



Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

Mikrostruktur und Eigenschaften von Titanitrid/Siliciumnitrid-Schichten

Florian Kauffmann

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 140
August 2003

Mikrostruktur und Eigenschaften von Titannitrid/Siliciumnitrid-Schichten

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Florian Kauffmann
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. phil. Eduard Arzt
Mitberichter: Prof. Dr. Dr. h. c. Manfred Rühle
Tag der mündlichen Prüfung: 29. August 2003

INSTITUT FÜR METALLKUNDE DER UNIVERSITÄT STUTT GART
und
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG STUTT GART

2003

Florian Kauffmann

Mikrostruktur und Eigenschaften von Titanitrid/Siliciumnitrid-Schichten

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart und Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, 2003

109 Seiten, 48 Abbildungen, 7 Tabellen

Kurzzusammenfassung

Durch die Zugabe von wenigen Atomprozent Silicium zu Titanitrid können extreme Veränderungen der mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Zum Beispiel nimmt die Härte einer TiN-Schicht um circa den Faktor zwei zu, wenn nur 2 at% Silicium zu einer TiN-Schicht hinzugefügt werden. Diese TiSiN-Schichten stellen eine interessante Beschichtung in der Verschleißschutztechnik dar, da diese hohe Härte mit Eigenschaften wie hoher Bruchzähigkeit kombiniert werden kann.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, wie sich die Siliciumkonzentration in den TiSiN-Schichten auf die Mikrostruktur auswirkt und welche Mechanismen den mechanischen Eigenschaften zu Grunde liegen. Dazu wurden TiSiN-Schichten mit Siliciumgehalten von 0 at% bis zu 17 at% in industriellen PVD-Anlagen abgeschieden und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

Mit zunehmendem Siliciumgehalt tritt eine starke Kornfeinung der Titanitrid-Körner ein. Damit einher geht ein Übergang von einer kolumnaren Schichtstruktur für Siliciumgehalte unter 1 at% bis hin zu äquiaxialen TiN-Körnern mit einer Korngröße von 6 nm bei Siliciumgehalten über 6 at%. Die maximalen Härtewerte von um 45 GPa werden im Übergangsbereich zwischen den beiden extremen Mikrostrukturen gefunden. Abschätzungen der verschiedenen in Frage kommenden Verformungsmechanismen zeigen, dass die TiN-Körner unterhalb einer gewissen Korngröße nahezu theoretische Festigkeitswerte erreichen. Ein quantitatives Verständnis der gemessenen Härtewerte in Abhängigkeit von der Mikrostruktur wurde durch Finite-Elemente-Rechnungen erreicht.

Florian Kauffmann

Microstructure and properties of titanium nitride/silicon nitride coatings

Max-Planck-Institut for metals research Stuttgart and Institut für Metallkunde,

University Stuttgart, 2003

109 pages, 48 figures, 7 tables

Abstract

The addition of only a few atomic percent of silicon to titanium nitride coatings causes extreme changes of the mechanical properties. For example the hardness of these coatings increases by a factor of two if just 2 at% silicon is added. These TiSiN coatings are of technological interest as wear resistant coatings, since high hardness may be combined with other properties such as a high fracture toughness.

In this work, the influence of the silicon content on the microstructure and the mechanisms underlying the mechanical properties of TiSiN coatings were studied. For this purpose, TiSiN coatings with a silicon content ranging from 0 at% to 17 at% were deposited in industrial-type PVD deposition equipment. The coatings were characterized with regard to their composition, microstructure and mechanical properties.

With increasing silicon content, the size of the TiN grains decreases. This is associated with a change of the grain morphology from columnar grains for silicon concentrations smaller than 1 at% to equiaxed grains with a size of about 6 nm for coatings with more than 6 at% silicon. The maximum hardness values of about 45 GPa have been observed in a transition regime between these extreme microstructural cases. An estimation of different reasonable deformation mechanism shows that TiN grains exhibit almost theoretical strength if the grain size is small enough. Finite element calculations were performed to obtain a quantitative understanding of the observed hardness values.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Metallforschung in der Zeit von Dezember 1999 bis Mai 2003 angefertigt. Herrn Prof. Dr. E. Arzt danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen, und für die interessante Aufgabenstellung, die es mir ermöglichte Grundlagenforschung mit anwendungsbezogenem Arbeiten zu verbinden.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. M. Rühle danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Herrn Dr. Gerhard Dehm gilt mein besonderer Dank für die Betreuung dieser Arbeit, und für die vielen hilfreichen Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. H. Gao und Herrn Dr. Ji danke ich für die Durchführung der Simulation der Verformung nanokristalliner Strukturen.

Für die Herstellung der Proben und die gute Zusammenarbeit danke ich den Herren Dr. S. Henke, Dr. A. Schattke und T. Beck von der Robert Bosch GmbH und Herrn Dr. V. Schier von der Walter AG.

Allen Technikern des Instituts und den Serviceeinrichtungen danke ich für die Unterstützung bei meiner Arbeit, sowie allen Mitarbeitern der Gruppe Arzt für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt gilt mein Dank dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, ohne dessen Förderung diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	13
2	GRUNDLAGEN	15
2.1	Verschleißschutzschichten	15
2.2	Aufbau und Herstellung von Nanokompositschichten	16
2.3	Bisherige Arbeiten an TiSiN-Schichten	18
3	EXPERIMENTELLE METHODEN	25
3.1	Schichtherstellung	25
3.2	Mikrostrukturelle Untersuchungsmethoden	26
3.2.1	Rasterionenmikroskopie	26
3.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie	27
3.2.3	Röntgendiffraktometrie	30
3.3	Untersuchungsmethoden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung und der Bindungszustände	31
3.3.1	Mikrosonde	31
3.3.2	Photoelektronenspektroskopie	32
3.3.3	Augerelektronenspektroskopie	32

3.4	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften	33
3.4.1	Nanohärtemessung	33
3.4.2	Substrat-Krümmungsmessung	36
4	ERGEBNISSE	39
4.1	TiN-Referenzschichten	39
4.1.1	Aussehen und mechanische Eigenschaften	39
4.1.2	Mikrostruktur und Textur	41
4.2	TiSiN-Schichten	44
4.2.1	Mikrostrukturelle Charakterisierung	44
4.2.2	Chemische Zusammensetzung und Textur	49
4.2.3	Mechanische Eigenschaften	54
5	SIMULATION	63
5.1	Modellannahmen	63
5.2	Numerische Ergebnisse	64
6	DISKUSSION	67
6.1	TiN Referenzschichten	67
6.2	TiSiN-Schichten	69
6.2.1	Schichtaufbau	69
6.2.2	Mechanische Eigenschaften	71
7	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	85

ANHANG A: SUBSTRAT-KRÜMMUNGSMESSUNG ZUR UNTERSUCHUNG DES THERMOMECHANISCHEN VERHALTENS VON TiN UND TiSiN-SCHICHTEN	87
A.1 Grundlagen	87
A.2 Ergebnisse	88
A.3 Diskussion	93
ANHANG B: PROBENTABELLEN	95
ANHANG C: ENGLISH SUMMARY	97
LITERATURVERZEICHNIS	105

Liste der verwendeten Abkürzungen

A	amorphe SiN _x -Phase (Index)
AES	Augerelektronenspektroskopie
C	Konstante aus der Marsh-Gleichung
CSM	„continuous stiffness“-Methode
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DC	Gleichstrom
E	Elastizitätsmodul
E _i	Elastizitätsmodul der Phase i
FEM	Finite-Elemente-Methode
G	Schubmodul
H	Härte
HF	Hochfrequenz
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
K	Konstante aus der Marsh-Gleichung
L	Länge der simulierten Einheitszelle
M _s	biaxialer Modul des Substrats
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
R	Krümmungsradius
SiN _x	Siliciumnitrid
T	TiN-Teilchen (Index)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TiN	Titannitrid
TiSiN	Titansiliciumnitrid
XPS	Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
a	Gitterparameter

at%	Atomprozent
b	Burgersvektor
c	Fremdatomkonzentration
ca.	circa
d	Breite der Korngrenzphase
h	Gleitebenenabstand
l	halbe Länge der TiN-Kristallite
m_i	Verfestigungsrate der Phase i
r	Radius der TiN-Kristallite
r_0	Bindungsabstand
$r(x)$	Atomradius des Elements x
t_f	Schichtdicke
t_s	Substratdicke
ε	atomare Fehlpassung
ε_i	Dehnung der Phase i
ϕ	Phasenanteil der kristallinen Phase
λ	mechanische Kenngröße aus der Marsh-Gleichung
μ	mechanische Kenngröße aus der Marsh-Gleichung
ν	Querkontraktionszahl
σ	Spannung (mechanisch)
σ_i	Spannung in der Phase i
σ_y	Streckgrenze
σ_i^y	Streckgrenze der Phase i
τ	Scherspannung
$\Delta\tau$	Verfestigung
τ_{\max}	maximale theoretische Schubspannung

1 Einleitung

Werkzeuge und Bauteile sind in der Anwendung häufig hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt, welche zu einem frühzeitigen Versagen des Werkstücks führen können. Ein Großteil der Belastungen tritt oft nahe der Oberfläche auf, zum Beispiel durch Reibung, korrosive Einflüsse und hohe Temperaturen. Durch eine Optimierung der Oberflächeneigenschaften lässt sich die Lebensdauer eines Werkstückes entscheidend verlängern. Die gebräuchlichste Möglichkeit, eine Oberfläche für den Einsatzzweck zu optimieren, stellt die Beschichtung der Oberfläche mit einer Schutzschicht dar. Diese Schichten müssen je nach Einsatzgebiet verschiedene Eigenschaften in sich vereinen. Schneidwerkzeuge benötigen beispielsweise Beschichtungen, die sich durch hohe Härten, geringe Rissanfälligkeit, niedrige Reibwerte und eine gute Temperaturbeständigkeit auszeichnen [Holleck 1986]. Heutzutage werden ungefähr 95 % aller Schneidwerkzeuge beschichtet. Typische Beschichtungsmaterialien sind dabei Titancarbid, Titanitrid und Titanaluminiumnitrid, wobei sich das letztere vor allem aufgrund der Ausbildung einer dichten Aluminiumoxid-schicht für den Einsatz bei höheren Temperaturen empfiehlt [Münz 1986].

In den letzten Jahren ist für solche Anwendungen auch eine neue Materialklasse, die der Nanokomposite, ins Blickfeld gerückt [Musil 2000]. Dabei handelt es sich um Schichtsysteme, die aus mindestens zwei verschiedenen Phasen aufgebaut sind. Die Schichten sind entweder als Multilagen aufgebaut, das heißt, sie bestehen aus alternierenden Schichtlagen, oder sie bestehen aus kristallinen Teilchen, die als Zweitphase in eine Matrix eingebettet sind. Die charakteristische Größe, Lagendicke beziehungsweise Korndurchmesser, liegt in beiden Fällen bei 5 bis 100 nm. Ein mögliches System, um Schichten mit nanokristallinen Teilchen in einer amorphen Matrix herzustellen, ist das System Titan-Silicium-Stickstoff, da die Nitride TiN und Si₃N₄ nicht mischbar sind. In diesem System wurden sehr hohe Härten bei gleichzeitig guter Rissbeständigkeit und Temperatur-

beständigkeit gefunden [Vepřek 1999]. Der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften in diesen Schichten ist jedoch weitestgehend noch nicht verstanden.

In dieser Arbeit wurden Schichten aus dem Titan-Silicium-Stickstoff-System untersucht, wobei der Siliciumgehalt systematisch zwischen 0 und 17 at% variiert wurde. Hergestellt wurden die Schichten von Projektpartnern in verschiedenen industriellen Anlagen durch physikalische Gasphasenabscheidung. Im Rahmen der Arbeit sollte geklärt werden, ob unter industriellen Herstellungsbedingungen nanokristalline Schichten abgeschieden werden können, welche Herstellungsparameter zu hohen Schichthärten führen und welche physikalischen Mechanismen für die Schichteigenschaften bestimmend sind. Des Weiteren sollten die Schichteigenschaften systematisch untersucht werden, um ein Verständnis der mechanischen Eigenschaften auf Basis der Mikrostruktur dieser Schichten zu erarbeiten.

2 Grundlagen

2.1 *Verschleißschutzschichten*

Verschleißschutzschichten werden eingesetzt, um die Lebensdauer von abrasiv beanspruchten Bauteilen und Werkzeugen zu verlängern. Um die Abrasion zu verlangsamen, werden im Wesentlichen zwei Wege eingeschlagen. Zum einen wird versucht, über einen möglichst niedrigen Reibungskoeffizienten der Schicht die Beanspruchung des Materials zu senken. Ein anderer Ansatz besteht darin, über eine hohe Härte der Schicht den Materialabtrag bei einer gegebenen Beanspruchung zu minimieren. Im Idealfall vereinen Verschleißschutzschichten einen niedrigen Reibungskoeffizienten und eine hohe Härte. Ein Beispiel hierfür sind Schichten aus amorphem Kohlenstoff [Grill 1999]. Diese Schichten weisen aber andere problematische Eigenschaften auf, wie vor allem die niedrige Temperaturbeständigkeit und die chemische Anfälligkeit. Weitere Beispiele für harte Schichten, die im Verschleißschutz eingesetzt werden, sind Titannitridschichten (TiN) und Titanaluminiumnitridschichten.

In den letzten Jahren hat sich die Forschung auf dem Gebiet der Verschleißschutzschichten nicht nur verstärkt um neue Materialien bemüht, sondern vor allem auch um eine Optimierung der Eigenschaften durch Einstellung einer geeigneten Mikrostruktur. Neben den klassischen einphasigen Schichten geht die Entwicklung dabei zu gradierten Schichten, Multilagensystemen und Nanokompositschichten [Musil 2000, Musil und Vlcek 2001]. Bei gradierten Schichten wird versucht, den Reibungskoeffizienten in Oberflächennähe zu senken, während tiefer in der Schicht die Härte optimiert wird. Durch die Herstellung von Multilagensystemen und Nanokompositschichten wird versucht, die gewünschten Eigen-

schaften von zwei oder mehr beteiligten Phasen so zu kombinieren, dass sie über die gesamte Schichtdicke optimiert sind.

2.2 *Aufbau und Herstellung von Nanokompositschichten*

Die zu untersuchenden TiSiN-Schichten sollen aus zwei verschiedenen Phasen bestehen. Zum einen aus kristallinem TiN (NaCl-Struktur) mit einer Korngröße im Bereich weniger Nanometer, zum anderen aus einer amorphen SiN_x -Korngrenzphase (Abbildung 2.1). Die Schichtdicken liegen bei wenigen μm .

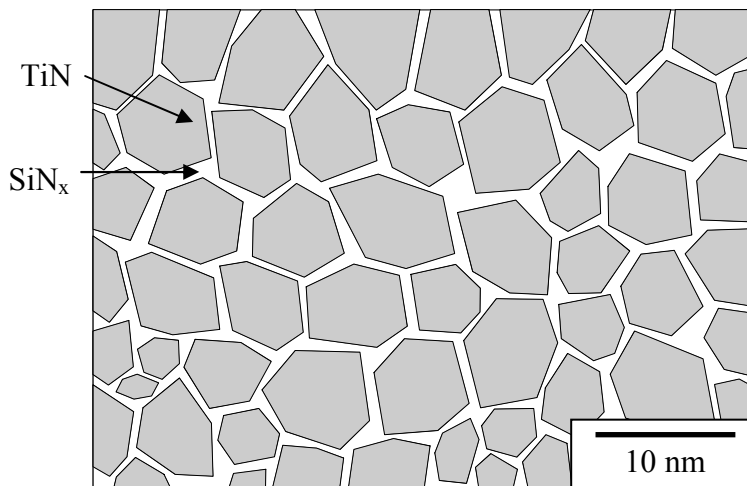


Abbildung 2.1: Angestrebte Mikrostruktur der TiSiN-Schichten nach Vepřek [Vepřek, et al. 1996b].

Die Herstellung solcher Schichten kann mit Hilfe zweier prinzipiell verschiedener Verfahren erfolgen. Die erste Möglichkeit besteht in der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition: CVD). Dabei wird TiCl_4 als Trägergas für das Titan benötigt. Das Silicium lässt sich entweder als Tetrachlorid oder als Silan einbringen. Dadurch befinden sich in den mit konventionellen CVD-Verfahren hergestellten Schichten ca. 1 at% Cl, für Plasma gestütztes CVD liegen die Chlorgehalte noch höher [Vepřek 1999]. Dies erschwert den technischen Einsatz solcher Schichten stark, da sich das Chlor sehr ungünstig auf die Standzeiten der beschichteten Materialien auswirkt. Gleichzeitig greift das Chlor die Öfen der Beschichtungsanlagen an, was eine Produktion solcher Schichten verteuert.

Das zweite prinzipielle Herstellungsverfahren stellt die physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition: PVD) dar. Dabei sind insbesondere das Lichtbogenverfahren und das Magnetronspütern von Interesse. Beim Lichtbogenverfahren (Arc-Prozess) wird zwischen einer ringförmigen Anode und dem als Kathode verwendeten Target ein elektrischer Lichtbogen mit einer Spannung von 15 – 30 V und einer Stromstärke von 50 – 150 A gezündet. Die Berührungsfläche des Lichtbogens auf dem Target besitzt einen Durchmesser von ungefähr 50 μm , was zu einer Leistungsdichte von 100 MW/mm² führt [Öttel 1997]. Durch diese hohen Ströme verdampft das Targetmaterial explosionsartig und es werden sowohl Nano- bis Mikrometer große Tröpfchen (Droplets) als auch Atome und Ionen aus dem Target herausgeschleudert. Der Ionisationsgrad beträgt je nach Material bis zu 90 %.

Die Prozessführung beim Magnetronspütern unterscheidet sich deutlich vom Lichtbogenverfahren. Während des Prozesses wird vor dem Target ein Argon-Plasma gezündet [Öttel 1997]. Durch eine angelegte Spannung werden die Argon-Ionen auf das Target beschleunigt und schlagen dort durch Impulsübertrag einzelne Atome aus der Target-Oberfläche. Die herausgelösten Atome können dann auf einem Substrat kondensieren. Das Gas in der Beschichtungskammer besteht aus einem Argon/Stickstoffgemisch. Während des Filmwachstums reagieren die Titanatome mit dem Stickstoff, so dass sich eine TiN-Schicht ausbildet. Man spricht in diesem Fall von reaktivem Magnetronspütern, da der Stickstoff über die Gasphase eingebracht wird.

Für die Abscheidung der TiSiN Schichten können bei dem Magnetron-Verfahren entweder zwei getrennte Targets, ein Titan und ein Siliciumtarget, verwendet werden (Cosputterprozess) oder aber ein Titan-Silicium-Mischtarget. Für das Lichtbogenverfahren wird ein Mischtarget benötigt.

Eine Voraussetzung für den zweiphasigen Nanokompositaufbau ist eine Unmischbarkeit der beiden Phasen, in dem vorliegenden Fall also eine Unmischbarkeit von Titanitrid und Siliciumnitrid (SiN_x). Während der Abscheidung der TiSiN-Schichten kommt es zu einer spinodalen Entmischung der beiden Nitride. Vepřek und Reiprich zeigten bei CVD hergestellten TiSiN-Schichten [Vepřek und Reiprich 1995], dass der Siliciumgehalt in den Schichten ausschlaggebend für die sich ausbildende Mikrostruktur und insbesondere für die sich einstellende Korngröße ist. Als optimaler Wert für eine möglichst geringe

Kristallitgröße hat sich hierbei eine Siliciumkonzentration von ungefähr 9 at% herausgestellt [Vepřek 1998]. Dieser Wert entspricht nach Vepřek einer Konzentration, die gerade ausreicht, die TiN-Kristallite vollständig zu benetzen.

2.3 Bisherige Arbeiten an TiSiN-Schichten

Nach ersten Arbeiten der Gruppe um Li Shizhi [Shizhi, et al. 1992] wurde das Schichtsystem bislang am intensivsten von der Arbeitsgruppe um Vepřek untersucht [Vepřek und Reiprich 1995, Vepřek, et al. 1995, Vepřek 1998, Vepřek und Argon 2002]. Dabei wurden die Schichten meist im Plasma-unterstützten CVD-Verfahren abgeschieden. Es wurden maximale Härten von über 100 GPa gefunden, die damit die Härte von Diamant erreichen oder gar übertreffen [Niederhofer, et al. 1999, Vepřek, et al. 2000]. Die Dicke der TiSiN-Schichten betrug meist zwischen 5 und 10 μm . Die Härten wurden über Mikroindentation bestimmt. Die hohen Härten von über 80 GPa wurden dabei im Zusammenhang mit einer drei bis vierphasigen Mikrostruktur der Schicht gesehen. Neben den beiden Nitriden wurde eine Titansilizidphase in Schichten mit einem Siliciumgehalt von über 10 at% gefunden. Diese Phase wurde röntgenographisch nachgewiesen [Vepřek, et al. 2000]. Die Härten von über 100 GPa, welche eigentlich in solchen Schichten aufgrund der theoretischen Festigkeiten nicht möglich sind, wurden von Argon und Vepřek mit einer Steigerung des elastischen Moduls der Schichten unter dem Indenter begründet [Vepřek und Argon 2002]. Der E-Modul eines Materials ist als Krümmung der Bindungspotentialkurve an der Stelle des Gleichgewichtsbindungsabstands definiert. Während einer elastischen Druckverformung ändert sich der Bindungsabstand, so dass eine erhöhte lokale Krümmung der Bindungspotentialkurve vorliegt. Dadurch steigt während einer Indentation der scheinbare E-Modul der Schicht an. Dieser Anstieg liegt dabei im Bereich der Größenordnung des Druckes unter dem Indenter, welcher mit der Härte des Materials korreliert. Für sehr harte Schichten kann sich der Schubmodul laut Argon und Vepřek so stark erhöhen, dass die daraus abgeleitete theoretische Scherfestigkeit, und damit die theoretisch mögliche Härte des Materials deutlich ansteigen. Dies erklärt laut Vepřek auch, wie mit einem Diamantindenter Schichten getestet werden können, deren Härten über der nominellen Diamanthärte liegen.

In den über Hochfrequenz (HF)-Magnetron-Verfahren hergestellten TiSiN-Schichten dieser Gruppe wurden Schichthärten von bis zu 50 GPa gefunden [Vepřek, et al. 1996b]. Die Autoren führen diese niedrigeren Härtewerte darauf zurück, dass zum einen bei den im PVD-Verfahren hergestellten Schichten keine Titansilizide nachgewiesen werden konnten, sowie zum anderen der Stickstoffgehalt der Schichten niedriger war als nach einer CVD-Abscheidung. Die Härte der PVD-Schichten nimmt annähernd linear mit steigendem Siliciumgehalt von anfänglich 26 GPa bis auf ungefähr 50 GPa bei einem Siliciumgehalt von 9 at% zu (Abbildung 2.2). Für höhere Siliciumgehalte bis zu 14 at% nimmt die Härte wieder bis auf einen Wert von ungefähr 30 GPa ab. Die höchsten Härtewerte ergaben sich bei einer minimalen Korngröße von ca. 4 nm der äquiaxialen TiN-Teilchen. Die Bestimmung der Teilchengröße erfolgte über die Warren-Auerbach-Beziehung [Vepřek und Reiprich 1995, Vepřek, et al. 1996a] aus der Verbreiterung der gemessenen Röntgenreflexe. Diese Resultate der Teilchengrößen wurden von Christiansen et al. durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verifiziert, wobei ungefähr 20-25 % höhere Werte für die Kristallitgröße erhalten wurden [Christiansen, et al. 1998]. Die Temperaturbeständigkeit der TiSiN-Schichten an Luft wird mit über 800 °C angegeben.

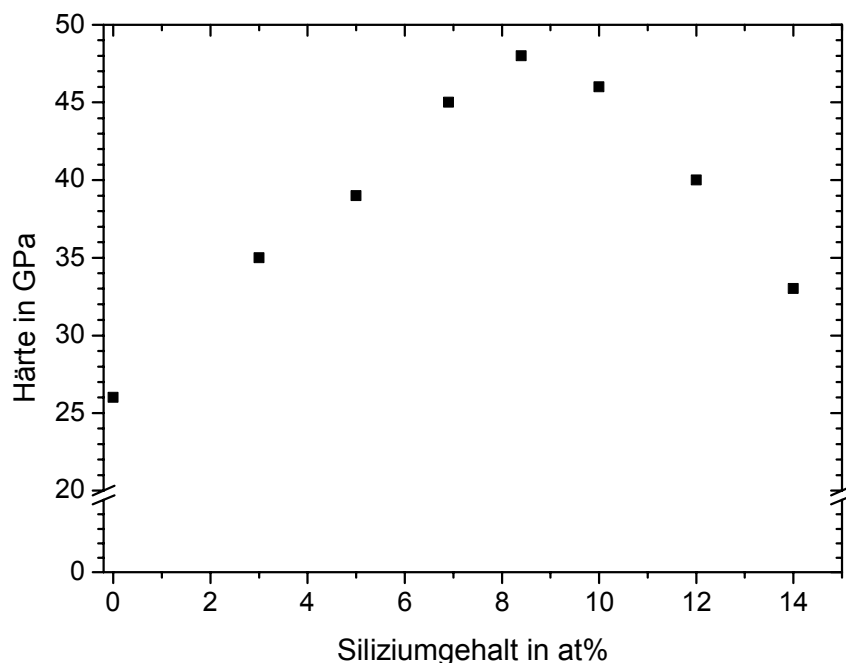


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Härte von TiSiN-Schichten vom Siliciumgehalt nach Vepřek [Vepřek, et al. 1996b].

Die Arbeitsgruppe um Rebouta stellte TiSiN-Schichten sowohl mit Hilfe des HF-Magnetron-Verfahrens als auch mit Hilfe des Gleichstrom (direct current: DC)-Magnetron-Verfahrens her [Vaz, et al. 1998, Vaz, et al. 1999, Vaz, et al. 2000]. Der Verlauf der Schichthärte mit dem Siliciumgehalt der mittels HF-Magnetronbeschichtung hergestellten Schichten ist dabei dem Verlauf der von Vepřek untersuchten Schichten analog. Untersuchungen der Teilchengröße dieser Schichten, welche hauptsächlich röntgenographisch, in einzelnen Fällen auch mittels TEM, erfolgten, ergaben für TiSiN-Schichten mit einem Siliciumgehalt von 0 at% bis hin zu 17.5 at% Teilchengrößen zwischen 4 und 8 nm [Vaz, et al. 1999]. Dabei konnte keine deutliche Tendenz des Einflusses des Siliciumgehalts auf die Korngröße beobachtet werden. Die Textur der Schichten zeigte jedoch eine systematische Veränderung mit dem Siliciumgehalt. Für Siliciumgehalte unter 2.5 at% wurde eine {111}-Textur gefunden, in einem Siliciumbereich von 5 bis 10 at% eine {220}-Textur und für noch höhere Siliciumgehalte eine {200}-Textur. Bei den röntgenographischen Untersuchungen dieser Gruppe wurde auch eine zweite kristalline Phase neben TiN gefunden, welche jedoch nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

Die von dieser Gruppe im DC-Magnetron-Verfahren hergestellten Schichten zeigen bereits für reines TiN erhöhte Härtewerte von 32 GPa [Rebouta, et al. 2000]. Mit zunehmendem Siliciumgehalt steigt die Härte auf Werte um 40 GPa an. Gefunden wird hier ein sehr breites Härtemaximum in einem Siliciumbereich von 5 bis 10 at%. Für höhere Siliciumgehalte fällt die Härte wieder ab. Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Schichten ist in diesem Fall der Härteanstieg wesentlich weniger stark ausgeprägt, und das Maximum ist ebenfalls nicht sehr deutlich. Ein weiterer Unterschied liegt in der Korrelation zwischen der TiN-Teilchengröße in diesen Schichten und den Schichthärten. Während bei den CVD TiSiN-Schichten und den mittels RF-Magnetron hergestellten Schichten stets Teilchen mit einer Korngröße von ca. 5 nm in den Schichten mit den höchsten Härten gefunden wurden [Vaz, et al. 1999], wurden bei den DC-Magnetron Schichten Teilchengrößen von bis zu 25 nm im Bereich des Härteplateaus gefunden [Rebouta, et al. 2000].

Die Arbeitsgruppe von Diserens untersuchte ebenfalls im DC-Magnetron-Verfahren hergestellte TiSiN-Schichten. Schwerpunkte dieser Arbeitsgruppe lagen neben der Charakterisierung der mechanischen Schichteigenschaften hauptsächlich im Bereich der thermischen Beständigkeit der Schichten. Abbildung 2.3 zeigt den Härteverlauf dieser Schichten mit einer Variation des Siliciumgehaltes. Die Untersuchungen ergeben einen Bereich signi-

fikant gesteigerter Härtewerte zwischen 2 und 6 at% Silicium, mit einer maximalen Härte von 40 GPa bei 5.8 at%. Die Härtemessungen erfolgten über Nanoindentation der Schichten. Ergebnisse über Untersuchungen der Mikrostrukturen dieser Schichten liegen nicht vor. Die Korngrößen der Schichten wurden über Röntgenbeugungsmethoden bestimmt und werden im Bereich der maximalen Härten mit < 10 nm angegeben [Patscheider 2003]. Dabei wird von einer äquiaxialen Geometrie der Körner ausgegangen [Patscheider 2003], was jedoch nicht näher untersucht wurde. Patscheider et al. erklären die Härtesteigerung mit einem Wechsel des Deformationsmechanismus von einer Versetzungsbewegung in den TiN-Körnern hin zu Korngrenzgleiten. Eine quantitative Erklärung der gefundenen Härtesteigerung konnte jedoch nicht gegeben werden. Als Bedingung für die hohen Härtewerte wird eine TiN-Korngröße < 10 nm in Verformungsrichtung und eine maximale Dicke der amorphen Phase von 0.5 nm postuliert. Die Untersuchung der thermischen Beständigkeit der TiSiN-Schichten an Luft ergab eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Schichten gegenüber reinem TiN um den Faktor 10, das heißt die Wachstumsrate des Oberflächenoxids betrug nur noch 1/10 im Vergleich zu TiN [Diserens, et al. 1999].

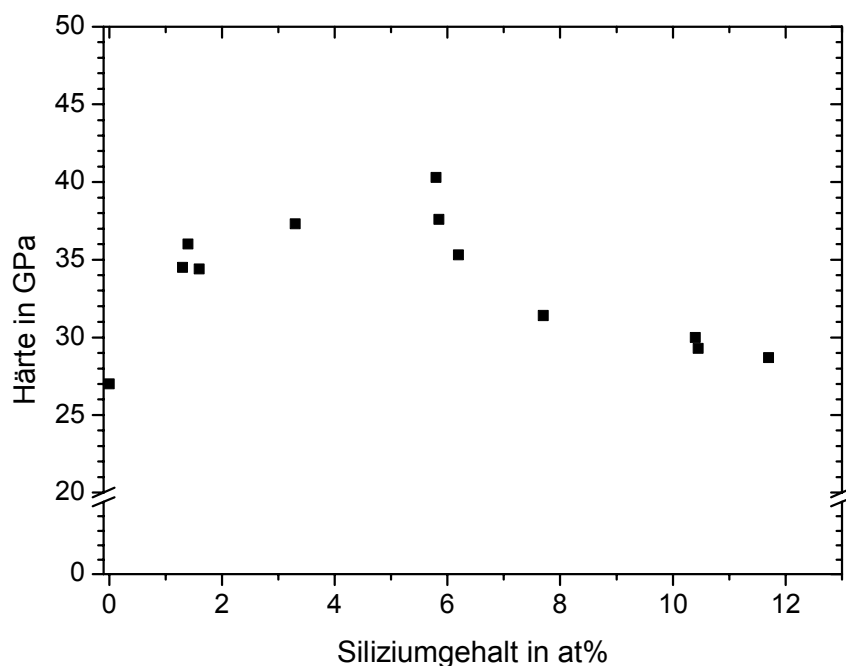


Abbildung 2.3: Abhängigkeit der Härte vom Siliciumgehalt von TiSiN-Schichten, die durch DC-Magnetron-Verfahren von Diserens et al. hergestellt wurden [Diserens, et al. 1999].

Die Ergebnisse der Arbeitsgruppe um Meng unterscheiden sich deutlich von allen anderen hier dargestellten Untersuchungen. In diesem Fall wurden TiSiN-Schichten über ein CVD/PVD-Hybridsystem hergestellt [Meng, et al. 2002, Meng, et al. 2003]. Ausgehend von einer Härte von 32 GPa für reines TiN wurde mit zunehmendem Siliciumgehalt eine kontinuierliche Abnahme der Schichthärten festgestellt. Die Härtemessungen wurden mit einem Hysitron-Aufsatz an einem Raster-Kraft-Mikroskop durchgeführt. Mikrostrukturuntersuchungen der Schichten anhand von TEM ergaben für alle Siliciumgehalte nanokristalline TiN-Körner mit einem Aspektverhältnis größer als 1. Für einen Siliciumgehalt von 0.3 at% werden Teilchen mit einem Durchmesser von 5-10 nm und einer Länge von 15 nm beschrieben. Die Ausdehnung der Teilchen in Wachstumsrichtung erreicht bei einem Siliciumgehalt von ca. 10 at% ein Maximum mit einer Länge von ca. 40 nm. Für diesen Siliciumgehalt liegen keine Informationen über den Teilchendurchmesser vor. TiSiN-Schichten mit einem Siliciumgehalt von 19 at% zeigen Nanokristallite mit einem Durchmesser von 2-5 nm und einer Länge von über 10 nm. TEM-Untersuchungen an solch sehr siliciumreichen Schichten weisen eine amorphe Phase auf, die die einzelnen TiN-Kristallite voneinander separiert [Meng, et al. 2003].

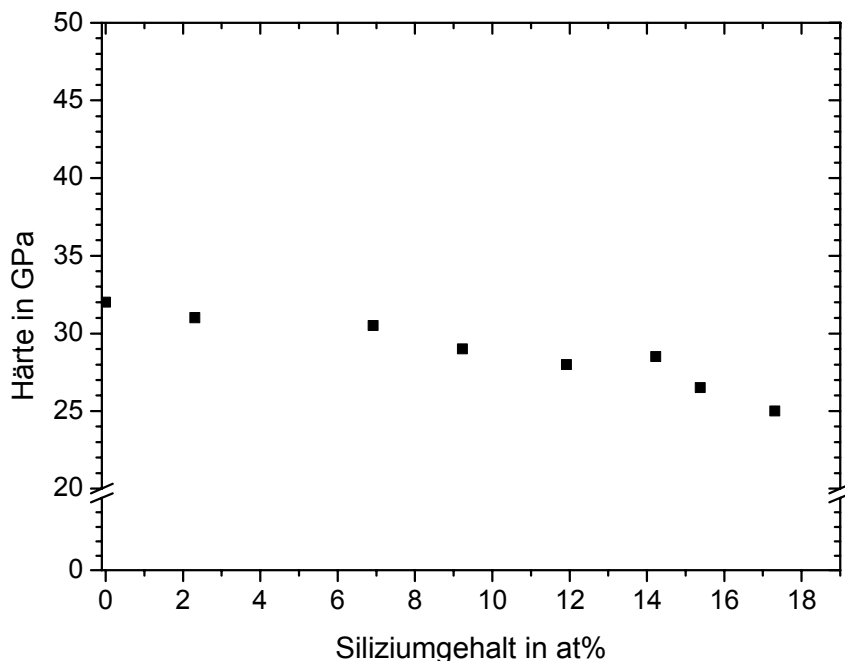


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Härte von TiSiN-Schichten vom Siliciumgehalt nach Meng [Meng, et al. 2002].

Zusammenfassend kann über die bisherigen Untersuchungen an TiN-Schichten gesagt werden, dass die erhaltenen Messergebnisse sehr stark voneinander abweichen. Mit Ausnahme der Arbeitsgruppe von Meng wird jedoch stets eine Härtesteigerung mit zunehmendem Siliciumgehalt hin zu einem Maximalwert festgestellt. Die dabei gemessenen Härten sind deutlich höher als die Härten der beiden Einzelkomponenten, Titannitrid (Härte: 25 GPa [Krenn, et al. 1998]) und Siliciumnitrid (Härte: 16 GPa bis 23 GPa [Gong, et al. 2002]). Die Arbeitsgruppen von Vepřek und Rebouta fanden neben den beiden Nitriden noch eine weitere Phase in den TiSiN-Schichten, vermutlich ein kristallines Titansilizid.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sind die Schichtherstellung sowie die eingesetzten Untersuchungsmethoden unter Berücksichtigung der verwendeten Messparameter dargestellt. Besonderer Wert wurde auf die Beschreibung der Transmissionselektronenmikroskopie und der Nanoindentation gelegt, da diese zwei Verfahren für die Arbeit von zentraler Bedeutung sind.

3.1 Schichtherstellung

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten TiN- und TiSiN-Schichten wurden von der Robert Bosch GmbH und der Walter AG in industriellen Anlagen über PVD durch reaktives Gleichstrom-Magnetronspütern hergestellt. Als Substratmaterial dienten Schnellarbeitsstahl und {100}-orientierte Siliciumeinkristalle. Vor Beginn der Abscheidung wurde eine Substratreinigung mittels Argonionenätzen durchgeführt. Bei der Abscheidung der TiN-Schichten wurde ein Titantarget verwendet. Die Variation des Stickstoffgehaltes der Schichten erfolgt über eine Variation des Arbeitspunktes. Dabei entspricht ein Arbeitspunkt von 100 der gemessenen Intensität des Plasmas bei reiner Titan-Verdampfung. Durch Zugabe von Stickstoff erniedrigt sich der Wert des Arbeitspunktes, da die Emissionsintensität dieser Wellenlänge absinkt. Hohe Arbeitspunkte führen zu Schichten mit einem niedrigen Stickstoffgehalt. Bei der Abscheidung wurden neben dem Arbeitspunkt auch die Bias-Spannungen (0 V bis -400 V), die Abscheidetemperaturen (150 °C bis 450 °C) und der Volumenanteil des Stickstoffes im Gasgemisch (Arbeitspunkt) variiert.

Für die Abscheidung der TiSiN-Schichten wurden von den beiden Firmen verschiedene Targetaufbauten verwendet. Bei der Robert Bosch GmbH kam ein Doppelkathoden-Sputterprozeß zum Einsatz. Hierbei werden ein Titantarget und ein Siliciumtarget in der Anlage installiert und der Siliciumanteil der Schichten über das Leistungsverhältnis der Kathoden reguliert. Des Weiteren wurden auch bei diesen Schichten die anliegenden Bias-Spannungen zwischen -25 V und -300 V und das Gasgemisch (Arbeitspunkte von 48 bis 68) variiert. Der zweite Herstellungsprozess, der von der Walter AG verfolgt wurde, erfolgte mit einem Target, welches aus Titan mit 10 at% Silicium bestand. Bei der Beschichtung wurde neben der Bias-Spannung auch die Abscheidetemperatur zwischen 250 °C und 450 °C variiert. Der Einsatz eines Titan-Silicium-Mischtargets machte es schwieriger, den Stickstoffanteil der Schichten einzustellen, dafür sind die Schichten jedoch bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung homogener.

Neben dem Magnetronspattern wurde bei der Walter AG auch Schichten mit dem Lichtbogenverfahren hergestellt. Bei diesen Versuchen wurden die Bias-Spannung und die Abscheidetemperatur variiert.

3.2 Mikrostrukturelle Untersuchungsmethoden

3.2.1 Rasterionenmikroskopie

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur der Schichten wurde Rasterionenmikroskopie (focused ion beam: FIB) eingesetzt. Die Funktionsweise eines FIB entspricht der eines Rasterelektronenmikroskops. Anstelle eines Elektronenstrahls wird bei einem FIB ein Galliumionenstrahl über die Probe gerastert [Melngailis 1987, Spolenak 1999]. Ein Detektor misst für jeden Bildpunkt die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen, die dann im Bild als unterschiedliche Grautöne dargestellt werden. Durch die erheblich größere Masse der Ionen im Vergleich zu den bei der Rasterelektronenmikroskopie verwendeten Elektronen ergeben sich zwei wichtige Unterschiede zwischen den beiden Mikroskopieverfahren. Erstens findet man am FIB einen ausgeprägten „Channeling“-Kontrast, so dass sich unterschiedlich orientierte Körner besser unterscheiden lassen. Zweitens reicht der Impulsübertrag der mit einer Spannung von 30 kV beschleunigten Galliumionen beim Auftreffen

auf die Probenoberfläche aus, um zu einem Oberflächenabtrag des betrachteten Materials zu führen. Dies hat den Nachteil, dass eine Betrachtung einer Probenstelle nicht zerstörungsfrei erfolgt, es bringt jedoch den großen Vorteil mit sich, dass sehr gezielt Material abgetragen werden kann. So können beispielsweise Querschnitte direkt im FIB angefertigt, aber auch gezielte Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie angefertigt werden (siehe 3.2.2). In dieser Arbeit wurde ein FEI 200 verwendet. Die Punktauflösung dieses Systems beträgt ungefähr 30 nm.

3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie

Die konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde eingesetzt, um die Mikrostruktur der Schichten zu untersuchen. Von Interesse waren dabei vor allem die Korngröße, das Aspektverhältnis der Körner und die Kornorientierung. Die Textur-entwicklung der einzelnen Schichten wurde durch Feinbereichsbeugung im TEM analysiert. Detaillierte Abhandlungen über die Funktionsweise der TEM finden sich zum Beispiel in den Lehrbüchern von von Heimendahl [Heimendahl 1970] sowie von Williams und Carter [Williams und Carter 1996].

Die Bildentstehung im konventionellen TEM beruht auf Intensitätsunterschieden des Primärstrahls, die durch Beugungs- und Streuverluste verursacht werden. Der Kornkontrast kommt dadurch zustande, dass Körner, die mit einer Zonenachse entlang des Primärstrahls orientiert sind, dem Primärstrahl Intensität durch Beugung an Netzebenen entziehen und somit dunkler erscheinen als Körner, bei denen der Primärstrahl nicht durch Beugung geschwächt wird. Gitterdefekte, wie zum Beispiel Versetzungen, deformieren das Gitter lokal und können zu einem Beugungskontrast innerhalb der Körner führen. Sämtliche Beugungs- und Streuverluste tragen zum erhaltenen Bildkontrast bei. Für die Abbildung im TEM kann entweder der Primärstrahl (Hellfeldaufnahme), oder ein abgebeugter Strahl (Dunkelfeldaufnahme) herangezogen werden. Bei einer Dunkelfeldaufnahme tragen nur die Beugungsverluste zum Beispiel einer bestimmten Kornorientierung zur Bildinformation bei. Die Bildintensität ist dabei im Vergleich zum Hellfeldbild invertiert.

Mit einem TEM lassen sich nicht nur Aufnahmen der Mikrostruktur erhalten, sondern durch konstruktive Interferenz der elastisch gestreuten, kohärenten Elektronen in kristallinen Festkörpern auch das zugehörige Beugungsbild. Jeder Beugungspunkt im Beugungsbild repräsentiert einen reziproken Gitterpunkt der zugehörigen reflektierenden Netzebenenchar (hkl). Das Beugungsbild entspricht aufgrund der geringen Wellenlänge der einfallenden Elektronen einem annähernd ebenen Schnitt durch das reziproke Gitter senkrecht zum Primärstrahl.

Setzt man das reale Gitter mit den Netzebenen (hkl) und den dazugehörenden Netzebenenabständen d_{hkl} in den Ursprung eines Koordinatensystems, so erhält man daraus das reziproke Gitter wie folgt: Jeder Netzebenenchar wird ein Punkt zugeordnet, dessen Abstand zum Ursprung $1/d_{hkl}$ beträgt, und dessen Richtung parallel zur Normalen der Netzebenenchar (hkl) liegt. Aus dem Abstand der Reflexe zum Primärstrahl lassen sich die Netzebenenabstände bestimmen. Tragen viele Körner zur Beugung bei, so können die Beugungsreflexe so dicht nebeneinander liegen, dass sie als Beugungsringe im Beugungsbild erscheinen.

Für die hier gezeigten konventionellen TEM-Aufnahmen wurde ein JEOL 2000 FX mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet, dessen Punktauflösung <0.3 nm ist.

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Um die Mikrostruktur nanokristalliner Schichten zu untersuchen wurde neben konventioneller TEM auch hochauflösende TEM (high resolution TEM: HRTEM) eingesetzt [Williams und Carter 1996]. Hierbei entsteht der Bildkontrast nicht durch Beugungsverluste, sondern nach dem Abbé'schen Prinzip. Das dreidimensionale Translationsgitter der Kristallite wird durch Interferenz des Primärstrahls mit mehreren abgebeugten Strahlen als eine Projektion von Atomsäulen auf die Bildebene abgebildet. Für die Untersuchungen wurden ein JEOL 4000 EX (Beschleunigungsspannung 400 kV, Punktauflösung 0.18 nm) und ein JEOL ARM1250 (Beschleunigungsspannung 1250 kV, Punktauflösung 0.1 nm) verwendet.

TEM-Probenpräparation

Die Herstellung der TEM-Querschnittsproben erfolgte mit zwei verschiedenen Methoden. Es wurde ein konventionelles Probenpräparationsverfahren angewendet, bei dem die zu untersuchende Schicht mit dem Substrat in ein Al_2O_3 -Röhrchen (Durchmesser 3 mm) eingeklebt wurde [Strecker, et al. 1993]. Anschließend wurden mit einer Diamantdrahtsäge ca. 500 μm dicke Scheiben herausgetrennt und mit Schleifscheiben der Körnung 1200 und 2000 bis zu einer Restdicke von 100 μm nachgedünnt. Die Schleifrichtung zeigte stets von der Schicht in Richtung des Substrats, da es sonst aufgrund der teilweise schlechten Schichthaftung zu einem Ablösen der Schicht kam. Im nächsten Schritt wurden die Proben von beiden Seiten gedimpelt (GATAN Model 656 Dimple Grinder, mit Diamantpasten der Körnung 6 μm , 3 μm und 1 μm), bis in der Mitte der Probe eine Restdicke von ca. 20 μm erreicht wurde. Anschließend wurden die Proben in einem Ionendünner (GATAN Model 691 Precision Ion Polishing System) mit Argonionen bei einer Spannung von ca. 3.7 kV ausschließlich von der Substratseite in Richtung der Schicht unter einem Winkel von 6° gedünnt. Bei dieser Methode stellte es ein Problem dar, dass sich das Siliciumsubstrat im Ionendünner viel schneller abträgt als die TiN-Schicht. Dies kann dazu führen, dass die zu untersuchende Schicht noch nicht elektronentransparent ist, obwohl das Silicium-Substrat schon fast vollständig durch den Argonionenbeschuss entfernt wurde. Um dieses Problem zu vermeiden wurden Proben mit Hilfe des FIB für das TEM gedünnt [Volkert, et al. 2003].

Für die TEM-Probenpräparation mit Hilfe des FIB wurden zuerst Proben mit einer Dicke von 2 mm und einer Länge von 3 mm aus dem Schicht-Substratverbund mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge herausgetrennt und dann auf eine Dicke von ungefähr 70 μm geschliffen. Anschließend wurden die Proben auf einen Kupferring mit einem Durchmesser von 3 mm aufgeklebt und dann im FIB lokal gedünnt. Der Strahlstrom wurde zwischen 6600 μA und 70 μA variiert, so dass sich wohldefiniert 30 μm breite und 4 μm hohe Lamellen mit einer Restdicke von 100 – 200 nm in die Probe einbringen ließen (Abbildung 3.1). Die so lokal gedünnten Proben eignen sich gut für konventionelle TEM-Untersuchungen. Für analytische TEM (insbesondere Elektronenenergieverlustspektroskopie) und HRTEM werden aber Probendicken von ca. 30 nm benötigt, die sich mit dieser Methode nicht reproduzierbar herstellen lassen.

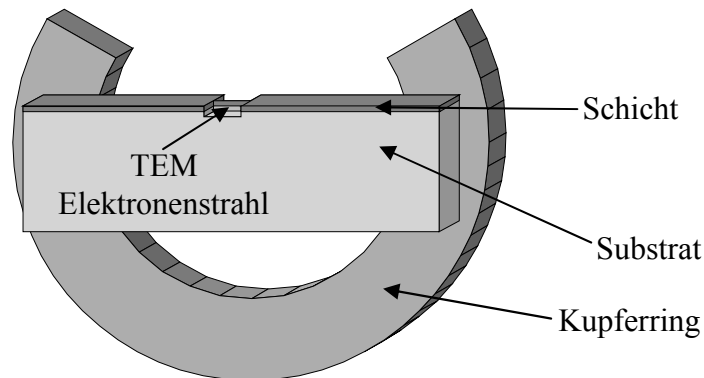


Abbildung 3.1: Geometrie der mit Hilfe des FIB hergestellten TEM-Proben. Der äußere Ring weist einen Durchmesser von 3 mm auf. Die mit Galliumionen gedünnte Lamelle besitzt eine Breite von 30 μm und eine Höhe von 4 μm bei einer Dicke in Elektronenstrahlrichtung von 100-200 nm.

3.2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wurde eingesetzt, um die in den Schichten vorliegenden kristallinen Phasen zu identifizieren und um die Texturentwicklung in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter zu verfolgen. Dazu wurden $\theta - 2\theta$ Messungen im Winkelbereich von $2\theta = 35^\circ$ bis 90° durchgeführt. Die Schrittweite betrug 0.05° bei einer Messzeit von 5 s pro Messpunkt. Bei den nanokristallinen Schichten wurden zusätzlich noch Messungen mit streifendem Einfall durchgeführt, um die Intensität der Reflexe zu erhöhen und Substratreflexe zu unterdrücken. Der einfallende Röntgenstrahl wurde dabei während der Messung mit dem konstanten Winkel von 3° auf die Proben gerichtet. Für die Röntgenmessungen wurde stets Kupfer K_α -Strahlung verwendet. Die Messungen wurden an einem M18XHF-V Diffraktometer (Siemens) bei 40 kV und 300 mA durchgeführt.

3.3 *Untersuchungsmethoden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung und der Bindungszustände*

3.3.1 *Mikrosonde*

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der TiSiN-Schichten wurde eine CAMECA SX 100 Mikrosonde mit wellenlängendispersiven Röntgenanalyse (wavelength dispersive x-ray analysis: WDX) verwendet¹. Bei einer Mikrosonde wird ein Intensitätsvergleich der emittierten Röntgenquanten mit der Emission eines Standards (elementares Titan und elementares Silicium) durchgeführt und so eine quantitative Aussage über den Gewichtsanteil des detektierten Elements im Material erhalten. Bei der Untersuchung der Schichten wurde an 10 verschiedenen Probenstellen die Zusammensetzung gemessen und der Mittelwert verwendet. Bei der Messung der TiSiN-Schichten ergab sich die Schwierigkeit, dass sich die Titan L_{α} - und die Stickstoff K_{α} -Signale überlagern, so dass der Stickstoffgehalt der Proben nur indirekt als Differenz der bestimmten Titan- und Siliciumgehalte von 100 % ermittelt werden konnte. Diese Methode führt zu einem Überschätzen des Stickstoffgehaltes, wenn Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff) in der Schicht vorliegen. Die Silicium- und Titangehalte wurden durch Messung der K_{α} -Kanten ermittelt. Bei diesen beiden Elementen liegt der Messfehler unter 0.2 at% und wurde aus der Standardabweichung der jeweils 10 Einzelmessungen bestimmt. Mit Hilfe der Gewichtsprozentanteile von TiN und SiN_x lässt sich über die Dichte der Nitride (Dichte TiN: 5.2 g/cm³; SiN_x : ~3.2 g/cm³ [Lide 2001-2002]) der Volumenanteil der SiN_x -Phase berechnen.

Um sicherzugehen, dass die Ergebnisse nicht durch das Siliciumsubstrat verfälscht werden, wurden die Messungen bei einer niedrigen Strahlenergie von 6 kV durchgeführt. Kontrollmessungen an reinen, siliciumfreien 2 µm dicken TiN-Schichten auf Siliciumsubstraten zeigten, dass das Siliciumsubstrat so nicht mehr detektiert wurde.

¹ Für die Durchführung der Mikrosondenmessungen danke ich Frau Haug.

3.3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy: XPS) wurde verwendet, um die elementspezifischen Bindungsenergien von Titan, Silicium und Stickstoff in den Schichten zu bestimmen². Die Messungen wurden an einem VG ThetaProbe Instrument durchgeführt. Für die Messung kam Aluminium K_{α} -Strahlung mit einer Energie von 1486.6 eV zum Einsatz. Von den untersuchten Proben wurde jeweils ein Übersichtsspektrum von 0 bis 1200 eV aufgenommen. Von den Energiebereichen der Titan $2p_{3/2}$ -, der Silicium $2p$ -, der Stickstoff $1s$ - sowie der Kohlenstoff $1s$ - und Sauerstoff $1s$ -Orbitale wurden Detailspektren aufgenommen. Nachdem so die Oberfläche der Schichten analysiert wurde, wurde mit Argonionen die Schicht solange abgetragen, bis der detektierte Sauerstoffgehalt nicht weiter zurückging. Dann wurde die Messung der Detailspektren wiederholt. Die Energieauflösung der Detailspektren betrug 0.1 eV.

3.3.3 Augerelektronenspektroskopie

Die Augerelektronenspektroskopie (AES) wurde verwendet, um durch Messung von Tiefenprofilen Erkenntnisse über die Homogenität der Schichten und die Verteilung der Fremdatome in den Schichten zu gewinnen. Von besonderem Interesse war dabei der Sauerstoffgehalt der Schichten. An wärmebehandelten Schichten wurde mit Hilfe von AES-Tiefenprofilen die Oxidschichtdicke gemessen, um Aussagen über die Oxidationsbeständigkeit der Schichten zu erlangen. Die AES-Messungen wurden an einem JEOL-JAMP 7830F durchgeführt³. Der Materialabtrag erfolgte durch Argonionen mit einer Abtragsrate von 12 nm/s. Die Ergebnisse der AES wurden nicht zur Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung verwendet.

² Für die Durchführung der XPS-Untersuchungen danke ich Herrn Dr. Graat und Frau Wieland.

³ Für die Durchführung der AES-Messungen danke ich Herrn Siegle.

3.4 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

3.4.1 Nanohärtemessung

Die Härte der Schichten wurde mit registrierender Härtemessung ermittelt. Bei diesem Verfahren wird nicht nur die Maximallast und maximale Eindringtiefe gemessen, sondern der Verlauf der Eindringtiefe mit zunehmender Last registriert. Zur Auswertung der Messungen wird die Entlastungsgerade herangezogen. Aus deren Steigung und Abszissenabschnitt lassen sich nach der Methode von Oliver und Pharr die Härte und der reduzierte Modul E_r

$$E_r = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (1)$$

der Schichten bestimmen [Oliver und Pharr 1992, Pharr, et al. 1992]. E ist dabei der E-Modul der Schicht und ν ihre Querkontraktionszahl. Ein Last-Eindringtiefe-Verlauf ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Last nimmt im elastischen Bereich aufgrund der zunehmenden Fläche unter dem Indenter mit steigender Eindringtiefe quadratisch zu.

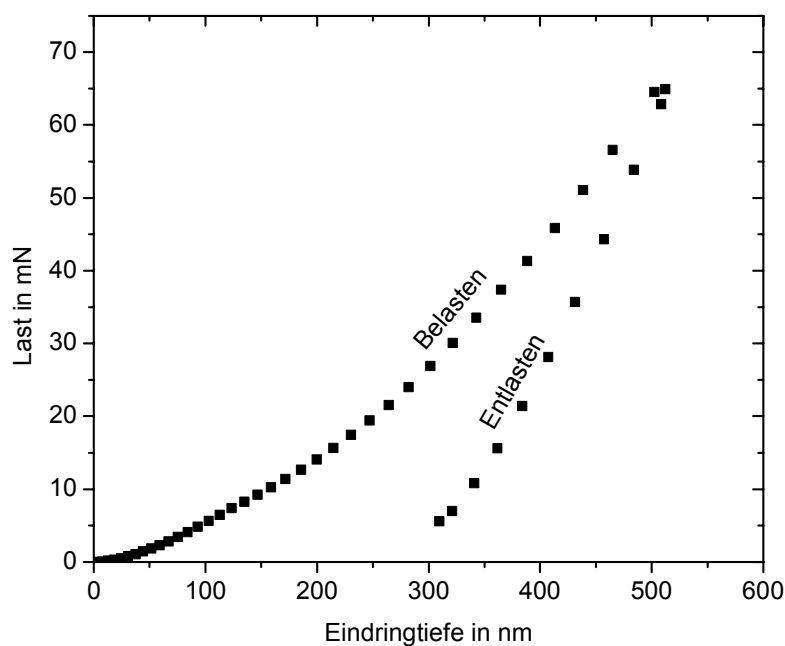


Abbildung 3.2: Last-Eindringtiefe Verlauf bei einer registrierenden Härtemessung.

Um einen Verlauf der Härte und des Moduls mit der Eindringtiefe zu messen, wurde die „continuous stiffness“-Methode (continuous stiffness method: CSM) verwendet [Doerner und Nix 1986]. Bei diesem Verfahren wird eine hochfrequente Schwingung der Indenterspitze mit einer kleinen Amplitude der normalen Indenterbewegung überlagert. Dies führt dazu, dass während des gesamten Experimentverlaufs stets kurze Entlastungen auftreten, aus denen die Härte und der reduzierte Modul berechnet werden können.

Für die hier gezeigten Messungen wurde ein Nano XP der Firma MTS verwendet. Die Experimente wurden mit einem Vickers-Indenter durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine vierseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° . Zu Vergleichszwecken wurden auch Messungen mit einer Berkovich-Spitze durchgeführt. Ein Berkovich-Indenter ist eine dreiseitige Pyramide, deren Verhältnis von Höhe zu Querschnittsfläche dem einer Vickers-Pyramide entspricht. Die Nanohärtemessung erfolgte mit einer Frequenz von 45 Hz bei einer Amplitude von 2 nm als CSM-Parameter. Die Indenterspitze wurde vor jeder Messserie durch Indentation in Quarz kalibriert. Zur Bestimmung der Nanohärte der Schichten wurden stets mehr als 20 Indents pro Schicht ausgewertet. Die Messungen wurden bei einer konstanten Dehnrates von 0.05 s^{-1} durchgeführt. Die maximale Eindringtiefe betrug 500 nm. Da eine kontinuierliche Messung der Härte mit der Eindringtiefe vorgenommen wurde, kann der Bereich der Messung, in dem tatsächlich die Schichteigenschaften gemessen werden, dadurch erkannt werden, dass die gemessene Härte unabhängig von der Eindringtiefe ist. Bei zu kleinen Eindringtiefen kommt es zu systematischen Messfehlern aufgrund von Kontaktausbildung zwischen Indenter und Probenoberfläche, sowie der Spitzenverrundung. Bei zu hohen Eindringtiefen ($> 1/10$ der Schichtdicke) wird nicht mehr nur die Härte der Schicht registriert, sondern die Härte des Schicht/Substratverbundes (Abbildung 3.3).

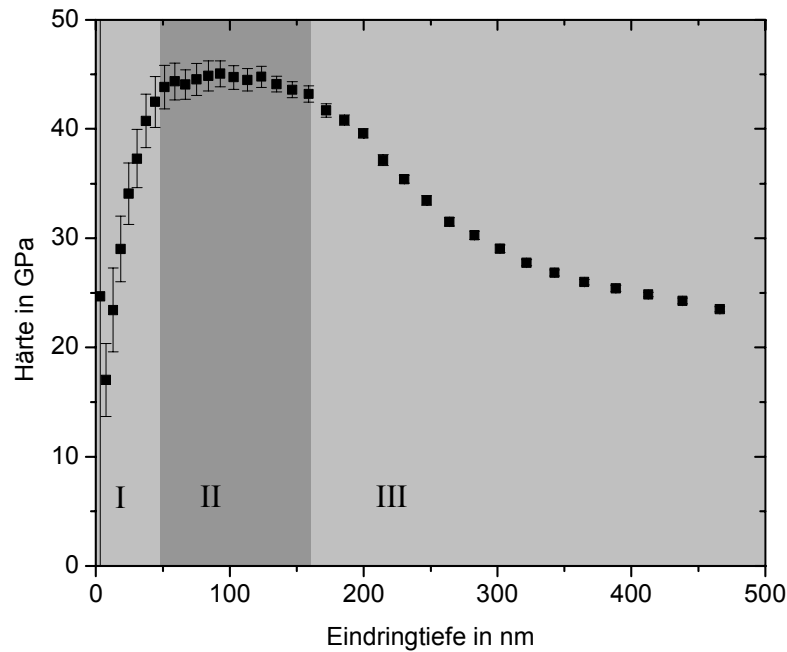


Abbildung 3.3: Dargestellt ist der Verlauf der Härte einer 1.7 µm dicken TiSiN-Schicht auf Siliciumsubstrat in Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Es lassen sich drei Bereiche bei der Indentation erkennen. Im Bereich I wird aufgrund von Messartefakten (z. B. Spitzenverrundung) ein Härteanstieg registriert. Im Bereich II ist die Härte unabhängig von der Eindringtiefe des Indenters und spiegelt den tatsächlichen Wert der Schicht wieder. Im Bereich III nimmt die Härte aufgrund des zunehmenden Substrateinflusses ab und nähert sich dem Substratwert an.

Aus den gemessenen Härten H kann die Streckgrenze σ_y des Materials abgeschätzt werden. Verbreitet ist dabei die Tabor-Beziehung, nach der die Vickershärte der dreifachen Streckgrenze entspricht [Tabor 1951]. Diese Beziehung gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass das durch den Indenter verdrängte Material sich am Rand des Härteeindrucks als Wulst anreichert. Diese Annahme erweist sich nur für relativ weiche Materialien, zum Beispiel kubisch-flächenzentrierte Metalle, als korrekt. Als Faustformel gilt, dass die Streckgrenze höchstens ein Prozent des E-Moduls betragen darf [Kelly 1973]. Für Materialien mit einer höheren Streckgrenze ergibt sich ein energetisch günstigeres Verformungsverhalten. Hier fließt das verdrängte Material nicht mehr von unter dem Indenter zu den Randbereichen, sondern es wird vom Eindruckspunkt aus radial nach außen verdrängt. Dabei nimmt das weiter vom Eindringkörper entfernte Material die Verschiebung durch elastische Verformung auf. Für diesen Fall leitete Marsh eine Beziehung zwischen der Streckgrenze und der Härte her [Marsh 1964a, b]. Für die Herleitung dieser Gleichung

wurde der Druck berechnet, der benötigt wird, um in einem elastisch-plastischen Festkörper einen sphärischen Hohlraum auszudehnen. Der Quotient aus Härte zu Streckgrenze beträgt demnach

$$\frac{H}{\sigma_y} = C + K \left(\frac{3}{3 - \lambda} \right) \ln \left(\frac{3}{\lambda + 3\mu - \mu\lambda} \right) \quad (2)$$

mit

$$\mu = (1 + \nu) \frac{\sigma_y}{E} \quad \text{und} \quad \lambda = 6(1 - 2\nu) \frac{\sigma_y}{E}. \quad (3)$$

Der Quotient aus Härte und Streckgrenze ist also eine Funktion der Streckgrenze, des E-Moduls E und der Querkontraktionszahl ν . Die Parameter C und K sind Konstanten, die für die Geometrie einer Kugel jeweils $2/3$ betragen. Für die unter einem Vickers-Indenter auftretende Geometrie wurden die Konstanten von Marsh empirisch zu $C = 0.28$ beziehungsweise $K = 0.60$ bestimmt. Dieser Zusammenhang zwischen Härte und Streckgrenze wurde an verschiedenen harten Materialien, wie Edelsteine, Carbide und Übergangsmetalle, sowie hochfeste Stähle verifiziert [Kelly 1973]. Für die Querkontraktionszahl wurde im vorliegenden Fall der Wert von reinem TiN, $\nu = 0.25$, verwendet. Für eine Zunahme der Streckgrenze bei gleichem E-Modul nimmt nach dieser Beziehung der Quotient aus Härte und Streckgrenze ab.

3.4.2 Substrat-Krümmungsmessung

Die Spannungen in den Schichten wurden mit Hilfe der Substrat-Krümmungsmessung ermittelt. Bei dieser Messmethode wird zunächst eine Referenzkrümmungsmessung des unbeschichteten Substratmaterials durchgeführt. Scheidet man dann eine Schicht ab, die im Verhältnis zur Substratdicke dünn ist, kann aus der elastischen Verkrümmung des Substrats mit Hilfe der Stoney-Gleichung

$$\sigma = \frac{M_s t_s^2}{6 t_f R} \quad \text{mit} \quad M_s = \frac{E}{1 - \nu} \quad (4)$$

die Spannung σ der Schicht aus dem gemessenen Krümmungsradius R berechnet werden [Stoney 1908]. In Gleichung (4) fließen noch der biaxiale Modul des Substrats M_S , sowie die Dicke des Substrats t_S und die Schichtdicke t_f ein.

Zur Messung der Krümmung wurde ein Laserstrahl über die Probe gerastert und auf einer Photozelle registriert. Aus der Verbreiterung des reflektierten Strahls lässt sich die Krümmung berechnen. Die Laserquelle und die Photozelle befinden sich in der Brennebene einer zwischen ihnen und der Probe positionierten Linse.

Der wichtigste Einflussfaktor auf den Fehler der Absolutwerte der Spannungsmessungen liegt in der Ungenauigkeit der Schichtdickenbestimmung [Preissig 1989]. Der Fehler der Spannungsmessung wurde für die hier durchgeführten Experimente auf maximal 10 Prozent abgeschätzt.

4 Ergebnisse

Der Ergebnisteil gliedert sich in die Untersuchungen an reinen TiN-Schichten, die als Referenzmaterial dienen, und in die Experimente an siliciumhaltigen Schichten. Bei der Beschreibung der TiSiN-Schichten werden die festgestellten Eigenschaften und Mikrostrukturen stets unter dem Aspekt des Siliciumgehaltes beleuchtet, da dieser die wichtigste Einflussgröße darstellt.

4.1 *TiN-Referenzschichten*

4.1.1 **Aussehen und mechanische Eigenschaften**

Die Qualität hinsichtlich der Stöchiometrie der TiN-Schichten lässt sich bereits über ihren Farbton bestimmen [Roquiny, et al. 1999, Wolfe und Singh 1999], der insbesondere einen Indikator für den Stickstoffgehalt der Probe darstellt. Annähernd stöchiometrisch zusammengesetzte TiN-Schichten besitzen einen goldgelben Farbton. Farben von rotgelb bis hin zu bräunlich werden für unterschiedliche Stickstoffgehalte beobachtet. Die unterschiedlichen Farben der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten TiN-Schichten sind in Abbildung 4.1(a) zu erkennen. Die Schicht mit goldgelben Farbton wurde im Lichtbogenverfahren hergestellt, während die bräunlich erscheinende Schicht mit Hilfe des Magnetron-Verfahrens bei einer geringen Bias-Spannung von -20...-10 V abgeschieden wurde. Proben, die mit einer Bias-Spannung von mehr als -100 V abgeschieden wurden, weisen auch bei der Magnetronabscheidung eine gelbgoldene Farbe auf. Bias-Spannungen von weniger als -100 V führen zu einem Rotstich in der Probenfarbe, der auf ein unstöchiometrisches TiN hindeutet.

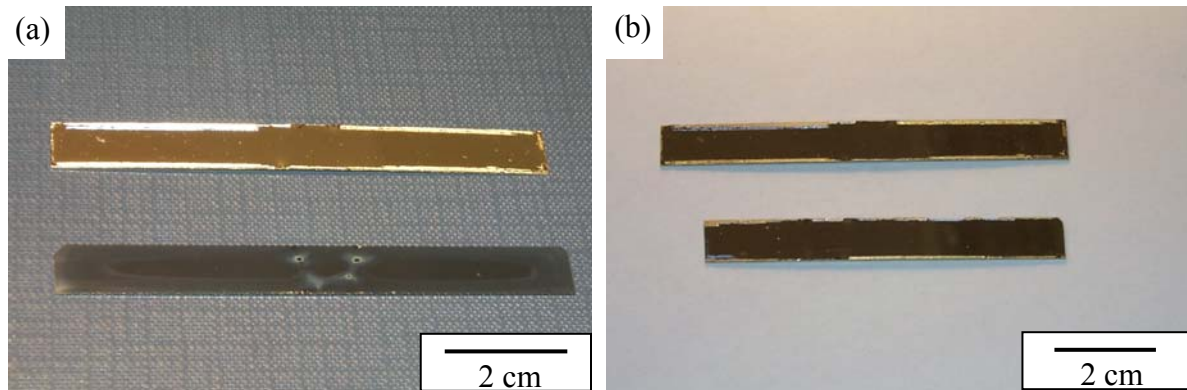


Abbildung 4.1: Abbildung (a) zeigt die unterschiedliche Färbung der Proben. Die obere Probe wurde im Lichtbogenverfahren hergestellt, während die untere Probe bei einer Bias-Spannung von $-20 \dots -10$ V im Magnetron-Verfahren beschichtet wurde. In Abbildung (b) zeigt der Schattenwurf der Proben eine starke Durchbiegung an, die auf hohe innere Druckspannungen der Schicht zurückgeht.

In Abbildung 4.1(b) erkennt man am Schattenwurf, dass die Proben nicht eben, sondern konvex gebogen sind. Dies deutet auf hohe Druckspannungen in diesen Schichten hin. Die durchgehende Bedeckung des Substrats lässt auf eine gute Schicht/Substrathaftung schließen. Aufgrund der hohen Schicht/Substrathaftung und der hohen Spannungen in den Schichten, können Risse im Substrat entstehen, die am Rand der Proben zum Ablösen der Schichten mit Teilen des Substrates führen. Bei den im Magnetron-Verfahren hergestellten Proben zeigte sich, dass mit zunehmender Bias-Spannung verstärkt Delaminationen und Risse in der Schicht auftraten.

Die im Magnetron-Verfahren hergestellten TiN-Schichten weisen eine signifikante Zunahme der Härte und der Druckspannungen mit zunehmender Bias-Spannung auf (Tabelle 4.1). Die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Schichten besitzen eine Schichtdicke von $1.8 \mu\text{m}$ und wurden auf Si-Substraten, die zuvor mit einer Titan-Haftschiicht versehen wurden, abgeschieden.

Tabelle 4.1: Härte und intrinsische Spannungen magnetrongesputterter TiN-Schichten mit einer Schichtdicke von $1.8 \mu\text{m}$.

Bias-Spannung	-100 V	-300 V	-400 V
Spannung	180 MPa	-680 MPa	-1100 MPa
Nanohärte	19 GPa	25.5 GPa	31.5 GPa

4.1.2 Mikrostruktur und Textur

Abbildung 4.2(a) stellt die FIB-Aufnahme der Oberfläche, sowie einen Schnitt durch eine im Lichtbogenverfahren hergestellte TiN-Schicht dar. Die Abbildung zeigt das Silicium-Substrat, die ~ 240 nm dicke Titan-Haftschiicht und die TiN-Schicht. Die TiN-Schicht besitzt eine kolumnare Struktur. Die Körner erstreckten sich dabei über 50-75 % der TiN-Schichtdicke. Eine FIB-Aufsichtsaufnahme der TiN-Schicht zeigt Abbildung 4.2(b). Der mittlere TiN-Korndurchmesser senkrecht zur Wachstumsrichtung liegt bei ungefähr 300 nm.

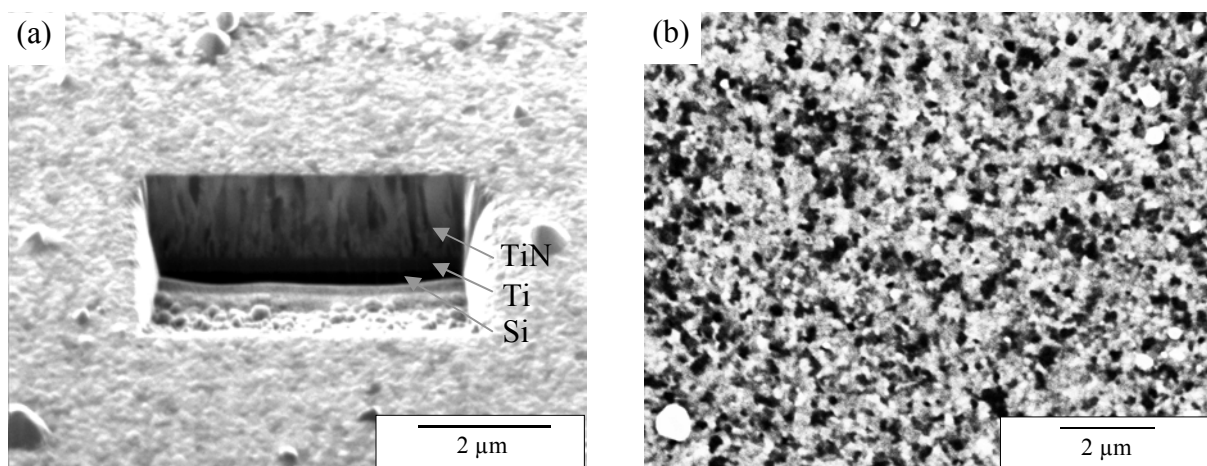


Abbildung 4.2: Abbildung (a) zeigt einen Querschnitt einer im Lichtbogenverfahren hergestellten Schicht. Die Schicht wurde bei der Aufnahme um 45° geneigt, so dass die TiN-Schichtdicke um den Faktor $1/\sqrt{2}$ verkürzt abgebildet wird. Abbildung (b) zeigt eine Aufsichtsaufnahme der TiN-Schicht.

Während des Beschichtungsvorgangs entstanden durch lokales Aufschmelzen des Targets und nachfolgender Erstarrung auf der Schicht sogenannte Titan-Tropfen (Droplets) (Abbildung 4.3(a)). Einige dieser Droplets lösten sich aus der Schicht heraus oder weisen am Rand Risse auf, die bis zur Substratoberfläche hinunterreichen. Dies verdeutlicht Abbildung 4.3(b), die einen Querschnitt durch einen mit TiN beschichteten Ti-Droplet zeigt.

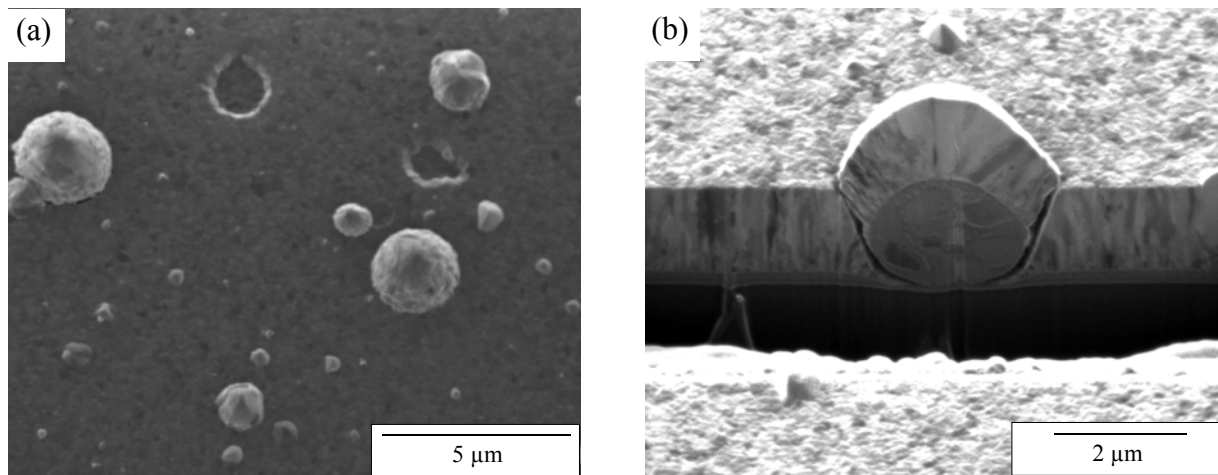


Abbildung 4.3: (a) Die Übersichtsaufnahme zeigt Droplets und Krater durch herausgelöste Droplets auf der Schichtoberfläche. (b) Querschnittsaufnahme eines Titan-Droplets. Zu erkennen ist die TiN-Schicht auf dem Droplet und die bis zum Substrat reichenden Risse am Rand des erstarrten Ti-Tropfens.

Aufgrund der geringen Kristallitgrößen wurden zusätzlich zu den FIB-Untersuchungen TEM-Analysen durchgeführt. Hierzu wurden TEM-Proben mit Hilfe des FIB, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, hergestellt. Es wurden durchstrahlbare Lamellen mit einer Dicke von 100 – 200 nm und einer Länge von ca. 30 µm angefertigt. Abbildung 4.4 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme einer magnetrongesputterten Probe, die bei einer Bias-Spannung von –300 V hergestellt wurde. Zu erkennen ist das kolumnare Schichtwachstum, wobei die Länge der stängelförmigen TiN-Kristalle ungefähr ein Drittel der Schichtdicke beträgt. Das Dunkelfeldbild wurde im Licht eines {200}-Reflexes aufgenommen und zeigt keine starke Texturierung der Probe.

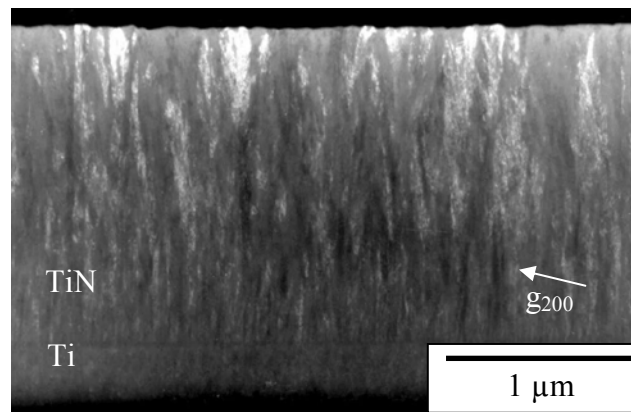


Abbildung 4.4: Die Dunkelfeldaufnahme der bei -300 V Bias-Spannung magnetrongesputterten Probe zeigt das kolumnare TiN-Schichtwachstum. Die Länge der Körner ist deutlich kleiner als die Schichtdicke. Zwischen Substrat und Schicht ist die Titan-Haftschiicht zu erkennen, die eine im Nanometerbereich abrupte Grenzfläche zur TiN-Schicht aufweist.

Eine ohne Bias-Spannung abgeschiedene TiN-Schicht wies ebenfalls stängelförmiges Wachstum auf; die einzelnen Körner bilden jedoch keine dichte Oberfläche (Abbildung 4.5).

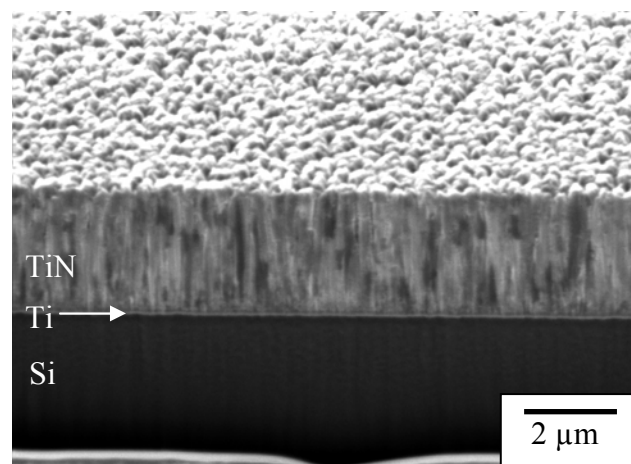


Abbildung 4.5: FIB-Querschnittsaufnahme durch eine TiN-Schicht, die ohne Bias-Spannung abgeschieden wurde. Zu erkennen ist das stängelförmige Wachstum der Körner, die an der Oberfläche nicht zusammengewachsen sind.

Röntgenuntersuchungen der TiN-Schichten ergaben eine stark ausgeprägte $\{111\}$ -Textur für Bias-Spannungen von weniger als -300 V und für die im Lichtbogenverfahren hergestellten Schichten. Die bei -400 V abgeschiedene TiN-Schicht wies eine leichte $\{200\}$ -Textur auf.

4.2 *TiSiN-Schichten*

Im Folgenden wird die mikrostrukturelle Entwicklung der TiSiN-Schichten mit dem Siliciumgehalt und der Zusammenhang zwischen den Abscheideparametern und den Schichteigenschaften dargestellt.

4.2.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung

4.2.1.1 Ionenmikroskopische Untersuchungen

Die TiSiN-Schichten wiesen wie die TiN-Schichten viele Oberflächenfehler auf. So finden sich stets zahlreiche Droplets und Ausbrüche auf den Schichten. Abbildung 4.6 zeigt ein extremes Beispiel solcher Oberflächendefekte an einer Schicht, die mit einem hohen Ar-Ionenbeschuss abgeschieden wurde. Bei anderen Abscheideparametern traten die gleichen Defekte allerdings in geringerer Konzentration auf.

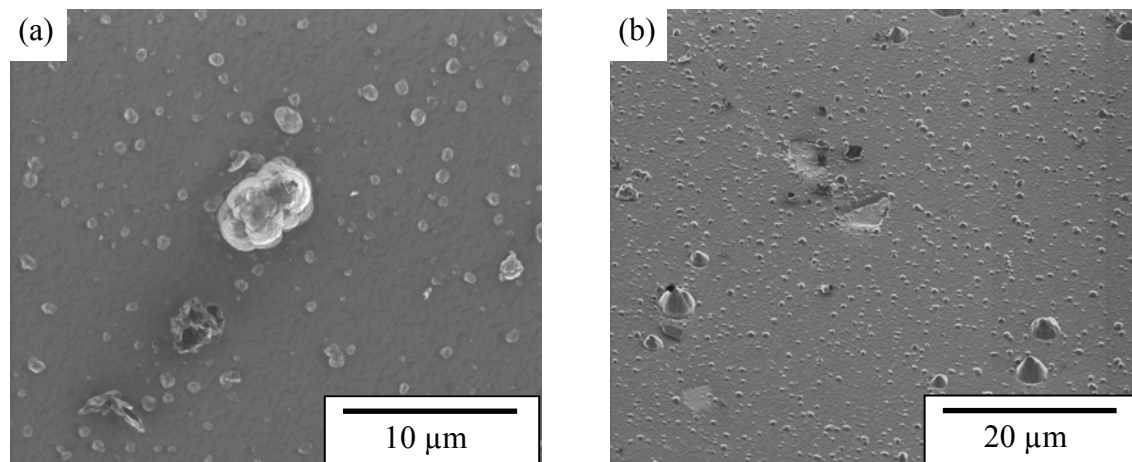


Abbildung 4.6: FIB-Aufnahmen einer unter hohem Ar-Ionenbeschuss hergestellten Schicht. Abbildung (a) zeigt eine Aufsicht der Oberflächenstruktur, Abbildung (b) zeigt die Oberfläche unter einer Neigung von 45 °.

FIB-Querschnittsaufnahmen von Schichten mit einem Siliciumanteil von weniger als 2.5 at% zeigen Körner, die in Wachstumsrichtung der Schicht gestreckt sind. Bei höherem

Siliciumanteil ist kein deutlicher Kornkontrast in FIB-Aufnahmen der Schichten zu erkennen, so dass dort eine Analyse der Mikrostruktur nur über TEM möglich war (siehe 4.2.1.2).

4.2.1.2 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Entwicklung der Mikrostruktur bei Variation des Siliciumgehaltes

Abbildung 4.7(a) zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme einer Schicht mit 0.6 at% Silicium. Die Körner erstrecken sich über die gesamte Schichtdicke von 1.7 μm ; senkrecht zur Wachstumsrichtung beträgt der Korndurchmesser ca. 150 nm [Kauffmann, et al. 2001]. Mittels Elektronenbeugung sind nur TiN-Reflexe in der Schicht zu erkennen. Die $\{111\}$ -Ebenen der TiN-Körner liegen parallel zu der $\{200\}$ -Oberfläche des Siliciumsubstrats (Abbildung 4.7(b-c)). Die TiN-Körner weisen Zwillinge auf. Die Zwillingsene ist parallel zur Oberfläche orientiert.

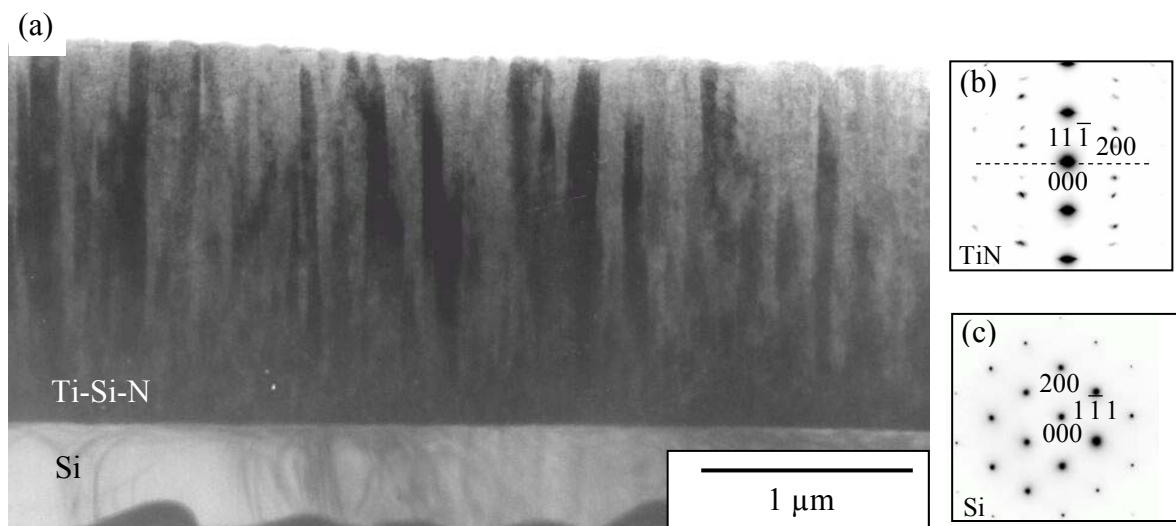


Abbildung 4.7: Abbildung (a) zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme einer TiSiN-Schicht mit einem Siliciumgehalt von 0.6 at%. Die TiN Körner sind kolumnar gewachsen. Das Elektronenbeugungsbild in (b) zeigt eine starke $\{111\}$ -Textur der TiN-Körner. Das Bild wurde entlang der (c) $\langle 011 \rangle$ Zonenachse des Siliciumsubstrates aufgenommen.

TEM-Untersuchungen verdeutlichen, dass mit zunehmendem Siliciumgehalt die kolumnare Kornstruktur in eine globulare Struktur übergeht. Abbildung 4.8(a) zeigt eine TEM-Aufnahme einer Schicht mit einem Siliciumgehalt von 4.7 at%. Die Körner erstrecken sich nicht mehr über die gesamte Schichtdicke, sind aber in Wachstumsrichtung stärker ausgehnt als quer zur Wachstumsrichtung. Die mittlere Korngröße in Wachstumsrichtung beträgt weniger als 100 nm, während die mittlere Korngröße senkrecht zur Wachstumsrichtung nur ca. 20 nm beträgt. Die Korngröße ist damit insgesamt erheblich geringer als bei der TiSiN-Schicht mit 0.6 at% Si. Das zugehörige Beugungsbild (Abbildung 4.8(b)) zeigt, dass keine ausgeprägte $\{111\}$ -Textur mehr vorliegt, sondern die Schicht polykristallin ist. Die Mehrzahl der erfassten Körner weist eine $\{200\}$ -Orientierung auf, aber auch andere Orientierungen sind in der Schicht vorhanden [Kauffmann, et al. 2001].

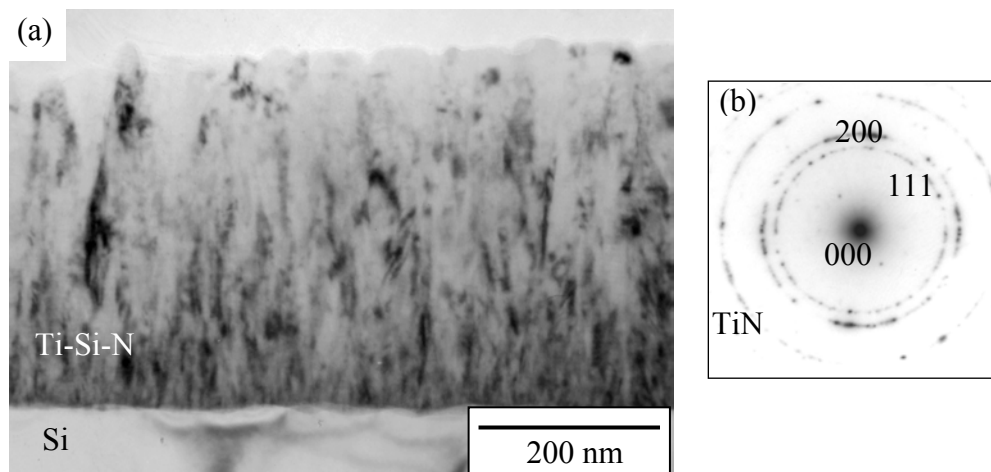


Abbildung 4.8: (a) TEM-Querschnittsaufnahme einer Schicht mit einem Siliciumgehalt von 4.7 at%. Die Körner sind noch leicht in Wachstumsrichtung gestreckt, dehnen sich jedoch nicht über die gesamte Schichtdicke aus. (b) Die TiN-Kristallite weisen dabei eine leichte $\{200\}$ -Textur auf.

Bei noch höheren Siliciumgehalten nimmt die Korngröße weiter ab. Die Körner wurden zudem globular, wie Abbildung 4.9 einer Schicht mit 11 at% Silicium verdeutlicht. Die zu erkennenden dunklen Bereiche stammen vom Beugungscontrast einzelner TiN-Kristallite. Am Elektronenbeugungsbild in Abbildung 4.9(b) erkennt man geschlossene Beugungsringe. Daraus folgt, dass sehr viele unterschiedlich orientierte Körner zu dem Beugungsbild beigetragen haben und somit die Korngröße sehr gering ist. Ebenfalls zu erkennen ist ein Intensitätsmaximum des $\{200\}$ -Beugungsrings in Wachstumsrichtung. Es liegen also

Körner aller Orientierungen in der Schicht vor, mit einer leicht bevorzugten Orientierung der $\{200\}$ -Ebenen parallel zur Oberfläche [Kaufmann, et al. 2001].

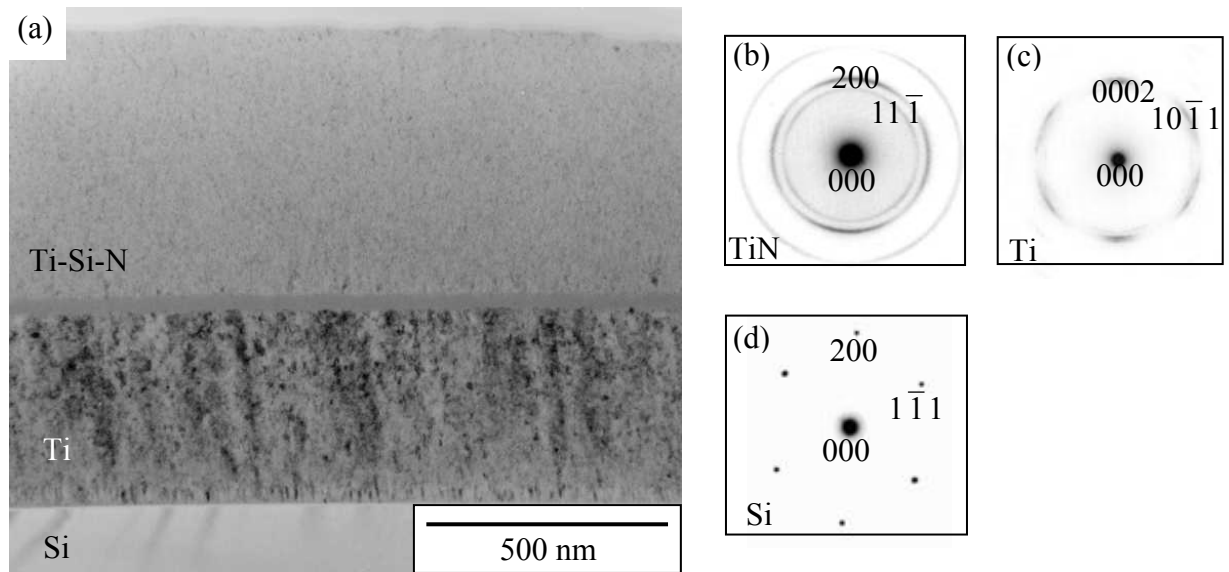


Abbildung 4.9: Abbildung (a) zeigt eine TiSiN-Schicht mit einem Siliciumanteil von 11 at%. Die Schicht wurde mit einer Titan-Haftschrift auf Siliciumsubstrat abgeschieden. Das Beugungsbild (b) der Schicht zeigt eine $\{200\}$ -Textur entlang der Wachstumsrichtung. In (c) und (d) sind die Beugungsbilder der Haftschrift und des Substrates dargestellt.

Um die sehr feinen Körner besser auflösen zu können, wurden HRTEM-Untersuchungen an den nanokristallinen Schichten durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt eine Gitterabbildung der Schicht aus Abbildung 4.9. Die TiN-Körner weisen eine äquiaxiale Morphologie auf und besitzen eine Korngröße von 6 nm. In der Abbildung wird zudem deutlich, welche Probleme die Untersuchungen der nanokristallinen Proben aufwerfen. Da die Korngröße kleiner war als die Probendicke, trat eine Überlagerung der einzelnen Körner im Bild auf. Um dies zu vermeiden, würde man Proben mit einer Dicke von weniger als 5 nm benötigen. Solche Probendicken lassen sich mit dem FIB nicht mehr präparieren. Die minimale reproduzierbare Probendicke liegt hier bei etwa 30 nm. Um die HRTEM-Bilder dennoch auswerten zu können und überlagerte Körner getrennt betrachten zu können, wurde eine elektronische Bildbearbeitung mittels Fouriertransformation, Filterung und Rücktransformation durchgeführt.

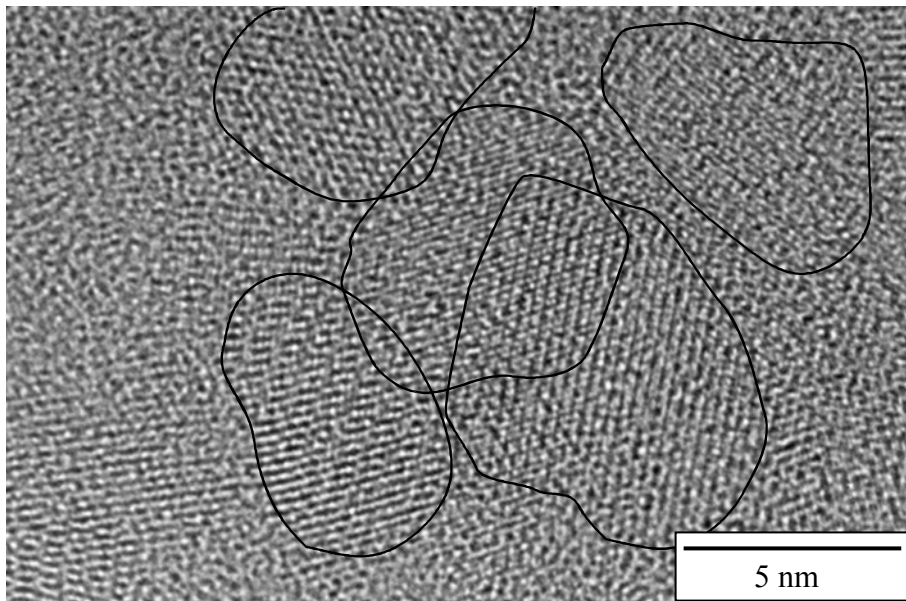


Abbildung 4.10: HRTEM-Aufnahme einer TiSiN-Schicht mit einem Siliciumgehalt von 11 at%.

Abbildung 4.11(a) zeigt die HRTEM-Aufnahme eines TiN-Kornes. Die Überlagerung mit anderen Körnern sorgte für schwierig zu erkennende Kornabmessungen. Nach der Fouriertransformation lässt sich die Bildinformation hinsichtlich spezifischer Netzebenenorientierung filtern. Dazu wird die Gitterabbildung fouriertransformiert. Das transformierte Bild (Abbildung 4.11(b)) entspricht einem Beugungsbild. Nun können einzelne Beugungsreflexe ausgewählt werden und das gefilterte Bild wird dann anschließend wieder zurücktransformiert (Abbildung 4.11(c)). So bleiben nur die Bildinformationen erhalten, die zu dem ausgewählten Beugungsreflex beigetragen haben, also zum Beispiel Netzebenen einer der ausgewählten Orientierung. In den so bearbeiteten Bildern wurde die mittlere Korngröße der hier gezeigten Schicht zu 6 nm bestimmt [Kauffmann, et al. 2001].

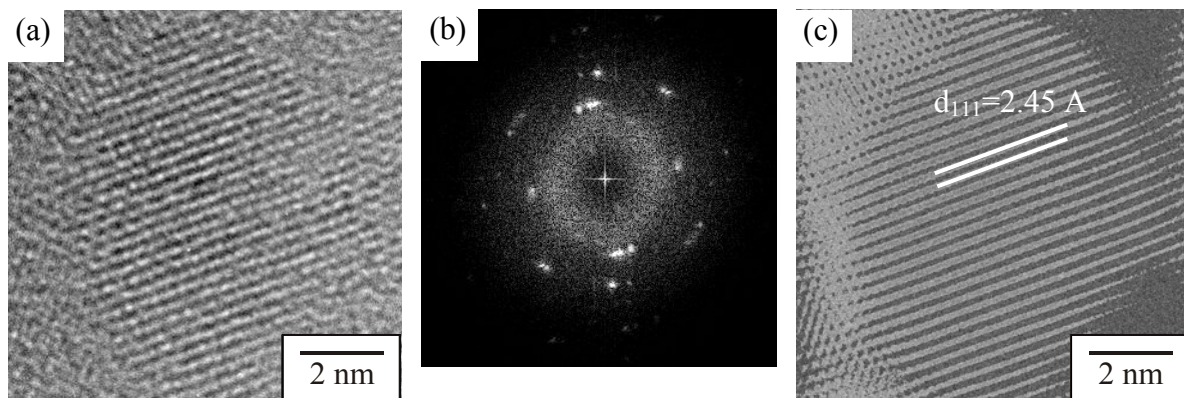


Abbildung 4.11: HRTEM-Aufnahme eines TiN-Kornes (a) vor und (c) nach Filterung über Fouriertransformation. (b) zeigt die Fouriertransformierte der Abbildung (a).

4.2.2 Chemische Zusammensetzung und Textur

4.2.2.1 Vorliegende Phasen und Texturentwicklung

Die in den Schichten vorliegenden Phasen wurden genau wie die Texturentwicklung hauptsächlich durch XRD-Messungen ermittelt. Die gefundenen Phasen stimmen mit den aus der Elektronenbeugung gewonnenen Erkenntnissen überein. So wurde mit beiden Methoden lediglich TiN als kristalline Phase in den Schichten festgestellt. Die an den TEM-Proben festgestellte Tendenz einer {200}-Texturierung bei hohen Siliciumgehalten der Schichten konnte nicht verallgemeinert werden, da die Textur auch sehr stark von der Bias-Spannung und dem Stickstoffdruck in der Abscheidungskammer abhängt. So wurde bei der Analyse aller Schichten je nach Abscheidparametern eine {111}-, {200} und {220}-Textur gefunden. In Tabelle 4.2 ist die Texturentwicklung für einige ausgewählte TiSiN-Schichten dargestellt. Die Proben wurden während der Abscheidung vor einem zweigeteilten Target gehalten. In der oberen Hälfte bestand dieses Target aus 90 at% Titan-10 at% Silicium, in der unteren Hälfte aus 100 at% Titan. Während eines Abscheidungsprozesses wurde somit jeweils eine siliciumreiche Schicht (2 - 4.5 at% Silicium) und eine siliciumarme Schicht (0.5 – 2.5 at% Silicium) hergestellt.

Tabelle 4.2: Einfluss der Abscheidparameter Stickstofffluss und Bias-Spannung auf die Textur der TiN-Kristallite bei Verwendung eines Mischtargets Die Texturanteile wurden dabei aus den relativen Peakflächen ermittelt.

Charge		Stickstofffluss	Bias-Spannung	Texturanteil [%]		
				{111}	{200}	{220}
1	Si-reicher	92 sccm	-30 V	11,1	6,1	82,7
	Si-ärmer	92 sccm	-30 V	25,2	55,2	19,6
2	Si-reicher	110 sccm	-30 V	58,6	6,9	34,5
	Si-ärmer	110 sccm	-30 V	51,2	3,5	45,4
3	Si-reicher	70 sccm	-30 V	97,7	0,8	1,5
	Si-ärmer	70 sccm	-30 V	92,6	2,0	5,4
4	Si-reicher	92 sccm	0 V	10,8	30,5	58,8
	Si-ärmer	92 sccm	0 V	21,3	36,6	42,1
5	Si-reicher	92 sccm	-90 V	0,0	0,4	99,6
	Si-ärmer	92 sccm	-90 V	0,0	0,5	99,5

Bei Schichten mit Siliciumgehalten von über 7 at%, die mittlere Korngrößen von unter 10 nm aufweisen (Kap. 4.2.1.2), trat bei der Röntgenbeugung eine sehr starke Verbreiterung der Beugungsmaxima auf (Abbildung 4.12). Diese Peakverbreiterung wurde zum einen durch die kleinen Körner hervorgerufen, zum anderen durch die hohen Schichtspannungen. Damit einher ging ein Abfall der Maximalintensität und somit des Signal-Rauschverhältnisses.

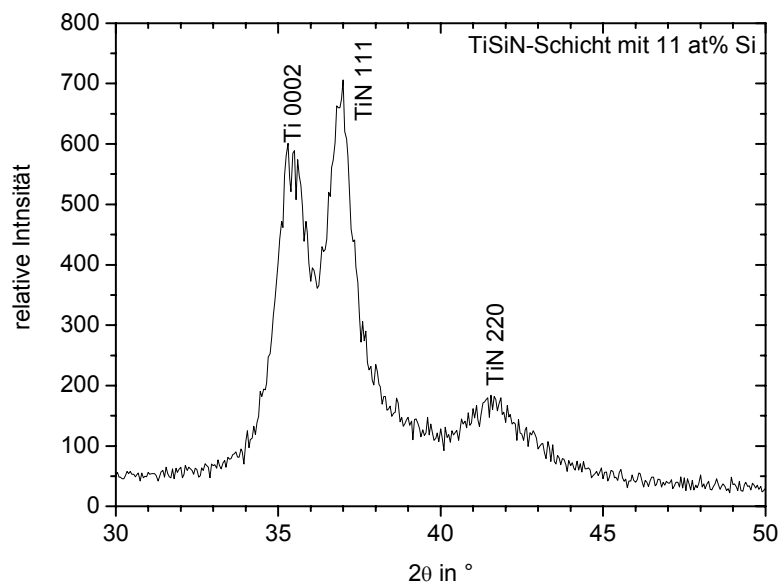


Abbildung 4.12: θ - 2θ -Röntgenmessung einer TiSiN-Schicht mit 11 at% Si. Zu erkennen sind der (0002)-Reflex der Ti-Haftschiicht sowie stark verbreiterte Reflexe der TiN-Körner der TiSiN-Schicht.

4.2.2.2 Einfluss der Abscheideparameter auf den Siliciumgehalt

Abbildung 4.13 stellt die Abhängigkeit des Siliciumgehaltes von einer Variation der Sputterleistung beim Doppelkathodensputtern dar. Die Bias-Spannung betrug für alle dargestellten Proben -100 V. Es zeigt sich, dass die Zusammensetzung der TiSiN-Schichten in einem weiten Bereich über eine Variation der Sputterleistungen verändert werden kann. Der Siliciumgehalt hängt linear vom Leistungsverhältnis der Kathoden ab.

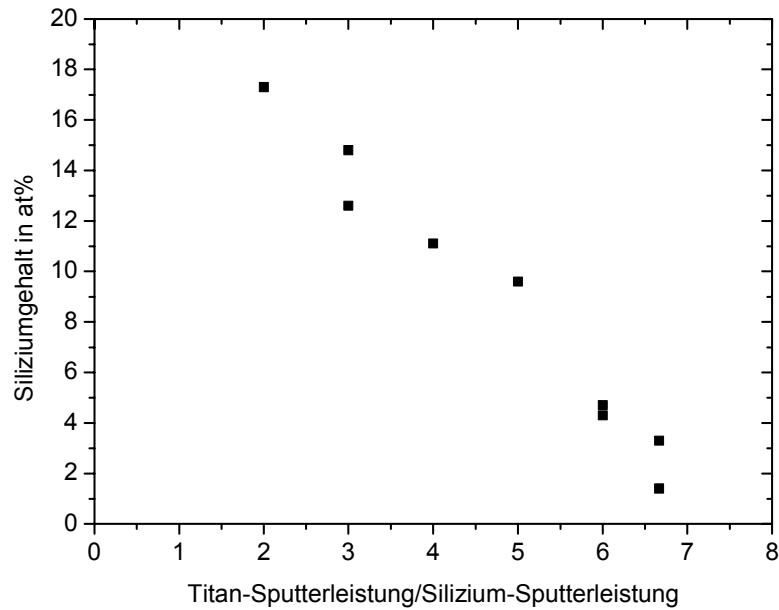


Abbildung 4.13: Entwicklung des Siliciumgehaltes bei einer Variation der Sputterleistungen beim Doppelkathodensputtern. Die Bias-Spannung betrug bei allen dargestellten Proben -100 V.

Abbildung 4.14 zeigt die Auswirkungen der Bias-Spannung auf den Siliciumgehalt der Schichten. Mit einer Erhöhung der Bias-Spannung nimmt der Siliciumgehalt signifikant ab. Da sich die negative Bias-Spannung nicht beliebig erniedrigen lässt (positive Bias-Spannungen sind nicht möglich), kann mit einer Variation der Bias-Spannung ein von den anderen Abscheideparametern vorgegebener maximaler Siliciumgehalt nicht überschritten werden.

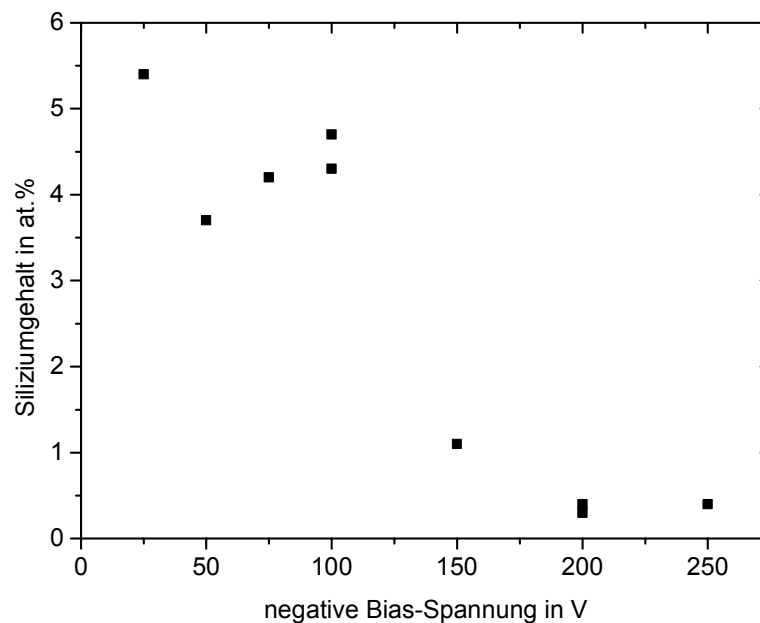


Abbildung 4.14: Entwicklung des Siliciumgehaltes bei einer Variation der Bias-Spannung beim Doppelkathodensputtern. Das Titan/Silizium Sputterleistungsverhältnis betrug bei allen dargestellten Proben 6.0.

4.2.2.3 Charakterisierung der Bindungszustände

In Abbildung 4.15 sind die XPS-Messungen der Silicium 2p-Kante für einen Standard aus amorphem Siliciumnitrid und Messungen an zwei TiSiN-Schichten dargestellt. Ebenfalls eingetragen sind Literaturwerte für reines Silicium, kristallines Si_3N_4 und SiO_2 . Die Siliciumkante der TiSiN-Schichten weist eine Lageverschiebung um +2.0 eV im Vergleich zu reinem Silicium auf. Diese wird auf die Existenz von Si-N Bindungen zurückgeführt. Die Verschiebung war etwas geringer, als man für stöchiometrisches Siliciumnitrid erwarten würde, und weist somit auf ein unterstöchiometrisches Nitrid hin. Für intermetallische Si-Ti Verbindungen würde man eine negative Lageverschiebung der 2p-Siliciumkante erwarten. In der Messkurve der Schicht mit 12.6 at% Silicium ist bei ca. 99 eV im Energiebereich von reinen Siliciumbindungen eine Schulter zu erkennen. Diese Schulter war bei Schichten mit einem höheren Siliciumgehalt noch stärker ausgeprägt.

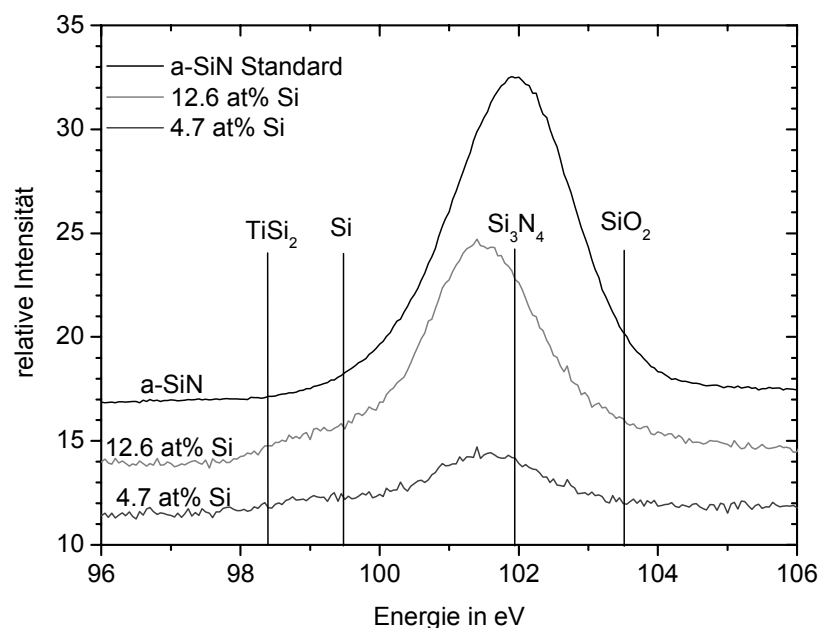


Abbildung 4.15: XPS-Messungen der Silicium 2p-Kante zeigen ein Maximum der Bindungsenergie bei den TiSiN-Schichten bei der Lage von kristallinem Si_3N_4 . Die Ergebnisse lassen auf ein leicht unterstöchiometrisches Nitrid (ca. $\text{SiN}_{0.8}$) schließen. Die Literaturwerte stammen aus der NIST Datenbank [Wagner, et al. 2001].

In Abbildung 4.16 erkennt man, dass die gemessenen Titan 2p-Kanten deutlich zur Lage der TiN-Bindung hin verschoben sind. Allerdings ist auch hier die Kantenverschiebung geringer, als man für reines TiN erwartet. Aus der Abbildung geht hervor, dass Sauerstoff in den Schichten eingelagert ist und mit dem Titan gebunden vorliegt.

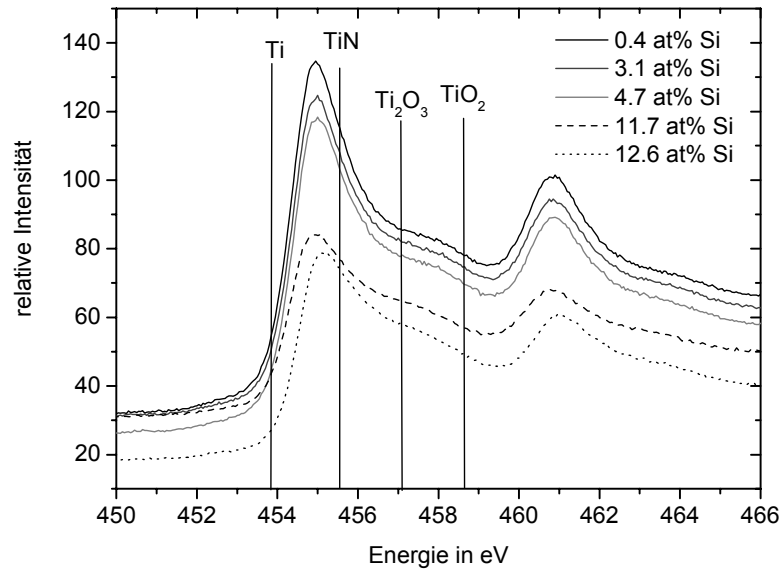


Abbildung 4.16: XPS-Messungen der Titan 2p-Kante zeigen die Existenz eines unterstöchiometrischen TiN an. Ebenfalls zu erkennen ist die Existenz von Titan-Sauerstoff-Bindungen aufgrund der Schulter im Bereich von 457-459 eV. Die angegebenen Literaturwerte beziehen sich auf die $2p^{3/2}$ -Kante. Die $2p^{1/2}$ -Kante ist oberhalb von 460 eV zu erkennen (Literaturwerte aus NIST Datenbank [Wagner, et al. 2001]).

4.2.3 Mechanische Eigenschaften

4.2.3.1 Einfluss der Herstellungsparameter auf die Nanohärte

Doppelkathodenverfahren

Abbildung 4.17 zeigt eine Übersicht der im Doppelkathodenprozess hergestellten TiSiN-Schichten. Die Ergebnisse der Nanohärtemessungen sind in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt aufgetragen. Die Härte war schon bei geringen Siliciumgehalten von einem Prozent gegenüber der Härte von reinem TiN stark erhöht. Im Bereich von 2-5 at% Silicium fand sich keine signifikante Änderung der gemessenen Härtewerte. Dieser Bereich schien durchgehend die höchsten Härten aufzuweisen. Bei höheren Siliciumgehalten nahmen die Härtewerte ab. Die einzelnen Datenpunkte, die deutlich unterhalb der eingezeichneten Trendlinie liegen, lassen sich durch die sehr unterschiedlichen Herstellungsbedingungen erklären, die in diesem Bild zusammengefasst sind.

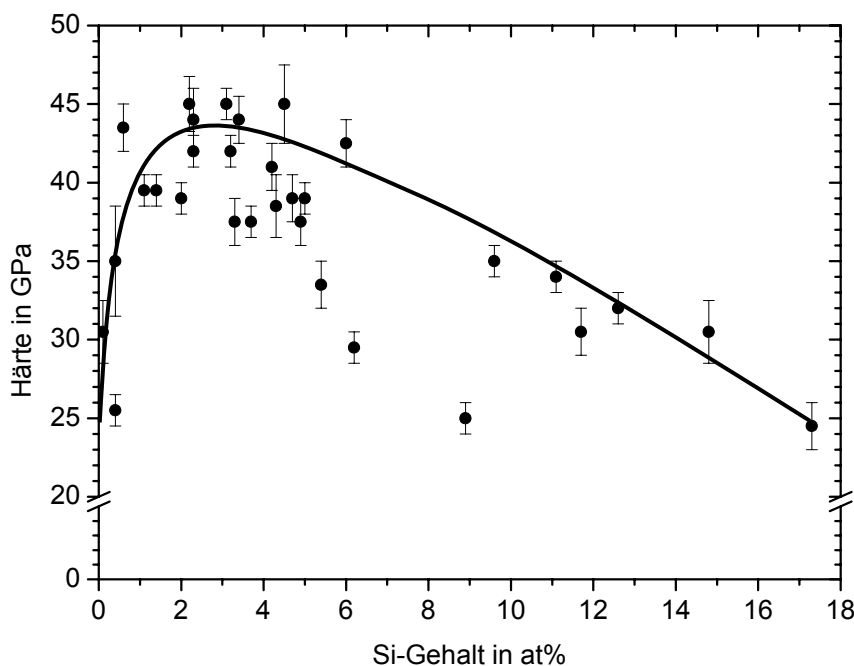


Abbildung 4.17: Nanohärtewerte aller TiSiN-Schichten, die mit Hilfe des Doppelkathodenprozesses hergestellt wurden, in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt.

Abbildung 4.18 zeigt den Einfluss des Arbeitspunktes (siehe 3.1) auf die gemessenen Nanohärten. In einem großen Bereich zwischen einem Arbeitspunkt von 48 und 64 war die Nanohärte nahezu unverändert. Bei einem Arbeitspunkt von 64 betrug der Stickstoffgehalt 43 at%. Eine Erhöhung des Arbeitspunktes auf 68 führte zu einer metallisch glänzenden Schicht mit 9 at% Silicium, aber lediglich 27 at% Stickstoff. In diesem Bereich fand also ein sehr starker Abfall der Stickstoffkonzentration statt, der zu einem starken Härteabfall der Schichten führt.

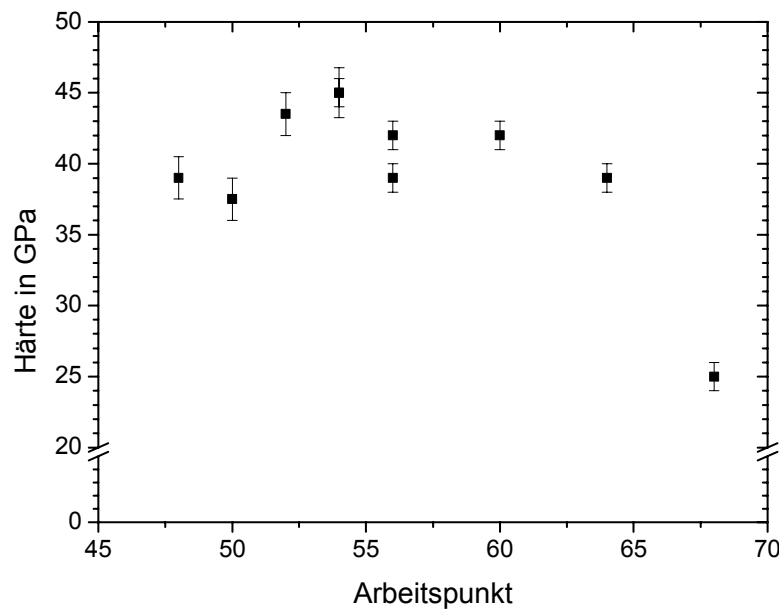


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der Schichthärte von einer Variation des Arbeitspunktes (entspricht einer Variation des Stickstoffgehaltes).

Eine Variation des Siliciumgehaltes über eine Veränderung der Bias-Spannung ergab konstant hohe Härten in einem Bereich von 1.5 bis 4.5 at% Silicium (Abbildung 4.19). Dieser Bereich entspricht Bias-Werten von -75 V bis -150 V. Das Titan/Silicium-Sputterleistungsverhältnis und der Arbeitspunkt wurden für die Messreihe konstant gehalten. Über 5.5 at% hinaus konnte der Siliciumgehalt hier nicht erhöht werden, da dieser Wert bereits der Abscheidung ohne anliegende Bias-Spannung entspricht.

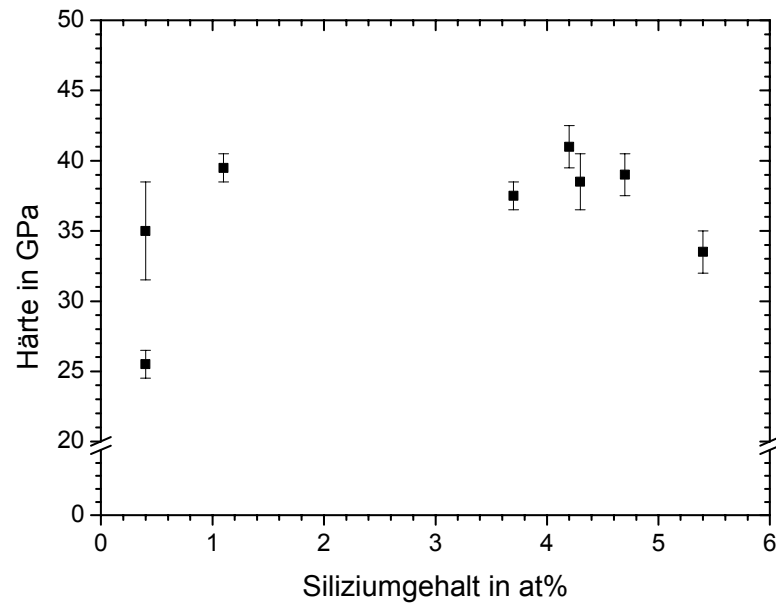


Abbildung 4.19: Nanohärte in Abhängigkeit des Siliziumgehaltes bei einer Variation der Bias-Spannung. Das Titan/Silizium-Sputterleistungsverhältnis betrug 6:1; der Arbeitspunkt bei der Abscheidung lag bei 48-50.

Bei einer Variation des Siliziumgehaltes über das Leistungsverhältnis der beiden Kathoden und konstanter Bias-Spannung von -100 V sowie einem Arbeitspunkt von 48-50, ergab sich nach einem anfänglich sehr starken Anstieg der Nanohärte bei Siliziumgehalten von weniger als 1.2 at% ein leichter aber stetiger Rückgang mit zunehmendem Siliziumgehalt (Abbildung 4.20).

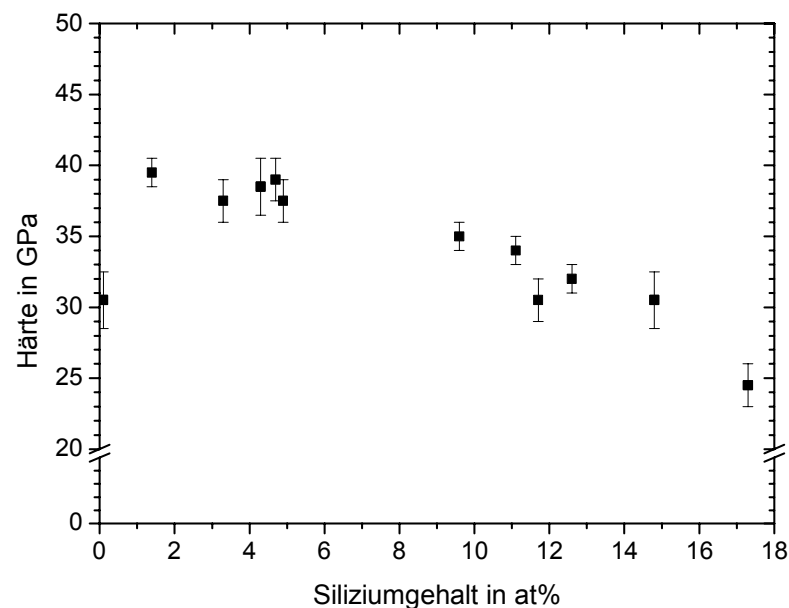


Abbildung 4.20: Nanohärte in Abhängigkeit des Siliziumgehaltes bei einer Variation des Titan/Silizium-Sputterleistungsverhältnisses. Die Bias-Spannung betrug -100 V; der Arbeitspunkt bei der Abscheidung lag bei 48-50.

Mischkathodenverfahren

Bei der Verwendung eines Titan-10 at% Silicium-Mischtargets wurde der Siliciumgehalt über die eingestellte Bias-Spannung variiert. Es ergab sich eine deutliche Härtesteigerung gegenüber reinem TiN für Siliciumgehalte zwischen 2 und 4 at%. Der Abfall der Härte bei einem Siliciumgehalt von 4.5 at% hängt damit zusammen, dass diese Schicht ohne Bias-Spannung abgeschieden wurde.

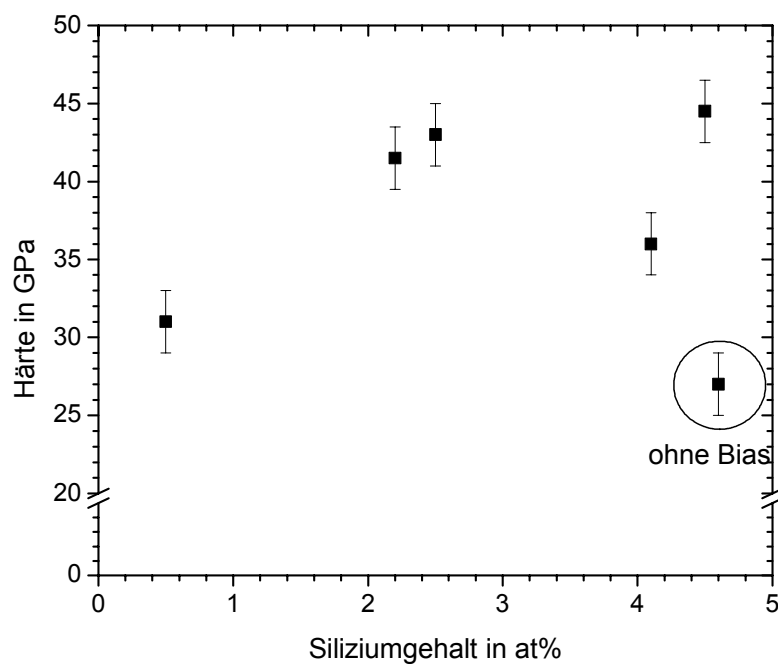


Abbildung 4.21: Nanohärten der mit einem Mischtarget hergestellten TiSiN-Schichten.

4.2.3.2 Innere Spannungen der TiSiN-Schichten

Zwischen den hohen inneren Druckspannungen der TiSiN-Schichten und den gemessenen Nanohärten war kein direkter Zusammenhang zu erkennen (Abbildung 4.22). Auch eine Reduzierung der inneren Spannungen durch Auslagerung bei hohen Temperaturen an Luft, im Vakuum und in Stickstoffatmosphäre zeigte keinen erkennbaren Einfluss auf die Härte der Schichten.

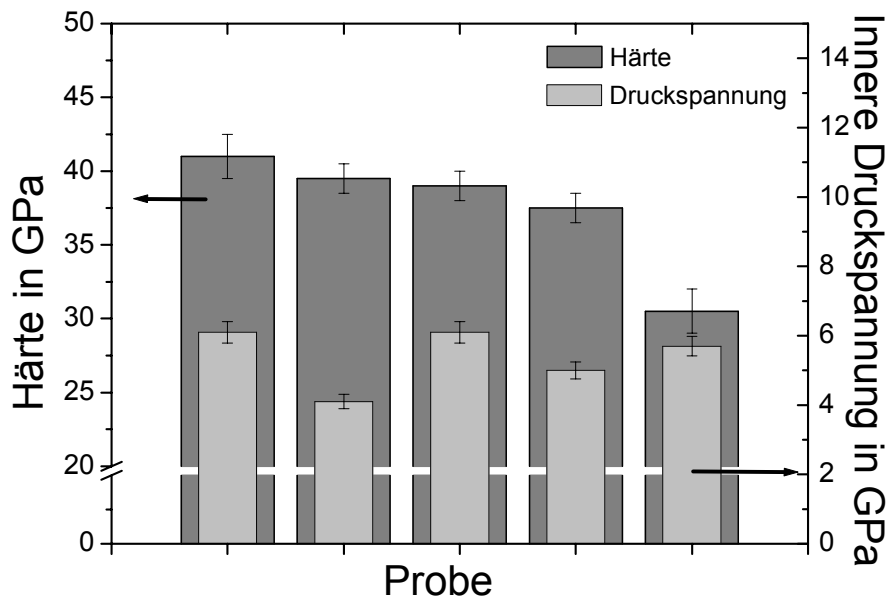


Abbildung 4.22: Darstellung der inneren Druckspannungen und der gemessenen Nanohärten.

4.2.3.3 Temperaturbeständigkeit der TiSiN-Schichten

Bei Temperaturen bis 400 °C erwiesen sich alle untersuchten TiSiN-Schichten als oxidationsbeständig. Auslagerungstemperaturen von 500 °C führten bei einigen Schichten zu einem Schichtversagen durch Oxidation. Auger-Tiefenprofilmessungen einer bei 400 °C für 5 Stunden an Luft ausgelagerten Schicht mit 4.2 at% Silicium ergaben keine Hinweise auf eine beginnende Oxidation (Abbildung 4.23). Der Sauerstoffgehalt war in der gesamten Schicht konstant. Allerdings zeigte sich eine hohe Sauerstoffkonzentration in der Titan-Haftschiicht, die bereits nach der Abscheidung vorlag, wie Messungen an unausgelagerten Proben ergaben.

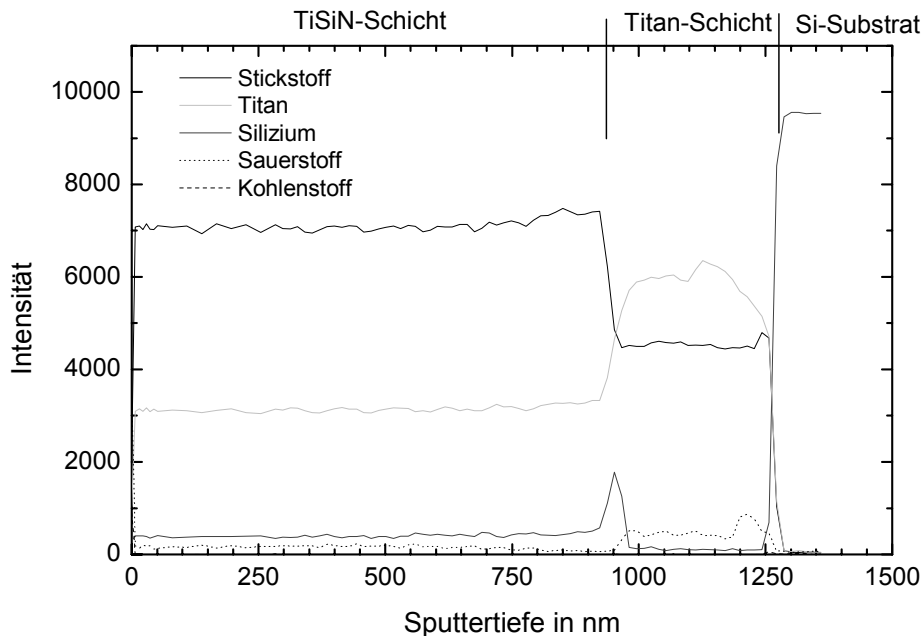


Abbildung 4.23: Auger-Tiefenprofil einer bei 400 °C für 5 Stunden an Luft ausgelagerten TiSiN-Schicht mit 4.2 at% Silicium.

Um die Beständigkeit der Mikrostruktur bei einer Auslagerung zu untersuchen, wurde eine nanokristalline TiSiN-Schicht bei 500 °C für 2 Stunden in-situ im TEM ausgelagert. Die Mikrostruktur der Schicht erwies sich dabei als stabil. An der Grenzfläche der Titan-Haftschiicht zum Substrat bildeten sich jedoch Titansilizide (Abbildung 4.24). Bei einer Auslagerung von solchen Schichtsystemen kann es durch hohe innere Spannungen aufgrund der Bildung der spröden Silizide zu einer Delamination im Grenzflächenbereich Haftschiicht-Substrat kommen. Abbildung 4.25 zeigt eine FIB-Aufnahme einer TiSiN-Schicht, bei der eine Auslagerung bei 400 °C zu einem Ablösen der Schicht geführt hat.

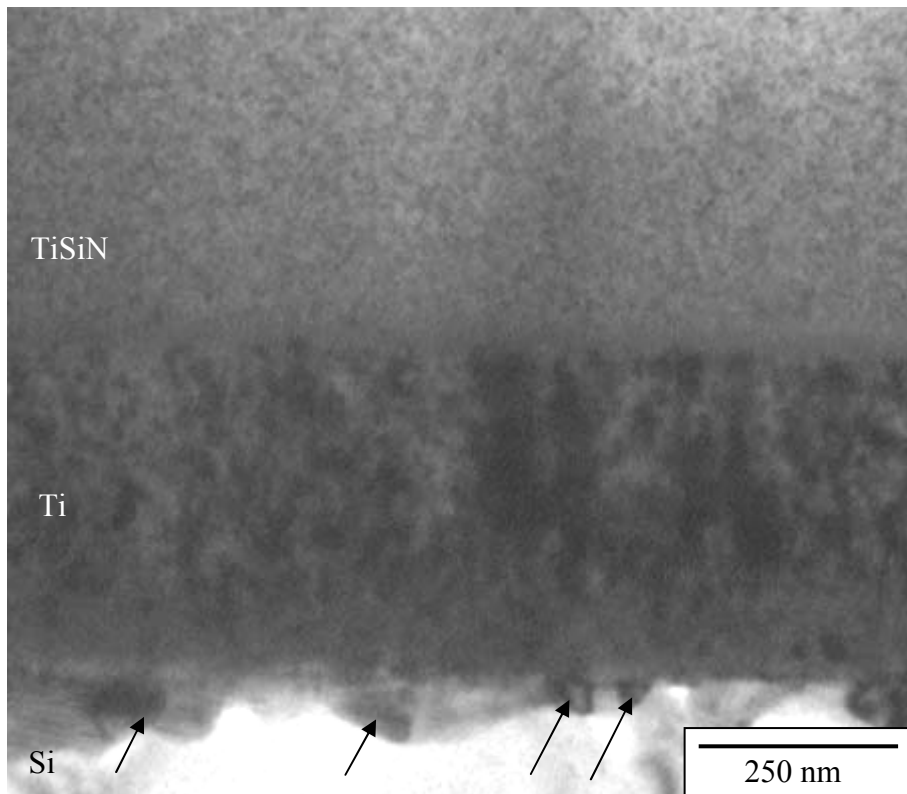


Abbildung 4.24: TiSiN-Schicht mit 6.2 at% Silicium nach einer Auslagerung bei 500 °C für 2 Stunden im TEM. Die Mikrostruktur der TiSiN-Schicht blieb stabil. An der Haftschicht/Substratgrenzfläche bildeten sich jedoch Silizid-Ausscheidungen (Pfeile).

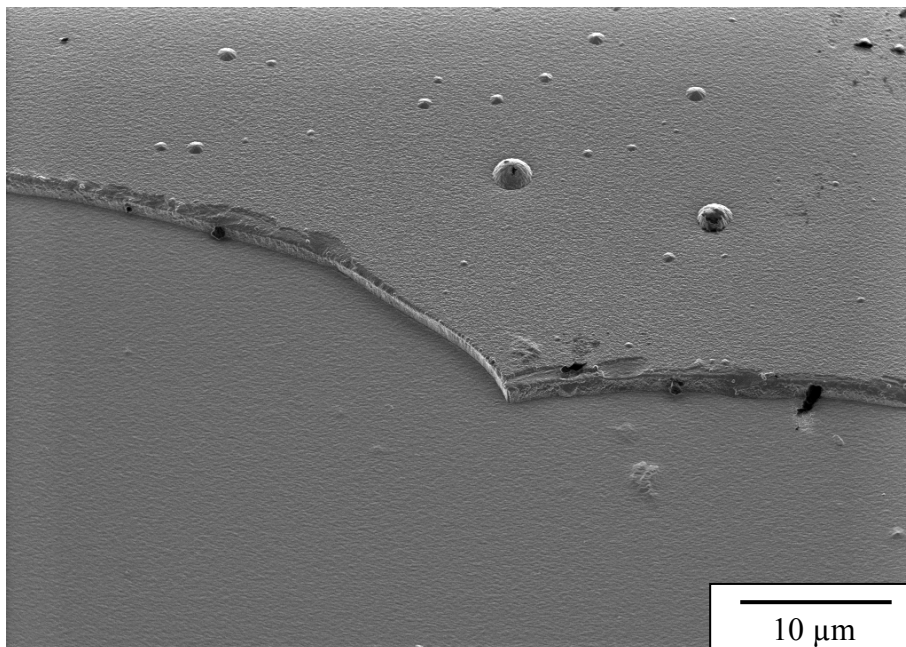


Abbildung 4.25: Eine Auslagerung bei 400 °C an Luft führte zu einem Abplatzen der TiSiN-Schicht.

Ergebnisübersicht

Die Untersuchungen der Mikrostruktur der TiSiN-Schichten ergaben eine deutliche Abnahme der Korngröße durch ein Zulegieren von Silicium zu TiN-Schichten. Dabei wurde mit steigendem Siliciumgehalt ein Übergang von einer rein kolumnaren Kornstruktur hin zu einer globularen Mikrostruktur mit TiN-Kristallitgrößen von 6 nm festgestellt. Es ist also möglich, mit den verwendeten industriellen Beschichtungsanlagen nanokristalline Schichten herzustellen. Eine Übergangsstruktur mit Körnern im Bereich von deutlich unter 100 nm, aber noch einem Aspektverhältnis größer als 1, wurde für TiSiN-Schichten mit einem Siliciumgehalt von ca. 2 bis 6 at% Silicium gefunden.

Dieser Bereich der Übergangsstruktur zwischen kolumnaren und globularen Körnern deckt sich mit dem Siliciumbereich, bei dem die höchsten Härten gefunden wurden. Die Härtewerte erreichten in diesem Bereich je nach Herstellungsbedingungen Werte zwischen 40 und 45 GPa. Dabei wurde für geringe Siliciumgehalte ein sehr starker Anstieg der Härte gefunden, für den beschriebenen Bereich von 2 bis 5 at% Silicium ein Plateau konstant hoher Härtewerte und für noch höhere Siliciumgehalte wieder ein Rückgang der gemessenen Härten.

Messungen der inneren Druckspannungen der TiSiN-Schichten ergaben keinen signifikanten Zusammenhang zwischen Druckspannung und Schichthärte. Das Niveau der Druckspannungen nach der Abscheidung lag bei einigen GPa.

5 Simulation

Um den härtesteigernden Effekt von Silicium in TiSiN-Schichten quantitativ zu verstehen, wurden Berechnungen nach der Finite-Elemente-Methode (FEM) von Herrn Dr. Ji und Herrn Prof. Gao durchgeführt. Zugrunde gelegt wurden dabei FEM-Berechnungen, die für zweiphasige Nanokomposite entwickelt wurden [Gao, et al. 2003]. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen zusammenfassend dargestellt.

5.1 Modellannahmen

Als erste grundsätzliche Annahme wurde festgelegt, dass die zu simulierende Mikrostruktur aus nanokristallinen TiN-Teilchen in einer amorphen SiN_x -Matrix besteht. In der Mikrostruktur wurde das experimentell bestimmte Aspektverhältnis der TiN-Teilchen sowie die Volumenanteile der beiden Phasen berücksichtigt. Eine Einheitszelle der simulierten Mikrostruktur ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

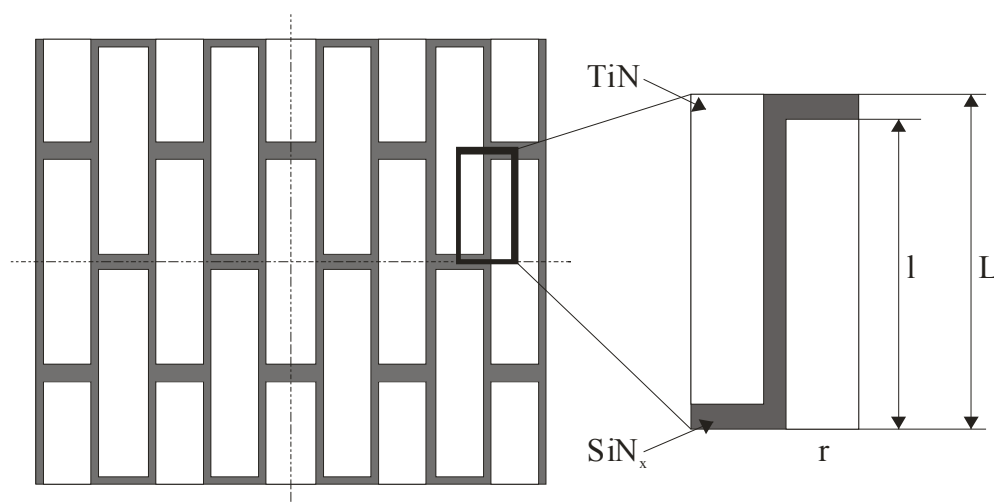


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von TiSiN-Schichten und der für die FEM-Rechnung verwendeten Einheitszelle (rechts). L entspricht der Länge der Einheitszelle, l der Länge des TiN-Kornes und r dem halben Durchmesser des TiN-Kornes.

Für die TiN-Teilchen (Index: T) und die amorphe SiN_x-Matrix (Index: A) wird ein bilineares Verformungsgesetz angenommen:

$$\sigma_i = \begin{cases} E_i \varepsilon_i & \varepsilon_i \leq \sigma_i^y / E_i \\ \sigma_i^y + m_i (\varepsilon_i - \sigma_i^y / E_i) & \varepsilon_i > \sigma_i^y / E_i \end{cases} \quad i = T, A \quad (5)$$

Dabei steht σ_i für die Spannung in der Phase i , E_i für deren E-Modul, ε_i für ihre Dehnung, σ_i^y für die jeweilige Streckgrenze und m_i für die Verfestigungsrate. Für die Streckgrenze der TiN-Teilchen wird angenommen, dass diese linear mit abnehmender Teilchengröße ansteigt, bis sie bei einer kritischen Teilchenradius r^* von 10 nm die theoretische Streckgrenze von TiN, σ_T^{th} , erreicht.

$$\sigma_T^y = \begin{cases} \sigma_{bulk}^y + \frac{r^*}{r} (\sigma_T^{th} - \sigma_{bulk}^y) & r > r^* \\ \sigma_T^{th} & r \leq r^* \end{cases} \quad (6)$$

Die Streckgrenze der amorphen Matrixphase wird als teilchengrößenunabhängig angenommen. Um die Streckgrenze des Kompositmaterials zu bestimmen, wurden FEM-Rechnungen anhand der Mikrostruktur in Abbildung 5.1 durchgeführt. Dabei wurde der effektive E-Modul der Zelle berechnet, sowie die Spannung, die auf jede der beiden beteiligten Komponenten wirkt. Die Schicht verformt sich, sobald in einer der beiden Phasen die Streckgrenze erreicht wird. Die so erhaltene Streckgrenze des Materialverbundes wird mit Gleichung (2) in Härtewerte umgerechnet, um die Ergebnisse der Simulation mit den Ergebnissen der Experimente vergleichen zu können.

5.2 Numerische Ergebnisse

Für die Berechnungen wurde angenommen, dass die theoretische Streckgrenze in TiN erreicht wird, sobald eine Dimension des Teilchen < 20 nm ist (siehe Kapitel 6.2.2). Für einen gemessenen mittleren E-Modul der TiN-Schichten von 450 GPa beträgt die maximale theoretische Streckgrenze 40 GPa. In amorphen SiN_x-Schichten wurde von

Patscheider et al. eine Härte von 22.8 GPa gefunden [Patscheider 2003]. Damit ergibt sich mit einem E-Modul von 175 GPa ([Salmang und Scholze 1983], mittlerer Wert) für SiN_x-Schichten nach Gleichung (2) eine Streckgrenze von 20.5 GPa für die amorphe Matrix. Für die Streckgrenze der SiN_x-Schicht wurde keine Schichtdickenabhängigkeit berücksichtigt. Messungen an reinen TiN-Schichten ergaben eine Härte von 25 GPa und damit eine Streckgrenze von 12.25 GPa. Für eine Beurteilung der experimentellen Ergebnisse wurden die Streckgrenzen einer Schicht mit einem geringen Si-Anteil von 0.6 at%, einer Schicht im Bereich des Härtemaximums mit 4.5 at% Si und einer Schicht mit einem Siliciumgehalt von 11 at% Si berechnet. Die für die Berechnungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Schichtparameter, die für die FEM-Simulationen verwendet wurden (für die SiN_x-Breite siehe Kapitel 6.2.1).

Si-Gehalt	TiN-Teilchengröße		SiN _x -Volumenanteil	SiN _x -Breite
	Höhe	Breite		
0.6 at%	2000 nm	150 nm	1.3 vol%	1.0 nm
4.5 at%	60 nm	20 nm	10.5 vol%	1.8 nm
11 at%	5 nm	5 nm	26.5 vol%	0.7 nm

Ein Vergleich der gemessenen Härtewerte mit den nach der FEM berechneten Werten findet sich in Tabelle 5.2. Die berechneten Werte der Schichthärten stimmen mit den gemessenen Werten überein und das erreichte Härtemaximum wird wiedergegeben. Der Abfall der Schichthärte bei der hohen Siliciumkonzentration ist nicht nur das Resultat eines zunehmenden Phasenanteils der weicheren Matrixphase, sondern zum Teil auch auf das kleinere Aspektverhältnis der TiN-Körner zurückzuführen.

Tabelle 5.2: Vergleich der Ergebnisse der FEM-Rechnung mit den experimentell bestimmten Härtewerten.

Si-Gehalt	Berechnete Streckgrenze	Berechnete Härte	Gemessene Härte
0.6 at%	14.8 GPa	28.4 GPa	25 GPa
4.5 at%	35.7 GPa	46.6 GPa	45 GPa
11 at%	26.7 GPa	37.0 GPa	33 GPa

Die FEM-Berechnungen zeigen, dass ein hohes Aspektverhältnis einen härtesteigernden Effekt besitzt. Eine äquiaxiale Kornmorphologie führt also zu niedrigeren Härtewerten. Dies liegt hauptsächlich daran, dass sich durch das veränderte Aspektverhältnis das Verhältnis der effektiven Spannungen auf die Kristallite und die amorphe Phase verändert. Für den Fall der geringen Konzentration von 0.6 at% Si ist die Spannung in den TiN-Kristalliten 2.5 mal höher als in der umgebenden Matrix. In diesem Fall wird die Streckgrenze der Kristallite vor der der SiN_x-Matrix erreicht. Bei der mittleren Siliciumkonzentration beträgt das Verhältnis der effektiven Spannungen 1.8, bei der hohen Siliciumkonzentration 1.4. In beiden Fällen wird die Streckgrenze des SiN_x-Matrixmaterials vor der Streckgrenze der TiN-Kristallite erreicht. Die Verformung der Matrix ist hier also ausschlaggebend für die Härte des Materials. Das Aspektverhältnis von 3 der Körner bei der Si-Konzentration von 4.5 at% sorgt dafür, dass die Matrixphase weniger Last tragen muss als im Fall äquiaxialer Körner. Daher wird die Streckgrenze der „schwächeren“ und somit festigkeitsbestimmenden Matrixphase später erreicht und die Härte nimmt zu.

Aus der FEM-Berechnung können also folgende Voraussetzungen für eine hohe Schicht-
härte gegeben werden. Die Teilchengröße der TiN-Körner muss klein genug sein, dass
zuerst eine Verformung der Matrixphase auftritt. Eine weitere Verkleinerung der Teilchen
bringt keinen zusätzlichen härtesteigernden Effekt. Durch ein möglichst großes Aspekt-
verhältnis der TiN-Körner kann erreicht werden, dass diese deutlich mehr Last tragen, als
die Matrixphase, und somit wird die Fließspannung der Matrix erst bei höheren Werten der
angelegten Spannung erreicht, was die Härte weiter steigert. Diese beiden Mikrostruktur-
eigenschaften müssen mit einem möglichst geringen Anteil an SiN_x erreicht werden, da
durch den zunehmenden Volumenanteil der weicheren Phase ihr Anteil an der zu tragen-
den Spannung ansteigt, und somit die Fließspannung früher erreicht wird.

6 Diskussion

Die Diskussion befasst sich vorwiegend mit der Korrelation der mechanischen Eigenschaften mit der Mikrostruktur der TiSiN-Schichten. Der Schwerpunkt der Experimente lag in der Untersuchung der extrem hohen Härten der TiSiN-Schichten. Um die hohen Härtewerte interpretieren zu können, werden die theoretischen Festigkeiten der Schichten abgeschätzt, und die möglichen Verformungsmechanismen der Schichten in diesem Kapitel diskutiert.

6.1 *TiN-Referenzschichten*

Die Untersuchungen der TiN-Referenzschichten zeigen deutlich, wie sich der Schichtaufbau und die mechanischen Eigenschaften der Schichten durch die unterschiedlichen Bias-Spannungen beeinflussen lassen. Die im Magnetron-Verfahren hergestellten TiN-Referenzschichten zeigen eine Änderung der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Bias-Spannung auf. So nahm mit Zunahme der negativen Bias-Spannung von -100 V auf -400 V auch die mechanische Spannung in den Schichten von $+180\text{ MPa}$ auf -1100 MPa zu. Gleichzeitig findet sich ein ausgeprägter Anstieg von 19 GPa auf $31,5\text{ GPa}$ in den gemessenen Härten dieser Schichten. Die Zunahme der Schichtspannung mit steigendem Bias bei der Abscheidung lässt sich auf den stärkeren Teilchenbeschuss der Substratoberfläche zurückführen. Dies führt zu einer hohen Punktdefektdichte in der Schicht, die in hohen Druckspannungen resultiert [Wiedemann und Öttel 1997]. Ist die Schicht/Substrathaftung gut, so sind diese hohen Druckspannungen oft ein erwünschter Effekt, da sie der Ausbreitung von Rissen in der Schicht entgegenwirken, und so die Bruchzähigkeit erhöhen.

Die TiN-Schichten zeigen stets stängelförmiges Kornwachstum. Liegt bei Magnetronspultern kein Bias, oder nur eine geringe Bias-Spannung von einigen Volt an, so konnte gezeigt werden, dass die Schicht nicht dicht aufwächst. Dies führt zu niedrigen Härtewerten dieser Schichten, die noch unterhalb der Härte des Silicium Substratmaterials von 16 GPa lagen. Bei der sehr hohen Bias-Spannung von -400 V wurde eine Abnahme der Ausdehnung der kolumnaren Körner beobachtet, die Länge der Körner war kleiner als die Schichtdicke. Dies könnte durch die hohe kinetische Energie der auftreffenden Ionen während des Schichtwachstums bedingt sein. Das hochenergetische Ionenbombardement führt zu wiederholter Keimneubildung, was in einer verringerten Korngröße resultiert.

Auch bei der Untersuchung der vorliegenden Textur in den reinen TiN-Schichten ließ sich eine systematische Änderung mit einer Variation des Bias feststellen. Während bei einer geringen Bias-Spannung eine $\{111\}$ -Textur vorliegt, erfolgt mit zunehmendem Bias ein Übergang zu einer $\{200\}$ -Textur. Eine mögliche Erklärung für diese Texturentwicklung liegt in der Oberflächenenergie der TiN-Schicht, welche für die $\{200\}$ -Textur niedriger liegt als für die $\{111\}$ -Textur [Thomsen, et al. 1998]. Durch die Bias-Spannung erhält man eine erhöhte Diffusion der Adatome, so dass diese leichter die günstigere Struktur einnehmen können. Da aber bei der Schichtabscheidung sehr viele Parameter von Bedeutung sind, kann keine eindeutige Begründung für den Texturwechsel gegeben werden.

Bei einer Untersuchung der Oberfläche der im Lichtbogenverfahren hergestellten Schichten fielen insbesondere die vielen Titan-Droplets auf, die eine Analyse der Härte und der chemischen Zusammensetzung dieser Schichten erschwerten. Bei der Abscheidung im Lichtbogenverfahren kann sich das Target durch den Lichtbogen lokal sehr stark erhitzen. Dies führt zum Auslösen flüssiger Tropfen des Materials aus dem Target, die sich auf dem Substrat niederschlagen und rasch erstarren [Öttel 1997]. FIB-Untersuchungen zeigen, dass die TiN-Schicht zwar über diese Droplets hinweg abgeschieden wird, sich aber am Rand der Droplets Risse bilden. Diese Risse reichten bis zur Substratoberfläche. Unter Last kommt es somit zu einem Ausbrechen der Droplets aus der Schicht.

6.2 *TiSiN-Schichten*

6.2.1 Schichtaufbau

Die mikrostrukturellen Untersuchungen der TiSiN-Schichten ergaben eine starke Abhängigkeit der gefundenen Mikrostrukturen vom Siliciumgehalt. Mit zunehmendem Siliciumanteil fand sich ein Übergang von einer kolumnaren Schichtstruktur bei weniger als 1 at% Silicium über eine Zwischenform bei mittleren Siliciumgehalten von 2-6 at% bis hin zu einer äquiaxialen, nanokristallinen Struktur bei Siliciumgehalten von über 6 at%. Bei den Elektronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden Reflexe von kristallinem TiN gefunden, während sich keine Hinweise auf kristallines Siliciumnitrid oder Titansilizide ergaben. Zusammen mit den XPS-Ergebnissen, die die Existenz von Silicium-Stickstoff-Bindungen belegen, legt dies den Schluss nahe, dass sich amorphes Siliciumnitrid neben dem kristallinen Titannitrid als zweite Phase in den Schichten befindet. Ein weiteres Indiz für die Existenz einer Korngrenzphase liefert das Ergebnis der „in-situ“ Auslagerung einer nanokristallinen Schicht bei 500 °C im TEM. Die Mikrostruktur blieb in dem beobachteten Zeitraum von 2 Stunden stabil. Trotz der Korngröße von nur wenigen Nanometern wurde kein beginnendes Kornwachstum beobachtet. Die Ursache hierfür liegt in der Unmischbarkeit der beiden Nitride. Für das Wachstum eines TiN-Kornes müsste Material aus einem benachbarten TiN-Korn durch Diffusion zugeführt werden. Die SiN_x -Phase an den Korngrenzen dient jedoch als Diffusionsbarriere für den Stofftransport und unterbindet somit das Kornwachstum. Durch den zweiphasigen Schichtaufbau erfolgt dadurch eine Stabilisierung der nanokristallinen Mikrostruktur der Schichten.

Die Schichtdicke der amorphen Korngrenzphase wurde aus einem einfachen zweidimensionalen Phasenverteilungsmodell abgeleitet. Dabei wurden sechseckige TiN-Kristallite der Korngröße $2r$ angenommen, die von einer zweiten Phase der Dicke d umgeben sind (Abbildung 6.1). Mit Hilfe des Volumenanteils ϕ der kristallinen Phase, der aus der Zusammensetzung der Schicht abgeschätzt werden kann (siehe Kapitel 3.3.1), lassen sich dann die Korngrenzbreiten anhand der Korngröße der kristallinen Phase und dem Volumenanteil zu:

$$d = 2r \frac{\sqrt{\phi} - \phi}{\phi} \quad (7)$$

berechnen. Die getroffenen Annahmen stellen für kolumnares Schichtwachstum eine sehr gute Näherung an die tatsächlichen Verhältnisse dar. Im Fall globularer Körner werden die Schichtdicken überschätzt, da hier zusätzlich Material für Korngrenzphasen ober- und unterhalb dieser Struktur benötigt wird. In diesem Fall können die Körner als Würfel angenähert werden. Die Breite der Korngrenzphase berechnet sich dann aus:

$$d = \frac{2r}{\sqrt[3]{\phi}} - 2r \quad (8)$$

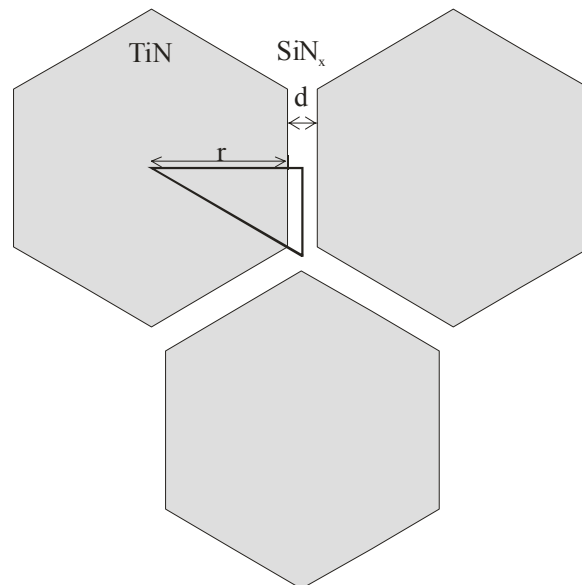


Abbildung 6.1: Schematische Annahme des zweiphasigen Schichtaufbaus zur Herleitung der Dicke d der Korngrenzphase. Aufgrund von Selbstähnlichkeit genügt es, die Verhältnisse im hervorgehobenen Dreieck zu betrachten.

Nach Gleichung (7) sind im Bereich von unter 5 at% Silicium amorphe Schichtdicken an den Korngrenzen von weniger als 2 nm zu erwarten. Im Bereich der globularen nanokristallinen Schichten mit einem Siliciumgehalt von 6 bis 11 at% beträgt die Schichtdicke nach Gleichung (8) ungefähr 0.6 nm. Dies entspricht ungefähr der Breite von 2 Siliciumnitrid-Tetraedern (Bindungslänge Si-N: 0.174 nm [Lide 2001-2002]). Eine Beobachtung von SiN_x-Zwischenschichten im TEM ist bislang noch nicht gelungen. Hierfür wären im

Fall der nanokristallinen Teilchen TEM-Proben notwendig, deren Dicke deutlich unterhalb der mittleren Korngröße von 6 nm liegt, da ansonsten durch die Projektionsdarstellung der TEM-Abbildung stets eine Überlagerung mehrerer Körner auftritt, welche ein gezieltes Untersuchen einer einzelnen Korngrenze unmöglich macht. Solche Probendicken sind jedoch mit dem FIB nicht realisierbar. Konventionelle TEM-Proben versagten aufgrund der hohen Schichtspannungen stets durch Rissbildung. Die erhaltenen XPS-Messergebnisse geben aber einen starken Hinweis auf die Ausbildung einer amorphen SiN_x -Phase. Für die folgenden Erläuterungen wird daher die Existenz einer amorphen SiN_x -Phase zwischen den TiN-Körnern angenommen, sofern im Text nicht direkt darauf eingegangen wird.

Diese zweite Nitridphase erklärt auch die Kornfeinung des TiN mit ansteigendem Siliciumgehalt. Während der Schichtabscheidung kommt es zu einer diskontinuierlichen Entmischung der beiden Nitride, Titannitrid und Siliciumnitrid. Mit zunehmendem Volumenanteil des Siliciumnitrids steigt dabei die Wahrscheinlichkeit, dass ein wachsendes TiN-Korn von einer SiN_x -Schicht bedeckt wird. Somit muss sich für ein weiteres Titanitridwachstum an dieser Stelle ein neuer Keim bilden und mit steigender Keimbildungsrate nimmt die mittlere Korngröße ab. Dies erklärt die Abnahme der Kornausdehnung in Wachstumsrichtung. Die Mikrostruktur in diesem Übergangsbereich ähnelt dabei der Struktur der bei hohen Bias-Spannungen abgeschiedenen reinen TiN-Schichten, welche allerdings ein ausgeprägteres kolumnares Wachstum aufwiesen.

6.2.2 Mechanische Eigenschaften

Die gemessenen Härten der Schichten sind ihr wichtigstes Merkmal, weshalb diese Eigenschaft hier besonders dargestellt werden soll. Reines Titannitrid besitzt eine Härte von 25 GPa. Bei einer Zugabe von ungefähr 2 at% Silicium wurde ein Härteanstieg der TiSiN-Schichten auf ungefähr den doppelten Wert der Härte von reinem TiN gefunden. Abhängig von den Beschichtungsparametern wurden Härten zwischen 40 und 50 GPa erzielt. In einem Bereich von 2 bis 5 at% blieb die Härte konstant hoch, bei höheren Siliciumgehalten von 8 bis 12 at% ging sie wieder auf ungefähr 30 GPa zurück. Die einzelnen Bereiche der unterschiedlichen gemessenen Härten fallen dabei mit den Bereichen der verschiedenen Mikrostrukturen zusammen (Abbildung 6.2).

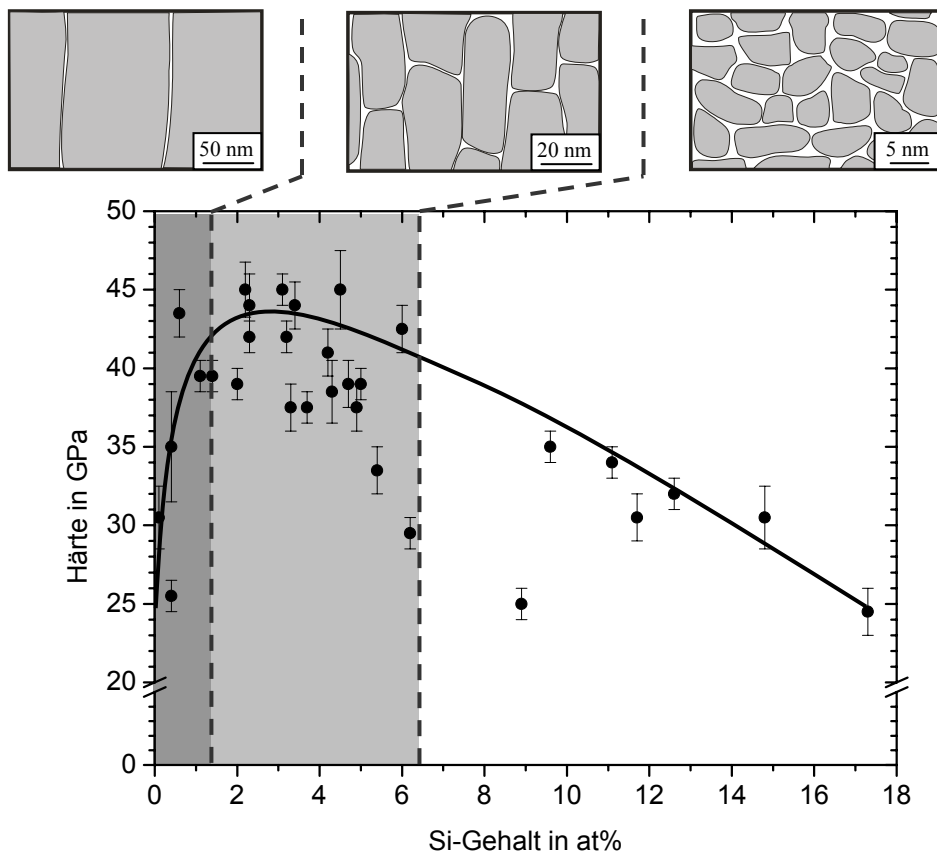


Abbildung 6.2: Dargestellt ist die Härte der TiSiN-Schichten in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt, mit den drei charakteristischen, schematisch gezeichneten Mikrostrukturbereichen, der lamellaren Struktur bei niedrigen Siliciumgehalten, der Übergangsstruktur, und der äquiaxialen nanokristallinen Mikrostruktur bei hohen Siliciumgehalten.

Führt man eine Abschätzung der theoretischen Scherfestigkeit τ_{\max} [Kelly 1973] mit

$$\tau_{\max} = \frac{Gb}{2\pi h} \quad (9)$$

durch (Schubmodul G , Burgersvektor b entspricht Gitterparameter $a/\sqrt{6}$, Gleitebenenabstand h entspricht $a/\sqrt{3}$; $a=0.42$ nm), erhält man mit Hilfe der Moduli aus der Nanoindentation (siehe Gleichung (1)) eine einfache Abschätzung der maximalen theoretischen Scherfestigkeit.

Mit Hilfe von Gleichung (2) lässt sich das theoretische Härte-limit der TiSiN-Schichten abschätzen. Setzt man Gleichung (9) in Gleichung (2) ein, so erhält man folgenden Zusammenhang für TiN zwischen der maximalen Härte H und dem E-Modul E :

$$H \cong 0.117 * E \quad (10)$$

In Abbildung 6.3 ist diese Gerade als theoretisches Härte-limit eingetragen. Die gemessenen Härte-werte liegen dabei nahe der theoretischen Härte-grenze.

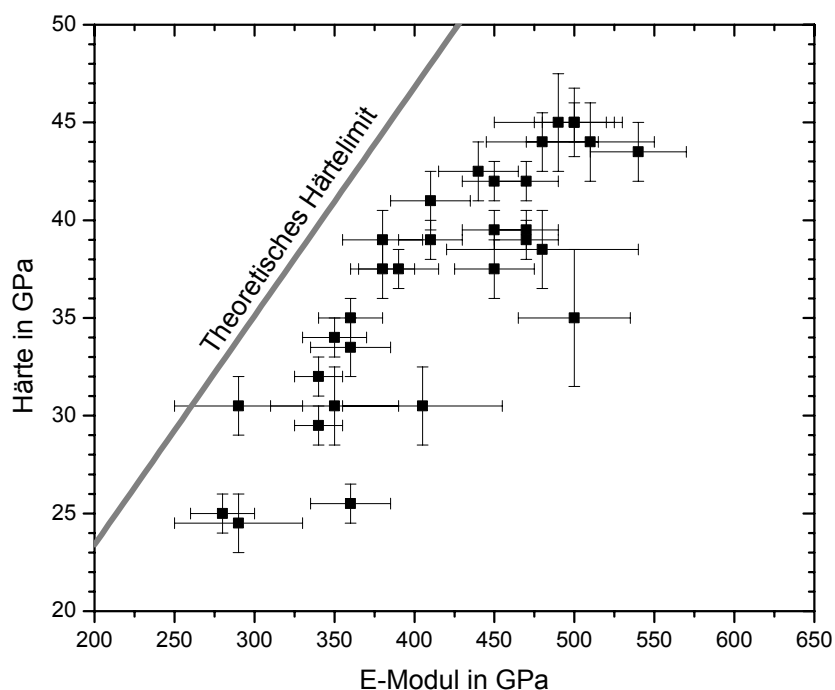


Abbildung 6.3: Härte-werte der im Doppelkathodenprozess hergestellten Proben in Abhängigkeit der gemessenen Moduli. Eingetragen ist das theoretische Härte-limit der Schichten.

Die relative Härte (Quotient aus gemessener Härte und dem theoretischen Härte-limit) der TiSiN-Schichten ist in Abbildung 6.4 in Abhängigkeit des Siliciumgehaltes dargestellt. Für geringe Siliciumgehalte von unter 1 at% liegen die relativen Härte-werte bei 58 bis 65 Prozent. Im Bereich von 2 bis 12 at% Silicium schwanken die Werte um 80 Prozent der theoretischen Festigkeit des Materials. Man erkennt, dass der festgestellte Abfall der absoluten Härte-werte im Bereich von 8 bis 12 at% Si wohl zu einem Großteil auf die abnehmende theoretische Festigkeit des Materials aufgrund des zunehmenden Volumenanteils der weicheren SiN_x -Phase zurückzuführen ist. Erst für sehr hohe Siliciumgehalte von über 12 at% nimmt die relative Härte im Rahmen der Fehlergrenzen auf ungefähr 70 % ab.

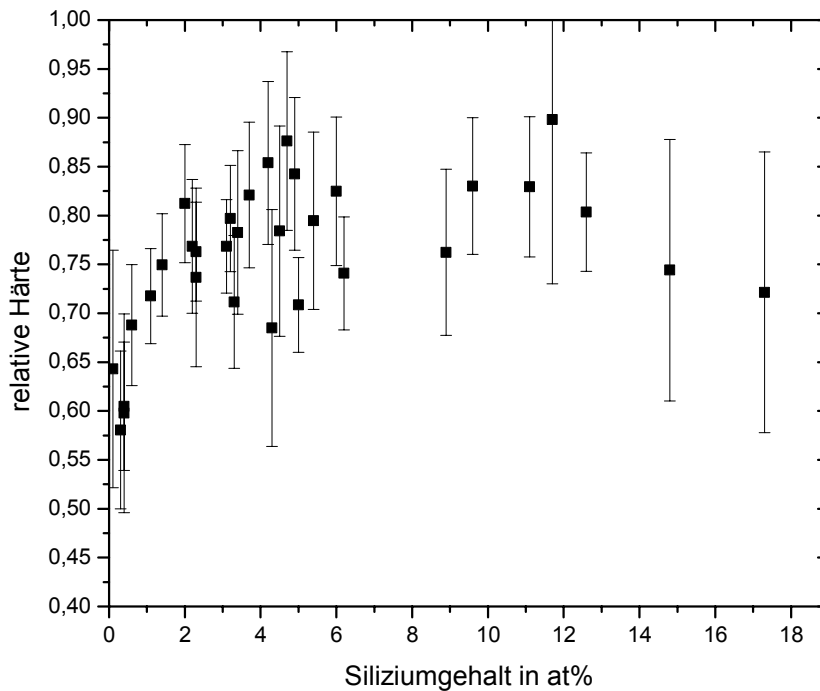


Abbildung 6.4: Relative Härte der im Doppelkathodenprozess hergestellten TiSiN-Schichten in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt.

Insgesamt zeigen die Betrachtungen der theoretischen Festigkeiten, dass die Härtewerte der Schichten dicht am theoretischen Härte-limit liegen. Dies ist nur möglich, wenn sämtliche in Frage kommenden Verformungsmechanismen stark eingeschränkt sind, da sie sonst zu einer Verringerung der Festigkeit und damit der Schichthärte führen würden.

Der prinzipielle Härteverlauf in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt, mit dem starken Härteanstieg bereits für niedrige Siliciumkonzentrationen, einem Plateaubereich der Härte für Siliciumgehalte von 2 bis 5 at% und einem Abfall bei hohen Siliciumkonzentrationen wurde dabei unabhängig von einer Variation der Beschichtungsparameter Biasspannung, Sputterleistung, etc. gefunden. Lediglich die Absolutwerte der gemessenen Härten werden dadurch beeinflusst. Der gleiche Verlauf wurde auch bei den beiden unabhängigen und unterschiedlichen Beschichtungsverfahren, dem Doppelkathodensputtern und dem Mischkathodensputtern gefunden. Die einzigen Ausnahmen bilden dabei zum einen Schichten, die ganz ohne Bias-Spannung abgeschieden wurden. Dies führt, wie bereits an den reinen TiN-Schichten gezeigt wurde, zu einem nicht-dichten Aufwachsen der Schichten und somit zu deutlich verschlechterten mechanischen Eigenschaften. Die zweite Ausnahme sind Schichten, die bei einem so geringen Stickstofffluss abgeschieden wurden, dass die

Schicht schon nahezu metallischen Charakter aufweist. In diesen Fällen können keine sehr hohen Härten erzielt werden.

Im Folgenden werden die einzelnen Verformungsmechanismen, die in TiSiN-Schichten vorkommen können, dargestellt und eine Abschätzung durchgeführt, wie stark die jeweiligen Verformungsmechanismen in den TiSiN-Schichten eingeschränkt sind.

Versetzungsmechanismen

Reines TiN verformt sich hauptsächlich über Versetzungen. Um eine Verformung des Materials zu erschweren und damit die Härte zu steigern, muss also vor allem dieser Mechanismus erschwert werden. Die Peierls-Spannung, das heißt die Spannung die benötigt wird, um eine gerade Versetzung in einem perfekten Kristall zu bewegen, beträgt für TiN 7.1 GPa [Krenn, et al. 1998]. Dies führt nach Gleichung (2) zu einer Härte von 26-28 GPa. Dies entspricht dem Literaturwert [Krenn, et al. 1998] und dem in dieser Arbeit für reines TiN bestimmten Härtewert von 25 GPa. Für eine Analyse der Härtesteigerung wird zunächst dargestellt, in wie weit ein kompletter Einbau des Siliciums in das Titanitridgitter durch Mischkristallverfestigung die Härte steigern könnte. Die Mischkristallverfestigung $\Delta\tau$ kann aus der Arbeit, die beim Einbringen eines Fremdatoms in das Spannungsfeld einer Stufenversetzung geleistet wird, berechnet werden [Courtney 1990]. Bestimmt man hieraus die maximale Kraft, die beim Vorbeibewegen der Versetzung an dem Fremdatom benötigt wird, und betrachtet man die Fremdatome als schwache Hindernisse, so ergibt sich die Mischkristallhärtung durch die elastische Fehlpassung zu

$$\Delta\tau = \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left(\frac{r_0}{b} \right)^3 \right]^{\frac{3}{2}} G |\varepsilon|^{\frac{3}{2}} \sqrt{c} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{r_{Si} - r_{Ti}}{r_{Ti}} \quad (11)$$

mit der Querkontraktion ν , dem Bindungsabstand $r_0=a/2$, dem Burgersvektor $b=a*\sqrt{2}/2$, dem Schubmodul G , der Fehlpassung ε und der Fremdatomkonzentration c . Nimmt man dabei als Maximalabschätzung ionische Atomradien an ($r(\text{Si}^{4+}) = 0.04$ nm für oktaedrische Koordination; $r(\text{Ti}^{3+}) = 0.067$ nm [Lide 2001-2002]), so erhält man eine Verfestigung von maximal 3 GPa bei einem Siliciumgehalt von 3 at%. Umgerechnet in Härtewerte nach

Gleichung (2) beträgt die Steigerung maximal 8 GPa. Tatsächlich findet sich jedoch eine Härtesteigerung um 15-20 GPa. Der Effekt kann also nicht durch eine Mischkristallverfestigung erklärt werden.

Ein zweiter festigkeitssteigernder Mechanismus, der bei kleinen Korngrößen oft herangezogen wird, ist eine Festigkeitssteigerung nach Hall-Petch. Der Hall-Petch Mechanismus beruht auf einem Versetzungsaufstau an der Korngrenze bei der plastischen Verformung. Da sich gleich orientierte Versetzungen aufgrund ihrer Spannungsfelder abstoßen, üben diese Versetzungen eine Kraft auf jede weitere Versetzung aus, die der Triebkraft für die Versetzungsgleitung entgegenwirkt. Zu einem solchen Versetzungsaufstau kann es jedoch nur kommen, wenn mehr als ein Versetzungsring auf einer Gleitebene existieren kann. Bereits bei Siliciumgehalten von 2 bis 4 at% befinden sich die Korngrößen in dem Bereich von 10 bis 50 nm, in dem der Hall-Petch-Mechanismus zum Erliegen kommen muss [Nieh und Wadsworth 1991, Arzt 1998]. Bei diesen kleinen Korngrößen ist es folglich von größerer Bedeutung, ob Versetzungsquellen überhaupt Versetzungen emittieren können. Aufgrund der kleinen Korngrößen sind vorhandene Versetzungen nicht stabil, da korngrenznahe Versetzungen aufgrund ihrer Bildkräfte in die amorphe Grenzfläche gezogen werden können [Hurtado und Freund 1999, Gao, et al. 2001]. Somit müssten für einen von Versetzungen getragenen Verformungsmechanismus zunächst Versetzungen gebildet werden. Nach von Blanckenhagen [von Blanckenhagen 2002] beträgt die für die Funktion einer Versetzungsquelle in einem Korn der Größe $2r$ notwendige Scherspannung

$$\Delta\tau = \frac{4Gb}{2r}. \quad (12).$$

Mit mittleren Werten für die Moduli ($E=450$ GPa; $G=180$ GPa) ergibt sich für die nanokristallinen Körner mit einem Durchmesser von 6 nm eine benötigte Scherspannung von 20 GPa. Nach Gleichung (2) würde dies zu einer Härte von ungefähr 53 GPa führen, ein Wert, der für Schichten mit diesem Modul nicht erreicht wird (siehe Abbildung 6.3). Die Nukleation von Versetzungen ist in Körnern dieser Größe folglich sehr unwahrscheinlich. Für Körner mit einem Durchmesser von 20 nm führt eine analoge Überlegung zu einer Härte von 25 GPa. Hier wäre also eine Nukleation von Versetzungen möglich. Ebenfalls von Bedeutung ist aber, dass die zweite –amorphe– Phase einen Versetzungsübergang von einem Korn in das Nachbarkorn erschwert, was die für eine Versetzungsbewegung be-

nötigten Spannungen erhöht. Bei den feinkristallinen Schichten ist es also nicht von entscheidender Bedeutung, die Versetzungen am Gleiten zu hindern, sondern es ist vielmehr unwahrscheinlich, dass die Versetzungen überhaupt zu einem maßgeblichen Anteil zur Verformung beitragen können.

Mikrorisse

Ein weiterer Verformungsmechanismus bei harten Schichten beruht auf der Bildung von Mikrorissen. Harte Schichten weisen oft eine relativ niedrige Bruchzähigkeit auf, so dass Rissbildung einsetzt, bevor plastisches Fließen des Materials erfolgt. Dann ist die Entstehung und Ausbreitung von Rissen festigkeitsbestimmend. Dabei ist es umso schwieriger, einen Riss zum Wachsen zu bringen, je kürzer die Ausgangsrisslänge ist. Bei den nanokristallinen Schichten ist von sehr kleinen Risslängen auszugehen, da als maximale ursprüngliche Risslänge der Durchmesser eines Kornes, beziehungsweise für die amorphe Phase der Abstand zweier Körner, zu gelten hat. Für das Siliciumnitrid mit einem K_{IC} -Wert von $4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ergibt sich nach dem kritischen Bruchspannungskriterium mit einer anfänglichen Risslänge von 2 nm eine benötigte Spannung von 50 GPa um einen Riss weiter wachsen zu lassen [Courtney 1990]. Obwohl die Bruchzähigkeit des Materials also relativ niedrig ist, spielt aufgrund der kleinen ursprünglichen Risslängen die Rissausbreitung für die Verformung nur bei sehr hohen Spannungen eine Rolle. Ferner ist davon auszugehen, dass aufgrund des zweiphasigen Schichtaufbaus die Bruchzähigkeit gegenüber einphasigen Schichten erhöht ist, da durch die zweite Phase Risse abgelenkt werden können und somit Rissenergie dissipiert werden kann. Allerdings liegen keine quantitativen Erkenntnisse über die Bruchzähigkeit der TiSiN-Schichten vor. Da bei den durchgeführten Bruchzähigkeitsversuchen keine Risse in den Eckpunkten des Härteeindrucks induziert werden konnten, kann lediglich der bereits angesprochene Effekt, dass die Risse sehr schwer anfangen können zu wachsen, bestätigt werden. Eine Quantifizierung der Bruchzähigkeit kann jedoch nur auf Basis tatsächlich gewachsener Risse erfolgen, da hierfür die Risslänge in Abhängigkeit von der Größe des Eindrucks untersucht werden muss.

Andere Verformungsmechanismen

Weitere denkbare Verformungsmechanismen sind die Diffusion und das Korngrenzgleiten. Gegen die Diffusion sprechen die sehr hohen Schmelzpunkte der beteiligten Phasen. TiN weist einen Schmelzpunkt von 3290 °C auf, Si₃N₄ einen Schmelzpunkt von 1900 °C. Die Raumtemperaturversuche finden also bei 0.14 der homologen Temperatur des Si₃N₄, beziehungsweise bei 0.08 der homologen Temperatur des TiN statt. Somit kann ein relevanter Beitrag der Diffusion zur Verformung ausgeschlossen werden. Zudem dient die zweite Phase als Diffusionsbarriere. Da die beiden Nitride nicht mischbar sind, kann lediglich ein Stofftransport innerhalb einer der beiden Phasen stattfinden. Somit sind auch bei erhöhten Temperaturen nur kleine Verformungen über Diffusion realisierbar.

Bei der Betrachtung des Korngrenzgleitens spielt die Geometrie der Kornanordnung eine wichtige Rolle. Betrachtet man den Aufbau einer nanokristallinen Schicht, und einer Schicht aus dem Übergangsbereich der Kornstruktur (Abbildung 6.5a und b), so wird deutlich, dass eine Abrollbewegung der Körner aneinander im Fall der nanokristallinen Struktur deutlich vereinfacht wäre. Im Falle der in Wachstumsrichtung gestreckten Körner ist eine solche Verformung sterisch behindert. Dies ist eine mögliche Erklärung, dass die Schichten mit mittleren Siliciumgehalten höhere Härten aufweisen als die nanokristallinen Schichten der höheren Siliciumkonzentrationen. Betrachtet man jedoch die nur geringe Änderung der Festigkeit in Bezug auf die theoretische Festigkeit, so scheint die Korngrenzphase auch für die nanokristallinen Körner ein Abgleiten wirksam zu behindern.

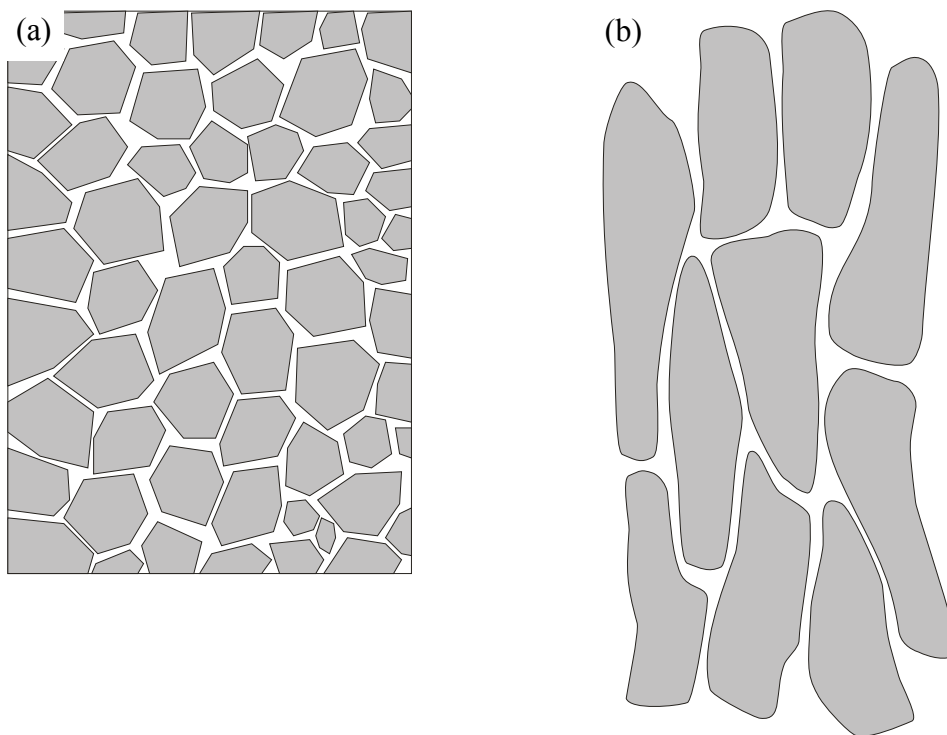


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung einer (a) äquiaxialen, nanokristallinen Struktur, die bei hohen Siliciumgehalten gefunden wird, und (b) der Übergangsstruktur, die bei mittleren Siliciumgehalten gefunden wird (vergleiche Abbildung 4.8, Abbildung 4.9).

Bewertung der mechanischen Eigenschaften

Durch die Darstellung der einzelnen Verformungsmechanismen konnte gezeigt werden, dass jeder eventuell vorkommende Mechanismus durch die Mikrostruktur der Schichten oder durch die intrinsischen Eigenschaften der Schichtkomponenten stark eingeschränkt ist. Dies erklärt, dass nahezu theoretische Schichthärten für die TiSiN-Schichten gefunden wurden. Von entscheidender Bedeutung ist dabei vor allem das Unterbinden der Versetzungsbewegung, welche in reinem TiN den maßgeblichen Verformungsmechanismus darstellt. Das Verhindern dieses Mechanismus aufgrund geometrischer Einengung durch nanokristalline Körner ist für den Anstieg von ungefähr 60 % der theoretischen Härte der TiN-Schichten auf 80 % der theoretischen Härte bei den siliciumhaltigen Schichten verantwortlich.

FEM-Rechnungen zeigen, dass unter der Voraussetzung, dass die Verformung der TiSiN-Schichten durch die SiN_x-Matrixphase dominiert wird, wenn die TiN-Kristallite aufgrund ihrer geringen Korngröße theoretische Festigkeitswerte erreichen. Anhand dieser Berech-

nungen können die gemessenen Härtewerte von 45 GPa für TiSiN-Schichten mit 4.5 at% Si quantitativ verstanden werden. Auch der Rückgang der Härtewerte bei höheren Siliciumgehalten lässt sich auf der Basis der veränderten Kornmorphologie mit dem Übergang von kolumnaren zu äquiaxialen Körnern und dem zunehmenden Anteil der festigkeitsbestimmenden SiN_x-Matrix verstehen. Berechnet man zu Vergleichszwecken für eine Siliciumkonzentration von 4.5 at% die Härte einer TiSiN-Schicht mit gleichem Volumen der TiN-Körner, aber äquiaxialer Kornform (Durchmesser 30 nm), so ergibt sich eine Härte von 41.3 GPa, gegenüber den 46.6 GPa für die TiN-Körner mit einem Aspektverhältnis von 3. Dabei wurde die Streckgrenze der TiN-Teilchen und der SiN_x-Matrix nahezu gleichzeitig erreicht. Die Härtesteigerung durch die längliche Teilchenform gegenüber einer äquiaxialen Form beträgt also ca. 10 %. Eine Berechnung der von Vepřek postulierten optimalen Schichtstruktur mit einem TiN-Teilchendurchmesser von 4 nm bei einer Siliciumkonzentration von 9 at% ergab eine Härte von 39.5 GPa. In diesem Fall sind also kleinere TiN-Teilchen nicht gleichbedeutend mit einer höheren Schichthärte, da der Volumenanteil der Matrixphase zunimmt.

Vergleich der Schichteigenschaften mit Literaturwerten

Die gefundenen Absolutwerte der Härtesteigerung der TiSiN-Schichten befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppen von Diserens und Rebouta, die ihre Schichten in PVD Laborsystemen hergestellt hatten [Diserens, et al. 1999, Vaz, et al. 1999]. Der Verlauf der Härtewerte in Abhängigkeit des Siliciumgehaltes, der in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurde, entspricht dem Verlauf der Gruppe von Diserens, allerdings ist die Abnahme der Schichthärten oberhalb von 6 at% Silicium bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten weniger ausgeprägt. Deutliche Abweichungen ergeben sich zu den von Rebouta und Vepřek für PVD-Schichten gefundenen Härteverläufen [Vepřek, et al. 1996b, Rebouta, et al. 2000]. Bei diesen Gruppen fand sich ein nahezu linearer Anstieg der Schichthärte mit zunehmendem Siliciumgehalt bis hin zu einer Siliciumkonzentration von 9 at%. Vepřek betont in diesem Zusammenhang die Wichtigkeit einer durchgehenden atomar dünnen Bedeckung der TiN-Körner mit Siliciumnitrid, welche ab einer Konzentration von 7 at% erreicht werden kann. Bei dieser Zusammensetzung finden sich nach den Ergebnissen dieser Arbeitsgruppe minimale Korngrößen der TiN-

Kristallite von ungefähr 3 nm [Vepřek, et al. 1997, Vepřek 1998]. Die dort erreichten Härtewerte liegen bei ungefähr 48 GPa.

Im Gegensatz zu den PVD-hergestellten Schichten berichten Vepřek et al. für TiSiN-Schichten, die mit Hilfe von CVD-Verfahren abgeschieden wurden, Härtewerte von mehr als 100 GPa [Niederhofer, et al. 1999, Vepřek, et al. 2000]. Solche Ergebnisse konnten bisher von anderen Arbeitsgruppen nicht bestätigt werden und auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit deuten nicht auf die Möglichkeit hin, mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsverfahren solche Härtewerte zu erreichen. Vepřek et al. führen die extremen Härten auf das Vorhandensein von Titansiliziden in den Schichten zurück, deren Existenz in den in dieser Arbeit charakterisierten Schichten nicht nachgewiesen werden konnte. Die Korngröße der Silizide ist dabei noch geringer als die der TiN-Kristallite. Vermutet wird, dass sich die Silizide hauptsächlich an den Tripelpunkten zwischen den TiN-Körnern befinden [Vepřek, et al. 2000].

Ebenfalls nicht bestätigt werden konnten die Ergebnisse von Meng, der keinen signifikanten Einfluss des Siliciums auf die Härte von TiSiN feststellen konnte [Meng, et al. 2003]. Die maximalen Härtewerte wurden dabei für die niedrigsten Siliciumgehalte gefunden, und liegen bei 32 GPa. In diesen Untersuchungen wurden auch für hohe Siliciumgehalte keine äquialen TiN-Kristallite gefunden, die Kristallite wiesen stets eine größere Ausdehnung in Wachstumsrichtung auf. Der Durchmesser der Kristallite war jedoch kleiner als 5 nm. Da diese Struktur von den equialen Körnern abweicht, die von den anderen Autoren stets beobachtet wurde [Christiansen, et al. 1998], nehmen Meng et al. an, dass die geänderte Kornmorphologie zu den geringen Härtewerten ihrer Schichten führt. Diese Schlussfolgerung kann durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit widerlegt werden, da hier gerade durch die in Wachstumsrichtung ausgedehnten Körnern eine deutliche Härtesteigerung gefunden wurde.

Ein wesentlicher Unterschied der Ergebnisse dieser Arbeit zu der vorherrschenden Meinung in der Literatur [Vepřek, et al. 2000, Patscheider 2003] liegt darin, dass es nicht als notwendig erscheint eine nanokristalline Mikrostruktur mit Korngrößen kleiner 10 nm einzustellen, um hohe Härtewerte zu erreichen. Im Gegenteil, eine Ausnutzung der sterischen Behinderung durch längliche Körner in Kombination mit nanokristallinen Größen und amorpher Zweitphase wird als optimale Schichtstruktur gefunden. Betrachtet man die relativen Härten, so ergibt sich auch über den Wechsel der Struktur zu nanokristallinen Kör-

nen hinaus keine signifikante Änderung der Härtewerte, was darauf hindeutet, dass in diesem Bereich kein Mechanismuswechsel der plastischen Verformung mehr erfolgt. Die Ergebnisse der Gruppe von Diserens lassen aufgrund des vergleichbaren Härteverlaufs einen analogen Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Härteverlauf vermuten [Diserens, et al. 1999, Patscheider 2003], allerdings liegen von dieser Gruppe keine systematischen Analysen der Mikrostrukturentwicklung in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt vor.

Eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse existiert mit Messungen der Gruppe von Nose an ZrSiN-Schichten [Nose, et al. 2002], die ebenfalls eine nanokristalline, zwei-phasige Mikrostruktur aus kristallinem ZrN und amorphem SiN_x aufweisen. Nose et al. finden ein Härtemaximum für Siliciumgehalte von ungefähr 3 at% (Abbildung 6.6). Für diesen Siliciumgehalt ergaben sich Härten von 35 GPa gegenüber ungefähr 25 GPa für reines ZrN. Gleichzeitig zeigten TEM-Untersuchungen für die Schichten mit maximaler Härte eine kolumnare Mikrostruktur mit ZrN-Kristalliten, die eine Ausdehnung von 20 nm in Wachstumsrichtung besitzen. Die Autoren konnten keine Hinweise auf eine amorphe Zweitphase in diesem System finden und vermuten, dass Mischkristallverfestigung für den Anstieg verantwortlich sein könnte. Eine Vermutung, die auf die von uns untersuchten TiSiN-Schichten sicher nicht zutrifft, wie die in Kapitel 6.2.2 dargestellten Berechnungen zeigen.

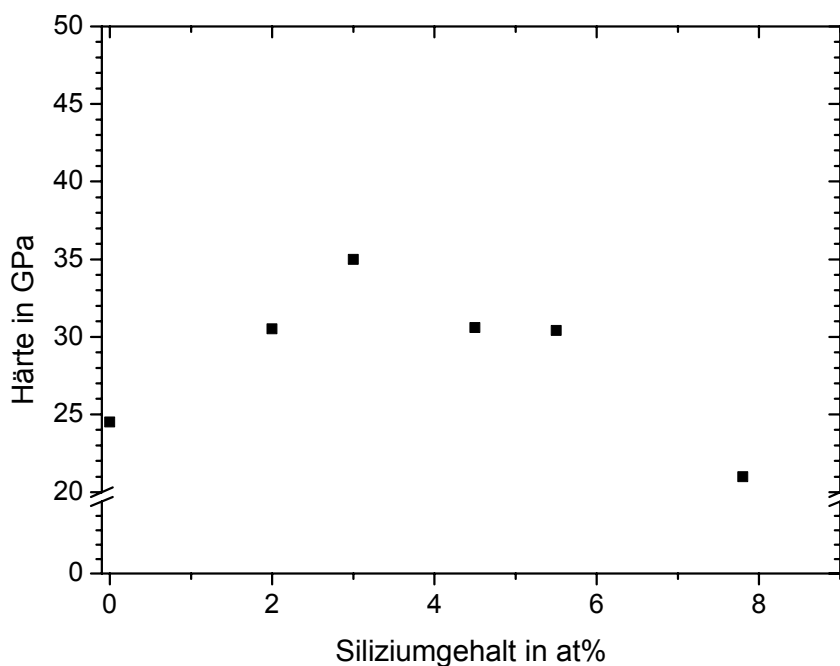


Abbildung 6.6: Härteverlauf mit Variation des Siliciumgehaltes in ZrSiN-Schichten nach Nose [Nose, et al. 2002].

Fazit

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es mit den industriellen Beschichtungsanlagen möglich war, die Härte von TiN-Schichten durch Zugabe von Silicium deutlich zu steigern. Eine maximale Härtesteigerung wurde dabei für Siliciumgehalte von 2 bis 5 at% gefunden. Die Härtewerte liegen hier um 45 GPa, und entsprechen damit nahezu einer Härtesteigerung um den Faktor zwei gegenüber reinem TiN. TEM-Untersuchungen ergaben eine Abnahme der Korngröße mit zunehmendem Siliciumgehalt. Sehr geringe Siliciumgehalte von unter 1 at% ergaben kolumnares Schichtwachstum, wie es auch für reines TiN gefunden wird. Im Bereich der maximalen Härtewerte wurde ein Übergangstruktur zwischen kolumnaren und äquialen Schichtwachstum gefunden. Die TiN-Körner sind in Wachstumsrichtung ausgedehnt, erstrecken sich jedoch nicht über die gesamte Schichtdicke, sondern besitzen lediglich eine Länge von ungefähr 60 nm. Senkrecht zur Wachstumsrichtung beträgt die Korngröße 20 nm. Siliciumgehalte von über 6 at% führten zu nanokristallinen Schichten mit einer Korngröße von ca. 6 nm. Die absoluten Härtewerte nahmen gegenüber dem Siliciumbereich von 2 bis 5 at% ab, die relativen Härten bleiben jedoch konstant bei circa 80 % der theoretischen Härte. Es wurden zahlreiche Abschätzungen vorgestellt, um zu erklären, wie in diesen Schichten Härtewerte nahe der theoretisch möglichen Härtewerten erhalten werden konnten. FEM-Rechnungen ermöglichen ein quantitatives Verständnis der gemessenen Härtewerte. Demnach tritt bei abnehmender TiN-Korngröße ein Wechsel des festigkeitsbestimmenden Mechanismus ein. Bei TiN-Körnern mit einem Durchmesser von mehr als ca. 50 nm ist die Verformung der TiN-Körner über Versetzungsbewegung der entscheidende Mechanismus. Bei kleinen TiN-Korngrößen wird die Verformung hingegen durch die Matrixphase dominiert.

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurden in industriellen Anlagen hergestellte TiSiN-Schichten untersucht. Ein erster Schwerpunkt galt dabei der Charakterisierung der Mikrostruktur der Schichten in Abhängigkeit des Siliciumgehaltes. Es konnte gezeigt werden, dass Schichten mit einem sehr geringen Siliciumgehalt von < 1 at% kolumnares Kornwachstum zeigen, wie es auch von reinen TiN-Schichten bekannt ist. Mit zunehmendem Siliciumgehalt nehmen die Teilchengröße der TiN-Körner und deren Aspektverhältnis signifikant ab. Bei mittleren Siliciumgehalten von 2 bis 6 at% finden sich TiN-Kristallite mit einer Kornausdehnung in Wachstumsrichtung von ungefähr 60 nm und senkrecht zur Wachstumsrichtung von ungefähr 20 nm. Bei Siliciumgehalten von mehr als 6 at% wurde eine äquiaxiale nanokristalline Kornstruktur mit einer Korngröße von ca. 6 nm gefunden. XRD und Elektronenbeugungsexperimente deuten darauf hin, dass TiN die einzige kristalline Phase in den untersuchten Schichten darstellt. XPS-Untersuchungen lassen die Existenz einer amorphen Korngrenzphase aus SiN_x vermuten. Diese Zweitphase ist sehr wahrscheinlich maßgeblich für die feine Kornstruktur der TiN-Kristallite verantwortlich, da sie während der Abscheidung zu einer Abdeckung der wachsenden TiN-Kristallite führt und damit die Nukleation neuer TiN-Keime verursacht. Es konnte gezeigt werden, dass es mit den verwendeten industriellen Beschichtungsanlagen möglich ist, nanokristalline Schichten herzustellen.

Das Hauptaugenmerk der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften galt der Härte der TiSiN-Schichten in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt. Hier wurde schon bei geringen Siliciumkonzentration im Bereich von 2 at% ein starker Anstieg der Schichthärten von 25 GPa auf 40 GPa festgestellt. In einem Siliciumbereich von etwa 2 bis 5 at% wurden konstant hohe Härtewerte von 40 – 50 GPa gefunden. Für höhere Siliciumgehalte wurde ein Rückgang der Härtewerte auf 30 – 35 GPa festgestellt. Ein Vergleich mit maximalen

Härtewerten, die aus der theoretischen Scherfestigkeit erhalten wurden, ergab eine relative Schichthärte von 80 % im Bereich des Härtemaximums. Dies zeigt, dass die verschiedenen in Frage kommenden Verformungsmechanismen wie Versetzungsbewegung, Mikrorisse, Diffusion oder Korngrenzgleiten in diesen Schichten stark behindert sein müssen. Quantitative Abschätzungen der für die einzelnen Mechanismen benötigten Scherspannungen bestätigen dieses Verhalten. Der wesentliche Grund für die hohen Härtewerte ist die geringe Korngröße des Titanitrids sowie das Aspektverhältnis der Körner.

Die Ergebnisse der FEM-Rechnungen von Ji und Gao zeigen, dass unter der Voraussetzung nanokristalliner TiN-Körner mit theoretischer Festigkeit die Verformung ausschließlich durch die Matrixphase bestimmt wird. Berechnungen dieser Art können die gefundenen Härten der TiSiN-Schichten in Abhängigkeit von ihrer Mikrostruktur sehr gut wiedergeben und quantitativ erklären. Für Schichten, deren maximale experimentelle Härtewerte bei ca. 45 GPa liegen, ergeben sich berechnete Härtewerte von 46.5 GPa. Der Abfall der Härtewerte bei höheren Siliciumkonzentrationen kann zum einen auf den zunehmenden Volumenanteil der Korngrenzphase zurückgeführt werden, zum anderen auf das zurückgehende Aspektverhältnis der TiN-Körner, welches zu einer höheren effektiven Spannung in der Matrixphase führt. Die Berechnungen zeigen des Weiteren einen Mechanismuswechsel bei einer Abnahme der TiN-Kristallitgröße. Bei kleinen Siliciumgehalten und großen TiN-Körnern wird zuerst die Streckgrenze des TiN erreicht, eine Verformung des TiN ist also festigkeitsbestimmend. Bei höheren Siliciumgehalten und kleineren Kristallitgrößen wird zuerst die Streckgrenze des Matrixmaterials erreicht. In diesem Bereich ist also die Verformung der Matrix festigkeitsbestimmend. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit der experimentellen Untersuchung der relativen Härten. Für den Bereich niedriger Siliciumgehalte wurde eine relative Härte von ca. 60 % gefunden, für mittlere und hohe Siliciumgehalte von ca. 80 %. Diese Zunahme der relativen Härte ist ein Hinweis auf den Mechanismuswechsel bei der Verformung der TiSiN-Schichten.

Anhang A: Substrat-Krümmungsmessung zur Untersuchung des thermomechanischen Verhaltens von TiN- und TiSiN-Schichten

A.1 Grundlagen

Um die Entwicklung der Druckspannungen der TiSiN-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur zu verfolgen, wurden Substrat-Krümmungsmessungen durchgeführt (siehe 3.4.2). Die Proben wurden mit einer Rate von 6 K/min aufgeheizt und abgekühlt. Alle 10 K erfolgte eine Messung der Probenkrümmung, und damit nach der Stoney-Gleichung (Gleichung (4)) der Spannungen in den Schichten [Stoney 1908]. Der Fehler der Absolutwerte in der Spannung liegt bei ca. 10 %. An den Substraten wurden vor der Beschichtung Referenzmessungen durchgeführt. Um chemische Reaktionen zwischen der Titan-Haftsicht und dem Siliciumsubstratmaterial zu verhindern, wurden mit Siliciumnitrid passivierte Wafer als Substratmaterial verwendet. Die gemessenen Spannungswerte beinhalten stets auch die Titan-Haftsicht. Um die eigentliche Spannung der TiN-, beziehungsweise TiSiN-Schichten zu erhalten, hätte eine Beschichtung der Substratrückseite mit Titan durchgeführt werden müssen. Da aber Titanschichten in der verwendeten Beschichtungsapparatur aufgrund von Restsauerstoff oxidieren, ist eine Korrektur nicht möglich. Aufgrund der Titan-Haftsicht ist eine Verschiebung der absoluten Spannungswerte nicht auszuschließen. Daher sind die Messungen im Anhang aufgeführt.

A.2 Ergebnisse

Abbildung A. 1 zeigt den ersten und zweiten Temperaturzyklus der Messung einer TiN-Schicht, die mit einer Titanhaftschiicht auf passiviertem Siliciumsubstrat abgeschieden wurde. Während des ersten Aufheizvorgangs stiegen die Druckspannungen bis zu einer Temperatur von 400 °C leicht von 550 MPa auf 600 MPa an. Oberhalb von 600 °C setzte eine deutliche Spannungsrelaxation ein. Bei einer Temperatur von 600 °C lagen noch 400 MPa Druckspannung in der Schicht vor. Die Abkühlkurve zeigt ein annähernd lineares Spannungs-Temperaturverhalten. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurden Druckspannungen um 100 MPa in der Schicht registriert. Der zweite Temperaturzyklus folgte während des Aufheizens und des Abkühlens im Wesentlichen dem Abkühlkurvenverlauf des ersten Zyklusses. Die Steigung des thermo-elastischen Bereichs beträgt -0.67 MPa/K.

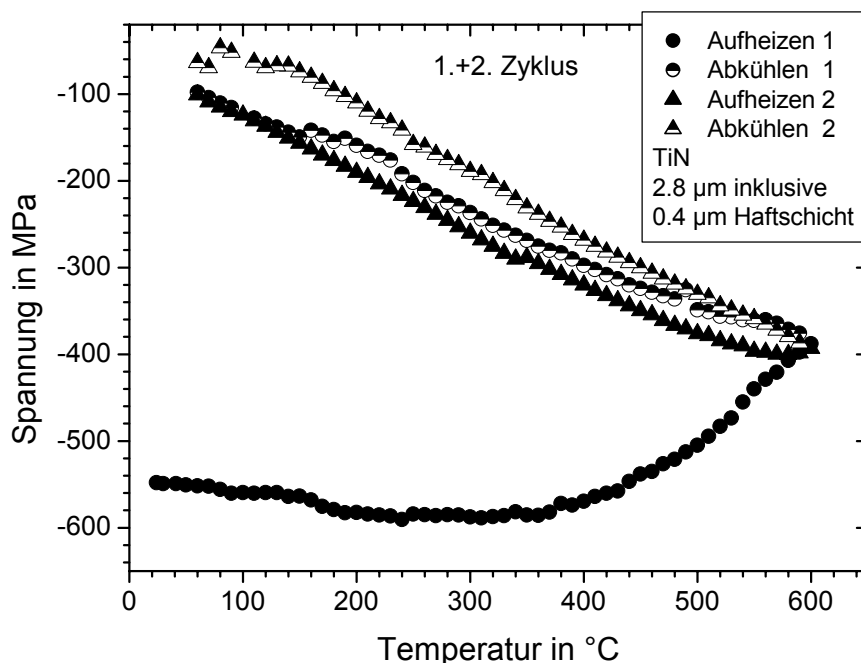


Abbildung A. 1: Erster und Zweiter Temperaturzyklus einer 2.4 µm dicken TiN-Schicht, die auf einem mit einer 0.4 µm dicken Titanhaftschiicht versehenen Substrat abgeschieden wurde. Der erste Zyklus zeigt einen deutlichen Abbau der Druckspannungen oberhalb von 400 °C. Die Abkühlkurve des ersten Zyklus sowie der gesamte zweite Messzyklus verlaufen nahezu thermo-elastisch.

Während des 3. Temperaturzyklus dieser Schicht wurde eine Spannungsrelaxation bei 550 °C durchgeführt (Abbildung A. 2a und b). Während der ersten ungefähr 1000 s (~15 min) wurde nur eine sehr geringe Spannungsrelaxation festgestellt. Anschließend erfolgte eine nahezu lineare Relaxation der Spannungen. Bei Raumtemperatur wies die relaxierte Probe Zugspannungen von 150 MPa auf.

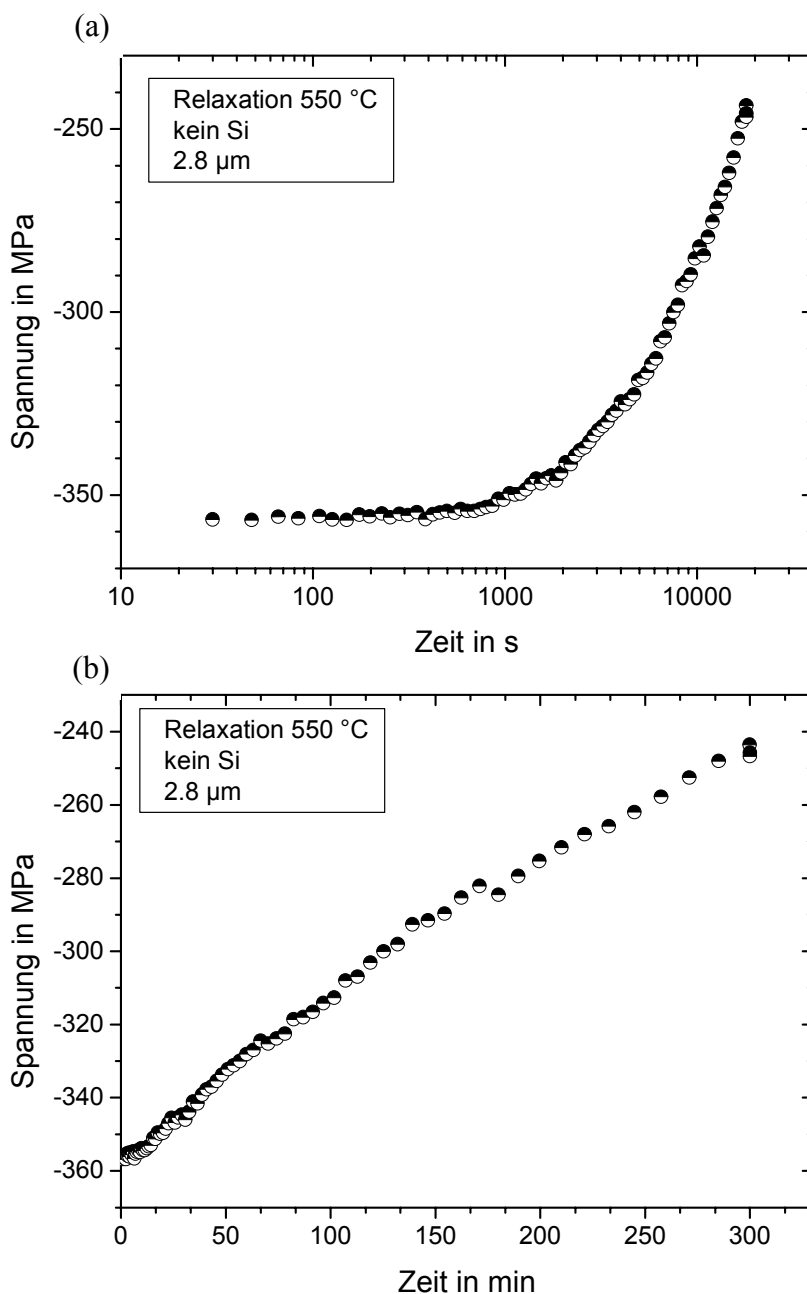


Abbildung A. 2: Spannungsrelaxation eines TiN-Schicht/Titanhaftschrift-Verbundes bei einer Temperatur von 550 °C. Darstellung mit (a) logarithmischer Zeitskala und (b) mit linearer Zeitskala.

Eine TiSiN-Schicht mit 17 at% Si zeigte während des 1. Temperaturzyklus keine signifikante Änderung der Druckspannungen während des Aufheizens auf 600 °C (Abbildung A. 3). Beim Abkühlen nahmen die registrierten Druckspannungen unterhalb von 500 °C deutlich ab. Der Spannungsverlauf scheint hier einer thermo-elastischen Geraden zu folgen.

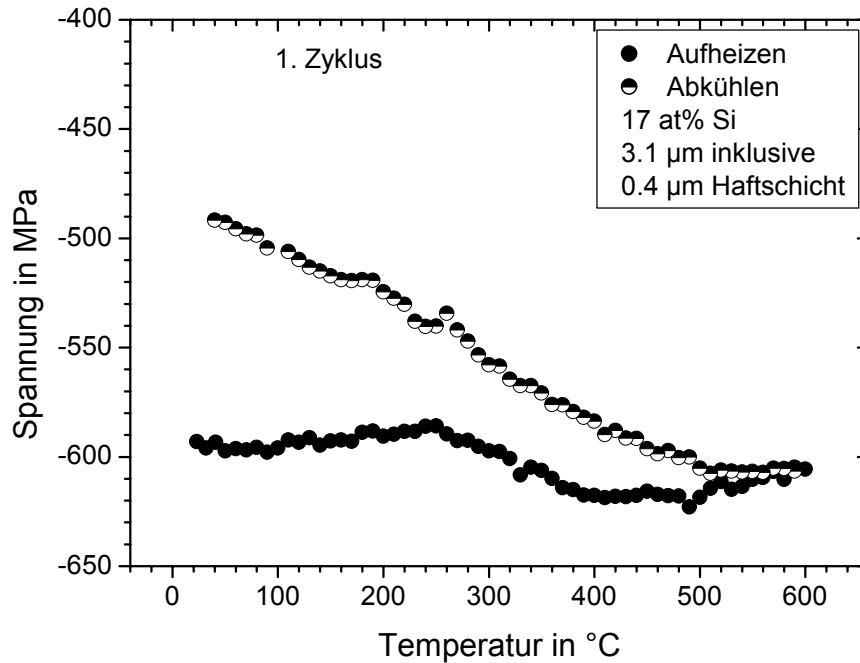


Abbildung A. 3: Erster Temperaturzyklus eines TiSiN-Schicht/Titanhaftschrift-Verbundes.

Eine Relaxation dieser Schicht bei 600 °C zeigt einen leichten Rückgang der Schichtspannungen nach ungefähr 3000 s (Abbildung A. 4a und b). Ein Temperatur-Spannungszyklus, der nach dieser Auslagerung gemessen wurde, folgt im Wesentlichen einer thermo-elastischen Geraden (Abbildung A. 5).

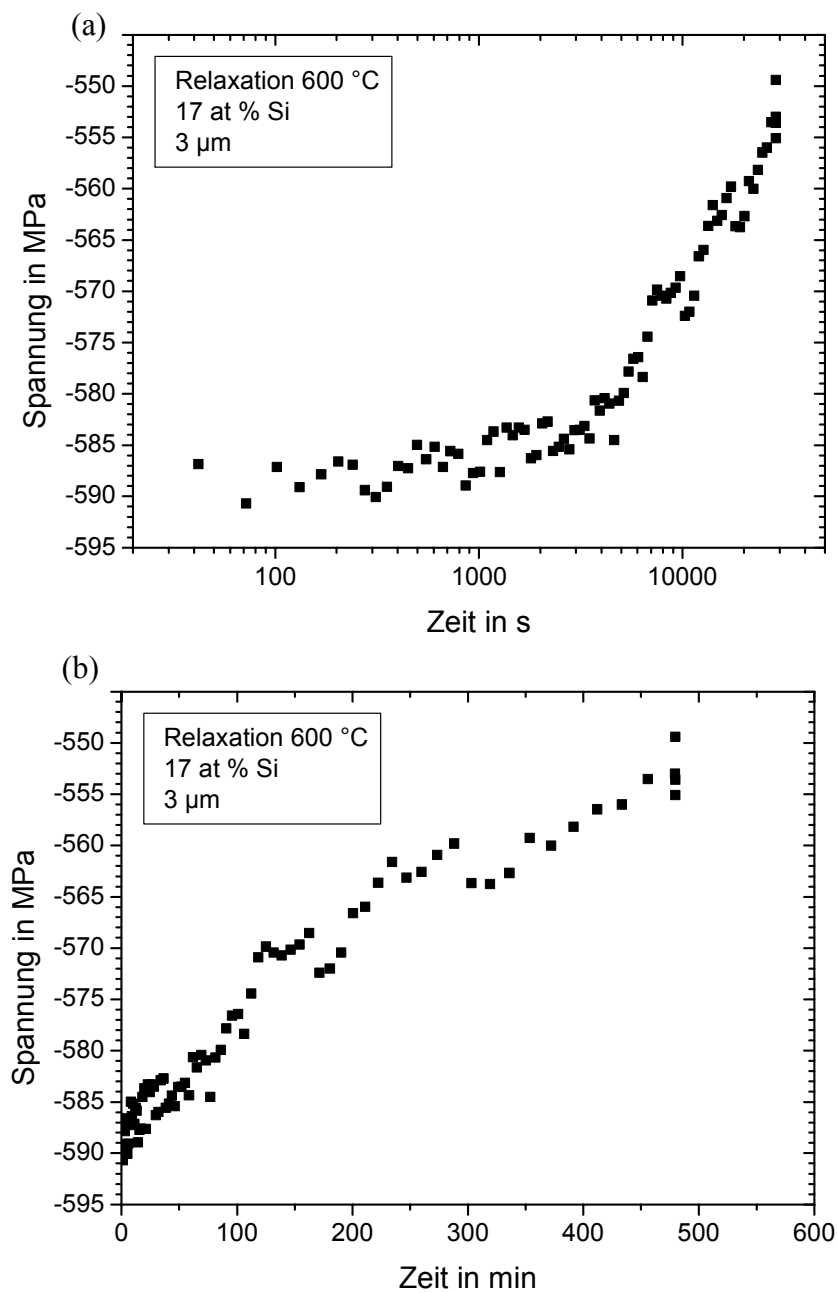


Abbildung A. 4: Spannungsrelaxation einer siliciumreichen TiSiN-Schicht bei 600 °C. Eine deutliche Spannungsrelaxation setzt erst nach ca. 3000 s ein. Darstellung mit (a) logarithmischer Zeitskala und (b) mit linearer Zeitskala.

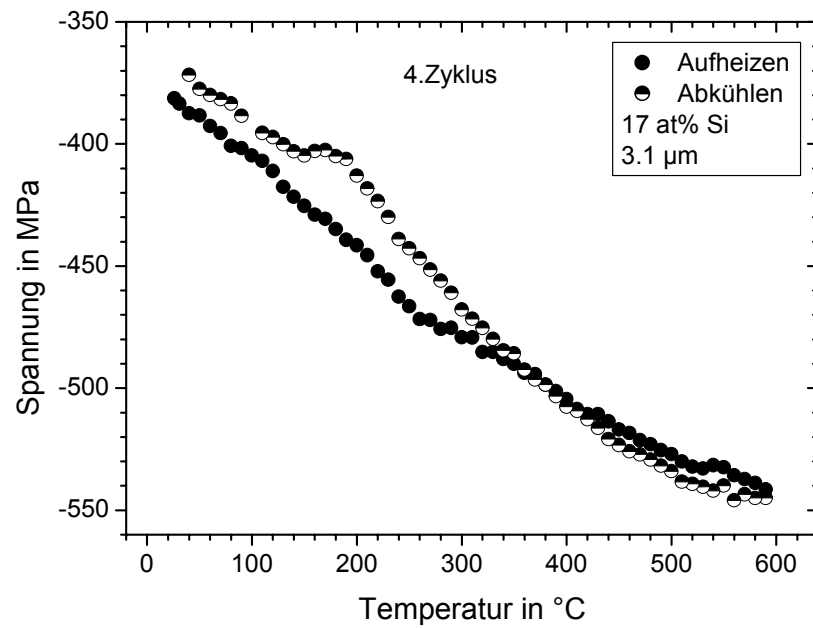


Abbildung A. 5: Vierter Temperaturzyklus eines TiSiN-Schicht/Titanhaftschrift-Verbundes.

Nach den Relaxationsversuchen wurden erneut die Härten der beiden Schichten gemessen. Es ergab sich dabei keine Abnahme der Härtewerte im Vergleich zu den Ergebnissen vor der Auslagerung (ca. 26 GPa für TiN und ca. 31 GPa für 17 at% Si). Dies ist ein weiterer Beleg, dass die gemessenen Härten keinen Effekt der inneren Druckspannungen der Schichten darstellen.

A.3 Diskussion

Die Substrat-Krümmungs-Untersuchungen an der TiN- und der TiSiN-Schicht zeigen, dass oberhalb von 400-500 °C ein Spannungsabbau in den Schichten erfolgt. Der Spannungsabbau setzt bei siliciumfreien Schichten bei einer niedrigeren Temperatur ein und erfolgt deutlich schneller. Während des ersten Aufheizvorgangs wurde in beiden Fällen keine weitere Erhöhung der Druckspannungen gefunden, wie sie aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats zu erwarten gewesen wäre. Die thermischen Spannungen scheinen mit der gleichen Rate abgebaut zu werden, wie sie entstehen. Dies könnte an Haftungsproblemen der hier untersuchten Schichten liegen. Dass die Haftsicht nicht mehr Spannung aufnehmen kann, ohne zu fließen, kann ausgeschlossen werden, da auch Schichten mit mehreren GPa Druckspannung untersucht wurden. Ebenfalls überraschend ist das Verhalten der Schichten während der Relaxation. Da die Triebkraft zu Beginn der Relaxation am höchsten ist, würde man zu Beginn der Messung einen starken Spannungsabfall erwarten, der dann langsam abnimmt. Typischerweise wird in einer Auftragung der Spannungsentwicklung über der logarithmierten Zeit für einen gegebenen Mechanismus eine Gerade gefunden. Bei den hier untersuchten Schichten scheinen daher zwei verschiedene Mechanismen abzulaufen, wovon einer entweder deutlich langsamer Spannungen abbaut und gleichzeitig den zweiten Mechanismus behindert, oder aber sogar noch weitere Druckspannungen aufbaut. Eine Möglichkeit für einen spannungsaufbauenden Mechanismus wäre die Oxidation der Schicht während der Messung. Auger-Tiefenprofile an den hier vorgestellten Schichten nach der Relaxation ergaben jedoch keinen Hinweis auf eine signifikante Oxidation.

Anhang B: Probentabellen

Tabelle B. 1: Übersicht der im Doppelkathodensputtern hergestellten TiSiN-Schichten.

Bezeichnung	Leistungsverhältnis Ti/Si	Bias in -V	Arbeitspunkt	Si-Gehalt in at%	Härte	E-Modul in GPa
RB 0006	5	100	48	9,6	35	360
RB 0007	4	100	48	11,1	34	350
RB 0008	3	100	48	12,6	32	340
RB 0009	6	250	48	0,4	25,5	360
RB 0010	6	200	48	0,4	35	500
RB 0011	6	150	48	1,1	39,5	470
RB 0012	6	100	50	4,9	37,5	380
RB 0013	6	100	52	0,6	43,5	540
RB 0014	6	100	54	3,1	45	500
RB 0015	6	100	48	4,7	39	380
RB 0016	4	200	48	6,2	29,5	340
RB 0017	7	100	48	1,4	39,5	450
RB 0018	4	100	50	11,7	30,5	290
RB 0019	6	200	50	0,3	17	250
RB 0020	7	100	48	3,3	37,5	450
RB 0021	6	100	56	2	39	410
RB 0022	6	100	56	3,2	42	450
RB 0023	6	100	60	2,3	42	470
RB 0024	6	100	64	5	39	470
RB 0025	6	100	68	8,9	25	280
RB 0026	6	50	48	3,7	37,5	390
RB 0027	6	75	48	4,2	41	410
RB 0028	6	25	48	5,4	33,5	360
RB 0029	6	50	60	6	42,5	440
RB 0030	6	100	54	2,2	45	500
RB 0032	6	100	48	3,4	44	480
RB 0033	6	100	48	2,3	44	510
RB 0034	6	100	48	4,5	45	490
RB 0128	6	100	50	4,3	38,5	480
RB 0129	3	100	50	14,8	30,5	350
RB 0130	2	100	50	17,3	24,5	290
RB 0131	30	100	50	0,1	30,5	405

Tabelle B. 2: Übersicht der mit einer ersten Ti/10 at% Si Mischkathode hergestellten TiSiN-Schichten. (Diese Proben wurden in der Arbeit nicht berücksichtigt, da das Target Konzentrationschwankungen aufwies).

Bezeichnung	Bias in -V	Temperatur in °C	Si-Gehalt in at%	Härte in GPa	E-Modul in GPa
W001	-300	450	0	27,5	520
w002	-300	450	0,6	32	470
W003	-30	450	4,7	30	500
W004	-30	250	5,1	30,5	380
W005	-300	250	0,6	29,5	450
W006	-70	150	2,9	30,5	440
W007	-70	350	3,9	33	360
W008	-70	500	3,8	35	380
W010	-1	500	6,4	26	330
W011	-1	500	6,5	25,5	340
W018	-100	280	0,3	32	420
W019	-30	280	2,2	32,5	390
W020	-30	500	1,5	32,5	410
W021	-30	280	0	28,5	380

Tabelle B. 3: Übersicht der mit einer zweiten Ti/10 at% Si Mischkathode hergestellten TiSiN-Schichten auf Siliciumsubstraten.

Bezeichnung	Bias in -V	Temperatur in °C	Si-Gehalt in at%	Härte in GPa	E-Modul in GPa
W040a	50	450	4,5	44,5	550
W040b	50	450	2,5	43	510
W041	30	450	4,1	36	420
W042	70	450	2,2	41,5	550
W043	100	450	0,5	31	350
W044	0	450	4,6	27	340

Anhang C: English Summary

Introduction

Wear is a major problem in machining operations. It leads to shorter lifetime of components and tools, and therefore to increased production costs. To prevent the degradation of tools, wear resistant coatings are applied.

Single layer coatings consisting of nanocrystalline phases are expected to exhibit outstanding properties by combining e.g. ultra high hardness, high toughness, high temperature stability and low friction. A possible material system to obtain these multifunctional single layer coatings is the TiSiN system, since it allows formation of hard and immiscible nitrides [Vepřek 1999]. TiSiN based coatings with hardness values exceeding 50 GPa were first developed by Li Shizhi et al. [Shizhi, et al. 1992] and further optimized by Vepřek and coworkers using chemical vapor deposition (CVD) [Vepřek und Reiprich 1995, Vepřek, et al. 1995]. The high hardness of these coatings is supposed to originate from a coating microstructure consisting of nanocrystalline TiN (nc-TiN) embedded in an amorphous silicon nitride (a-SiN_x) matrix phase. A nc-TiN phase with average particle diameters of 3 to 4 nm was identified by Vepřek et al. using x-ray diffraction (XRD) [Vepřek, et al. 1995] and transmission electron microscopy (TEM) [Christiansen, et al. 1998] techniques.

The major drawback of CVD grown nc-TiN/a-SiN_x coatings is their limited temperature stability, caused by chloride induced corrosion as a consequence of TiCl₄ and SiCl₄ precursor gases. This problem can be overcome by using unbalanced magnetron sputtering as a deposition method for the TiSiN coatings [Diserens, et al. 1998, 1999]. Diserens et al. were able to prepare TiSiN based coatings with a hardness of 38 GPa and an oxidation rate at 800 °C in air that is one order of magnitude lower than that of standard TiN coatings [Diserens, et al. 1999]. The inter-relationship of hardness and microstructure of the TiSiN

coatings has been discussed contrary in the literature [Vepřek und Argon 2002, Meng, et al. 2003, Patscheider 2003].

Experimental Details

In the present study, TiSiN based coatings were prepared using reactive direct current magnetron sputtering. In a few cases coatings were also grown by arc deposition. All coatings were deposited in industrial-scale production equipment. Magnetron sputtering has been carried out with two separate targets, a titanium and a silicon target, as well as with a mixed titanium/silicon target containing 10 at% silicon. The arc deposition was performed with a mixed target (10 at% silicon). The deposition parameters (bias voltage, nitrogen flux and the sputter power ratio between the two targets) were varied to optimize the hardness and to achieve different microstructures. The main focus of this work was placed on the influence of the silicon content on the microstructure and the mechanical properties of these TiSiN coatings.

The microstructure of the coatings was studied using focused ion beam microscopy (FIB), TEM and high resolution TEM (HRTEM). Cross-sectional TEM samples were prepared with the FIB [Volkert, et al. 2003] and with conventional techniques following the routine described by Strecker et al. [Strecker, et al. 1993]).

The hardness of the coatings has been analyzed with nanoindentation studies using the continuous stiffness technique proposed by Oliver and Pharr [Oliver und Pharr 1992]. Hereby an oscillation of the indenter tip is superimposed to the normal motion of the indenter head. As the hardness and the elastic modulus are calculated from the unloading segment of the indentation, a depth profile of the modulus and the hardness can be measured with every single indentation. The presented results use the mean values of 20 indents per specimen. The error bars represent the standard deviation of these measurements.

The silicon content of the TiSiN-coatings has been measured with a microprobe. The atomic composition was calculated from the measured intensities of the silicon and the titanium K_{α} -edges in comparison to pure silicon and titanium as standard materials. The

nitrogen content was calculated from the difference to 100 %. The mean values of 10 measurements per specimen were used to determine the composition of the coatings. Studies of the chemical binding and the phases in the coating were performed using XRD θ - 2θ measurements and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Results

The microstructural investigations revealed columnar grain growth for coatings containing 0.6 at% silicon with TiN grains extending over the whole coating thickness and with a diameter of about 150 nm. This coating exhibited a strong {111}-texture. With increasing silicon content, the columnar grains became smaller in diameter and were not elongated over the coating thickness. For a silicon content of 4.7 at%, TiN grains with a height of less than 100 nm and a diameter of ~ 20 nm were observed (Figure C. 1). The texture of these coatings also changed with the increased silicon content to a slight {200}-texture. Further increase of the silicon content led to an even stronger decrease in aspect ratio and grain size of the TiN crystallites. For 11 at% silicon, equiaxed TiN nanocrystallites with a diameter of about 6 nm were observed (Figure C. 2). This coating exhibited a {200}-texture.

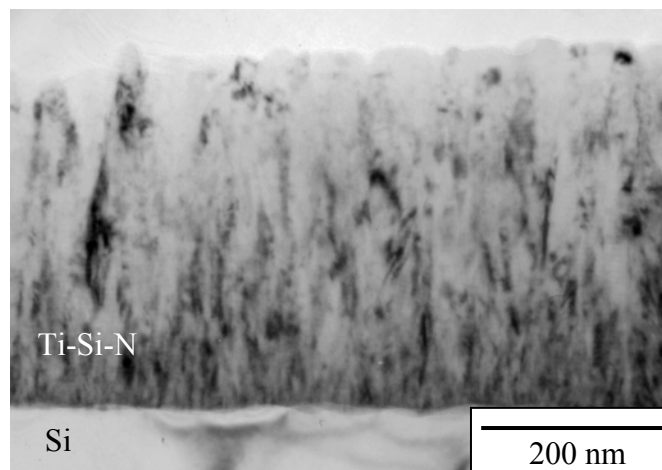


Figure C. 1: TEM image of the microstructure of a TiSiN-coating containing 4.7 at% silicon. Visible are TiN grains on a silicon substrate elongated along the growth direction.

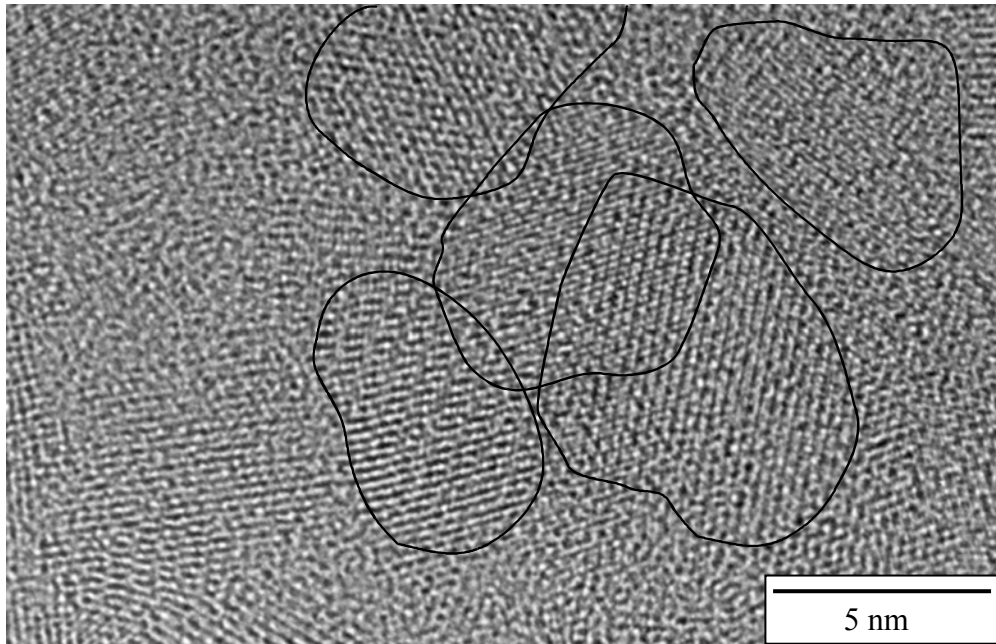


Figure C. 2: TiN-nanocrystallites with a diameter of 6 nm as observed by HRTEM in a TiSiN-coating containing 11 at% Si. The black lines indicate individual grains.

XPS studies revealed the presence of silicon-nitrogen bonds due to a shift of the Si 2p signal from 99.4 eV to 101.5 eV, which is close to the energy of amorphous silicon nitride (101.95 eV). For 12.6 at% silicon, bonds between silicon atoms have also been observed. No evidence for silicon-titanium bonds was observed. XRD studies and selected area diffraction in the TEM have shown reflections stemming from crystalline TiN grains. No other crystalline phases were found in the TiSiN coatings.

The hardness for pure titanium nitride coatings on silicon substrates reached values of ~26 GPa. Independent of the deposition process, the hardness increased by a factor of two even for silicon additions of approximately 1 at%. A maximum hardness of about 45 GPa was found for coatings with a silicon content of 2 to 5 at%. Increasing the silicon content further causes a decrease in hardness (Figure C. 3). The silicon content of the coatings with the highest hardness values coincides with the intermediate grain structure described above.

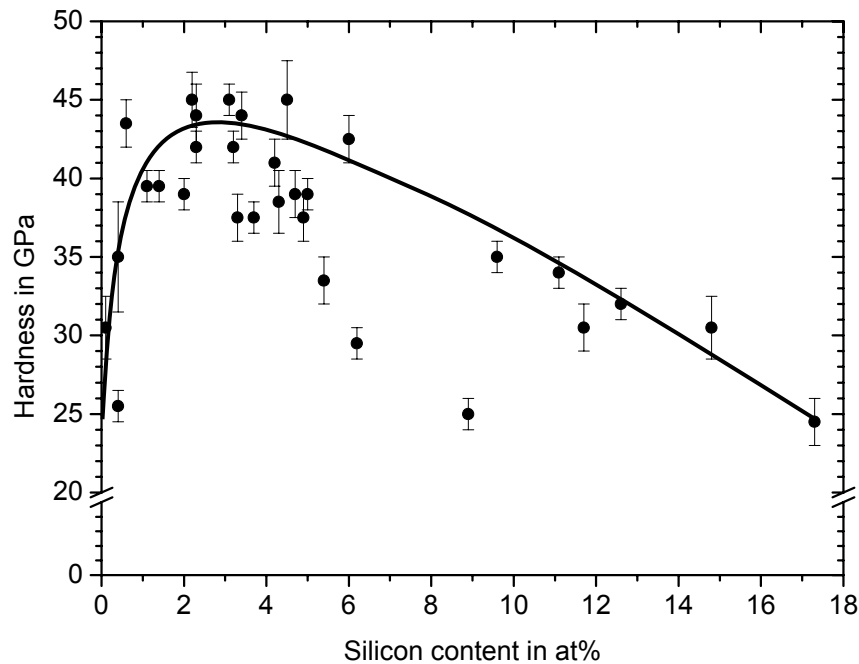


Figure C. 3: Hardness of all TiSiN-coatings deposited with the DC magnetron sputtering system using two separate targets. The scatter in the data points can be to some extent ascribed to the different deposition parameters such as nitrogen flux and bias voltage used to deposit these coatings.

Simulation

Finite element calculations were performed in cooperation with Dr. Ji and Prof. Gao to obtain a quantitative understanding of the measured hardness values in relation to the observed microstructure. The numerical results of these calculations are in agreement with the experimental data. The calculations revealed that for a silicon content of 0.6 at% and TiN-grains with a width of 150 nm, the yield strength of the TiN crystallites dominates the deformation. For more than 4.5 at% silicon and grain sizes of 20 nm and below, the SiN_x matrix phase yields at lower stress values than the TiN crystallites. In this regime, the deformation is therefore dominated by the yielding of the matrix phase. The calculated hardness value for a silicon content of 4.5 at% was 46.5 GPa. This agrees with the experimentally observed value of about 45 GPa. The decrease in hardness for higher silicon concentrations could be attributed to a larger volume fraction of the silicon nitride matrix phase and to a decrease in aspect ratio of the TiN grains. A smaller aspect ratio

leads to a higher effective stress in the matrix, and therefore to yielding at lower loads. Hence, a small aspect ratio of TiN grains decreases the hardness values.

Discussion

The microstructural investigations revealed a decrease in TiN crystallite size with increasing silicon content from 0 at% to 17 at%. Additionally, the aspect ratio of the grains becomes smaller with an increasing amount of silicon. This effect is caused by the presence of 2 immiscible phases in the coatings. The XRD and XPS results imply that nanocrystalline TiN grains are embedded in an amorphous SiN_x grain boundary phase. The two immiscible nitride phases separate during deposition. By increasing the amount of SiN_x it becomes more likely that the amorphous SiN_x phase covers TiN grains during film growth. As a consequence, nucleation of new TiN grains has to occur again, resulting in a more fine grained microstructure. At silicon contents of 2-6 at% an intermediate region evolves, since the TiN crystallites have statistically more time to grow before they are covered by the SiN_x phase than at silicon contents > 6 at% which results in TiN grain sizes of approximately 6 nm.

Conventional TiN coatings deform by dislocation-based plasticity. The significant hardness increase is direct evidence that this deformation mechanism is inhibited by the addition of silicon. A solid solution hardening of the TiN phase with silicon cannot explain the observed hardness increase, as a theoretical estimation indicates. A calculation of the theoretical hardness values from the theoretical shear strength shows that hardness values of about 80 % of the theoretical limit are obtained in the TiSiN coatings with silicon contents of 2 - 12 at% (Figure C. 4). In combination with estimated values for possible deformation mechanisms, such as dislocation glide, diffusion, microcracking and grain boundary sliding, the calculated relative hardness values lead to the conclusion that these deformation mechanisms can hardly operate.

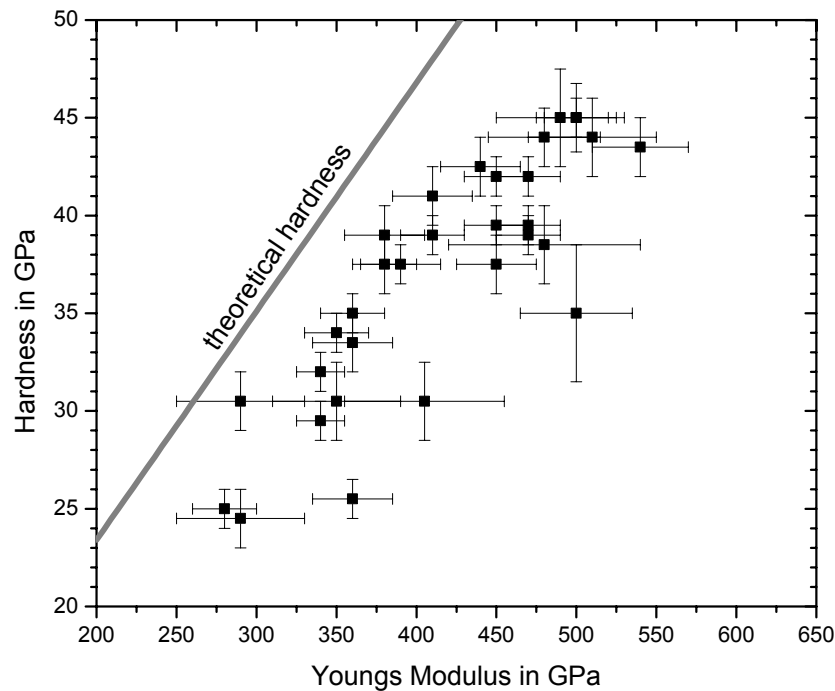


Figure C. 4: Theoretical hardness limit and measured hardness values for the DC magnetron sputtered TiSiN-coatings.

The small grain sizes are most likely responsible for preventing dislocation motion and even dislocation nucleation. As the relative hardness values do not change significantly between 2 - 12 at% silicon, no change of the dominant deformation mechanism is expected. Therefore it can be speculated that the titanium nitride grains in the coatings with 2 to 5 at% will not deform by dislocation mechanisms. The deformation is most likely localised in the amorphous phase as indicated by the FEM results. The decrease in absolute hardness values for silicon contents of more than 5 at% can be mainly attributed to an increase in the volume fraction of SiN_x , which is less stiff and thus reduces the upper limit of the theoretical hardness.

The resistance of the material to deformation by microcracking can be mainly attributed to a small initial crack length of the material. This leads to high stresses to initiate crack growth. For example an initial crack with a length of 2 nm in the SiN_x phase would require a stress of 50 GPa for the initiation of crack growth [Courtney 1990]. The toughness of the material itself is expected to be slightly better than for pure silicon nitride because the second phase can dissipate crack energy, hindering crack propagation. The deformation via diffusion mechanisms can be neglected due to the high melting points of the phases. Grain

boundary sliding is expected to be more difficult for the grains with the intermediate microstructures and an aspect ratio larger than one, because of steric hindrance.

Conclusions

The possibility to deposit nanocrystalline titanium nitride/silicon nitride composites with industrial sized deposition techniques has been demonstrated. But contrary to the common opinion, the coatings with the smallest crystallites did not yield the best mechanical properties. Maximum hardness values were observed for coatings with a silicon content of 2 to 5 at%. In this composition range, an intermediate microstructure with columnar TiN nanocrystallites is present, whereas pure TiN reveals micron-sized columnar grains and TiSiN coatings with silicon contents > 6 at% are equiaxed nanocrystalline. Analysis of possible deformation mechanisms and an estimation for the theoretical hardness were performed. The results show that every possible deformation mechanism in the TiN grains is substantially hindered, which explains the observed hardness values of up to 50 GPa corresponding to ~ 80 % of the theoretical hardness.

Finite Element calculations revealed that the deformation in the coatings with medium and high concentrations of silicon is dominated by the SiN_x matrix. The microstructure of the coatings leads to a load ratio > 1 between the TiN grains and the SiN_x matrix. The simulations indicated that the observed hardness values are optimized with respect to the microstructure of the TiSiN coatings.

Literaturverzeichnis

- E. Arzt (1998): *Size Effects in Materials Due to Microstructural and Dimensional Constraints: A Comparative Review*, Acta Materialia **46**, 5611-26
- B. v. Blanckenhagen (2002): *Versetzungen in dünnen Metallschichten*, Universität Stuttgart, Stuttgart, Dissertation
- S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk und S. Vepřek (1998): *Microstructure of Novel Superhard Nanocrystalline-Amorphous Composites as Analyzed by High Resolution Transmission Electron Microscopy*, Journal of Vacuum Science and Technology **B 16**, 19-22
- T. H. Courtney (1990): *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw-Hill, New York
- M. Diserens, J. Patscheider und F. Lévy (1998): *Improving the Properties of Titanium Nitride by Incorporation of Silicon*, Surface and Coatings Technology **108-109**, 241-46
- M. Diserens, J. Patscheider und F. Lévy (1999): *Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Nanocomposite TiN-SiN_x Physical-Vapour-Deposited Thin Films*, Surface and Coatings Technology **120-121**, 158-65
- M. F. Doerner und W. D. Nix (1986): *A Method for Interpreting the Data from Depth-Sensing Indentation Instruments*, Journal of Material Research **1**, 601-09
- H. Gao, B. Ji, I. Jäger, E. Arzt und P. Fratzl (2003): *Materials Become Insensitive to Flaws at Nanoscale: Lessons from Nature*, PNAS **100**, 5597-600
- H. Gao, L. Zhang und S. P. Baker (2001): *Dislocation Core Spreading at Interfaces between Crystalline and Amorphous Solids*, Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings **673**, P6.6.1-P6.6.12
- J. Gong, J. Wang und Z. Guan (2002): *A Comparison Between Knoop and Vickers Hardness of Silicon Nitride Ceramics*, Materials Letters **56**, 941-44

- A. Grill (1999): *Diamond-Like Carbon: State of the Art*, *Diamond and Related Materials* **8**, 428-34
- M. v. Heimendahl (1970): *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg, Braunschweig
- H. Holleck (1986): *Material Selection for Hard Coatings*, *Journal of Vacuum Science and Technology* **A4**, 2661-69
- J. A. Hurtado und L. B. Freund (1999): *The Force on a Dislocation Near a Weakly Bonded Interface*, *Journal of Elasticity* **52**, 167-80
- F. Kauffmann, G. Dehm, E. Arzt, V. Schier, S. Henke, A. Schattke und T. Beck (2001): *Microstructure of Physical Vapour Deposited Ti-Si-N Coatings*, MRS Fall Meeting in Boston, R. Singk, R. Partck, M. Muhammed, M. Senna und H. Hofmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings*, **704** W7.3.1-W7.3.6
- A. Kelly (1973): *Werkstoffe hoher Festigkeit*, Vieweg, Braunschweig
- C. R. Krenn, J. W. Morris, S.-H. Jhi und J. Ihm (1998): *Relationships between Atomistic Bonding and Intrinsic Macroscopic Hardness*, in A. Kumar, Y.-W. Chung und R. W. J. Chia, *Hard Coatings based on Borides, Carbides & Nitrides*, TMS, 379-88
- D. R. Lide (2001-2002): *Handbook of Chemistry and Physics 82nd Edition*, CRC Press, New York
- P. Marsh (1964a): *Plastic Flow and Fracture of Glass*, *Proceedings of the Royal Society A* **282**, 33-43
- P. Marsh (1964b): *Plastic Flow in Glass*, *Proceedings of the Royal Society A* **279**, 420-35
- J. Melngailis (1987): *Critical Review: Focused Ion Beam Technology and Applications*, *Journal of Vacuum Science and Technology* **B5**, 469-95
- W. Meng, X. Zhang, B. Shi, J. Jiang, L. Rehn, P. Baldo und R. Tittsworth (2003): *Structure and Mechanical Properties of TiSiN Ceramic Nanocomposite Coatings*, *Surface and Coatings Technology* **163-164**, 251-59
- W. Meng, X. Zhang, B. Shi, R. Tittsworth, L. Rehn und P. Baldo (2002): *Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Si-N Coatings*, *Journal of Material Research* **17**, 2628-32
- W.-D. Münz (1986): *Titanium Aluminum Nitride Films: A new Alternative to TiN Coatings*, *Journal of Vacuum Science and Technology* **A4**, 2717-25
- J. Musil (2000): *Hard and Superhard Nanoconposite Coatings*, *Surface and Coatings Technology* **125**, 322-30
- J. Musil und J. Vlcek (2001): *Magnetron Sputtering of Hard Nanocomposite Coatings and their Properties*, *Surface and Coatings Technology* **142-144**, 557-66

- A. Niederhofer, P. Nesládek, H.-D. Männling, K. Moto, S. Vepřek und M. Jílek (1999): *Structural Properties, Internal Stress and Thermal Stability of nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/TiSi_x and nc-(Ti_{1-y}Al_ySi_x)N Superhard Nanocomposite Coatings Reaching the Hardness of Diamond*, Surface and Coatings Technology **120-121**, 173-78
- T. G. Nieh und J. Wadsworth (1991): *Hall-Petch Relation in Nanocrystalline Solids*, Scripta Metallurgica et Materialia **25**, 955-58
- M. Nose, W. Chiou, M. Zhou, T. Mae und M. Meshii (2002): *Microstructure and Mechanical Properties of Zr-Si-N Films Prepared by RF-Reactive Sputtering*, Journal of Vacuum Science and Technology A **20**, 823-28
- W. C. Oliver und G. M. Pharr (1992): *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*, Journal of Material Research **7**, 1564-83
- H. Öttel (1997): *PVD Methods and Microstructure of Coatings*, Mechanical Behaviour of PVD Coated Materials in Holzgau, H. Öttel, S. Hogmark und J. v. Stebut, TU Bergakademie Freiberg, 17-34
- J. Patscheider (2003): *Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection*, MRS Bulletin **28**, 180-83
- G. M. Pharr, W. C. Oliver und F. R. Brotzen (1992): *On the Generality of the Relation Among Contact Stiffness, Contact Area, and Elastic Modulus During Indentation*, Journal of Material Research **7**, 613-17
- F. J. v. Preissig (1989): *Applicability of the Classical Curvature-Stress Relation for Thin Films on Plate Substrates*, Journal of Applied Physics **66**, 4262-68
- L. Rebouta, C. Tavares, R. Aimó, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T. Rojas und J. Odriozola (2000): *Hard Nanocomposite Ti-Si-N Coatings Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering*, Surface and Coatings Technology **133-134**, 234-39
- P. Roquiny, A. Poulet, Y. Leys, J.-C. Descamps, F. Bodart und P. VandenBrande (1999): *Comparative Study of Thin Film Physical Properties for TiN_x Deposited by DC Magnetron Sputtering under Temperatures Less Than 100 °C on Monocrystalline Silicon and Polycrystalline Iron Substrates*, Thin Solid Films **355-356**, 357-62
- Salmang und Scholze (1983): *Keramik Teil 2*, Springer-Verlag, Berlin
- L. Shizhi, S. Yulong und P. Hongrui (1992): *Ti-Si-N Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*, Plasma Chemistry & Plasma Processing **12**, 287-97
- R. Spolenak (1999): *Alloy Effects in Electromigration*, Universität Stuttgart, Stuttgart, Dissertation
- G. G. Stoney (1908): *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis*, Proceedings of the Royal Society A **82**, 172-75

- A. Strecker, U. Salzberger und J. Mayer (1993): *Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy: Reliable Method for Cross-Sections and Brittle Materials*, *Praktische Metallographie* **30**, 482-95
- D. Tabor (1951): *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford
- N. B. Thomsen, A. Horsewell, K. S. Mogensen, S. S. Eskildsen, C. Mathiasen und J. Böttiger (1998): *Residual Stress Determination in PECVD TiN Coatings by X-Ray Diffraction: a Parametric Study*, *Thin Solid Films* **333**, 50-59
- F. Vaz, L. Rebouta, B. Almeida, P. Goudeau, J. Pacaud, J. Rivière und J. B. e. Sousa (1999): *Structural Analysis of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ Nanocomposite Films prepared by Reactive Magnetron Sputtering*, *Surface and Coatings Technology* **120-121**, 166-72
- F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J. Rivière, A. Cavaleiro und E. Alves (2000): *Characterization of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ Nanocomposite Films*, *Surface and Coatings Technology* **133-134**, 307-13
- F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, M. F. d. Silva und J. C. Soares (1998): *Physical, Structural and Mechanical Characterization of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films*, *Surface and Coatings Technology* **108-109**, 236-40
- S. Vepřek (1998): *New Development in Superhard Coatings: The Superhard Nanocrystalline-Amorphous Composites*, *Thin Solid Films* **317**, 449-54
- S. Vepřek (1999): *The Search for Novel, Superhard Materials*, *Journal of Vacuum Science and Technology* **A17**, 2401-20
- S. Vepřek und A. S. Argon (2002): *Towards the Understanding of Mechanical Properties of Super- and Ultrahard Nanocomposites*, *Journal of Vacuum Science and Technology* **B** **20**, 650-64
- S. Vepřek, S. Christiansen, M. Albrecht und H. P. Strunk (1997): *Percolation Threshold in Superhard Nanocrystalline Transition Metal-Amorphous Silicon Nitride Composites: The Control and Understanding of the Superhardness*, *Material Research Society Symposium Proceedings* **457**, 407-12
- S. Vepřek, M. Haussmann und S. Reiprich (1996a): *Superhard Nanocrystalline W_2N /Amorphous Si_3N_4 Composite Materials*, *Journal of Vacuum Science Technology* **A** **14**, 46-51
- S. Vepřek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi und J. Dian (1996b): *Novel Thermodynamically Stable and Oxidation Resistant Superhard Coating Materials*, *Surface and Coatings Technology* **86-87**, 394-401
- S. Vepřek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.-D. Männling, P. Nesladek, G. Dollinger und A. Bergmaier (2000): *Composition, Nanostructure and Origin of the Ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/nc-TiSi₂ Nanocomposites with $H_V = 80$ to ≥ 105 GPa*, *Surface and Coatings Technology* **133-134**, 152-59

- S. Vepřek und S. Reiprich (1995): *A Concept for the Design of Novel Superhard Coatings*, Thin Solid Films **268**, 64-71
- S. Vepřek, S. Reiprich und L. Shizhi (1995): *Superhard Nanocrystalline Composite Materials: The TiN/Si₃N₄ System*, Applied Physics Letters **66**, 2640-42
- C. A. Volkert, B. Heiland und F. Kauffmann (2003): *Preparation of Hard-to-Make TEM Samples Using the FIB Microscope*, Praktische Metallographie **40**, in press
- C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell und J. R. Rumble (eds.) (2001): *NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database*, NIST (<http://srdata.nist.gov/xps/>)
- R. Wiedemann und H. Öttel (1997): *Residual Stresses in Coated Materials*, Mechanical Behaviour of PVD Coated Materials in Holzhau, H. Öttel, S. Hogmark und J. v. Stebut, TU Bergakademie Freiberg, 65-76
- D. B. Williams und C. B. Carter (1996): *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York
- D. E. Wolfe und J. Singh (1999): *Microstructural Evolution of Titanium Nitride (TiN) Coatings Produced by Reactive Ion Beam-Assisted, Electron Beam Physical Vapor Deposition (RIBA, EB-PVD)*, Journal of Materials Science **34**, 2997-3006