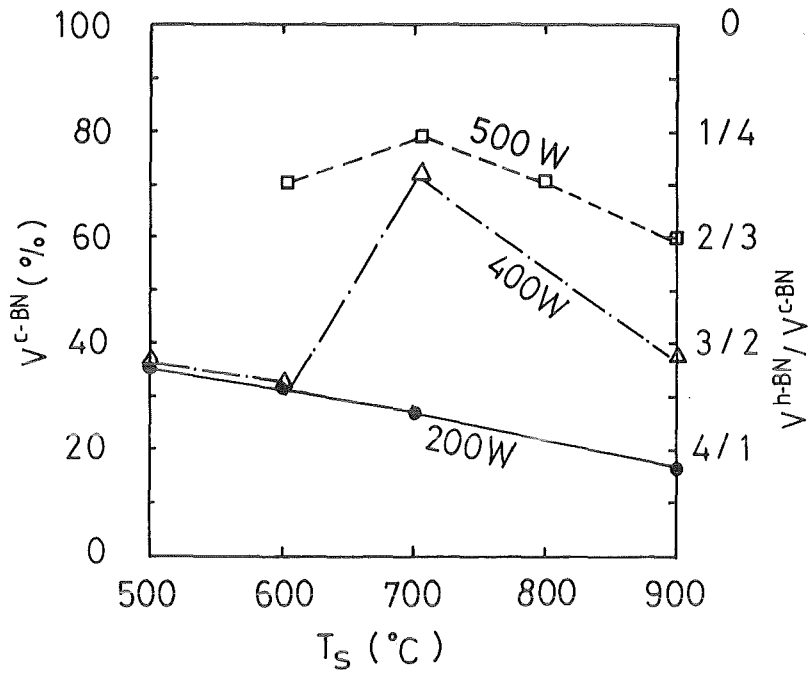


Abb. 5-22 Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN ( $V^{h-BN}/V^{c-BN}$ ) und der Volumenanteil der c-BN Phase ( $V^{c-BN}$  %) als Funktion von Substrattemperatur  $T_s$  mit der HF-Leistung als Parameter.

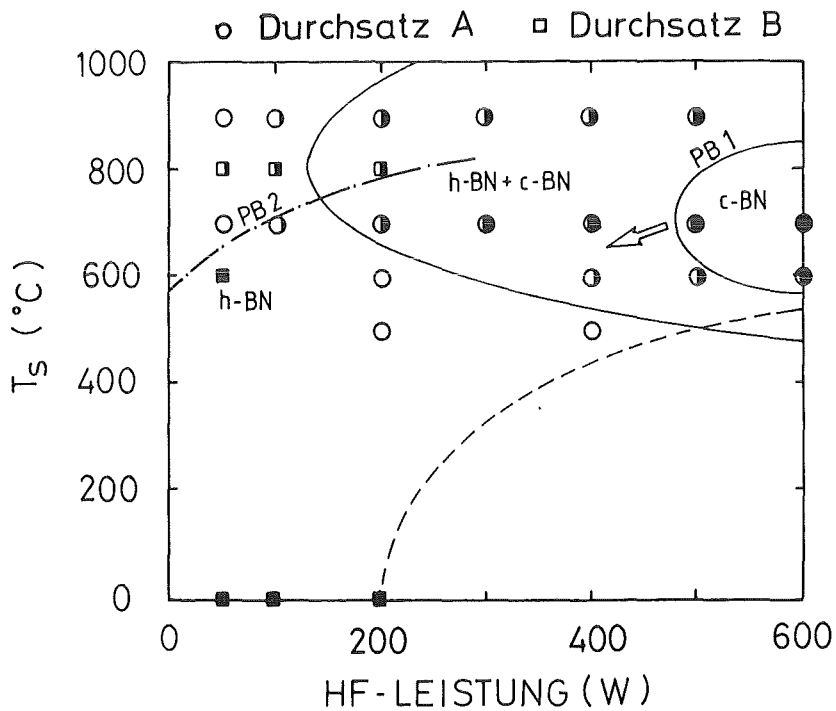


Abb. 5-23 Stabilitätsbereiche der BN Phasen im Temperatur-HF-Leistungs-Diagramm mit dem Gasdurchsatz als Parameter. (○ Durchsatz A = 3 sccm Ar + 1 sccm  $N_2$ ; □ Durchsatz B = 36 sccm Ar + 10 sccm  $N_2$ ).

Die untere gestrichelte Linie zeigt die Grenze der minimalen Substrattemperatur ohne zusätzliche Kühlung. Es ergibt sich eine parabellähnliche oder C-artige Phasengrenze. Für Schichten, die beim Sputtern mit höherem Gasdurchsatz (Durchsatz B) hergestellt wurden, verschiebt sich die Phasengrenze nach kleiner HF-Leistung (s. Abb. 5-23).

Die Reflexe der XRD-Spektren der Bornitrid-Schichten waren immer nach kleinem Braggwinkel ( $\Theta$ ) hin verschoben. Die Linienverschiebung ( $\Delta\Theta$ ) lag zwischen  $0.6^\circ$  bis  $1.1^\circ$ . Das bedeutet, daß die Elementarzelle senkrecht zur Normalen der Schichtoberflächen gedehnt ist. Die Schichten stehen unter Druckspannungsbelastung. Wenn die Druckspannungen homogen verteilt sind, lassen sie sich nach Gl. (4-17) errechnen. Zur Berechnung wird der Elastizitätsmodul ( $E_f$ ) und die Querkontraktion ( $\nu_p$ ) für h-BN und c-BN aus /73/ benutzt. Es ergaben sich Eigenspannungen in den h-BN-Schichten zwischen 0.6 und 1 GPa und in den c-BN-Schichten zwischen 60 und 70 GPa. Im Vergleich mit Ergebnissen in der Literatur /143/, wo eine Eigenspannung von 8 bis 10 GPa in c-BN-Schichten angegeben wird, ist die durch die Linienverschiebung ermittelte Spannung zu groß. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß der Elastizitätsmodul für nanokristalline und poröse Schichten kleiner ist als der hier verwendete Wert für heißgepreßtes Bornitrid. Da Mikrorisse in den Schichten entstehen, ist die Bestimmung der Eigenspannung durch die Laser-Stylus-Profilometrie nicht geeignet. Das so gemessene Profil schwankt und die Eigenspannung ist durch die Rißbildung in der Rißnähe entspannt. Die relativ größere Verunreinigungskonzentration ist auch eine mögliche Ursache der Gitterstörung (Linienverschiebung). Die thermische Spannung nach Gl. (2-28) bei einer Substrattemperatur von  $700^\circ\text{C}$  ist 4,6 GPa. Der Beitrag der Spannung zur Linienverbreiterung betrug nur  $0.1^\circ$  bis  $0.2^\circ$ . Er ist daher im Vergleich mit der gesamten beobachteten Linienverbreiterung von  $1^\circ$  bis  $3^\circ$  vernachlässigbar. Aus der Linienverbreiterung wird daher die Korngröße der BN-Schichten nach der Scherrer-Formel Gl. (4-3) allein ermittelt. Die Abhängigkeit der Korngröße von der Substrattemperatur ist in Abb. 5-24 angegeben. Die Schichten wurden bei einer HF-Leistung von 200W hergestellt. Die Sputterzeit war 120 min. Die so ermittelte Korngröße des h-BN ist im Prinzip nur die Größe senkrecht zu den hexagonalen Ebenen /246,247/, da die Schicht eine h-BN-(0002)-Textur besitzt. Die Korngröße lag zwischen 1 und 5 nm, das entspricht dreißig bis hundert Elementar-

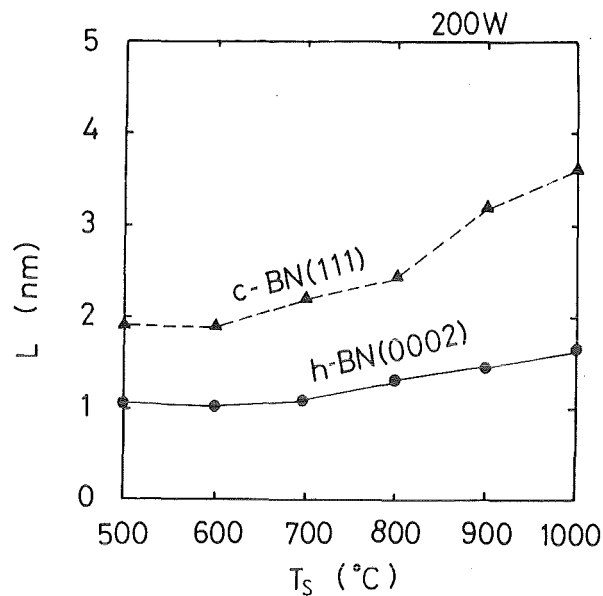


Abb. 5-24 Die Korngröße  $L$  des h-BN und des c-BN als Funktion der Substrattemperatur  $T_s$ .

zelle. Die Ergebnisse stimmen mit der Netzebenenaufnahme eines HRTEM, siehe [Abb. 5-25](#), überein. Je höher die Substrattemperatur ist, desto größer werden die Körner. Die Körner des c-BN sind größer und wachsen auch schneller, als die Körner des h-BN. Die Abhängigkeit der Korngröße der c-BN Phase von der HF-Leistung ist in [Abb. 5-26](#) dargestellt. Die Sputterzeit betrug jeweils 120 min. Die Körner wachsen mit zunehmender HF-Leistung. Struktur und Korngröße der Schichten waren unabhängig vom Gasdurchsatz.

#### B. Abhängigkeit des c-BN Wachstums von Bias-Spannung

Das Volumenverhältnis des h-BN zum c-BN in Abhängigkeit von der Bias-Spannung  $V_B$  ist in [Abb. 5-27](#) dargestellt. Es wurde beobachtet, daß der c-BN Volumenanteil mit zunehmender Bias-Spannungen bis zu  $|-60\text{ V}|$  zunimmt und für größeren Spannungen abnimmt. Der kritische Wert von  $-60\text{ V}$  ist in guter Übereinstimmung mit einem Wert von  $-50\text{ V}$  in [/131/](#).



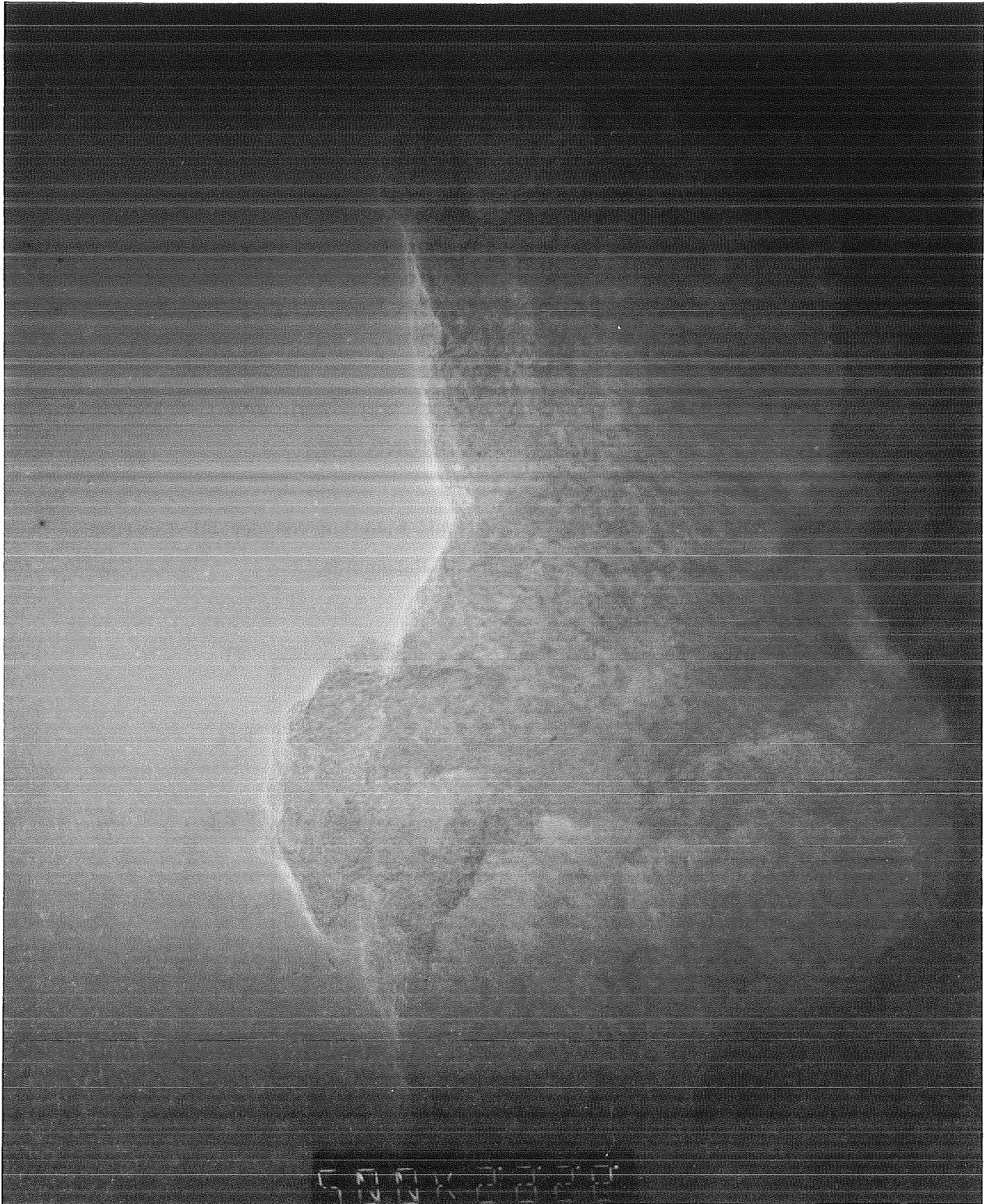


Abb. 5-25 Netzebenenaufnahme einer mehrphasigen BN-Schicht.

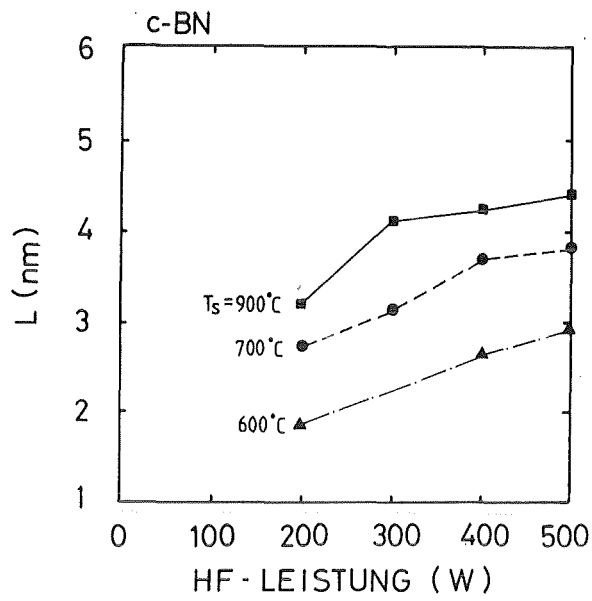


Abb. 5-26 Die Korngröße  $L$  des c-BN als Funktion von der HF-Leistung mit der Substrattemperatur als Parameter.

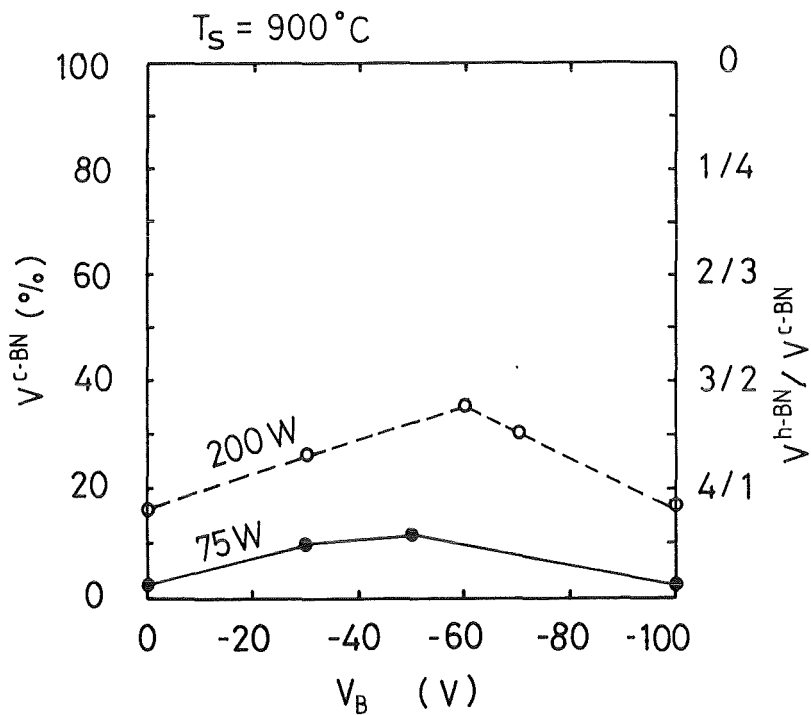


Abb. 5-27 Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN ( $V^{h-BN} / V^{c-BN}$ ) und der Volumenanteil des c-BN ( $V^{c-BN}$  %) als Funktion von der Bias-Spannung  $V_B$  mit der HF-Leistung als Parameter.

Der Sondenstrom während der Plasma Diagnose beim Bias-Sputtern des Bornitrids wurde instabil für  $|V_B| > 50$  V. Für  $|V_B| < 50$  V ändert sich der Sondenstrom nur wenig mit der Bias-Spannung. Wenn das Plasmapotential ( $V_s$ ) unabhängig von der Bias-Spannung ( $V_B$ ) ist, kann nach Abb. 5-5 die mittlere Ionenenergie  $e(|V_s| + |V_B|)$  bei der optimalen Bias-Spannung von -60V für die c-BN-Phasenbildung zu 100 eV bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit der Arbeit von Kinder et al. /134/ überein. In ihrer Arbeit geben sie einen Schwellenwert von 105 eV an.

C.            Abhängigkeit des c-BN Wachstum von Zusammensetzung des Sputtergases

In Abb. 5-28 sind XRD-Spektren der Bornitrid-Schichten angegeben, die bei einer HF-Leistung von 200W, einer Substrattemperatur von 900°C und verschiedenen Stickstoff-Partialdrücken hergestellt wurden.

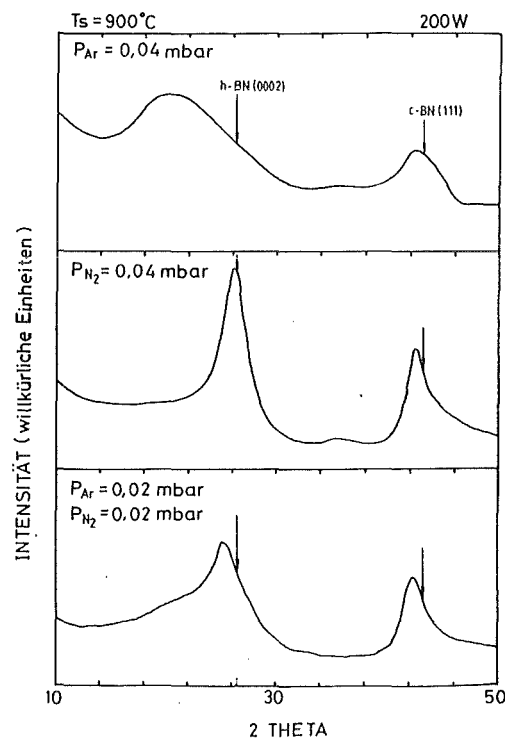


Abb. 5-28    XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit dem Sputtergasdruck als Parameter (HF-Leistung = 200W und  $T_s = 900^\circ\text{C}$ ).

Das Wachstum von c-BN ist sowohl in reinem Argon als auch in reinem Stickstoff möglich. Die in reinem Argon hergestellten Schichten hatten breitere 2 $\theta$ -Reflexe und daher kleinere Körner. Die h-BN-Phase in diesen Schichten ist wahrscheinlich amorph mit hexagonaler Nahordnung. Beim Sputtern in reinem Stickstoff wachsen Schichten mit dem größten Kristalliten (5 nm).

Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN ist für zwei Sputterbedingungen in Abb. 5-29 dargestellt. Für jede Bedingung gibt es in Bezug auf den Volumenanteil des c-BN einen optimalen Stickstoff-Partialdruck zwischen 0,4~0,5  $P_T$  ( $P_T$  : gesamte Druck).

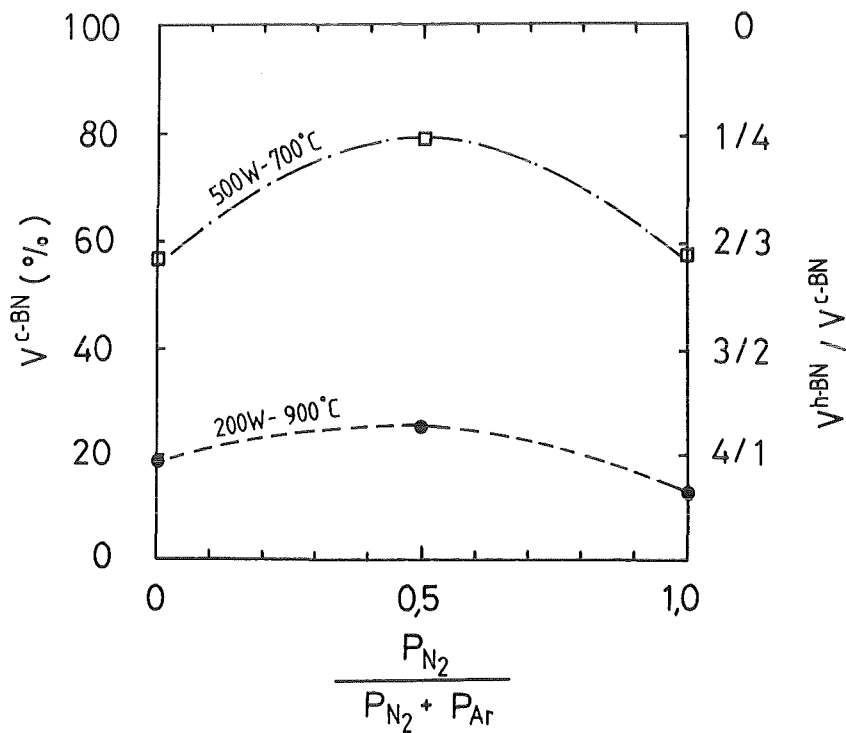


Abb. 5-29 Das Volumenverhältnis h-BN zu c-BN ( $V^{h-BN}/V^{c-BN}$ ) und der Volumenanteil des c-BN ( $V^{c-BN}\%$ ) in Abhängigkeit vom Stickstoff-Partialdruck ( $P_{N_2}/[P_{N_2}+P_{Ar}]$ ).

Callede et al. /248/ hatten behauptet, daß es nur 2% bis 3% aktive Stickstoffatome in der Nachleuchtzone der Argon-Stickstoff-Entladung gibt. Ricard et al. /249/ hatten festgestellt, daß die Ausbeute von atomarem Stickstoff in der

Argon-Stickstoff-Entladung höher ist als die in reinem Stickstoff. In dieser Arbeit haben wir gefunden, daß das Substrat am Rand der Plasmasäule liegen muß, um nanokristalline c-BN-Schichten herzustellen. Es wird daher vermutet, daß die Anwesenheit von atomaren Stickstoff für die Bildung der c-BN Phase notwendig ist. Weitere Untersuchungen über die Dichte und Sorte der Ionen im Plasma sind erforderlich.

#### D. Substratorientierung

XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten auf verschiedenen Substraten (Si(100), Si(111) und WC-6%Co) sind in Abb. 5-30 angegeben. Man kann keine Abhängigkeit der Schichttextur von der Substratorientierung feststellen. Für Bornitrid-Schichten auf WC-6%Co-Substraten ergeben sich breitere Reflexe und kleinere Linienverschiebung, was auf kleinere Körner und geringere Eigen-  
spannung hinweist.

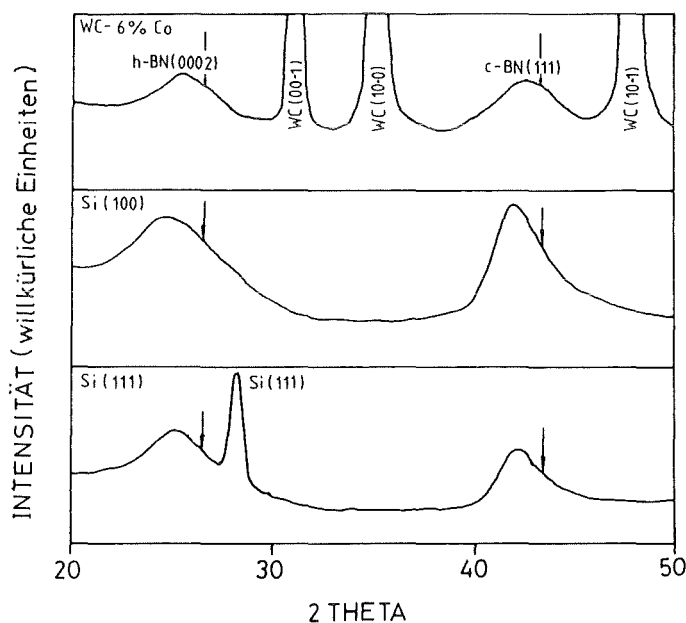


Abb. 5-30 XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten auf verschiedenen Substraten. (HF-Leistung = 200 W, Substrattemperatur = 900°C).

Im allgemeinen gibt es keine einfachen Zusammenhänge zwischen Abscheidungsparametern und Schichtstruktur. Im Bezug auf die Herstellung von c-BN

Schichten ist es notwendig, ausreichende HF-Leistung, Substrattemperatur und Gasdurchsatz zu behalten. Der optimale Wert eines Abscheideparameters, die eine Schicht mit vorwiegend c-BN Volumenanteil entspricht, ist je nach anderen Abscheideparametern unterschiedlich. Im Kapitel 5.1.6 wird diese Abhängigkeit durch den vorgeschlagenen Wachstumsmechanismus aufgeklärt.

### 5.1.3.3 Morphologie der BN-Schichten

#### A. Wachstumsmorphologie

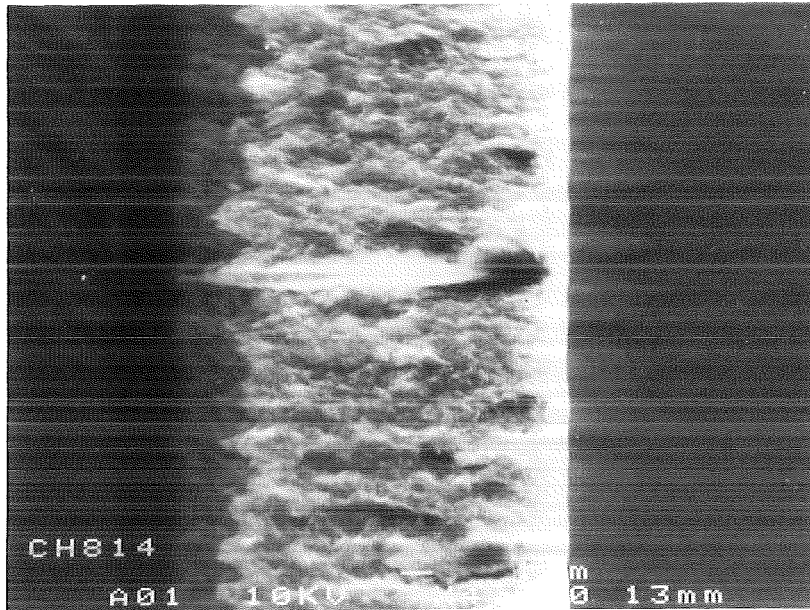
Abb. 5-31 (a)~(d) zeigen REM-Aufnahmen der Bornitrid-Schichten. In Abb. 5-31 (a) und (b) sind die Schichten mit vorwiegend h-BN Phase und in Abb. 5-31 (c) und (d) Schichten mit vorwiegend c-BN Phase dargestellt. Abb. 5-31 (b) und (d) sind die vergrößerten Aufnahmen der Abb. 5-31 (a) und (c).

Die Substrattemperatur lag zwischen 0.2 und 0.3  $T_m$ , was nach dem Struktur-zonenmodell im Kapitel 2.2.2 poröse und nadelförmigere Gefüge bedeuten sollte. Jedoch bestehen die gesputterten BN-Schichten aus kugelförmigen Kristalliten. Dies ist typisch für BN-Schichten, wie es z.B. auch in der Literatur beim Sputtern /188/, beim CVD-Verfahren /146/, bei der Elektronenstrahlverdampfung /139/ und beim IBAD-Verfahren /250/ angegeben wird. Nur bei einer Untersuchung durch ionengestützte Laser-Ablation /126/ und bei einer anderen Untersuchung durch PACVD /136/ wurden säulenförmige und schichtförmige Strukturen gefunden.

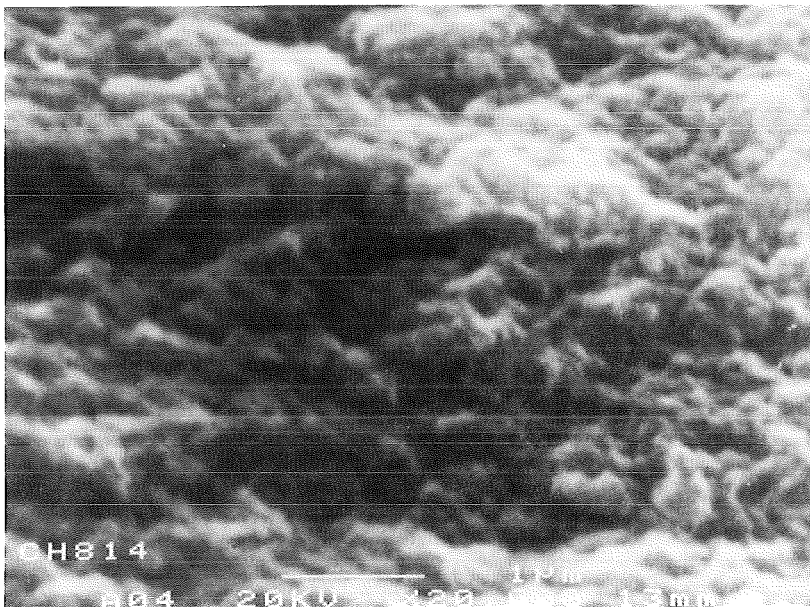
Der Quotient aus der durch die REM-Aufnahme gemessenen Schichtdicke und der mit einer Waage gemessenen Schichtmasse ist definiert als die Schichtdichte. Die Dichte der zweiphasigen Schicht in Abb. 5-31 (a) ist  $2.21 \text{ g/cm}^3$ , das entspricht etwa 97% der theoretischen Dichte des h-BN ( $= 2.28 \text{ g/cm}^3$ ). Die Dichte der c-BN-Schicht in Abb. 5-31 (c) dagegen ist  $1.59 \text{ g/cm}^3$ , das entspricht etwa 46% der theoretischen Dichte des c-BN ( $= 3.487 \text{ g/cm}^3$ ). Die Dichte der c-BN Schichten, die bei höherem Gasdurchsatz hergestellt wurden, ist  $3.2 \text{ g/cm}^3$ . Dies entspricht 92% der theoretischen Dichte des c-BN.

#### B. Oberflächenmorphologie

Die Oberflächenmorphologie der Bornitrid-Schichten wurde durch das AFM ermittelt. Abb. 5-32 (a) und (b) zeigen AFM-Aufnahmen einer zweiphasigen

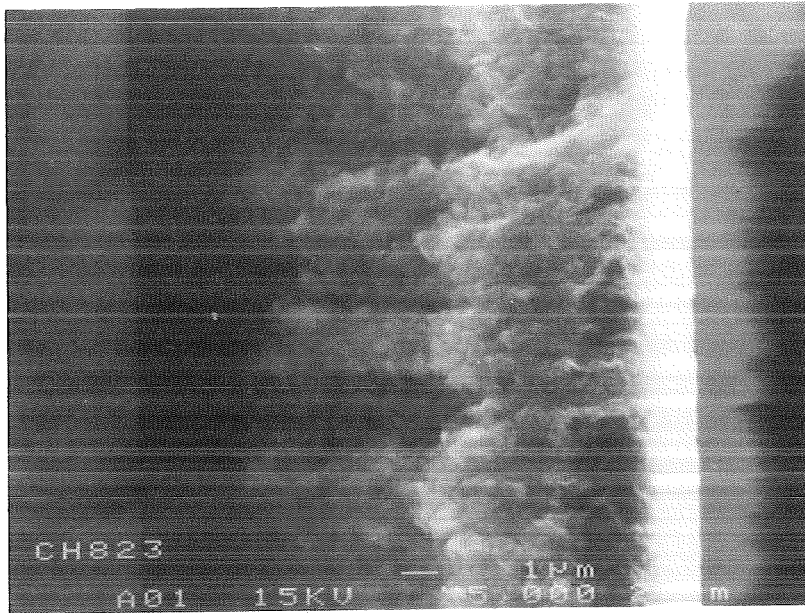


(a)

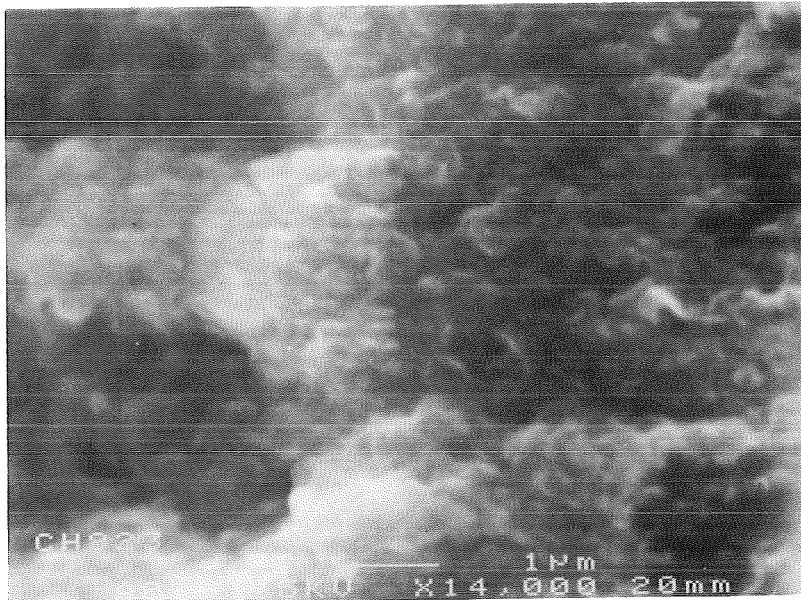


(b)

Abb. 5-31 (a) und (b) REM-Aufnahme einer zweiphasigen Bornitrid-Schicht.



(c)



(d)

Abb. 5-31 (c) und (d) REM-Aufnahme einer c-BN-Schicht.



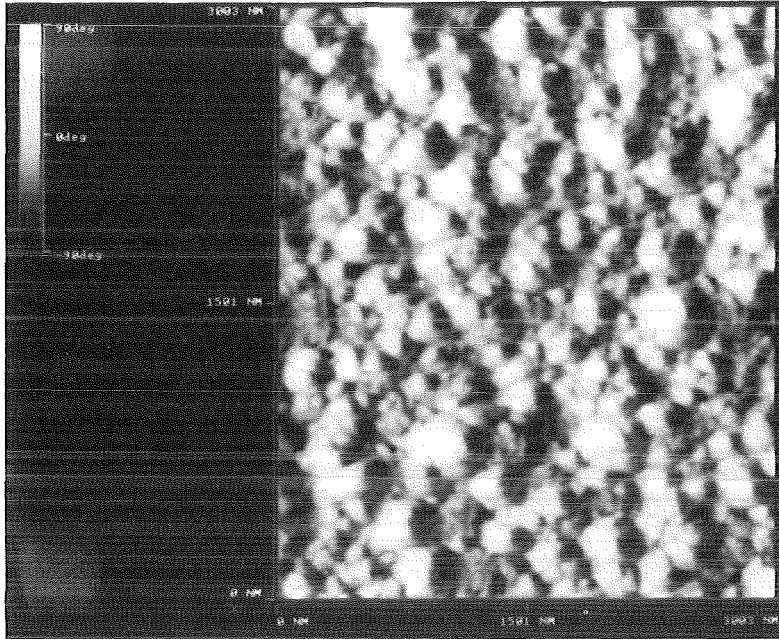
BN-Schicht und einer c-BN-Schicht. Der Durchmesser der Kugeln lag zwischen 200 und 400 nm. Diese Kugeln bestehen aus sehr kleinen Körnern, deren Größe aus Röntgenreflexen zu 1 bis 5 nm bestimmt wurden. Die mittlere Rauigkeit lag zwischen 6 und 10 nm.

#### 5.1.4 Bindungszustand gesputterter Schichten

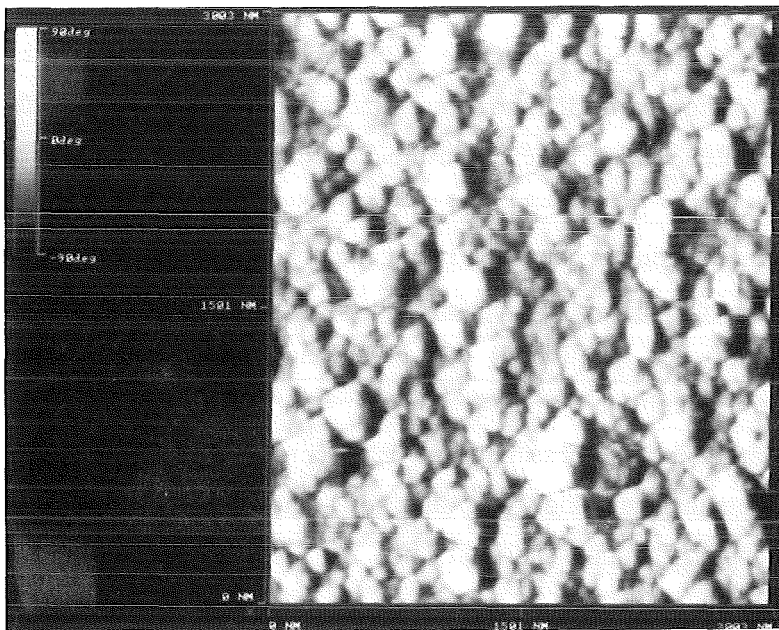
Die Bindungszustand der Schicht in Oberflächennähe (Informationstiefe kleiner als 5 nm) wurde durch XPS-Analyse ermittelt, siehe Kapitel 4.7.

Abb. 5-33 zeigt die XPS-Übersichtsspektren einer h-BN- und einer c-BN-Schicht. Die Auswertung der Spektren ergibt, daß in Oberflächennähe die Elemente Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff vorhanden sind. Das Kohlenstoffsignal stammt teilweise von adsorbierten kohlenstoffhaltigen Materialien, wie z.B. Kohlenoxid und Kohlenwasserstoff. Die relativen Empfindlichkeiten für Bor, Kohlenstoff und Stickstoff sind nach /234/ 0.13 für B 1s, 0.25 für C 1s und 0.42 für N 1s. Diese Empfindlichkeit muß bei einer quantitativen Analyse berücksichtigt werden.

Abb 5-34, 5-35, 5-36 und 5-37 zeigen die XPS-Spektren der B 1s-, N 1s-, C 1s- und O 1s-Photolinie der h-BN und der c-BN Schicht mit hoher Auflösung. Die dünnen senkrechten Linien bezeichnen die Positionen der Bindungsenergien nach Tab. 4-2. Die B 1s- (Abb. 5-34), N 1s- (Abb. 5-35) und C 1s-Photolinien (Abb. 5-30) zeigen, daß die Probenoberfläche hauptsächlich aus Bornitrid und freiem Kohlenstoff besteht. Die scharfen Reflexe der Spektren der h-BN Schicht (Bild (a) in jeder Abbildung) deuten an, daß die h-BN Schicht mit größter Wahrscheinlichkeit nur einen Bindungszustand ( $sp^2$ ) besitzt. Dagegen kann die durch Röntgenanalyse bestimmten c-BN Schicht (Bild (b) in jeder Abbildung) mehrere Bindungszustände ( $sp^2$  und  $sp^3$ ) haben. Die kleine Schulter auf der Seite niedriger Bindungsenergien im C 1s Spektrum der c-BN Schicht (Abb. 5-36(b)) wird dem freien Kohlenstoff zugeordnet. Die Menge des freien Kohlenstoffs ist viel niedriger, als für die h-BN Schicht (Abb. 5-36(a)). Dagegen ist die Kontamination von Kohlenwasserstoff für die c-BN-Schicht höher als die für die h-BN-Schicht. Es liegt vermutlich daran, daß die Herstellungstemperatur der c-BN Schichten höher ist, als die der h-BN Schichten. Dadurch läßt das Kohlenstoff leicht frei. Die Oberflächenreaktion ist dagegen stärker.



(a)



(b)

Abb. 5-32 AFM-Aufnahme (a) einer zweiphasigen BN- und (b) einer c-BN-Schicht. ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ )

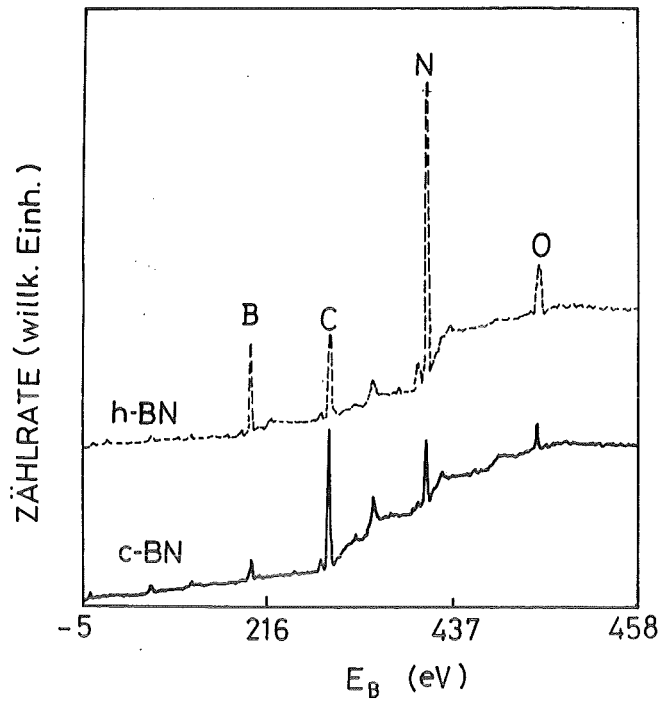


Abb. 5-33 XPS-Übersichtspektren einer h-BN- und einer c-BN-Schicht  
 $E_B$  = Bindungsenergie.

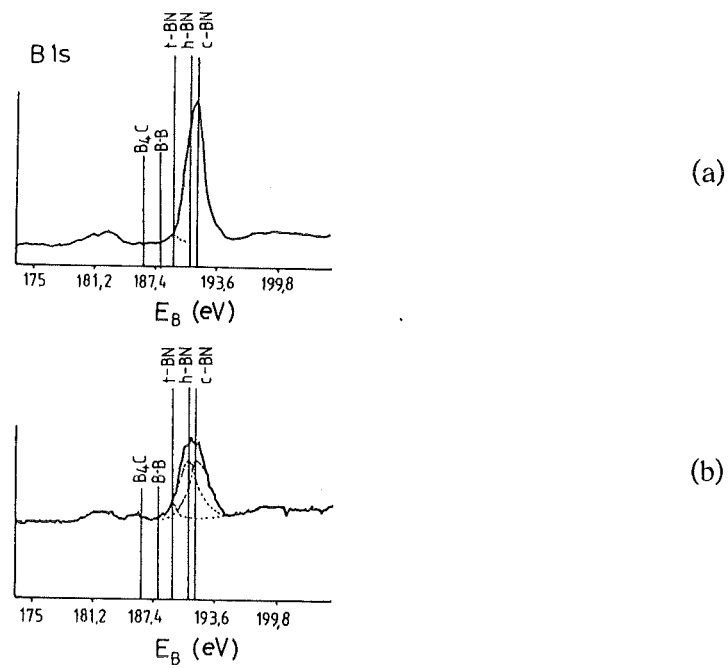
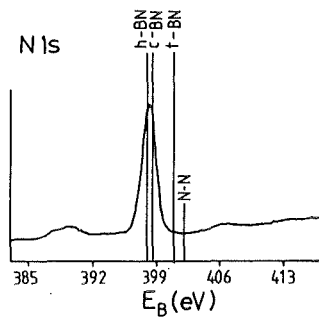
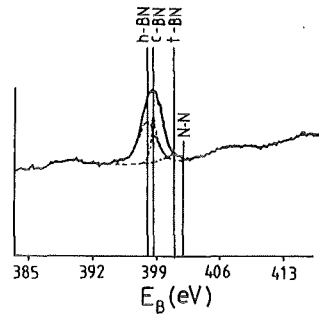


Abb. 5-34 XPS-Spektren der B 1s-Photolinie (a) einer h-BN- und (b) einer c-BN-Schicht. ( $E_B$  = Bindungsenergie)

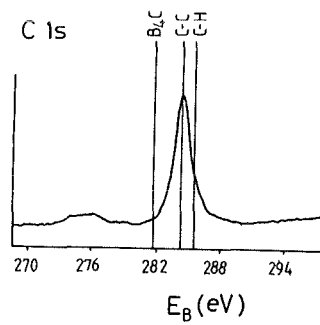


(a)

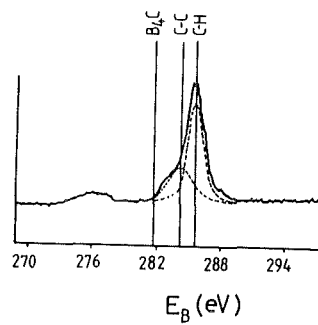


(b)

Abb. 5-35 XPS-Spektren der N 1s-Photolinie (a) einer h-BN- und (b) einer c-BN-Schicht.



(a)



(b)

Abb. 5-36 XPS-Spektren der C 1s-Photolinie (a) einer h-BN- und (b) einer c-BN-Schicht.

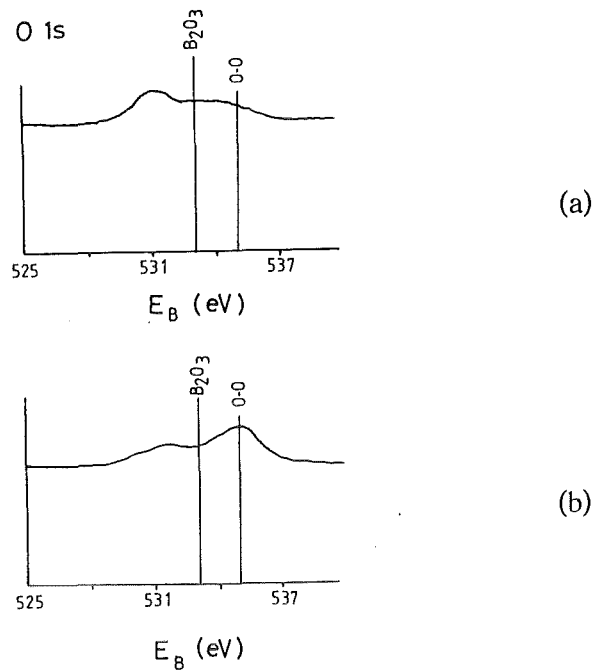


Abb. 5-37 XPS-Spektren der O 1s-Photolinie (a) einer h-BN- und (b) einer c-BN-Schicht.

Verbindungen zwischen Bor, Sauerstoff und Kohlenstoff werden nicht beobachtet (Abb. 5-37). Die Wahrscheinlichkeit für die Existenz von freiem Bor und Stickstoff ist auch gering, da kein Signal bei der entsprechenden Bindungsenergie nachgewiesen wurde. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in den durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisierten h-BN Schichten nur  $sp^2$ -Bindung mittels XPS-Analyse beobachtet wurde. Dagegen kann die Existenz eines  $sp^2$ -Bindungsanteils neben der  $sp^3$ -Bindung in einer durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisierten c-BN Schicht nicht ausgeschlossen werden. Die Existenz von anderen Bindungen ist nicht nachgeweisbar.

## 5.1.5 Phasenumwandlung des Bornitrids

### 5.1.5.1 Zeitliche Schichtentwicklung

Durch die Änderung der HF-Leistung kann man beim Sputtern die Depositionsrate variieren. Um die gleiche Schichtdicke bei unterschiedlicher Depositionsrate zu bekommen, muß man daher die Sputterzeit ändern. Abb. 5-38 zeigt die Abhängigkeit der entstanden Phasen von der HF-Leistung. Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 700°C bis zu einer gleichen Dicke von 2.2 µm gesputtert. Die entsprechenden Sputterzeiten waren 140 min. bei 50W, 60

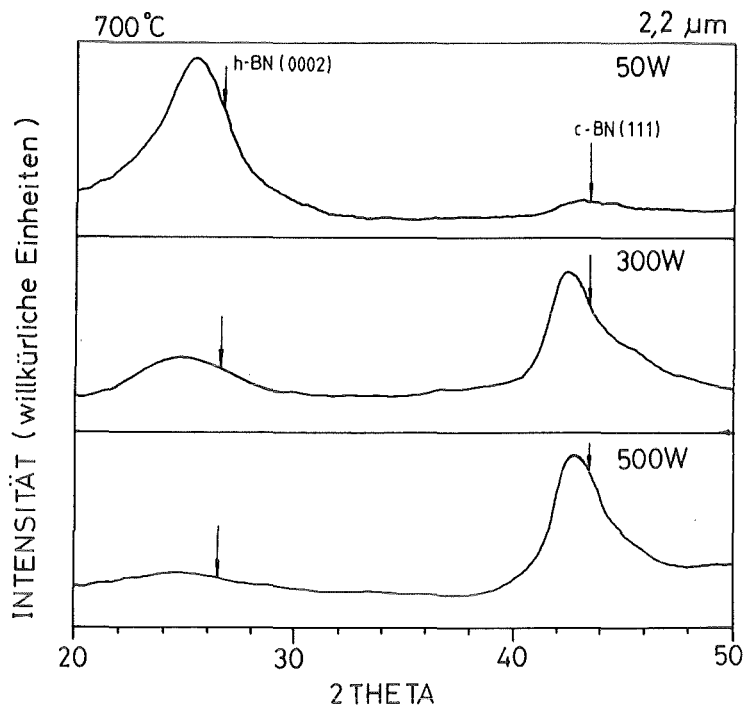


Abb. 5-38 XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten gleicher Dicke (2,2 μm) mit der HF-Leistung als Parameter (Substrattemperatur = 700°C).

min. bei 300 W und 29 min. bei 500W. Das c-BN Wachstum fängt bei 50 W (60 min.) an. Es stellt sich nun die Frage, ob der Einfluß auf das Schichtwachstum von der Sputterzeit oder von der Schichtdicke verursacht wird. Bei Schichten, die bei einer HF-Leistung von 500W und einer Substrattemperatur von 700°C erzeugt wurden, stellt man einen Übergang vom h-BN zum c-BN-Wachstum mit der Sputterzeit (Schichtdicke) fest, siehe Abb. 5-39. Man erkennt, daß der Schwellenwert der Sputterzeit (Schichtdicke) 10 min. (0,74 μm) für das c-BN-Wachstum ist. Wenn man mit den Ergebnissen nach /125,154/ vergleicht, ist die Schwellendicke in dieser Untersuchung wesentlich höher. Das liegt vermutlich daran, daß die Phasen-Erkennung in /125,154/ in einem HRTEM durchgeführt wurde, wo man die Beobachtung auf nm Bereiche lokalisieren kann. Das c-BN-Wachstum könnte früher beginnen, kann aber wegen der geringen Menge c-BN-Phase nicht durch die XRD-Analyse nachgewiesen werden. Aus demselben Grund ist es durch die XRD-Analyse nicht möglich, eine dünnere h-BN-Schicht im Beisein einer dickeren c-BN-Schicht nachzuweisen.

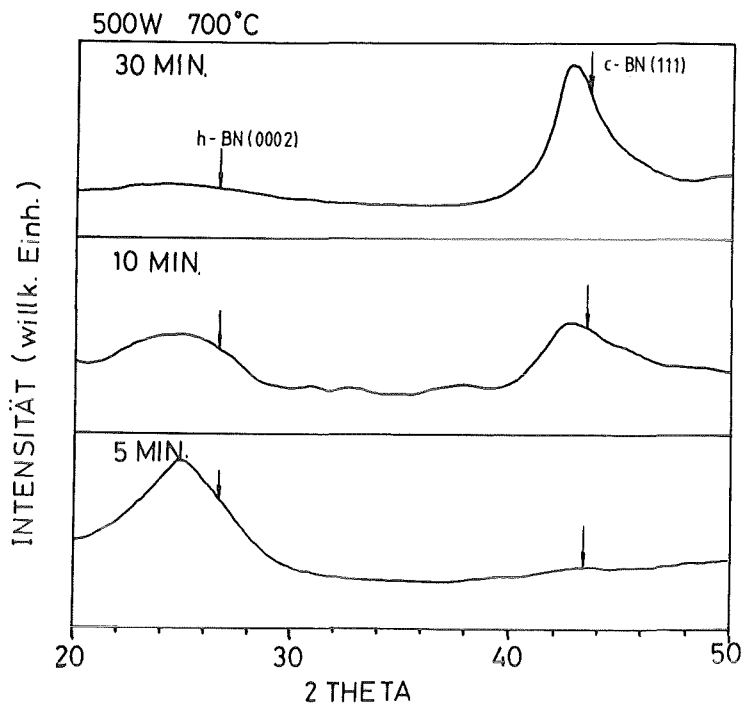


Abb. 5-39 XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der Sputterzeit als Parameter (HF-Leistung = 500 W, Substrattemperatur = 700°C).

Die gleiche Phasenfolge entsteht auch für die Schichten, die bei einer HF-Leistung von 50W und gleicher Substrattemperatur erzeugt wurden, siehe Abb. 5-40.

Um den Einfluß von Schichtdicke und von Sputterzeit zu unterscheiden, wird Intervall-Sputtern durchgeführt. Mittels Intervall-Deposition läßt sich die Depositionsrate verändern, unabhängig von andern Sputterparametern. Eine Reduzierung der Depositionsrate erhöht die Oberflächenmigration der Adatome, was die Keimbildung und Wachstum der thermodynamisch stabileren Phase erwarten läßt. Wenn die Phasenbildung unabhängig von der Depositionsrate wäre, entstünden die Schichten beim normalen Sputtern und Intervall-Sputtern bis zu gleichen Dicke mit identischer Phase. In einer Reihe von Experimenten konnten wir aber feststellen, daß desto mehr c-BN-Phase entstand, je geringer die Depositionsrate oder je länger die Temperzeit war. Abb. 5-41 zeigt ein Beispiel davon. Die Schicht in Abb. 5-41 (a) wurde 5 Minuten kontinuierlich

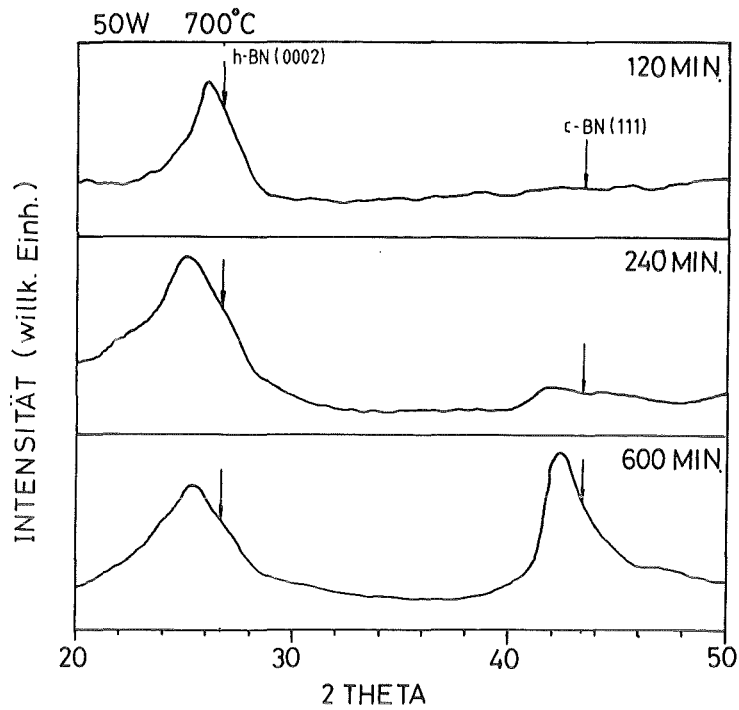


Abb. 5-40 XRD-Spektren von Bornitrid-Schichten mit der Sputterzeit als Parameter (HF-Leistung = 50W, Substrattemperatur = 700°C).

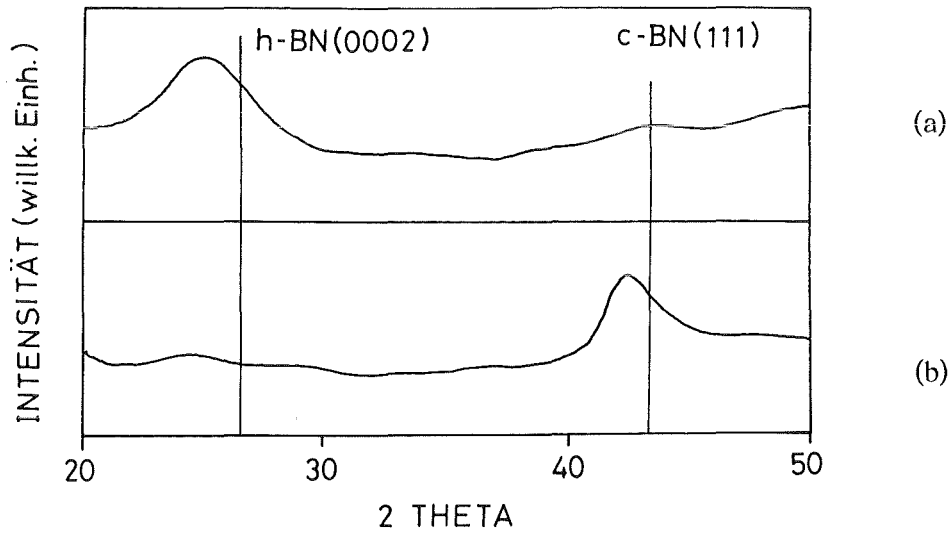


Abb. 5-41 XRD-Spektren der Bornitrid-Schichten : (a) Kontinuierliche Deposition ( $T_s = 700^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 5$  min.  $t_t = 0$  min.) (b) Intervall-Deposition ( $T_s = T_t = 700^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 1$  min.  $t_t = 30$  min. und insgesamt 5 Intervalle). Zur Definition von  $T_s$ ,  $t_s$ ,  $T_t$  und  $t_t$  siehe Abb. 4-4.



gesputtert und es entstand die h-BN Phase. Wird das Schichtwachstum nach jeweils einer Minute für 30 Minuten bei gleicher Substrattemperatur unterbrochen so entsteht hauptsächlich die c-BN-Phase (s. Abb. 5-41 (b)). Dieser Vorgang wurde auch bei HF-Leistungen von 300 W und 200 W bestätigt, d.h. daß das Wachstum von der Depositionsrate bzw. von der Temperatur abhängig ist. Nach diesen Ergebnissen scheint die c-BN-Phase die thermodynamisch stabilere Phase zu sein und eine Phasenumwandlung von der gesputterten h-BN-Phase in die c-BN-Phase erscheint möglich. Diese Transformation wird im nächsten Abschnitt genauer untersucht.

#### 5.1.5.2 Einfluß des Temperns

Die gesputterten Schichten wurden in-situ bei unterschiedlichen Temperaturen isothermisch getempert. Dabei wurde keine Phasenumwandlung der c-BN-Schicht beobachtet. Die h-BN-Schicht und die zweiphasige BN-Schicht wandelt sich, je nach Schichtdicke und Tempertemperatur, nach einer bestimmten Inkubationszeit zu c-BN um, siehe Abb. 5-42. Die Phasenumwandlung beginnt nach einer relativ langen Inkubationszeit von 47 min. und ist dann schlagartig innerhalb von 2 min. abgeschlossen. Solche Umwandlungen wurde auch für Schichten, die bei einer HF-Leistung von 300 W gesputtert wurden, bestätigt.

Für Schichten, die bei einer HF-Leistung von 100 W gesputtert wurden, konnte eine Umwandlung bis zu einer Tempertzeit von 180 min. nicht nachgewiesen werden. Die Inkubationszeit ( $t$ ) hängt sowohl von der HF-Leistung als auch von der Tempertemperatur ( $T_t$ ) ab. Trägt man  $\ln(t)$  gegen  $-1/T_t$  auf so ergibt sich eine Gerade, wie in Abb. 5-43 gezeigt. Dieser Zusammenhang wird als *Arrhenius-Beziehung* bezeichnet. Die Keimbildung für die polymorphe Umwandlung von h-BN in c-BN kann also nach der homogenen Keimbildungstheorie bzw. Gl. (2-22) beschrieben werden (siehe Kapitel 2.2.1). Aus der Steigung der Geraden in Abb. 5-43 wird die freie Enthalpie bestimmt. Die freien Enthalpien bei 500 W und 300 W betragen 0.55 eV/Atom bzw. 0.6 eV/Atom. Diese Werte sind vergleichbar mit der Keimbildungsenthalpie für andere System, wie z.B. die freie Enthalpie für Keimbildung vom Eisen auf einer Versetzung 1.6 eV/Atom ist /288/. Es wurde dadurch festgestellt, daß nanokristalline c-BN phase thermodynamisch stabiler als die nanokristalline h-BN Phase ist. Der Keimbildungsvorgang des c-BN ist jedoch schwierig.

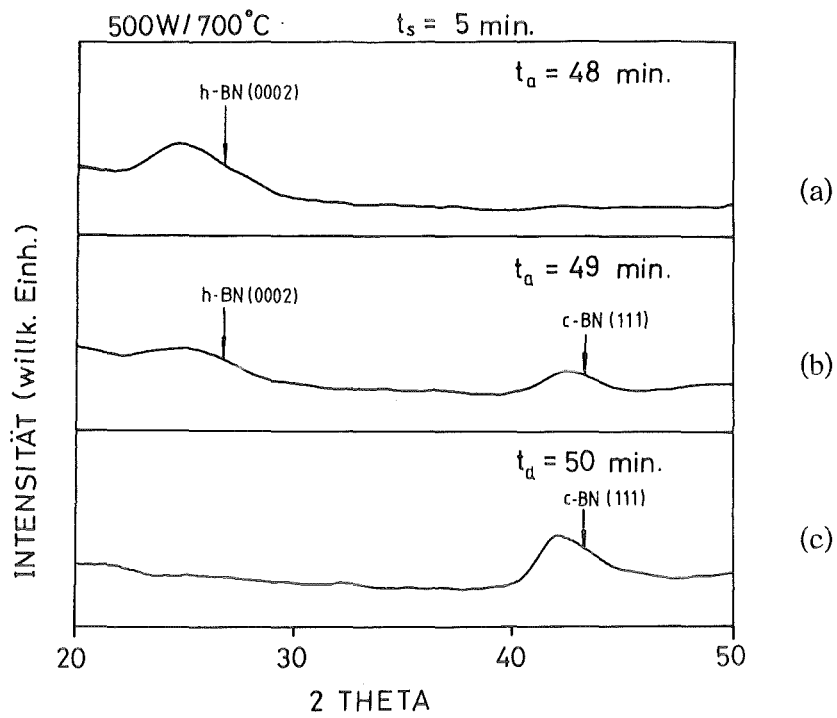


Abb. 5-42 XRD-Spektren der h-BN Schichten nach Tempern bei 700°C für (a) 48 Min., (b) 49 Min. und (c) 50 Min.

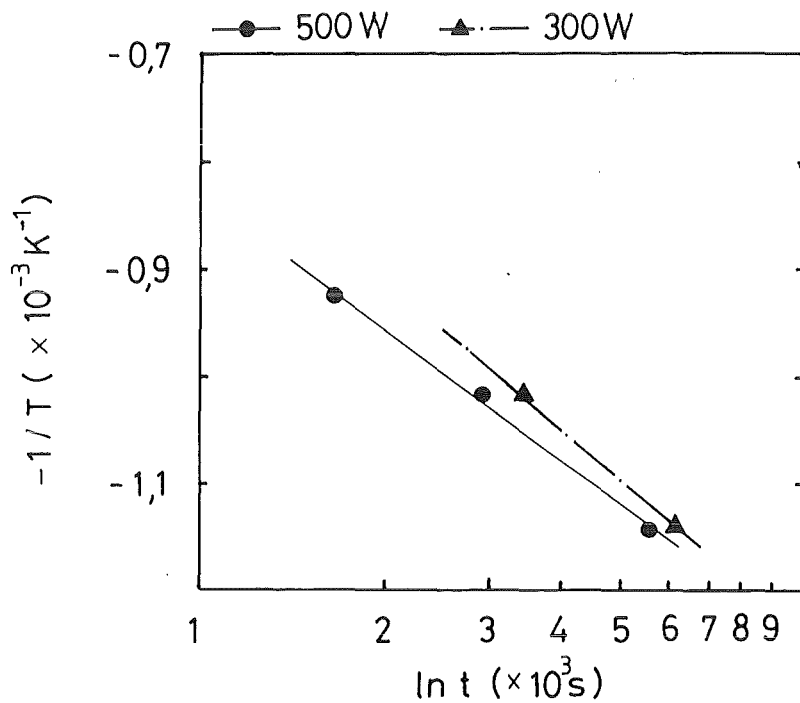


Abb. 5-43 Arrhenius-Beziehung für die Umwandlung von h-BN in c-BN.

## 5.1.6 Diskussion der Erzeugung von kubischen Bornitrid-Schichten

### 5.1.6.1 Thermodynamik des Wachstums von Bornitrid

Die Ergebnisse der Temperversuche zeigen, daß die gesputterte nanokristalline c-BN Phase stabiler ist als die gesputterte nanokristalline h-BN Phase. Es ist möglich, daß die c-BN Phase im kristallinen Zustand stabiler ist als die h-BN Phase, oder nur im gesputterten, nanokristallinen Zustand. Der ersten Möglichkeit widerspricht das häufig zitierte Druck-Temperatur-Diagramm nach Corrigan und Bundy /101/. Diese Autoren zeigten, daß für mikrokristalline Material die h-BN Phase stabiler ist als die c-BN Phase mit einem Unterschied in der freien Enthalpie  $\Delta G_{h-c}$  von 3.53 kJ/mol (h-BN  $\rightarrow$  c-BN endotherm). Thermodynamische Berechnungen von Solozhenko und Leonidov /103/ zeigen dagegen, daß bei einem Druck von 0.1 MPa ( $\sim 1$  atm) und in einem Temperaturbereich von 0 bis 1570 K die c-BN Phase stabiler ist als die h-BN Phase, wobei  $\Delta G_{h-c}$  (0.1 MPa, 298.15 K) = -13.9 kJ/mol (h-BN  $\rightarrow$  c-BN exotherm) ist. Bisher gibt es noch keine weitere Untersuchung oder Berechnung, die die beiden gegenteiligen Aussagen aufklären kann. Die zweite Möglichkeit wird nach dem Modell von Zachariah und Carrier /251/ für Bornitrid diskutiert. In diesem wird gezeigt, daß für nanokristalline Materialien die Oberflächenenergie  $E_S$  des Kornes einen wesentlichen Teil zur gesamten Energie  $E_T$  beiträgt, weil die Anzahl der Atome an der Kornoberfläche vergleichbar ist mit der Anzahl der Atome im Korn. Die spezifische Oberflächenenergie  $\sigma$  (Oberflächenenergie pro Einheitsfläche) einer dichten Phase, wie z.B. Diamant oder c-BN ( $\sigma_c$ ), ist höher als die der weniger dichten Phase, wie z.B. Graphit oder h-BN ( $\sigma_h$ ), weil sowohl die Flächendichte der Bindung als auch die Bindungsstärke für die dichte Phase größer ist ( $\sigma_c > \sigma_h$ ). Es wird angenommen, daß das Material aus kugelförmigen Körnern gleicher Größe besteht. Die gesamte Oberfläche  $A$  einer dichten Phase für ein Mol solcher Körner (Kugeln) ist aufgrund ihres kleineren Mol-Volumen kleiner als die einer weniger dichten Phase ( $A_c < A_h$ ). Je kleiner die Körner sind, desto größer ist die gesamte Oberfläche, umso größer ist der Unterschied der gesamten Oberflächen zwischen den beiden. Die gesamte Oberflächenenergie, die gleich der spezifischen Oberflächenenergie multipliziert mit der gesamten Oberfläche ist ( $E_S = \sigma A$ ), muß für eine dichtere Phase nicht unbedingt größer sein, als die der weniger dichten Phase. Nuth /252/ und

Badziag et al. /253/ hatten nach diesem Modell behauptet, daß z.B. nanokristalliner Diamant stabiler als Graphit ist, falls die Korngröße kleiner ist als ein kritischer Wert. Wir folgen derselben Methode, um die Phasenstabilität des c-BN zu gewinnen. Die gesamte Energie eines Systems ist gegeben durch :

$$E_T = - E_B + \sigma \cdot A \quad \dots\dots\dots(5-1)$$

mit  $- E_B, \sigma A$  = freie Bildungsenergie (negativ) und gesamte Oberflächenenergie (positiv)  
 $A$  = gesamte Oberfläche

Es wird angenommen, daß das Material aus kugelförmigen Körnern gleicher Größe besteht. Der Radius der Kugeln ist  $R$ . Für ein Mol Bornitrid ist die gesamte Kornoberfläche  $A_i$  dann gilt :

$$\begin{aligned} A_i &= V_M \cdot [4\pi R_i^2 / (4\pi R_i^3 / 3)] \quad \dots\dots\dots(5-2) \\ &= 3V_M / R_i \end{aligned}$$

mit  $V_M$  = Mol-Volumen des Bornitrids  
 $= 12.316 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  für h-BN und  $7.12 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  für c-BN  
 $i$  = h oder c

Wenn ein Mol h-BN und ein Mol c-BN zusammengemischt werden, lautet die Energiebilanz im Gleichgewichts-Zustand :

$$\sigma_h A_h = \sigma_c A_c + \Delta G_{h-c} \quad \dots\dots\dots(5-3)$$

mit  $\Delta G_{h-c}$  = Unterschied der freien Bildungsenergie zwischen h-BN und c-BN  
 $= E_B^{h-BN} - E_B^{c-BN}$   
 $= -13.9 \text{ kJ/mole}$  nach /103/ und  $+3.53 \text{ kJ/mole}$  nach /101/

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Korngröße des c-BN zweimal so groß ist wie die des h-BN, d.h.  $R_c = 2R_h$ . Da bisher keine experimentellen Daten über die Oberflächenenergie des Bornitrids bekannt sind, nehmen wir an, daß das h-BN eine Oberflächenenergie von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$  hat, entsprechend der des Graphits von  $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $4 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ . Da die Oberflächenenergie des Diamants zwischen  $3 \cdot 10^{-4}$  und  $9 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$  liegt, kann die Oberflächenenergie des c-BN wahrscheinlich auch in diesem

Bereich angenommen werden. Die Oberflächenenergie des c-BN wird nicht auf einen Wert festgelegt, weil sie nur in einem Bereich existiert, den der Gleichgewichts-Zustand erlaubt, wenn die Oberflächenenergie des h-BN festgelegt wird. Der Kornradius beim Gleichgewichts-Zustand für das Material, das aus 0.5 Mol h-BN und 0.5 Mol c-BN besteht, wird nach Gl. (5-3) im Folgenden für die zwei angegebenen  $\Delta G_{h-c}$  berechnet.

Bedingung 1 :  $\Delta G_{h-c}$  ist negativ und gleich -13.9 kJ/mole

Der Gleichgewichts-Zustand wird erreicht d.h. eine positive Lösung für Kornradius  $R$  gibt, wenn das Verhältnis der spezifischen Oberflächenenergien ( $\sigma_h/\sigma_c$ ) kleiner als 0.3 ist oder  $\sigma_c$  größer als  $3.3\sigma_h$  ist. Es wird dann angenommen, daß  $\sigma_c$  gleich  $8 \cdot 10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup> ist. Der kritische Kornradius  $R^*$  des h-BN beim Gleichgewichts-Zustand ist dann 0.12 nm. Das heißt, daß c-BN mit einer Korngröße größer als 0.48 nm (Korngröße =  $2 \cdot R_c = 4 \cdot R_h$ ) stabiler als das h-BN mit einer Korngröße von 0.24 nm ist. In dieser Arbeit betrug die Korngröße des c-BN von 2 bis 4 nm d.h. das c-BN ist stabiler als h-BN. Diese Energiebilanz ist schematisch in Abb. 5-44 dargestellt. Der kritische Kornradius im Bereich der Atomabstände ist so klein, daß die Korngröße kein Sinn macht. Obwohl der kritische Kornradius zunimmt mit zunehmender spezifischen Oberflächenenergie des c-BN, nähert sich der angenommenen Wert schon dem maximalen Wert des Diamants. Größerer Werte sind wenig wahrscheinlich. Das heißt, daß nach Bedingung 1 die c-BN Phase stabiler ist als die h-BN Phase für einen großen Bereich der Korngröße.

Bedingung 2 :  $\Delta G_{h-c}$  ist positiv und gleich 3.53 kJ/mole

Der Gleichgewichts-Zustand wird nur dann erreicht, wenn das Verhältnis der spezifischen Oberflächenenergien ( $\sigma_h/\sigma_c$ ) größer als 0.3 ist oder  $\sigma_c$  kleiner als  $3.3\sigma_h$  ist. Der vorher angenommenene Wert ( $8 \cdot 10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup>) ist nicht mehr gültig. Es wird angenommen, daß sich die Oberflächenenergie des c-BN wegen der defektbehafteten Struktur in gesputterten Schichten bis auf  $4 \cdot 10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup> verringert. Es ergibt sich dann im Gleichgewichts-Zustand ein kritischer Radius des c-BN von 2.5 nm. Das c-BN ist stabiler als das h-BN, wenn die Korngröße des c-BN kleiner als 5.0 nm ist. Diese Bedingung wurde durch unsere experimentellen Daten erfüllt. Im allgemeinen kann man daher

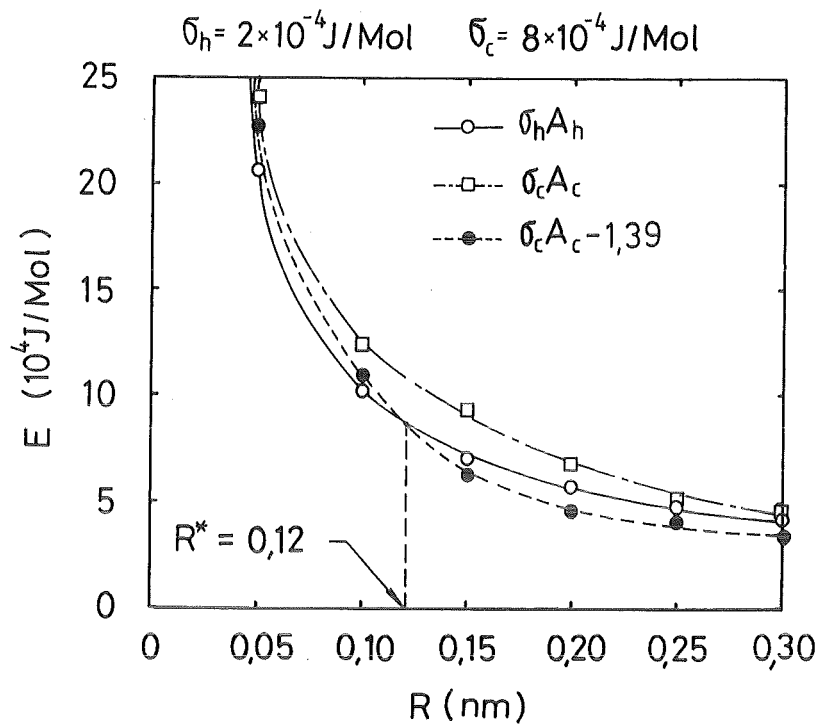


Abb. 5-44 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der gesamten Energie  $E_T$  für h-BN und c-BN vom Kornradius  $R$ .

$\Delta G_{h-c}$  = Unterschied der freien Bildungsenergie zwischen h-BN und c-BN

$\sigma_h, \sigma_c$  = spezifische Oberflächenenergie des h-BN und c-BN

$A_h, A_c$  = gesamte Oberfläche des h-BN und c-BN

$R^*$  = kritischer Kornradius im Gleichgewichts-Zustand

feststellen, daß unter bestimmten Bedingungen c-BN thermodynamisch stabiler als h-BN sein kann. Die Vermutung, daß der thermodynamische Zustand, wie z.B. die spezifische Oberflächenenergie, der gesputterten BN Schichten anders als der Bulkzustand sein könnte, führt zum Vorschlag nach Rother et al. /254/, die durch ionen-gestützte Verfahren hergestellten BN-Schichten als *i-BN* zu bezeichnen, um den besonderen thermodynamischen Zustand zu kennzeichnen.

### 5.1.6.2 Kinetik des Wachstums von Bornitrid

In der Praxis der Herstellung von c-BN-Schichten spielen kinetische Faktoren eine zusätzliche Rolle für die Stabilität im Vergleich mit der h-BN Phase. Es wurde festgestellt, daß das Ionenbombardement das c-BN Wachstum begünstigt. Hierzu stellen sich zwei Fragen: 1. Welche atomaren Prozesse sind verantwortlich für die Änderung der Wachstumskinetik, und 2. wie kann man den Einfluß des Ionenbombardements quantifizieren? Es wurde nach den Ergebnissen der vorgelegten Parameterstudie ein Modell für das c-BN Wachstum vorgeschlagen, wodurch die verantwortlichen Prozesse aufgezeigt werden. Die grundlegende Kenngröße, die geeignet ist zur Quantifizierung des Einflusses des Ionenbombardements, kann auch nach diesem Modell gewonnen werden.

#### A. Wachstumsmodell der c-BN Phase

Die vorgelegten Ergebnisse zeigen, daß für gesputterten Schichten die nanokristalline c-BN Phase thermodynamisch stabiler ist als die nanokristalline h-BN Phase. Für die Keimbildung der c-BN Phase ist jedoch eine höhere Aktivierungsenergie (Keimbildungsenergie) erforderlich. Deshalb tritt die h-BN Phase öfter bei der Herstellung auf als die c-BN Phase. Der Unterschied der Keimbildungsenergie zwischen h-BN und c-BN kann durch die Zufuhr von kinetischer und thermischer Energie überwunden werden oder kann durch die Entfernung der Adatome, die das c-BN Wachstum verhindern, vermindert werden. Beim Ionenbombardement werden die Adatome durch den Impulsübertrag der bombardierenden Ionen verlagert. Durch die Reduzierung des Abstands zwischen benachbarten Atomen wird vermutlich die  $sp^3$ -Bindung begünstigt, d.h. die Keimbildungsenergie für c-BN wird reduziert, und es werden daher c-BN Keime gebildet. Sobald sich c-BN Keime gebildet haben, können die Keime wegen ihrer Stabilität bei einer bestimmten Temperatur weiter aufwachsen. Weil die Bildung von c-BN Keimen durch den Impulsübertrag begünstigt wird, deutet dies an, daß der Ionenimpuls geeignet ist zur Quantifizierung des Einflusses durch Ionenbeschuß. Die Wachstumskinetik der c-BN Phase kann über den c-BN Volumenanteil in Abhängigkeit von der Temperatur beim isothermen Tempern, charakterisiert werden. Diese Kurven sind mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung in Tempertemperatur-Inkubationszeit-Kurven umzuwandeln (s. Abb. 5-43). Die Inkubationszeit ist die Temperzeit,

die dem ersten nachweisbaren Auftreten der c-BN Phase vorausgeht. Die Inkubationszeit entspricht einer bestimmten Keimbildungsenergie. Je größer der Ionenimpuls oder die Tempertemperatur ist, desto kleiner ist die Inkubationszeit und damit die Keimbildungsenergie. Unsere Ergebnisse zeigen, daß eine minimaler Ionenimpuls notwendig ist, d.h. es gibt ein Schwellen-Ionenimpuls. Der c-BN Volumenanteil nimmt beim Überschreiten des Schwellen-Ionenimpulses schnell zu.

Mehrere Effekte, die durch das Ionenbombardement hervorgerufen werden, tragen zum Keimbildungs- und Keimwachstumsprozeß bei. Diese Effekte lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1). die Effekte, die das c-BN Wachstum begünstigen, wie z.B. die Ionen-induzierte Diffusion, die Erzeugung von keimbildenden Defekten und die Ionen-induzierte Verlagerung der Adatome, und 2). solche, die das c-BN Wachstum behindern, wie z.B. die Ionen-induzierte Relaxation aufgrund der Ausheilung im thermischen Spike, das Sputterätzen und die Ionen-induzierte Amorphisierung. Für die atomaren Prozesse, die das c-BN Wachstum begünstigen, nimmt der c-BN Volumenanteil mit zunehmendem Ionenimpuls zu. Dagegen nimmt der Volumenanteil für die behindernden Effekte ab. Dabei spielen die das Wachstum behindernden Effekte, wie z.B. Ionen-induzierte Relaxation, nur bei höherem Ionenimpuls eine wichtige Rolle. Jeder atomare Prozeß hat eine Temperatur- und Ionenimpulsabhängigkeit. Nach dem oben erwähnten Modell spielt die Ionen-induzierte Verlagerung für den Keimbildungsprozeß die wichtigste Rolle.

B. Einfluß der Abscheideparameter auf die Wachstumskinetik

a. Einfluß des Ionenbombardements

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von HF-Leistung, Bias-Spannung, Substrattemperatur, Zusammensetzung und Durchfluß des Sputtergases auf die Schichtstruktur aufgezeigt. Die HF-Leistung ( $W$ ) und Bias-Spannung ( $V_B$ ) konnten auf die grundlegenden Kenngrößen, nämlich das Verhältnis von Ionenfluß ( $\Phi_i$ ) zu Atomfluß ( $\Phi_a$ ), die Ionenenergie  $E_i$  und den Ionenimpuls ( $P_i$ ), bezogen werden. Durch Plasma Diagnose wurden Ionenenergie und Ionenfluß gemessen. Der Atomfluß wurde aus der gemessenen Depositionsrate bestimmt. Es gilt:



$$\Phi_i = J_+/e \quad \text{in Ionen}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \quad \dots\dots\dots (5-4a)$$

$$P_i = (2M_i E_i)^{1/2} \quad \text{in } (\text{eV} \cdot \text{amu})^{1/2} \quad \dots\dots\dots (5-4b)$$

$$\Phi_a = N_o R V_M^{-1} \quad \text{in Atome}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \quad \dots\dots\dots (5-4c)$$

- mit
- $J_+$  = Ionenstrom in A/cm<sup>2</sup>
  - $e$  = 1.6 · 10<sup>-19</sup> Cb
  - $M_i$  = Ionenmasse in amü. Beim reaktiven Sputtern in Ar-N<sub>2</sub>-Atmosphäre wird  $M_i = X_{Ar} M_{Ar} + X_N M_N$ , mit  $X_i$  = Zusammensetzung aus Ar und N<sub>2</sub>
  - $N_o$  = 6.02 · 10<sup>23</sup> Atome/Mol
  - $R$  = Depositionsrate in nm/s
  - $V_M$  = Mol-Volumen des Bornitrids in cm<sup>3</sup>/Mol

Theoretisch hängt der Einfluß des Ionenbombardments nicht nur vom absoluten Wert der Energie und des Impulses ab, sondern er hängt auch von der Häufigkeit des Bombardements ab. Insgesamt wird eine Energie von  $\Phi_i E_i$  auf der wachsenden Schicht deponiert. Diese Energie wird von  $\Phi_a$  Atome verteilt. Das heißt, daß der maximale mögliche Energieübertrag pro Atom  $E^* = E_i \cdot (\Phi_i / \Phi_a)$  in eV ist. Gleicheweise ist der maximale mögliche Impulsübertrag pro Atom  $P^* = P_i \cdot (\Phi_i / \Phi_a)$  in (eV · amü)<sup>1/2</sup>.  $E^*$  und  $P^*$  werden als die spezifische Ionenenergie und den spezifischen Ionenimpuls bezeichnet. Die Ionenenergie  $E_i$  und der Ionenfluß sind nach Abb. 5-2 und Abb. 5-5 proportional zur HF-Leistung und Bias-Spannung. Die Depositionsrate (nicht Wachstumsrate) und somit der Atomfluß ist nach Gl. (2-2b) proportional zur  $W^{1/2}$ . Der Atomfluß ist im verwendeten Spannungsbereich dieser Arbeit unabhängig von der Bias-Spannung. Dadurch gelten :

$$(\Phi_i / \Phi_a) \quad \text{proportional zur } W^{0.5} \quad \text{und} \quad V_B \quad (5-5a)$$

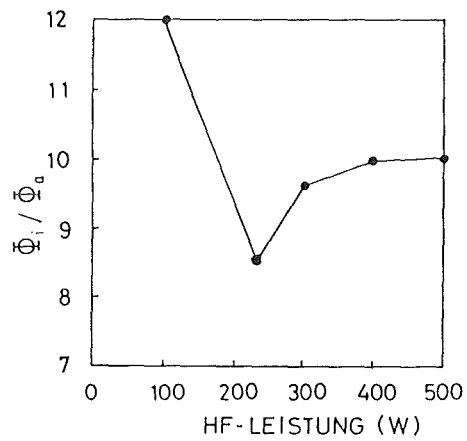
$$E^* \quad \text{proportional zur } W^{1.5} \quad \text{und} \quad V_B^2 \quad (5-5b)$$

$$P^* \quad \text{proportional zur } W \quad \text{und} \quad V_B^{1.5} \quad (5-5c)$$

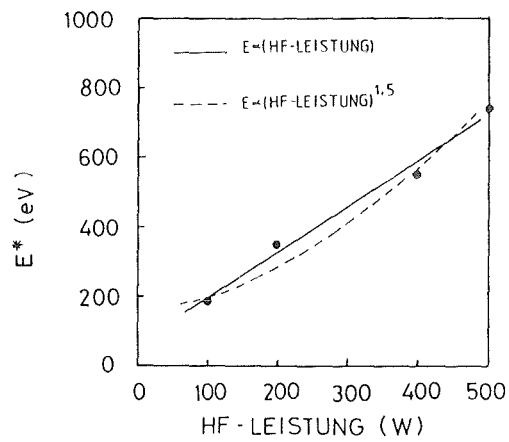
Abb. 5-45 zeigt die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit (Vollinie) und die Kurven gemäß Gl.(5-5a~c) (gestrichelte Linie). Das Verhältnis  $\Phi_i / \Phi_a$  bei einer HF-Leistung von 100 W folgt der Gl. (5-5a) nicht. Die wesentlich kleinere Depositionsrate ( $\Phi_a$ ) bei einer HF-Leistung von 100 W verursacht vermutlich das wesentlich größere  $\Phi_i / \Phi_a$ -Verhältnis. Die Abhängigkeit

der spezifischen Ionenenergie  $E^*$  von der HF-leistung kann sowohl durch ein Gerade als auch nach Gl.(5-5b) beschrieben wird (s. Abb.5-45b). Da es keinen großen Unterschied zwischen den beiden gibt, wird angenommen, daß Gl.(5-5b) gilt. Die Abhängigkeit des spezifischen Ionenimpulses  $P^*$  von HF-Leistung stimmt gut mit Gl. (5-5c) überein. Im allgemeinen ist diese Behandlung geeignet zur Abschätzung der Kenngröße aus den Abscheideparametern.

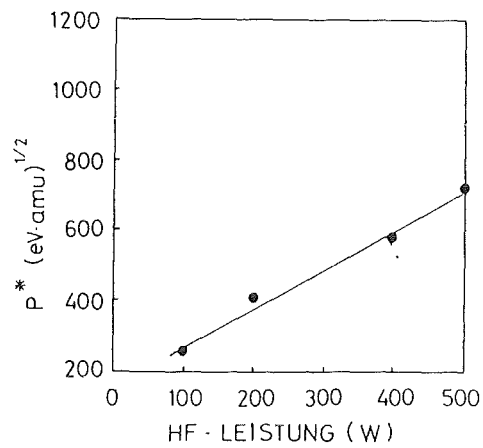
Die in Abb. 5-45 diskutierten Parameter werden häufig in der Literatur zur Quantifizierung des Einflusses des Ionenbeschusses in Bezug auf den c-BN Volumenanteil verwendet. Abb. 5-46 zeigt den Volumenanteil der c-BN Phase als Funktion von diesen Parametern. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden als Kurve A (Volllinie) und die Ergebnisse aus der Literatur beim IBAD-Verfahren werden als Kurve B (gestrichelte Linie) bezeichnet. Es wurde beobachtet, daß ein minimales Verhältnis  $\Phi_i/\Phi_a$  erforderlich ist für das c-BN Wachstum. Die Rolle, die das Verhältnis  $\Phi_i/\Phi_a$  spielt, ist vielfältig: 1). Es zeigt die Häufigkeit des Bombardements. 2). Da der Haftkoeffizient des Stickstoffs auf Bor-nitrid kleiner ist als die des Bors, ist die zusätzliche Zufuhr vom Stickstoff notwendig, um die Schichtstöchiometrie zu erreichen. Nach unserem Modell ist die Anzahl der benachbarten Stickstoffatome eines Boratoms am besten stöchiometrisch, damit die Bildung von c-BN Keimen günstig wird. Das heißt, daß die Schichtstöchiometrie eine der Bedingungen für das c-BN Wachstum ist. 3). Außerdem spielt die Dichte der Stickstoffionen auch eine wichtige Rolle. Die Keimbildungsenergie wird für Stickstoffionen an Stelle von Stickstoffatomen vermindert. Da die oben erwähnten Effekte für das c-BN Wachstum voneinander abhängen, ist der Parameter  $\Phi_i/\Phi_a$  nicht geeignet zur Quantifizierung des Einflusses durch Ionenbeschuss. Es wurde in einer Reihe von Experimenten beobachtet, daß die Schwellen-Ionenenergie für den ersten nachweisbaren Anteil an c-BN Phase von der Ionenenergie selbst abhängt. Daher ist die Ionenenergie ebenfalls wenig geeignet zur Quantifizierung des Einflusses durch Ionenbeschuss. Der verbleibende Parameter ist der spezifische Ionenimpuls. Der Verlauf des c-BN Volumenanteils mit dem spezifischen Ionenimpuls, (s. Abb. 5-46c), stimmt mit dem vorgeschlagenen Modell überein. Das c-BN Wachstum tritt bei Überschreitung eines Schwellenwertes auf. Der c-BN Volumenanteil nimmt mit zunehmendem  $P^*$  zu, weil die günstigen Effekte des c-BN Wachstums dominieren. Bei einem maximalen Wert nimmt der c-



(a)

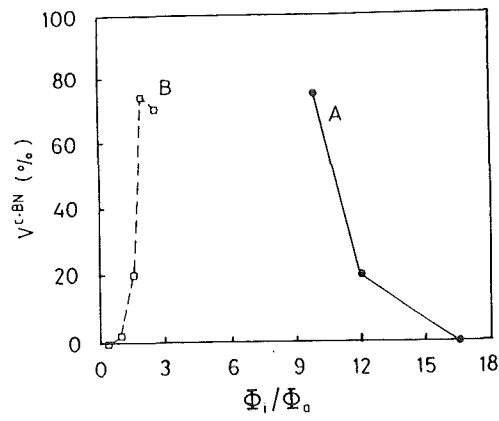


(b)

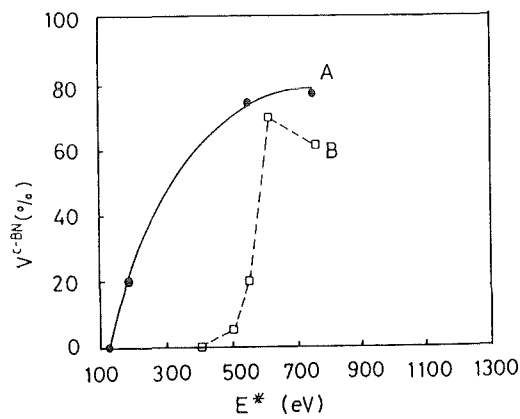


(c)

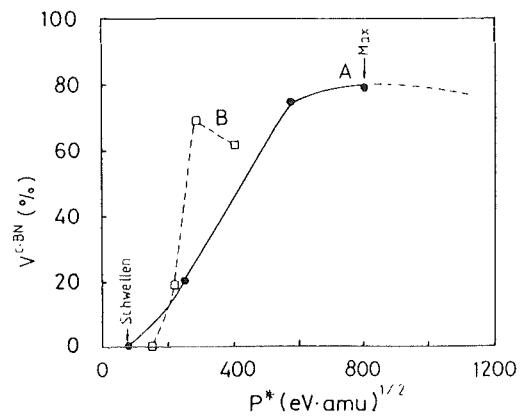
Abb. 5-45 Die Abhängigkeit (a) des Verhältnisses Ionenfluß  $\Phi_i$  zu Atomfluß  $\Phi_a$ , (b) der spezifischen Ionenenergie  $E^*$  und (c) des spezifischen Ionenimpulses  $P^*$  von der HF-Leistung.



(a)



(b)



(c)

Abb. 5-46 Die Abhängigkeit des c-BN Volumenanteils in der Schicht  $V^{c-BN}$  (%): (a) vom Verhältnis Ionenfluß  $\Phi_i$ /Atomfluß  $\Phi_a$ , (b) von der spezifischen Ionenenergie  $E^*$  und (c) vom spezifischen Ionenimpuls  $P^*$ . (Vollkurve A: Ergebnisse dieser Arbeit; gestrichelte Kurve B: Ergebnisse nach (a) /256/, (b) /255/ und (c) /142/)

BN Volumenanteil aufgrund der gleichzeitig zunehmenden, das Wachstum behindernden Effekte wieder ab.

b. Einfluß der Substrattemperatur

Der Einfluß der Substrattemperatur ( $T_s$ ) entspricht der Temperaturabhängigkeit des verantwortlichen atomaren Prozesses. Es gibt eine parabelähnliche Abhängigkeit des Schwellen-Ionenimpulses von der Substrattemperatur  $T_s$ , die schematisch in Abb. 5-47 dargestellt ist (Kurve C). Dieses Diagramm ist analog zu Abb. 5-23, da nach Gl. (5-5c) die HF-Leistung proportional zu  $P^*$  ist. Die parabelähnliche Beziehung ist das Resultat der Superposition der Temperaturabhängigkeit aus den oben erwähnten zwei Gruppen von Effekten, die als Kurve A und B dargestellt werden. Kurve A und B werden beschrieben durch :

$$P_A^* = P_{o,A} \exp (+\Delta G_A/kT_s) \dots\dots\dots (5-6a)$$

$$P_B^* = P_{o,B} \exp (-\Delta G_B/kT_s) \dots\dots\dots (5-6b)$$

$$P^* = P_o \exp [ (+\Delta G_A - \Delta G_B)/kT_s ] \dots\dots\dots (5-6c)$$

mit  $\Delta G_A, \Delta G_B$  = gesamte Aktivierungsenergie der Gruppe A und B;  
die Werte sind positiv

$$P_o, P_{o,A}, P_{o,B} = \text{Konstante}$$

Die Ionen-induzierten Effekte (Gruppe A), die das c-BN Wachstum behindern, folgen dem Verlauf der Kurve A. Durch das Ionenbombardement wird für solche Effekte die Aktivierungsenergie  $\Delta G_A$  vergrößert. Der Schwellen-Ionenimpuls nimmt daher mit zunehmender  $T_s$  zu. Die Ionen-induzierten Effekte, die das c-BN Wachstum begünstigen (Gruppe B), folgen dagegen dem Verlauf der Kurve B.

c. Einfluß der Zusammensetzung und des Durchsatzes des Sputtergases

Wie oben erwähnt, beeinflusst die Zusammensetzung des Sputtergases den Parameter  $\Phi_i/\Phi_a$  und daher den spezifischen Ionenimpuls. Durch Erhöhung des Gasdurchsatzes werden die Adatome, die das c-BN Wachstum behindern können, schneller entfernt und dadurch wird die Keimbildungsenergie verringert. Die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome sind vermutlich diese un-

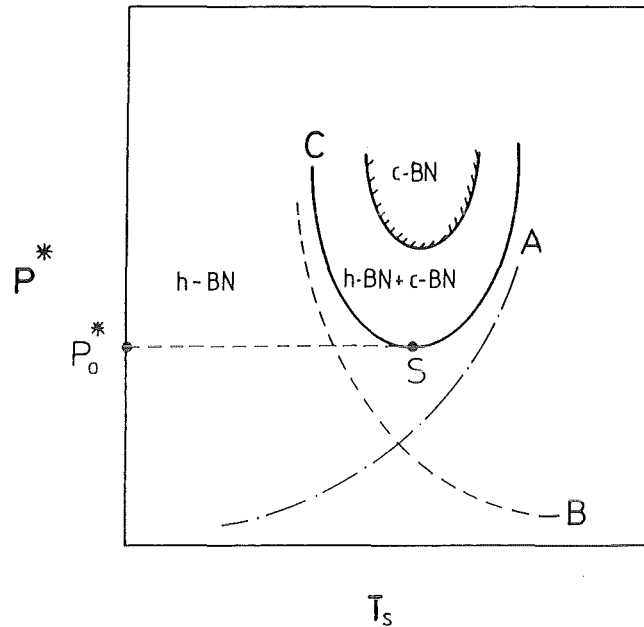


Abb. 5-47 Die Abhängigkeit des Schwellen-Ionenimpulses  $P^*$  von der Substrattemperatur  $T_s$  für die die c-BN-Bildung behinderten Effekte (Kurve A), für die die c-BN Bildung begünstigenden Effekte (Kurve B) und die Summe beider Effekte (Kurve C). (Punkt S: minimaler Schwellen-Ionenimpuls  $P_0^*$ ) Kurve A und B: Temperaturabhängigkeit

erwünschten Adatome. Die Adatome, die das c-BN Wachstum fördern werden dagegen durch die Erhöhung des Gasdurchsatzes schneller zugeführt.

#### C. Vergleich mit dem IBAD-Verfahren

Da die durch IBAD-Verfahren erzeugten Schichten bisher die besten Ergebnisse gezeigt haben, werden dieser unseren Ergebnisse verglichen. Die Ergebnisse in der Literatur sind in Abb. 5-46 als Kurven B (gestrichelte Kurven) dargestellt. Man erkennt, daß der Verlauf des c-BN Volumenanteils mit den Parametern ähnlich ist. Der Schwellen-Ionenimpuls beim IBAD-Verfahren ist  $220 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ , vergleichbar mit unserem Wert von  $244 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ . Der

Verlauf des c-BN Volumenanteils mit dem Ionenimpuls beim IBAD-Verfahren hat einen schmalen Übergang. Der Übergang vom h-BN Wachstum zu vorwiegendem c-BN Wachstum bei IBAD-Verfahren ist etwa  $100 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ . Dies ist klein im Vergleich mit dem Ergebnis beim Sputtern, wo die Breite des Übergangs etwa  $400 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$  beträgt. Die breitere Energie- und Raumverteilung der Teilchen beim Sputtern verursacht diesen breiteren Übergang. Der Ionenfluß beim Sputtern ist eine Größenordnung größer und die Ionenenergie dagegen eine Größenordnung kleiner als die entsprechenden Werte beim IBAD-Verfahren. Der Atomfluß beim Sputtern und daher die Depositionsrate ist etwa drei- bis fünfmal höher als der Atomfluß und die Depositionsrate beim IBAD-Verfahren. Die Vorteile des IBAD-Verfahrens für die Herstellung von c-BN Schichten sind die höhere Schärfe der Ionenenergie und die höhere Ionendichte. Der Vorteil des Sputterns ist die größere Depositionsrate und die Möglichkeit der Beschichtung im größeren Durchbereich des Sputtergases.

## 5.2 Herstellung und Charakterisierung von Borcarbid-Schichten

Die Herstellung von Borcarbid-Schichten durch HF-Sputtern wurde untersucht. Es wurden die Zusammenhänge zwischen Abscheidparametern, Kristallinität, Textur und Zusammensetzung der Schichten dargestellt. Die Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden für Borcarbid-Schichten sind gleich wie die für Bornitrid-Schichten.

### 5.2.1 Sputterprozeß

#### 5.2.1.1 Plasma Diagnose

Die Plasmakenngrößen, die durch eine Langmuir-Sonde ermittelt wurden (s. Kapitel 4.3), sind in Abb. 5-48, 5-49, 5-50, 5-51 und 5-52 dargestellt. Eine Bias-Spannung von -50V bewirkt eine dreifache Erhöhung der Elektronentemperatur (Abb. 5-49) und eine Verdoppelung der Plasmadichte (Abb. 5-50). Der Einfluß der HF-Leistung auf die Plasmakenngrößen ist dagegen gering. Im Vergleich mit der Entladung des Bornitrids ist die Abhängigkeit der Plasmakenngrößen von der HF-Leistung ähnlich, die Elektronentemperatur niedriger und die Plasmadichte höher. Das bedeutet, daß die Entladung des

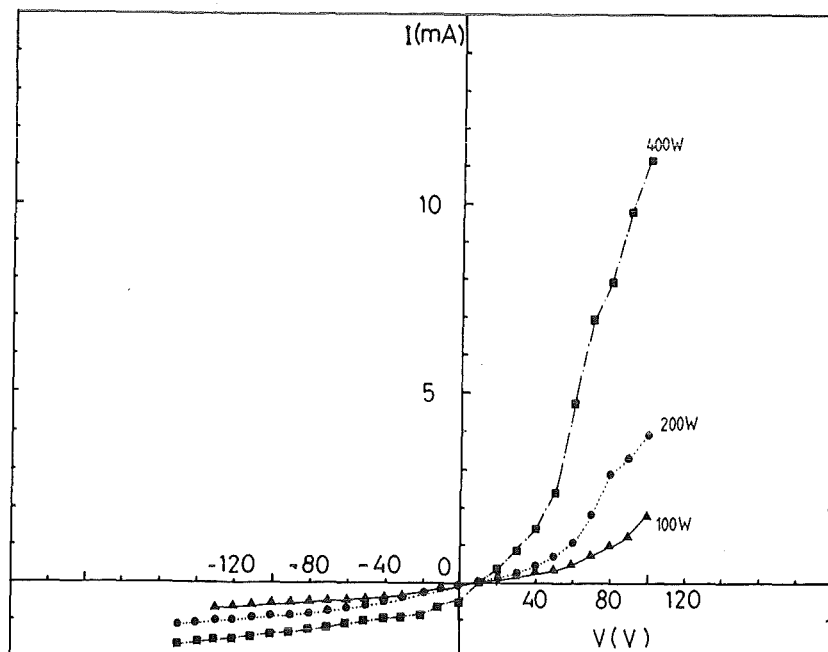


Abb. 5-48 I-V-Kennlinien des Plasmas beim Sputtern von Borcarbid mit der HF-Leistung als Parameter. I = Sondenstrom, V = Sondenspannung.



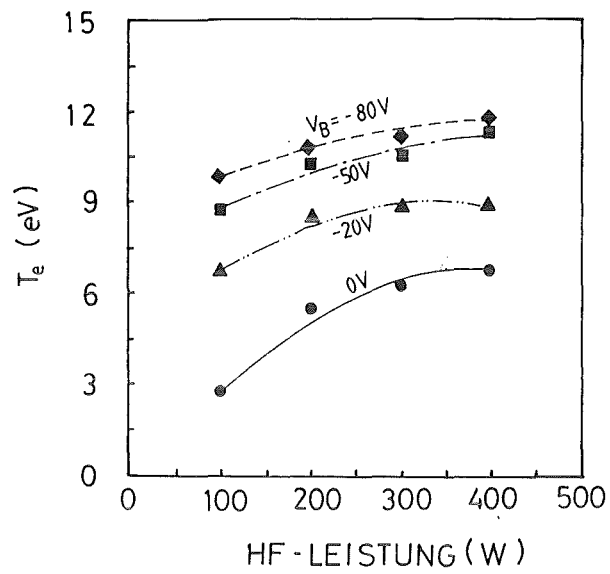


Abb. 5-49 Die Elektronentemperatur  $T_e$  als Funktion der HF-Leistung mit der Bias-Spannung  $V_B$  als Parameter.

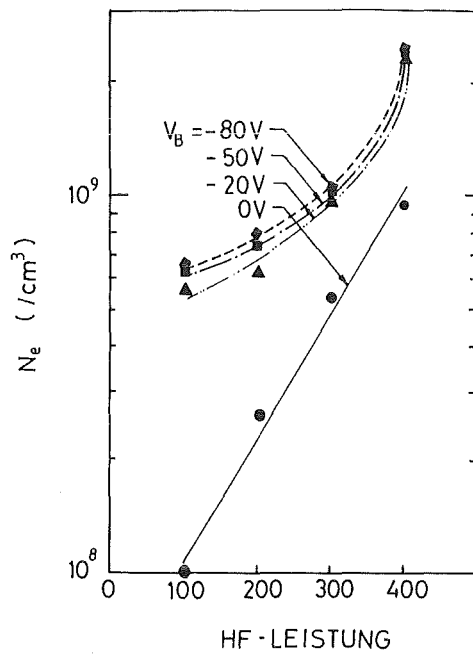


Abb. 5-50 Die Plasmadichte  $N_e$  als Funktion der HF-Leistung mit der Bias-Spannung  $V_B$  als Parameter.

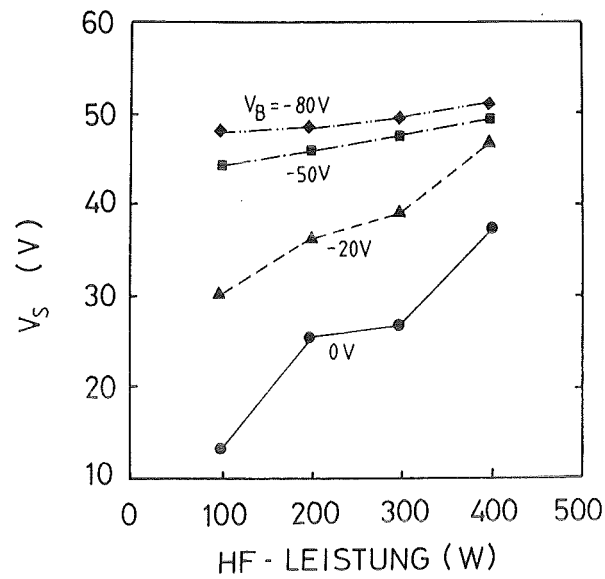


Abb. 5-51 Das Plasmapotential  $V_s$  als Funktion der HF-Leistung mit der Bias-Spannung  $V_B$  als Parameter.

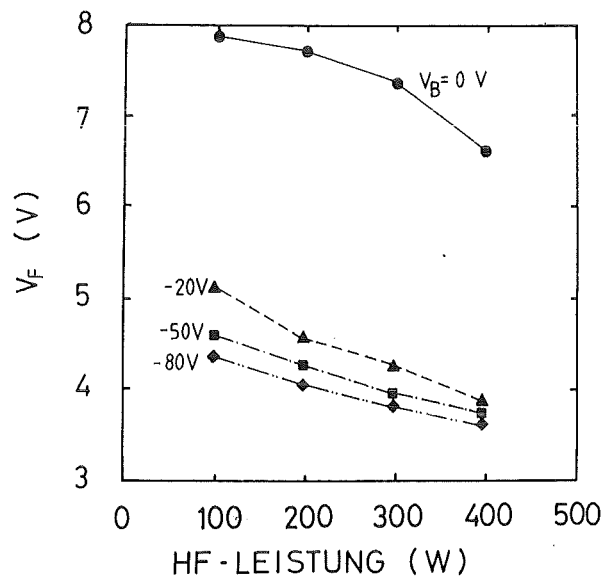


Abb. 5-52 Das Floating-Potential  $V_F$  als Funktion der HF-Leistung mit der Bias-Spannung als Parameter.

Borcarbids eine höheren Ionisierungsgrad hat. Diese erklärt sich durch die relativ große elektrische Leitfähigkeit des Targets, die gleichzeitig auf einen größeren Koeffizienten der Sekundärelektronenemission schließen läßt.

### 5.2.1.2 Wachstumsrate

Abb. 5-53 zeigt die Wachstumsrate in Abhängigkeit von der HF-Leistung. Die Wachstumsrate lag zwischen 1,7 und 6 Å /s und ist proportional zur HF-Leistung. Da keine Phasenumwandlung in den Schichten auftritt, ist die Wachstumsrate proportional zur Depositionsrate. Die Wachstumsrate ist 18 Å/s nach der Extrapolation zu 1200 W und ist damit kleiner als das Ergebnis von McKernan /158/. Er behauptete, daß eine Depositionsrate von 40 Å /s bei einer HF-Leistung von 1200 W erreichbar ist.

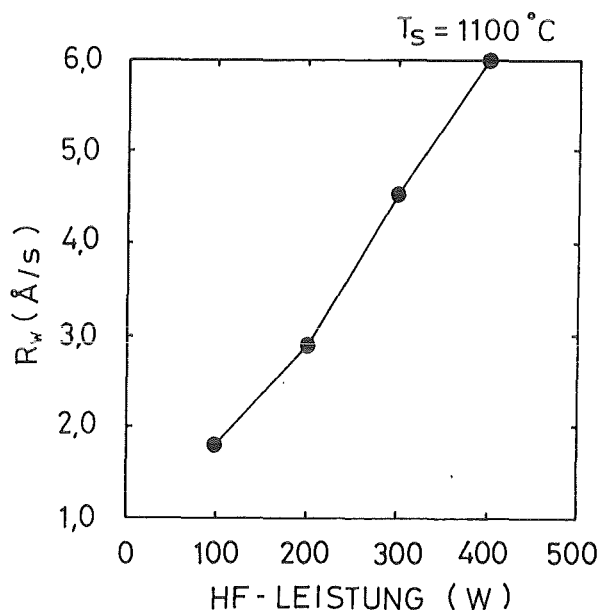


Abb. 5-53 Die Wachstumsrate  $R_w$  als Funktion von der HF-Leistung (Substrattemperatur  $T_s = 1100^\circ\text{C}$ )

Die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der HF-Leistung ist für Borcarbidge geringer als für Bornitrid. Die Sputterausbeute für Borcarbidge ist nach Abb. 2-1 bei Ionenenergien von einigen hundert eV kleiner als die Sputterausbeute

für Bornitrid. Unter der Annahme, daß der Haftkoeffizient für beide Stoffe gleich ist, führt dies zu der niedrigeren Wachstumsrate für Borcarbid.

### 5.2.2 Zusammensetzung gesputterter Schichten

Ein typisches RBS-Spektrum einer Borcarbid-Schicht ist in Abb. 5-54 angegeben. Die gestrichelte Linie zeigt die RUMP-Simulation. Die entsprechenden Kanäle der betrachteten Elemente sind auch in Abb. 5-54 angezeigt. Die Schicht enthält Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Stickstoff und Sauerstoff verteilen sich homogen in der Schicht. Der Stickstoff-Gehalt betrug 3 at% und der Sauerstoff-Gehalt betrug 2 at%. Das bedeutet, daß sich die Stickstoff- und Sauerstoff-Atome im Sputtergas befinden und kontinuierlich während des Schichtwachstums eingelagert werden.

#### 5.2.2.1 Einfluß der Substrattemperatur

In Abb. 5-55 ist die Abhängigkeit des Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff (B/C) von der Substrattemperatur angegeben. Die amorphen Schichten zeigen ein Bor-Defizit und die kristallinen Schichten nähern sich der kohlenstoffreichen Modifikation  $B_4C$ . Die Substrattemperatur größer  $700^\circ C$  hat nur einen geringen Einfluß auf die Schichtzusammensetzung.

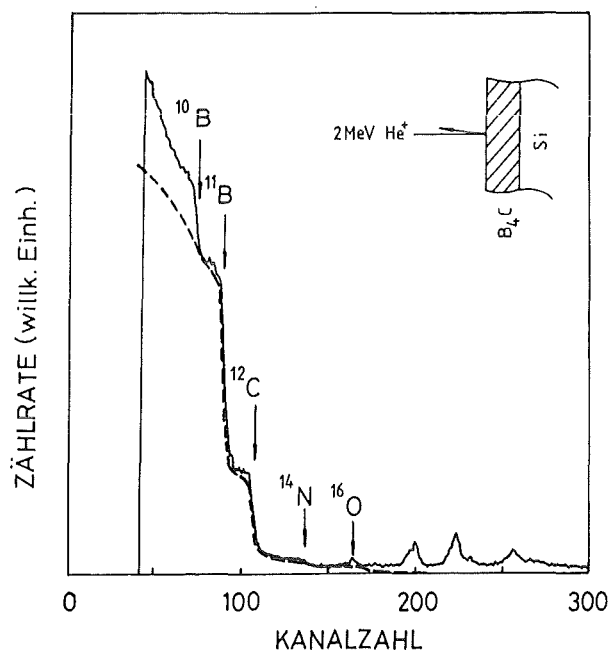


Abb. 5-54 RBS-Spektrum einer Borcarbid-Schicht (Substrattemperatur =  $1100^\circ C$ , HF-Leistung = 200 W)

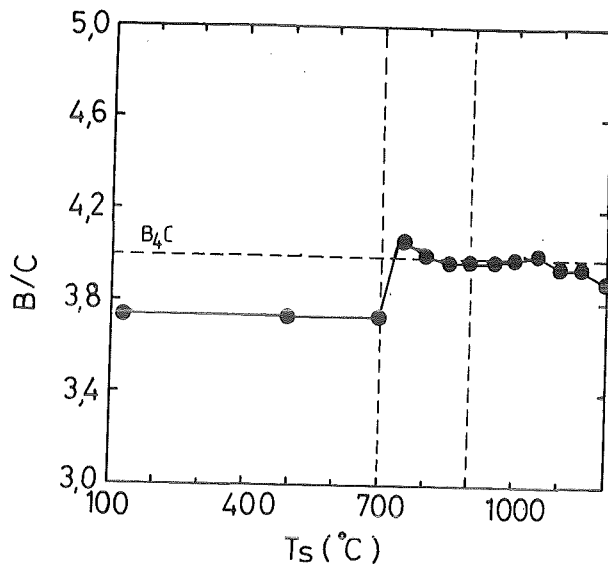


Abb. 5-55 Das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff (B/C) als Funktion von der Substrattemperatur  $T_s$ .

#### 5.2.2.2 Einfluß der Bias-Spannung

##### A. Schichtzusammensetzung

In Abb 5-56 ist das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff als Funktion der Bias-Spannung dargestellt. Die nichttexturierten Schichten haben mehr Kohlenstoff, als die texturierten Schichten. Für Schichten, die durch das Ionenbombardement amorphisiert wurden, lag das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff bei etwa 3.2. Dieser Wert wird auch für amorphe Schichten gemessen, die bei niedrigen Substrattemperaturen hergestellt wurden (vgl. Abb. 5-55 und 5-56 ). Das Bor-Defizit beruht vermutlich auf einem erhöhten Sputterätzen von Bor. Beim Sputtern von Bornitrid beobachteten wir ebenfalls ein Bor-Defizit in h-BN-Schichten. Dies läßt vermuten, daß der Haftkoeffizient für Bor geringer ist und es sich dadurch leichter sputterätzen läßt. Der Haftkoeffizient von Bor ist für amorphe Schichten besonders klein.

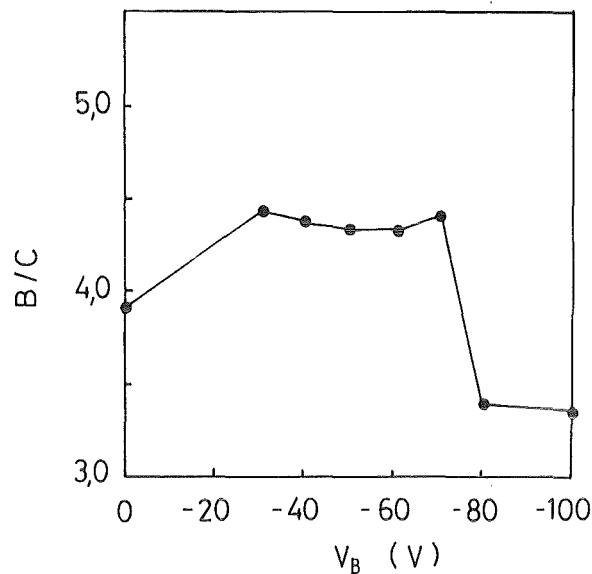


Abb. 5-56 Das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff (B/C) als Funktion von der Bias-Spannung  $V_B$ .

#### B. Argon-Inkorporation

Mit wachsender Bias-Spannung wurde eine starke Argon-Inkorporation beobachtet, wie in [Abb. 5-57](#) gezeigt wird. Der Argon-Gehalt lag zwischen 0.1 at% und 0.5 at% für die kristallinen Schichten und zwischen 2 at% und 3 at% für die amorphen Schichten. Diese Zunahme wird aufgrund der zunehmenden Ionenenergie erwartet, die quadratische Beziehung nach Gl. (2-30) gilt jedoch nicht. Ab einer Bias-Spannung von -80 V wird die Schicht amorphisiert. Da die Löslichkeit der Edelgasatome in einer amorphen Schicht größer ist, erhält man einen starken Anstieg der Konzentration wie in [Abb. 5-57](#) gezeigt. [Abb 5-58](#) zeigt die Argon-Inkorporation in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Das Verhältnis  $Ar/B$  nimmt mit zunehmender Substrattemperatur ab. Die Schichten, die bei Substrattemperaturen unter  $1000^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, sind amorph und dadurch ist die Argon-Inkorporation größer. Das entsprechende Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff ist ebenfalls angegeben, um die Umwandlung amorph-kristallin deutlich zu zeigen.

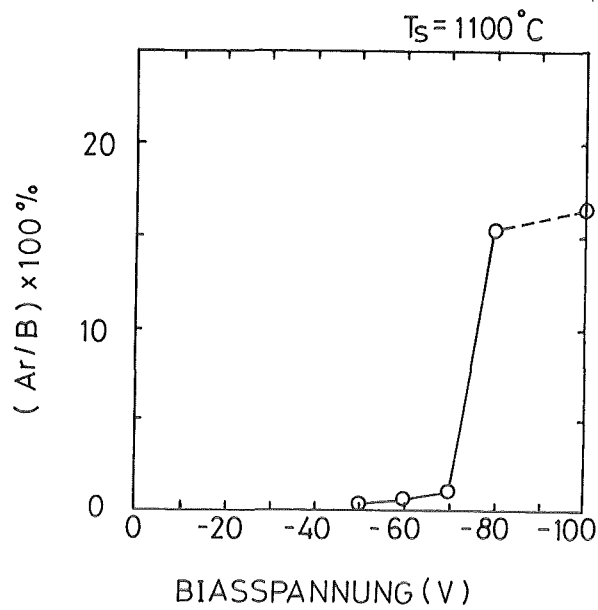


Abb. 5-57 Das Verhältnis von Argon zu Bor (Ar/B) als Funktion von der Bias-Spannung  $V_B$ .

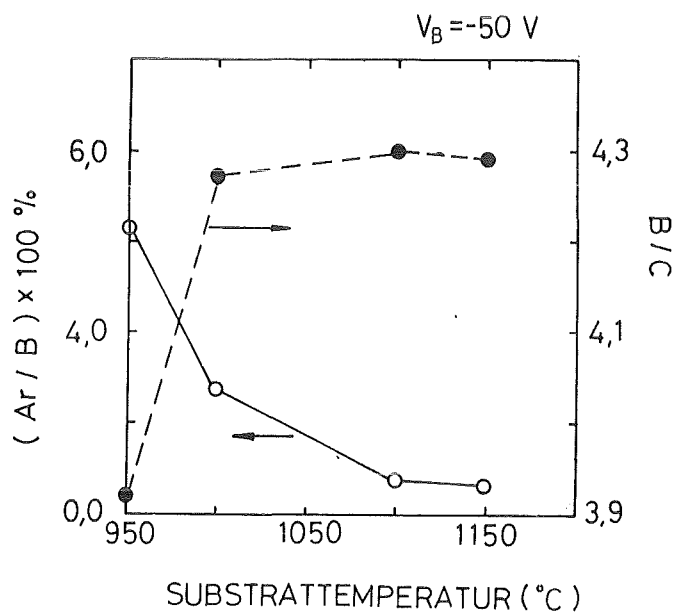


Abb. 5-58 Das Verhältnis von Argon zu Bor (Ar/B) und von Bor zu Kohlenstoff (B/C) als Funktion von der Substrattemperatur. (Bias-Spannung  $V_B = -50$  V).

### 5.2.2.3 Einfluß des Stickstoff-Anteils im Sputtergas

In dieser Versuche wurde Argon mit Stickstoff beigemischt, um die Möglichkeit der Herstellung von Borcarbonitrid-Schicht zu untersucht. Die Bornitrid-Phase trat ab einem minimalen Stickstoff-Partialdruck (etwa 2.5%-gesamtes Druck) auf. Sobald die Bornitrid-Phase entstand, wuchst kein Borcarbid mehr. In diesem Abschnitt wurde nur der Einfluß des Stickstoff-Anteils auf die Schichtzusammensetzung angegeben, wurde im Kapitel 5.2.3 über die Möglichkeit der Herstellung von Borcarbonitrid weiter diskutiert. Der Einfluß des Stickstoff-Anteils im Sputtergas auf die Zusammensetzung ist in Abb. 5-59 angegeben. Die Schichten wurden mit einem Borcarbid-Target bei einer HF-Leistung von 200W und einer Substrattemperatur von 1100°C hergestellt. Sie zeigen eine deutliche Änderung der Zusammensetzung gemäß der Phasenumwandlung von Borcarbid zu Bornitrid oder (B,C)N. Die BN-Schichten enthalten bis zu 30 at% Kohlenstoff. Ob der Kohlenstoff als freier Kohlenstoff oder in der (B,C)N-Verbindung bleibt, ist unklar.

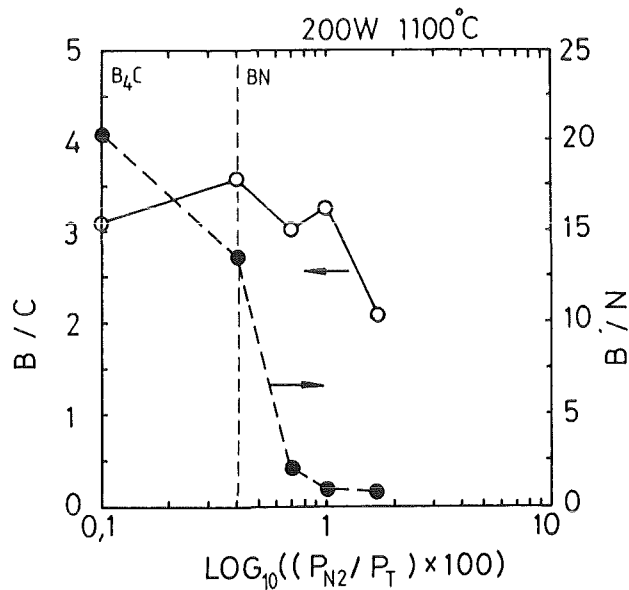


Abb. 5-59 Das Verhältnis B/C und B/N als Funktion von  $P_{N_2}/P_T$  beim Sputtern mit Borcarbid-Target im Ar-N<sub>2</sub>-Atmosphäre (Substrattemperatur = 1100°C,  $P_{N_2}$  = Stickstoff-Partialdruck und  $P_T$  =  $P_{Ar} + P_{N_2}$  = gesamter Druck).



## 5.2.3 Mikrostruktur gesputterter Schichten

### 5.2.3.1 Phasenanalyse

Die Röntgenbeugungsanalyse erfolgte mit einem Zweikreisdiffraktometer. Abb. 5-60 zeigt den Unterschied der Linienintensität des Bragg-Brentano-Verfahrens und des Glanzwinkerverfahrens (gestrichelte Linie) bei gleicher Scanrate.

Es gibt zwei  $2\theta$ -Reflexe bei  $23^\circ$  und  $35^\circ$ . Sie können der  $(111)_r$ - und der  $(211)_r$ -Ebene (r: rhomboedrisch) zugeordnet werden. Die Reflexionsstellungen aus JCPDS 35-798 sind in Abb. 5-60 als Linien miteingezeichnet. Da der Reflex der dichtest gepackten  $(11\bar{1})_r$ -Ebene nicht auftaucht, ist die richtige Zuordnung der Linien zunächst nicht eindeutig.

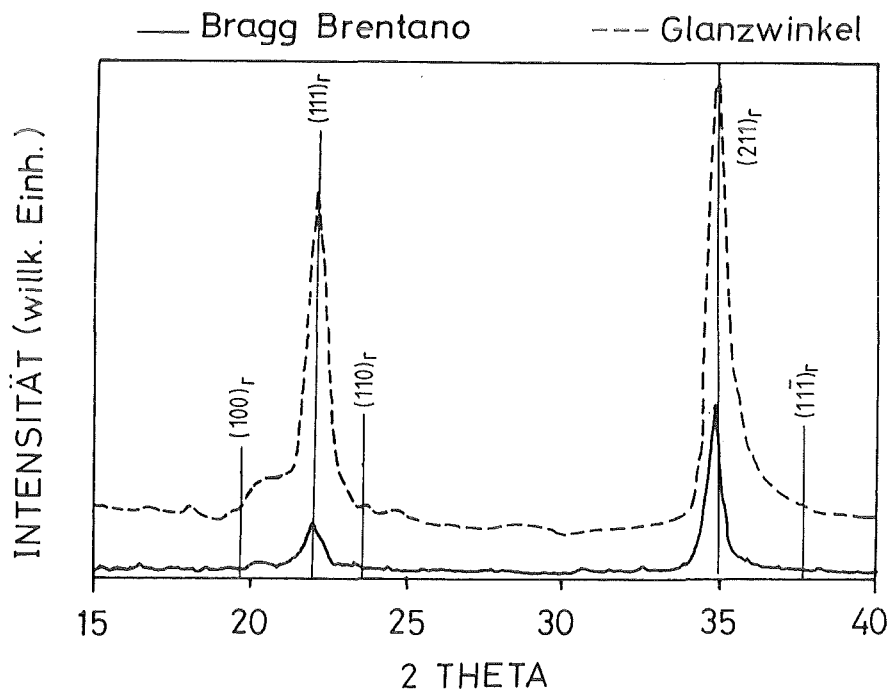


Abb. 5-60 XRD-Spektren einer Borcarbid-Schicht ermittelt durch das Glanzwinkel- (gestrichelte Linie) und das Bragg-Brentano-Verfahren (Vollinie). (r: rhomoedrisch)

RBS- und XPS-Analysen im nächsten Kapitel zeigen, daß es kein Silizium und keinen gebundenen Sauerstoff in der Schicht gibt. Danach ist die Existenz von Borsilicid und Boroxid ausgeschlossen. Es fehlen einige Reflexe bzw. die Linienverschiebungen der Reflexe liegen nicht in gleicher Richtung, um den Graphit und das Bor nach JCPDS zuzuordnen. Also bleibt nur Borcarbid als uns bekanntes Material.

Die Millerschen Indizes der hochsymmetrischen Ebenen sind :

$$(111)_r = (00\cdot3)_h ; (211)_r = (10\cdot4)_h ; \text{ und } (11\bar{1})_r = (02\cdot1)_h$$

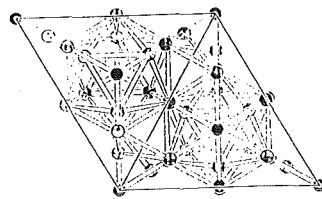
(r: rhomboedrisch und h: hexagonal)

Die  $(111)_r$ -Ebene ist die hexagonale Ebene. Sie ist auch die Ebene des Dreieckes des Ikosaeders, siehe Abb. 5-61. Das Dreieck ist der Baustein des Ikosaeders. Die  $(11\bar{1})_r$ -Ebene ist in Abb. 5-62 dargestellt. Sie ist die prismatische Ebene der hexagonalen Zelle und enthält das Pentagon des Ikosaeders. Das Pentagon des Ikosaeders wird oft als die *Äquatorebene* bezeichnet. Die  $(211)_r$ -Ebene ist in Abb. 5-63 gezeigt. Sie ist die zweitdichtest gepackte Ebene und enthält andere Äquatorebenenscharen. Der Winkel zwischen  $(111)_r$ - und  $(211)_r$ -Ebene ist  $17.2^\circ$ , d.h. daß die  $(211)_r$ -Ebene fast parallel zur hexagonalen Ebene ist. Die C-B-C Kette ist senkrecht zur der hexagonalen Ebene.

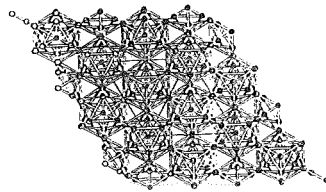
Die Existenz der  $(111)_r$ - und  $(211)_r$ -Reflexe beweist ein bevorzugtes Wachstum in der Richtung der C-B-C-Kette oder der Normalen der hexagonalen Ebene. Die  $(211)_r$ -Ebene ist zwar nicht ganz parallel zur hexagonalen Ebene, aber eine Verzerrung in nanokristallinen Schichten unter erheblicher Druckeigenspannung ermöglicht deren Wachstum. Die Begünstigung des Wachstums der hexagonalen Ebene ist für Graphit und Bornitrid schon bestätigt worden. Es ist also anzunehmen, daß das bevorzugte Wachstum auch für Borcarbid gilt. Im folgenden wird es als *(211)<sub>r</sub>-Textur* bezeichnet. Die  $(11\bar{1})_r$ -Ebene hat zwar die dichteste Packung, aber der Winkel zwischen der  $(11\bar{1})_r$ -Ebene und der hexagonalen Ebene ist  $78.7^\circ$ , was das Wachstum kinetisch verhindert.

### 5.2.3.2 Die $(211)_r$ -Textur

Abb. 5-64 zeigt den  $\omega$ -Scan durch den  $(211)_r$ -Reflex einer Borcarbid-Schicht,

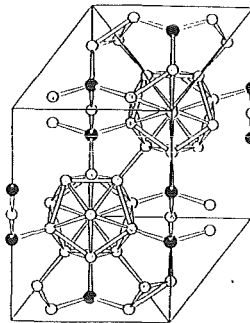


(a)

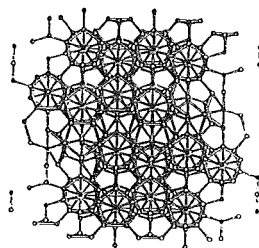


(b)

Abb. 5-61 Die Atomanordnung in Richtung senkrecht zur  $(111)_r$ -Ebene des Borcarbids (a) einer Elementarzelle und (b) acht Elementarzellen.  $\circ$  Kohlenstoffatome  $\circ$  Boratome (r:rhomboedrisch).

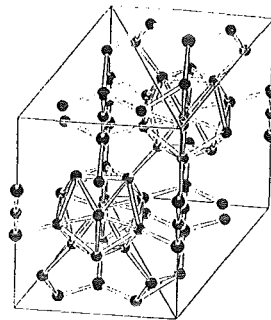


(a)

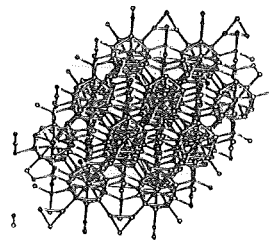


(b)

Abb. 5-62 Die Atomanordnung in Richtung senkrecht zur  $(11\bar{1})_r$ -Ebene des Borcarbids (a) einer Elementarzelle und (b) acht Elementarzellen.  $\circ$  Kohlenstoffatome  $\circ$  Boratome (r:rhomboedrisch).



(a)



(b)

Abb. 5-63 Die Atomanordnung in Richtung senkrecht zur  $(211)_r$ -Ebene des Borcarbids (a) einer Elementarzelle und (b) acht Elementarzellen.  $\circ$  Kohlenstoffatome  $\bullet$  Boratome (r:rhomboedrisch).

die bei einer Substrattemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  und einer HF-Leistung von 200W gesputtert wurde. Die Halbwertsbreite (FWHM) ist  $6.8^\circ$ , d.h. die Mosaikverteilung ist breit.

### 5.2.3.3 Einfluß der Abscheideparameter auf die Mikrostruktur

#### A. Einfluß der Substrattemperatur

Die Abhängigkeit der Schichtstruktur von der Substrattemperatur ist in Abb. 5-65 dargestellt. Der Aufbau einer Fernordnung fand ab einer Substrattemperatur von  $950^\circ\text{C}$  ( $0.44 T_m$ ) statt. Diese Temperatur wird als *Phasenumwandlungstemperatur amorph-kristallin* bezeichnet. Die Linienverschiebung des  $(211)_r$ -Reflexes zu kleinen Theta-Werten bedeutet, daß eine Druckspannung in der Schicht vorhanden ist. Die Linienverschiebung  $\Delta\theta$  ist nahezu unabhängig von der Substrattemperatur. Dies bedeutet, daß die intrinsische Spannungen wichtiger sind als die thermische Spannung. Das Kriterium, daß die Eigenspannung

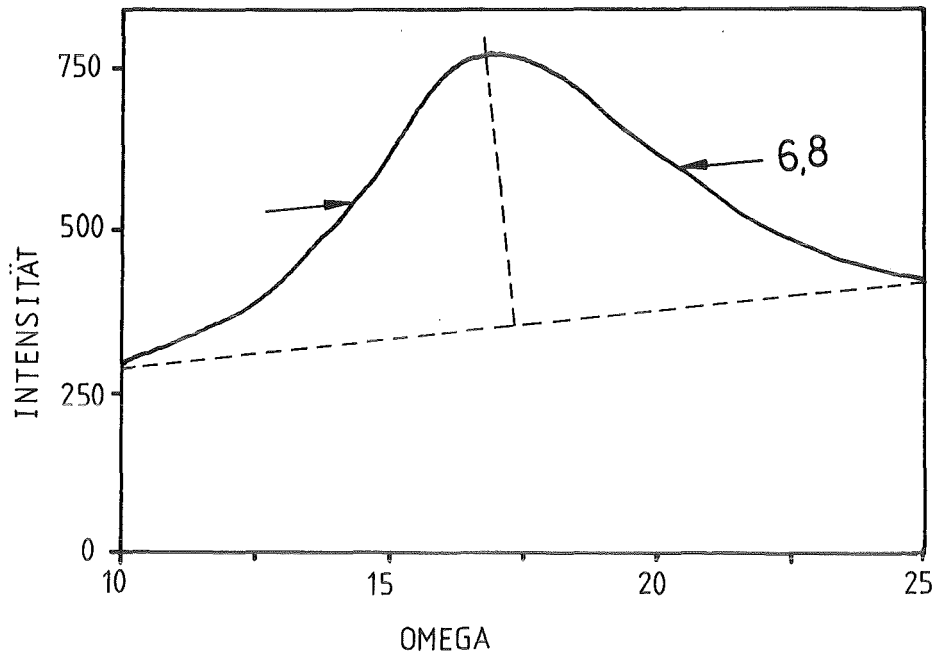


Abb. 5-64 Die Mosaikverteilung der Körner in Richtung senkrecht zur  $(211)_T$ -Ebene (r: rhomoedrisch) beim  $\omega$ -Scan.

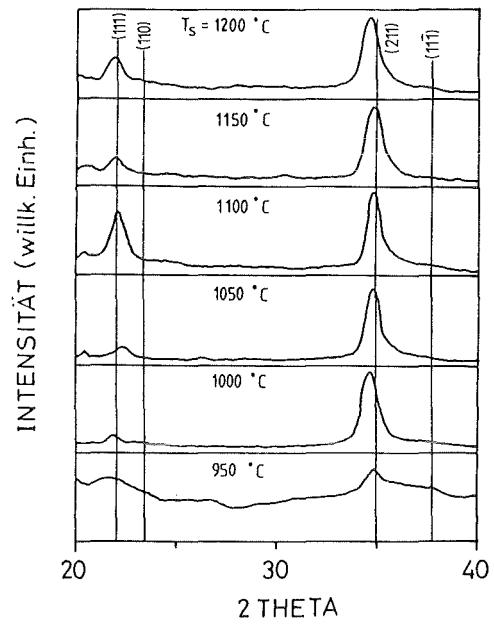


Abb. 5-65 XRD-Spektren der Borcarbid-Schichten mit der Substrattemperatur als Parameter (HF-Leistung = 200 W).

von der thermischen Spannung dominiert wird wenn  $T_s/T_m$  größer als 0.3 ist, gilt weder für die Bornitrid-Schichten noch für die Borcarbid-Schichten. Die Ursache dafür wird den erheblich vergrößerten Korngrenzenflächen von nanokristallinen Schichten zugeschrieben. Die Verunreinigung an der Korngrenze (s. Kapitel 5.2.2) verhindert vermutlich den Entspannungsprozeß durch Tempern.

Abb. 5-66 zeigt das durch ein Laserstylus-Profilometer ermittelte Profil einer Borcarbid-Schicht. Man erhält nach Gl. (4-18) eine Druckspannung von 2.3 GPa. Nach Gl. (2-28) ist die thermische Eigenspannung  $\sigma_{th}(1373K) = 0.74$  GPa und daher ist die intrinsische Eigenspannung  $\sigma_i$  nach Gl. (2-24)  $2.3 - 0.74 = 1.56$  GPa. Die gesamte Eigenspannung von 2.3 GPa entspricht nach Gl. (4-17) einer Linienverschiebung  $\Delta\theta$  von  $0.1^\circ$ . Der Elastizitätsmodul für Borcarbid-Schichten wurde durch die Ultramikrohärtemessung ermittelt (siehe Kapitel 6.1.2.2) und zur Berechnung verwendet. Das Ergebnis stimmt gut mit der durch XRD-Analyse ermittelten Linienverschiebung von  $0.15^\circ$  überein.

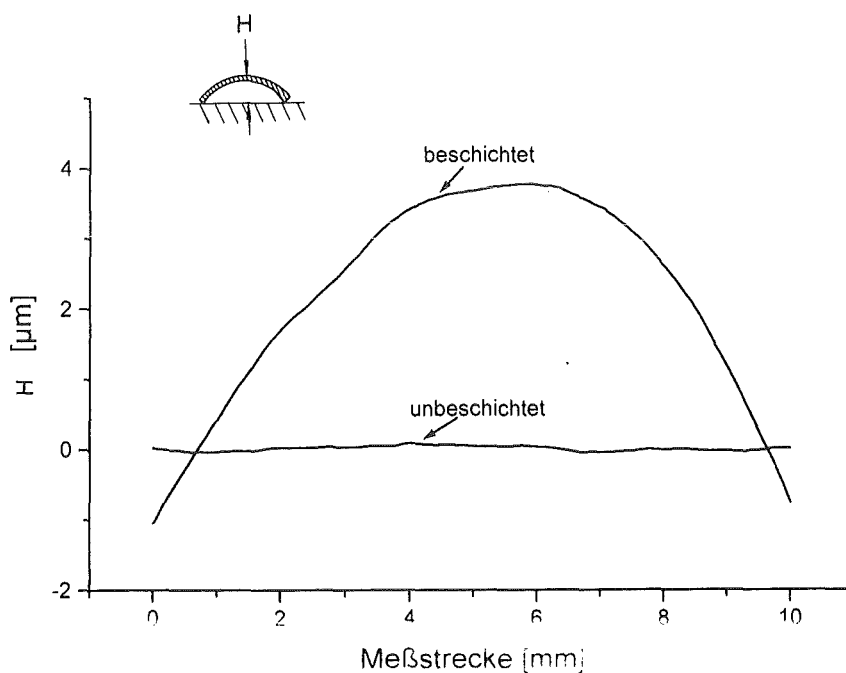


Abb. 5-66 Das durch ein Laserstylus-Profilometer ermittelte Profil einer Borcarbid-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  und einer HF-Leistung von 200W gesputtert wurde.

Abb. 5-67 zeigt die Korngröße von Borcarbid-Schichten, die durch die Linienverbreiterung des  $(211)_r$ -Reflexes ermittelt wurde, als Funktion der Substrattemperatur. Der Beitrag von Eigenspannung lag zwischen  $0,1^\circ$  bis  $0,2^\circ$  und wird nach Kapitel 4.5.2 berücksichtigt. Die Korngröße lag zwischen 7 und 9 nm und nahm überraschend mit zunehmender Substrattemperatur ab. Dies deutet an, daß Rekristallisation stattfinden konnte.

#### B. Einfluß der HF-Leistung

Abb. 5-68 stellt die Abhängigkeit der Schichtstruktur von der HF-Leistung dar. Die Substrattemperatur wurde dabei auf  $1100^\circ\text{C}$  gehalten. Ab 200W ergibt sich keine große Änderung mehr. Dieses Ergebnis deutete sich schon in der Plasma-Diagnose an, wo beobachtet wurde, daß der Einfluß der HF-Leistung auf die Plasmakenngrößen gering ist. Die Textur ist ebenfalls unabhängig von der HF-Leistung.

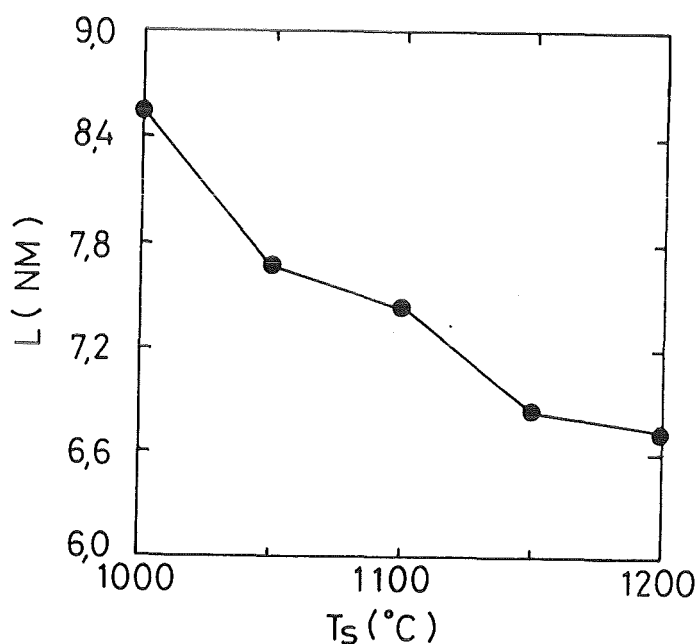


Abb. 5-67 Die Korngröße  $L$  der Borcarbid-Schichten als Funktion der Substrattemperatur  $T_s$ .

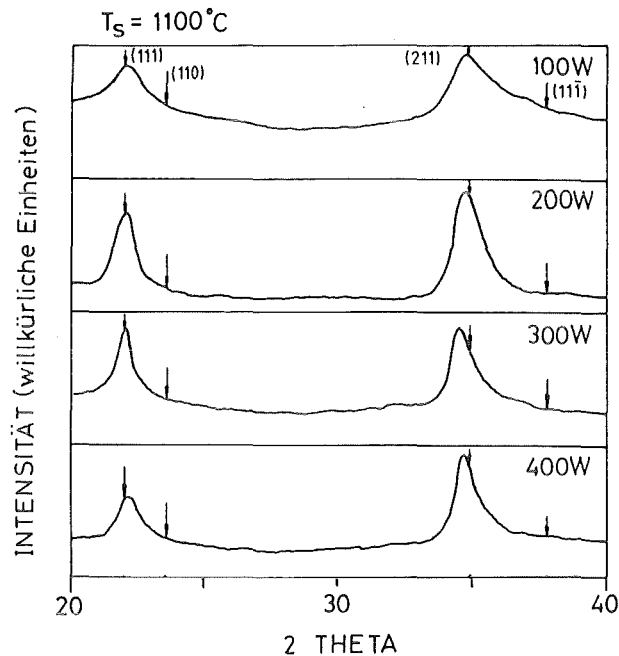


Abb. 5-68 XRD-Spektren der Borcarbid-Schichten als Funktion der HF-Leistung (Substrattemperatur  $T_s = 1100^\circ\text{C}$ ).

### C. Einfluß der Bias-Spannung

Der Einfluß der Bias-Spannung auf die Schichtstruktur ist beträchtlich, wie in Abb. 5-69 gezeigt wird. Ab einer Bias-Spannung von  $-50\text{V}$  wurde das  $(211)_r$ -Textur-Wachstum gestört, was sich durch die Entstehung des  $(11\bar{1})_r$ -Reflexes zeigt. Bei einer Bias-Spannung von  $-100\text{V}$  wurde die Schicht durch starkes Ionenbombardement völlig amorphisiert. Da im  $\omega$ -Scan des  $(211)_r$ - und  $(11\bar{1})_r$ -Reflexes keine Textur mehr nachgewiesen werden konnte, bezeichnet man das Wachstum als *nicht-texturiertes* oder *gleichgerichtetes Wachstum*.

Die Schwellenenergie für das nicht texturierte Wachstum ist nach Abb. 6-5 bei einer Bias-Spannung  $V_B$  von  $-50\text{V}$   $e(V_s - V_B) = 46 + 50 = 96\text{ eV}$  (s. Gl. (2-18b)). Die Ionenenergie ist hier größer, als die bei einer HF-Leistung von  $400\text{W}$  ohne Bias-Spannung. Das ist der Grund, weshalb das nichttexturierte Wachstum nicht bei einer HF-Leistung von  $400\text{W}$  hervorgerufen werden konnte.



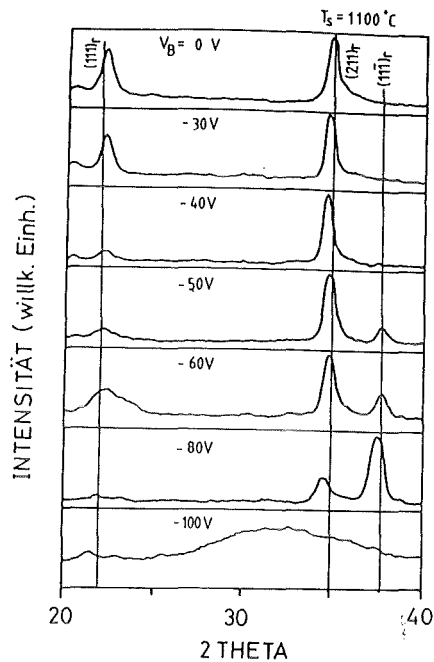


Abb. 5-69 XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten mit der Bias-Spannung  $V_B$  als Parameter (Substrattemperatur  $T_s = 1100^\circ\text{C}$ ).

Die mit dem Laserstylus-Profilometer ermittelte Schichteigenspannung betrug 19 GPa. Wie oben erwähnt, ist das nichttexturierte Wachstum kinetisch schwieriger als das texturierte Wachstum. Durch das Ionenbombardement beim Bias-Sputtern wird die Beweglichkeit der Adatome erhöht und die Begrenzung durch die Druckspannung überwunden. Obwohl die Druckspannung auch mit zunehmender Bias-Spannung wegen der Ar-Inkorporation zunimmt, wird den Einfluß der Druckspannung und der Erhöhung der Beweglichkeit bei  $V_B = -50\text{ V}$  ausgeglichen.

Abb. 5-70 zeigt die Abhängigkeit der Phasenumwandlung amorph-kristallin von der Bias-Spannung. Die Umwandlungstemperatur wird von  $950^\circ\text{C}$  ( $V_B = 0$ ) bis  $1100^\circ\text{C}$  ( $V_B = -50\text{ V}$ ) erhöht. Das texturierte Wachstum erscheint wieder ab  $1150^\circ\text{C}$ . Dies zeigt, daß das Ionenbombardement das Wachstum stark stört und dadurch die Umwandlung verzögert wird. Bei höheren Substrattemperaturen heilt die Störung wieder aus. Man kann damit ein Zustandsdiagramm aus Substrattemperatur  $T_s$  und Bias-Spannung  $V_B$  konstruieren, wie in Abb. 5-71 gezeigt.

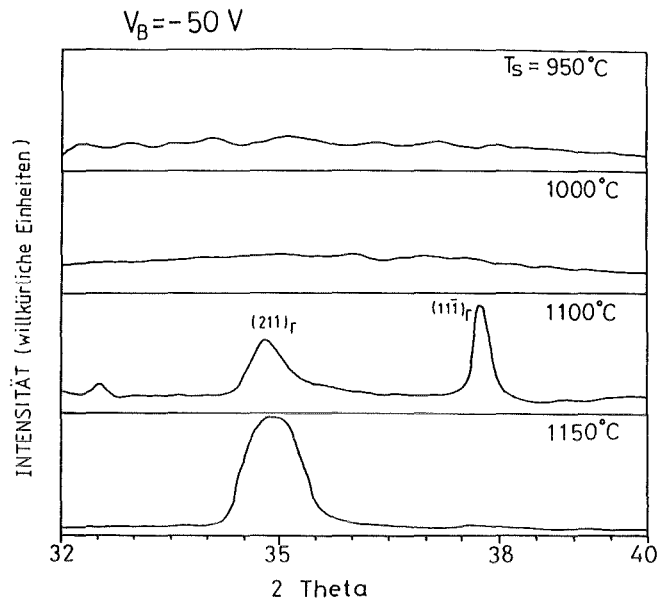


Abb. 5-70 XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten, gesputtert bei  $V_B = -50 \text{ V}$ , mit  $T_S$  als Parameter.

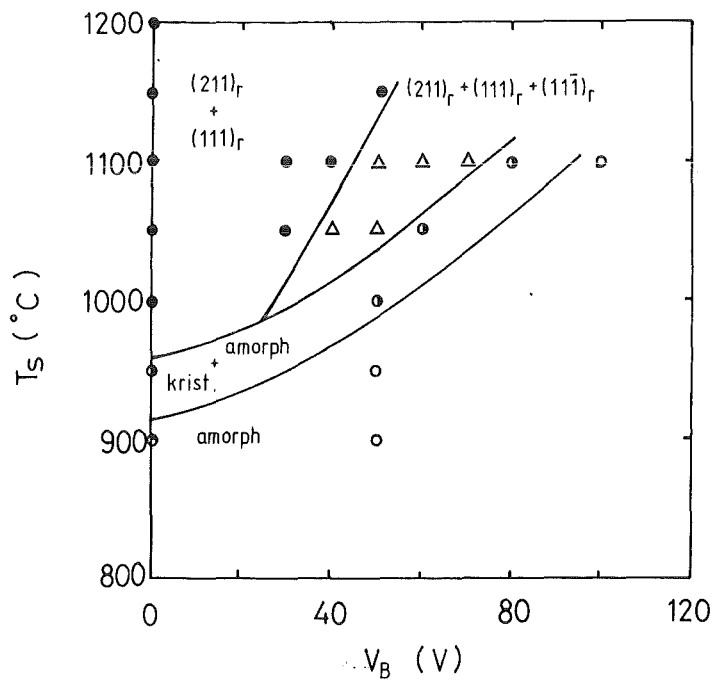


Abb. 5-71 Stabilitätsbereiche der Borcarbid-Phasen im Temperatur-Biasspannungs-Diagramm.

Die Korngröße in Abhängigkeit von der Bias-Spannung wurde in Abb. 5-72 dargestellt. Die Korngröße lag zwischen 7 und 13 nm. Bis zu einer Bias-Spannung von -30 V nahm die Korngröße aufgrund der Ionen-induzierten Diffusion mit steigender Bias-Spannung zu. Ab  $V_B = -30$  V nahm die Anzahl der Keime des texturierten Wachstum durch das Ionenbombardement schneller zu und die Körner werden daher kleiner.

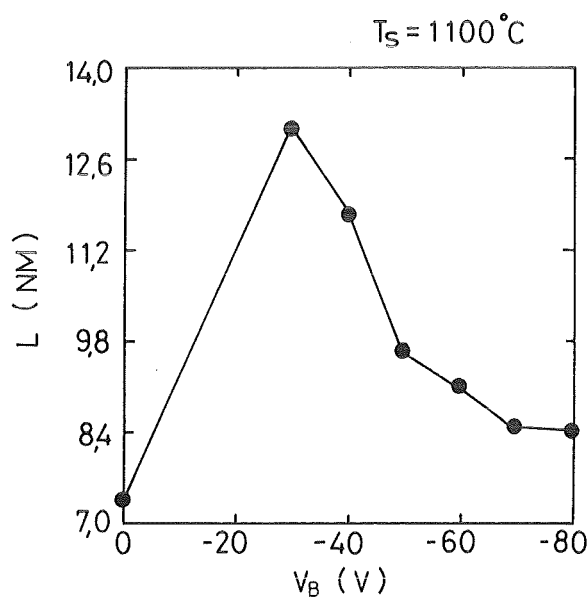


Abb. 5-72 Die Korngröße  $L$  von Borcarbid-Schichten als Funktion von der Bias-Spannung  $V_B$  (Substrattemperatur =  $1100^\circ\text{C}$ ).

#### D. Einfluß der Zusammensetzung des Sputtergases

Der Einfluß der Zusammensetzung des Sputtergases wurde sowohl mit einem h-BN-Target als auch mit einem  $B_4C$ -Target untersucht. Das Sputtergas bestand aus Argon, Stickstoff und Methan. Dabei wird versucht Kenntnisse über die chemischen Reaktionen zwischen Bor, Stickstoff und Kohlenstoff zu gewinnen, die auch wichtig sind für spätere Untersuchungen mit Hilfe der Ionenimplantation.

a. Borcarbid-Target

Abb. 5-73 zeigt XRD-Spektren in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck. Die Substrattemperatur war  $1100^{\circ}\text{C}$  und die HF-Leistung war 200 W. Die XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten, die mit einem Sputtergas aus 0.039 mbar Argon und 0.001 mbar Stickstoff hergestellt wurden, als Funktion von der Substrattemperatur ist in Abb. 5-74 angegeben. Folgende Aussagen können aus den beiden Untersuchungen gewonnen werden :

- Die Beimischung von Stickstoff fördert das nichttexturierte Wachstum. Der Vergleich von Abb. 5-73 (a) und (b) zeigt, daß der  $(111)_r$ -Reflex bei gleicher Substrattemperatur erscheint, wenn ausreichend Stickstoff beigemischt wird. Auch in Abb. 5-74 (a) und (b) bestätigt sich, daß die  $(211)_r$ -Textur bei demselben Stickstoff-Partialdruck unterdrückt wurde.

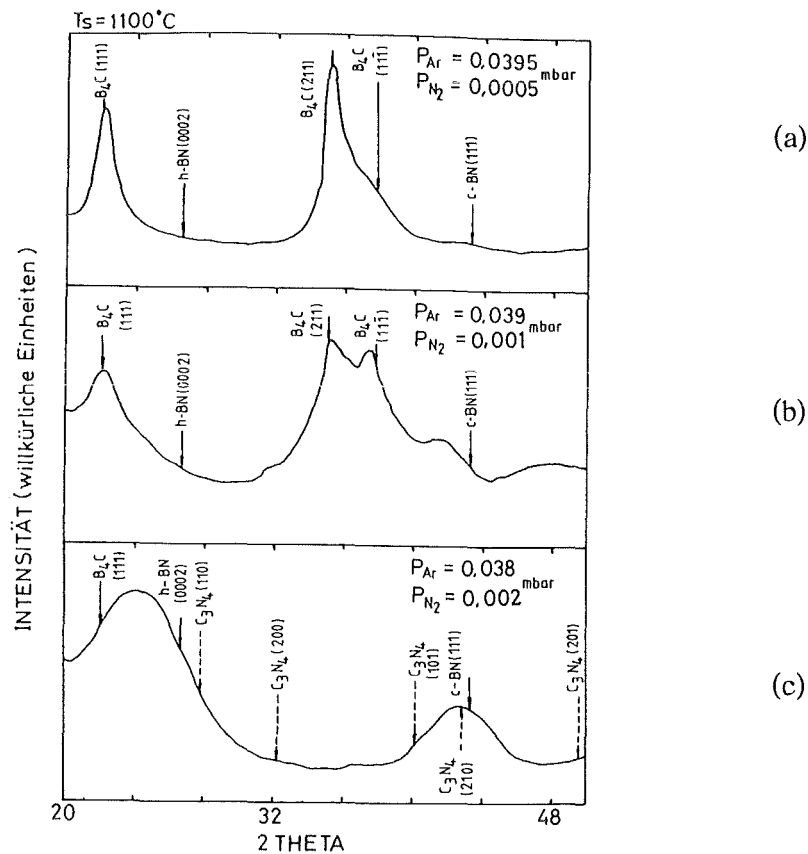


Abb. 5-73 XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten mit der Zusammensetzung des Sputtergases als Parameter (Substrattemperatur  $T_s = 1100^{\circ}\text{C}$ )

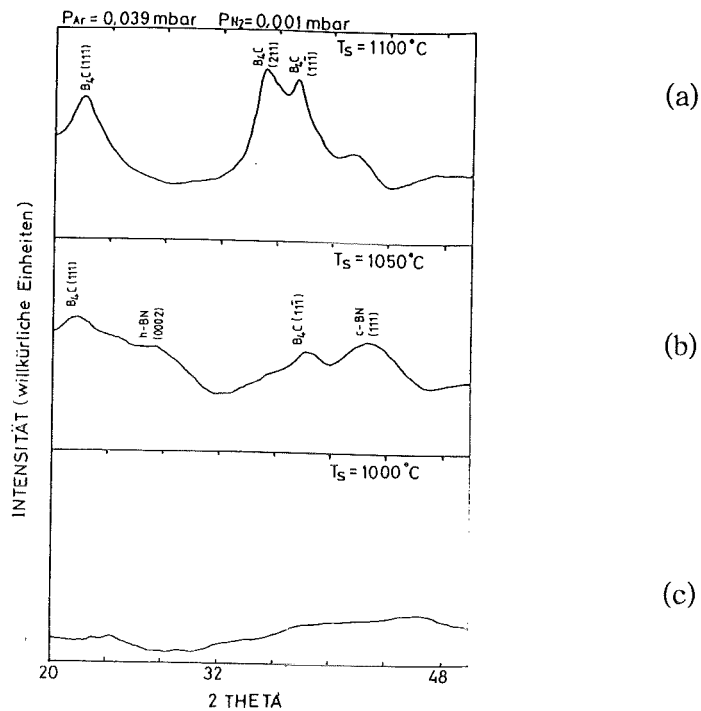


Abb. 5-74 XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten mit der Substrattemperatur  $T_s$  als Parameter (0.039 mbar Ar, 0.001 mbar  $N_2$ ).

- Kristallines Bornitrid bildet sich schon ab einem Stickstoff-Partialdruck von 0.001 mbar ( $2.5\% P_T$ ;  $P_T$  = gesamter Druck), siehe Abb. 5-73 (b), während sich kristallines Borcarbid erst ab einem Stickstoff-Partialdruck von größer 0.002 mbar ( $5\% P_T$ ) bildet, siehe Abb. 5-73 (c). Dies zeigt, daß die Boratome bevorzugt mit Stickstoffatomen Bindungen eingehen.
- Die Umwandlungstemperatur amorph-kristallin erhöht sich mit dem Stickstoff-Partialdruck, vgl. 5-74 (b) und (c).

Die Entstehung von (B,C)N-Phasen und der  $\beta$ - $C_3N_4$ -Phase kann nicht allein durch die XRD-Analyse überprüft werden, weil weder die Änderung der Gitterkonstanten des Borcarbids durch Stickstoff-Substitution noch die Änderung der Gitterkonstanten des Bornitrids durch Kohlenstoff-Substitution in der Literatur bekannt ist /260/. Die Reflexionsstellungen der mutmaßlichen

Struktur des  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  /157,261/ sind in der Abb. 5-73 (c) angegeben und passen nicht zum gemessenen Spektrum. Man kann vermuten, daß wegen der relativ größeren Linienverschiebung und Linienverbreiterung eine Substitution möglich ist.

b. Bornitrid-Target

Wenn ein Bornitrid-Target verwendet wurde, blieb bis zu einem Methan-Partialdruck von 0.01 mbar (22%  $P_T$ ) die entstandene Phase immer Bornitrid, wie das in Abb. 5-75 dargestellte XRD-Spektrum zeigt. Borcarbid kann nicht nachgewiesen werden. Die Existenz von (B,C)N ist wegen der ähnlichen Struktur in Abb.5-73 (c) und 5-75 möglich. Die Bevorzugung der B-N-Bindung wird wieder bestätigt und beruht auf ihren größeren freien Enthalpie. Die Bornitrid-Phase ist stabiler als die Borcarbid-Phase. Im folgenden Kapitel wird dieser Punkt näher diskutiert, siehe Kapitel 6.1.2.3 und Tab. 6-5.

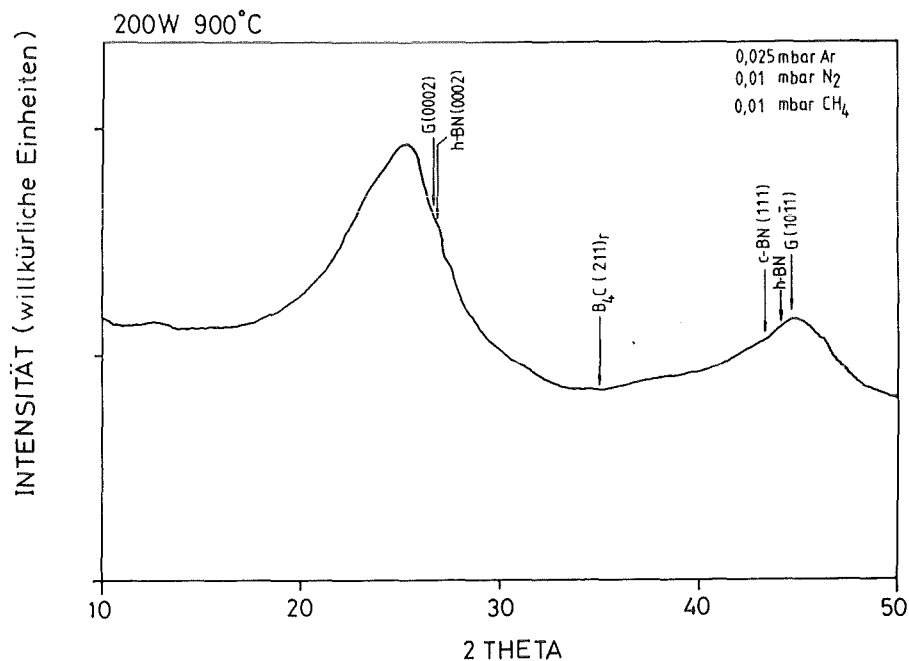


Abb. 5-75 XRD-Spektrum einer (B,C)N-Schicht (Sputtergas : 0.01 mbar CH<sub>4</sub>, 0.01 mbar N<sub>2</sub>, 0.025 mbar Ar).

### E. Einfluß der Substratorientierung

Die Orientierung des Si(100)- und Si(111)-Substrats hat nur eine geringe Auswirkung auf die Schichtausrichtung, wie in Abb. 5-76 (b) und (c) gezeigt. Die Borcarbid-Schichten auf polykristallinem WC-6%Co-Substrat haben einen anderen Eigenspannungszustand, der durch die kleinere Verschiebung des  $(211)_r$ -Reflexes angezeigt wird (Abb. 5-76 (a)). Die Überlagerung der Reflexe von WC-(100) und von  $B_4C$ -( $211$ )<sub>r</sub> verhindert die genaue Bestimmung der Linienverschiebung. Bei einer Substrattemperatur von 1100°C tritt Borcarbid auf dem WC-6%Co-Substrat schon im nichttexturierten Wachstum auf, vermutlich weil niedrigere Druckspannungen in den Schichten existieren.

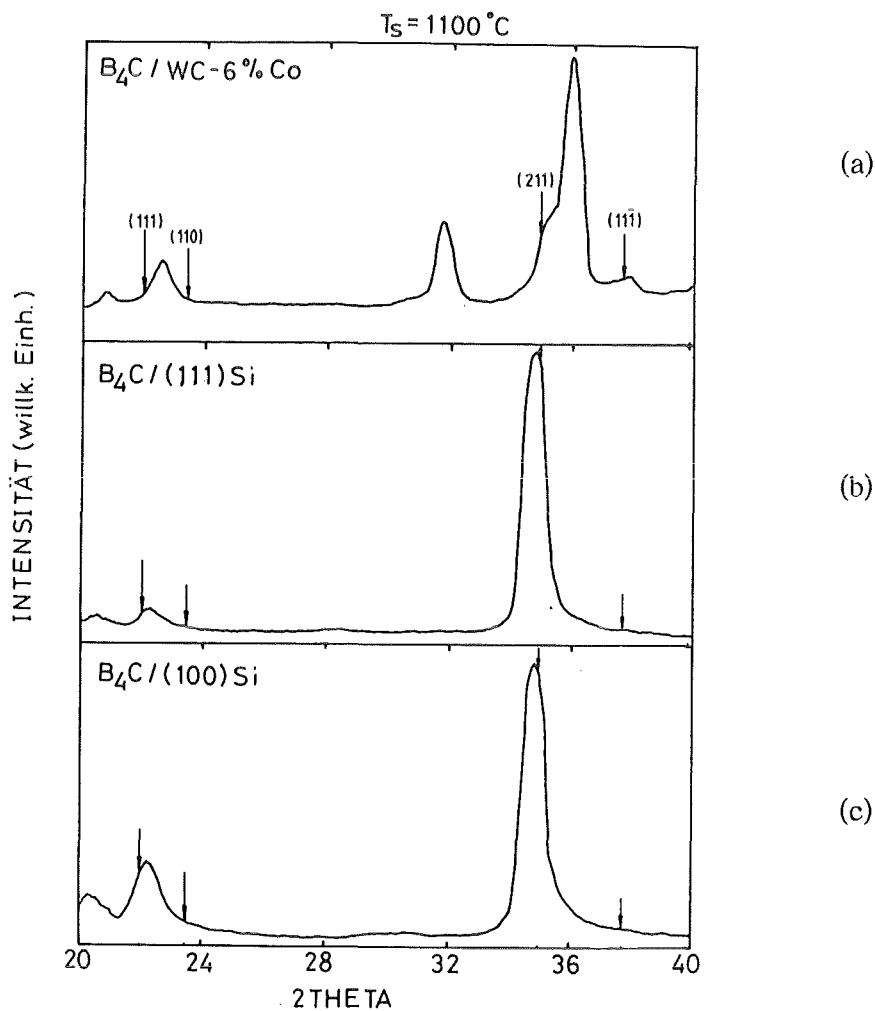


Abb. 5-76 XRD-Spektren von Borcarbid-Schichten auf (a) WC-6%Co, (b) Si(111) und (c) Si(100) ( $T_s = 1100^\circ C$ , HF-Leistung = 200W).

#### 5.2.3.4 Morphologie

##### A. Wachstumsmorphologie

REM-Aufnahmen an den Bruchkanten von Schichten werden in Abb. 5-77 gezeigt. Das entsprechende Strukturzonenmodell wird zum Vergleich mit dargestellt. Die Bilder lassen eine typische säulenförmige Struktur erkennen. Die Schichtdichte war  $2.47 \text{ g/cm}^3$ , das ist etwa 98% der theoretischen Dichte. Die Schichten zeigen keinen nachweisbaren Unterschied in der Schichtdichte und der Wachstumsmorphologie im Vergleich mit Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und Bias-Spannungen hergestellt wurden. Die Säulen bestehen aus kugelförmigen Clustern. Die Größe der Cluster lag zwischen 100 bis 200 nm, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Diese Morphologie ist typisch für Materialien, für die die Umwandlungstemperatur amorph-kristallin größer als  $0.4 T_m$  ist. Der sogenannte „*self-shadowing effect*“ kann eine solche Morphologie verursachen /262/. Die Cluster schatten sich am Anfang des Wachstums voneinander ab, weil die Oberflächendiffusion der amorphen Phase kleiner ist.

##### B. Oberflächenmorphologie

Abb. 5-78 zeigt AFM-Aufnahmen der Borcarbid-Schichten. Man erkennt, daß die Schichten eine kugelförmige Oberflächenmorphologie (Cluster) besitzen. Die Morphologie ist vergleichbar mit der von gesputterten Schichten nach /158/ und von CVD-Schichten nach /161/. Der Durchmesser der Kugeln  $D$  lag zwischen 100 und 200 nm. Die mittlere Rauigkeit  $R_a$  der  $B_4C$ -Schichten lag zwischen 0.6 bis 14 nm. Die Abhängigkeit des Durchmesseres und der mittleren Rauigkeit von der Substrattemperatur und Bias-Spannung sind in Abb. 5-79 und Abb. 5-80 angegeben. Je größer die Kugeln sind, desto rauher ist die Schicht. Im allgemeinen sind die amorphen Schichten glatter. Die Rauigkeit nahm wegen der Rekristallisation mit zunehmender Substrattemperatur zu. Die Entstehung von nichttexturiert gewachsenen Körner bei  $V_B = -50 \text{ V}$ , die kleiner sind, hat eine Reduktion der Rauigkeit zur Folge. Die nichttexturiert gewachsenen Körner werden mit zunehmender Bias-Spannung größer. Die durch das Ionenbombardement amorphisierten Schichten (ab  $V_B = -80 \text{ V}$ ) sind rau im Vergleich mit den bei niedrigen Substrattemperaturen hergestellten amorphen Schichten. Die Topologie wird wahrscheinlich zum Teil durch Ionenätzen verursacht.



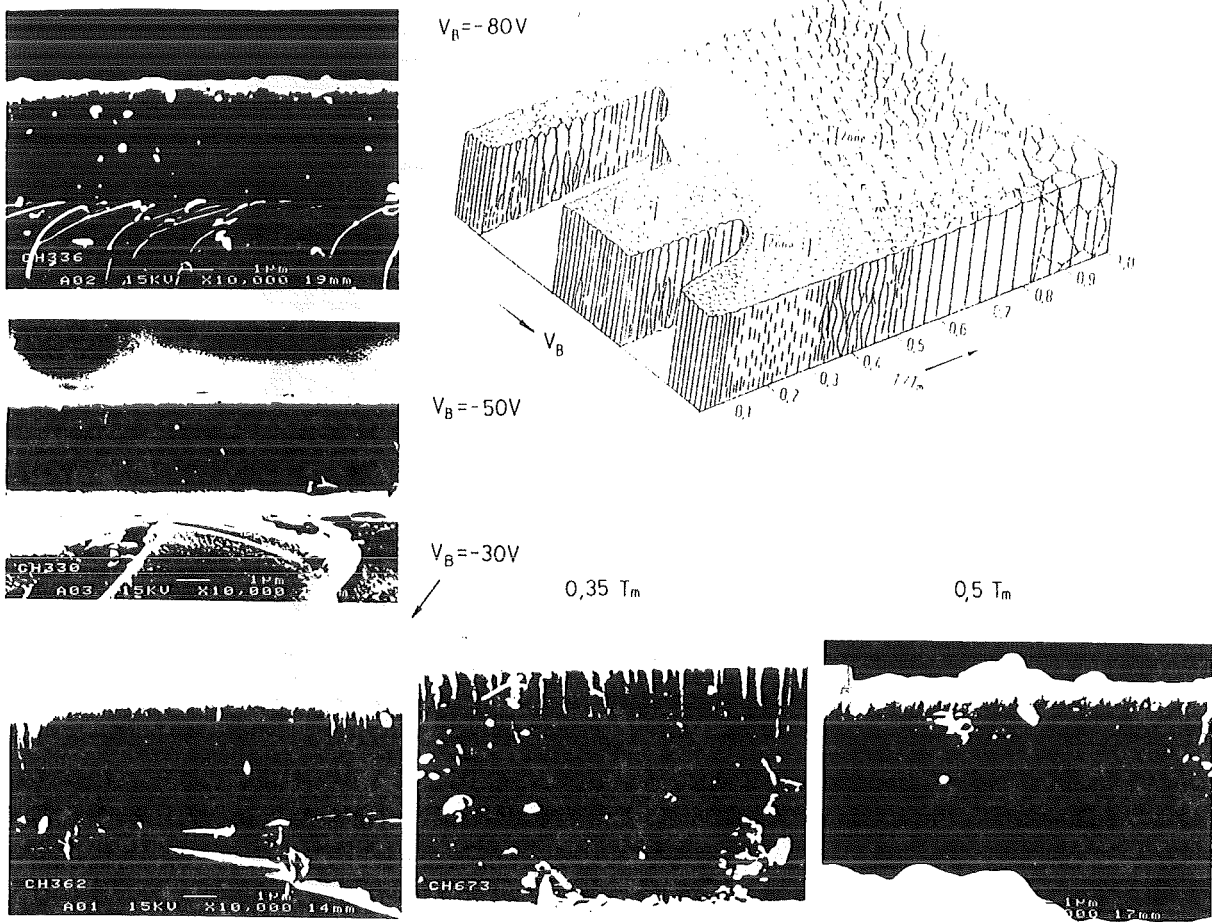
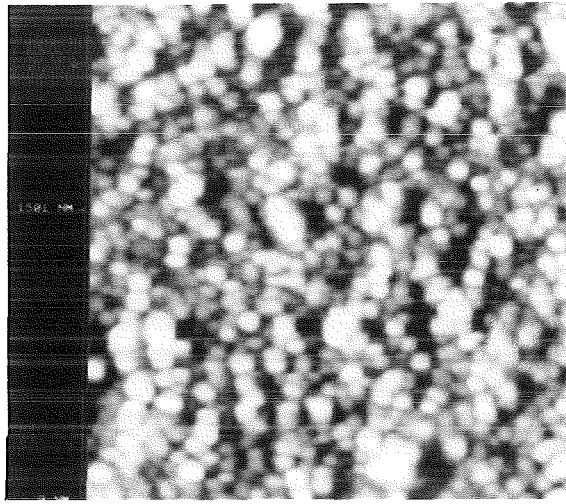
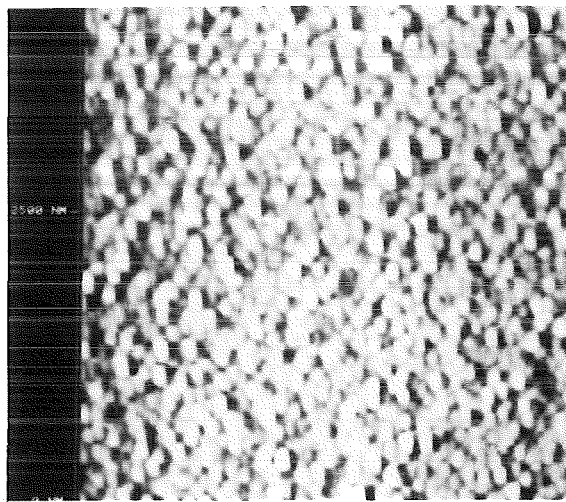


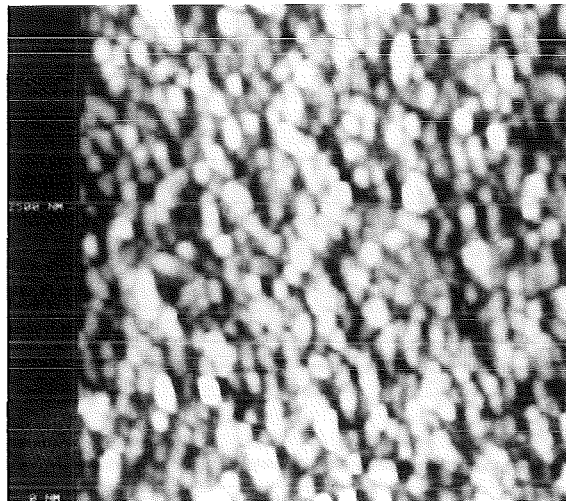
Abb. 5-77 REM-Aufnahmen von Borcarbid-Schichten mit der Bias-Spannung  $V_B$  und der reduzierten Temperatur ( $T_s/T_m$ ) ( $T_s$  : Substrattemperatur,  $T_m$  : Schmelztemperatur) als Parameter.



(a)



(b)



(c)

Abb. 5-78 AFM-Aufnahmen von (a) amorphen, (b) texturierten und (c) nicht texturierten Borcarbid-Schichten.

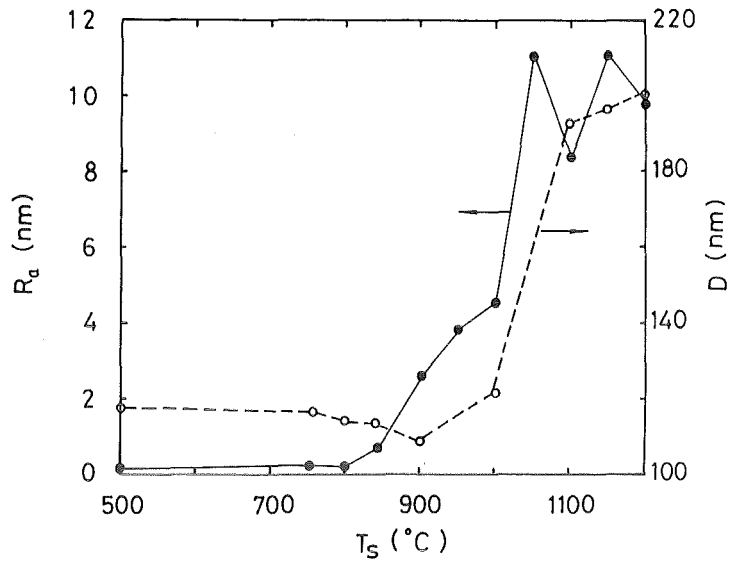


Abb. 5-79 Rauigkeit  $R_a$  und mittlerer Durchmesser der Cluster D als Funktion der Substrattemperatur  $T_s$ .

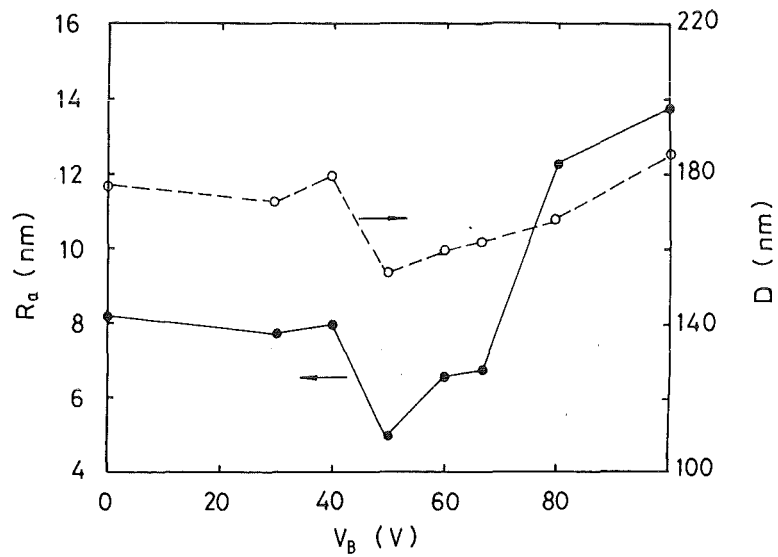


Abb. 5-80 Rauigkeit  $R_a$  und mittlerer Durchmesser der Cluster D als Funktion der Bias-Spannung  $V_B$ .

## 5.2.4 Bindungszustand gesputterter Schichten

### 5.2.4.1 Das Sputtern in reinem Argon

Abb. 5-81 und 5-82 stellen das XPS-Übersichtsspektrum und die entsprechenden B 1s, C 1s und O 1s-Photolinien einer Borcarbid-Schicht dar. Die Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von 1100°C, einer HF-Leistung von 200W in reinem Argon gesputtert. Dadurch ist die Schicht nanokristallin und texturiert. An der Oberfläche enthält sie ungebundenes Bor und Kohlenstoff (s. Abb. 5-82 (a) und (b)). Ob die freien Adatome sich während der Sputterzeit (Schichtdicke) verbinden, ist unklar. Die Kohlenstoff-Kontamination verursacht zum Teil das freie Kohlenstoffsignal. Jedoch zeigt die XRD-Analyse kein kristallines Bor und Graphit. Die Existenz von Borsilicid und Boroxid ist nicht nachweisbar, vermutlich weil Sauerstoff und Bor im ungebundenen Zustand vorliegen.

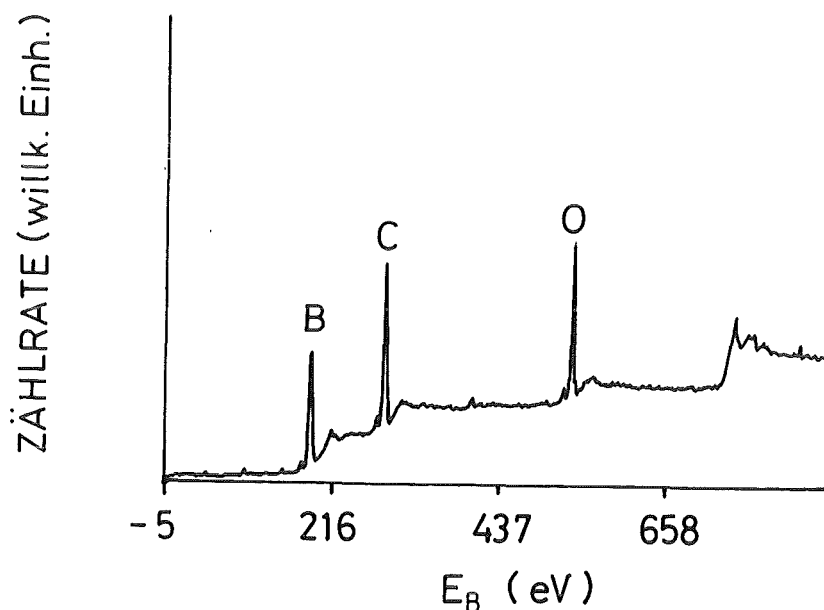


Abb. 5-81 XPS-Übersichtsspektrum einer Borcarbid-Schicht ( $T_s = 1100^\circ\text{C}$ , HF-Leistung = 200 W,  $E_B$  = Bindungsenergie).

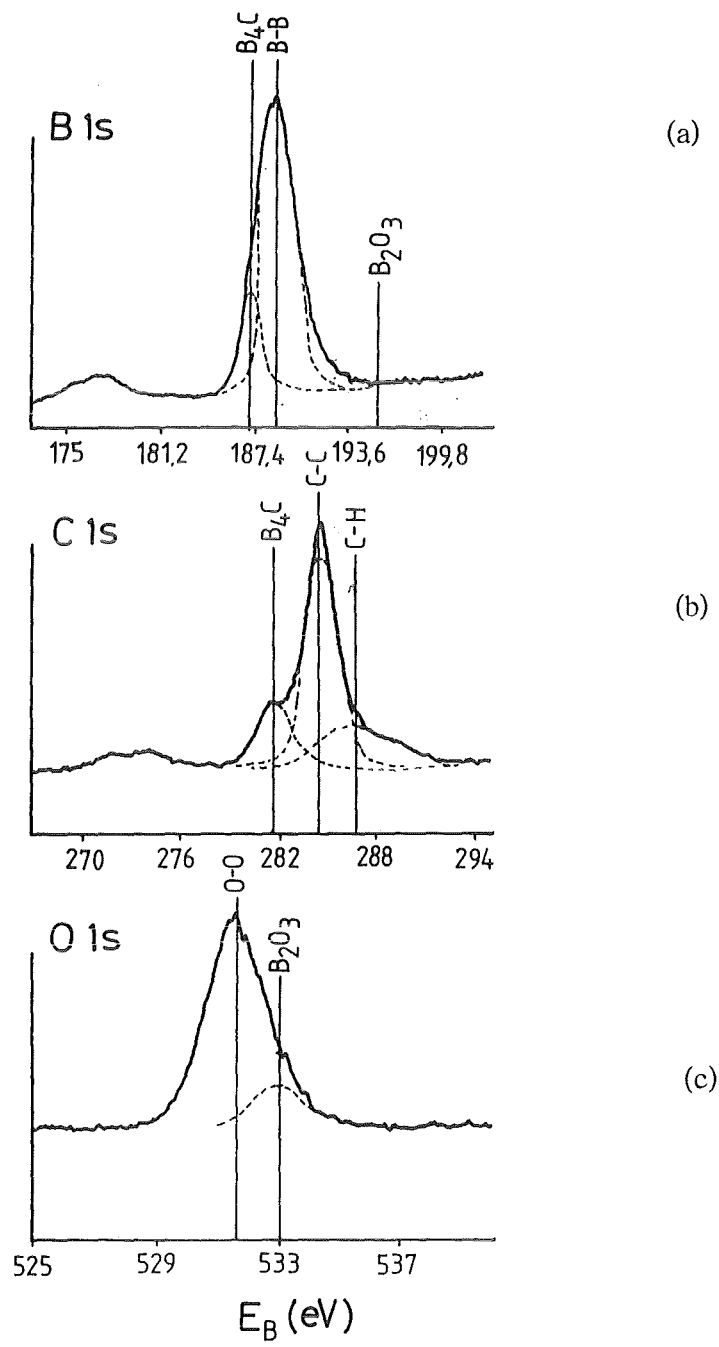


Abb. 5-82 (a) B 1s-, (b) C 1s und (c) O 1s-Photolinien der Borcarbid-Schicht aus Abb. 5-81.

#### 5.2.4.2 Sputtern in Argon-Stickstoff

Abb. 5-83 zeigt die B 1s-, C 1s- und N 1s-Photolinie einer Borcarbid-Schicht, die in einem Sputtergas aus 0.038 mbar Argon und 0.002 mbar Stickstoff hergestellt wurde (vgl. Abb. 5-73 (c)). Die Ergebnisse stimmen mit der XRD-Analyse im Kapitel 5.2.3.3 überein, aus der man die Entstehung von Bornitrid oder (B,C)N feststellen kann. Die meisten XPS-Analysen des (B,C)N in der Literatur zeigen, daß die C 1s-Photolinie bei der Graphitlinie und die B 1s-Photolinie bei der Bornitridlinie liegt. Die N 1s-Photolinie liegt bei 398 eV, 399.5 eV /263/ oder 400.1 eV /231/. Dadurch kann (B,C)N auch in unseren XPS-Spektren zuzuordnen sein.

#### 5.2.5 Diskussion der Herstellung von Borcarbid-Schichten

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist das texturierte Wachstum von Borcarbid mit der bevorzugten Wachstumsrichtung parallel zur Normalen der hexagonalen Ebene beim Sputtern ohne Bias-Spannung. Das texturierte Wachstum ist vermutlich die Folge der biaxialen Eigenspannungen in den Schichten. Der Widerstand gegen Druckbeanspruchung parallel zur Normalen der hexagonalen Ebene ist wahrscheinlich - es liegen keine experimentellen Daten bisher vor - kleiner als der senkrecht zur Normalen. Dadurch ist das Wachstum in Richtung der Normalen energetisch begünstigt /243/. Die biaxialen Eigenspannungen sind die Folge der Argon-Inkorporation. Wenn das Ionenbombardement beim Bias-Sputtern einen kritischen Wert überschreitet, fängt die Rekristallisation an und damit tritt nichttexturiertes Wachstum auf. Der spezifische Ionenimpuls (s. Kapitel 5.1.6.2) nimmt mit zunehmender HF-Leistung von 161  $(\text{eV}\cdot\text{amu})^{1/2}$  bei 100 W auf 562  $(\text{eV}\cdot\text{amu})^{1/2}$  bei 400 W zu. Der spezifische Ionenimpuls bei 200 W steigt jedoch schnell mit zunehmender Bias-Spannung  $V_B$  von 397  $(\text{eV}\cdot\text{amu})^{1/2}$  bei  $V_B = 0$  auf 1550  $(\text{eV}\cdot\text{amu})^{1/2}$  bei  $V_B = -50\text{V}$  an. Die Schichten wurden durch stärkeren Ionenbeschuß amorphisiert. Der entsprechende Ionenimpuls zur Amorphisierung ist 2050  $(\text{eV}\cdot\text{amu})^{1/2}$ .

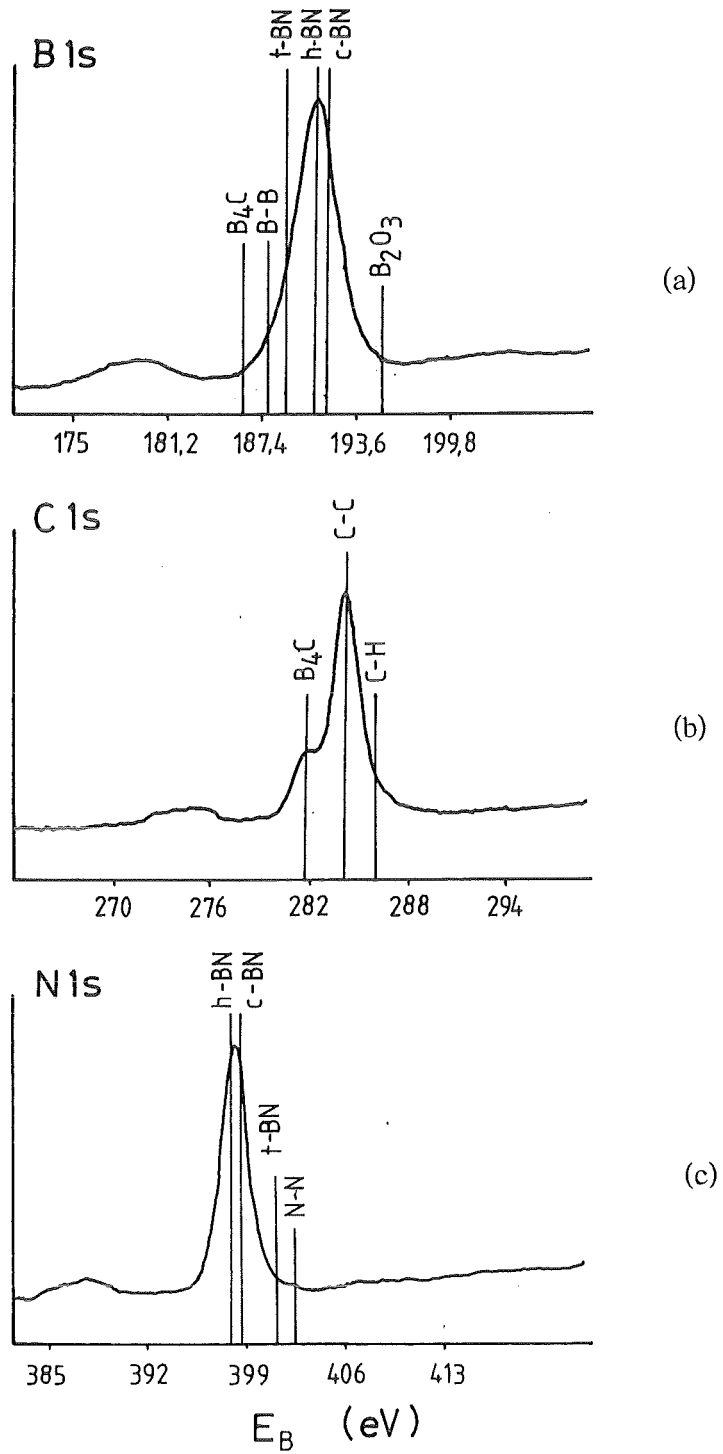


Abb. 5-83 (a) B 1s-, (b) C 1s- und (c) N 1s-Photolinien der Schicht in Abb. 5-73 (c).

### 5.3 Mechanische und Tribologische Eigenschaften und deren Modifikation durch Ionenimplantation

In diesem Kapitel werden sowohl die mechanischen und tribologischen Eigenschaften gesputterter Borcarbid- und Bornitrid-Schichten abhängig von der Struktur als auch von deren Modifikationen durch Ionenimplantation angegeben. Resultierend aus diesen gemeinsamen Materialeigenschaften ergibt sich eine bessere Beurteilung der Sputtertechnik als Herstellungsmethode und der Ionenimplantation als Methode der Oberflächen- und Grenzflächenvergütung. Da in dieser Arbeit die mechanischen und tribologischen Eigenschaften der Borcarbid-Schichten mit denen des massiven Borcarbids vergleichbar sind, wurde zunächst der Einfluß des Ionenbeschusses auf die Borcarbid-Schichten und anschließend auf die Bornitrid-Schichten untersucht und dargestellt.

#### 5.3.1 Borcarbid-Schichten

##### 5.3.1.1 Gesputterte Borcarbid-Schichten

###### A. Härte

Hier sind die durch das Vickers-Verfahren ermittelten Härte-Werte dargestellt. Die Ultramikrohärte-Messungen wurden nur für die implantierten Schichten verwendet. Abb. 5-84 zeigt die Abhängigkeit der Vickers-Härte einer kristallinen Borcarbid-Schicht von der Prüflast. Die Schicht wurde bei einer HF-Leistung von 200 W und einer Substrattemperatur von 1100°C auf Si-Substrat hergestellt. Die Schichtdicke war 3,9 µm. Man kann die Ergebnisse in drei Bereiche unterteilen (ISE-,  $H_f$ - und H-Bereich), wie im Kapitel 4.9.1.1 diskutiert. Im ISE-Bereich hängt die gemessene Härte von der Geometrie des Eindringkörpers ab, im  $H_f$ -Bereich von der Schicht allein und im H-Bereich von der Schicht und dem Substrat. Die Schichthärte ist 6300 HV 0.05 im ISE-Bereich bzw. 2800 HV 0.2 im  $H_f$ -Bereich. Die gemessene Härte bei einer Prüflast von 3,92 N ist 2600 HV 0.4. Dabei wurden die bekannten Werte für den Elastizitätsmodul der Schicht und des Substrats eingesetzt und angenommen, daß die Streckspannung  $\sigma = HV/2.1$  und  $n = 1/3$  ist /208/. Die Auswertung nach Gl. (4-14) und (4-15) ergibt eine Vickershärte von 2200 HV 0.4 für das finite Elementmodell und eine Vickershärte von 2500 HV 0.4 für das Volumenanteilmodell. Beide Modelle liefern trotz starker Vereinfachung akzeptable Ergebnisse. Sie



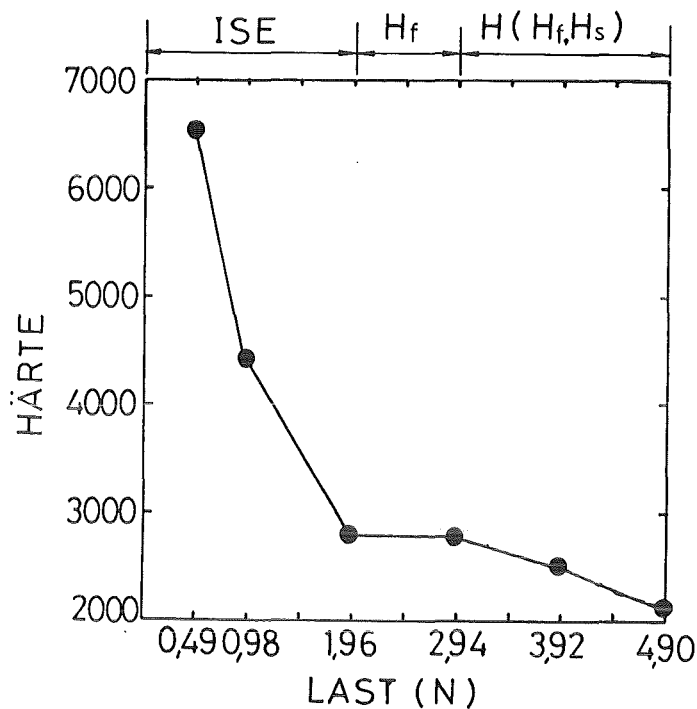


Abb. 5-84 Die Lastabhängigkeit (Eindringtiefenabhängigkeit) der Vickers-Härte einer kristallinen Borcarbid-Schicht.

bestätigen die Gültigkeit des Vickers-Verfahrens für Borcarbid-Schichten. Die Härte der Borcarbid-Schichten hängt von ihrer Mikrostruktur und damit von den Abscheideparametern ab. Abb. 5-85 zeigt die Vickershärte als Funktion der Substrattemperatur. Die Härte der amorphen Schichten lag zwischen 2400 HV 0.2 und 2600 HV 0.2 und die Härte der kristallinen Schichten lag zwischen 2800 HV 0.2 und 2900 HV 0.2.

Abb. 5-86 stellt die Abhängigkeit der Vickershärte von der Bias-Spannung dar. Für die nichttexturierten Schichten reduziert sich die Härte auf 2000 bis 2200 HV 0.2. Die Schichten sind weicher als die amorphen Schichten, obwohl die Argon-Inkorporation eine beträchtliche Eigenspannung in den Schichten verursacht. Die Reduzierung der Härte ist vermutlich sowohl der Zunahme der Porosität aufgrund der Argon-Inkorporation als auch der Entstehung einer amorphen Schicht an der Oberfläche zuzuschreiben.

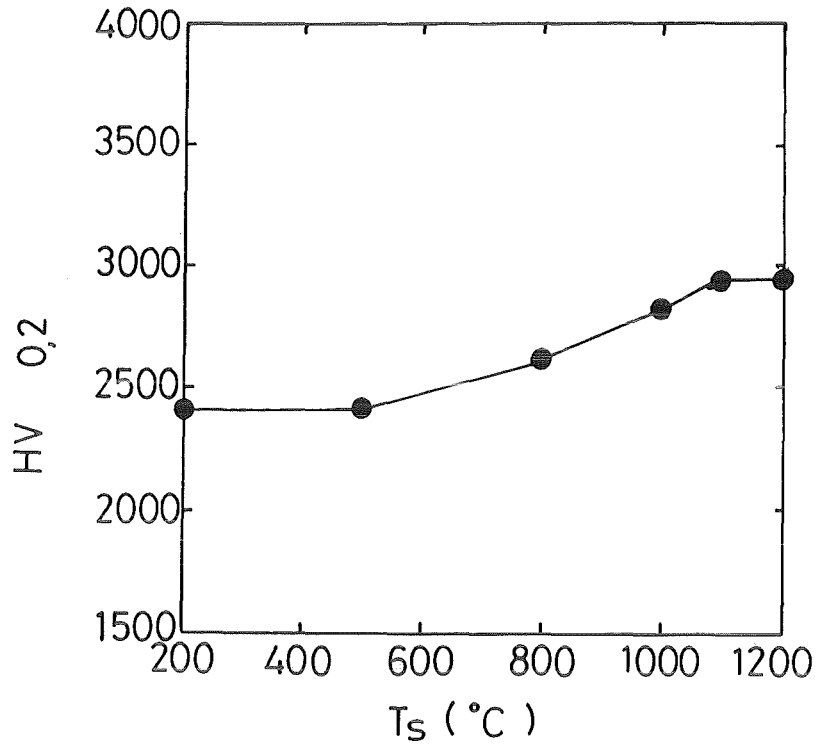


Abb. 5-85 Vickershärte (HV 0.2) der Borcarbid-Schichten als Funktion von der Substrattemperatur  $T_s$ . (Prüfkraft = 200 g = 1.96 N).

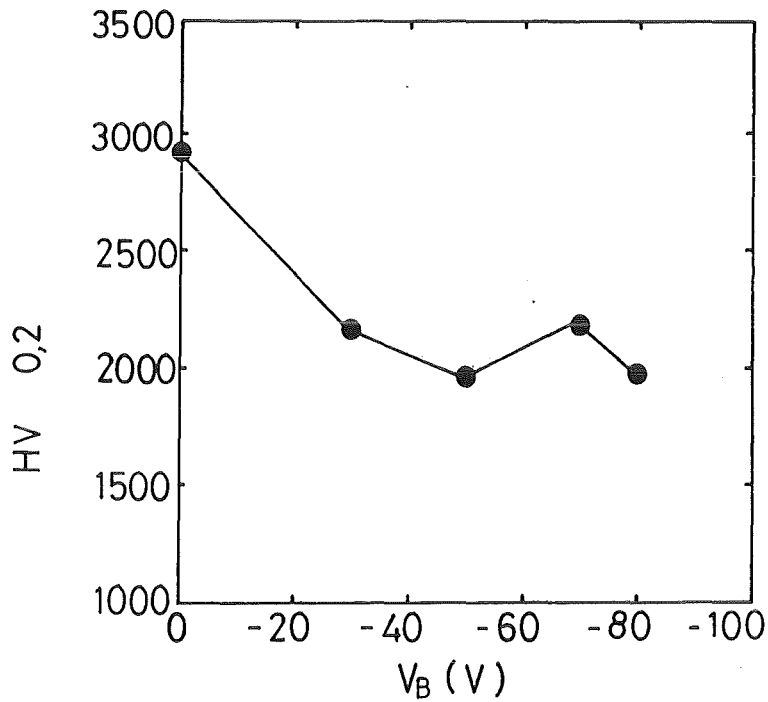


Abb. 5-86 Vickershärte (HV 0.2) der Borcarbid-Schichten als Funktion von der Bias-Spannung  $V_B$ . (Prüfkraft = 200 g = 1.96 N).

## B. Rißbildung und Ausbreitung (Zähigkeitabschätzung)

Die gesamten Rißlänge der Palmqvistrisse wird zur Abschätzung der Zähigkeit verwendet. Die Palmqvistrisse bilden sich schon bei einer Prüfkraft von 0,98 N, siehe Abb. 5-87. Die gesamte Rißlänge als Funktion von Substrattemperatur und Bias-Spannung werden in Abb. 5-88 und 5-89 dargestellt. Je länger der Riß bei gleicher Prüfkraft ist, desto geringer ist der Rißbildungswiderstand. Dadurch sind im allgemeinen die amorphen Borcarbid-Schichten zäher als die texturierten Borcarbid-Schichten die wiederum zäher sind als die nichttexturierten Borcarbid-Schichten. Die Rißlänge wächst langsam mit zunehmender Substrattemperatur und Bias-Spannung. Bei Strukturänderung sowohl von amorph zu kristallin als auch von texturiert zu nichttexturiert steigt sie dagegen sehr schnell. Ab 3,92 N entstehen anderen Rißarten, wie z.B. die Seitenrisse, und das Verhalten ändert sich (s. Kapitel 4.9.2). Die Eigenspannung spielt auch eine wichtige Rolle für die Ausbreitung der Risse, die Fehler zur Abschätzung der Zähigkeit führt. Obwohl die Gültigkeit der Berechnung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors (Rißzähigkeit  $K_{IC}$ ) aus der gesamten Rißlänge für Hartstoffschichten in Zweifel steht, versuchen wir hier nur die Größenordnung zu gewinnen. Die empirische Beziehung nach /220/ wurde verwendet. Sie lautet :

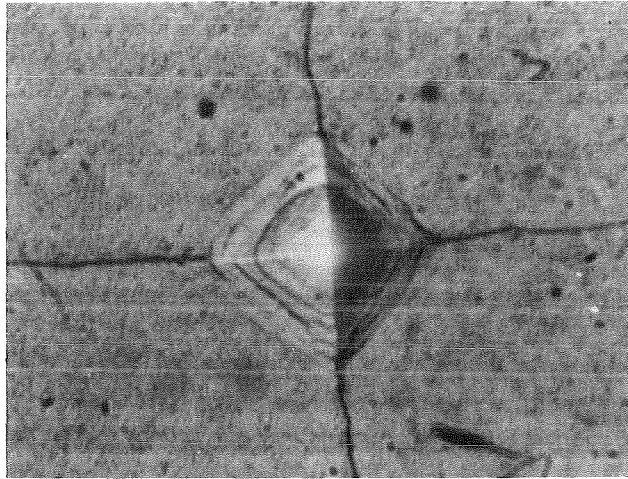
$$K_{IC} = 0.092 F / (0.25L + 0.5d) \quad \dots\dots\dots (5-7)$$

mit L = Gesamte Rißlänge in m, F = Prüfkraft in N und d = Diagonallänge des Vickereindrucks in m

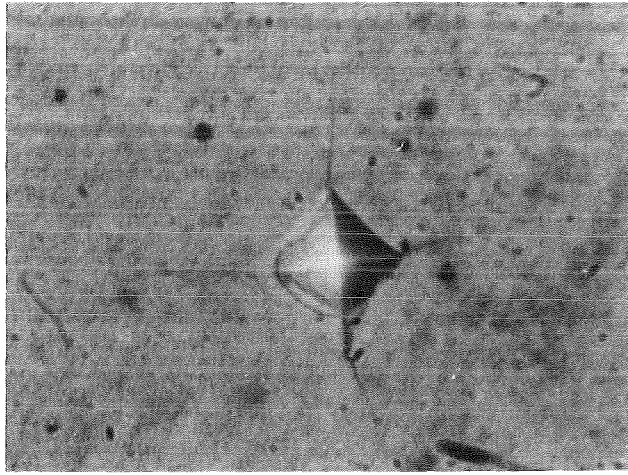
Die errechneten Werte lagen zwischen 2 und 3,5 MPa $\sqrt{m}$ . Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten für Borcarbid-Sinterkörpern, dessen  $K_{IC}$  zwischen 3 und 4 MPa $\sqrt{m}$  liegt /264/.

## C. Haftfestigkeit

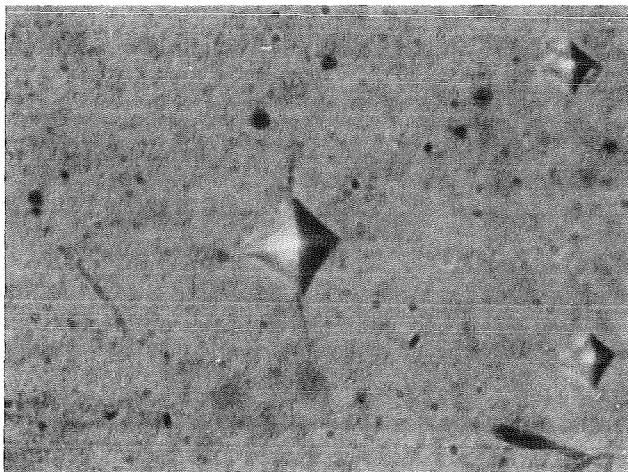
Die durch der Ritztest ermittelte kritische Last  $L_c$  wird zur Bestimmung der Haftfestigkeit verwendet. Die kritische Last von Borcarbid-Schichten auf Si- und WC-6%Co-Substraten betrug 14 bis 16 N bzw. 4 bis 6 N. Die geringe Haftfestigkeit unterstützt nicht die Behauptung nach Jankowski und Makowiecki /265/, daß eine chemische Reaktion zwischen WC und B<sub>4</sub>C existiert. Obwohl die WC-6%Co-Substrate rauher sind als die Si-Substrate, ist die Haftfestigkeit



(a)



(b)



(c)

Abb. 5-87 REM-Aufnahmen von Palmqvistrissen für ein Last von (a) 3.92 N, (b) 1.96 N und (c) 0.98 N.

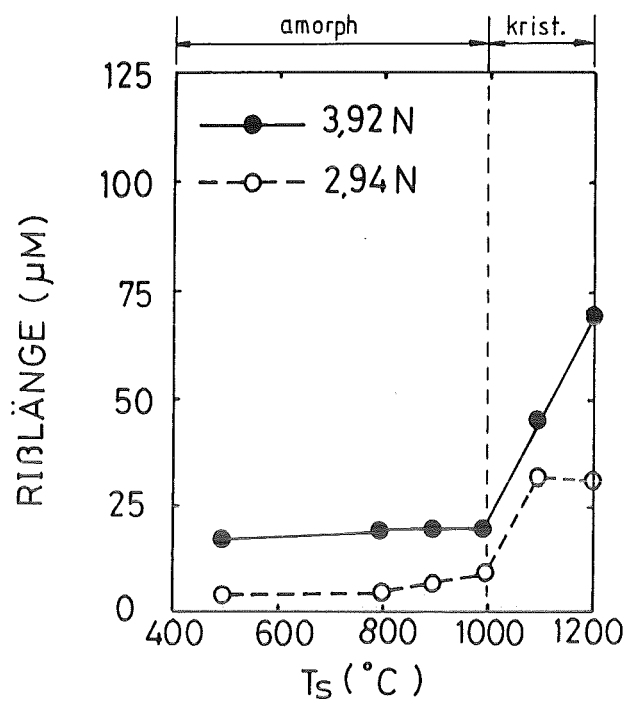


Abb. 5-88 Gesamte Rißlänge  $L$  als Funktion der Substrattemperatur  $T_S$  mit der Prüfkraft als Parameter.

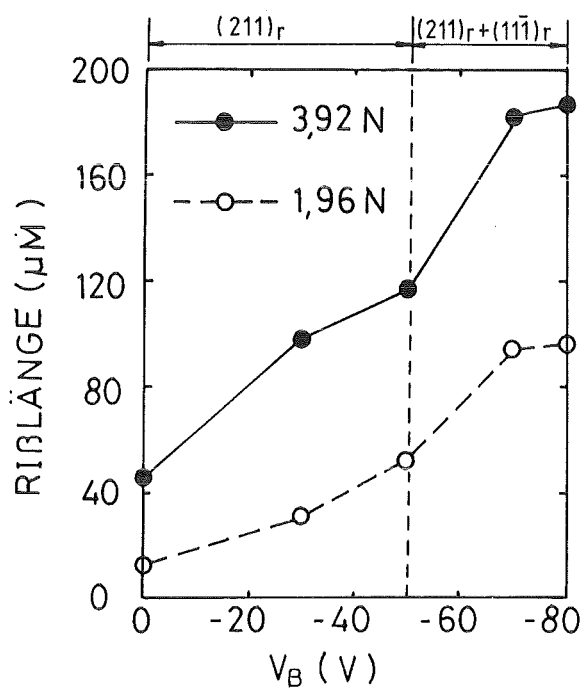


Abb. 5-89 Gesamte Rißlänge  $L$  als Funktion der Bias-Spannung  $V_B$  mit der Prüfkraft als Parameter.

für die Borcarbid-Schichten auf vorgespütteten WC-6%Co-Substraten nur 4~6 N. Man kann daher feststellen, daß die niedrigere Haftfestigkeit weder auf die Rauigkeit noch auf die oxidierte Oberfläche zurückzuführen ist, sondern auf den Spannungszustand und auf das Schichtgefüge beruht. Wie im Kapitel 5.2.3.2 gezeigt wird, sind die Druckspannungen der Borcarbid-Schichten auf WC-6%Co-Substraten kleiner und das Wachstum ist nichttexturiert. Dies sind vermutlich die Gründe für niedrige Haftfestigkeit.

#### D. Vergleich in der Literatur

Tab. 5-2 zeigen die mechanischen Eigenschaften von Borcarbid-Sinterkörpern und der Borcarbid-Schichten, die in dieser Arbeit (Schicht 1) und in der Literatur (Schicht 2 und 3) untersucht wurden. Schicht 2 ist eine 7 µm dicke, gesputterte, amorphe Borcarbid-Schicht auf Saphir /158/, und Schicht 3 ist eine 4.9 µm dicke, mikrokristalline CVD-Schicht auf WC-6%Co /266/. Der Elastizitätsmodul wurde durch das Ultramikrohärte-Verfahren ermittelt, das im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Die Ergebnisse zeigen, daß die Eigenschaften der Schichten in dieser Arbeit mit den Bulk-Eigenschaften vergleichbar sind. Allerdings ist die Haftfestigkeit für Anwendungen unter größerer tribologischer Beanspruchung nicht ausreichend. Die gesputterten Schichten können aber z.B. als Korrosionsschutzschicht dienen.

Tab. 5-2 Eigenschaften der Borcarbid-Schichten und des Borcarbid-Sinterkörpers

Eigenschaften	Schicht			Bulk
	1	2	3	
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2.47	-	-	2.52
Härte (HV)	2800	1825	4000	2800~3400
Elastizitätsmodul (GPa)	380	-	-	380~460
Rißzähigkeit (MPa/m)	2~3.5	-	-	3~4

### 5.3.1.2 Implantierte Borcarbid-Schichten

#### A. Charakterisierung der Implantation

##### a. Reichweiteverteilung

Für einen monoenergetischen Ionenstrahl erhält man nach dem LSS-Modell eine Normalverteilung der Ionen, die durch die Gl. (2-40) und (2-41) beschrieben wird. Die wahre Ionenverteilung wurde durch die RBS-Analyse ermittelt. Als Beispiel ist in Abb. 5-90 ein typisches Rückstreuspektrum von einer Borcarbid-Schicht auf Silizium dargestellt nach Implantation von  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  bei 50 keV und Zimmertemperatur. Die gestrichelte Linie ist das Ergebnis der RUMP-Simulation, wobei die Ionenverteilung als Normalverteilung angenommen wurde. Die so bestimmte Reichweite war 118.6 nm mit einer Standardabweichung von 25 nm. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten von 107.9 nm für die Reichweite und 24.2 nm für

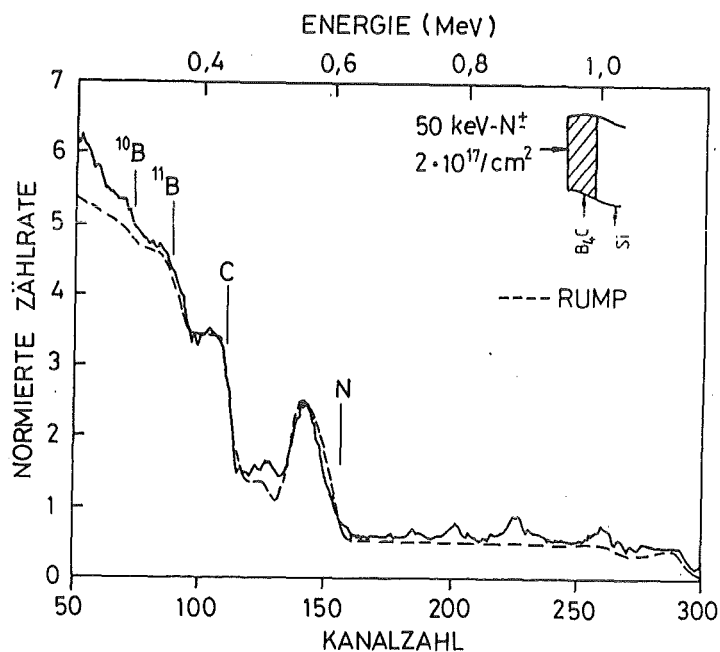


Abb. 5-90 Typisches RBS-Spektrum einer mit Stickstoffionen implantierten Borcarbid-Schicht. (Probentemperatur  $T_1 = 25^\circ\text{C}$ ).

die Standardabweichung. Die Konzentration im Maximum der Verteilung ist nach G1. (2-42)  $3.2 \cdot 10^{22}$  Atome/cm<sup>3</sup> (24 at%). Die experimentell bestimmte Reichweite bei einer Probertemperatur ( $T_I$ ) von 600°C war 120 nm und die Standardabweichung war 38 nm. Es bedeutet, daß bei dieser Temperatur die Diffusion von Stickstoff vernachlässigbar ist. Die Ionenverteilung der Experimente, die mit dem Ionenstrahlprofil bestrahlt wurden, wurde nach /267/ in ein zusammengesetztes Profil umgerechnet.

b. Strahlenschädenverteilung

Die Verteilung der verlagerten Atome wurde mit Hilfe des TRIM-Programms abgeschätzt. Als Beispiel ist ein Ergebnis in Abb. 5-91 angezeigt. Die Energie der einfallenden Ionen beträgt 100 keV. Da die Werte für die Verlagerungsenergie für Bor und Kohlenstoff  $E_d$  in Borcarbid nicht bekannt sind, wurde ein Mittelwert von 20 eV angenommen. Für die meisten Materialien liegt  $E_d$  im Bereich von 2.0 bis 30 eV. Der Diamant hat vermutlich den größten Wert  $E_d$  von 55 eV /268/.

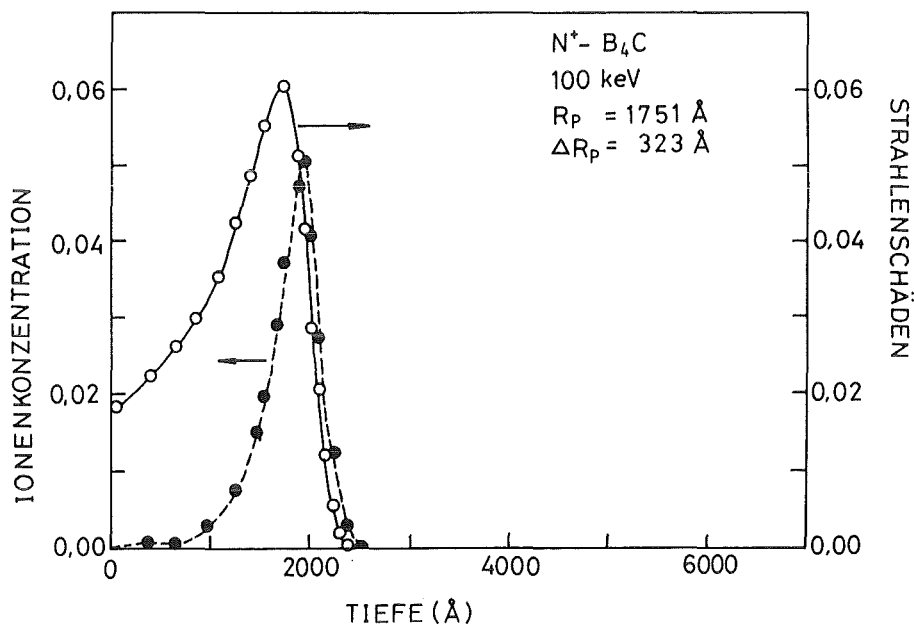


Abb. 5-91 Die Ionen- und Strahlenschäden-Verteilung nach der TRIM-Simulation einer Borcarbid-Schicht.



- B. Modifizierung der Eigenschaften von Borcarbid-Schichten
  - a. Modifizierung der Schichtoberfläche
    - (i) Strukturänderungen an der Oberfläche
      - Monoenergetische Ionenimplantation

Abb. 5-92 zeigt den  $(211)_r$ -Reflex einer Borcarbid-Schicht nach Stickstoff-Implantation, deren Ionenverteilung in Abb. 5-90 angegeben wird, als Funktion der Probestemperatur  $T_I$ . Die Linienverschiebung des  $(211)_r$ -Reflexes verkleinert sich mit zunehmender Probestemperatur, weil sich die Schichten entspannen. Das beweist, daß bei dieser Fluenz eine beträchtliche Relaxation stattfindet (s. Gl. (2-31)). Nach /269/ ist diese Relaxation der Entstehung von einer stark geschädigten *Oberflächenschicht* zuzuschreiben. Die Dicke der Schicht  $h_a$  ist etwa  $4 \Delta X_d$ , wobei  $\Delta X_d$  die Reichweitenstreuung der Strahlenschäden bedeutet /270/. Nach der TRIM-Simulation ergibt sich ein  $\Delta X_d$  von 26 nm und damit eine gesamten Dicke der Schicht von etwa 104 nm. Dies ist nur 2% der gesamten Schichtdicke.

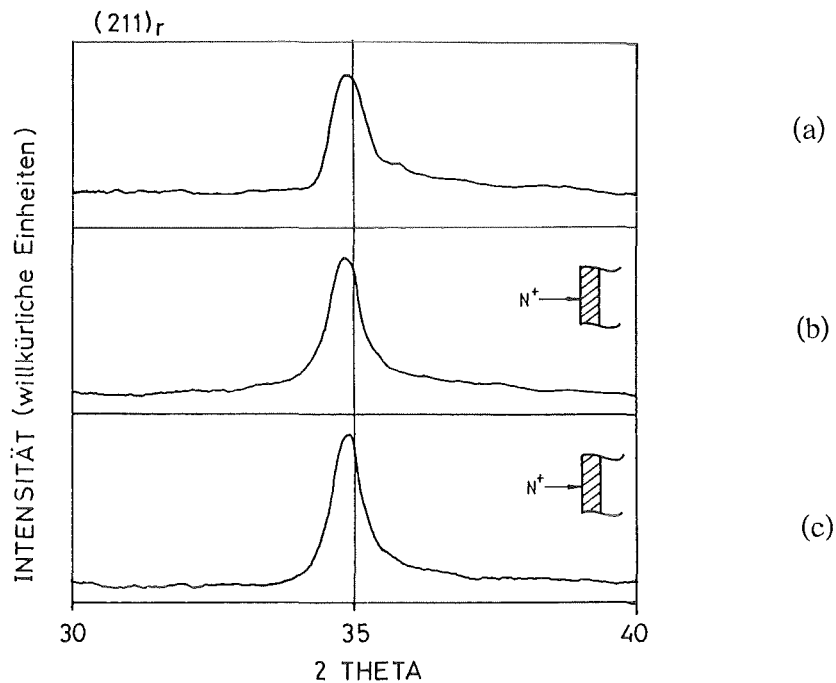


Abb. 5-92 XRD-Spektren (a) der nicht implantierten, (b) der bei  $T_I = RT$  implantierten und (c) der bei  $T_I = 600^\circ C$  implantierten Borcarbid-Schicht.

Der nachträgliche Ionenbeschuß bis zu einer Probertemperatur von 600°C hat keinen Einfluß auf die Texturierung. Weder eine Ionen-induzierte Rekristallisation noch eine Änderung der Oberflächenmorphologie ist nachweisbar.

Die Photolinien einer bei 600°C implantierten Borcarbid-Schicht werden in Abb. 5-93 gezeigt. Der Bindungszustand in Oberflächennähe ist anders als im Inneren der Borcarbid-Schicht (vgl. Abb. 5-93 und Abb. 5-82). Die Intensität von den als Borcarbid gebundenen Bor- und Kohlenstoff-Signale sind sowohl bei der B 1s-Photolinie als auch bei der C 1s-Photolinie für die implantierte Hälfte schwächer, als für die nicht implantierte Hälfte. Statt des Borcarbids besteht die Oberfläche aus einer Verbindung, in der Bor und Stickstoff in gebundenem Zustand vorkommt. Ob die Verbindung Bornitrid, Carbonitrid oder (B,C)N ist, läßt sich nicht entscheiden. Wir bezeichnen sie als *B-N-C-Verbindung*.

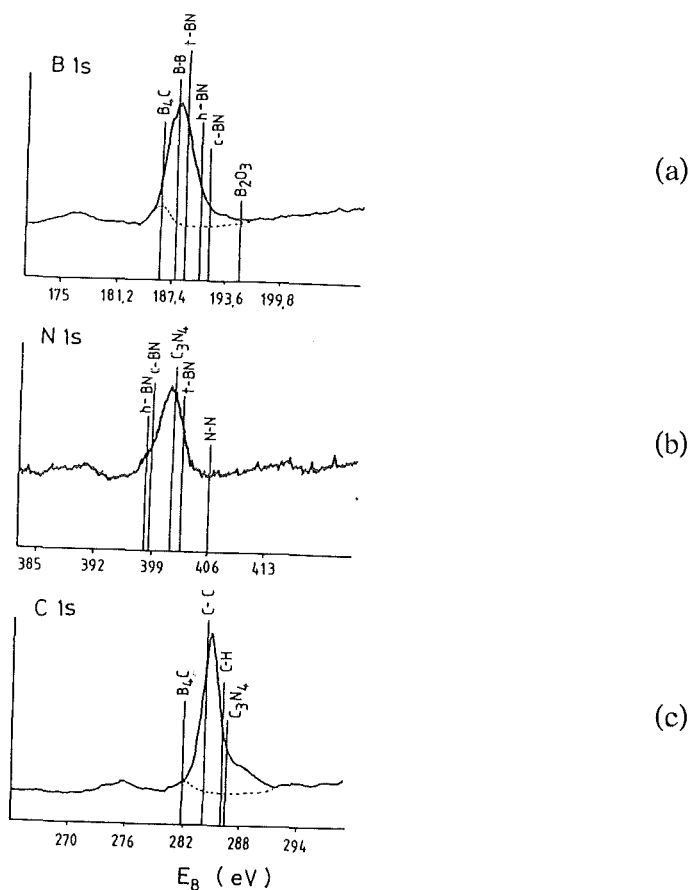


Abb. 5-93 (a) B 1s-, (b) N 1s- und (c) C 1s-Photolinien einer implantierten Borcarbid-Schicht.

- Ionenimplantation mit mehreren Energien

Ein RBS-Spektrum einer mit mehreren Energien implantierten Borcarbid-Schicht (das Ionenstrahlprofil ist in Abb. 4-5(a) angegeben) wird in Abb. 5-94 dargestellt. Die Meßwerte für die Reichweite und Reichweitenstreuung (Istwert) zusammen mit Sollwerten nach der theoretischen Berechnung sind in Tab. 5-3 angegeben. Das kontinuierliche Sputterätzen der Oberfläche während der Implantation verursacht die größere Ist-Reichweite und breitere Ist-Reichweitenstreuung. Die Profiländerung bei Implantation mit hoher Fluenz ist schwer zu erkennen, weil sich das Ionenverteilungsprofil mit dem Bor- und Kohlenstoff-Signal überlagert.

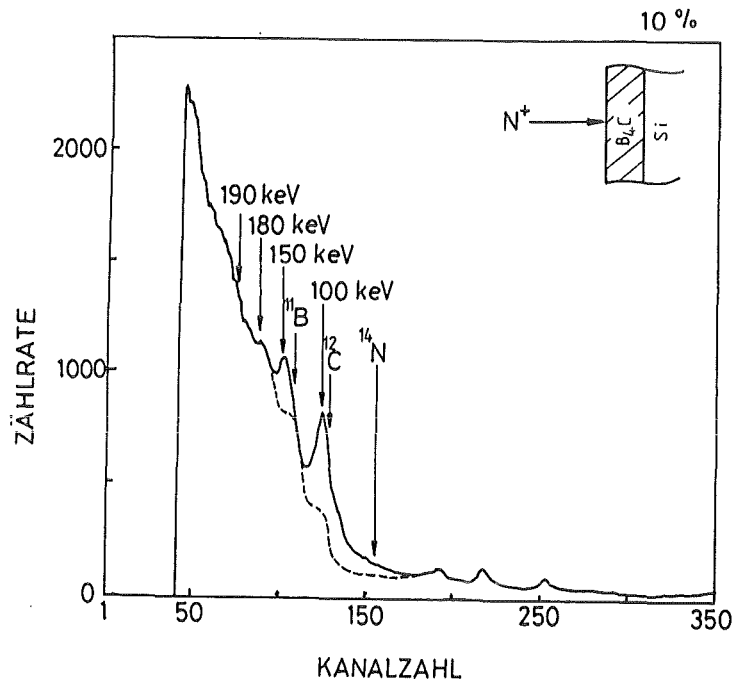


Abb. 5-94 RBS-Spektrum einer mit mehreren Energien implantierten Borcarbid-Schicht.

Die Dicke der geschädigten Oberflächenschicht ist wegen der Überlagerung der Strahlenschäden größer als  $4\Delta X_d$ . Es kommt jedoch keine Strukturänderung durch die XRD-Analyse nachgewiesen werden. Die Dicke der geschädigten

Tab. 5-3 Die Reichweite  $R_p$  und Reichweitenstreuung  $\Delta R_p$

Ionenenergie (keV)	Sollwert		Istwert	
	$R_p$ (nm)	$\Delta R_p$ (nm)	$R_p$ (nm)	$\Delta R_p$ (nm)
50	108	24	120	30
100	211	36	227	40
180	352	40	378	45
300	526	47	532	55

Schicht ist vermutlich dünner als 1/10 der gesamten Schichtdicke. Die abgeschätzte Strahlenschädenverteilung ist in Abb. 5-95 dargestellt. Wenn die Konzentration der Strahlenschäden einen kritischen Wert  $K^*$  überschreitet, wird die Schicht bis zu einer Dicke von  $h_a$  amorphisiert. Der Wert  $K^*$  wird meistens experimentell bestimmt. Die Schicht besteht nach der XPS-Analyse aus einer B-N-C-Verbindung.

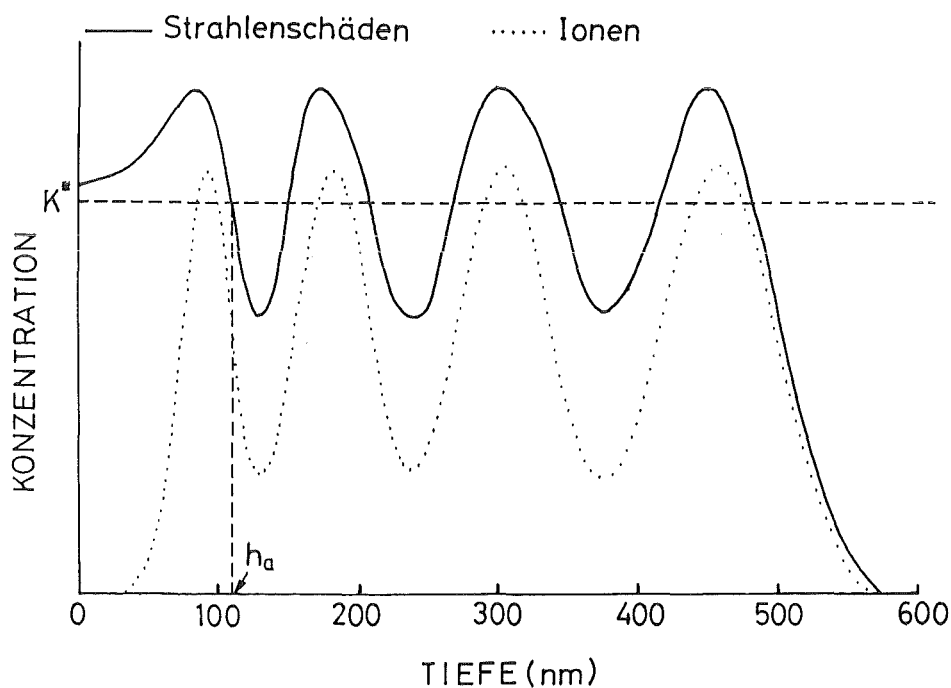


Abb. 5-95 Strahlenschäden- (Vollinie) und Ionenverteilung (gestrichelte Linie) nach Implantation mit mehreren Energien ( $K^*$  = kritische Strahlenschäden,  $h_a$  = Dicke der amorphisierten Schicht).

Abb. 5-96 zeigt das mit dem AFM gemessene Höhenprofil über die Grenze zwischen implantiertem und nicht implantiertem Bereich. Die implantierte Hälfte ist etwa 120 nm dünner als die nicht implantierte Hälfte. Dieser Dickenunterschied ist ein Differenzwert zwischen der totalen Dickenzunahme durch die Einlagerung von 10% Stickstoff und die Abtragung durch Sputterätzen durch dem Beschuß mit Stickstoffionen. Die Sputterausbeute für Stickstoffionen mit einer Energie von einigen hundert keV ist etwa 0.1 Atome/Ion (s. Abb. 2-1). Die atomare Dichte des Borcarbids ist  $1.37 \cdot 10^{23}$  Atome/cm<sup>3</sup>. Es ergibt sich für eine gesamte Fluenz von  $2 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> eine geätzte Dicke von etwa 150 nm. Da sich die Oberfläche durch Inkorporation von Stickstoffatome ausdehnt, ist der gemessene Höhenunterschied vernünftig.

Die topologische Änderung durch Ionenätzen ist bekannt /45/. Jedoch ist sie an nanokristallinen Schichten nicht so ausgeprägt zu erkennen, wie bei kristallinen Schichten. Die Borcarbidschichten sind relativ glatt. Der Ionenstrahl sputterätzt die Schichten gleichmäßig. Dadurch ist die Änderung der Oberflächenmorphologie durch AFM-Aufnahmen nicht zu erkennen, wie in Abb. 5-97 demonstriert.

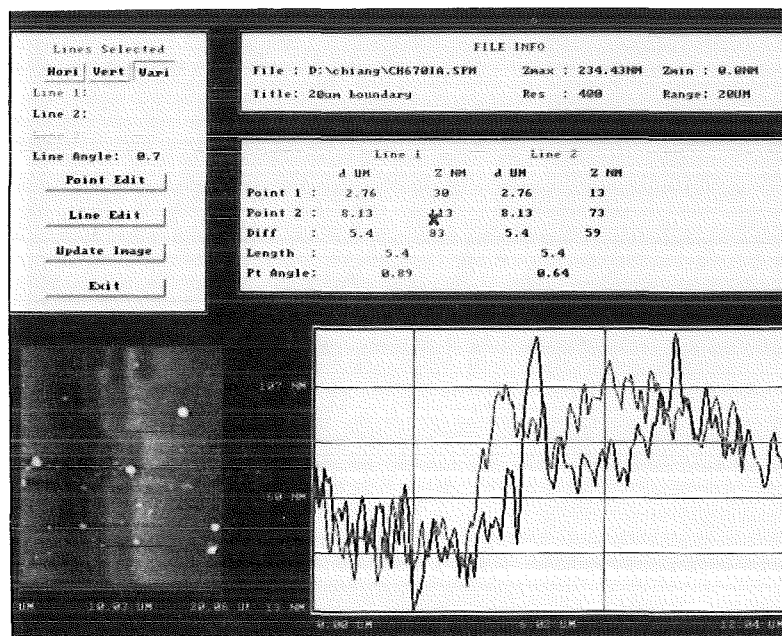
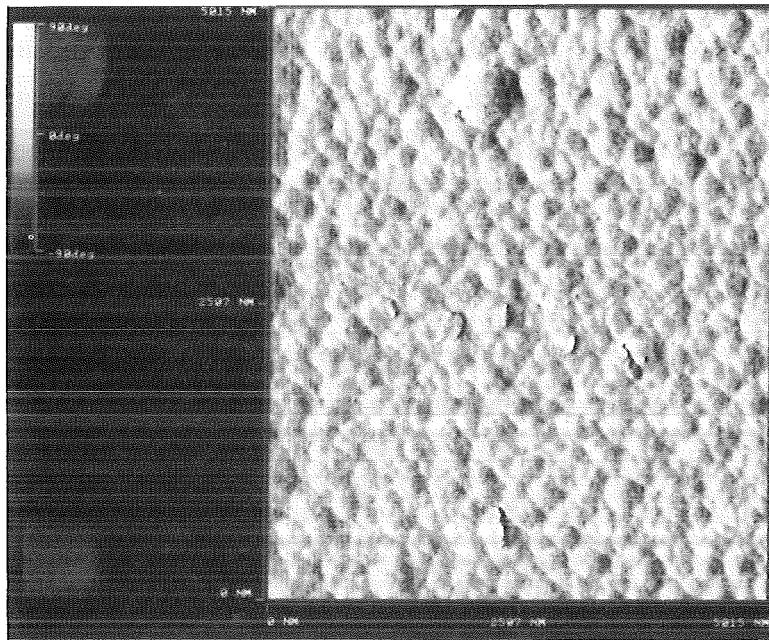
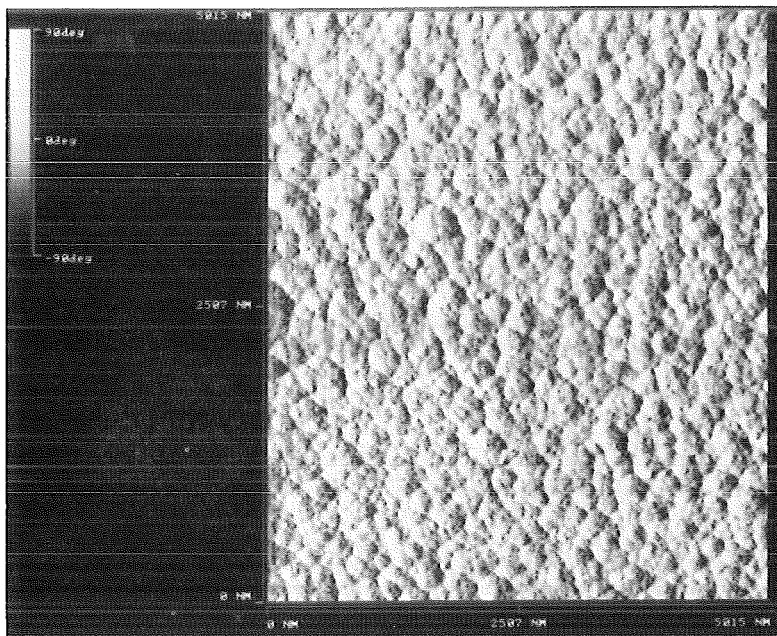


Abb. 5-96 AFM-Höhenprofile über die Grenze zwischen dem bestrahlten und nicht bestrahlten Bereich einer Borcarbidschicht.



(a)



(b)

Abb. 5-97 AFM-Aufnahmen (a) der nicht implantierten und (b) der implantierten Hälfte einer Borcarbid-Schicht.

(ii) Änderungen der mechanischen Eigenschaften

Um der Einfluß der Implantation deutlich zu erkennen, wurden amorphe und kristalline Borcarbid-Schichten mit mehreren Energien implantiert. Das Ultramikrohärte-Verfahren ist geeignet Informationen über die mechanischen Eigenschaften im Bereich der Ionenreichweite zu gewinnen.

- Härte

Amorphe Borcarbid-Schichten

Der „Load Step Test“ wurde mit einer Last von 20 mN durchgeführt (s. Kapitel 4.9.1.2). Die Prüfkraft war so gewählt, daß die Eindringtiefe in der Ionenreichweite lag. Die Borcarbid-Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von 500°C mit einer Dicke von 3.9 µm hergestellt. Sie wurde mit mehreren Energien bestrahlt (s. Kapitel 4.4.2.2). Die plastische Eindringtiefe ( $h_c$  in Abb. 4-13) in der implantierten Hälfte war 215.5 nm (Mittelwert von 60 Messungen) und in der nicht implantierte 233.7 nm, d.h. die Oberfläche der implantierten amorphen Borcarbid-Schicht ist härter geworden.

Abb. 5-98 zeigt die Belastungs/Entlastungs-Kurve dieser Schicht in beiden Hälften. Die Härte und der Elastizitätsmodul errechnen sich anhand der P/h-Kurve. Abb. 5-99 zeigt die so errechneten Härtewerte als Funktion der plastischen Eindringtiefen. Die Härte der implantierten Hälfte lag zwischen 2900 und 3200 N/mm<sup>2</sup> und die der nicht implantierten Hälfte lag zwischen 2000 und 2500 N/mm<sup>2</sup>. Je tiefer der Eindruck ist, desto kleiner ist die Härte. Wenn man noch tiefer eindrückt, wird die Härte weiter bis zur Härte des Si-Substrats (HV = 1800~2000) reduziert. Die implantierte Hälfte ist 12 % härter als die nicht implantierte Hälfte.

Die Schichttiefe wird in verschiedene Bereiche eingeteilt wie in Abb. 5-100 schematisch dargestellt. Die Dicke der gesputterten Borcarbid-Schicht  $h_f$  betrug 3.9 µm. Die Ionenreichweite  $R_p = h_i$  betrug etwa 600 nm. Wir vermuten, daß eine geschädigte B-N-C-Schicht mit einer Dicke  $h_a$  von etwa 120 nm ( $4\Delta X_d$ ) an der Oberfläche auftritt.

Die wahre Härte der B-N-C-Oberflächenschicht ist nicht meßbar, weil ihre

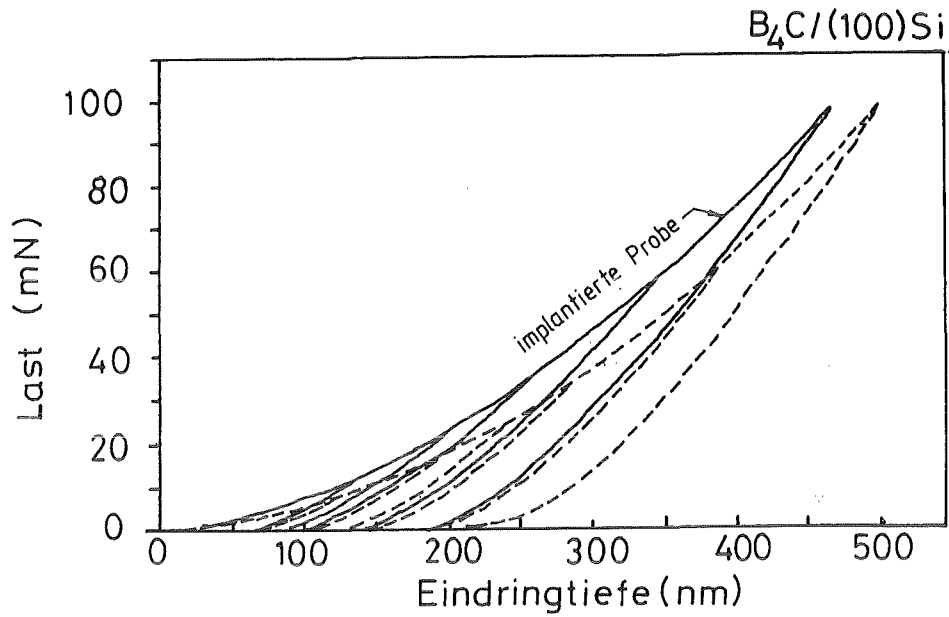


Abb. 5-98 Belastungs/Entlastungs-Kurve der implantierten Hälfte (Voll-  
linie) und der nicht implantierten Hälfte (gestrichelte Linie)  
einer Borcarbid-Schicht.

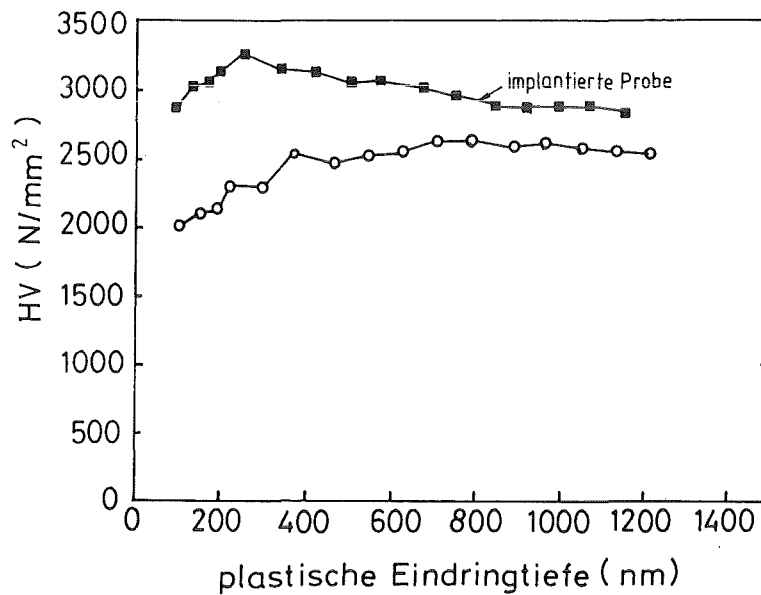


Abb. 5-99 Ultramikrohärte als Funktion der plastischen Eindringtiefe  
implantierte Schicht; nicht implantierte Schicht



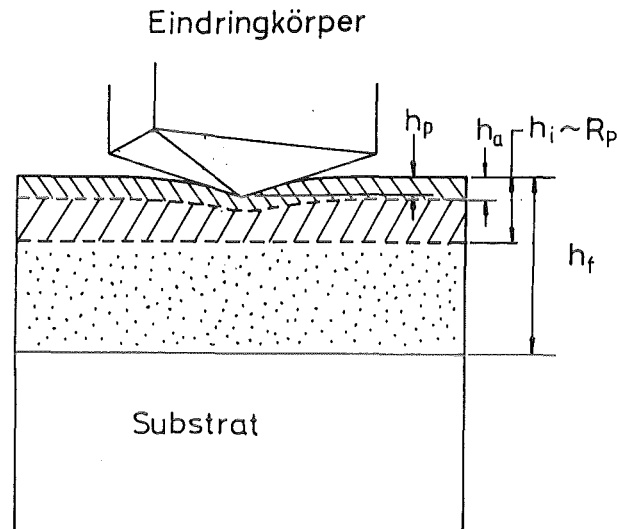


Abb. 5-100 Schematische Darstellung der implantierten Borcarbid-Schicht.

$h_a$  : Dicke der Oberflächenschicht  $\sim 120$  nm

$h_i$  : Dicke des implantierten Bereiches  $\sim$  Reichweite  $R_p \sim 600$  nm

$h_f$  : Gesamte Schichtdicke  $\sim 3.9$   $\mu$ m

$h_p$  : Plastische Eindringtiefe der Härtemessung

Dicke vergleichbar mit der Spitzenrundung des Eindringkörpers ist. Wir können aber nach Gl. (4-14) und mit der Annahme, daß  $(\sigma_f/\sigma_s)$  gleich  $(E_f/E_s)$  ist, diese Härte abschätzen. Die Härte für Eindringtiefen von  $h_a$  bis  $0.1 h_f$  wurden durch das Ultramikrohärte-Verfahren bestimmt. Die Härte für  $h_p$  größer als  $0.1 h_f$  wurde mittels des Mikrovickers-Verfahrens ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-4 angegeben.

Der Elastizitätsmodul, der durch die Entladungskurve nach Gl. (4-16) bestimmt wurde, steigt dabei von 280 GPa für die nicht implantierte Hälfte auf 380 GPa für die implantierte Hälfte an. Nach /271/ hängt der Elastizitätsmodul des Borcarbids von der Porosität  $p$  ab :

$$E = 477 \exp(-5.73p) \quad \text{in GPa} \quad \dots\dots\dots(5-8)$$

Table 5-4 Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe

Eindringtiefe	Härte	
	amorphe B <sub>4</sub> C-Schichten	kristalline B <sub>4</sub> C-Schichten
$0 < h_p < 0.1 h_a$	2950*	2890*
$0.1 h_a < h_p < h_i$	2900	2900
$h_i < h_p < 0.1 h_f$	2500	3200
$0.1 h_f < h_p$	2200	2400

\* Berechnete Werte nach Gl. (4-14)

Die Elastizitätsmodule von 280 GPa und 380 GPa entsprechen einer Porosität von 9% bzw. 4%. Obwohl der Elastizitätsmodul nicht nur von der Porosität beeinflusst wird, sondern auch von der Mikrostruktur abhängt /271,272,273/, deutet die Steigerung des Elastizitätsmoduls an, daß die Stickstoffatome nicht als Blasen in der Schicht ausscheiden, sondern auf Zwischengitterplätze eingebaut werden.

#### Kristalline Borcarbid-Schichten

Nach dem „Load Step Test“ an kristallinen Borcarbid-Schichten wurde nachgewiesen, daß die Oberfläche der implantierten Hälfte weicher ist, als die Oberfläche der nicht implantierten Hälfte. Die Prüfkraft dabei war 25 mN. Der Mittelwert der Eindringtiefe der implantierten Hälfte ergab eine Härte von 2900 N/mm<sup>2</sup>, d.h. daß das Ionenbombardement eine Abweichung von 10% verursacht. Unter dieselben Annahmen, erhält man nach Gl. (4-14) die gleiche Härte für die B-N-C-Oberflächenschicht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 5-4 angegeben.

- Verschleißverhalten

#### Amorphe Borcarbid-Schichten

Die Änderungen des Verschleißverhaltens wurden durch die Mikro-Stift-Scheibe-Test ermittelt (s. Kapitel 4.10). Für eine amorphe Borcarbid-Schicht ist der Testverlauf für einen Stift aus B<sub>4</sub>C auf einer rotierenden Scheibe in

Abb. 5-101 angegeben. Die Reibungszahl war 0.11 für die nicht implantierten Hälfte und 0.09 für die implantierte Hälfte. Die Verschleißerscheinungen werden anhand REM-Aufnahmen (Abb. 5-102) und AFM-Aufnahmen (Abb. 5-103) gezeigt. Man erkennt den abrasiven Verschleiß an der sogenannten *Furchung*, die durch das Gleiten von Verschleißpartikeln über die Oberfläche verursacht wird. Die Riefen treten durch die unregelmäßige Kante des Gegenkörpers auf. Die Tiefe der Verschleißspur  $\Delta h$  (= Linearer Verschleißbetrag  $W_L$ , nach Gl. 4-19b)) der implantierten Hälfte und der nicht implantierten Hälfte waren 0.15  $\mu\text{m}$  bzw. 0.23  $\mu\text{m}$ . Die Verschleißintensität, die gemäß der Gl. (4-19c) errechnet wurde, war  $7.6 \cdot 10^{-8}$  für die implantierte Hälfte und war  $5.0 \cdot 10^{-8}$  für die nicht implantierte Hälfte. Dieser Wert ist nach /274/ vergleichbar mit dem Verschleißverhalten von Schneidwerkzeugen oder Bremsbacken.

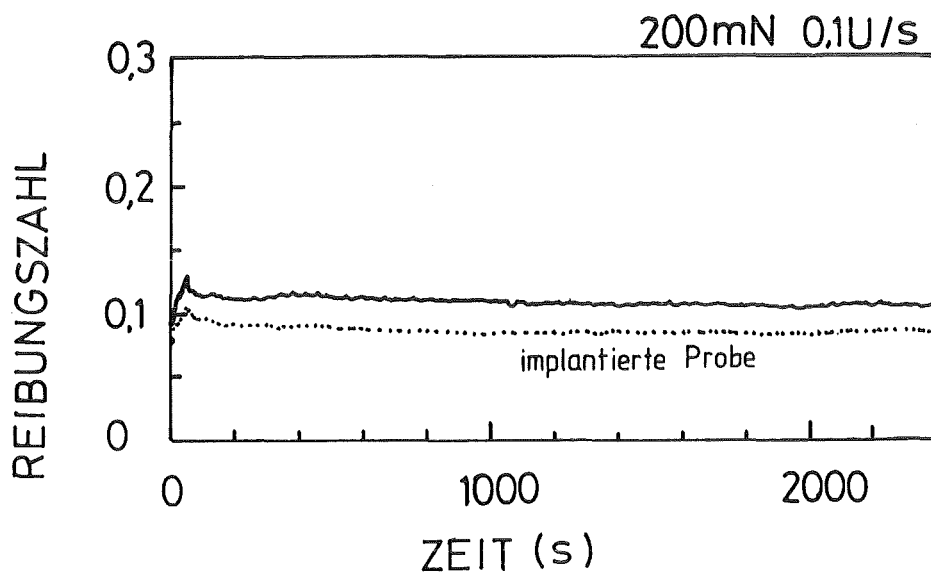
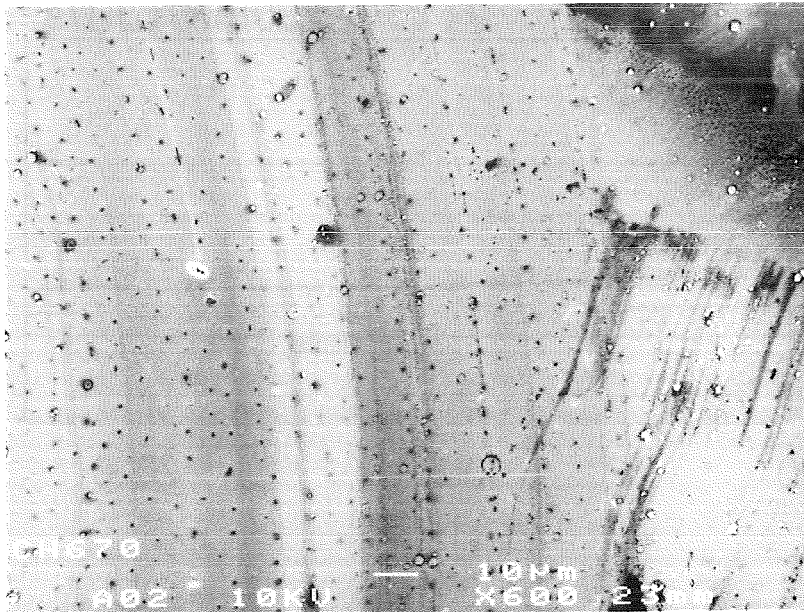


Abb. 5-101 Reibungszahl als Funktion von der Zeit einer amorphen Bor-carbid- Schicht vor (Vollinie) und nach (gestrichelte Linie) der Stickstoff-Ionenimplantation. (Grundkörper : Borcarbid-Schicht, Gegenkörper : heißgepreßtes Borcarbid)

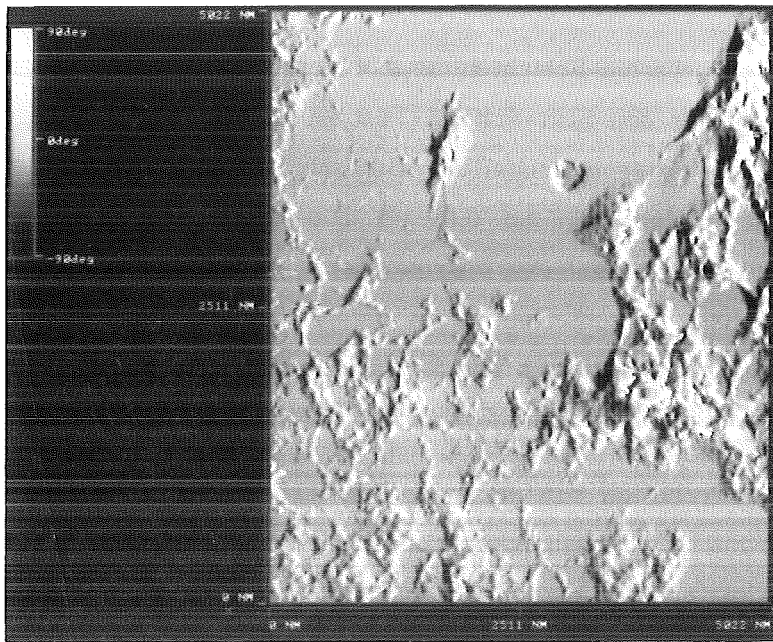


(a)

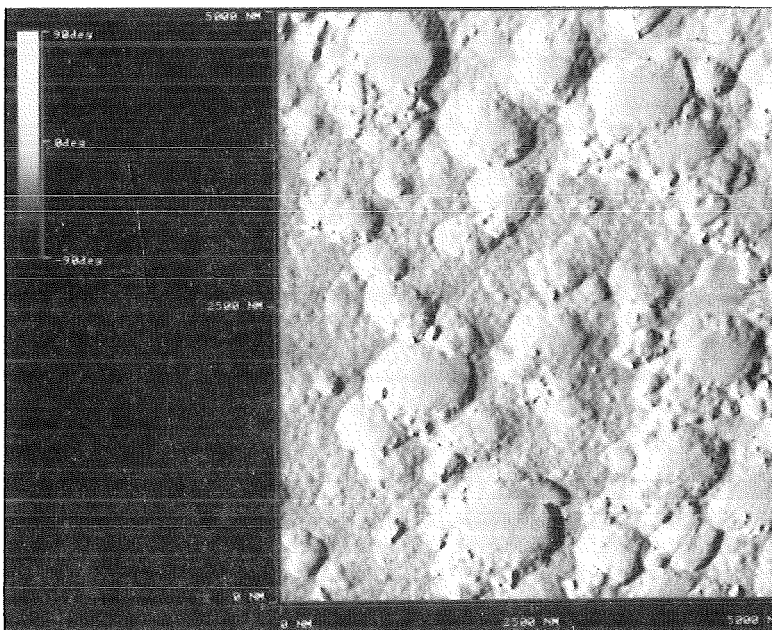


(b)

Abb. 5-102 REM-Erscheinungsbild des Verschleißes einer amorphen Borcarbid-Schicht (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte. (Grundkörper : Borcarbid-Schicht, Gegenkörper : heißgepreßtes Borcarbid)



(a)



(b)

Abb. 5-103 AFM-Erscheinungsbild des Verschleißes einer amorphen Borcarbid-Schicht (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte. (Grundkörper : Borcarbid-Schicht, Gegenkörper : heißgepresstes Borcarbid)

### Kristalline Borcarbid-Schichten

Für kristalline Borcarbid-Schichten ist das Verschleißverhalten auch abrasiv. Der Testverlauf für den Stift-Scheibe-Test ist in Abb. 5-104 angegeben. Die Reibungszahl der härteren, kristallinen Borcarbid-Schicht war 0.18. Sie nimmt nach der Ionenimplantation auf 0.09 ab. Die REM- und AFM-Aufnahmen, Abb. 5-105 und 5-106, zeigen eine mikroskopische Riefenbildung, was einem überwiegend abrasiven Verschleißverhalten entspricht. Die linearen Verschleißbeträge der nicht implantierten und implantierten Hälfte waren  $0.10 \mu\text{m}$  bzw.  $0.14 \mu\text{m}$ . Die Verschleißintensitäts-Werte waren  $3.7 \cdot 10^{-8}$  und  $2.7 \cdot 10^{-8}$ .

Das Verschleißverhalten von amorphen und kristallinen Borcarbid-Schichten zeigt eine gewisse Gemeinsamkeit nach der Ionenimplantation. Die Reibungszahl auf 0.1 sinkt und der Verschleißmechanismus ist vorwiegend abrasiv. Unterschiedlich ist hingegen die Verschleißintensität, die nach der Implantation für amorphe Schichten zunimmt jedoch für kristalline Schichten abnimmt.

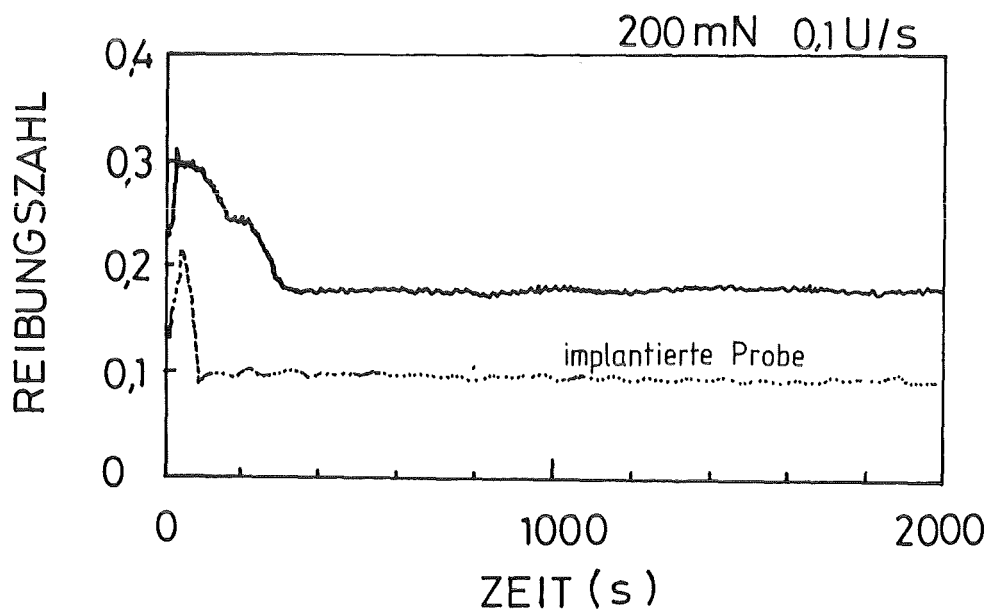
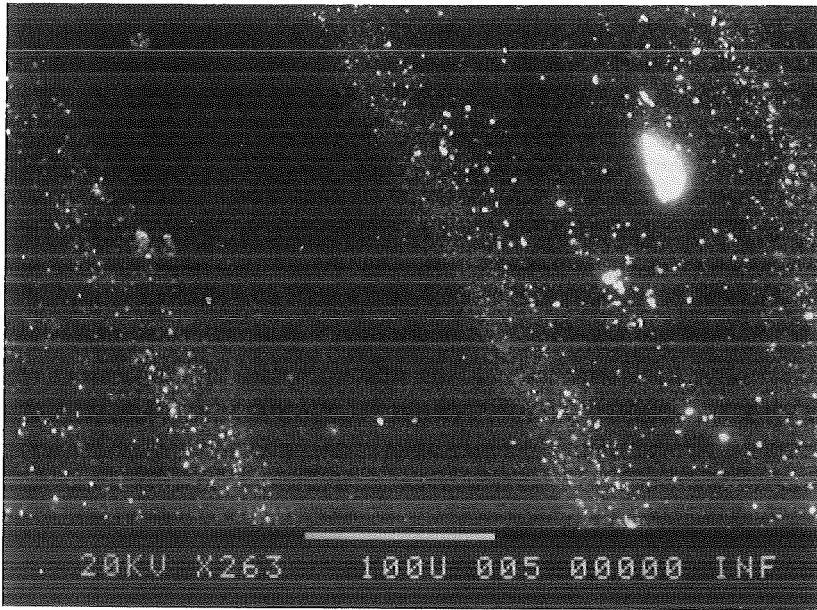
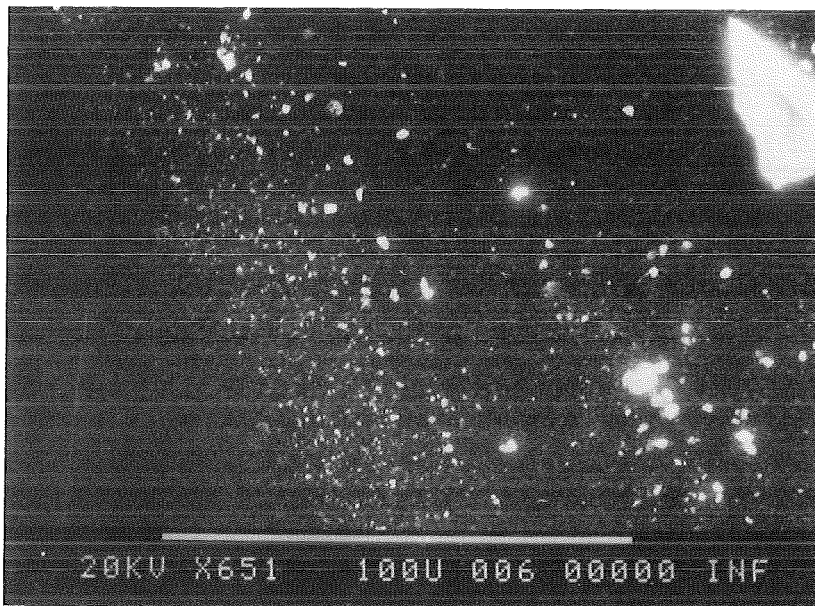


Abb. 5-104 Reibungszahl als Funktion der Zeit einer kristallinen Borcarbid-Schicht vor (Vollinie) und nach (gestrichelte Linie) der Stickstoffionenimplantation.



(a)



(b)

Abb. 5-105 REM-Erscheinungsbild des Verschleißes einer kristallinen Borcarbid-Schicht (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte. (Grundkörper : Borcarbid-Schicht, Gegenkörper : heißgepreßtes Borcarbid)

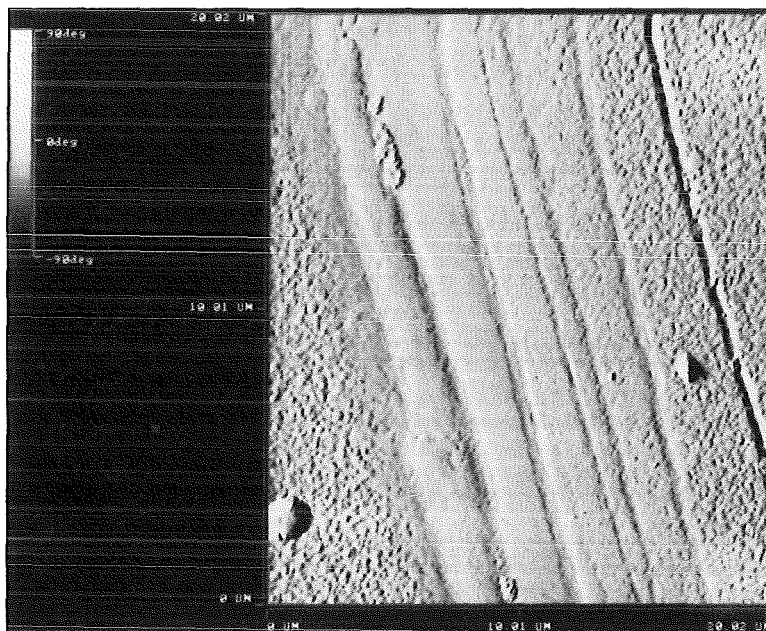
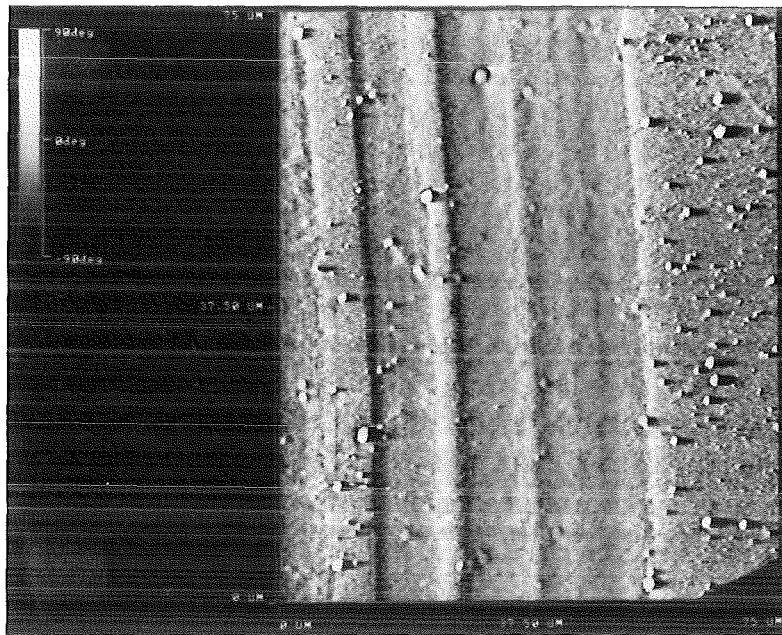


Abb. 5-106 AFM-Erscheinungsbild des Verschleißes einer kristallinen Bor-carbid-Schicht (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte. (Grundkörper : Borcarbid-Schicht, Gegenkörper : heißgepresstes Borcarbid)



Der Verschleiß hängt von der Härte, der Korngröße, der Dichte und der Druckfestigkeit des Werkstoffs ab und ist näherungsweise direkt proportional zu der Verschleißfläche, dem Verschleißweg und der Flächenpressung. Die Reibungszahl wird von der Flächenpressung, Oberflächenrauigkeit, Reibungsgeschwindigkeit und Temperatur beeinflusst. In dieser Untersuchung ist die Flächenpressung, die Reibungsgeschwindigkeit und die Verschleißfläche konstant. Der Einfluß des Verschleißweges wird berücksichtigt, wenn man die Verschleißintensität zum Vergleich unterschiedlicher Untersuchungen verwendet. Die Temperatur- und die Feuchtigkeitsabhängigkeit der Kenngrößen werden vernachlässigt.

Die Erscheinungsbilder zeigen, daß Verschleißpartikel des Reib-(Gegen-) Körpers (heißgepreßtes Bulk-Borcarbid) in den relativ weicheren Grundkörper (gesputterte Borcarbid-Schicht mit implantierter Oberfläche) eindringen. Dabei wird deren Abscherung von gleichzeitig wirkenden Tangentialkräfte hervorgerufen. Es handelt sich um eine sogenannte *Dreistoffabrasion*, nämlich von Reibkörper, Grundkörper und von nicht abtransportierten Verschleißpartikeln. Wenn die Verschleißpartikel härter als die Grundkörper sind, bilden sich Riefen. In dieser Arbeit bestanden die Verschleißpartikeln zum Teil aus der B-N-C-Verbindung der implantierten Oberfläche. Sie ist härter als die amorphe Borcarbid-Schicht aber weicher als die kristalline Borcarbid-Schicht (vgl. Tab. 5-4).

Die Reibungszahl bei der Festkörperreibung sinkt, wenn die Oberfläche härter geworden ist. Aber der Verschleiß ist größer, weil viele härtere Verschleißpartikeln als Abrasive dienen, was zur größeren Verschleißintensität der implantierten, amorphen Borcarbid-Schichten führt. Die relativ kleine Reibungszahl der amorphen Borcarbid-Schichten beruht auf ihrer relativ glatteren Oberfläche, siehe Abb. 5-79. Obwohl die Oberflächenhärte abnimmt, nimmt die Reibungszahl der kristallinen Borcarbid-Schicht ab. Die Verschleißpartikeln dienen in diesem Fall vermutlich als Schmierstoff, da die B-N-C-Verbindung weicher ist. Die Reibungszahl des Bulk-Borcarbids liegt zwischen 0.15-0.2 /275,283,284/ und ist vergleichbar mit den Werten für unsere kristallinen Borcarbid-Schichten.

Die Modifikationen, die durch die Stickstoff-Implantation hervorgerufen werden, sind in Tab. 5-5 zusammengefaßt. Diese Ergebnisse sind allerdings als vor-

Tab. 5-5 Veränderungen der Eigenschaften der Borcarbid-Schichten durch Stickstoff-Ionenimplantation.

Klassifizierung	amorphe Schichten	kristalline Schichten
1. physikalisch		
Topologie		gleichmäßig geätzt
Eigenspannung	unklar	abgebaut
2. chemikalisch	Entstehung einer neuen B-N-C-Verbindung	
3. mechanisch und tribologisch		
Härte	+	-
Reibungszahl	-	-
Verschleißintensität	+	-

läufig zu betrachten. Grundlegende Versuche zur Beurteilung der Einflüsse der Ionenimplantation für Borcarbid-Schichten fordern ein besseres Verständnis für die bei der Implantation ablaufenden Vorgänge. Insbesondere die Art und Weise der Erzeugung von Strahlschäden und der werkstoffbedingten Vorgänge, wie z.B. Rißausbreitung, Kriechen u.s.w., sind für Borcarbid noch nicht verstanden.

### C. Modifizierung der Grenzfläche

Abb. 5-107 stellt die durch den Ritztest ermittelte kritische Last  $L_c$  in Abhängigkeit von verschiedenen Modifizierungen der Grenzflächen dar. Es wurden nanokristalline Borcarbid-Schichten auf Si-Substrat verwendet. Die kritische Last der nicht behandelte Schicht lag zwischen 10 bis 12 N. Der Einfluß der Sputterreinigung des Silizium-Substrats liegt im Bereich des Meßfehlers. Das Grenzsicht-Mischen verbreitert den Verlauf des Schichtversagens. Das zeigt, daß das Versagen an der weichsten Stelle der Grenzfläche anfängt, bis die durch das Grenzsicht-Mischen verbundenen Stellen abgeplatzt sind. Die MeV-Ionenbestrahlung verdoppelt die kritische Last. Dies deutet an, daß der durch elektronische Anregung an der Grenzfläche veränderte Bindungszustand effektiver ist, als atomares Vermischen in der Stoßkaskade.

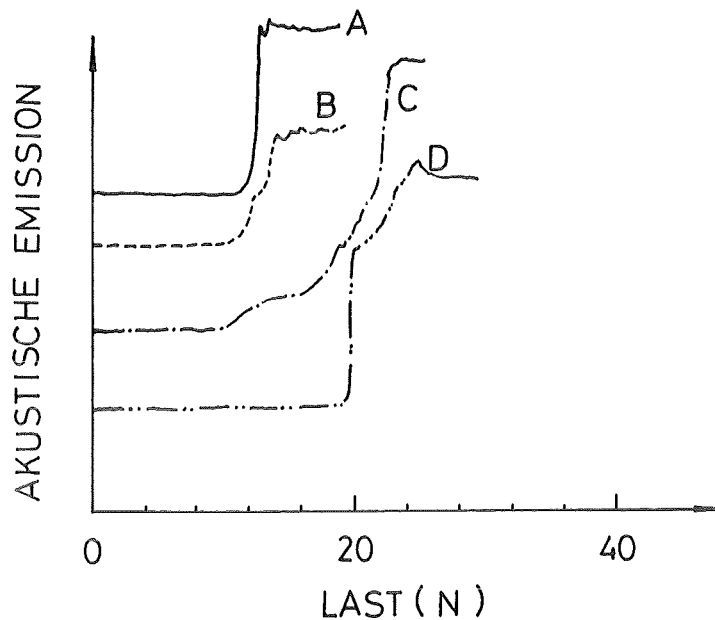
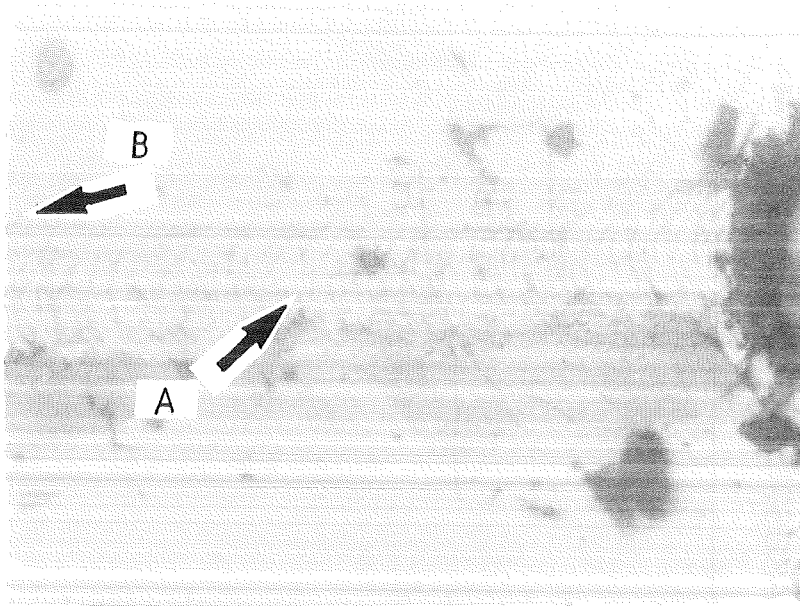


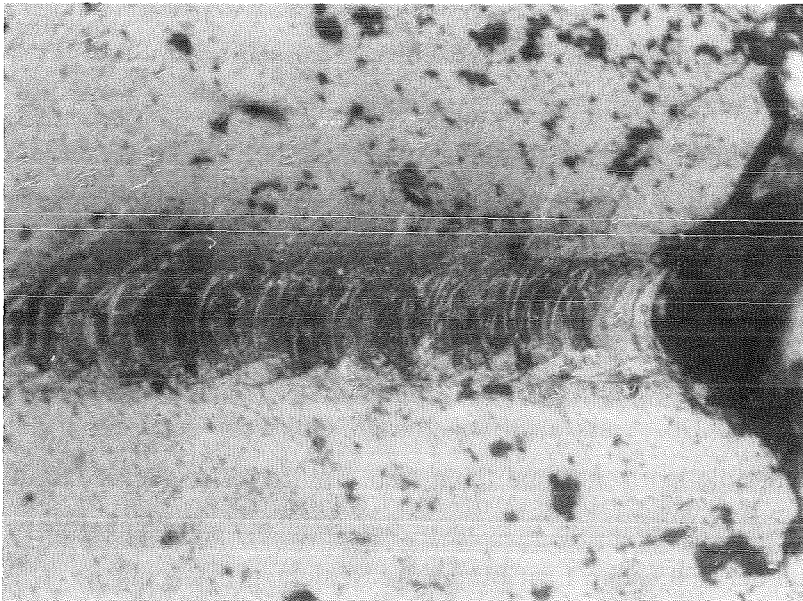
Abb. 5-107 Abhängigkeit der akustischen Emission von der Last mit verschiedenen Modifizierungen als Parameter.  
 A : nicht behandelte Schicht; B : Schicht auf sputtergereinigtem Substrat; C : nach dem Ionenstrahlmischen und D : nach MeV-Ionenbestrahlung.

Abb. 5-108 zeigt die Erscheinungsbilder des Verlaufs. Die Entstehung von sowohl muschelartigen Abplatzungen (A in Abb. 5-108), die durch Zugspannungen verursacht werden /276/, als auch von Rissen senkrecht zur Grenzfläche für Lasten kleiner als die kritische Last (B in Abb. 5-108) weist darauf hin, daß die Verformungen vorwiegend durch Brüche in der Schicht hervorgerufen werden. Beim Erreichen der kritischen Last platzt die Schicht großflächig ab. Das wird als *adhäsives Versagen* oder *Grenzflächenversagen* bezeichnet /220/. Es kann größerer Unterschied der Ritzspur zwischen nicht behandelten und behandelten Schichten nachgewiesen werden.

In Gegensatz dazu ist die Verbesserung der Haftfestigkeit für kristalline Bor-carbid-Schichten auf WC-6%Co-Substrat gering (s. Abb. 5-109).

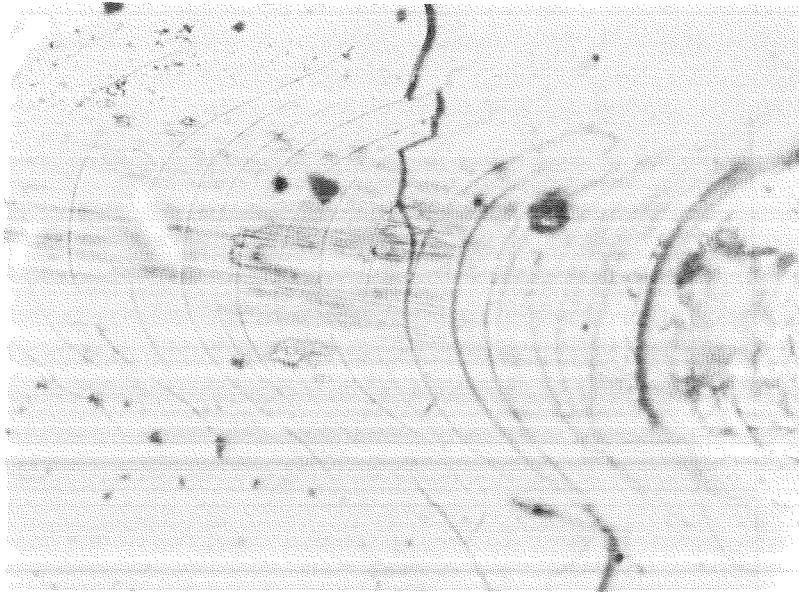


(a)

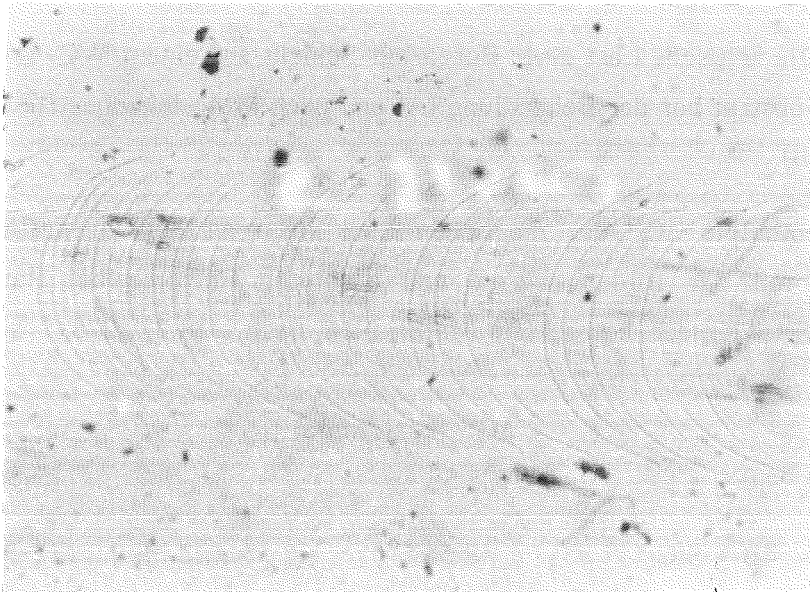


(b)

Abb. 5-108 Mit dem Lichtmikroskop aufgenommene Erscheinungsbilder von Borcarbid-Schichten beim Ritztest (a) im nicht behandelten Zustand bzw. (b) nach der Sputterreinigung



(c)



(d)

Abb. 5-108 Erscheinungsbilder von Borcarbid-Schichten beim Ritztest (c) nach dem Ionenstrahlmischen und (d) nach der MeV-Ionenbestrahlung.

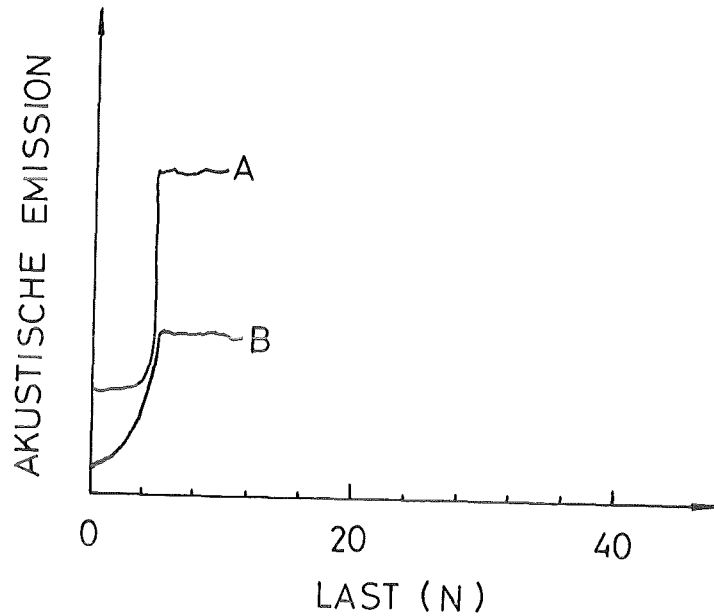


Abb. 5-109 Die kritische Last einer Borcarbid-Schicht auf einem WC-6%Co-Substrat vor der Behandlung (A) und nach MeV-Ionenbestrahlung (B).

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  der möglichen Reaktionen an der Grenzfläche errechnet sich mit der Bildungswärme und absoluten Entropie bei Raumtemperatur (298.15 K) der betrachteten Materialien nach /18,277,278/, siehe Tab. 5-6 :

	$\Delta G^\circ$ (kcal/mole)	
$B_4C + 4N = 4BN + C$	-225.55	.....(5-9a)
$B_4C + Si = 4B + SiC$	-8.56	.....(5-9b)
$3Si + 4N = Si_3N_4$	-179.0	.....(5-9c)

H-BN und  $Si_3N_4$  sind erheblich stabiler als Borcarbid, was die Entstehung von Bornitrid und Siliziumnitrid an der Grenzfläche ermöglicht. Beim reaktiven Sputtern wurde die Stabilität der B-N-Bindung bereits bestätigt (vgl. Kapitel 5.2.3.3). Die Löslichkeit des Siliziums im Borcarbid ist niedriger als 0.3 at%

Tab. 5-6 Bildungswärme  $\Delta H^\circ$  (298.15 K) und absolute Entropie  $S^\circ$  (198.15 K) der Verbindungen der Elemente B, C, N, Si und W

	$\alpha$ -SiC	h-BN	B <sub>4</sub> C	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	WC
$\Delta H^\circ$ (kcal/mole)	-17.1	-59.27	-9.3	-179	-9.57
$S^\circ$ (cal/mole·K)	3.94	3.54	6.48	23	7.74

/279/. Für eine gleichgewichtige Mischung vom B<sub>4</sub>C und SiC entsteht ein Eutektikum /280/ statt eines Mischkristalles. Daher ist die Reaktion (5-9b) weniger wahrscheinlich. Das Auftreten anderer Verbindungen, wie z.B. B<sub>4</sub>Si, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und B<sub>2</sub>CN, kann nicht beurteilt werden, da thermodynamischen Werte nicht vorliegen. Die Entstehung neuer Verbindungen verursacht vermutlich einen Anstieg des Haftvermögens sowohl durch das Grenzschicht-Mischen als auch durch die MeV-Ionenbestrahlung. Jedoch ist der Mechanismus unterschiedlich was zu einer unterschiedliche Wirksamkeit bei gleicher Dosis führt.

WC ist stabiler als B<sub>4</sub>C, eine Verbindung zwischen W und N wurde bisher nicht gefunden. Die Wahrscheinlichkeit für chemische Bindung ist gering. Dies ist möglicherweise ein Grund warum die Haftfestigkeit nicht verbessert werden konnte.

### 5.3.1 Bornitrid-Schichten

#### A. Gesputterte Bornitrid-Schichten

##### a. Härte

Die Härte gesputterter Bornitrid-Schichten wurden durch das Mikrovickers-Verfahren bestimmt. Wir haben gefunden, daß dichtere Bornitrid-Schichten mit vorwieger c-BN Phase und einer Vickers-Härte von 3000 HV 0.2 sowohl auf Si als auch auf WC-6%Co hergestellt werden können. Es ist normalerweise nicht erforderlich eine härtere Schicht durch Implantation zu

modifizieren. Daher konzentrieren sich die folgenden Untersuchungen auf die weicheren BN Schichten. Der Unterschied von Härte beruht allein auf der Dichte. Wenn die Schicht aus lose gepackten Aggregaten besteht, ist sie weich.

Abb. 5-110 zeigt die Abhängigkeit der Vickers-Härte von der HF-Leistung. Die Härte nimmt am Anfang langsam zu mit zunehmender HF-Leistung aufgrund des zunehmenden Volumenanteils der c-BN Phase (s. Abb. 5-21) und der Steigerung der Korngöße (s. Abb. 5-26). Ab einer HF-Leistung von 300 W, wobei mehr als 50% c-BN Phase in der Schicht entstanden ist, steigt die Härte schnell an.

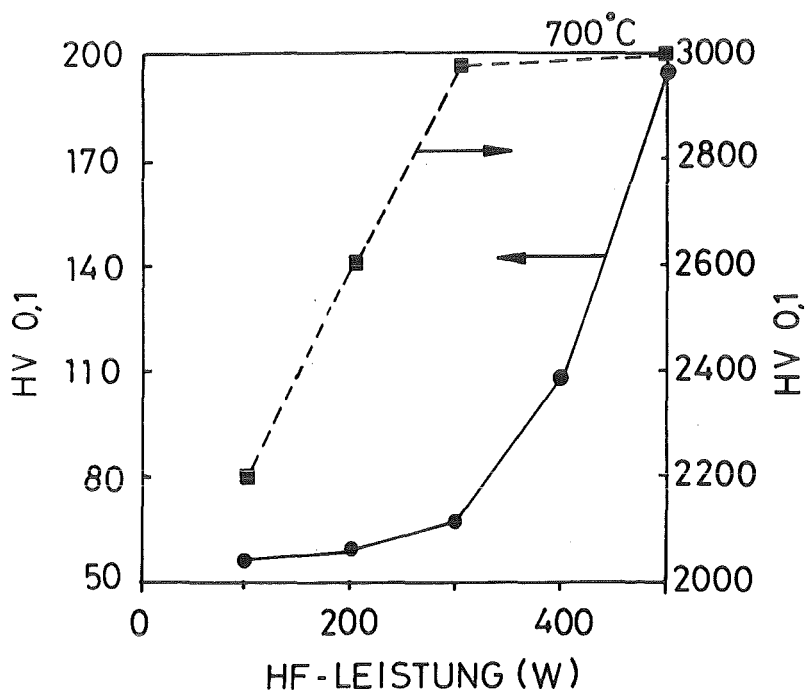


Abb. 5-110 Vickers-Härte der Bornitrid-Schichten als Funktion von der HF-Leistung mit dem Gasdurchsatz als Parameter ( $T_s = 700^\circ\text{C}$ ).

Durchsatz A: 1 sccm  $\text{N}_2$  + 3 sccm Ar

Durchsatz B: 10 sccm  $\text{N}_2$  \* 36 sccm Ar

Die Härtewerte in der Literatur sind auch sehr unterschiedlich. Die Ergebnisse mit dem höchsten Härte-Wert für die jeweilige Beschichtungsmethode sind in Tab. 5-7 angegeben. Die durch das IBAD-Verfahren erzeugten Schichten zeigen



Tab. 5-7 Härte der Bornitrid-Schichten

Entstanden Phasen	Methode	Härte			Literatur
c-BN	IBAD	HK <sup>1</sup>	0.05	4500	281
h-BN + c-BN		HK <sup>1</sup>	0.05	3000	
c-BN	IBAD	HV <sup>2</sup>	? N	4500	137
h-BN + c-BN	IBAD	HV <sup>2</sup>	0.1	4500	289
h-BN + c-BN	IBAD	HK <sup>1</sup>	0.4	4600	244
h-BN	IBAD	HV <sup>2</sup>	0.05	2500	231
c-BN	IBAD	HV <sup>2</sup>	? N	3000	250
h-BN + c-BN	IBD	HV <sup>2</sup>	0.05	4400	286
c-BN	PACVD	HV <sup>2</sup>	1	4800	291
h-BN + c-BN		HV <sup>2</sup>	1	400	
h-BN + c-BN	PACVD	HV <sup>3</sup>	? N	2300	292
h-BN + c-BN	ECR-Sputtern	HV <sup>3</sup>	? N	4000	135
h-BN + c-BN	HF-Sputtern	HV <sup>3</sup>	? N	400	131
h-BN + c-BN	HF-Sputtern	HV	0.05	2200	190

1. Knoop-Härte, 2. Mikrovickers-Härte, 3. Ultramikrohärte mit „Nanoindentor“.

bisher die höheren Härte-Werte. Einige Ergebnisse sind widersprüchlich, wie z.B. eine radikale Reduzierung der Vickershärte die mit zunehmendem h-BN Anteil bei manchen Untersuchungen beobachtet wurde, jedoch bei anderen Arbeiten eine nur relativ kleine Änderung hervorgerufen hat. Einige mehrphasige Schichten zeigen trotzdem die höchsten Härte-Werte. Da die Härte nicht eine Materialeigenschaft, sondern eine Systemeigenschaft ist, wird der Härte-Wert je nach den Bedingungen für die Bestimmung unterschiedlich angegeben. Genaue Untersuchungen und eine genormte Bestimmung der Härte für Bornitrid sind daher erforderlich.

b. Haftfestigkeit

Die mit dem Ritztest an c-BN-Schichten auf Si- und WC-6%Co-Substrat ermittelten kritischen Lasten  $L_c$  betragen 9 bzw. 5 N. Für h-BN-Schichten auf Silizium lag  $L_c$  zwischen 12 bis 16 N. Die geringe Haftfestigkeit der Bornitrid-Schichten ist bekannt. Bisher gibt es nur eine quantitative Untersuchung über die kritische Last für Bornitrid-Schichten auf WC-Substrate von Nishiyama et al. /281/, wo eine kritische Last von 4 N für c-BN und 17 N für h-BN erreicht wurde. Der Grund für die bessere Haftfestigkeit der h-BN-Schichten liegt an ihre Dichte. Je dichter die Schichten sind, desto größer ist die Kontaktfläche. Bei unseren harten c-BN Schichten auf Si ist eine kritische Last von 20 N und auf WC-6%Co eine kritische Last von 15 N erreichbar, siehe Abb. 6-111. Der Grund für die bessere Haftung liegt ebenfalls an der höheren Dichte.

B. Implantierte Bornitrid-Schichten

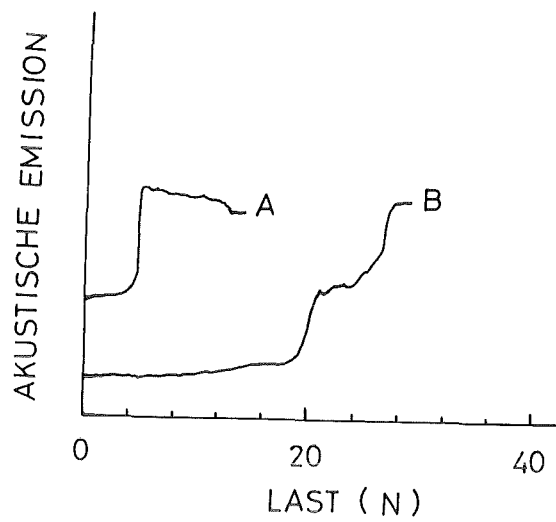
a. Charakterisierung der Implantation

(i) Reichweitenverteilung

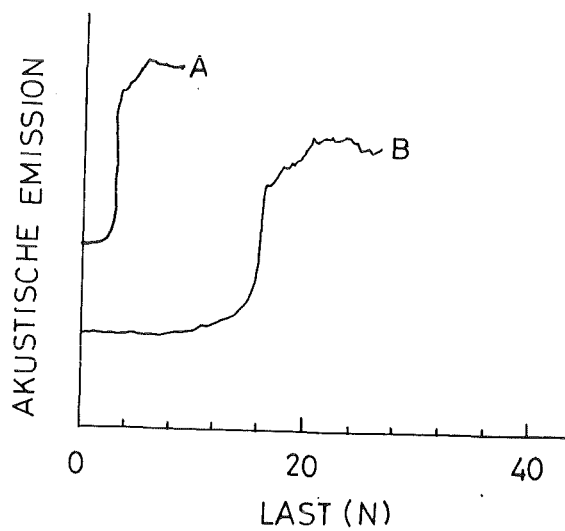
Für Bornitrid wurden ein relativ homogenes Bestrahlungsprofil verwendet (s. Abb. 4-5(b)), Abb. 5-112 und 5-113 zeigen das RBS-Spektrum einer implantierten h-BN und c-BN Schicht. Da der Detektor der Ionenenergie ein Auflösungsvermögen von etwa 16 keV hat, ist die entsprechende Tiefenauflösung für h-BN Schicht etwa 40 nm und für c-BN Schicht etwa 25 nm (s. G1. 4-11). Der Unterschied der Ionenreichweite für die verschiedenen Energien dieser Untersuchung liegt bei etwa 50 nm und die Reichweitenstreuung liegt zwischen 16 bis 30 nm.

b. Strahlenschäden

Das durch die TRIM-Simulation ermittelte Verteilungsprofil der verlagerten Atome einer c-BN Schicht wird in Abb. 5-114 gezeigt. Die Energie der einfallenden Ionen beträgt 100 keV. Für die Verlagerungsenergie wurde bei der Berechnung ein Mittelwert von 20 eV angenommen. Das Maximum der Anzahl der verlagerten Atome lag bei einer Tiefe von 150 nm und die Streuung der Verteilung betrug 29 nm.



(a)



(b)

Abb. 5-111 Abhängigkeit der akustischen Emission von der Last mit dem Gasdurchsatz als Parameter: (a) c-BN Schicht auf Silizium (Reibungszahl : 0.13) und (b) c-BN Schicht auf WC-6%Co; (Reibungszahl : 0.15).

Kurve A: Gasdurchsatz A (1 sccm  $N_2$  + 3 sccm Ar)

Kurve B: Gasdurchsatz B (10 sccm  $N_2$  + 36 sccm Ar).

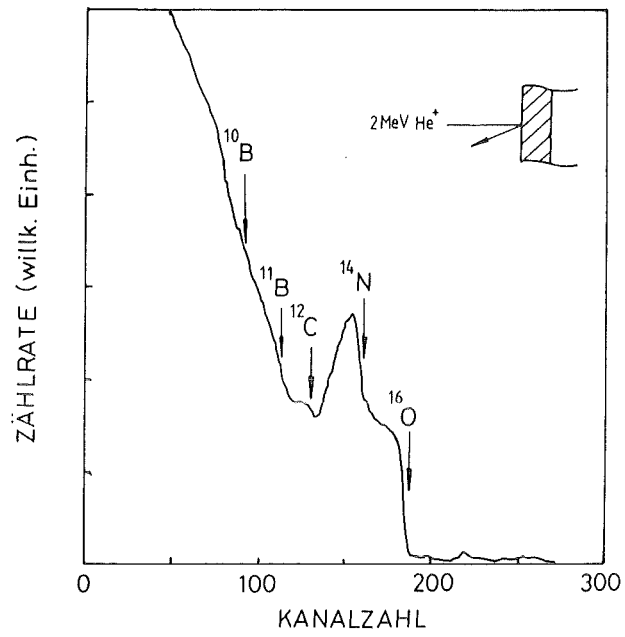


Abb. 5-112 RBS-Spektrum einer implantierten h-BN Schicht.

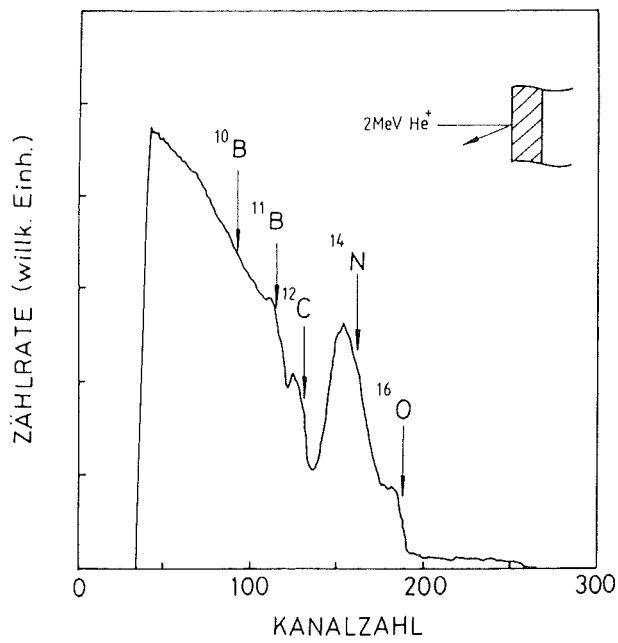


Abb. 5-113 RBS-Spektrum einer implantierten c-BN Schicht.

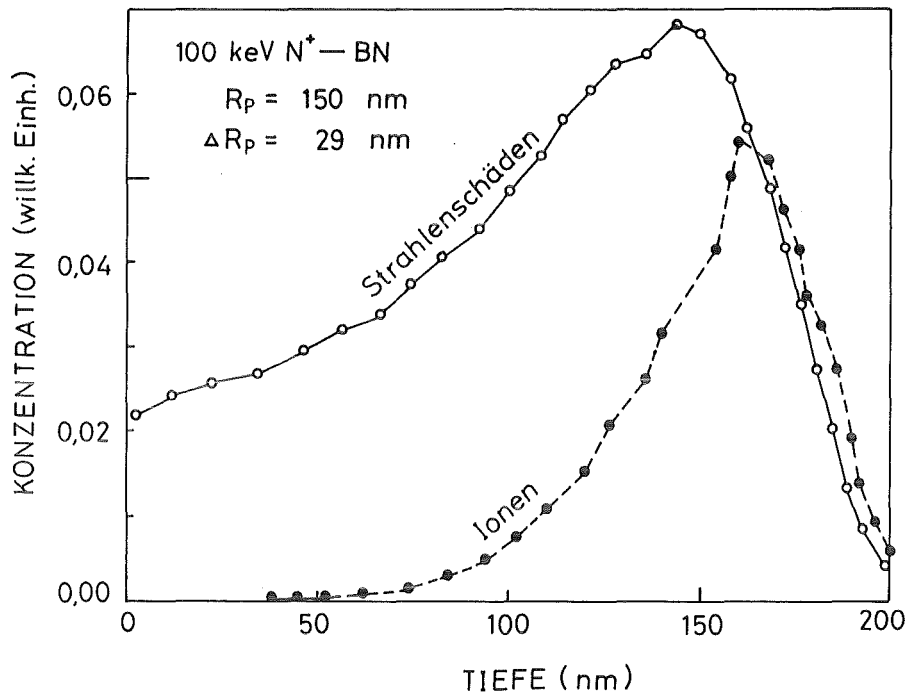


Abb. 5-114 Die Ionen- und Strahlenschaden-Verteilung einer c-BN Schicht (TRIM-Simulation).

- b. Modifizierung der Eigenschaften von Bornitrid-Schichten
- (i) Modifizierung der Schichtoberfläche
- Strukturänderung an der Oberfläche

Weder nach einer monoenergetischen Ionenimplantation noch nach einer Implantation mit mehreren Ionenenergien konnte eine Strukturänderung mittels XRD-Analyse beobachtet werden. Abb. 5-115 und 5-116 zeigen die XRD-Spektren einer h-BN und einer c-BN Schicht, die mit dem mehrenergetischen Profil (s. Abb. 4-5(b)) bestrahlt wurden. Für h-BN Schichten wird keine Änderung beobachtet. Für c-BN Schichten verschiebt sich der (111)-Reflex der implantierten Hälfte nach größerem Braggwinkel was auf eine zur Entspannung der implantierten Schicht zurückgeführt werden kann. Die Verschiebung lag zwischen  $0.4^\circ$  bis  $0.6^\circ$ . Es wird angenommen, daß die Schichtoberfläche bis zu einer Dicke von 120 nm ( $4X_d$ ) stark geschädigt wird.

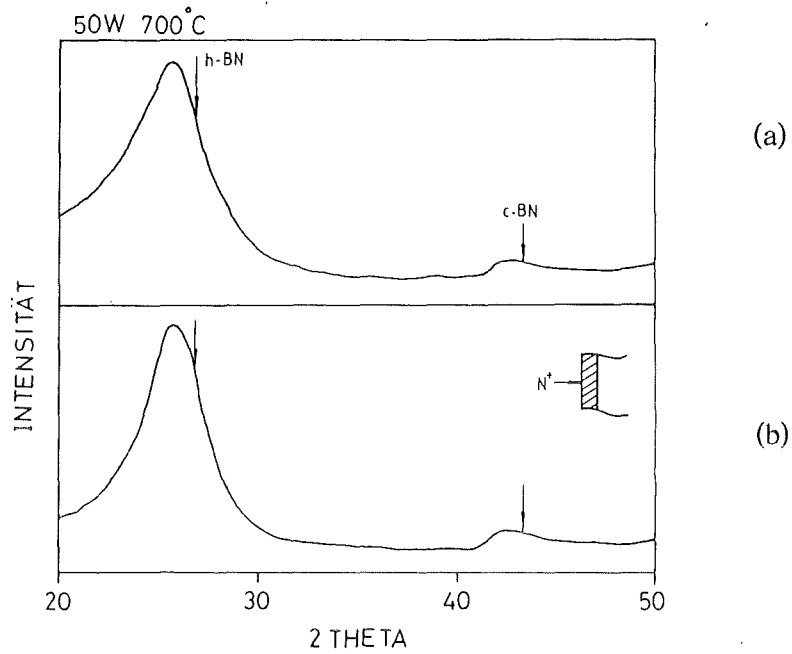


Abb. 5-115 XRD-Spektren einer h-BN Schicht in (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte.

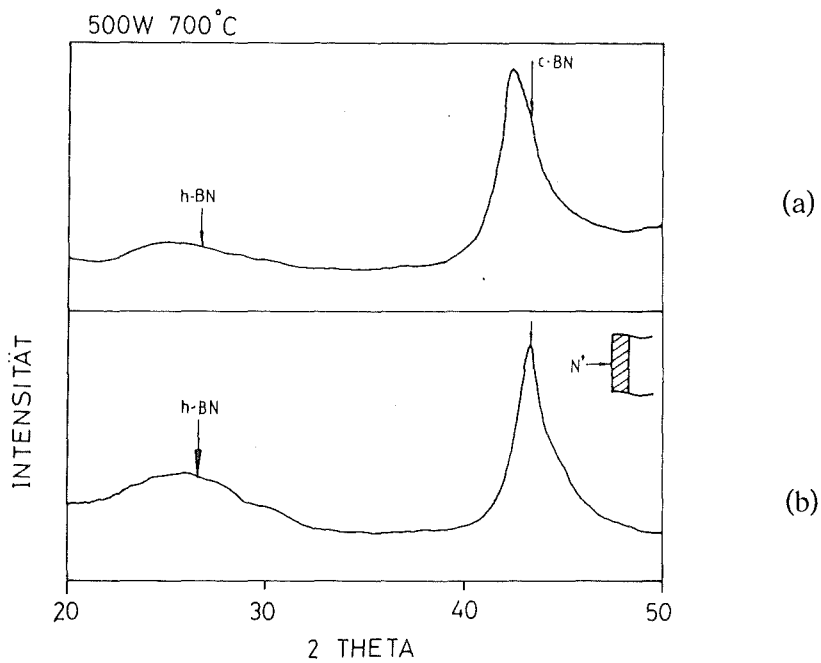


Abb. 5-116 XRD-Spektren einer c-BN Schicht in (a) der nicht implantierten Hälfte und (b) der implantierten Hälfte.

Da die Proben­temperatur bei Raumtemperatur gehalten wurde, ist eine Phasen­umwandlung unwahrscheinlich. Bei der Stickstoff-Ionenimplantation ist keine neue Verbindung aufgetreten.

Topologischen Änderungen konnten aufgrund von AFM-Aufnahmen nicht nachgewiesen werden. Das bedeutet, daß die Schichten gleichmäßig sputtergeätzt wurden.

- Änderung der mechanischen Eigenschaften

Abb. 5-117 zeigt die Abhängigkeit der Prüfkraft von der Eindringtiefe (P/h-Kurve) einer c-BN Schicht in der implantierten Hälfte und der nicht implantierten Hälfte. Die Implantation wurde mit mehreren Energien (s. Abb. 4-5(b)) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die entsprechenden Härte-Werte sind in Abb. 5-118 dargestellt. Durch Implantation wird eine Zunahme der Härte von  $40 \text{ N/mm}^2$  bis  $150 \text{ N/mm}^2$  bzw. eine Reduzierung des Elastizitätsmoduls von  $55 \text{ GPa}$  bis  $33 \text{ GPa}$  bewirkt.

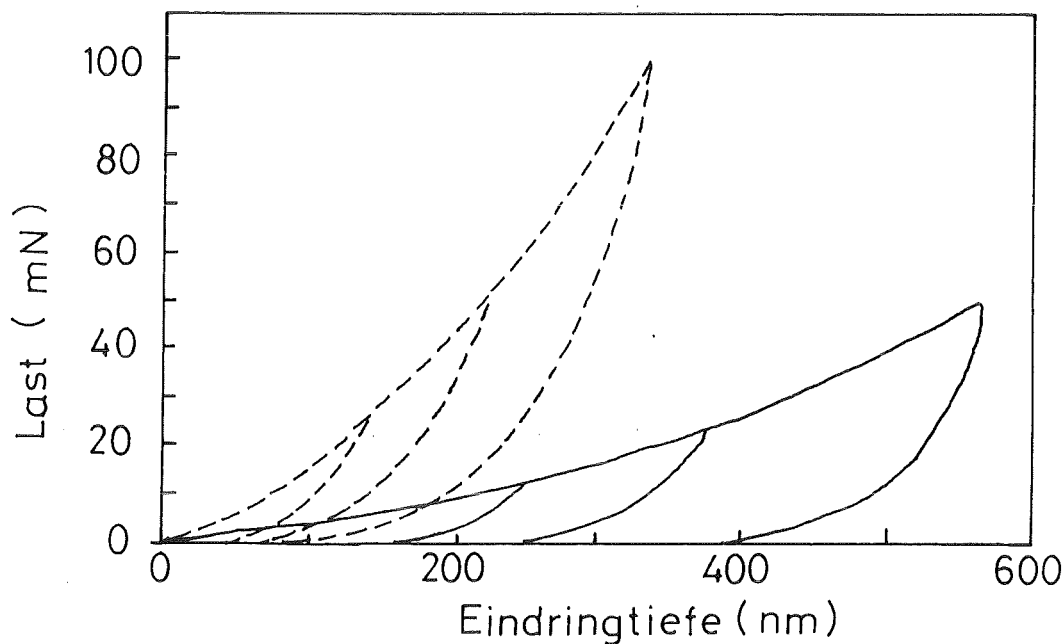


Abb. 5-117 Abhängigkeit der Prüflast von der Eindringtiefe einer c-BN Schicht in der nicht implantierten Hälfte (Vollinie) und der implantierten Hälfte (gestrichelte Linie).

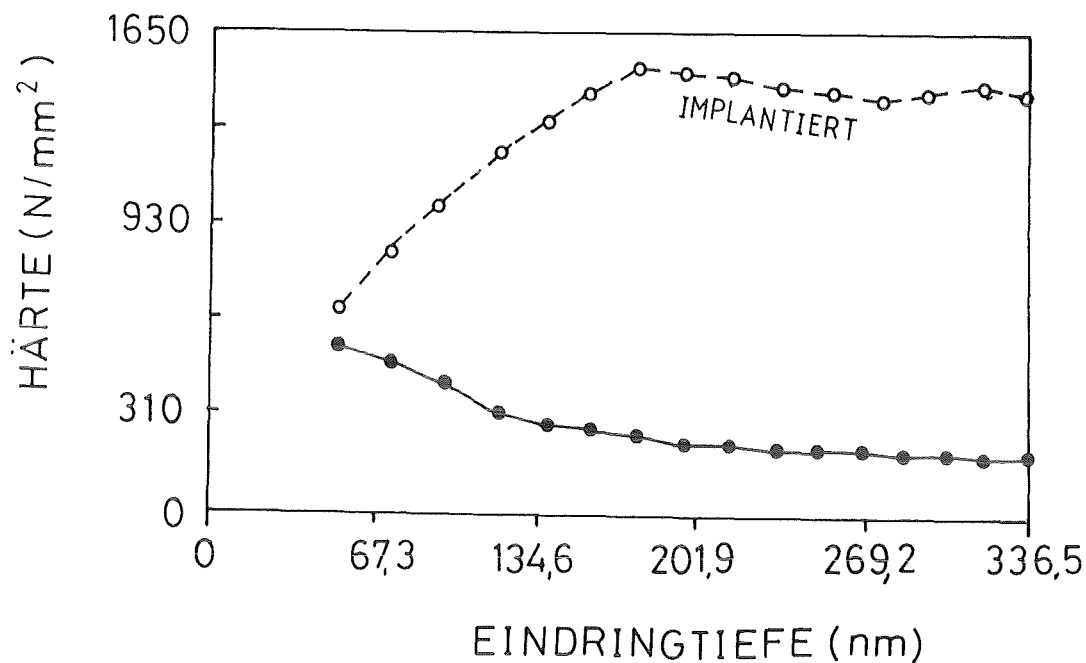


Abb. 5-118 Ultramikrohärte einer c-BN Schicht in der nicht implantierten Hälfte (Volllinie) und implantierten Hälfte (gestrichelte Linie).

Der Elastizitätsmodul wird anhand der Steigung der Entlastungskurve ( $dh/dP$ ) bestimmt (s. Gl. (4-16)). Je kleiner der Elastizitätsmodul ist, desto größer ist Steigung, umso kleiner ist der elastische Anteil der Eindringtiefe ( $h_g$ ) (s. Abb. 4-13). Das deutet an, daß die implantierte Schicht härter und wenig zäher geworden ist. Die Zähigkeit der Schicht konnte nicht durch das Palmqvist-Verfahren bestimmt werden, weil keine Rißbildung bis zu einer Eindringtiefe von der Größe der Schichtdicke beobachtet wurde. Man kann die Härte als den Widerstand eines Materials gegen plastische Verformung betrachten. Die durch den Ionenbeschuß erzeugten Strahlenschäden in Bornitrid-Schichten verursacht die Steigerung des Widerstands sowohl gegen plastische Verformung (Härte) als auch gegen elastischer Erholung (Elastizitätsmodul) vermutlich aufgrund der Verhinderung von Versetzungsbewegung /282/.



(ii) Modifizierung der Grenzfläche

Das Verschleißverhalten der Bornitrid-Schichten ist wegen ihrer unzureichenden Haftfestigkeit nicht untersucht worden. Die Modifizierung der Haftfestigkeit wurde jedoch mit Hilfe des Ionenstrahlmischens und der MeV-Ionenbestrahlung durchgeführt. Abb. 5-119 zeigt den Verlauf eines Ritztestes für c-BN Schichten auf Si. Das Ionenstrahlmischen bewirkt nur geringe Verbesserung der Haftfestigkeit. Dagegen ist der Einfluß der MeV-Ionenbestrahlung effektiver. Eine Verdoppelung der kritischen Last (von 4 N bis 10 N) wird durch die MeV-Ionenbestrahlung hervorgerufen. Die Erscheinungsbilder des Schichtversagens sind in Abb. 5-120 angegeben. Durch die MeV-Ionenbestrahlung wird das größtenflächige Versagen (adhäsives Versagen) vermindert. Die gleiche Wirkung wurde auch bei c-BN Schichten auf WC-6%Co-Substrat bestätigt, siehe Abb. 5-121 und 5-122.

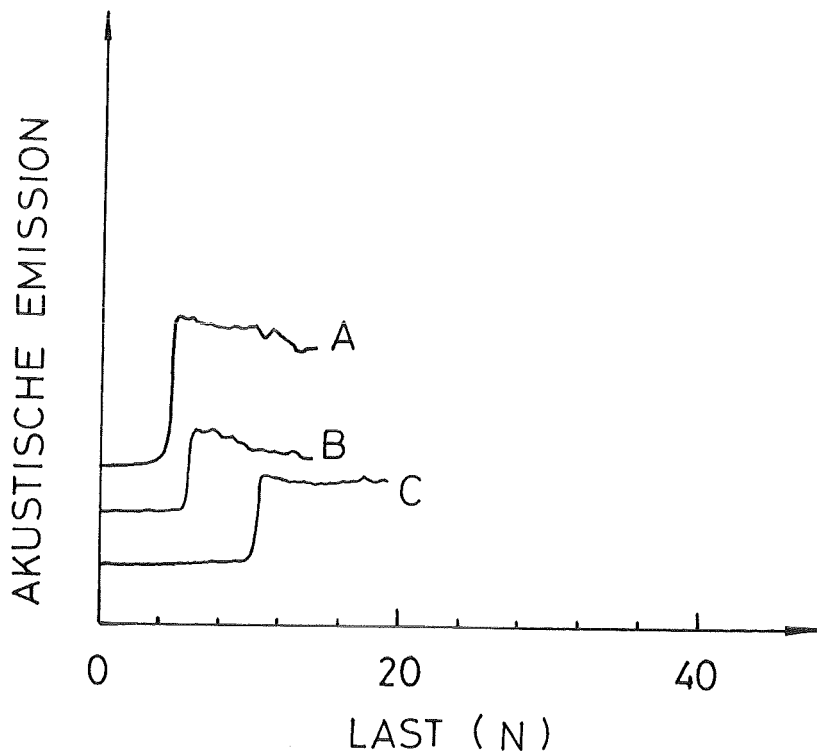
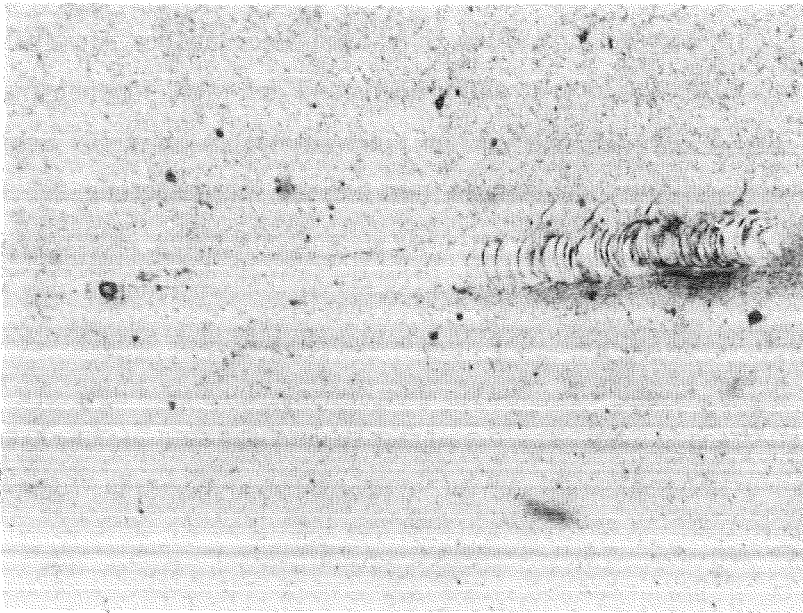
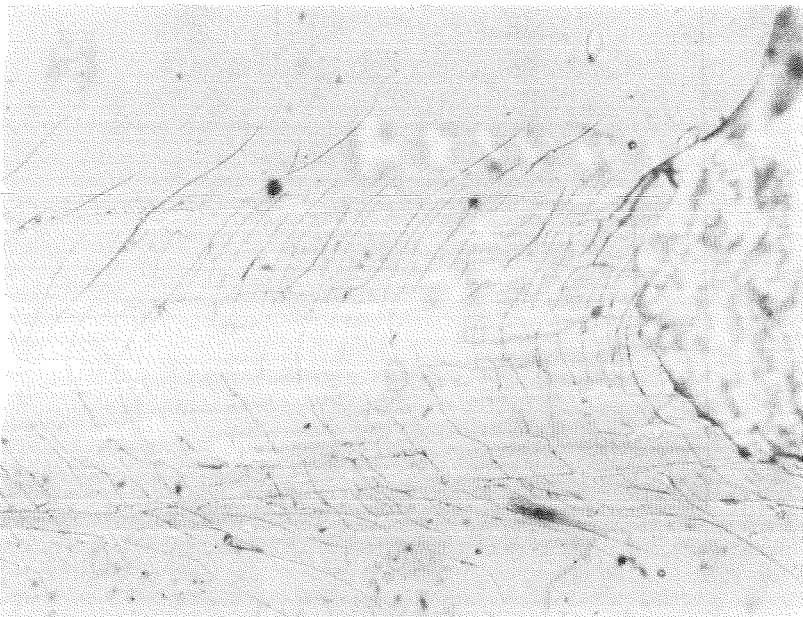


Abb. 5-119 Abhängigkeit der akustischen Emission von der Last beim Ritztest.

A : nicht behandelte c-BN Schicht; B : nach dem Ionenstrahlmischen und C : nach der MeV-Ionenbestrahlung.

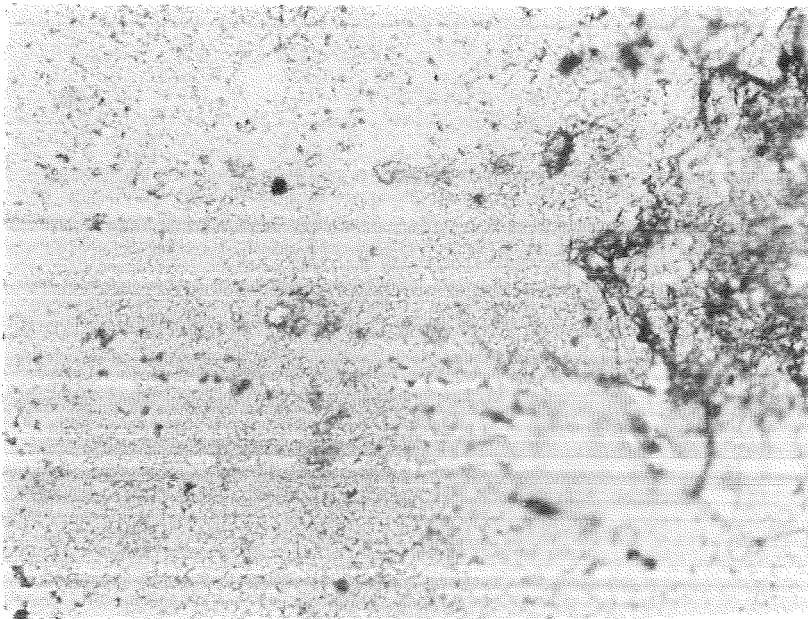


(a)

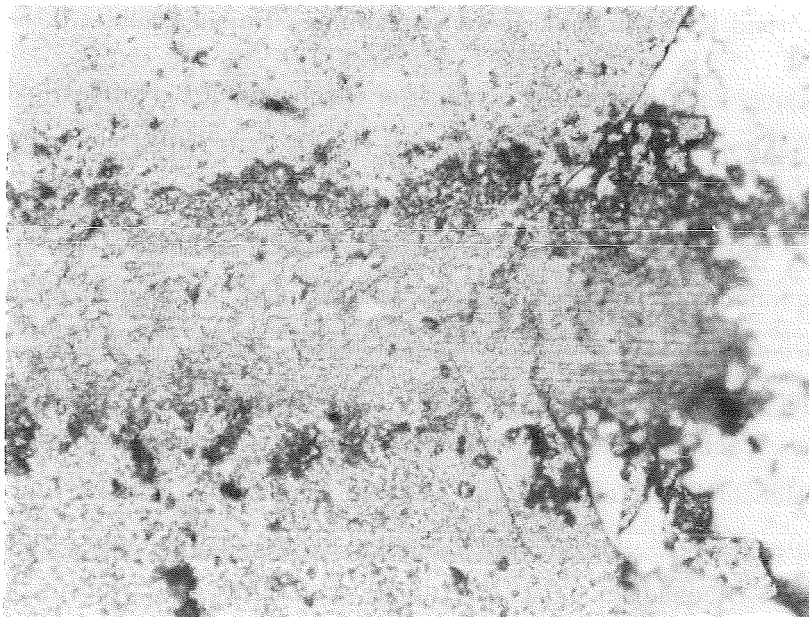


(b)

Abb. 5-120 Mit dem Lichtmikroskop aufgenommene Erscheinungsbilder einer c-BN Schicht auf Si beim Ritztest (a) nach MeV-Ionenbestrahlung und (b) nach Ionenstrahlmischen.



(a)



(b)

Abb. 5-121 Mit dem Lichtmikroskop aufgenommene Ritzspur einer c-BN Schicht auf WC-6%Co beim Ritztest (a) nach MeV-Ionenbestrahlung und (b) nach dem Ionenstrahlmischen.

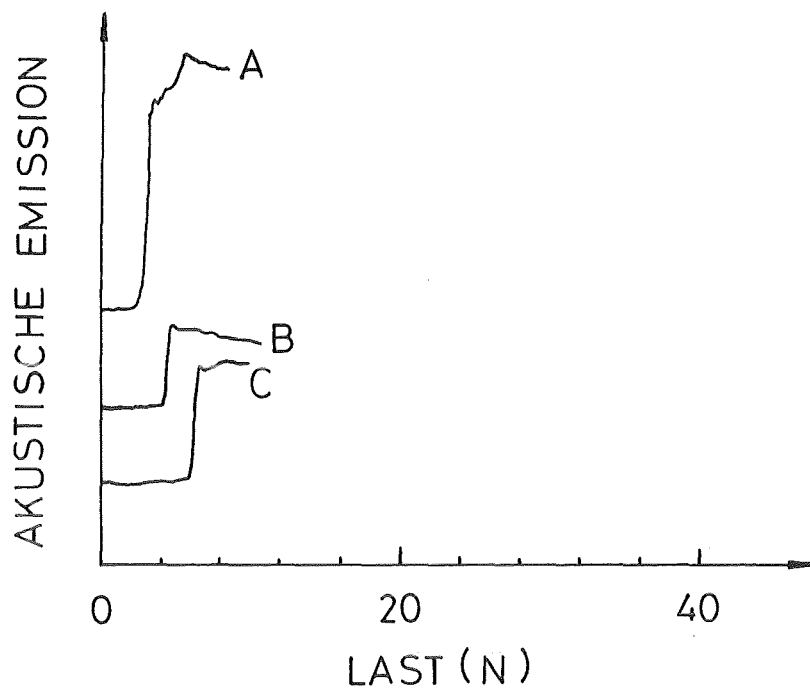


Abb. 5-122 Abhängigkeit der akustischen Emission von der Last beim Ritztest  
 A: nicht behandelte c-BN Schicht; B: nach Ionenstrahlmischen  
 und C: nach MeV-Ionenbestrahlung. (Reibungszahl : 0.15-0.16).

Die Verwendung der Ionenstrahltechnik zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Isolator-Schichten auf Substraten aus Metall oder Isolator ist in vielen Arbeiten der letzten Jahre untersucht worden. Wie im Kapitel 2.3.4 erwähnt, ist die Zunahme der Haftfestigkeit durch Ionenstrahlmischen die Folge der atomaren Vermischung an der Grenzfläche zusammen mit dem ionen-induzierten Aufbrechen und Neubildung von chemischen Bindungen. Diese Änderungen werden durch die Ionisierung der Atome bei MeV-Ionenbestrahlung ermöglicht, wobei elektronische Wechselwirkungen zwischen Substrat- und Schichtatomen eine wichtige Rolle spielen. Nach unseren Ergebnissen ist die Wirkung der MeV-Ionenbestrahlung für Borcarbid und Bornitrid höher als die des Ionenstrahlmischens. Der Mechanismus ist allerdings noch nicht voll verstanden. Ein weiterer Punkt, der beachtet werden ist, daß die Schichten bei MeV-Ionenbestrahlung nicht geheizt werden im Gegensatz zu den Schichten beim Ionenstrahlmischen, die nochmals beschichtet und somit wieder geheizt wurden. Dadurch ist es möglich, daß metastabile Strukturen, die die Haftung verbessern, ausgeheilt werden.

## 6. ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION UND AUSBLICK

### 6.1 Schichtherstellung durch Sputtertechnik

Die vorgelegten Versuchsergebnisse erlauben eine neue Bewertung der Sputtertechnik für die Herstellung von superharten Schichten. Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit, harte Bornitrid- und Borcarbid-Schichten sowohl auf Silizium als auch auf WC-6%Co durch Optimierung der Abscheideparameter herzustellen. Die Abscheideparameter, die in dieser Arbeit behandelt werden, sind HF-Leistung ( $W$ ), Bias-Spannung ( $V_B$ ), Substrattemperatur ( $T_s$ ), Sputterzeit sowie Zusammensetzung und Durchsatz des Sputtergases. Da HF-Leistung und Bias-Spannung keine grundlegenden Kenngrößen sind, d.h. sie sind apparaturabhängig, werden sie auf die grundlegenden Kenngrößen, nämlich Ionenenergie  $E_i$  in eV und Ionenimpuls  $P_i = (2M_i \cdot E_i)^{1/2}$  in  $(\text{eV} \cdot \text{amu})^{1/2}$  bezogen, wobei  $M_i$  die Ionenmasse in amu bedeutet. Mit Hilfe der Ionenenergie und des Ionenimpulses wird das Ionenbombardement quantifiziert. Dies ist notwendig, weil das Ionenbombardement eine wichtige Rolle für das Wachstum von Bornitrid und von Borcarbid spielt. Der Einfluß des Bombardements hängt nicht nur vom absoluten Wert der Energie und des Impulses, sondern auch von der Häufigkeit der Bombardierung ab. Insgesamt wird eine Energie von  $E_i \cdot \Phi_i$  in  $\text{eV}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  auf dem Substrat deponiert, wobei  $\Phi_i$  der Ionenfluß in Ionen/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  bedeutet. Diese Energie wird auf  $\Phi_a$  Atome verteilt, wobei  $\Phi_a$  die Anzahl der auftreffenden Atome auf der Oberflächen pro Einheitsfläche und pro Einheitszeit oder der Atomfluß in Atome/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  bedeutet. Das heißt, daß der maximal mögliche Energieübertrag der Atome  $E^*$  gleich  $E_i \cdot (\Phi_i / \Phi_a)$  in eV ist. GleichermäÙen ist der maximal mögliche Impulsübertrag der Atome  $P^*$  gleich  $P_i \cdot (\Phi_i / \Phi_a)$  in  $(\text{eV} \cdot \text{amu})^{1/2}$ .  $E^*$  und  $P^*$  werden als die spezifische Ionenenergie und der spezifische Ionenimpuls bezeichnet. Die folgenden Beziehungen beim Sputtern gelten nach unserer halbempirischen Behandlung :

$$\begin{aligned} (\Phi_i / \Phi_a) & \text{ ist proportional zur } W^{0.5} \text{ und } V_B \\ E^* & \text{ ist proportional zur } W^{1.5} \text{ und } V_B^2 \\ P^* & \text{ ist proportional zur } W \text{ und } V_B^{1.5} \end{aligned}$$

Unsere experimentellen Ergebnisse stimmen hier mit diesen Beziehungen gut überein, bis auf das Verhältnis  $\Phi_i / \Phi_a$  bei HF-Leistungen kleiner als 100 W,

wo der Atomfluß wesentlich geringer und mit einem größeren Fehler behaftet ist (s. Abb. 5-45). Es wurde beobachtet, daß die spezifische Schwellen-Ionenenergie (= minimale Ionenenergie, die für nachweisbaren Einfluß des Ionenbombardements notwendig ist) von der Ionenenergie abhängig ist. Daher ist sie auch wenig geeignet zur Quantifizierung des Einflusses des Ionenbombardements. Es wurde festgestellt, daß der spezifische Ionenimpuls der bessere Parameter ist zur Quantifizierung des Ionenbombardements auf das c-BN Wachstum und auf das texturierte Wachstum des Borcarbids.

#### 6.1.1 Bornitrid-Schichten

##### A. Herstellung kubischer Bornitrid-Schichten

Es wurde beobachtet, daß die entstandene Phase, die Schichtzusammensetzung, die Korngröße und die Eigenspannung gesputterter Bornitrid-Schichten von den oben erwähnten Abscheideparametern abhängen. Zwei Gasdurchsätze wurden gewählt, nämlich 3 sccm ("standard cubic centimeter per minute") Argon und 1 sccm Stickstoff (Durchsatz A) und 36 sccm Argon und 10 sccm Stickstoff (Durchsatz B). Die Ergebnisse der Parameterstudie und der Temperaturversuche werden zuerst zusammengefaßt. Die Begründung unseres Modells zum c-BN Wachstums folgt im nächsten Abschnitt.

Die beobachteten Phasen sind hexagonales Bornitrid (h-BN) und kubisches Bornitrid (c-BN). Das c-BN Wachstum trat nur unter bestimmten Bedingungen auf, sonst erfolgte h-BN Wachstum. Für die Herstellung von Schichten mit vorwiegend c-BN Volumenanteil durch HF-Sputtern sind folgende Bedingungen wichtig, die in dieser Arbeit erzielt werden können. Diese Bedingungen werden meistens in den veröffentlichten Sputter-Untersuchungen nicht eingehalten und sind die Ursache für den geringen Erfolg der Sputtermethode im Vergleich mit anderem Verfahren.

- Ein Mindestwert an HF-Leistung muß eingehalten werden. Dieser Wert wird als Schwellen-Leistung bezeichnet. Dies ergibt einen Schwellen-Ionenimpuls für das c-BN Wachstum. Der c-BN Volumenanteil nimmt zunächst mit zunehmendem Ionenimpuls bis zu einem maximalen Wert zu, danach mit weiter zunehmendem Ionenimpuls wieder ab. Dieser Verlauf wird in der folgenden Diskussion als *parabelähnliche* Be-

ziehung bezeichnet. (s. Abb. 5-46). Der Schwellen-Ionenimpuls hängt von der Substrattemperatur, der Zusammensetzung und dem Durchsatz des Sputtergases unterschiedlich ab. Der Verlauf des Schwellen-Wertes mit der Substrattemperatur und dem Stickstoff-Partialdruck in Argon-Stickstoff-Atmosphäre ist auch parabelähnlich. Das heißt, daß bei einer bestimmten Substrattemperatur und einem bestimmten Stickstoff-Partialdruck der Schwellen-Ionenimpuls für das c-BN Wachstum minimal ist. Der Schwellen-Wert beim Durchsatz A (kleinerer Durchsatz) ist wesentlich größer als der beim Durchsatz B.

- Der Zahlenwert der Schwellen-Leistung beim Durchsatz A, bei einer Substrattemperatur von 700°C und bei einem Stickstoff-Partialdruck von 1/3 des gesamten Drucks ist 100 W. Der entsprechende spezifische Ionenimpuls ist  $244 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ . (s. Kapitel 5.1.6.2)
- Es wurde in dieser Arbeit beobachtet, daß die c-BN Phase sich nur dann bildet, wenn das Substrat am Rand der Plasma-Säule lag. Dies weist darauf hin, daß die Dichte der Stickstoffionen auch eine wichtige Bedingung für das c-BN Wachstums ist. Die Schichten enthalten 8 at% Kohlenstoff- und 6 at% Sauerstoffverunreinigung, die unabhängig von den Abscheideparametern sind. (s. Kapitel 5.1.2). Die Verunreinigung verursacht vermutlich die Gitterstörung (Eigenspannung) und verhindert das Kornwachstum beim Tempern.
- Eine h-BN Schicht wandelt sich nach einer bestimmten Temperzeit in c-BN um. Die Transformationsrate ist hoch. Die Induktionsperiode wird als *Inkubationszeit* bezeichnet. Je größer der Ionenimpuls während der Deposition ist, desto kleiner ist die Inkubationszeit bei einer bestimmten Tempertemperatur. Die Beziehung zwischen Inkubationszeit und Tempertemperatur folgt der Arrhenius-Gleichung, d.h. der Keimbildungsvorgang kann durch die homogene Keimbildungstheorie beschrieben werden. Die freie Enthalpie für die Keimbildung beträgt 0.6 eV/Atom. (s. Kapitel 5.1.5.2)

#### B. Wachstumsmodell der c-BN Phase

Nach den oben dargestellten Ergebnissen, schlagen wir das folgende Modell für das c-BN Wachstum vor. Die Voraussetzung ist, daß im gesputterten Zustand die c-BN Phase thermodynamisch stabiler ist als die h-BN Phase, wo-

bei die Keimbildungsenergie der c-BN Keime höher ist als die der h-BN Keime. Das heißt, daß das c-BN Wachstum kinetisch behindert wird. Die Keimbildungsenergie der c-BN Keime kann durch die Zufuhr von kinetischer Energie beim Ionenbombardement und von thermischer Energie beim Tempern überwunden werden oder sie kann auch durch die Änderung des chemischen Zustands der Adatome reduziert werden. Wir diskutieren zuerst die thermodynamische Stabilität der beiden Modifikationen des Bornitrids und dann schlagen wir ein Modell vor, in dem der atomare Prozeß für die Bildung der c-BN Keime beschrieben wird.

Die Bildungsenergie und die Oberflächenenergie machen die gesamte Energie eines Systems aus. Es gibt zwei entgegengesetzte Ergebnisse über die Bildungsenergie von Bornitrid. Corrigan und Bundy /101/ hatten behauptet, daß die h-BN Phase im Normalzustand (1 atm und 298.15 K) stabiler ist als die c-BN Phase mit einem Unterschied der Bildungsenergie  $|\Delta G_{h-c}|$  von 3.53 kJ/mole. Solozhenko und Leonidiv /103/ dagegen führen an, daß die c-BN Phase im Normalzustand stabiler ist als die h-BN Phase mit einem  $|\Delta G_{h-c}|$  von 13.9 kJ/mole. Die gesamte Oberflächenenergie ist gleich der spezifischen Oberflächenenergie (Oberflächenenergie pro Einheitsfläche) multipliziert mit der gesamten Oberfläche. Die spezifische Oberflächenenergie der c-BN Phase ( $\sigma_c$ ) ist größer als die der h-BN Phase ( $\sigma_h$ ) aufgrund der stärkeren Bindung und der größeren Flächendichte der Bindung ( $\sigma_c > \sigma_h$ ). Jedoch ist der Zahlenwert der spezifischen Oberflächenenergien bisher nicht bekannt. In unserem Modell wird angenommen, daß das Material aus kugelförmigen Körnern gleicher Größe besteht. Dann ist die gesamte Kornoberfläche für ein Mol h-BN Körner ( $A_h$ ) größer als die für ein Mol c-BN Körner gleicher Größe ( $A_c < A_h$ ), weil das Mol-Volumen des c-BN größer als das Mol-Volumen des h-BN ist. Daher muß der absolute Wert der gesamten Oberflächenenergie der c-BN Phase ( $\sigma_c A_c$ ) nicht unbedingt größer als der der h-BN Phase ( $\sigma_h A_h$ ) sein. Wenn die Korngröße kleiner ist als ein kritischer Wert, ist  $\sigma_c A_c$  kleiner als  $\sigma_h A_h$ . Der Unterschied der Oberflächenenergie zwischen h-BN und c-BN hängt von der Korngröße und vom Verhältnis der spezifischen Oberflächenenergien ab. Im Gleichgewichts-Zustand ist  $\sigma_h A_h$  gleich  $\sigma_c A_c + \Delta G_{h-c}$ . Es wurde in dieser Arbeit festgestellt, daß für die beobachtete Korngrößen des c-BN von 2 bis 4 nm und unter der Annahme des Verhältnisses



der spezifischen Oberflächenenergien entsprechend des Kohlenstoffsystems (Graphit und Diamant) die c-BN Phase stabiler ist als die h-BN Phase. Es spielt dabei keine Rolle, welche Phase im makrokristallinen Zustand stabiler ist. Die Nanokristallinität der Schicht entspricht einer größeren Kornoberfläche. Die ständige Ionenbombardierung während der Beschichtung erzeugt außerdem Defekte, die die Oberfläche weiter vergrößern. Beide Effekte können die Voraussetzung für die Stabilität des c-BN sein. Deswegen beschränkt sich die Aussage über die höhere Stabilität der c-BN Phase vermutlich nur auf gesputterte nanokristalline Schichten.

Um die kinetische Beschränkung der Keimbildung des c-BN zu überwinden, wird die Schicht während der Abscheidung mit energetischen Ionen bombardiert, nachträglich getempert, oder es wird das Schichtwachstum durch Erhöhung des Gasdurchsatzes beim Sputtern geändert. Die Adatome werden durch den Impulsübertrag der bombardierenden Teilchen verlagert. Durch die Reduzierung des Abstands zwischen benachbarten Atomen wird vermutlich die  $sp^3$ -Bindung begünstigt, und es werden daher c-BN Keime gebildet. Sobald sich c-BN Keime gebildet haben, wachsen diese wegen ihrer höheren Stabilität weiter. Die Tatsache, daß die Bildung von c-BN Keimen durch den Impulsübertrag begünstigt wird, weist in diesem Fall darauf hin, daß der Ionenimpuls zur Quantifizierung des Ionenbombardements geeignet ist. Überschreitet der Ionenimpuls einen Schwellen-Wert, der als *Schwellen-Ionenimpuls* bezeichnet wird, dann ist sowohl die Anzahl der Verlagerung der Atome als auch die Rate der Verlagerungen groß genug, um stabile c-BN Keime zu bilden.

Mehrere Effekte, die durch das Ionenbombardement hervorgerufen werden, tragen zum Keimbildungs und Keimwachstumsprozeß bei. Diese Effekte lassen sich in zwei Gruppen einteilen: a) die Effekte, die das c-BN Wachstum begünstigen, wie z.B. die ionen-induzierte Diffusion, die Erzeugung von keimbildenden Defekten und die ionen-induzierte Verlagerung der Adatome, und b) solchen, die das c-BN Wachstum behindern, wie z.B. die ionen-induzierte Relaxation aufgrund der Ausheilung im thermischen Spike, das Sputterätzen und die ionen-induzierte Amorphisierung. Für die atomaren Prozesse, die das c-BN Wachstum begünstigen, nimmt der c-BN Volumenanteil mit zunehmendem Ionenimpuls zu. Dagegen nimmt der Volumenanteil für die be-

hindernden Effekte ab. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die hindernden Effekte, wie z.B. die Ionen-induzierte Relaxation, nur bei höherem Ionenimpuls eine wichtige Rolle spielen. Jeder atomare Prozeß hat eine Temperatur- und Ionenimpulsabhängigkeit. Nach dem oben erwähnten Modell spielt die Ionen-induzierte Verlagerung für den Keimbildungsprozeß die wichtigste Rolle. Aus der Superposition der Verläufe der beiden oben erwähnten Gruppen von Effekten resultiert eine parabelähnliche Temperaturabhängigkeit des Schwellen-Ionenimpulses. Außerdem werden die Schichten während der Beschichtung gleichzeitig getempert. Daher ist die Sputterzeit auch ein wichtiger Abscheidungsparameter bei der Herstellung des Bornitrids. Ein nachträgliches in-situ Tempern führt zusätzliche Energie zu und transformiert h-BN in c-BN. Durch die Erhöhung des Gasdurchsatzes werden vermutlich die Atome, die das c-BN Wachstum behindern können, schneller entfernt und/oder die Atome, die das c-BN Wachstum fördern, schneller zugeführt. Dadurch wird das c-BN Wachstum verstärkt. Einer Zunahme der Dichte der Stickstoffionen folgt auch eine Reduzierung der Keimbildungsenergie des c-BN aufgrund der größeren Aktivität der Ionen im Vergleich mit neutralen Teilchen.

#### C. Vergleich mit dem IBAD-Verfahren

Da die durch das IBAD-Verfahren (Ion Beam Assisted Deposition) erzeugten Schichten bisher die besten Ergebnisse gezeigt haben, werden diese mit unseren Ergebnissen verglichen. Es gibt sowohl einen ähnlichen Verlauf des c-BN Volumenanteils mit dem Ionenimpuls als auch eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Schwellen-Ionenimpulses für beide Herstellungsprozesse. Der Schwellen-Ionenimpuls beim IBAD-Verfahren von  $220 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$  ist vergleichbar mit unserem Wert von  $244 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ . Der Verlauf des c-BN Volumenanteils mit dem Ionenimpuls zeigt dagegen im IBAD-Verfahren einen schmaleren Übergang vom h-BN Wachstum zum c-BN Wachstum. Die Breite beträgt etwa  $100 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ , beim Sputtern dagegen etwa  $400 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ . Die breitere Energie- und Raumverteilung der Teilchen beim Sputtern verursacht diesen breiteren Übergang. Der Ionenfluß beim Sputtern ist etwa eine Größenordnung höher, die Ionenenergie dagegen eine Größenordnung kleiner als die entsprechenden Werte beim IBAD-Verfahren. Der Atomfluß beim Sputtern und damit die Depositionsrate ist etwa drei- bis fünfmal größer als

der Atomfluß und die Depositionsrates beim IBAD-Verfahren. Die Vorteile des IBAD-Verfahrens für die Herstellung von c-BN Schichten sind die höhere Schärfe der Ionenenergie und die höhere Ionendichte. Der Vorteil des Sputterns ist die größere Depositionsrates und die Möglichkeit der Beschichtung im größeren Druckbereich des Sputtergases.

#### D. Mechanische Eigenschaften

Es konnten Bornitrid-Schichten mit einer Vickershärte von bis zu 4500 HV 0.05 bei einer Dicke von 4  $\mu\text{m}$  (Depositionsrates = 2.3 nm/s) sowohl auf Silizium als auch auf WC-6%Co-Substraten hergestellt werden. Die Vickershärte (HV 0.1) der beim Gasdurchsatz A hergestellten Schichten nimmt von 50 bei einer HF-Leistung von 100 W auf 190 bei einer HF-Leistung von 500 W zu. Gleichzeitig nehmen der c-BN Volumenanteil, die Korngröße und die Eigenspannung von 2%, 1.9 nm und 3 GPa auf 80%, 4 nm bzw. 20 GPa zu. Für die dichteren Schichten, die beim höheren Gasdurchsatz B hergestellt wurden, nimmt die Vickershärte (HV 0.1) von 2100 bei Raumtemperatur auf 3000 für die bei 700°C hergestellten Schichten zu. Diese Schichten bestanden vorwiegend aus der c-BN Phase. Die Korngröße nimmt gleichzeitig von 2 nm auf 4 nm zu. Die Eigenspannung bleibt konstant bei etwa 20 GPa. In der Regel erhöht sich die Vickershärte mit zunehmendem c-BN Volumenanteil, zunehmender Korngröße, Schichtdichte und Eigenspannung. Der in dieser Arbeit beobachtete Wert der Vickershärte ist vergleichbar mit den besten vorliegenden Ergebnissen für gesputterte Schichten in der Literatur /14/, aber er ist geringer als die Werte der durch IBAD-Verfahren erzeugten Schichten /301/, die eine Vickershärte von 3000 bis zu 4500 haben. Dieser Unterschied beruht auf der kleineren Korngröße der Schichten in dieser Arbeit (2 nm - 4 nm) im Vergleich mit der Korngröße der durch IBAD-Verfahren erzeugten Schichten (10 ~ 50 nm).

Die kritische Last beim Ritztest diente als Maß des adhäsiven Schichtversagens (der Haftfestigkeit). Für Bornitrid-Schichten auf Si und WC-6%Co ergab sich eine kritische Last von 10 N bzw. 6 N. Die Verdichtung durch Erhöhung des Gasdurchsatzes des Sputtergases hat einen Anstieg der kritischen Last für c-BN Schichten auf Si von 10 bis 20 N zur Folge. Die Erscheinungsbilder zeigen, daß die Verformungen während des Ritztestes vorwiegend durch

Brüche in der Schicht hervorgerufen werden. Beim Erreichen der kritischen Last platzt die Schicht großflächig ab, was typisch ist für ein adhäsives Versagen. Diese Werte sind vergleichbar mit Ergebnissen, die für IBAD-Schichten erreicht wurden /281/.

Die gesamte Bindungskraft pro Einheitsfläche zwischen Schicht und Substrat wird durch die Bindungskraft pro Atompaar (Bindung) und die Flächendichte der Bindungen bestimmt. Die Bindungskraft hängt vom Bindungs- und Eigen Spannungszustand an der Grenzenfläche ab. Die Flächendichte der Bindung hängt von der Dichte der Schicht und des Substrats, der Grenzenflächenrauigkeit und der passiven Kontaminationsfläche ab, die zusammen die effektive Kontaktfläche bestimmten. Die Erhöhung der Haftfestigkeit durch Verdichtung ist daher der Erhöhung der effektiven Kontaktfläche zuzuschreiben. Murakawa et al. hatten beobachtet /286/, daß durch Tempern die kritische Last von 1.0 N bis 1.5 N erhöht wurde. Bei uns wurde jedoch keine nachweisbare Erhöhung der Haftfestigkeit durch Tempern beobachtet. Das Ergebnis von Murakawa ist möglicherweise einem Verdichtungseffekt zuzuschreiben. Wir haben die Grenzfläche zusätzlich durch Ionenbeschuß modifiziert, um die spezifische Bindungskraft und Bindungsdichte zu erhöhen. Die Ergebnisse werden weiter unten im Abschnitt über den Ionenbeschuß diskutiert.

#### 6.1.2 Borcarbid-Schichten

##### A. Herstellung der Borcarbid-Schichten

Die Parameterstudie zur Herstellung von Borcarbid-Schichten zeigen folgende Ergebnisse:

- Nanokristalline, texturierte Borcarbid-Schichten mit einer Dichte von 98% der theoretischen Dichte konnten in einem großen Bereich von HF-Leistung und Substrattemperatur hergestellt werden. Die bei Substrattemperaturen oberhalb 950°C ( $0.44 T_m$ ) deponierten Schichten waren kristallin. Das Wachstum war texturiert mit einer bevorzugten Ausrichtung der hexagonalen Ebene parallel zur Oberflächennormalen.
- Durch das Ionenbombardement beim Bias-Sputtern mit einer Bias-Spannung von -50V erhöht sich die Temperatur, bei der kristallines Wachstum statt-

findet auf 1050°C. Für Bias-Spannung oberhalb von -50V wandelt sich außerdem das texturierte Wachstum in nichttexturierte Wachstum um. Bei einer Substrattemperatur von 1100°C und bei einer Bias-Spannung von -100 V wurden die Schichten amorphisiert.

- Das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff (B/C) der amorphen und der kristallinen Schichten betrug 3.8 bzw. 4.0. Dieses Verhältnis ist sowohl für amorphe als auch für kristalline Schichten nur wenig abhängig von den Abscheideparametern. Die Schichten enthalten 2 at% Stickstoff-Verunreinigungen, die aus dem Target stammen. Die Verunreinigungskonzentration ist unabhängig von den Abscheideparametern. Der Argon-Gehalt der Schichten nimmt mit zunehmender Bias-Spannung von 0.5 at% bei -30 V auf 15 at% bei -80 V zu. Die kompressive Eigenspannung nimmt ebenfalls von 1.6 auf 19 GPa zu. Die Korngröße der Schichten nimmt mit zunehmender Substrattemperatur von 8 nm bei 1000°C auf 6.7 nm bei 1200°C ab. Der Zusammenhang zwischen Korngröße und Bias-Spannung hat dagegen ein Maximum von 13 nm bei einer Bias-Spannung von -30 V.
- Der Ionenimpuls nimmt mit zunehmender HF-Leistung von  $161 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$  bei 100W auf  $562 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$  bei 400W zu. Der Ionenimpuls bei 200 W nimmt mit zunehmender Bias-Spannung von  $397 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$  ohne Bias-Spannung auf  $1550 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$  bei -50 V zu. Der Schwellen-Ionenimpuls zur Amorphisierung ist  $2050 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ .

#### B. Wachstumsmodell für Borcarbid-Schichten

Der Grund des texturierten Wachstums ist vermutlich die Energiebegünstigung durch kompressive Eigenspannungen in der Schicht nach dem Modell von McKenzie et al. /243/. Im Gegensatz zu Bornitrid werden die bombardierenden Argonatome in die Schicht selbst bei Temperaturen oberhalb 1000 °C eingebaut. Das liegt wahrscheinlich an den größeren Hohlräumen im  $B_{11}$ -Ikosaeder. Die Argon-Inkorporation (2~15 at%) in der Schicht verursacht eine hohe kompressive Eigenspannung. Da die Korngröße mit zunehmender Substrattemperatur abnimmt, kann man vermuten, daß die Rekristallisation ab 1050°C stattfindet. Die treibende Kraft für die Rekristallisation ist die Reduzierung der Verformungsenergie. Die Verformungsenergie in der Schicht ist vermutlich

wegen der Argon-Inkorporation groß und initiiert dadurch den Rekristallisationsvorgang. Obwohl die Eigenspannung mit zunehmender Bias-Spannung zunimmt, wird das texturierte Wachstum aufgrund der Rekristallisation gestört.

### C. Mechanische Eigenschaften

Die Härte der amorphen und kristallinen Borcarbid-Schichten betrug 2500 bzw. 2800 HV 0.2. Die Vickershärte der kristallinen Schichten ist unabhängig von der Substrattemperatur; sie nimmt aber mit zunehmender Bias-Spannung von 3000 (Bias-Spannung = 0 V) auf 2000 (Bias-Spannung = -80 V) ab. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß für Borcarbid-Schichten die kristalline, texturierte Phase härter ist als die kristalline, nichttexturierte Phase, die wiederum härter ist als die amorphe Phase. Da die Erhöhung der Korngröße mit zunehmender Substrattemperatur nur etwa 15 % beträgt, war der Einfluß der Korngröße auf die Schichthärte nicht nachweisbar.

Die durch das Palmqvist-Verfahren abgeschätzte Zähigkeit ist vergleichbar mit dem Wert für massives Borcarbid (etwa 3 MPa $\sqrt{m}$ ). Die kritische Last beim Ritztest für Borcarbid-Schichten auf Si und WC-6%Co betrug etwa 15 N bzw. 5 N. Die amorphen und nichttexturierten kristallinen Borcarbid-Schichten sind etwa 10% zäher aber sie hatten auch ein um 10% verringertes Haftvermögen. Die erhöhte Zähigkeit der amorphen Phase beruht auf dem Verschwinden von Korngrenzen, durch die sich Risse leicht ausbreiten können. Da die kristallinen Schichten bei höheren Substrattemperaturen hergestellt wurden, ist die Bindung an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat wegen Diffusion stärker als die der amorphen Schichten. Das Schichtversagen ist adhäsiv wie im Fall von Bornitrid-Schichten.

#### 6.1.3 Borcarbonitrid-Schichten

Beim reaktiven Sputtern von einem Borcarbid-Target in Ar-N<sub>2</sub>- und von einem Bornitrid-Target in Ar-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Atmosphäre wurden Bornitrid- oder Borcarbonitrid-Schichten hergestellt. Ein eindeutiger Nachweis, daß sich eine Borcarbonitrid-Phase gebildet hat, konnte nicht erbracht werden. Sicher war dagegen die Bildung von h-BN und c-BN, die durch Röntgenbeugungsanalyse und Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie beobachtet wurden. Bei einer Zugabe von nur 2.5% Stickstoff im Sputtergas beim Sputtern mit einem Bor-

carbid-Target wächst bereits die Bornitrid Phase anstatt der Borcarbid Phase. Dagegen entsteht bei einer Zugabe bis zu 40% Methan beim Sputtern mit einem Bornitrid-Target noch kein Borcarbid. Dies deutet an, daß das Wachstum von Bornitrid bevorzugt ist gegenüber dem des Borcarbids. Der Grund des bevorzugten Wachstums ist die Stabilität zwischen den betrachteten Phasen, wobei Bornitrid stabiler als Borcarbid ist.

Lüthje et al. /287/ haben ebenfalls das Sputtern von Borcarbid in Argon-Stickstoff-Atmosphäre untersucht. Es wurden vergleichbare Ergebnisse gefunden. Nur ist bei ihrer Arbeit wegen der niedrigen Substrattemperatur (ca. 300°C) keine kristalline Borcarbid-Phase beobachtet worden, und es konnte daher der Übergang des Wachstums vom Borcarbid zum Bornitrid nicht näher bestimmt werden.

#### 6.1.4 Ausblick zur Schichtherstellung

In dieser Arbeit wurden nanokristalline Bornitrid-Schichten mit kubischer Phase hergestellt. Für Anwendungen, die makrokristallines oder einkristallines c-BN verlangen, muß die Korngröße erhöht werden. Falls im makrokristallinen Festkörper die c-BN Phase stabiler ist als die h-BN Phase, wachsen die Körner im Prinzip durch Tempern. Nur hemmen hier Verunreinigungen das Kornwachstum. Die Reinheit des Targets muß daher erhöht werden. Sputtern bei niedrigerem Gasdruck, was bei einer Erhöhung der Frequenz möglich ist ohne dabei aber den Ionenimpuls zu ändern wäre ebenfalls nützlich. Falls im makrokristallinen Zustand die h-BN Phase stabiler als die c-BN Phase ist, müssen entweder makrokristalline c-BN-Schichten direkt bei der Abscheidung hergestellt werden oder die polymorphe Transformation von c-BN zu h-BN während des Temperns gehemmt werden. Die Transformation von h-BN zu c-BN ist jedoch nach den Ergebnissen der Festkörperreaktion nur bei Hoch-Temperatur und Hoch-Druck möglich. Weitere Untersuchungen über die Phasenstabilität sind daher notwendig. Es gibt auch Anforderungen für eine möglichst niedrige Substrattemperatur und hohe Depositionsrate. Um die Substrattemperatur zu reduzieren, muß Energie in anderer Form, z.B. als Ionenenergie zugeführt werden. Obwohl das Bombardement energetischer Ionen das c-BN Wachstum begünstigt, ergeben sich für die so erzeugten Schichten folgenden Nachteile:

- Die Schichten sind mit Defekten behaftet,
- Die Schichten sind nanokristallin, weil einerseits die Substrattemperatur bei nur etwa 0.1 bis 0.2 der Schmelztemperatur liegt und andererseits durch das Ionenbombardement eine relativ hohe Keimdichte erzeugt wird.

Um die Anzahl der Defekt zu vermindern, kann man die Häufigkeit des Bombardements ohne Änderung des spezifischen Ionenimpulses verkleinern. Dabei muß entweder der Atomfluß verringert oder die spezifische Ionenenergie bzw. die Ionenmasse vergrößert werden. Im Vergleich mit dem IBAD-Verfahren, wie oben erwähnt, ist beim Sputtern der Ionenfluß größer und die Ionenenergie kleiner. Der Atomfluß und die entsprechenden spezifische Ionenenergie und spezifischer Ionenimpuls sind vergleichbar mit dem IBAD-Verfahren. Wegen des häufigeren Bombardements ist die Argon-Inkorporation in gesputterte Schichten größer als beim IBAD-Schichten. Allerdings werden die Argonatome bei den verwendeten Substrattemperaturen leicht wieder freigesetzt. Der Sputterprozeß kann durch Erhöhung der Ionenenergie verbessert werden. Beim Bias-Sputtern ist das durch eine Erhöhung der Bias-Spannung oder durch Sputtern mit Xenon statt mit Argon möglich.

Die gesputterten Borcarbid-Schichten sind bereits für Anwendungen geeignet, nur steht ihre geringe Haftfestigkeit entgegen, da die Eigenschaften der Schichten vergleichbar sind mit denen des massiven Borcarbids. Für Anwendungen, die makrokristalline Borcarbid Schichten verlangen, ist deren Herstellung durch Tempern möglich. Epitaktisches Schichtwachstum ist vermutlich nur bei Substrattempern oberhalb 0.6 der Schmelztemperatur (etwa 1500°C) möglich.

## 6.2 Modifizierung der Schichteigenschaften durch Ionenbeschuß

Ein weiteres Hauptproblem des Einsatzes von Bornitrid- und Borcarbid Schichten ist die Haftfestigkeit besonders auf metallischen Unterlagen. In dieser Arbeit wurden auch die Möglichkeiten der Änderung der Oberflächenhärte und die Verbesserung der Haftfestigkeit an der Grenzfläche durch Ionenbeschuß untersucht.

### 6.2.1 Modifizierungen in Oberflächennähe



## A. Borcarbid-Schichten

Durch den Beschuß der Borcarbid-Schichten mit Stickstoffionen wurde an der Oberfläche eine amorphe Borcarbonitrid-Verbindung erzeugt. Hinweise auf die Entstehung einer Borcarbonitrid-Verbindung beruhen auf RBS und XPS-Analysen. Diese zeigen, daß die Schichtoberfläche aus Kohlenstoff, Stickstoff und Bor im gebundenen Zustand besteht. Die Härte der entstandenen Borcarbonitrid-Verbindung selbst liegt zwischen den Werten für amorphe und kristalline Borcarbid-Schichten. Dadurch ändert sich die gesamte Härte (Borcarbid-Schicht + Borcarbonitrid-Oberflächenverbindung) und das Verschleißverhalten. Für amorphe Schichten steigt die Härte von 2500 HV 0.2 auf 2900 HV 0.2 und die Reibungszahl von 0.09 auf 0.11 an, dagegen nimmt die lineare Verschleißintensität (d.h. die Tiefe der Verschleißspur/gesamte Verschleißstrecke) bei einem Stift-Scheibe-Test mit einem Gegenkörper (Stift) gleichen Materials nach der Implantation von  $7.6 \cdot 10^{-8}$  auf  $5.0 \cdot 10^{-8}$  ab. Für kristalline Schichten nehmen sowohl die Härte von 2800 HV 0.2 auf 2400 HV 0.2 als auch die Reibungszahl von 0.18 auf 0.09 und die Verschleißintensität von  $3.7 \cdot 10^{-8}$  auf  $2.7 \cdot 10^{-8}$  ab (vgl. Tab. 7-4). Die Erscheinungsbilder zeigen, daß das Verschleißverhalten abrasiv ist. Die Reibungszahl von massivem Borcarbid liegt zwischen 0.12 und 0.2. Daten für das Verschleißverhalten liegen nicht vor.

## B. Bornitrid-Schichten

Durch die Ionenimplantation wurde eine Zunahme der gesamten Härte der c-BN Schichten von  $40 \text{ N/mm}^2$  auf  $150 \text{ N/mm}^2$  (weiche c-BN Schichten, die beim Gasdurchsatz A hergestellt wurden) bewirkt. Dies liegt vermutlich an der Erzeugung von Strahlenschäden. Das nachträgliche Ionenbombardement bei Raumtemperatur hatte keinen nachweisbaren Einfluß auf die Phasenstabilität des Bornitrids.

### 6.2.2 Modifizierungen an der Grenzfläche

Das Mischen von Atomen der Schicht und Atomen des Substrats an der Grenzfläche, das durch einen Ionenstrahl induziert wird, wird es als *Ionenstrahlmischen* bezeichnet. Wenn dagegen  $\mu\text{m}$  dicke Schichten von leichten Ionen im MeV-Bereich durchstrahlt werden, bezeichnet man dies als *MeV-*

*Ionenbestrahlung.* Hier bewirkten die Ionen eine Anregung der Elektronen und damit eine Änderung der Bindungen an der Grenzfläche. Sowohl für Borcarbid- als auch für Bornitrid-Schichten kann die Haftfestigkeit auf Si und WC-6%Co durch Ionenstrahlmischen und durch MeV-Ionenbestrahlung verbessert werden. Für mit Stickstoffionen implantierte Borcarbid-Schichten auf einem Si-Substrat wird die kritische Last durch Ionenstrahlmischen von 10 N auf 14 N und nach MeV-Ionenbestrahlung auf 20 N erhöht. Die Auswirkung der MeV-Ionenbestrahlung ist etwa zweimal höher als die des Ionenstrahlmischens. Das deutet an, daß die Anregung von Elektronen an der Grenzfläche effektiver ist als atomares Vermischen.

### 6.2.3 Ausblick zur Modifizierung der Schichteigenschaften durch Ionenbestrahlung

Unsere Ergebnisse hier stehen in Übereinstimmung mit Modellen, die die Wechselwirkungen zwischen energetischen Ionen und Atomen beschreiben, so daß eine Abschätzung der Veränderungen der Oberflächenhärte und des Verschleißverhaltens möglich ist. Diese Modifikationen sind aber für die meisten Anwendungen nicht so wichtig wie die Erhöhung der Haftfestigkeit, die für eine breitere Anwendung der Hartstoffschichten nötig ist.

Die Haftfestigkeit einer Hartstoffschicht zu erhöhen, heißt die Bindung an der Grenzfläche zu beeinflussen. Im Prinzip kann man dabei haftvermittelnde oder Puffer-Schichten entweder durch nachträgliche Ionenimplantation oder zusätzliche Beschichtung erzeugen. Die bisher erreichte Steigerung der Haftfestigkeit um den Faktor zwei gegenüber unbehandelten Schichten könnte sicherlich noch wesentlich verbessert werden, wenn die betrachteten Prozesse optimiert würden. Eine andere Strategie zielt auf eine Verminderung der unerwünschten Spannungen in der Schicht und an der Grenzfläche, wie z.B. die Erzeugung einer amorphen Schicht an der Grenzfläche. Die Ionenimplantation modifiziert den Spannungszustand in den Schichten und führt dadurch zu einer Erhöhung der Zähigkeit. Durch Ionenimplantation läßt sich eine passive Oberfläche herstellen, die eine Erhöhung des Widerstands gegen Oxidation bewirkt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Holleck, H. Neue Entwicklung bei PVD-Hartstoffschichtungen, **Metall**, 43. Jahrgang, Heft 7, (1989), 614-624.
- /2/ Davis, R. F. Covalent ceramics materials as thin films and coatings, **Ceramics Engineering and Science Proceedings**, 9-10, (1992), 821-835.
- /3/ Holleck, H. Basic principles of specific applications of ceramics materials as protective layers, **Surface and Coatings Technology**, 43/44, (1990), 245- 258.
- /4/ Lin, P. Preparation and properties of cubic boron nitride coatings, **Thin Solid Films**, 153, (1987), 487-496.  
 Deshpandey, C. H. J.  
 Doerr, R. F.  
 Bunshah, K. L.  
 Chopra, V.  
 Vankar, V.
- /5/ Kienel, G. **Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Anlagen**  
 Röhl, K. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1995
- /6/ Pulker, H. K. **Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD**  
 Ellis Horwood Limited, West Sussex, England, (1989).
- /7/ Sundgren, J. -E. A review of the present state of art in hard coatings  
 Hentzell, H.T.G. grown from the vapor phase,  
**Journal of Vacuum Science and Technology**,  
 A 4(5), (1986), 2259-2279.
- /8/ Murakawa, M. Improvement od properties of c-BN depositions by a  
 Watanabe, S. posttreatment of annealing,  
 Miyake, S. **Diamond Films and Technology**,  
 Vol. 1, No. 1, (1991), 55-62.
- /9/ Hioki, T. Modification of the mechanical properties of ceramics  
 Itoh, A. by ion implantation,  
 Noda, S. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**,  
 Doi, H. B39, (1989), 657-664.  
 Kawamoto, J.  
 Kamigaito O.
- /10/ Potter, D. J. Thin layers near surfaces by ion implantation,  
 Hampikian, J. M. **Materials Characterization**,  
 Saqib M. 28, (1992), 89-101.
- /11/ Brown, W. L. The many faces of ion beam interactions with insulators,  
**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**,  
 B32, (1988), 1-10.
- /12/ Behrisch, R. **Sputtering by Particle Bombardment I**  
 Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1981).
- /13/ Sigmund, P. Theory of Sputtering I. Sputtering yield of amorphous  
 and polycrystalline Targets,  
**Physical Review**,  
 Vol. 184, No. 2, (1969), 383-416.
- /14/ Ziegler, J. F. **Handbook of Stopping Cross-Sections for Energetic Ions  
 in All Elements**,  
 Pergamon Press, NY, U.S.A. (1980).

- /15/ Lindhard, J. Approximation method in classical scattering by  
Nielsen, V. screened coulomb fields,  
Scharff, M. **Matematisk-fysiske Meddelelser Det Kongelige Danske  
Videnskabernes Selskab,**
- /16/ Bohdansky, J. An analytical formula and important parameters for  
Roth, J. low-energy ion sputtering,  
Bay, H. L. **Journal of Applied Physics,**  
51 (5), (1980), 2861-2865.
- /17/ Yamamura, Y. Theoretical studies on an empirical formula for  
Matsunami, N. sputtering yield at normal incidence,  
Itoh, N. **Radiation Effects,**  
Vol. 71, (1983), 65-86.
- /18/ Stull, D. R. **JANAF Thermochemical Tables,**  
Prophet, H. 2nd. edition, NSRDS-NBS 37, United States Department  
of Commerce, National Bureau of Standards, (1971).
- /19/ Oechsner, H. Energieverteilung bei der Festkörperzerstäubung durch  
Ionenbeschuß,  
**Zeitschrift für Physik,**  
238, (1979), 433-451.
- /20/ Dushman, S. **Scientific Foundations of Vacuum Technique,**  
Lafferty, J. M. John Wiley & Sons, Inc., (1962)
- /21/ Rusanow, W. D. **Methoden der Plasmadiagnostik**  
Akademie-Verlag Berlin, (1965).
- /22/ Schulz, P. **Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern,**  
Verlag G. Braun, Karlsruhe, Germany, (1974).
- /23/ Davis, W. D. Ion energies at the cathode of a glow discharge,  
Vanderslice, T. A. **Physical Review,**  
Vol. 131, No. 1, (1963), 219-228.
- /24/ Jouan, P. Y. Ion energy distribution at a negatively biased electrode  
Lempriere, G. in a sputtering discharge,  
**Vacuum,**  
Vol. 42, No. 14, (1991), 927-931.
- /25/ Chapman, B. **Glow Discharge Processes,**  
John Wiley & Sons, NY, U.S.A., (1980).
- /26/ Hirth, J. P. Condensation and Evaporation,  
Pound, G. M. **Nucleation and Growth Kinetics,**  
Pergamon Press, (1963).
- /27/ Venables, J. A. Nucleation and growth of thin films,  
Spiller, G.D.T. **Rep. Prog. Phys.**  
Hanbücken, M. Vol. (1984), 399-459.
- /28/ Abraham, F. F. **Homogeneous Nucleation Theory**  
Academic Press, N.Y., U.S.A.(1974)
- /29/ Movchan, B. A. Study of the structure and properties of thick vacuum  
Demchishin, A. V. condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum  
oxide and zirconium dioxide,  
**Fizika Metallov I Metallovedenie,**  
28, No. 4, 653-660, (1969).
- /30/ Thornton, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition condi-  
tions on the structure and topography of thick sputtered  
coatings,  
**Journal of Vacuum Science and Technology,**  
Vol. 11, No. 4, (1974), 666-670.

- /31/ Thornton, J. A. High rate thick film growth, **Annual Review of Materials Science**, 7, (1977), 239-260.
- /32/ Messier, R. Revised structure zone model for thin films physical structure, A. P. R. A. **Journal of Vacuum Science and Technology**, A 2 (2), (1984), 500-503.
- /33/ Hwangbo, C. K. Ion assisted deposition of thermally evaporated Ag and Al films, L. J. J. P. **Applied Optics**, H. A. Vol. 28, No. 14, (1989), 2769-2778.
- /34/ Smidt, F. A. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films, **International Materials Review**, Vol. 35, No. 2, (1990), 61-128.
- /35/ Rickerby, D. S. Correlation of process and system parameters with structure and properties of physically vapor-deposited hard coatings, P. J. **Thin Solid Films**, 157, (1988), 195-222.
- /36/ Andoh, Y. Crystalline orientation control by the IVD method, K. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, H. B 39, (1989), 158-161.
- /37/ Doerner, M. F. Stresses and deformation processes in thin films on substrates, W. D. **CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science**, Vol. 14, Issue 3, (1988), 225-268.
- /38/ Touloukian, Y. S. **Thermal Expansion-Nonmetallic Solids**, Kirhy, R. K. IFI/Plenum Inc., NY, U.S.A., (1977) . Taylor, R. E. Lee, T.Y.R.
- /39/ Windischmann, H. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films, **CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science**, Vol. 17 (6), (1992), 547-596.
- /40/ D'Heurle, F. M. Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering, J.M.E. **Thin Solid Films**, 171, (1989), 81-92.
- /41/ Ohring, M. **The Materials Science of Thin Films**, Academic Press, Inc., San Diego, U.S.A., (1992).
- /42/ Thornton, J. A. Stress-related effects in thin films, D. W. **Thin Solid Films**, 171, (1989), 5-31.
- /43/ Davis, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment, **Thin Solid Films**, 226, (1993), 30-34.

- /44/ Windischmann, H. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering, **Journal of Applied Physics**, 62 (5), (1987), 1800-1807.
- /45/ Kowalski, Z. W. Ion bombardment modification of the surface morphology of solids, part 1. **Journal of Materials Science**, 25, (1990), 3875-3879.
- /46/ Kay, E. The modification of films by ion bombardment, **Handbook of Ion Beam Processing Technology**, (Herausgeber: J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel und H. R. Kaufman), Noyes Publications, U.S.A., (1989), 170-193.
- /47/ Cuomo, J. J. Incorporation of rare gases in sputtered amorphous metal films, **Journal of Vacuum Science and Technology**, Vol. 14, No. 1, (1977), 152-157.
- /48/ Williams, J. S. **Ion Implantation and Beam Processing**, Poate, J. M. Academic Press, Australia, (1984).
- /49/ Starodubtsev, S. V. **The Passage of Charged Particles through Matter**, Romanov, A. M. The U. S. Department of Commerce and the National Science Foundation, Washington, D. C. (1965)
- /50/ Bloch, F. Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie, **Annalen der Physik**, 16, (1933), 285-320.
- /51/ Lindhard, J. Stopping power of electron gas and equipartition rule, Winther, A. **Mathematisk-fysiske Meddelelser Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab**, 34, no. 4, (1964).
- /52/ Lindhard, J. Range concepts and heavy ion ranges, Scharff, M. **Matematisk-fysiske Meddelelser Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab**, H. E. 33, no. 14, (1963), 3-42. 36, no. 10, (1968).
- /53/ Bohr, N. **Matematisk-fysiske Meddelelser Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab**, 18, no. 8, (1948).
- /54/ Clark, C. D. Radiation induced defects in diamond, Mitchell, E. W. **Radiation Effects**, Vol. 9, (1971), 219-234.
- /55/ Gibbons, J. F. Ion implantation in semiconductors-part I: range distribution theory and experiments, **Proceedings of the IEEE**, Vol. 56, No. 3, (1968), 295-320.
- /56/ Gibbons, J. F. **Projected Range Statistics**, Johnson, W. S. Dowden, Hutchinson & Ross Inc., Pennsylvania, U.S.A. Mylroie, S. W. (1975).
- /57/ Katz, R. Formation of etchable tracks in dielectrics, Kohetich, E. J. **Physical Review**, Vol. 170, No. 2, (1968), 401-405.

- /58/ Kinchin, G. H. The displacement of atoms in solids by radiation,  
Pease, R. S. **Reports on Progress in Physics**,  
Vol. 18, (1955), 1-51.  
B 9, (1985), 344-351.
- /59/ Biersack, J. P. A Monte-Carlo computer program for the transport of  
Haggmark, L. G. energetic ions in amorphous targets,  
**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**,  
174, (1980), 257-269.
- /60/ Robinson, M. T. Computer simulation of atomic-displacement cascades  
Torrens, I. M. in solids in the binary-collision approximation,  
**Physical Review B**,  
Vol. 9, No. 12, (1974), 5008-5024.
- /61/ Naugib, H. M. Criteria for bombardment-induced structural changes  
Kelly, R. in non-metallic solid,  
**Radiation Effects**,  
Vol. 25, (1975), 1-12.
- /62/ Carter, G. A phenomenological model of ion-induced crystallization  
Nobes, M. J. and amorphization,  
**Journal of Materials Research**,  
Vol. 6, No. 10, (1991), 2103-2108.
- /63/ Pauling, L. **The Nature of Chemical Bond**  
Cornell University Press, Ithaca, New York, (1960).
- /64/ Bull, S. J. Techniques for improving thin film adhesion,  
**Vacuum**,  
Vol. 43, No. 5-7, (1992), 517-520.
- /65/ Ahmed, N.A.G. The application of dynamic recoil mixing to enhance  
Colligon, J. S. adhesion of gold films on silica substrates,  
**Vacuum**,  
Vol. 38, No. 2, (1988), 83-88.
- /66/ Baglin, J.E.E. Ion beam effects on thin film adhesion,  
**Ion Beam Modification on Insulators**,  
Herausgeber: P. Mazzoldi und G. Arnold  
Elsevier Science Publishers B. V. (1987).
- /67/ Baglin, J.E.E. Ion beam enhancement of metal-insulator adhesion,  
**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**,  
B 65, (1992), 119-128.
- /68/ Ryssel, H. **Ionenimplantation**,  
Ruge, I. B. G. Teubner, Stuttgart, (1978).
- /69/ Sugden, S. Thin film adhesion modification by MeV ion beams :  
Sofield, C. J. a model based on ion track concepts,  
Murrell, M. P. **Radiation Effects and Defects in Solids**,  
Vol. 115, (1990), 79-81.
- /70/ Saris, F. W. Materials modification by MeV ion implantation,  
**Vacuum**,  
Vol. 39, No. 2-4, (1989), 173-176.
- /71/ Lyman, P. F. MeV-ion induced surface and interface chemistry,  
Seiberling, L. E. **Adhesion and Friction**,  
Herausgeber : M. Grunze und H. J. Kreuzer,  
Springer-Verlag, Berlin, (1989), 98-105.
- /72/ Klekamp, A. Real time study of the change in surface composition  
Snowdon, K. J. of insulators under electron bombardment,  
Heiland, W. **Radiation Effects and Defects in Solids**,  
Vol. 108, (1989), 241-249.

- /73/ Meller, A. The system boron-nitrogen, Gmelin Handbook, Boron Compounds, 4th. Supplement Vol. 3a, (1991), 1-35.
- /74/ Matsui, Y. Formation of rhombohedral boron nitrides, as revealed by TEM-electron energy loss spectroscopy, **Journal of Materials Science**, 16, (1981), Letters 1114-1116.  
 Sekikawa, Y.  
 Sato, T.  
 Ishii, T.
- /75/ Wentorf, JR. R. H. Cubic form boron nitride, **The Journal of Chemical Physics**, Vol. 26, (1957), 956.
- /76/ Wakatsuki, M. Synthesis of polycrystalline cubic BN, **Materials Research Bulletin**, Vol. 7, (1972), 999-1004.  
 Ichinose, K.  
 Aoki, T.
- /77/ Soma, T. Characterization of wurtzite type boron nitride synthesized by shock compression, **Materials Research Bulletin**, Vol. 9, (1974), 755-762.  
 Sawaoka, A.  
 Saito, S.
- /78/ Thomas, JR. J. Turbostratic boron nitride, thermal transformation to ordered-layer-lattice boron nitride, **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 84, No. 24, (1963), 4619-4622.  
 Weston, N. E.  
 O'Connor, T. E.
- /79/ Biscoe, J. An x-ray study of carbon black, **Journal of Applied Physics**, Vol. 13, (1942), 364-371.  
 Warren, B. E.
- /80/ Heimann, R. B. **Superhard Materials, Convection and Optical Devices**, Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1988)  
 Kleiman, J.  
 Schwabe, D.  
 Weber, H.-J.
- /81/ Freise, E. J. The deformation of graphite crystals and the production of the Rhombohedral form, **Philosophical Magazine**, 8, (1963), 1519-1533.  
 Kelly, A.
- /82/ Wentorf, R.H.JR. Synthesis of the cubic form of boron nitride, **The Journal of Chemical Physics**, Vol. 34, No. 3, (1961), 809-812.
- /83/ Sumiya, H. High pressure synthesis of cubic boron nitride from amorphous state, **Materials Research Bulletin**, Vol. 18, (1983), 1203-1207.  
 Iseki, T.  
 Onodera, A.
- /84/ Rapoport, E. Mechanochemical activation of hexagonal boron nitride and synthesis of the cubic form, **Journal of Materials Science Letters**, 4, (1985), 34-36.  
 Nadv, S.
- /85/ Tani, E. A stability of wurtzite type boron nitride under high pressure, **Japanese Journal of Applied Physics**, Vol. 14, No. 10, (1975), 1605-1606.  
 Soma, T.  
 Sawaoka, A.  
 Saito, S.
- /86/ Ishii, T. Growth of whiskers of hexagonal boron nitride, **Journal of Crystal Growth**, 52, (1981), 285-289.  
 Sato, T.  
 Sekikawa, Y.  
 Iwata, M.



- /87/ Matsuda, T. Synthesis and structure of chemically vapour-deposited boron nitride,  
Uno, N. **Journal of Materials Science**,  
Nakae, H. 21, (1986), 649-658.  
Hirai, T.
- /88/ Britun, V. F. Structural features of boron nitride dense phase formation from rhombohedral modification under static pressure,  
Kurdyumov, A. V. **Journal of Materials Science**,  
Petrusha, I. A. 28, (1993), 6575-6581.
- /89/ Bundy, F. P. Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms,  
**The Journal of Chemical Physics**,  
Vol. 38, No. 5, (1963), 1144-1149.
- /90/ Gladkaya, I. S. Turbostratic boron nitride (BN<sub>t</sub>) under high pressures and Temperatures,  
Kremkova, G. N. **Journal of the Less-Common Metals**,  
Slesarev, V. N. 117, (1986), 241-245.
- /91/ Onodera, A. Synthesis of cubic boron nitride from rhombohedral form under high static pressure,  
Inoue, K. **Journal of Materials Science**,  
Yoshihara, H. 25, (1990), 4279-4284.  
Nakae, H.  
Matsuda, T.  
Hirai, T.
- /92/ Bindal, M. M. On the choice of hexagonal boron nitride for high pressure phase transformation using the catalyst solvent process,  
Singh, B. P. **Journal of Materials Science**,  
Singhal, S. K. 26, (1991), 196-202.  
Nayar, R. K.  
Chopra, R.  
Dhar, A.
- /93/ Ueno, M. Room-temperature transition of rhombohedral-type boron nitride under high static pressure,  
Hasegawa, K. **Physical Review B**,  
Oshima, R. Vol. 45, No. 18, (1992), 10226-10230.  
Onodera, A.  
Shimomura, O.  
Takemura, K.  
Nakae, H.  
Matsuda, T.  
Hirai, T.
- /94/ Clarke, R. High pressure properties of graphite and its intercalation compounds  
Uher, C. **Advances in Physics**,  
Vol. 33, No. 5, (1984), 469-566.
- /95/ Wetzcovitch, R. M. Ab initio study of graphite-diamond-like transitions in BN,  
Faby, S. **Physical Review B**,  
Cohen, M. L. Vol. 38, No. 9, (1988), 6191-6195.  
Louie, S. G.
- /96/ Sato, T. Formation of cubic boron nitride from rhombohedral boron nitride by explosive shock compression,  
Ishii, T. **Journal of the American Ceramics Society**,  
Setaka, N. 65 (10), (1982), C-162.
- /97/ Sawaoka, A. Structure determination of boron nitride transformed by shock compression,  
Soma, T. **Japanese Journal of Applied Physics**,  
Vol. 13, No. 5, (1974), 891-892.

- /98/ Riter, J.R.Jr. Discussion of shock-induced graphite-wurtzite phase transformation in BN and implications for stacking in graphitic BN, **The Journal of Chemical Physics**, Vol. 59, No. 3, (1973), 1538.
- /99/ Sokolowski, M. Allotropic phase transformation induced by UV power laser irradiation of boron nitride, Sokolowska, A. **Journal of Materials Science**, Wronikowski, M. 25, (1990), 263-267.
- /100/ Kessler, G. Laser pulse vapour deposition of polycrystalline Bauer, H.-T. wurtzite-type BN, Pompe, W. **Thin Solid Films**, Scheibe, H.-J. 147, (1987), L45-L50.
- /101/ Corrigan, F. R. Direct transitions among the allotropic forms of boron Bundy, F. P. nitride at high pressure and temperatures, **The Journal of Chemical Physics**, Vol. 63, No. 9, (1975), 3812-3820.
- /102/ Sirota, N. N. Polymorphous  $\alpha$ - $\beta$  transformation of boron nitride, Kofman, N. A. **Sov. Phys., Dokl.** 24 (12), (1979), 1001-1002.
- /103/ Solozhenko, V. L. Thermodynamics of the transformation of the graphite Leonidiv. V. Ya. into cubic modification of boron nitride, **Russian Journal of Physical Chemistry**, 62 (11), (1988), 1646-1647.
- /104/ Saalfrank, P. Energetic and gap engineering in alternating layer and Rümmler, W. intralayer substituted boron-nitrogen-carbon compounds, Hummel, H.-U. **Synthetic Metals**, Ladik, J. 52, (1992), 1-19.
- /105/ Karnezos M. Boron-Nitrogen-Hydrogen thin films, **Materials Science Forum**, Vols. 54/55, (1990), 261-276.
- /106/ Pierson, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes**, Noyes Publications, Park Ridge, U.S.A. (1993), S. 272.
- /107/ Brookes, C. A. The mechanical properties of cubic boron nitride-a perspective review, **Science of Hard Materials**, Institute of Physics Conference Series, No. 75, Adam Hilger, Bristol and Boston (1984), 207-220.
- /108/ Stumpf, W. **Boron and Carbon**, Gmelin Handbook, Boron Supplement Vol. 2, (1981), 117-241.
- /109/ Beauvy, M. Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases, **Journal of Less-Common Metals**, 90, (1983), 169-175.
- /110/ Bouchacourt, M. Etudes sur le carbure de bore III. domaine d'existence Thevenot, F. de la phase carbure de bore, **Journal of Less-Common Metals**, 59, (1978), 139-152.
- /111/ Matkovich, V. I. Structural determinants in the higher borides, Economy, J. **The Chemistry of Boron and its Compounds**, (Herausgeber : E. L. Muetterties), John Wiley, New York, (1976), 79-95.

- /112/ Aselage, T. L. Structural model of the boron carbide solid solution,  
Emin, D. **AIP Conference Proceedings 231**,  
American Institute of Physics, New York,  
(1991), 177-185.
- /113/ Emin, D. Structure and single-phase regime of boron carbides,  
**Physical Review B**,  
Vol. 38, No. 9, (1988), 6041-6055.
- /114/ Will, G. An x-ray structure analysis of boron carbide B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>,  
Kossobutzki, K. H. **Journal of Less-Common Metals**,  
44, (1976), 87-97.
- /115/ Feinle, P. Product development with SiC and B<sub>4</sub>C ceramics,  
Knoch, H. **Euro-Ceramics**,  
Vol. 2, Elsevier Applied Science, London, (1989), 51-67.
- /116/ Telle, R. Boride-eine neue Hartstoffgeneration,  
**Chemie in unserer Zeit**,  
22. Jahrgang, Nr. 3, (1988), 93-99.
- /117/ Bouchacourt, M. The properties and structure of the boron carbide phase,  
Thevenot, F. **Journal of Less-Common Metals**,  
82, (1981), 227-235.
- /118/ Davidse, P. D. Dielectric thin films through rf sputtering,  
Maissel, L. I. **Journal of Applied Physics**,  
Vol. 37, No. 2, (1966), 574-579.
- /119/ Noreika, A. J. Structural, optical, and dielectric properties of reactiv-  
Francombe, M. H. ly sputtered films in the system AlN-BN,  
**Journal of Vacuum Science and Technology**,  
Vol. 6, (1969), 722-726.
- /120/ Wiggins, M. D. Radio frequency sputter deposited boron nitride films,  
Aita, C. R. **Journal of Vacuum Science and Technology**,  
Hickernell, F. S. A2 (2), (1984), 322-325.
- /121/ Weissmantel, C. Ion beam deposition of special film structures,  
**Journal of Vacuum Science and Technology**,  
Vol. 18 (2), (1981), 179-185.
- /122/ Rother, B. Structure and chemical composition of rf-sputtered  
Weissmantel, C. boron nitride films,  
**Physica Status Solidi**,  
(a), 87, (1985), K119-121.
- /123/ Guo, Y.-P. Growth of cubic boron nitride films by hot filament  
Song, Z.-Z. assisted rf plasma CVD,  
Zhang, Y.-X. **Physica Status Solidi**,  
Zhang, F.-Q. (a), 143, (1994), K13-K17.  
Chen, G.-G.
- /124/ Manoram, S. Growth of BN by hot filament assisted electron beam  
Chaudhari, G. N. deposition,  
Rao, V. J. **Journal of Physics D : Applied Physics**,  
26, (1993), 1793-1795.
- /125/ Medlin, D. L. Microstructure of cubic boron nitride thin films grown  
Friedmann, T. A. by ion-assisted pulsed laser deposition,  
Mirkarimi, P. B. **Journal of Applied Physics**,  
Rez, P. 76 (1), (1994), 295-303.  
Mills, M. J.  
McCarty, K. F.

- /126/ Ballal, A. K. Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic BN films  
Salamanca-Riba, L. on si(100) substrates,  
Doll, G. L. **Thin Solid Films**,  
224, (1993), 46-51.
- /127/ Mitterer, C. Radio-frequency sputter deposition of boron nitride  
Rödhammer, P. based thin films,  
Störi, H. **Journal of Vacuum Science and Technology**,  
Jeglitsch, F. A7 (4), (1989), 2646-2651.
- /128/ Goranchev, B. Compressive stress of thin cubic BN films prepared by  
Schmidt, K. r.f. reactive sputtering on r.f. biased substrates,  
Reichelt, K. **Thin Solid Films**,  
149, (1987), L77-L80.
- /129/ Seidel, K. H. The preparation of cubic boron nitride films by reactive  
Reichelt, K. diode sputtering,  
Schaal, W. **Thin Solid Films**,  
Dimigen, H. 151, (1987), 243-249.
- /130/ Mieno, M. Preparation of cubic boron nitride films by rf sputtering,  
Yoshida T. **Japanese Journal of Applied Physics**,  
Vol. 29, No. 7, (1990), L1175-1177.
- /131/ Gissler W. Evidence of mixed-phase nanocrystalline boron nitride  
Haupt, J. films,  
Crabb, T.A. **Materials Science and Engineering**,  
Gibson, P. N. A139, (1991) 284-289.  
Rickbery, D. G.
- /132/ Banerjee, P. K. Effects of deposition parameters on the structure and  
Chatterjee, B. properties of rf sputtered boron nitride,  
Kim, J. S. **Physica Status Solidi**,  
Platek, M. (a), 140, (1993), 145-161.
- /133/ Bewilogua, K. Preparation of c-BN containing films by r.f. sputtering,  
Buth, J. **Diamond and Related Materials**,  
Hübsch, H. 2, (1993), 1206-1210.  
Grischke, M.
- /134/ Kinder, S. Low energy kinetic threshold in the growth of cubic  
Taylor II, C. A. boron nitride films,  
Clarke, R. **Applied Physics Letter**,  
64 (14), (1994), 1859-1861.
- /135/ Dworschak, W. Growth of cubic boron nitride coatings in a magnetic  
Jung, K. field enhanced rf glow discharge,  
Ehrhardt, H. **Diamond and Related Materials**,  
3, (1994), 337-340.
- /136/ Zhang, F. Deposition of high quality cubic boron nitride films on  
Guo, Y. nickel substrates,  
Song, Z. **Applied Physics Letter**,  
Chen, G. 65 (8), (1994), 971-973.
- /137/ Wada, T. Formation of cBN films by ion beam assisted deposition,  
Yamashita, N. **Journal of Vacuum Science and Technology**,  
A 10 (3), (1992), 515-520.
- /138/ Kester, D. J. Growth and characterization of cubic boron nitride thin  
Ailey, K. S. films,  
Lichtenwalner, D. J. **Journal of Vacuum Science and Technology**,  
Davis, R. F. A 12 (6), (1994), 3074-3081.

- /139/ Manorama, S. Growth of BN by hot filament assisted electron beam  
Chaudhari, G. N. deposition,  
Rao, V. J. **Journal of Physics D: Applied Physics**,  
26, (1993), 1793-1795.
- /140/ Sterma, F. The influence of surface topography on the adhesion  
Precht, W. of a TiN layer as a hard coating on different materials,  
**Vacuum**,  
Vol. 41, No. 7-9, (1990), 2223-2225.
- /141/ Tanabe, N. Effects of Ar ion beam bombardment on the formation  
Iwaki, M. of cubic BN in IBED,  
**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**,  
B 80/81, (1993), 1349-1355.
- /142/ Kester, D. J. Phase control of cubic boron nitride thin films,  
Messier, R. **Journal of Applied Physics**,  
72 (2), (1992), 504-513.
- /143/ McKenzie, D. R. Compressive stress induced formation of cubic boron ni-  
McFall, W. D. tride,  
Sainty, W. G. **Diamond and Related Materials**,  
Davis, C. A. 2, (1993), 970-976.  
Collins, R. E.
- /144/ Kikkawa, S. RF-sputter deposition of boron nitride thin film,  
Takahashi, M. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**,  
Gu, X.-O. B59/60, (1991), 341-343.  
Kanamaru, F.  
Katayama, S.  
Koizumi, M.
- /145/ Saitoh, H. Nucleation of boron nitride on cubic boron nitride micro-  
Hirose, T. crystallites using chemical vapor deposition,  
Ohtsuka, T. **Applied Physics Letter**,  
Ichinose, Y. 64, (13), (1994), 1638-1640.
- /146/ Saitoh, H. Growth of cubic boron nitride from vapor phase,  
Yarbrough, W. A. **Diamond and Related Materials**,  
1, (1992), 137-146.
- /147/ Aita, C. R. Sputter deposited boron nitride : a review,  
**Materials Science Forum**,  
Vol. 54/55, (1990), 1-20.
- /148/ Hackenberger, L. B. Effect of stoichiometry on the phases present in boron  
Pilione, L. J. nitride thin films  
Messier, R. **Journal of Vacuum Science and Technology**,  
Lamaze, G. P. A, 12(4), (1994), 1569-1575.
- /149/ Rother, B. Estimations and results of energetic condensation processes  
in relation to hard carbon deposition,  
**Journal of Vacuum Science and Technology**,  
A, 12(4), (1994), 1457-1462.
- /150/ Karim, M. Z. Plasma diagnostics in the growth of c-BN films,  
Cameron, D. C. **Diamond and Related Materials**,  
Hashmi, M. S. J. 3, (1994), 551-554.
- /151/ Cho, N.-H. Chemical structure and physical properties of diamond  
Krichnan, K. M. like amorphous carbon films prepared by magnetron  
Veirs, D. K. sputtering,  
Rubin, M. D. **Journal of Materials Research**,  
Hopper, C. B. Vol. 5, No. 11, (1990), 2543-2554.  
Bhushan, B.

- /152/ Yarbrough, W. A. Current research problems and opportunities in the vapor phase synthesis of diamond and cubic boron nitride, **Journal of Vacuum Science and Technology**, A9 (3), (1991), 1145-1152.
- /153/ Tanabe, N. Influence of sputtering target material on the formation of cubic BN thin films by ion beam enhanced deposition, **Diamond and Related Materials**, 2, (1993), 512-516.
- /154/ Kester, D. J. Phase evolution in boron nitride thin films, **Journal of Materials Research**, Vol. 8, No. 6, Vol. 8, No. 6, (1993), 1213-1216.
- Ailey, K. S.  
Davis, R. F.  
More, K. L.
- /155/ Rickerby, D. G. Structural investigation of reactively sputtered boron nitride films, **Thin Solid Films**, 209, (1992), 155-160.
- Gibson, P. N.  
Gissler, W.  
Haupt, J.
- /156/ Pasternak, R. A. Crystallographic evidence for the existence of B7O, **Acta Crystallographica**, 12, (1959), 612-613.
- /157/ Liu, A. Y. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials:  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and hypothetical  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, **Physical Review B**, Vol. 41, No. 15, (1990), 10727-10734.
- Cohen, M. L.
- /158/ McKernan, M. A. Magnetron sputter deposition of boron and boron carbide, **Surface and Coatings Technology**, 49, (1991), 411-415.
- /159/ Diehl, P. E. Characterization of WC<sub>x</sub>/B<sub>4</sub>C multilayers sputtered in reactive argon/methane atmospheres, **Thin Solid Films**, 239, (1994), 57-70.
- Lund, M. W.  
Madsen, D. W.  
McIntyre, Jr. L. C.
- /160/ Chiang, C. I. Properties of rf sputtered B<sub>4</sub>C thin films, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B 91, (1994), 692-695.
- Holleck, H.  
Meyer, O.
- /161/ Jansson, U. Chemical vapour deposition of boron carbides I : phase and chemical composition II: morphology and microstructure, **Thin Solid Films**, 211, (1989), 81-109.
- Carlsson, J.-O.  
Stridh, B.  
Söderberg, S.  
Olsson, M.
- /162/ Jansson, U. Chemical vapour deposition of boron carbides in the temperature range 1300-1500K and at a reduced pressure, **Thin Solid Films**, 207, (1985), 101-107.
- Carsson, J.-O.
- /163/ Ploog, K. Composition and structure of boron carbides prepared by CVD, **Journal of Crystal Growth**, 24/25, (1974), 197-204.
- /164/ Kervalishvili, P. D. Oriented boron carbide films produced by laser spraying, **AIP Conference Proceedings 231**, American Institute of Physics, New York, (1991), 524-527.
- Shalamberidze, S. O.  
Bikovskiy, Yu. A.
- /165/ Mezentzeff, P. BN formation from bombardment of boron with N, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B 44, (1990), 289-295.
- Lifshitz, Y.  
Rabalais, J. W.

- /166/ Guzman, L. Formation of BN by nitrogen ion implantation of boron deposited,  
Marchetti, F. **Thin Solid Films**,  
Calliari, L. 117, (1984), L 63-66.  
Scotoni, I.  
Ferrai, F.
- /167/ Yu, N. Formation of boron nitride and boron carbide composite  
Romoero-Borja, F. by nitrogen implantation at elevated temperature,  
Zhang, Z. H. **Applied Physics Letter**,  
Chi, X. T. 63 (12), (1993), 1643-1645.  
Liu, J. R.  
Wood, L. T.  
Chu, W. K.  
Marton, D.  
Rabalais, J. W.  
Forster, K. M.  
Reeber, R. R.
- /168/ Reeber, R. R. Tribological properties of nitrogen implanted boron  
Whitley, J. O. carbide,  
Kusy, R. P. **AIP Conference Proceedings 231**,  
Culbertson, R. J. American Institute of Physics, New York, (1991),  
Yu, N. 647-651.
- /169/ Reeber, R. R. Formation of a solid lubricant in boron carbide by  
Kusy, R. P. nitrogen ion implantation and laser annealing,  
Yu, N. **Applied Physics Letter**,  
Chu, W. K. 56, (11), (1990), 1075-1077.
- /170/ Nastasi, M. Friction and wear studies in N-implanted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC,  
Kossowsky, R. TiB<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C ceramics,  
Hirvonen, J.-P. **Journal of Materials Reviews**,  
Elliott, N. 3 (6), (1988), 1127-1133.
- /171/ Dekoven, B. M. Formation of a BN layer on the surface of B<sub>4</sub>C using  
Hagans, P. L. nitrogen implantation,  
Leddy, J. J. **Surface and Coatings Technology**,  
Kar, K. K. 36, (1988), 207-218.
- /172/ Satou, M. Formation of cubic boron nitride films by boron evapo-  
Fujimoto, F. ration and nitrogen ion beam implantation,  
**Japanese Journal of Applied Physics**,  
Vol. 22, No. 3, (1983), L171-172.
- /173/ Komarov, F. F. Super-hard cubic BN layer formation by nitrogen  
Pilko, V. V. ion implantation,  
Yakushev, V. A. **Nuclear Instruments and Methods in Physics  
Research**,  
Tishkov, V. S. B 94, (1994), 237-239.
- /174/ Sarawati, V. Radiation damage study of boron carbide pellets using  
Rao, G.V.N. helium ions,  
**Journal of Materials Science Letters**,  
4, (1985), 260-262.
- /175/ Stoto, T. Absence of deffect cluster in electron irradiated boron  
Zuppièroli, L. carbide,  
Pelissier, J. **Radiation Effects**,  
Vol. 53, (1985), 161-170.
- /176/ Stoto, T. Behaviour of implanted helium in boron carbide in the  
Ardonceanu, J. temperature range 750-1720°C,  
Zuppièroli, L. **Radiation Effects**,  
Castiglioni, M. Vol. 55, (1987), 17-30.  
Weckerman, B.

- /177/ Mori, H. High-resolution electron microscope studies of irradiation-induced crystalline-to-amorphous transition in boron carbide, **Philosophical Magazine Letters**, Vol. 61, No. 2, (1990), 49-53.
- /178/ Mahagin, D. E. Nuclear applications of boron and borides, Dahland, R. E. **Boron and Refractory Borides**, Springer-Verlag, Berlin, (1977), 613-632.
- /179/ Burenkov, A. F. Depth distribution of defects and impurities in diamond Varychenko, V. S. and cubic boron nitride after high-energy ion implantation, Zaitsev, A. M. **Physica Status Solidi**, Komarov, F. F. (a), 115, (1989), 427-435. Konoplyanik, G. G. Melnikov, A. A. Stelmakh, V. F. Tkachev, V. V.
- /180/ Zaitsev, A. M. High energy ion implantation into diamond and cubic boron nitride, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B 62, (1991), 81-98.
- /181/ Stoto, T. Absence of defect clusters in electron irradiated boron carbide, Zuppiroli, L. **Radiation Effects**, Pelissier, J. Vol. 90, (1985), 161-170.
- /182/ Murgatroyd, R. A. Technology and Assessment of neutron absorbing Kelly, B. T. materials, **Atomic Energy Review**, 15, (1977), 1-74.
- /183/ Werheit, H. Electronic transport properties of boron carbide Kuhlmann, U. within the homogeneity range, Franz, R. **AIP Conference Proceedings 231**, Winkelbauer, W. Boron-Rich Solids, Herstell, B. (Herausgeber : D. Emin et al.) Fister, D. NY, (1991), American Institute of Physics, Neisius, H. 104-107.
- /184/ Verwoerd, W. S. Parallel vs. diagonal epitaxy models of diamond and c-BN on Si (100), **Diamond and Related Materials**, 3, (1994), 457-461.
- /185/ Verwoerd, W. S. Atomic structure calculations for epitaxy of c-BN on Osuch, K. Si (100), Badziag, P. **Surface Science**, 312, 81994), 221-232.
- /186/ Osuch, K. Surface reconstruction of cubic boron nitride (001), Verwoerd, W. S. **Surface Science**, 285, (1993), 59-65.
- /187/ Hollmann, E. K. Material transport in high-pressure diode sputtering, Zaitsev, A. G. **Journal of Physics D : Applied Physics**, 26, (1993), 711-712.
- /188/ Gissler, W. Mixed phase nanocrystalline boron nitride films : preparation and characterization, Haupt, J. **Thin Solid Films**, Hoffmann, A. 199, (1991), 113-122. Gibson, P. N.



- /189/ Segmüller, A. Characterization of thin films by x-ray diffraction,  
Murakami, M. **Thin Films from Free Atoms and Particles**,  
(Herausgeber : Klabunde, J. K.),  
Academic Press Inc., New York, (1985), 325-351.
- /190/ Buschert, R. C. Glancing incidence x-ray studies of titanium nitride thin  
Gibson, P. N. films using a new multipurpose laboratory spectrometer,  
Gissler, W. **Colloque de Physique C 7**,  
Haupt, J. supplement au no 10, Tome 50, (1989), C7-169-173.  
Crabb, T. A.
- /191/ Klug, H. P. **X-Ray Diffraction Procedure**  
Alexander, L. E. John Wiley & Sons, NY. U.S.A.,(1974).
- /192/ **International Tables for X-Ray Crystallography**,  
Kynoch Press, Birmingham, UK, (1972).
- /193/ Warren, B. E. The effect of cold-work distortion on x-ray pattern,  
Averbach, B. L. **Journal of Applied Physics**,  
Vol. 21, (1950), 595-599.
- /194/ Scherrer, P. **Göttingen Nachrichten**,  
2, (1918), 98.
- /195/ Wilson, A.J.C. **X-ray Optics**,  
Methuen, London, UK, (1945), 5.
- /196/ Wagner, C.N.J. Analysis of the broadening of powder pattern peaks  
Aqua, E. N. from cold-worked face-centered and body-centered  
cubic metals,  
**Advances in X-ray Analysis**,  
Vol. 7, (1964), 46-65.
- /197/ Halder, N. C. Separation of particle size and lattice strain in integral  
Wagner, C.N.J. breadth measurement,  
**Acta Crystallographia**,  
20, (1966), 312-313.
- /198/ Whitehouse, D. J. **Handbook of Surface Metrology**,  
Institute of Physics Publishing, Bristol, UK. (1994).
- /199/ Grasserhauer, M. **Angewandete Oberflächenanalyse**,  
Dudek, H. J. Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1986).  
Ebel, M. F.
- /200/ Chu, W. K. **Backscattering Spectrometry**,  
Mayer, J. W. Academic Press, London, UK. (1978).  
Nicolet, M. A.
- /201/ Miyake, S. Tribological study of cubic boron nitride films,  
Watanabe, S. **Thin Solid Films**,  
Murakawa, M. 212, (1992), 262-266.  
Kaneko, R.  
Miyamoto, T.
- /202/ Meyer, O. Materials analysis by ion backscattering and chan-  
neling.  
**KfK-3794**, (1984),  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany
- /203/ Rutherford, E. **Philosophical Magazine**,  
21, (1911), 669.  
36, no. 10, (1968).
- /204/ Doolittle, L. R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford back-  
scattering spectra,  
**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**,  
B 9, (1985), 344-351.

- /205/ Weiler, W. W. **Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen**,  
Leeb, D. H. Expert-Verlag, Ehningen bei Böblingen, Germany,  
Müller, K. (1984).  
Rupp, D. M.
- /206/ Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic  
Pharr, G. M. modules using load and displacement sensing indentation  
experiments,  
**Journal of Materials Research**,  
Vol. 7, No. 6, (1992), 1564-1583.
- /207/ Battacharya, A. K. Analysis of elastic and plastic deformation associated  
Nix, W. D. with indentation testing of thin films on substrates,  
**International Journal of Solids Structures**,  
Vol. 24, No. 12, (1988), 1287-1298.
- /208/ Burnett, P. J. The mechanical properties of wear-resistant coatings,  
Rickerby, D. S. **Thin Solid Films**,  
148, (1987), 41-65.
- /209/ Lawn, B. R. Elastic/plastic indentation damages in ceramics : the  
Evans, A. G. median/radial crack system,  
Marshall, D. B. **Journal of the American Ceramics Society**,  
63, (1980), 574-581.
- /210/ Shih, C. W. Effect of tip radius on nanoindentation,  
Yang, M. **Journal of Materials Research**,  
Li, J.C.M. Vol. 6, No. 12, (1991), 2623-2628.
- /211/ Gilman, J. J. Relationship between impact yield stress and indentation  
hardness,  
**Journal of Applied Physics**,  
Vol. 46, No. 4, (1975), 1435-1436.
- /212/ Li, H. The frictional component of the indentation size effect  
Ghosh, A. in low load microhardness testing,  
Bradt, R. C. **Journal of Materials Research**,  
Vol. 8, No. 5, (1993), 1028-1032.
- /213/ Pethica, J. Hardness measurements at penetration depths as small  
Hutchings, R. as 20 nm,  
Oliver, W. C. **Philosophical Magazine A**,  
Vol. 48, No. 4, (1983), 593-606.
- /214/ Fröhlich, F. Performance and analysis of recording microhardness  
Grau, P. test,  
Gerllmann, W. **Physica Status Solidi**,  
(a), 42, (1977), 79-89.
- /215/ Page, T. F. The deformation behaviour of ceramics crystals  
Oliver, W. C. subjected to very low load-nanoindentation,  
McHargue, C. J. **Journal of Materials Research**,  
7, (1992), 450-473.
- /216/ Doerner, M. F. A method for interpreting the data from depth-sensing  
Nix, W. D. indentation instruments,  
**Journal of Materials Research**,  
1 (4), (1986), 601-604.
- /217/ Pharr, G. M. On the generality of the relationship among contact  
Oliver, W. C. stiffness, contact area, and elastic modules during  
Brotzen, F. R. indentation,  
**Journal of Materials Research**,  
Vol. 7, No. 3, (1992), 613-617.

- /218/ Grau, P. Recording hardness testing, problems of measurement at small indentation depth, Berg, G. **Physica Status Solidi**, Fränzel, W. (a), 146, (1994), 537-548. Meinhard, H.
- /219/ Lawn, B. R. Indentation fracture: principles and applications, Wilshaw, R. **Journal of Materials Science**, 10, (1975), 1049-1081.
- /220/ Lawn, B. R. Hardness, toughness and brittleness : an indentation Marshall, D. B. analysis, **Journal of The American Ceramic Society**, Vol. 69, No. 7-8, (1979), 347-350.
- /221/ Cook, R. F. Direct observation and analysis of indentation cracking Pharr, G. M. in gases and ceramics, **Journal of American Ceramics Society**, 73 (4), (1990), 787-817.
- /222/ Palmqvist, S. Occurrence of crack formation during Vickers indentation as a measure of the toughness of hard metals, **Archiven für das Eisenhüttenwesen**, 33 (6), (1962), 629-633.
- /223/ Lawn, B. R. Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture, Fuller, E. R. **Journal of Materials Science**, 10 (1), (1975), 113-122.
- /224/ Perry, J. Ritztest-Adhäsionsuntersuchungen, **Hartstoffschichten zur Verschleißminderung**, (Herausgeber: H. Fischmeister und H. Jehn) Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Germany, (1987), 231-246.
- /225/ Stoney, G. G. **Proceedings of the Royal Society of London**, Series A, 82, (1959), 172.
- /226/ Habig, K.-H. **Verschleiß und Härte von Werkstoff**, Carl Hanser Verlag, München, Germany, (1980).
- /227/ Swift, J. D. **Electrical Probes for Plasma Diagnostics**, Schwar, M.J.R. Iliffe Books Ltd., London, UK, (1970)
- /228/ Vincent, C. Characterization by XPS and SEM of reactive chemical Vicent, H. vapour deposited boron carbide on carbon fiber, Mourichoux, H. **Journal of Materials Science**, Bouix, J. 27, (1992), 1892-1900.
- /229/ Goto, T. ESCA study of amorphous CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composites, Hirai, T. **Journal of Materials Science Letters**, 7, (1988), 548-550.
- /230/ Joyner, D. J. Chemical bonding and electronic structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hércules, D. M. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and BN : An ESCA, Auger, SIMS, and XPS study, **Journal of Chemical Physics**, 72 (2), (1980), 1095-1108.
- /231/ Burat, O. Characterization and growth mechanisms of boron nitride Bouchier, D. films synthesized by ion-beam-assisted deposition, Stambouli, V. **Journal of Applied Physics**, Gautherin, G. 68 (6), (1990), 2780-2790.

- /232/ Nilsson, A. Core level spectroscopy of physisorbed molecules on graphite, **Surface Science**, 287/288, (1993), 758-769.  
 Björneholm, O.  
 Tillborg, H.  
 Hernnäs, B.  
 Guest, R. J.  
 Sandell, A.  
 Palmer, R. E.  
 Martensson, N.
- /233/ McFeely, F. R. X-ray photoemission studies of diamond, graphite, and glassy carbon valence bands, **Physical Review B**, Vol. 9, No. 12, (1974), 5268-5278.  
 Kowalczyk, S. P.  
 Ley, L.  
 Cavell, R. G.  
 Pollak, R. A.  
 Shirley, D. A.
- /234/ Briggs, D. **Practical Surface Analysis**, Volume 1 :Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, (1990), NY. John Wiley & Sons  
 Seah, M. P.
- /235/ Cox, T. I. The use of Langmuir probes and optical emission spectroscopy to measure electron energy distribution functions in rf-generated argon plasmas, **Journal of Physics D: Applied Physics**, N. St. J. 20, (1987), 820-831.  
 Deshmukh, V.G.I.  
 Hope, D.A.O.  
 Hydes, A.J.  
 Braithwaite, N. St. J.
- /236/ Annaratone, B.M. Ion currents to cylindrical Langmuir probes in rf plasmas, **Journal of Physics D: Applied Physics** 25, (1992), 417-424.  
 Allen, M.W.  
 Allen, J.E.
- /237/ Kimura, T. Experimental and theoretical investigations of dc glow discharges in argon-nitrogen mixtures, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 27, (1994), 1664-1671.  
 Akatsuka, K.  
 Ohe, K.
- /238/ Amemiya, H. Characteristics of the electron energy distribution function in nitrogen plasma, **Journal of the Physical Society of Japan**, Vol. 55, No. 1, (1986), 169-176.
- /239/ Amemiya, H. Electron energy distribution in nitrogen plasma in various discharges, **Journal of the Physical Society of Japan**, Vol. 56, No. 12, (1987), 4312-4328.  
 Ono, S.  
 Teii, S.
- /240/ Doll, G. L. Growth and characterization of epitaxial cubic boron nitride films on silicon, **Physical Review B**, Vol. 43, NO. 8, (1991), 6816-6819.  
 Sell, J. A.  
 Taylor II, C. A.  
 Clarke, R.
- /241/ Riviere, J. P. Spectroscopic studies of BN films deposited by dynamic ion mixing, **Thin Solid Films**, 227, (1993), 44-53.  
 Pacaud, Y.  
 Cahoreau, M.
- /242/ Smirnova, T. P. Boron nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition from borazine (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) **Thin Solid Films**, 237, (1994), 32-37.  
 Jakovkina, L. V.  
 Jashkin, I. L.  
 Syaoeva, N. P.  
 Amosov, Ju. I.
- /243/ McKenzie, D. R. Compressive-stress-induced formation of thin film tetrahedral amorphous carbon, **Physical Review Letters**, Vol. 67, No. 6, (1991), 773-776.  
 Muller, D.  
 Pailthorpe, B. A.

- /244/ Murakawa, M. S. The synthesis of cubic BN films using a hot cathode plasma discharge in a parallel magnetic field, **Surface and Coatings Technology**, 43/44, (1990) 128-136.
- /245/ McCarty, K. F. Comment on „Growth and characterization of epitaxial cubic boron nitride films on silicon”, **Physical Review B**, Vol. 50, No. 12, (1994), 8907-8910.
- /246/ Mills, M. J. D. L. Friedmann, T. A. Pease, R. S. An X-ray study of boron nitride, **Acta Crystallographica**, 5, (1952), 356-361.
- /247/ Tagawa, H. K. Crystallinity of boron nitride fabricated in various ways, **The Journal of Chemical Physics**, Vol. 35, No. 8, (1962), 1425-1426.
- /248/ Callede, G. J. Deschamps, J. L. Godart, J. L. Ricard, A. Active nitrogen atoms in an atmospheric pressure flowing Ar-N<sub>2</sub> microwave discharge, **Journal of Physics D: Applied Physics** 24, (1991), 909-914.
- /249/ Ricard, A. A. Besner, A. J. Hubert, J. Moisan, M. High nitrogen atom yield downstream of an atmospheric pressure flowing Ar-N<sub>2</sub> microwave discharge, **Journal of Physics B : At. Mol. Opt. Phys.**, 21, (1988), L579-583.
- /250/ Fujimoto, F. Boron nitride film formation by means of dynamic mixing method, **Vacuum**, Vol. 42, No. 1/2, (1991), 67-72.
- /251/ Zachariah, M. R. M. J. Carrier, M. J. Atomistic simulation of vapor-phase nanoparticle formation, **Molecularly Designed Ultrafine/Nanostructured Materials, Materials Research Society Symposium Proceedings**, Vol. 351, (1994), 343-348.
- /252/ Nuth, J. A. Small-particle physics and interstellar diamonds, **Nature**, Vol. 329, (1987), 589.
- /253/ Badziag, P. W. S. Verwoerd, W. P. Ellis, W. P. Greiner, N. R. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite, **Nature**, 343, (1990), 244-245.
- /254/ Rother, B. H. D. Zscheile, H. D. Weissmantel, C. Heiser, C. Holzhueter, G. Leonhardt, G. Reich, P. Preparation and characterization of ion-plated boron nitride, **Thin Solid Films**, 142, (1986), 83-99
- /255/ Tanabe, N. T. Hayashi, T. M. Iwaki, M. Substrate temperature influence of c-BN thin film formation by IBED, **Diamond and Related Materials**, 1, (1992), 151-156.
- /256/ Reinke, S. M. W. Kühr, M. W. Kulisch, W. Mechanisms in ion induced c-BN growth, **Diamond and Related Materials**, 3, (1994), 341-345.

- /257/ Christian, J. W. **The Theorey of Transformations in Metals and Alloys**, 2. edition, Oxford, (1975), Pergamon Press
- /258/ **Phasenumwandlungen im festen Zustand**, Herausgeben von der Akademie der Wissenschten der DDR, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany, (1973).
- /259/ Karim, M. Z. Vapour deposited boron nitride thin films : a review,  
Cameron, D. C. **IMEch E. C412/57**, (1991), 181-189.  
Murphy, M. J.  
Hashmi, M. S. J.
- /260/ Derre, A. Parameteric study of the chemical vapour deposi-  
Filipozzi, L. tion of carbon-boron-nitrogen compounds,  
Bouyer, F. **Journal of Materials Science**,  
Marchand, A. 29, (1994), 1589-1594.
- /261/ Narayan, J. Ion-assisted laser processing of CN<sub>x</sub> films,  
Reddy, J. **Materials Science and Engineering**,  
Biunno, N. B 26, (1994), 49-53.  
Kanetkar, S. M.  
Tiwari, P.  
Parikh, N.
- /262/ Roy, R. A. Quantitative analysis of thin film morphology evolution,  
Messier, R. **High Performance Ceramic Films and Coatings**,  
(Herausgeber : P. Vincenzini),  
Elsevier Science Publishers B. V. (1991), 367-380.
- /263/ Maya, L. Pyrolytic deposition of carbon films containing ni-  
Harris, L. A. trogen and/or boron,  
**Journal of the American Ceramics Society**,  
73, (7), (1990), 1912-1916.
- /264/ Munz, D. **Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe**  
Fett, T. Springer-Verlag Berlin, (1989).
- /265/ Jankowski, A. F. W/B4C multilayer x-ray mirrors,  
Makowiecki, D. M. **Optical Engineering**,  
Vol. 30, No. 2, (1991), 2003-2009.
- /266/ Olsson, M. Mechanical and tribological properties of chemi-  
Stridh, B. cally vapour-deposited boron carbide coatings,  
Jansson, U. **Materials Science and Engineering**,  
Carlsson, J.-O. A 105/106, (1988), 453-463.  
Söderberg, S.
- /267/ Linker, G. Superleitende Eigenschaften und Struktur ionenbe-  
schossener Übergangsmetallschichten,  
**KfK 3136**, (1981)  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany.
- /268/ Dresselhaus, M. S. **Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related**  
Kalish, R. **Materials**,  
Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1993).
- /269/ Bull, S. J. High-dose ion implantation of ceramics : benefits and  
Page, T. F. limitations for tribology,  
**Journal of Materials Science**,  
23, (1988), 4217-4230.
- /270/ Burnett, P. J. Surface softening in silicon by ion implantation,  
Page, T. F. **Journal of Materials Science**,  
19, (1984), 845-860.

- /271/ Liebling, R. S. Effect of low porosity on the elastic properties of boron carbide, **Materials Research Bulletin**, Vol. 2, (1967), 1035-1040.
- /272/ Wu, C. CM Porosity dependence of wear and other mechanical properties on fine-grain Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>4</sub>C, **Ceramics Engineering and Science Proceedings**, July-August, (1985), 977-994.
- /273/ Hollenberg, G. W. The elastic modulus and fracture of boron carbide, **Journal of the American Ceramic Society**, Vol. 63, No. 11-12, (1980), 610-613.
- /274/ Polzer, G. **Grundlagen zu Reibung und Verschleiß**, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, Germany, (1982).
- /275/ Pilyankevich, A. N. Structure of surface layers of boron carbide after friction in the temperature range 20-1400°C, **Poroschkovaya Metallurgiya**, No. 8, (284), (1986), 93-97.
- /276/ Ahn, J. Hardness and adhesion of filmed structures as determined by the scratch technique, **Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings**, (Herausgeber: Mittal, K. L.) ASTM Special Technical Publication 640, American Society for Testing and Materials, (1978), 134-156.
- /277/ Jankowski, A. F. Interfacial bonding in W/C and W/B<sub>4</sub>C multilayers, **Journal of Vacuum Science and Technology**, A 7 (4), (1989), 2914-2918.
- /278/ Barin, I. **Thermochemical properties of inorganic substances**, Springer-Verlag Berlin, Germany, (1973).
- /279/ Hase, T. Solubility and diffusion of Si in B<sub>4</sub>C, **Communication of the American Ceramic Society**, (1981), C-58.
- /280/ Schaffer, P. T. B. The SiC phase in the system SiC-B<sub>4</sub>C-C, **Materials Research Bulletin**, Vol. 4. (1969), 213-220.
- /281/ Nishiyama, S. The synthesis and properties of BN films prepared by ion irradiation and vapor deposition, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B 80/81, (1993), 1485-1488.
- /282/ Vollersten, F. **Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur**, Carl Hanser Verlag München, Deutschland (1989).
- /283/ Mordike, B. L. The frictional properties of carbides and borides at high temperature, **Wear**, 3, (1960), 374-387.
- /284/ Karyuk, G. G. Frictional characteristics of a B<sub>4</sub>C-base hot-pressed material, **Poroskovaya Metallurgiya**, No. 5, (305), (1988), 56-60.

- /285/ Berg, S. Predicting thin film stoichiometry in reactive sputtering,  
Larsson, T. **Journal of Applied Physics**,  
Nender, C. 63 (3), (1988), 887-891.  
Blom, H.-O.
- /286/ Feng, Y. Formation of boron nitride films by dual beam dynamic  
Xia, Z. recoil ion mixing,  
Lin, W. **Thin Films and Beam-Solid Interactions**,  
L. Hung(Herausgeber),  
Elsevier Science Publishers, B. V., (1991) 75-78.
- /287/ Lüthje, H. Preparation of cubic boron nitride films by use of  
Bewilogua, K. electrically conductive boron carbide targets,  
Daoud, S. **Thin Solid Films**,  
Johansson, M. 257 (1995) 40-45.  
Hultman, L.
- /288/ Gomez-Ramirez R. Nucleation of a second solid phase along dislocations,  
Pound G. M. **Metallurgical Transactions**,  
Vol. 4m, (1973) 1563-1570.
- /289/ Verinaud, F. Investigation of hard BN films obtained by ion plating,  
Weissmantel E. **Thin Solid Films**,  
Grenier, I. 209 (1992) 59-66.  
Celerier, A.  
Machet J.  
Weissmantel S.
- /290/ Kulikovsky, V. Yu. Preparation of thin hard boron nitride films by r.f.  
Shaginyan, L. R. magnetron sputtering,  
Vereschaka, V. M. **Diamond and Related Materials**,  
Hatynenko, N. G. 4 (1995) 113-119
- /291/ Wang, W. Formation of c-BN film on Fe with seeped boron using  
Ji, R. rf plasma CVD thermally assisted by a Tungsten  
Gao, J. filament,  
Liao, K. **Phys. Stat. Sol.**,  
(a) 136 (1993) K89-91.
- /292/ Weber, A. Plasma Deposition of BN, BCN:H and Me-BCN:H  
Bringmann, U. films using N-Trimethylborazine (Me= Ti, Nb),  
Klages, C. P. **Journal of Physics III France**,  
Taube, K. 2 (1992) 1391-1398.  
Döllein, G.  
Meyer, H.  
Weidenbach, G.