

Untersuchung der Abscheidung von Bornitrid auf metallischen Substraten

von der Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

Vorgelegt von
Lars Ulrich
aus Sigmaringen

Hauptberichter: Prof. Dr. A. Lunk
Mitberichter: Prof. Dr. E. Kasper
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 2004

Institut für Plasmaforschung
Universität Stuttgart

2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	9
2	Eigenschaften und Herstellungsverfahren von Bornitrid	13
2.1	Übersicht	13
2.2	Eigenschaften von h-BN	16
2.3	Eigenschaften von c-BN	19
2.4	Plasmagestützte Schichtabscheidung von c-BN	21
2.4.1	Abscheidungsverfahren für c-BN-Schichten	21
2.4.2	Modelle für die c-BN-Schichtabscheidung	22
2.4.3	Experimentell ermittelte Bedingungen für die c-BN-Schichtabscheidung	24
3	Experimenteller Aufbau der Versuchsanordnung	29
3.1	Aufbau der Hohlkathodenbogen-Verdampferanordnung	30
3.1.1	Der Hohlkathodenbogen	30
3.1.2	Betrieb mit thorium-dotierten Wolfram-Hohlkathoden	33
3.1.3	Betrieb mit Lanthanhexaborid-Hohlkathoden	33
3.2	Optimierung der Substratspannung	35
3.3	In situ FTIR-Reflexionsspektroskopie	37
4	Untersuchung der Plasmaparameter und der Borflussrate im Rezipienten	41
4.1	Grundlagen der Langmuir-Sonde	42
4.1.1	Die Sondenkenlinie	43
4.1.2	Die Druyvesteynmethode	45
4.2	Experimentelle Bestimmung der Plasmaparameter	47

4.2.1	Das Plasmapotential	47
4.2.2	Bestimmung der mittlere Elektronenenergie	49
4.2.3	Messung der Elektronendichte	50
4.2.4	Bestimmung der Ionenstromdichte	52
4.3	Bestimmung der Borflussrate	54
4.4	Bestimmung des Ionen- zu Borflussverhältnisses	58
4.5	Experimentelle Kontrolle der berechneten Bedingungen	60
4.6	Optimierung der Plasmaquelle	61
5	Untersuchung des Wachstums von BN-Schichten durch PIRRS	67
5.1	Grundlagen von PIRRS	67
5.1.1	Grundgleichungen	67
5.1.2	Herleitung der dielektrischen Funktion	68
5.1.3	Anwendung des Lorentzischen Oszillatormodells auf Bornitrid .	71
5.1.4	Reflexion und Transmission an Grenzflächen	74
5.1.4.1	Betrachtung einer Grenzfläche	74
5.1.4.2	Erweiterung auf zwei und mehr Grenzflächen	76
5.1.5	Der Berreman-Effekt	80
5.2	Ergebnisse der <i>in situ</i> FTIR-Reflexionsspektroskopie	82
5.2.1	Übersicht über die mit dem experimentellen Aufbau gemessenen IR-Spektren	82
5.2.2	Untersuchung des h-BN-Schichtwachstums mit Hilfe des Berreman-Effektes	85
5.2.2.1	Absorptionslinie mit einem Peak	85
5.2.2.2	Absorptionslinie mit zwei Peaks: Doppelpeak	86
5.2.2.3	Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Berreman-Peaks	88
5.2.3	Einfluss der äußeren Beschichtungsparameter auf die Position des Berreman-Peaks	90
5.2.3.1	Einfluss der Bedampfungsrate auf die Position des Berreman-Peaks	91
5.2.3.2	Einfluss der Substratspannung auf die Position des Berreman-Peaks	93
5.2.4	Simulation der gemessenen IR-Spektren	97

5.2.4.1	Aufbereitung der gemessenen Spektren	98
5.2.4.2	Simulation der in s-Polarisation gemessenen Spektren	99
5.2.4.3	Simulation der in p-Polarisation gemessenen Spektren	100
5.3	HRTEM-Untersuchungen von h-BN-Schichten	102
5.3.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	102
5.3.2	Probenpräparation für die HRTEM-Untersuchungen	104
5.3.3	Herstellung von Proben für die HRTEM-Untersuchungen	105
5.3.4	Auswertung der HRTEM-Aufnahmen	106
5.3.5	Vergleich der Ergebnisse der HRTEM-Untersuchungen mit den Ergebnissen der IR-Reflexionsspektroskopie	107
5.3.6	Untersuchung des Netzebenenabstandes im texturierten h-BN	112
5.3.7	Diskussion der Ergebnisse der <i>in situ</i> FTIR-Reflexionsspektroskopie und der HRTEM	115
6	Untersuchung der Schichteigenschaften	119
6.1	Bestimmung der Mikrohärtigkeit	119
6.2	Brillouin Light Scattering (BLS)	124
6.3	Kalottenschliff	128
6.4	Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	132
6.5	Untersuchung der Schichtabplatzung mit Licht-Mikroskopie und REM	134
7	Simulation der thermischen Spannungen	143
7.1	Thermische Spannungen auf Siliziumsubstrat	145
7.1.1	Thermische Spannungen im System c-BN-Silizium	146
7.1.2	Thermische Spannungen im System c-/h-BN-Silizium	149
7.2	Thermische Spannungen auf metallischen Substraten	150
7.2.1	Thermische Spannungen auf titannitridbeschichtetem Stahl- substrat	150
7.2.2	Thermische Spannungen auf titannitridbeschichtetem Hart- metallsubstrat	152
7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulationen	153
8	Zusammenfassung	157
A	Abstract	165

Symbolverzeichnis

Abkürzungen

LaB ₆	Lanthanhexaborid
BLS	Brillouin Light Scattering
BN	Bornitrid
h-BN	hexagonales Bornitrid
r-BN	rhomboedrisches Bornitrid
t-BN	turbostratisches Bornitrid
c-BN	kubisches Bornitrid
w-BN	wurzitisches Bornitrid
CVD	Chemical Vapor Deposition
EEVF	Elektronenenergieverteilungsfunktion
FEM	Finiten Elemente Methode
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
HKBV	Hohlkathodenbogenverdampfer
HPHT	Hochdruck-Hochtemperatur
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HU	Universalhärte
HV	Vickershärte
IRRS	Infrarot Reflexionsspektroskopie
LO-Mode	Longitudinal Optische Mode
MIR	Mittleres Infrarot
PEPVD	Plasma Enhanced Physical Vapor Deposition
PIRRS	Reflexionsspektroskopie mit polarisierter Infrarotstrahlung
PVD	Physical Vapor Deposition
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

TO-Mode Transversal Optische Mode

Variablen

\vec{B}	Magnetische Induktion
$\langle \varepsilon \rangle$	Mittlere Elektronenenergie
χ	Dielektrische Suszeptibilität
κ	Extinktionskoeffizient
ε	Dielektrizitätskonstante
ε_0	Elektrische Feldkonstante
ε_∞	optische Dielektrizitätskonstante
\vec{E}	Elektrische Feldstärke
$f(\varepsilon)$	Elektronenenergieverteilungsfunktion
γ	Dämpfungskonstante
μ_0	Magnetische Feldkonstante
N	Komplexer Brechungsindex
n	Brechzahl
n_e	Elektronendichte
n_i	Ionendichte
\vec{P}	Elektrische Polarisierung
U_P	Plasmapotential
σ	Stromdichte
\vec{j}	Stromdichte
s	Oszillatorstärke
$k_B T_e$	Elektronentemperatur
v_R	Rayleigh-Geschwindigkeit
ω	Wellenzahl
ω_{LO}	Longitudinal Optische Eigenfrequenz
ω_{TO}	Transversal Optische Eigenfrequenz

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Das kubische Bornitrid (c-BN) ist nach Diamant das zweithärteste bekannte Material. Gegenüber dem Diamant ist es aber chemisch stabiler und bildet keine Verbindungen mit eisen- und nickelhaltigen Legierungen. Ab einer Temperatur von 600°C ist es das härteste bekannte Material. Diese Eigenschaften macht es geradezu ideal für den Einsatz als Verschleißschutzschicht von Werkzeugen für die Stahlbearbeitung. Auch für den Einsatz in der Elektronik ist c-BN interessant. Es ist p- und n-dotierbar, hat einen Bandabstand von 6,4 eV und besitzt nach Diamant die zweitgrößte Wärmeleitfähigkeit.

In der Industrie wird c-BN bereits zur Stahlbearbeitung eingesetzt. Die Werkzeuge bestehen aus mit Hilfe eines Binders gesinterten c-BN Kristalliten. Die c-BN Kristallite werden dafür in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Prozess hergestellt. Bei diesen Werkzeugen hat c-BN seine Einsatzmöglichkeit in der Materialbearbeitung bereits bewiesen. Der Nachteil dieser Werkzeuge ist allerdings die aufwändige Nachbearbeitung des gesinterten Materials.

Neben der kubischen Modifikation gibt es, vergleichbar dem Graphit beim Kohlenstoff, eine hexagonale Modifikation von Bornitrid, die als hexagonales Bornitrid (h-BN) bezeichnet wird. So wie beim c-BN die mechanischen Eigenschaften mit dem Diamant vergleichbar sind, können die mechanischen Eigenschaften von h-BN mit dem Graphit verglichen werden. Es ist ein weiches Material, das z.B. als Trockenschmierstoff oder als Trennmittel verwendet werden kann. Neben den Kris-

tallmodifikationen c-BN und h-BN gibt es noch das wurzitiische (w-BN) und das rhomboedrische (r-BN) Bornitrid. Innerhalb dieser Arbeit sind sie allerdings nur von untergeordneter Bedeutung.

Das wesentliche Problem bei der plasmagestützten Schichtabscheidung sind die hohen Eigenspannungen, die während des Wachstums in den Schichten entstehen. Für das Wachstum der kubischen Phase ist ein Beschuss der Schicht mit Ionen notwendig. Durch diesen Ionenbeschuss werden gleichzeitig intrinsische Spannungen in den Schichten erzeugt. Sie limitieren die Dicke und die Stabilität der abgeschiedenen Schichten. In den meisten Fällen platzten die Schichten schon bei einer Dicke von wenigen 100 nm ab. Im Vergleich dazu ist für den praktischen Einsatz, z.B. als Verschleißschicht, eine Dicke von ca. 2 μm notwendig. Eine Verbesserung der Schichtstabilität kann erreicht werden durch eine Reduzierung der Schichtspannungen und durch die Optimierung der Zwischenschicht zwischen der c-BN-Schicht und dem Substrat.

Neben diesem grundsätzlichen Problem gibt es für eine industrielle Anwendung zusätzliche Anforderungen. Bisher wurden die meisten c-BN Beschichtungen auf Silizium und im Labormaßstab durchgeführt. Für eine industrielle Anwendung werden metallische Substrate und größere Anlagen benötigt.

Ausgehend von dieser Problemstellung ergaben sich folgende Aufgabenbereiche:

1. Die Übertragung des Beschichtungsprozesses vom Labormaßstab auf eine Prototypenanlage:

Für die Abscheidung von c-BN ist ein Schlüsselparameter das Ionen- zu Neutralteilchen-Verhältnis am Substrat. Dieses vom Labormaßstab bekannte Verhältnis sollte hier auf die Prototypenanlage mit einem größeren Volumen übertragen werden. Zur Bestimmung des Verhältnisses wurden in der Anlage die Plasmaparameter und die Borbeschichtungsrate orts aufgelöst bestimmt. Die Bestimmung der Plasmaparameter erfolgte mit einer Langmuir-Sonde. Die Beschichtungsrate wurde durch Beschichtungen von Glassubstraten gemessen. Aus den gewonnenen Ergebnissen ist eine Vorhersage über die Größe des Beschichtungsvolumens innerhalb der Anlage möglich, in dem ein Wachstum von

c-BN erwartet werden kann. Diese Vorhersage konnte experimentell bestätigt werden.

2. Untersuchung der h-BN-Zwischenschicht:

Für die Untersuchung der Wachstumsbedingungen wurde an der Anlage eine *in situ* Infrarot-Reflexionsspektroskopie (IRRS) installiert. Mit ihr konnten während der Beschichtungen im zeitlichen Abstand von minimal 30 Sekunden IR-Spektren von der wachsenden Schicht aufgenommen werden. Als Substrate wurden titannitridbeschichtete Stahlsubstrate verwendet, um die Beschichtung an einem für die Industrie relevanten Material durchzuführen. Zusätzlich tritt an hoch reflektierenden Materialien der Berreman-Effekt auf, der zu einer großen Steigerung der Empfindlichkeit der polarisierten IRRS bei dünnen Schichten führt. Dies erlaubt eine gezielte Untersuchung der Wachstumsbedingungen der h-BN-Zwischenschicht. In einem weiteren Schritt wurde die IRRS durch Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ergänzt. Es ergab sich eine Beziehung zwischen den Infrarotspektren und der in HRTEM-Aufnahmen gefundenen Struktur der h-BN-Zwischenschicht.

3. Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten:

Für eine spätere Anwendung von c-BN-Schichten sind die Schichteigenschaften von großer Bedeutung. In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von den hergestellten Schichten mit verschiedenen Methoden untersucht. Mit Hilfe eines Indenter-Verfahrens wurden die Mikrohärtigkeit und der Elastizitätsmodul an verschiedenen c-BN- und h-BN-Schichten bestimmt. Eine weitere Bestimmung des Elastizitätsmoduls erfolgte mit Brillouin-Lichtstreuung (BLS). Für die Bestimmung der Schichtdicke wurde als *ex situ* Verfahren der Kalottenschliff verwendet. Er erlaubt zusätzlich eine qualitative Aussage über die Haftung der Schicht. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Schichten erfolgte mit Rutherford-Rückstreuung.

4. Einfluss der h-BN-Zwischenschicht auf das Gesamtsystem Schicht-Substrat:

Während der Experimente ergab sich ein deutlicher Unterschied in der Schichtstabilität der c-BN-Schichten, abhängig vom beschichteten Substrat. Auf Siliziumsubstraten hielten die Schichten gegenüber den Stahlsubstraten länger, und es konnte eine größere Schichtdicke erreicht werden. Übertrug man das Ab-

scheideverfahren von Silizium auf die Stahlsubstrate, so wurde auf den Stahlsubstraten weder die Schichtdicke noch die Haltbarkeit wie bei c-BN-Schichten auf Siliziumsubstraten erreicht. Als eine Ursache für den Unterschied wurden die beim Abkühlen der Probe entstehenden thermischen Spannungen vermutet. Deshalb wurde mit Hilfe der Finiten Elemente-Methode das Schichtsystem Substrat-Zwischenschicht-c-BN simuliert. Es ergaben sich dabei deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Substraten, die die experimentellen Beobachtungen bestätigten.

Kapitel 2

Eigenschaften und Herstellungsverfahren von Bornitrid

2.1 Übersicht

Bornitrid (BN) besteht aus Bor- und Stickstoffatomen im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1. Es kommt in verschiedenen kristallographischen Modifikationen vor. Die Eigenschaften dieser Modifikationen sind den entsprechenden isoelektrischen Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Diamant sehr ähnlich.

Wie beim Graphit und Diamant kann man die Kristallstrukturen beim BN in zwei Klassen einteilen. Zum einen gibt es Kristallmodifikationen, bei denen die Bindungen in einer Dreifachkoordination in sp^2 -Hybridisierung vorliegen. Zu dieser Klasse gehören das hexagonale Bornitrid (h-BN), das rhomboedrische Bornitrid (r-BN) und das turbostratische Bornitrid (t-BN). Wie das Graphit haben diese Modifikationen eine Lagenstruktur. Innerhalb der Lagen sind die Atome in Sechsecken gegliedert, auf deren Ecken abwechselnd Bor- bzw. Stickstoffatome angeordnet sind. Die einzelnen Lagen sind untereinander nur schwach gebunden. Liegen die Sechsecke direkt übereinander, wobei sich Bor- und Stickstoffatome abwechseln, hat man eine ABAB-Schichtfolge. Diese Kristallmodifikation wird als h-BN bezeichnet. Sie ist vergleichbar der graphitischen Modifikation beim Kohlenstoff. Abb. 2.1 zeigt einen

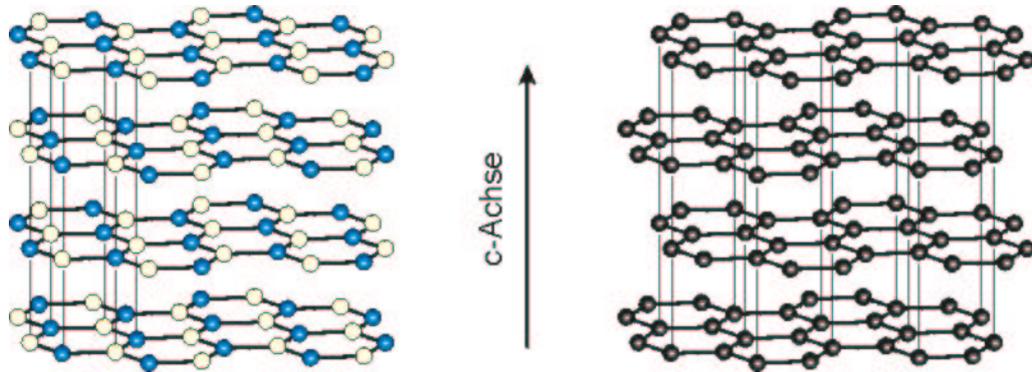


Abbildung 2.1: Vergleich der Kristallstruktur von h-BN (links) mit Graphit (rechts).

Vergleich der beiden Kristallstrukturen. Die Gitterabstände sind vergleichbar. In Tab. 2.1 sind die Eigenschaften von h-BN und Graphit zusammengefasst. Die ersten Untersuchungen zur Kristallstruktur von h-BN wurden von Hassel [1], Brager [2,3] und Pease [4] durchgeführt.

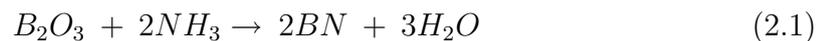
Sind die Sechsecke gegeneinander verschoben, so dass eine ABCABC-Schichtfolge vorliegt, wird diese Struktur als r-BN bezeichnet. Beim t-BN dagegen ist keine Periodizität innerhalb der Schichtabfolge vorhanden. Die Schichten sind unregelmäßig gegeneinander versetzt und verdreht.

In der zweiten Klasse liegen die Bindungen in einer Vierfachkoordination mit sp^3 -Hybridisierung vor. Hierzu gehört das kubische Bornitrid (c-BN) und das wurzitive Bornitrid (w-BN). w-BN kann bisher nur in sehr kleinen Kristalliten hergestellt werden, die zudem Anteile von c-BN und h-BN enthalten. Über die physikalischen Eigenschaften von w-BN ist nur wenig in der Literatur zu finden.

Die Kristallstruktur von c-BN ist vergleichbar dem Diamantgitter, wie in Abb. 2.2 zu sehen ist. Es kristallisiert in ein kubisch flächenzentriertes Gitter (Zinkblende-Struktur). Im Vergleich zum Diamant sitzen Bor- und Stickstoffatome abwechselnd auf den Gitterplätzen. c-BN und Diamant sind isoelektrische Verbindungen. Ihre physikalischen Eigenschaften sind sehr ähnlich. Ein Vergleich zwischen den Eigenschaften von c-BN und Diamant ist in Tab. 2.1 angegeben.

Welche Kristallmodifikation von BN bei Normaltemperatur und -druck stabil ist, ist ein umstrittenes Problem. Ergebnisse früherer Experimente deuteten darauf hin, dass h-BN die stabile Phase bei Normaltemperatur ist [6]. Nach dem gegenwärtigen Erkenntnisstand geht man davon aus, dass c-BN die stabile Phase ist [7, 8]. Dies wird ebenfalls durch theoretische Untersuchungen bestätigt [9].

Die Erzeugung von BN ist ein synthetischer Prozess. Natürliche Vorkommen sind nicht bekannt. Die Synthese von sp^2 -gebundenem BN wurde erstmals 1842 durchgeführt. Heute wird es großtechnisch aus Boroxid und Ammoniak hergestellt [10]:



Die erste Synthese von c-BN erfolgte durch Wentorf in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HPHT-Verfahren) [11, 12]. Als Ausgangsmaterial wurde h-BN verwendet.

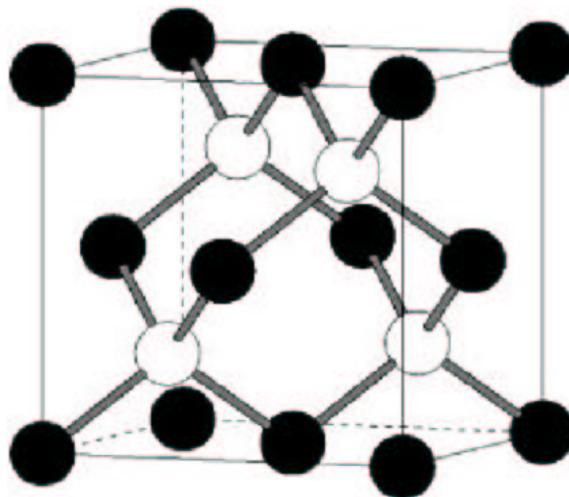


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von c-BN.

	Graphit	h-BN	Diamant	c-BN
Gitterstruktur	hexagonal	hexagonal	Zinkblende	Zinkblende
Gitterkonstanten [$\overset{\circ}{\text{Å}}$]	a = 2.46 c = 6.71	a = 2.504 c = 6.660	3.567	3.615
Bindungslängen [$\overset{\circ}{\text{Å}}$]	a = 1.41 c = 3.35	a = 1.45 c = 3.33	1.54	1.57
Dichte [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	2.27	2.28	3.515	3.47
Wärmeleitfähigkeit [$\frac{\text{W}}{\text{cm K}}$]	a = 0.1	a = 0.7 c = 0.008	20	13
Spez. Widerstand [Ωcm]	a = 10^{-3} c = 1	a = 10^{10} c = 10^{12}	$>10^{13}$	10^{10}
Bandstruktur	Halbmetall	direkter HL	indirekter HL	indirekter HL
Optischer Bandabstand [eV]	≤ 0.04	5.2	5.45	≥ 6.2
Dotierbarkeit			p(B), n(-)	p(Be, Mg), n(Si, S)
Brechungsindex		a = 2.1 c = 1.75	2.42	2.12
Oxidationsbest. [$^{\circ}\text{C}$]		900	600	1000
Vickers Härte [GPa]		10	100	45-55
Elastizitätsmodul [GPa]	a = 18.8 c = 5.2	a = 87 c = 34	920-1100	650-900
Poisson Zahl		0.3	0.069-0.107	0.121 - 0.176

Tabelle 2.1: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von h-BN und c-BN mit Graphit bzw. Diamant [5].

2.2 Eigenschaften von h-BN

Durch die Ähnlichkeit des Kristallgitters von h-BN und Graphit sind auch die mechanischen Eigenschaften sehr ähnlich. Wie Graphit kann es in Pulverform als Trockenschmierstoff verwendet werden. In vielen Fällen ist es sogar besser geeignet, da es eine höhere chemische Stabilität und Oxidationsbeständigkeit besitzt. In gepresster bzw. gesinterter Form ist h-BN als Hochtemperaturisolator für z.B. Heiz-

elemente hervorragend geeignet. Vorteile sind geringe Härte und Wärmeausdehnung (Tab. 2.1), was große Temperaturänderungen ohne Zerstörungen des Materials durch thermische Spannungen ermöglicht. Ein konkretes Beispiel für diese Art Anwendung ist in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Hohlkathoden enthalten Isolationsteile aus h-BN. Ein weiterer Vorteil ist die geringe Wärmeleitfähigkeit (Tab. 2.1). So kann es z.B. zur Temperaturisolation eingesetzt werden.

Wie schon erwähnt, ist h-BN im Gegensatz zum Graphit selbst bei hohen Temperaturen ein sehr guter Isolator. Für die Größe der Bandlücke findet man in der Literatur Werte zwischen 4 und 5,9 eV. Während experimentelle Untersuchungen eine direkte Bandlücke zwischen 5,2 eV [13] und 5,9 eV [14] ergeben, finden mehrere aktuelle Bandstrukturechnungen eine indirekte Bandlücke [15, 16].

Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von h-BN im Infraroten wurden erstmals von Geick und Perry [17] untersucht. Für ihre Experimente verwendeten sie Plättchen aus pyrolytischem h-BN. Sie untersuchten die Eigenschaften im spektralen Bereich zwischen 100 und 3000 cm^{-1} in Reflexion und Transmission und fanden abhängig von der Ausrichtung des E-Feldvektors zur c-Achse zwei infrarot-aktive Schwingungsmoden:

a) Eine Streckschwingungsmode ω_{ip} (in plane):

In dieser Mode schwingen die Bor- und Stickstoffatome innerhalb der Sechsecke entlang ihrer Bindung gegeneinander.

b) Eine Biegeschwingungsmode ω_{op} (out of plane):

Dies ist eine B-N-B Biegeschwingung, bei der die Auslenkung in Richtung der c-Achse erfolgt.

Die Schwingungsmoden lassen sich durch die Anisotropie des h-BN-Kristallgitters erklären. Sie sind in Abb. 2.3 dargestellt. Je nach Polarisationsrichtung wird eine der beiden Schwingungen als starker Oszillator angeregt. Zusätzlich wird bei beiden Polarisationsrichtungen ein zweiter, schwächerer Oszillator beobachtet. Dieser zweite Oszillator lässt sich nach den Autoren durch fehlorientierte Kristallite und

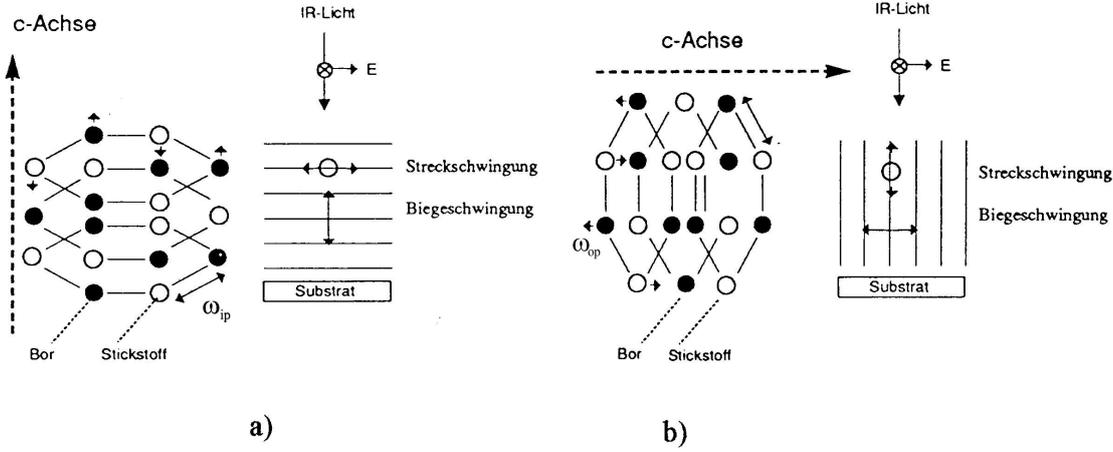


Abbildung 2.3: Darstellung der IR-aktiven Schwingungsmoden im h-BN [18].

durch Streuprozesse zwischen den Kristalliten erklären. Aus diesem Grund setzt sich die dielektrische Funktion für eine Polarisationsrichtung aus jeweils zwei Oszillatoren zusammen, einem starken und einem schwachen Oszillator, die sich mit dem Oszillatormodell (siehe Kapitel 5.1.3) simulieren lassen:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \frac{s_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma_1\omega} + \frac{s_2^2}{\omega_2^2 - \omega^2 - i\gamma_2\omega}. \quad (2.2)$$

Dabei ist ε_∞ die optische Dielektrizitätskonstante, ω die Wellenzahl des eingestrahlten Lichtes, ω_k die transversale optische Eigenfrequenz ω_{TO} , s_k die Oszillatorstärke und γ_k die Dämpfungskonstante. Der Index k steht für den jeweiligen Oszillator. In Tab. 2.2 sind die experimentellen Ergebnisse von Geick und Perry aufgetragen [17]. Zusätzlich sind die longitudinal optischen Frequenzen ω_{LO} angegeben.

		$\omega_{TO} [cm^{-1}]$	$\omega_{LO} [cm^{-1}]$	$s^2 [cm^{-1}]$	$\gamma [cm^{-1}]$
$\vec{E} \parallel c$	$\varepsilon_\infty = 4,10$	783	828	$3,26 \cdot 10^5$	8,0
	$\varepsilon_{\omega=0} = 5,09$	1510	1595	$1,04 \cdot 10^6$	80
$\vec{E} \perp c$	$\varepsilon_\infty = 4,95$	767	778	$1,23 \cdot 10^5$	35,0
	$\varepsilon_{\omega=0} = 7,04$	1367	1610	$3,49 \cdot 10^6$	29,0

Tabelle 2.2: Ergebnisse von Geick und Perry [17] für die Oszillatorparameter von h-BN.

2.3 Eigenschaften von c-BN

Ähnlich wie beim h-BN, wo viele Eigenschaften vergleichbar mit dem isoelektrischen Graphit sind, können auch die Eigenschaften von kubischem Bornitrid (c-BN) mit Diamant verglichen werden. So ist c-BN nach Diamant das zweithärteste bekannte Material bei Normalbedingungen. An in einem HPHT-Verfahren hergestellten c-BN-Einkristallen wurde eine Härte von 70 GPa gemessen. Es gehört somit zur Klasse der intrinsischen superharten Materialien¹. Im Gegensatz zum Diamant hat es eine deutlich höhere chemische Stabilität. So ist c-BN ab einer Temperatur von ca. 600° das härteste bekannte Material.

Wie die mechanischen Eigenschaften sind auch die elektrischen und optischen Eigenschaften des c-BN's außerordentlich. Es ist ein Halbleitermaterial mit einem Bandabstand von 6,4 eV und im Gegensatz zum Diamant p- (Be, Mg) und n- (Si, S) dotierbar. Erste Anwendungen von c-BN in einer UV emittierenden Leuchtdiode wurden bereits demonstriert [19]. Zusätzlich zu dem großen Bandabstand und der Dotierbarkeit hat es eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von $500 \frac{cm^2}{Vs}$ [20] und eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von $1300 \frac{W}{m \cdot K}$ [21]. Damit ist es auch ein äußerst interessantes Material für die Anwendungen in der Hochfrequenz- und Hochleistungselektronik.

Die Herstellung von c-BN erfolgt heute großtechnisch in einem HPHT-Prozess bei etwa 55 kbar und 1600°C [10]. Dabei erhält man ca. 0,1 - 1 mm große, braun bis gelblich gefärbte Kristallite. Mit keramischen oder metallischen Bindern werden die Kristallite auf Schleifscheiben [22] oder zu Schneidwerkzeugen [23, 24] gesintert.

Optische Eigenschaften

Erste Untersuchungen zu den optischen Konstanten von c-BN wurden von Gielisse et al. 1967 veröffentlicht [25]. Er verwendete für seine Untersuchungen Einkristalle, die nach dem bei Wentorf [11, 12] beschriebenen HPHT-Verfahren hergestellt worden sind und untersuchte den spektralen Bereich zwischen 600 und 3000 cm^{-1} in Reflexion und Transmission. In einer weiterführenden Arbeit wurden von Erements et al. [26] ein größerer spektraler Bereich vom mittleren Infrarot (MIR) bis

¹Als superharte Materialien werden Materialien mit einer Mindesthärte von 40 GPa bezeichnet.

zum an den sichtbaren Bereich angrenzenden ultravioletten Spektralbereich (in Wellenzahlen 400 bis 50000 cm^{-1}) untersucht. Auch diese Untersuchungen wurden an Kristalliten durchgeführt, die im HPHT-Verfahren aus dem System h-BN-LiH hergestellt worden sind [27]. In dem für die Arbeit interessanten Bereich des MIR wurden Reflexions-, Transmissions- und Ramanmessungen durchgeführt. Die Wellenzahlen der Phononen sind mit Ramanspektroskopie ermittelt worden. Sie erlaubt eine genauere Bestimmung der Wellenzahlen, da im Vergleich zur Reflexions- bzw. Transmissionsmessung schmale und scharfe Peaks im Spektrum gemessen werden. Die Ergebnisse konnten wie beim h-BN mit einem Oszillatormodell simuliert und die Parameter des Modells bestimmt werden.

In Tab. 2.3 sind die Ergebnisse von Gielisse und Eremets wiedergegeben. Sie weichen nur geringfügig voneinander ab. Prinzipiell liefert die Messmethode von Eremets genauere Ergebnisse. Inwiefern der jeweilige Herstellungsprozess und unterschiedliche Verunreinigungen in den Proben die optischen Konstanten beeinflussen, ist nicht abschließend geklärt.

Die Berechnung der optischen Konstanten ε_1 , ε_2 bzw. n und k erfolgt wie beim h-BN nach dem Oszillatormodell. Aufgrund der Isotropie wird allerdings nur ein Oszillator benötigt, so dass sich (2.2) vereinfacht zu:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \frac{s^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.3)$$

	Gielisse et al.	Eremets et al.
ε_∞	4,5	4,45
$\varepsilon_{\omega=0}$	7,1	6,8
$\omega_{T0} [\text{cm}^{-1}]$	1065	1055,7
$\omega_{L0} [\text{cm}^{-1}]$	1340	1304,8
Oszillatorstärke $s^2 [\text{cm}^{-2}]$	$2,95 \cdot 10^6$	$2,61 \cdot 10^6$
Dämpfungskonstante $\gamma [\text{cm}^{-1}]$	40,5	40,3

Tabelle 2.3: Ergebnisse von Gielisse [25] und Eremets [26] für die Oszillatorparameter von c-BN.

2.4 Plasmagestützte Schichtabscheidung von c-BN

2.4.1 Abscheideverfahren für c-BN-Schichten

Die Abscheideverfahren von c-BN werden, wie bei der Dünnschichtabscheidung üblich, in zwei Bereiche unterteilt: In die physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition: PVD) und in die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition: CVD).

Ausgangsmaterialien bei den PVD-Verfahren sind in der Regel feste Stoffe, wie z.B. Bor, BN oder Borcarbid (B_4C). Stickstoff und Argon werden als Prozessgase hinzugegeben. Die Überführung der Ausgangsmaterialien in die Dampfphase kann auf verschiedene Arten erfolgen. So eignet sich die Elektronenstrahlverdampfung [28,29], die Ionenzerstäubung (Sputtern) [30], gepulste Laserablation [31, 32, 33] und der in dieser Arbeit eingesetzte Hohlkathodenbogenverdampfer [34]. Die typischen Prozessparameter sind: ein gaskinetischer Druck $p \leq 10^{-2}$ mbar, Ionenenergien im Bereich von 100 - 900 eV und Substrattemperaturen von 200 - 1000°C. Bei diesen Verfahren entstehen sehr große innere Spannung in den abgeschiedenen Schichten [35, 36]. Sie sind bisher der begrenzende Faktor zur Abscheidung von stabilen Schichten mit genügend großer Schichtdicke für mechanische Anwendungen.

Im CVD-Verfahren werden neben Argon, Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak als Borspender Stoffe wie Diboran (B_2H_6), Borazin ($B_3N_3H_6$), Bortrifluorid (BF_3) und noch weitere eingesetzt. Eine ausführliche Aufstellung ist in [5] gegeben. Ein Teil dieser Stoffe ist äußerst toxisch und explosiv. Beim c-BN-CVD-Prozess ist es bisher nicht gelungen auf den Ionenbeschuss zu verzichten. Lediglich eine Reduktion der Ionenenergie gegenüber den PVD-Prozessen konnte erreicht werden.

Matsumoto und Mitarbeiter gelang es erstmalig in einem CVD-Verfahren c-BN-Schichten mit Dicken über 20 μm auf Silizium abzuschneiden [37, 38, 39]. Die Autoren benutzten dazu einen DC-Plasma-Jet bei einem Druck von 67 mbar in einem Ar-N₂-BF₃-H₂ Gasgemisch. Die Substrattemperatur betrug 1040°C und die Biasspannung

-85 V. Die Wachstumsrate bei diesem Prozess war sehr hoch. Sie betrug $0,3 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$. Allerdings wird diese Rate nur auf einer kleinen Fläche erreicht. Weiter ist es den Autoren gelungen, die Ergebnisse vom Plasma Jet auf ein mit Mikrowellen erzeugtes Plasma zu übertragen [40]. Die erreichten Schichtdicken auf Silizium liegen über $3 \mu\text{m}$.

2.4.2 Modelle für die c-BN-Schichtabscheidung

Zur Erklärung des Schichtwachstums von c-BN wurden mehrere Modelle entwickelt. Das zur Zeit am weitesten entwickelte Modell ist das *thermal spike* Modell von Hofsäss [41]. Es stellt eine Erweiterung des von Lifshitz vorgeschlagenen Subplantationsmodells dar [42], welches von Robertson zuerst auf das Kohlenstoffsystem angewendet [43] und später auf das Bornitridsystem übertragen worden ist [44].

Im Subplantationsmodell wird die Abgabe der Energie des subplantierten Ions im binären Stoß angenommen. Die Verteilung der Energie erfolgt dann kugelförmig nach außen. Hofsäss und Mitarbeiter erweiterten dieses Modell um folgende zusätzliche Annahmen:

- Die Energieabgabe erfolgt nicht an einem Punkt, sondern entlang einer Linie.
- Die Energie breitet sich senkrecht von der Linie weg in ein zylindrisches Volumen aus. Dieses Volumen wird als spike-Volumen bezeichnet.
- Nicht die gesamte Energie des Ions steht für eine Umordnung zur Verfügung, sondern nur der Teil, der Phononen anregt. Energie, welche in elektronische Anregungen geht, ist für den Umordnungsprozess verloren.
- Das spike-Volumen ist abhängig von seiner Umgebung. (Bsp.: amorphe oder kristalline Umgebung)

Als Ergebnis der Betrachtungen wurde ein neuer Ordnungsparameter $\frac{n_T}{n_S}$ eingeführt:

$$\frac{n_T}{n_S} = \frac{\text{Anzahl der Umordnungsprozesse im spike-Volumen}}{\text{Anzahl der Atome im spike-Volumen}}.$$

$\frac{n_T}{n_S}$ ist in Abb. 2.4 als Funktion der Ionenenergie aufgetragen. Die Berechnung erfolgte für den Einschuss von Stickstoffionen ($^{14}\text{N}^+$) und Borionen ($^{11}\text{B}^+$) in Bornitrid.

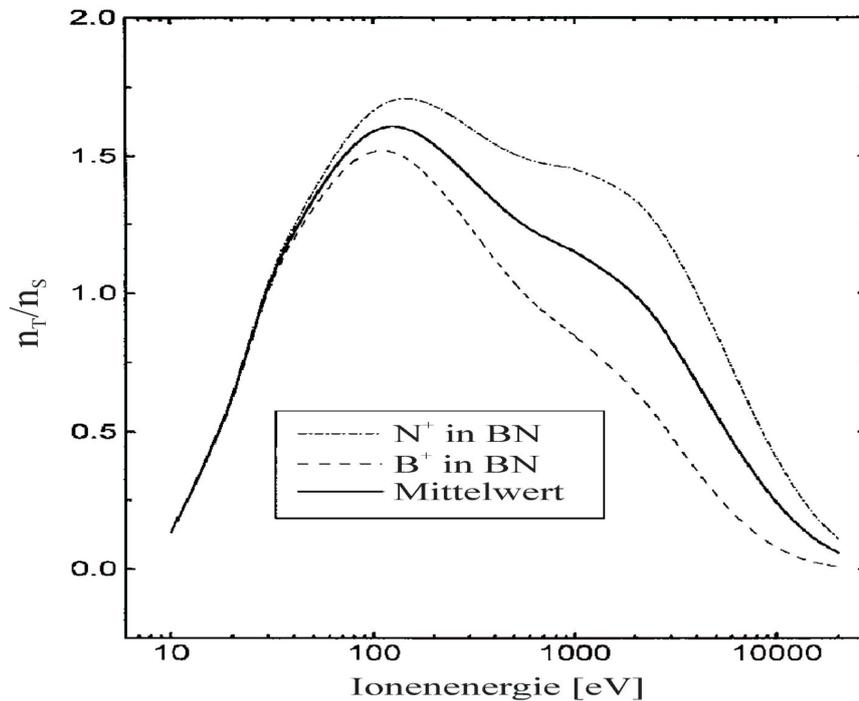


Abbildung 2.4: Ordnungsparameter $\frac{n_T}{n_S}$ in Abhängigkeit von der Ionenenergie [41].

Auf der Basis von experimentellen Ergebnissen wurde von den Autoren [41] als notwendige Bedingung $\frac{n_T}{n_S} > 1$ für c-BN-Wachstum angenommen. Ein Ordnungsparameter größer als 1 bedeutet, dass im kompletten spike-Volumen eine Umordnung der darin enthaltenen Atome stattfindet. Erst dann soll eine Bildung von c-BN möglich sein.

Aus Abb. 2.4 ergibt sich ein Bereich für die Ionenenergie bei der c-BN-Wachstum stattfindet zwischen ca. 50 eV bis etwa 3 keV. Der untere Wert von 50 eV ist experimentell bestätigt. Die obere Grenze wurde in der Zwischenzeit von Hofsäss und Mitarbeitern selbst widerlegt [45]. Es ist ihnen gelungen, bei einer Ionenenergie von 20 keV für Bor-Ionen bzw. 27 keV für Stickstoffionen, c-BN wachsen zu lassen. Die unterschiedlichen Energien für Bor- und Stickstoffionen wurden so gewählt, dass die Eindringtiefe der beiden Ionenarten gleich groß ist. Beide Energien liegen weit über der mit dem *thermal spike* Modell berechneten oberen Grenze von 3 keV. Dies zeigt, dass für eine theoretische Beschreibung des Wachstums von c-BN auch das *thermal*

spike Modell noch weiter entwickelt werden muss.

2.4.3 Experimentell ermittelte Bedingungen für die c-BN-Schichtabscheidung

Eine erste Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse von verschiedenen Arbeitsgruppen wurde von Reinke und Mitarbeitern erstellt [46, 47, 48]. In diesen Arbeiten wurde das Ionen- zu Borflussverhältnis in Abhängigkeit von der Ionenenergie ausgewertet. Das gefundene Diagramm ist in Abb. 2.5 aufgetragen. In der Abbildung stehen die offenen Symbole für reines h-BN Wachstum, die halb ausgefüllten Symbole für Mischwachstum von h-BN und c-BN, die ausgefüllten Symbole für reines c-BN Wachstum und die Symbole mit einem Punkt für kein Wachstum.

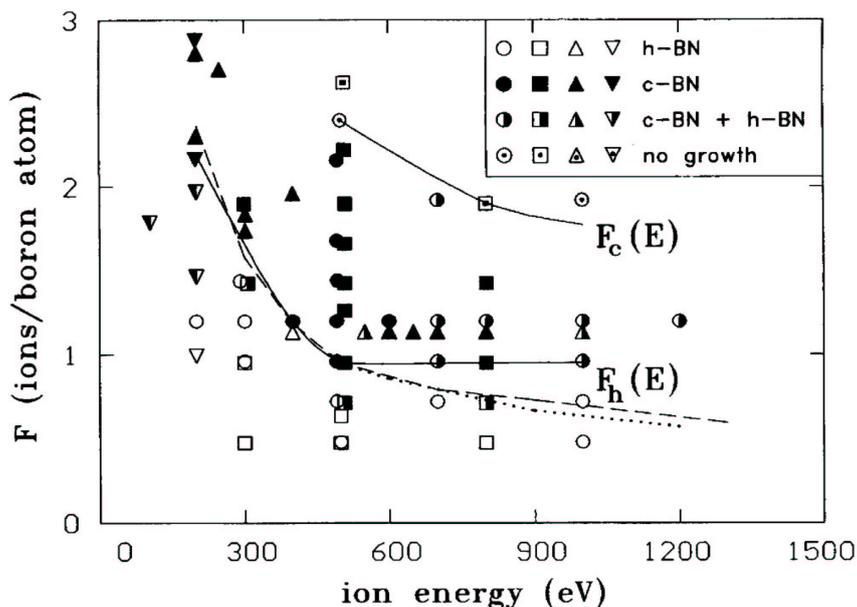


Abbildung 2.5: Abhängigkeit des Wachstumsbereichs von h-BN und c-BN von der Ionenenergie und dem Verhältnis von Ionen- zu Borflussrate nach Reinke [46, 47, 48].

Es ergeben sich zwei Grenzen. Die obere Grenze F_c trennt den Bereich, in dem c-BN Wachstum möglich ist von dem Bereich, in dem keine Schicht mehr wächst. In diesem Bereich wird durch die hohe Ionenenergie mehr Material zerstäubt als deponiert. Diese Grenze wird als Resputtergrenze bezeichnet. Unterschreitet man

die untere Grenze F_h , reicht die Ionenenergie nicht mehr zur Bildung von c-BN aus und es wächst h-BN. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird eine Ionenenergie von ca. 600 eV verwendet. Aus Abb. 2.5 ergibt sich damit für das notwendige Ionen- zu Borflussverhältnis ein Bereich zwischen 1 und 2.

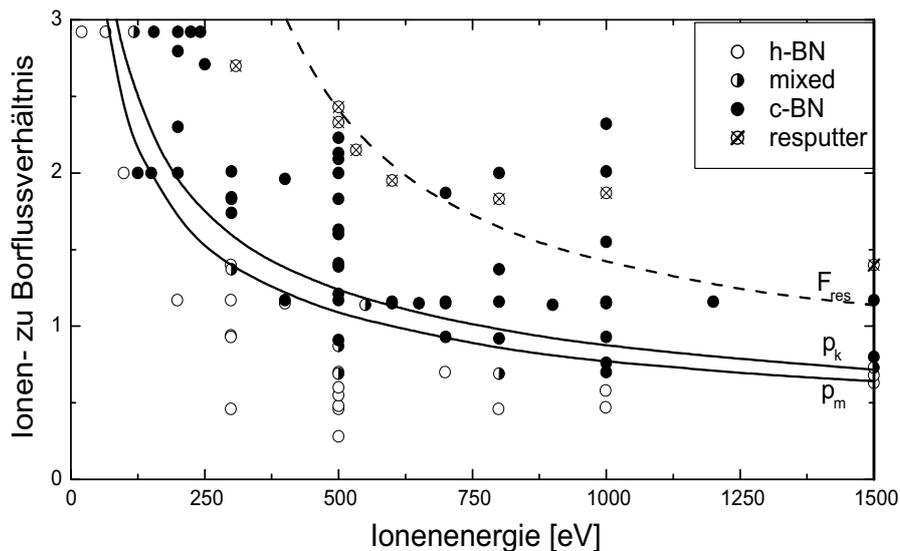


Abbildung 2.6: Abhängigkeit des Wachstumsbereichs von h-BN und c-BN von der Ionenenergie und dem Verhältnis von Ionen- zu Borflussrate nach Kulisch [49].

Aufbauend auf den Arbeiten von Reinke wurden von Kulisch und Ulrich in einer neueren Arbeit weitere experimentelle Ergebnisse integriert [49]. Wie bei Reinke ist auch in dieser Arbeit das Ionen- zu Neutralteilchenverhältnis über der Ionenenergie aufgetragen. Die gefundenen Ergebnisse zeigt Abb. 2.6. In der Abbildung können wieder die drei Bereiche h-BN, c-BN und kein Wachstum identifiziert werden. Für den Schwellwert für c-BN Nukleation verweisen die Autoren auf Arbeiten von Kester und Messier [50, 51], in denen für den Schwellwert folgender Zusammenhang angegeben wird:

$$p_K = \sum_i \frac{F_i^i}{F_B} \sqrt{2 m_i \gamma E_i} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{4 m_i M}{(m_i + M)^2}. \quad (2.4)$$

Dabei steht F_i^i für die Flüsse der vorhandenen Ionenspezies und F_B für den Borfluss. Die Summation muss über alle vorhanden Ionenspezies (Masse m_i) im Ionenstrahl

durchgeführt werden. M ist die Masse der Targetatome ($\bar{M}_{BN} = 12,4$ amu). Für den Schwellwert p_K (Index K für Kester) geben Kester und Messier einen Wert von $p_K \approx 200$ (amu eV) $^{\frac{1}{2}}$ an. Dies führt zu der in Abb. 2.6 eingezeichneten Grenze p_K .

Von Mirkarimi und Mitarbeitern wurde diese Gleichung anhand ihrer experimentellen Ergebnisse modifiziert:

$$p_M = \sum_i \frac{F_i^i}{F_B} \sqrt{2 m_i E_i}. \quad (2.5)$$

Für den Schwellwert gaben sie wieder einen Wert von $p_M \approx 200$ (amu eV) $^{\frac{1}{2}}$ an. Auch er ist in Abb. 2.6 eingezeichnet.

Vergleicht man die beiden Schwellwerte in der Abbildung, so ist zu sehen, dass beide die Grenze zwischen der h-BN und der c-BN Region gut beschreiben. Aufgrund der Streuung der Ergebnisse ist es nicht möglich zu entscheiden, welcher Schwellwert bevorzugt werden soll.

Die Grenze zwischen dem c-BN Wachstumsbereich und dem Resputterbereich kann berechnet werden aus [52]:

$$F_{res} = \frac{2 s_B}{Y} = \frac{4 s_B}{(Y_{Ar} + Y_{N_2})}. \quad (2.6)$$

Für die Berechnung der Sputterausbeuten Y von Argon Y_{Ar} und Stickstoff Y_{N_2} verwendeten die Autoren die von Matsunami und Mitarbeitern entwickelte Formel [53], wobei für die Oberflächenbindungsenergie s_B ein Wert von 4eV angenommen wurde. Die Resputtergrenze F_{res} ist ebenfalls in Abb. 2.6 eingetragen. Mit den verwendeten Werten wird die experimentell gefundene Grenzlinie zwischen c-BN Wachstumsbereich und dem Resputterbereich in guter Näherung beschrieben. Geht man wieder von einer Ionenenergie von 600 eV aus, ergibt sich auch bei der Arbeit von Kulisch und Ulrich ein Bereich für das Ionen- zu Borflussverhältnis zwischen 1 und 2 für die Nukleation von c-BN.

Neben dem Ionen- zu Borflussverhältnis und der Ionenenergie identifizieren Kulisch und Ulrich drei weitere Schlüsselparameter:

- Die Ionenmasse: Sie kann durch Beifügen von verschiedenen Inertgasen variiert werden. Da im Rahmen dieser Arbeit nur Argon als Inertgas verwendet wurde, sei für die weitere Diskussion auf die Arbeit der Autoren verwiesen.
- Der Einfallswinkel der Ionen: Auch er wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht variiert.
- Die Substrattemperatur: Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich darauf geachtet, dass die Substrattemperatur oberhalb der für die c-BN Nukleation notwendigen Schwelltemperatur von etwa 200°C lag.

Eine weitere Eigenart des Bornitrid-Schichtwachstums ist, dass in der Regel auf den untersuchten Substraten zuerst eine turbostratische bzw. hexagonale BN-Schicht aufwächst, bevor c-BN nukleiert. Die minimale Schichtdicke dieser Zwischenschicht beträgt etwa 5 nm, abhängig vom eingesetzten Verfahren und Substrat. Ein direktes Wachstum von c-BN auf dem Substrat konnte erstmals von Feldermann et al. auf Aluminiumnitrid gezeigt werden [54]. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) Aufnahmen zeigten Bereiche, in denen c-BN direkt und ohne h-BN-Zwischenschicht auf das Substrat gewachsen ist. Ein weiterer Nachweis für ein direktes Wachstum von c-BN auf dem Substrat wurde von der Arbeitsgruppe Ziemann erbracht. Der erste Ansatz war, c-BN direkt auf c-BN weiterwachsen zu lassen, wobei die Probe zwischen den Beschichtungen aus dem Vakuum herausgenommen worden ist [55]. In HRTEM Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass im Interface Bereich c-BN ohne h-BN-Zwischenschicht weiter wächst. Neuere Untersuchungen zeigen auch ein epitaktisches Aufwachsen von c-BN auf (100)-orientierten CVD-Diamantsubstraten [56]. Die Ergebnisse aus diesen Arbeiten deuten darauf hin, dass ein Wachstum von c-BN auf ein Substrat ohne h-BN-Zwischenschicht unter Erfüllung zweier Voraussetzungen möglich ist: Es müssen die Gitterabstände des Substrates vergleichbar mit denen des c-BN's sein und es muss die Kristallstruktur des Substrats stabil gegen den Ionenbeschuss sein, so dass keine Amorphisierung des Substrats auftritt.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau der Versuchsanordnung

Für die Experimente stand eine Beschichtungsanlage vom Typ BAK 644 der Firma Balzers zur Verfügung. Zur Untersuchung der Abscheidung von Bornitrid erfolgte ein Umbau der Anlage, um sie an die speziellen Anforderungen anzupassen. Es wurde für die Borverdampfung eine Hohlkathodenbogen-Verdampferanordnung im Boden der Anlage eingebaut und für die Messung der Verdampferate ein Schwingquartzmonitor hinzugefügt. Die Diagnostik des Schichtwachstums erfolgte mit einem Fourier-Transform-Infrarot- (FTIR-) Spektrometer, das ebenfalls an der Anlage installiert wurde. Hierzu gehörte die Konstruktion und der Einbau eines angepassten Probenhalters.

Das Vakuum in der Anlage wurde mit einer Turbomolekularpumpe als Hauptpumpe und einem Vorpumpenstand, bestehend aus einer Drehschieber- und einer Roots-pumpe, erzeugt. Zusätzlich war eine Kühlfalle zum Ausfrieren des Wassers vorhanden. Der minimal erreichbare Restgasdruck betrug $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Die Abmessungen des Vakuums in der Kammer waren ca.: Breite 76 cm, Höhe 90 cm und Tiefe 57 cm. Eine schematische Skizze der Anlage zeigt Abb. 3.1.

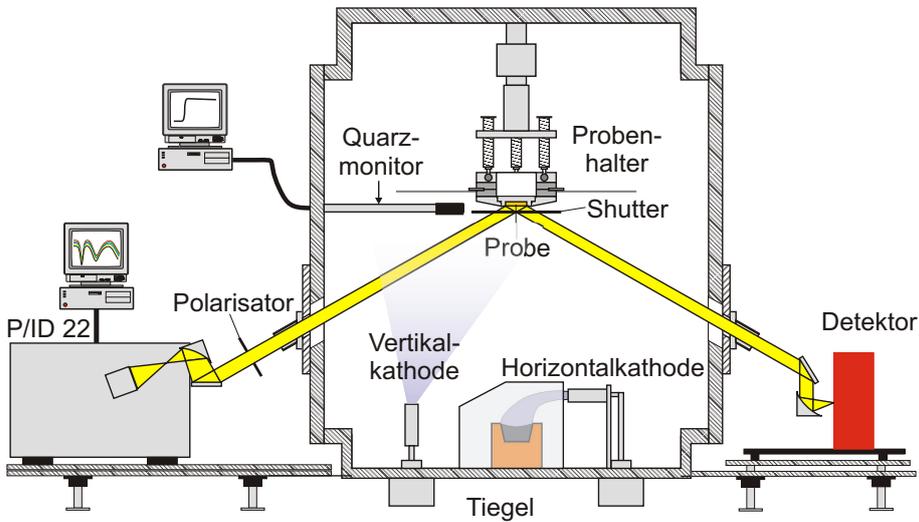


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau.

3.1 Aufbau der Hohlkathodenbogen-Verdampferanordnung

3.1.1 Der Hohlkathodenbogen

Die Abscheidung von Bornitrid im Hohlkathodenbogenverdampfer (HKBV) gehört zu den Plasma Enhanced PVD (PEPVD)-Verfahren. Mit Hilfe der Bogenentladung wird sowohl das Bor verdampft als auch das Plasma im Rezipienten erzeugt.

Die eingesetzte Bogenentladung ist eine Hohlkathodenentladung mit Glühkathode. Als Hohlkathode wird ein Röhrchen aus einem Material mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit und hoher Wärmefestigkeit verwendet. Zum Zünden der Entladung muss die Kathode geheizt werden, um eine thermische Emission von Elektronen an der Oberfläche zu erhalten. Die Sättigungsstromdichte j_e der Emission ist in guter Näherung durch die Richardson-Gleichung gegeben:

$$j_e(T) = AT^2 e^{-\frac{e\Phi_0}{k_B T}}. \quad (3.1)$$

Dabei ist T die Temperatur, $e\Phi_0$ die Elektronenaustrittsarbeit und k_B die Boltzmannkonstante. A wird als Richardson-Konstante bezeichnet. Sie ist ein experimentell ermittelter Materialwert. Für hohe Stromdichten sind niedrige Austrittsarbeiten und

hohe Temperaturen geeignet. Dies erklärt die oben beschriebene Wahl des Materials.

Die Heizung der Kathode erfolgt durch einen um das Kathodenröhrchen gewickelten Heizdraht. Für eine genügende Emission von Elektronen sind hohe Temperaturen notwendig. Ein typischer Wert für Tantal-Metallkathoden ist etwa 2300°C. Das in dieser Arbeit verwendete Lanthanhexaborid benötigt eine Temperatur von etwa 1600°C. Nach dem Zünden kann die Heizung abgeschaltet werden, da sich die Kathode dann selbst heizt. Die an der Innenseite des Rohres durch Glühemission austretenden Elektronen werden im elektrischen Feld beschleunigt. Ist die Energie höher als die Ionisierungsenergie des durch die Hohlkathode strömenden Gases, werden durch Stoßionisation weitere Ladungsträger erzeugt. Im Mittel verlassen mehr Elektronen als Ionen die Kathode, da die Beweglichkeit der Elektronen höher als die der Ionen ist. Es bildet sich im Kathodenfall eine positive Raumladungszone. Ionen, die in den Bereich des Kathodenfalls geraten, werden zur Kathodenwand hin beschleunigt und geben beim Auftreffen ihre Energie als Wärme ab. Diese Energie genügt, um die Kathode auf genügend hoher Temperatur zu halten.

Die Größe der aktiven Zone beträgt etwa 5-20 mm. Sie wird durch die Effektivität der schnellen Elektronen bei der Ionisation des Gases bestimmt. Mit steigendem Druck steigt auch die Ionisationsrate. Innerhalb der aktiven Zone lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Gasdruck p und dem Innenradius r_i der Kathode aufstellen [57, 58]:

$$p \cdot r_i \approx 100 \text{ Pa} \cdot \text{cm} \quad (3.2)$$

An die aktive Zone schließt sich die sogenannte innere positive Säule an. In ihr herrscht Quasineutralität, d.h., die Dichte der positiven Ladungsträger ist gleich der Dichte der negativen Ladungsträger.

Die aus der Kathode austretenden Elektronen setzen sich aus drei Komponenten zusammen. Die erste Komponente besteht aus den Elektronen, die in der Kathode keine ionisierenden Stöße durchgeführt haben. Sie verlassen die Kathode als überthermischer Elektronenstrahl mit einer Energie zwischen 40-60 eV, abhängig von den experimentellen Bedingungen [59]. Die zweite Komponente hat in der aktiven Zone durch Stöße ihre Energie verloren und wird dann aus der aktiven Zone

ohne weitere Stöße aus der Kathode hinaus beschleunigt. Gegenüber der ersten Komponente vermindert sich ihre Energie etwa um das Potential im Kathodenfall und liegt im Bereich zwischen 15 - 40 eV, wieder abhängig von den experimentellen Bedingungen. Die dritte Komponente besteht aus den Elektronen, die auf dem Weg aus der Kathode einen weiteren Teil ihrer Energie durch Stöße verloren haben. Für ihre Geschwindigkeitsverteilung kann eine Maxwellverteilung angenommen werden. Ihre mittlere kinetische Energie liegt zwischen 1-5 eV [60].

Unter den gewählten experimentellen Bedingungen war der Abstand zwischen Kathode und Anode mit ca. 10 cm deutlich geringer als die mittlere freie Weglänge von etwa 50 cm. Die Strahlelektronen verlieren praktisch keine Energie auf dem Weg zur Anode. Es wird die gesamte kinetische Energie an die Anode abgegeben. Dabei werden die Elektronen mit Hilfe eines transversalen Magnetfelds auf die Anode abgelenkt.

Aus der Anode, einem wassergekühlten Kupfertiegel, wird kristallines Bor verdampft [61, 62]. Der Aufheizprozess des Bors erfolgt in drei Schritten: Bei Raumtemperatur hat Bor nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Die Bogenentladung brennt zum Rand des Kupfertiegels. Das Aufheizen des Bors erfolgt durch den Energieeintrag der überthermischen Elektronen. Ab etwa 700°C ist Bor leitfähig. Dadurch wird es wesentlich effektiver durch ohmsche Verluste geheizt. Bei einer Temperatur von ca. 2300°C schmilzt das Bor. Der Bogen brennt direkt in die Schmelze. Durch den Energieeintrag der Bogenentladung ergibt sich eine Verdampfung des Bors an der Oberfläche. Die Verdampferate kann durch den Bogenstrom gesteuert werden.

Für die Abscheidung von Bornitridschichten ist ein bestimmtes Ionen- zu Borflussverhältnis (siehe Kapitel 2.4.3) notwendig. Die erforderliche Anpassung der Parameter der Verdampferanordnung an den Prozess erfolgte in mehreren Entwicklungsschritten, wobei großen Wert auf eine reproduzierbare, langzeitstabile (ca. 3-4 Stunden) und gleichzeitig regelbare Verdampferate bei möglichst geringem Einfluss auf die Plasmadichte gelegt wurde.

3.1.2 Betrieb mit thorium-dotierten Wolfram-Hohlkathoden

Im ersten Versuchsaufbau wurde eine aus einem thorium-dotierten Wolframdraht gewickelte Kathode verwendet. Bei dieser Art der Kathode wird der Draht direkt geheizt, was den Aufbau wesentlich vereinfacht. Diese Kathode hatte jedoch entscheidende Nachteile im Bezug auf die Reproduzierbarkeit der Verdampferrate. Selbst bei gleich eingestellten äußeren Parametern schwankte die Rate zu Beginn der Beschichtung um bis zu einem Faktor 2 und nahm innerhalb von 40 min. um den Faktor 2 ab. Die gemessenen Werte sind in Kapitel 4.6 zusammengefasst. Diese großen Schwankungen waren durch einen unterschiedlichen Füllstand des Tiegels nicht zu erklären. Ein Grund für die Schwankungen ist das nicht reproduzierbare Verhalten der Hohlkathode. Innerhalb des gewickelten Drahtes sind kleine Spalte vorhanden, durch die das Gas ausströmen kann. Diese wirken wiederum zum Teil als kleine Hohlkathoden. Die Größe der Spalten wird durch den Heizprozess vor dem Zünden beeinflusst. Nach jedem Zündvorgang können sich die Parameter der Kathode ändern, was sich auf die Verdampferrate auswirkt.

3.1.3 Betrieb mit Lanthanhexaborid-Hohlkathoden

Aufgrund der Nachteile der thorium-dotierten Wolfram-Hohlkathode wurde eine neue Kathode konstruiert. Als Kathodenmaterial diente Lanthanhexaborid (LaB_6). Es besitzt eine geringe Elektronenaustrittsarbeit von 2,66 eV und erreicht dadurch bei niedrigeren Temperaturen von etwa 1600°C eine hohe Sättigungsstromdichte.

Das für die Halterung des LaB_6 entwickelte Kathodendesign ist in Abb. 3.2 dargestellt. Das LaB_6 -Röhrchen, mit einem Außendurchmesser von 8 mm, einem Innendurchmesser von 3 mm und einer Länge von 25 mm, wird in einem Graphit-Röhrchen gehalten. Das Graphit wurde wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig leichter Bearbeitbarkeit gewählt. Die leichte Bearbeitbarkeit ist wichtig, da die LaB_6 -Röhrchen in einem Sinter-Prozess hergestellt werden und die Abmessungen einer gewissen Toleranz unterliegen. Gleichzeitig ist LaB_6 sehr hart und kann praktisch nicht nachbearbeitet werden. Das Graphit erlaubt eine optimale Anpassung.

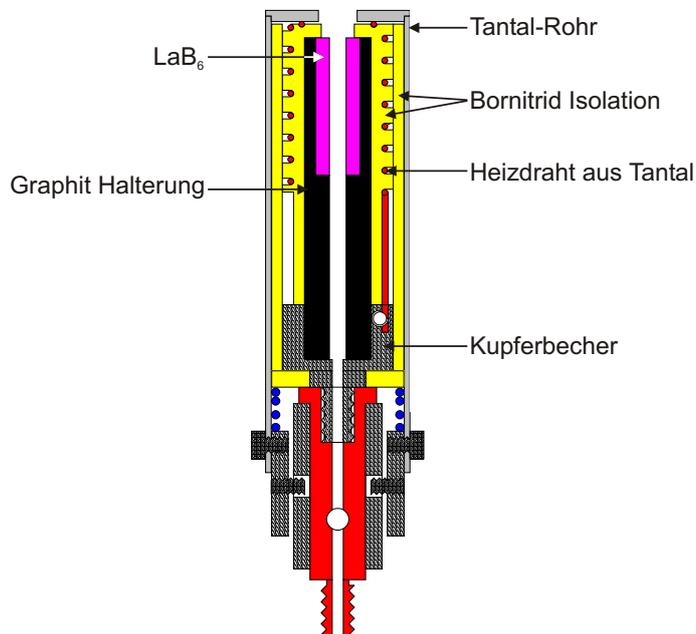


Abbildung 3.2: Aufbau der LaB_6 -Kathode.

Das Graphit-Röhrchen wird in einem Kupferbecher gehalten. Über das Kupfer wird der Entladungsstrom zu und die Wärme abgeführt. Auch der Heizstrom für die Zündung der Entladung wird über den Kupferbecher zugeführt. Als Heizung wird ein Tantaldraht mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet, der an dem Kupferbecher kontaktiert und auf einen isolierenden Bornitrid-Träger gewickelt ist. Der zweite Kontakt des Tantaldrahtes ist die äußere Abschirmung. Sie besteht aus einem Tantalrohr und ist durch ein zweites Bornitridrohr von der Heizwicklung isoliert. Die Kontaktierung erfolgt am oberen Ende der Kathode.

Zusätzlich zum Kathodendesign wurde im Rahmen der durchgeführten Experimente die Verdampferanordnung optimiert. Zu einer vertikal ausgerichteten Kathode wurde eine zweite horizontal gerichtete Kathode hinzugefügt (Abb. 3.1). Die Aufteilung in zwei Kathoden erlaubt eine bessere Regelung des Ionen- zu Borflussverhältnisses am Substratort im Gegensatz zur Nutzung einer Kathode. Die Stabilität der Verdampferate konnte dadurch wesentlich verbessert werden. Die gemessenen Werte werden in Kapitel 4.6 verglichen und diskutiert.

3.2 Optimierung der Substratspannung

Für die Erzeugung der Substratspannung wurde ein Pulsgenerator RPG-50 [63] von der Firma ENI verwendet. Das Gerät kann zwischen DC-, unipolar Puls- und bipolar Puls-Betrieb umgeschaltet werden. Die Pulsfrequenz ist variabel zwischen 50 und 250 kHz. Da Bornitrid ein isolierendes Material ist, wurde der Pulsgenerator im bipolaren Pulsbetrieb eingesetzt. Durch den positiven Puls ist eine Neutralisation der Ladung an der Schichtoberfläche gewährleistet. Der erzeugte Spannungsverlauf an einem ohmschen Widerstand ist in Abb. 3.3 aufgetragen. Die eingestellten Parameter, sowie die am Pulsgenerator abgelesenen Werte sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

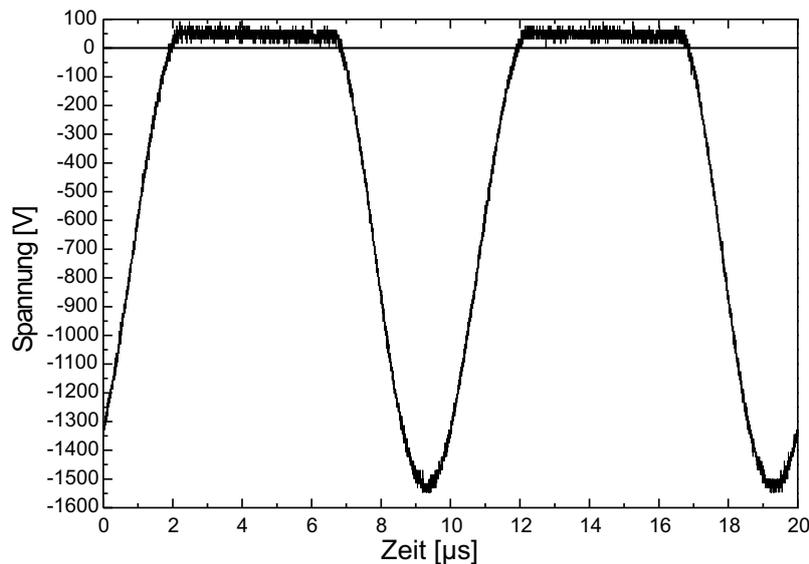


Abbildung 3.3: Spannungsverlauf des Pulsgenerators an 25 k Ω Widerstand.

Der Pulsgenerator setzt sich aus zwei DC-Netzteilen und der Pulsformerstufe zusammen. Das Netzteil für die negative Spannung ist auf eine Leistung von 5 kW ausgelegt, während das Netzteil für die positive Spannung nur eine Leistung von etwa 300 W hat. Die positiven Pulse dienen lediglich der Neutralisierung der Substratoberfläche. Die Leistung ist deshalb im Allgemeinen ausreichend. Standardmäßig wird das positive Netzteil im bipolar Pulsbetrieb nur zugeschaltet. Eine Einstellung der positiven Spannung ist nicht vorgesehen.

Eingestellte Parameter		Angezeigte Parameter		Gemessene Parameter	
Pulsfrequenz	100 kHz	Strom	0,07 A	neg. Spannung	-1550 V
Biasspannung	-400 V	Leistung	29 W	pos. Spannung	45 V
Last	25 k Ω	positive Spannung	43,4 V	mittlere Spanng.	-415 V

Tabelle 3.1: Parameter des Pulsgenerators mit einem ohmschen Widerstand als Last.

Zur Kontrolle der positiven Spannung wurden am Pulsgenerator Messpunkte im Netzteil installiert. Damit kann der Wert der positiven Ausgangsspannung des Netzteils direkt mit Hilfe eines Digitalmultimeters gemessen werden. Bei dem Spannungsverlauf in Abb. 3.3 wurde ein Wert von 43,7 V gemessen. Er stimmt gut mit dem Wert der positiven Spannung aus der Oszilloskopmessung überein. Im Betrieb wird am RPG-50 ein Wert für die Biasspannung eingestellt, der einer mittleren Spannung entspricht. In Abb. 3.3 betrug die eingestellte Biasspannung -400 V. Die Spitzenspannung geht weit darüber hinaus bis zu einem Wert von etwa -1550 V.

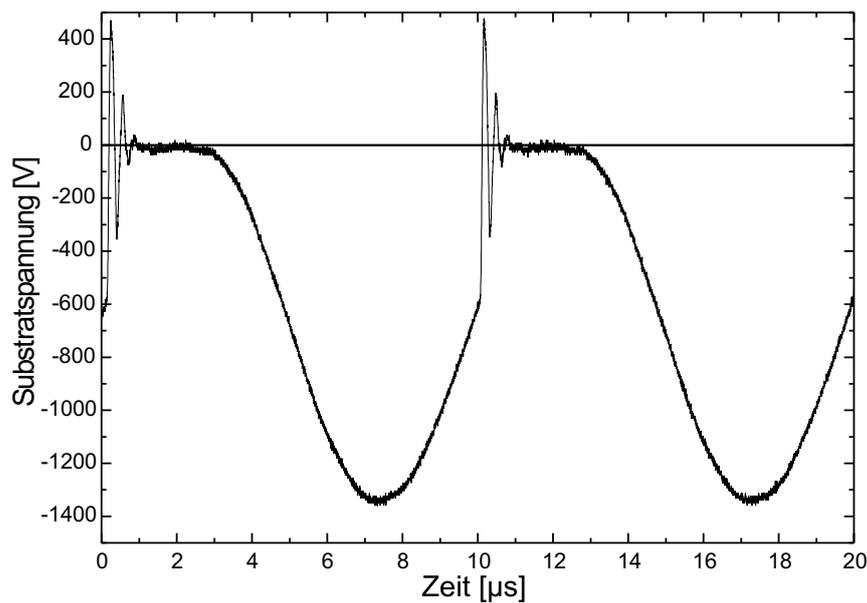


Abbildung 3.4: Spannungsverlauf des Pulsgenerators im Betrieb an einem Plasma.

Beim Betrieb des Pulsgenerators an der Entladung ändert sich der Spannungsver-

Eingestellte Parameter		Angezeigte Parameter		Gemessene Parameter	
Pulsfrequenz	100 kHz	Strom	0,07 A	neg. Spannung	-1350 V
negative Spannung	-600 V	Leistung	42 W	pos. Spannung	≈ 0 V
Last	Plasma	positive Spannung	48 V	mittlere Spanng.	-615 V

Tabelle 3.2: Parameter des Pulsgenerators mit einem Plasma als Last.

lauf. Dies ist in Abb. 3.4 zu sehen. Die Parameter sind in Tab. 3.2 zusammengefasst. Bei der Messung in Abb. 3.4 wurde am RPG-50 eine Biasspannung von -600 V eingestellt. Die Spitzenspannung ist geringer als bei der ohmschen Last und beträgt -1350 V. Dafür nimmt die Pulsbreite zu, wodurch sich ein höherer Mittelwert der Biasspannung ergibt. Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass im weiteren Verlauf der Arbeit bei Angabe einer Substratspannung immer der am Gerät eingestellte Wert angegeben wird. Bei -600 V entspricht dies dem in Abb. 3.4 dargestellten Verlauf mit einer Spitzenspannung von ca. -1350 V.

3.3 In situ FTIR-Reflexionsspektroskopie

Für die *in situ* Infrarot-Reflexionsspektroskopie steht ein modifiziertes Fourier-Transform-Infrarot- (FTIR) Spektrometer PID22 der Firma Bruker zur Verfügung. Als Strahlungsquelle wird in dem Gerät ein Globar eingesetzt. Er besteht aus Siliziumkarbid und wird auf etwa 1200°C geheizt. Um einen kohärenten Strahl zu erhalten, darf nur ein kleiner Raumwinkelbereich des Temperaturstrahlers verwendet werden. Dies ist durch eine Lochblende gewährleistet. Ein nach der Blende folgender Hohlspiegel wandelt den divergenten Strahl in einen Parallelstrahl. Der Strahl wird im Spektrometerblock an einem Strahlteiler geteilt und nach der Reflexion an der Wippe mit den Retroreflektoren wieder zusammengefügt. Der modulierte Strahl wird aus dem Spektrometer ausgekoppelt und durch einen Polarisator auf die Probe fokussiert. Der von der Probe reflektierte Strahl trifft schließlich auf den Detektor. Der Verlauf des ausgekoppelten Strahls ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

Bei dem Polarisator handelt es sich um einen Gitterpolarisator. Als Träger für das Gitter dient ein KRS-5 Kristall, ein Mischkristall aus Thalliumbromid und

Thalliumiodid. Die Spezifikationen des Polarisators sind in Tab. 3.3 zusammengefasst.

Substrat	KRS-5
Dicke [mm]	2
Wellenlängenbereich [μm]	2 - 35
Transmission K_1	74% bei 10 μm 70% bei 3 μm
Transmission von unerwünschter Polarisation K_2	0,25% bei 10 μm 1,5% bei 3 μm
Polarisationsgrad $\frac{K_1-K_2}{K_1+K_2}$	99% bei 10 μm 95% bei 3 μm
Extinktionsrate $\frac{K_1}{2K_2}$	148:1 bei 10 μm 23:1 bei 3 μm
Gitterabstand [μm]	0,25

Tabelle 3.3: Spezifikationen des verwendeten IR-Polarisators [64].

Vor der *in situ* Diagnostik wird ein Spektrum an einem unbeschichteten Substrat aufgenommen. Dieses Spektrum wird als Hintergrundspektrum bezeichnet. Es enthält die Eigenschaften der optischen Komponenten und die des Substrats. Die an einer Schicht gemessenen Spektren werden durch das Hintergrundspektrum dividiert. Dabei fallen die Eigenschaften der optischen Komponenten und des Substrates heraus und man erhält ein Spektrum der Schicht.

Der Nachteil der Reflexionsspektroskopie ist, dass die reflektierte Intensität nicht in absoluten Einheiten vorliegt. Für die Erzeugung von Absolutintensitäten bei Reflexionsspektren müsste ein Substrat mit 100% Reflexion zur Verfügung stehen. Im mittleren Infrarot (MIR) wird in der Regel ein mit Gold beschichtetes Substrat verwendet, dessen Reflexion ca. 99% beträgt. Der systematische Fehler ist gering, so dass die gemessenen Reflexionsspektren nach der Kalibrierung an Gold als Absolutwerte betrachtet werden können.

Die Reflexionsspektren wurden während der Beschichtung computergesteuert aufge-

nommen. Die Messzeit für ein Spektrum (mit Drehung des Polarisators) betrug bei dem verwendeten experimentellen Aufbau etwa 20 Sekunden, was die untere Grenze des zeitlichen Abstandes zwischen der Aufnahme von zwei Spektren darstellt. Für die Experimente wurde ein zeitlicher Abstand von einer Minute gewählt. Dies erwies sich als ausreichend, um die Änderungen während des Wachstums zu erfassen. Im Abstand von einer Minute wurden Spektren in p- bzw. s-Polarisation alternierend aufgenommen. Das erste aufgenommene Spektrum ist ein p-Polarisationsspektrum. Danach kommt ein s-Polarisationsspektrum usw. Beispiele zeigen die Abbildungen [5.5](#) für s-Polarisation und [5.6](#) für p-Polarisation.

Kapitel 4

Untersuchung der Plasmaparameter und der Borflussrate im Rezipienten

Ein Schlüsselparameter für die Abscheidung von c-BN ist das Verhältnis von Ionen- zu Borflussrate (siehe Kapitel 2.4.3 Abb. 2.5). Aus diesem Grund wurde die Ionendichte und die Borverdampferate im Rezipienten orts aufgelöst untersucht, um geeignete Bedingungen für die c-BN Abscheidung zu finden. Die Bestimmung der Ionendichte und Elektronentemperatur erfolgte mit einer zylindrischen Langmuir-Sonde. Der Aufbau der Messeinrichtung ist in Abb. 4.1 dargestellt. Für die Bestimmung der Borbeschichtungsrate wurden Glassubstrate beschichtet und die abgeschiedene Schichtdicke vermessen.

Die Bestimmung der Plasmaparameter und der Beschichtungsrate wurde an einem Messaufbau mit einer Kathode durchgeführt. Hauptsächlich wurde eine thorium-dotierte Wolfram-Kathode verwendet, die im Verlauf der Experimente durch eine LaB₆-Kathode ersetzt worden ist. Beide Kathoden waren, wie in Abb. 4.1 dargestellt, rechts neben dem Tiegel in vertikaler Richtung angeordnet. Die Messungen in den Kapiteln 4.2 bis 4.5 wurden an dieser Anordnung durchgeführt. In Kapitel 4.6 sind zwei unterschiedliche Konfigurationen der Hohlkathoden untersucht worden. Das Ergebnis führte schließlich zu der in Abb. 3.1 gezeigten Anordnung der Hohlkathoden.

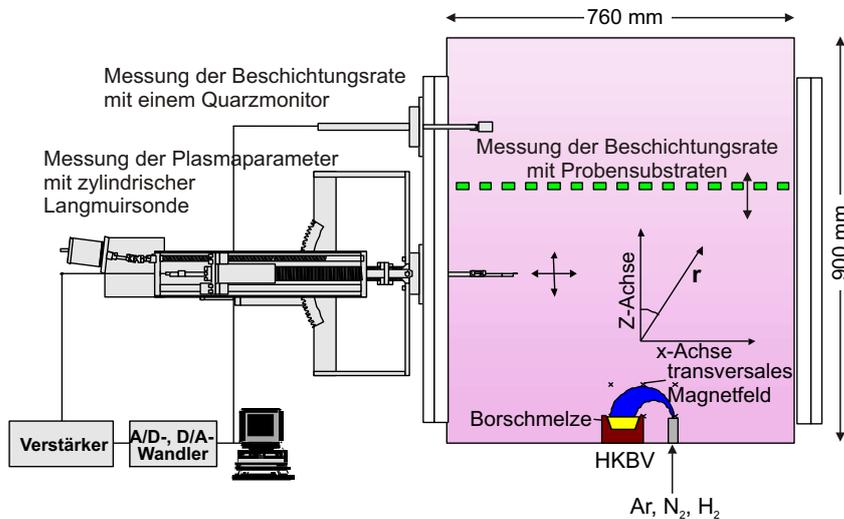


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Plasmaparameter und der Borflussrate im Rezipienten.

In den hier durchgeführten Experimenten wird unter Standardbedingungen eine Ionenenergie von ca. 600eV verwendet. Gemäß den Abbildungen 2.5 und 2.6 bedeutet dies, dass das Ionen- zu Borflussverhältnis im Bereich zwischen 1 und 2 liegen muss. Ziel der Untersuchung war es, dieses Verhältnis in einem möglichst großen Volumenbereich innerhalb des Rezipienten einzustellen.

4.1 Grundlagen der Langmuir-Sonde

Die Anwendung der Langmuir-Sonde wurde erstmals von Langmuir 1923 theoretisch betrachtet [65]. Sie ist eine gängige Methode zur Bestimmung der Plasmaparameter Elektronendichte n_e , Ionendichte n_i , Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF) bzw. Elektronentemperatur $k_B T_e$ und Plasmapotential U_P .

Das Prinzip der Langmuir-Sonden-Messung beruht darauf, dass man eine kleine leitende Fläche, eine sogenannte Sonde, in das Plasma einbringt, welche eine variable Spannung gegen ein Bezugspotential besitzt. Das Bezugspotential kann auf Wandpotential oder eine zweite Sonde im Plasma bezogen sein. Die Größe der Sondenfläche muss klein sein gegenüber der Dimension des Plasmas, um eine Beeinflussung des

Plasmas zu vermeiden.

4.1.1 Die Sondenkennlinie

Die Bestimmung der Plasmaparameter erfolgt durch die Auswertung der Strom-Spannungscharakteristik, auch als Sondenkennlinie bezeichnet. Ein Beispiel für eine gemessene Sondenkennlinie zeigt Abb. 4.2. Folgende Bedingungen werden an eine Langmuir-Sonde gestellt:

- Der Sondenradius muss groß gegenüber der Debyelänge sein,
- der Sondenradius muss klein gegenüber der mittleren freien Weglänge der Elektronen sein (stoßfreie Randschicht),
- die Länge der Sonde muss klein gegen die Dimension des Plasmas sein (geringe Beeinflussung des Plasmas),
- die Elektronenemission der Sonde muss vernachlässigbar klein sein.

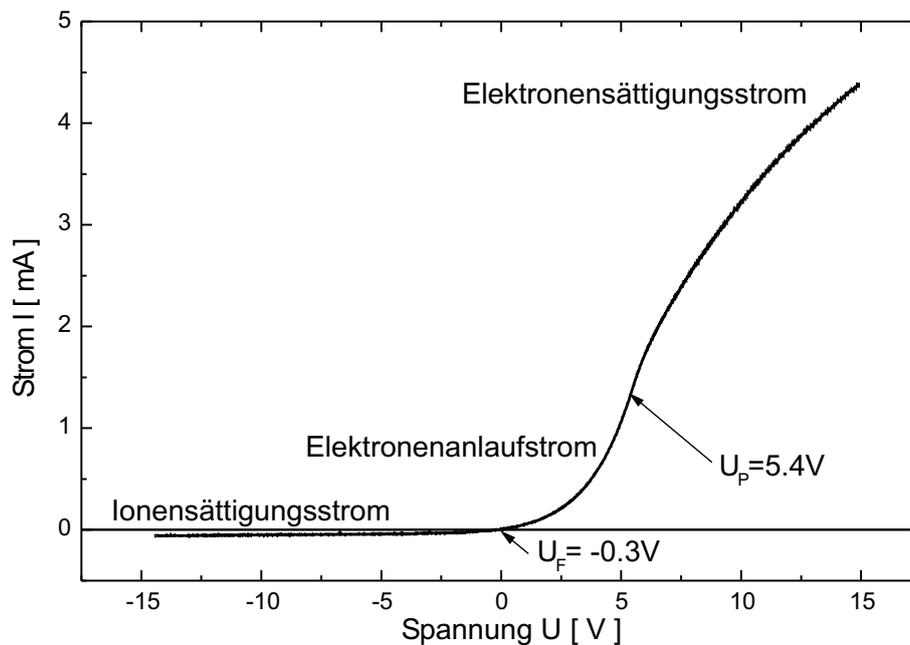


Abbildung 4.2: Beispiel für eine Sondenkennlinie, gemessen in einem Argonplasma.

In Abb. 4.2 sind charakteristische Punkte und Bereiche der Sondenkennlinie markiert. Sie werden im Folgenden diskutiert [66].

Der Ionensättigungsstrom

In diesem Bereich ist die Sonde gegenüber dem Plasmapotential U_P negativ vorgespannt, so dass keine Elektronen die Sonde erreichen können. Um die Sonde bildet sich eine positive Raumladung mit der Oberfläche A_S . Sie schirmt das Potential der Sonde ab. Der Sondenstrom wird durch die im Plasma vorhandenen Ionen bestimmt. Für den Ionensättigungsstrom gilt bei einer Ionensorte [67]:

$$I_{i,S} \approx 0,6 \cdot A_S n_i e v_i \quad (4.1)$$

v_i ist die Schallgeschwindigkeit der Ionen. Sie ist gegeben durch $v_i = \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_i}}$ und ist abhängig von der Elektronentemperatur $k_B T_e$ und der Ionenmasse m_i . Bei bekannter Elektronentemperatur kann aus der Messung des Ionensättigungsstroms mit Gleichung (4.1) die Ionendichte n_i berechnet werden.

Elektronenanlaufstrom

Erhöht man die Spannung an der Sonde, so können auch Elektronen die Sonde erreichen. Der Gesamtstrom ist gegeben durch die Summe aus Ionen- und Elektronenstrom. Das Potential an der Stelle, an der der Gesamtstrom gleich Null ist, wird Floating-Potential U_f genannt.

Geht man von einer Maxwellverteilung der Elektronen aus, ergibt sich für den Elektronenstrom im Bereich des Elektronenanlaufstroms:

$$I_e = e n_e A_S \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} e^{\frac{e(U_S - U_P)}{k_B T_e}}, \quad (4.2)$$

wobei U_S das Sondenpotential ist. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Elektronentemperatur $k_B T_e$ ist das logarithmische Auftragen des Elektronenstroms I_e über das Sondenpotential U_S . Aus der Steigung im logarithmischen Maßstab kann $k_B T_e$ bestimmt werden. Weiter findet man in der logarithmischen Auftragung einen Knickpunkt, wenn das Sondenpotential vom Bereich des Elektronenanlaufstroms in den Bereich des Elektronensättigungsstroms übergeht. Der Spannungswert an diesem Knickpunkt ist das Plasmapotential U_P .

Im Allgemeinen kann nicht von einer Maxwellverteilung der Elektronen ausgegangen werden. Die Auswertung durch logarithmisches Auftragen ist dann nicht möglich. Eine andere Möglichkeit zur Auswertung der Sondenkennlinie ist die sogenannte Druyvesteynmethode. Sie ist in Kapitel 4.1.2 beschrieben.

Elektronensättigungsstrom

Wird das Sondenpotential über das Plasmapotential U_P erhöht, stellt sich der Elektronensättigungsstrom ein. Bei einer ebenen Sonde ist, unter Vernachlässigung von Randeffekten, der Elektronensättigungsstrom gegeben durch:

$$I_{e,S} = \frac{en_e A_S}{4} \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \quad (4.3)$$

Bei einer Zylindersonde wird mit steigendem Sondenpotential der Durchmesser der SONDENSCHICHT vergrößert, womit A_S steigt und der Elektronensättigungsstrom bei einer Zylindersonde nicht konstant ist, sondern mit steigendem Sondenpotential zunimmt.

4.1.2 Die Druyvesteynmethode

In vielen Fällen kann bei der Untersuchung eines Plasmas mit einer Langmuir-Sonde nicht von einer Maxwell'schen Energieverteilungsfunktion der Elektronen ausgegangen werden. Für kleine Abweichungen von der Maxwell-Verteilung ist die Druyvesteynmethode anwendbar [68]. Bei dieser Methode wird aus der 2. Ableitung der Sondenkennlinie die EEVF bestimmt. Daraus können Elektronendichte, das Plasmapotential und die mittlere Elektronenenergie berechnet werden.

Ausgangspunkt der Druyvesteyn-Theorie ist die Betrachtung des Elektronenauflaufstroms. Bei einer isotropen Elektronengeschwindigkeitsverteilung ist er gegeben durch [68]:

$$I_e = \frac{en_e A_S}{4} \cdot \sqrt{\frac{2}{m_e}} \cdot \int_{eU}^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - eU) d\varepsilon. \quad (4.4)$$

Hierbei ist $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ die Elektronenenergie und $f(\varepsilon)$ die EEVF. Zur Bestimmung der EEVF wird Gleichung (4.4) zweimal nach dem Sondenpotential U_S differenziert

und nach $f(\varepsilon)$ aufgelöst:

$$f(\varepsilon) = \frac{2^{\frac{2}{3}} m_e^{\frac{1}{2}}}{e^3 n_e A_S} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \frac{d^2 I_e}{dU_S^2}. \quad (4.5)$$

Aus Gleichung (4.5) und der Normierungsbedingung für die EEVF $\int_0^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon = 1$ lässt sich die Elektronendichte bestimmen:

$$n_e = \frac{2^{\frac{2}{3}} m_e^{\frac{1}{2}}}{e^3 A_S} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} \frac{d^2 I_e}{dU_S^2} d\varepsilon. \quad (4.6)$$

Setzt man die Elektronendichte n_e in Gleichung (4.5) ein, ergibt sich:

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \frac{d^2 I_e}{dU_S^2}}{\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} \frac{d^2 I_e}{dU_S^2} d\varepsilon}. \quad (4.7)$$

Die mittlere Energie $\langle \varepsilon \rangle$ erhält man aus:

$$\langle \varepsilon \rangle = e \int_0^\infty U_S f(\varepsilon) dU_S = \frac{e \int_0^\infty U_S^{\frac{3}{2}} \frac{d^2 I_e}{dU_S^2} dU_S}{\int_0^\infty U_S^{\frac{1}{2}} \frac{d^2 I_e}{dU_S^2} dU_S} \quad (4.8)$$

Die Abweichung von der Maxwell-Verteilung der Elektronen kann durch eine generalisierte EEVF beschrieben werden [69]:

$$f(\varepsilon) = \frac{k^{1-\frac{3}{2k}}}{\Gamma\left(\frac{3}{2k}\right) \varepsilon_p^{\frac{3}{2}}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon^k}{k\varepsilon_p^k}}. \quad (4.9)$$

Hierbei ist Γ die Γ -Funktion, ε_p die wahrscheinlichste Elektronenenergie und k ein offener Parameter. Für $k = 1$ erhält man aus dem Ansatz eine Maxwellverteilung, während die Verteilung für $k = 2$ einer Druyvesteynverteilung entspricht. Aus diesem Grund wird k Verteilungsparameter genannt. Setzt man die generalisierte EEVF aus Gleichung (4.9) in Gleichung (4.4) ein und differenziert zweimal nach dem Sondenpotential U_P erhält man:

$$\frac{d^2 I_e}{dU_S^2} = \frac{e^{\frac{3}{2}} n_e A_S}{4} \sqrt{\frac{2}{m_e}} \frac{k^{1-\frac{3}{2k}}}{\Gamma\left(\frac{3}{2k}\right) U_p^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{U_S^k}{kU_p^k}}. \quad (4.10)$$

Die benötigten Plasmaparameter können aus der gemessenen Sondenkennlinie bestimmt werden. Das Plasmapotential erhält man aus dem Nulldurchgang der zweiten Ableitung der Sondenkennlinie, die mittlere Elektronenenergie aus Gleichung (4.8) und die Elektronendichte aus Gleichung (4.6).

4.2 Experimentelle Bestimmung der Plasmaparameter

Für die Bestimmung der Ionenflussdichte wurde eine in x-y-Richtung verfahrbare Langmuir-Sonde verwendet. Sie ist in Abb. 4.1 auf der linken Seite unten dargestellt. Mit dieser Anordnung können die Plasmaparameter innerhalb einer Ebene ermittelt werden. Untersucht wurde die Ebene, die durch die Verdampferanordnung, die Hohlkathode und das Substrat aufgespannt wird. Der Messaufbau ist in [70] genauer beschrieben.

Mit der Sonde wurde orts aufgelöst die Sondenkennlinie aufgenommen und nach der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Druyvesteynmethode ausgewertet. Bestimmt wurden die Plasmaparameter Plasmapotential U_P , mittlere Elektronenenergie $\langle \varepsilon \rangle$ und Elektronendichte n_e . Die örtliche Verteilung der Plasmaparameter ist im untersuchten Bereich der äußeren Parameter unabhängig von den äußeren Parametern Rezipientendruck, Gaszusammensetzung und Entladungsleistung. Das Verhalten der Absolutwerte in Abhängigkeit von den äußeren Parametern konnte deshalb an einem ortsfesten Punkt bestimmt werden.

4.2.1 Das Plasmapotential

Die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen wird bestimmt durch die Differenz zwischen der Biasspannung U_B und dem Plasmapotential U_P . Deshalb ist eine Kenntnis von U_P notwendig. Im Entladungsraum wurde das Potential U_P zwischen dem Plasma und dem Entladungsgefäß, welches auf Masse liegt, orts aufgelöst vermessen. Folgende Abhängigkeiten wurden beobachtet:

- In radialer Richtung x (siehe Abb. 4.1) nimmt das Plasmapotential U_P mit zunehmendem Abstand von der Tiegelachse linear ab. Der typische Verlauf für $z = 360$ mm ist in Abb. 4.3 wiedergegeben. Die Achse $x = 0$ mm ist durch die Position des Tiegels definiert. Das Maximum des Plasmopotentials ist geringfügig in Richtung Kathode verschoben. Es liegt bei $x = 40$ mm.
- Mit zunehmendem Abstand z (bezogen auf den Rezipientenboden, siehe

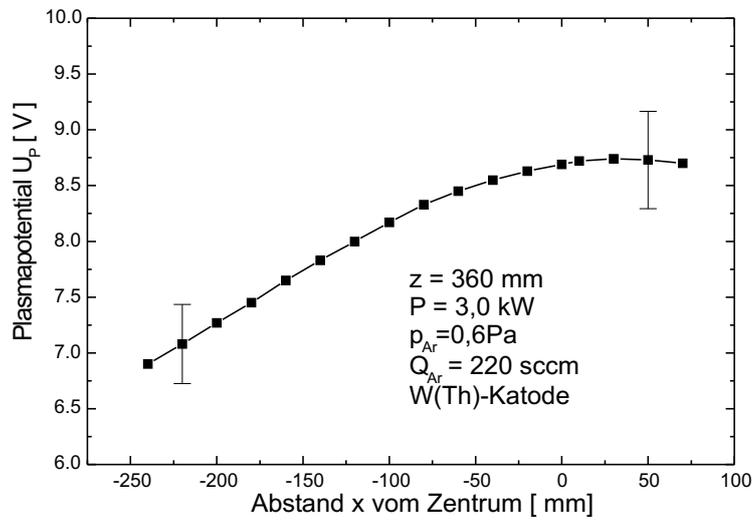


Abbildung 4.3: Verlauf des Plasmapotentials in Abhängigkeit vom radialen Abstand x zum Zentrum bei einer Höhe $z = 360$ mm.

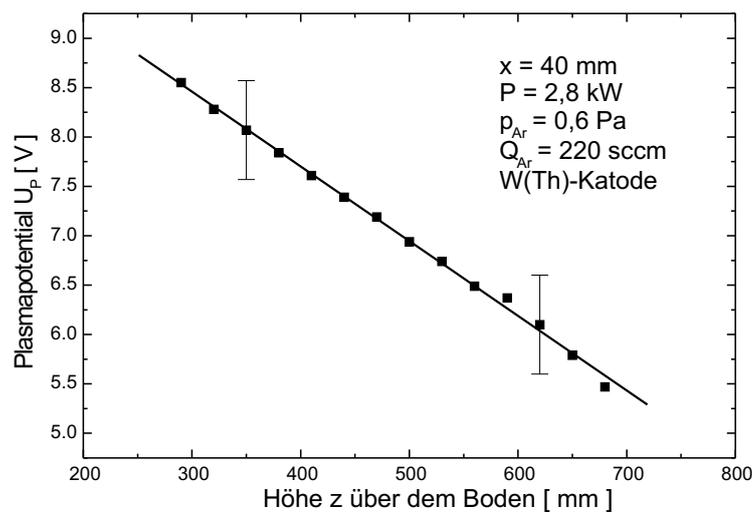


Abbildung 4.4: Verlauf des Plasmapotentials in Abhängigkeit vom Abstand z zum Boden bei $x = 40$ mm.

Abb. 4.1) nimmt das Plasmapotential U_p linear ab. In Abb. 4.4 ist der typische Verlauf einer Messung für die horizontale Position $x = 40$ mm dargestellt. Diese Position wurde gewählt, weil dort das Maximum des Plasmapotentials in radialer Richtung liegt.

Innerhalb des Rezipientenvolumens lag das gemessene Plasmapotential stets unter 10 V. Dies ist im Vergleich zu den mehreren 100 V Biasspannung, die an das Substrat

angelegt werden, klein und kann in vielen Fällen vernachlässigt werden.

4.2.2 Bestimmung der mittlere Elektronenenergie

Nach Gleichung (4.1) wird für die Bestimmung des Ionensättigungsstroms neben der Ionenkonzentration auch die Elektronentemperatur bzw. die mittlere Elektronenenergie $\langle \varepsilon \rangle$ benötigt. Die Messung der mittleren Elektronenenergie erfolgte in zwei Schritten. Ortsaufgelöst wurde die zweite Ableitung der Sondenkennlinie aufgenommen und gemäß Gleichung (4.7) die EEVF bestimmt. Mit Gleichung (4.8) wurde anschließend die mittlere Elektronenenergie $\langle \varepsilon \rangle$ berechnet.

In Abb. 4.5 ist bei festgehaltenen Entladungsparametern die mittlere Elektronenenergie abhängig von der horizontalen Position bei verschiedenen Höhen aufgetragen. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die mittlere Elektronenenergie innerhalb der Fehlergrenzen nahezu konstant ist und bei etwa 2,3 eV liegt. Daraus folgt, dass eine Variation der Ionenstromdichte im Rezipientenvolumen in erster Linie durch die Änderung der Ionen- bzw. Elektronendichte bestimmt wird.

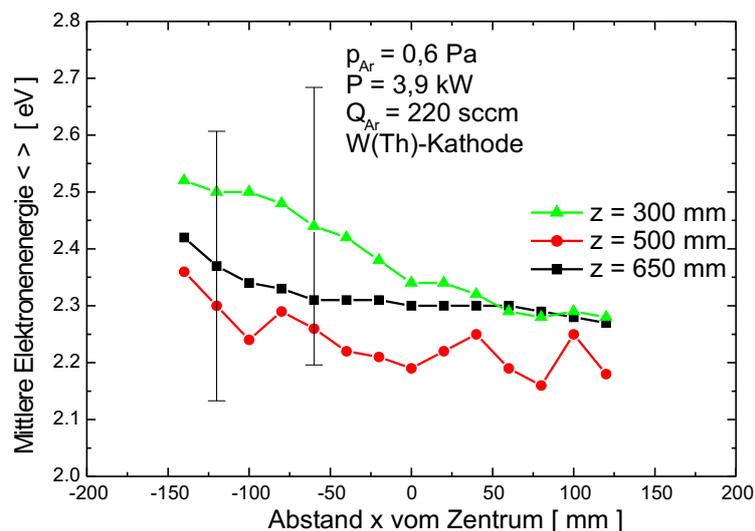


Abbildung 4.5: Verlauf der mittleren Elektronenenergie in horizontaler Richtung bei verschiedenen Höhen z .

4.2.3 Messung der Elektronendichte

Das Plasmapotential und die Elektronendichte sind über eine Boltzmanrelation verknüpft:

$$n_e(r, z) = n_{e,0} e^{-\frac{eU_P(r,z)}{k_B T_e}} \quad (4.11)$$

Nach dieser Gleichung führt der lineare Abfall des Plasmapotentials U_P zu einem exponentiellen Abfall der Elektronendichte. Dies konnte durch die Messungen bestätigt werden. Der Abfall der Elektronendichte in horizontaler Richtung konnte näherungsweise durch Besselfunktionen nullter Ordnung approximiert werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Ladungsträgertransport durch ambipolare Diffusion bestimmt wird.

In Abb. 4.6 ist die Elektronendichte im untersuchten Bereich des Rezipienten wiedergegeben. Die Ergebnisse sind auf den höchsten Wert $n_{e,max} = 9,56 \cdot 10^{16} \frac{1}{m^3}$ an der Position $x = 40 \text{ mm}$ und $z = 300 \text{ mm}$ normiert. Mit eingezeichnet ist die Position der Tiegelanode, der Magnetfeldspulen und der Hohlkathode. Die Messungen wurden in reinem Argon durchgeführt.

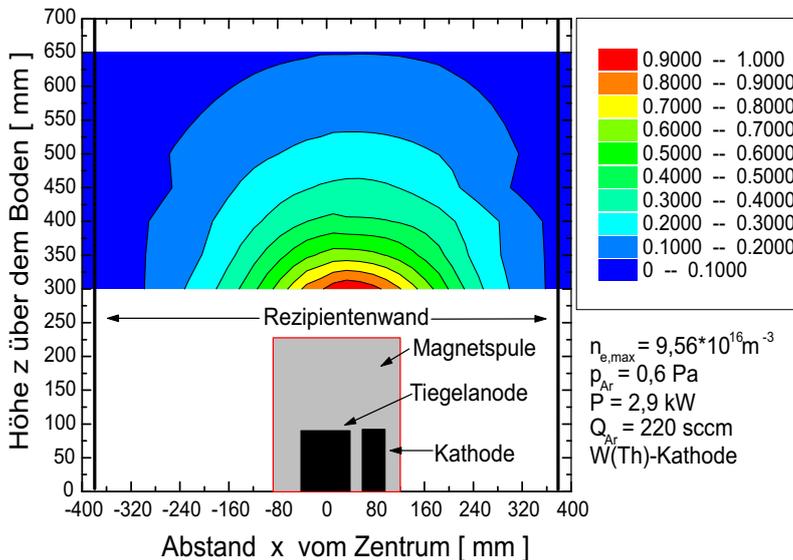


Abbildung 4.6: Ortsaufgelöste normierte Elektronendichte im Rezipienten.

Wie im Diagramm zu sehen, ist die Symmetrieachse der Elektronendichte nicht durch die Symmetrie des Rezipienten gegeben. Die Symmetrieachse ist etwas verschoben

und befindet sich zwischen der Anode und der Kathode bei $x = 40$ mm. Die Messungen haben ergeben, dass die relative örtliche Verteilung der Elektronendichte in weiten Bereichen unter Beschichtungsbedingungen von den äußeren Parametern Rezipientendruck, Gaszusammensetzung und Entladungsleistung unabhängig ist. Für die Einflüsse der äußeren Parameter auf die Elektronendichte wurden folgende Zusammenhänge gefunden:

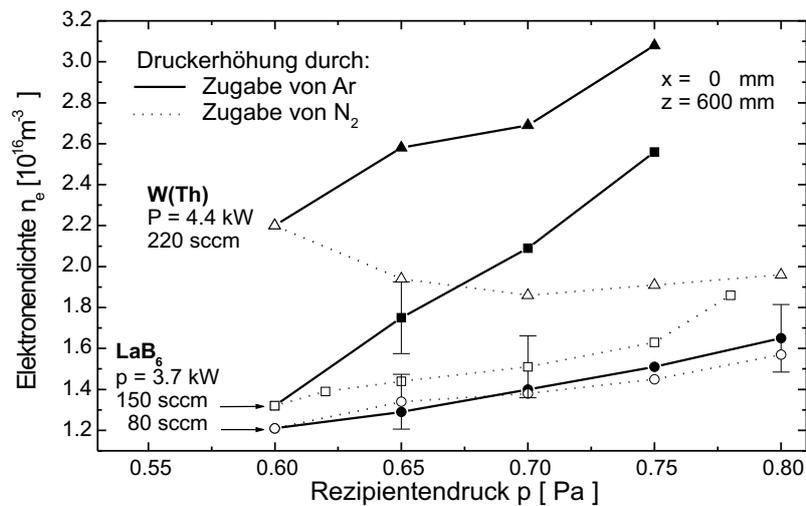


Abbildung 4.7: Elektronendichte in Abhängigkeit vom Rezipientendruck, gemessen in reinem Argon und in einem Argon/Stickstoff-Gemisch, für zwei verschiedene Kathodenmaterialien.

Rezipientendruck: Wird der Druck durch Zugabe von Argon erhöht, steigt die Elektronendichte linear an. Dies zeigt Abb. 4.7. Bei den Messungen mit den durchgezogenen Linien und den gefüllten Symbolen wurde der Rezipientendruck durch Zugabe von Argon erhöht. Der Proportionalitätsfaktor ist abhängig vom eingesetzten Kathodenmaterial.

Gaszusammensetzung: Bei Erhöhung des Druckes durch Zugabe von Stickstoff wurden unterschiedliche Verhalten gefunden. Während sich bei der LaB₆-Kathode und bei einem Gasfluss von 80 sccm die Messungen bei Zugabe von Argon oder Stickstoff nur wenig unterscheiden (Messungen mit den geschlossenen und offenen Kreisen in Abb. 4.7), ist bei einem Gasfluss von 150 sccm (Messungen mit den geschlossenen und offenen Quadraten in Abb. 4.7) ein

deutlicher Unterschied im Anstieg zu erkennen. Bei Zugabe von Argon steigt die Elektronendichte stärker. Bei der Wolframkathode (Messungen mit den geschlossenen und offenen Dreiecken in Abb. 4.7) nimmt die Elektronendichte mit der Zugabe von Argon zu, während sie bei der Zugabe von Stickstoff abnimmt.

Entladungsleistung: Wie in Abb. 4.8 zu sehen ist, steigt die Elektronendichte linear mit der Entladungsleistung an.

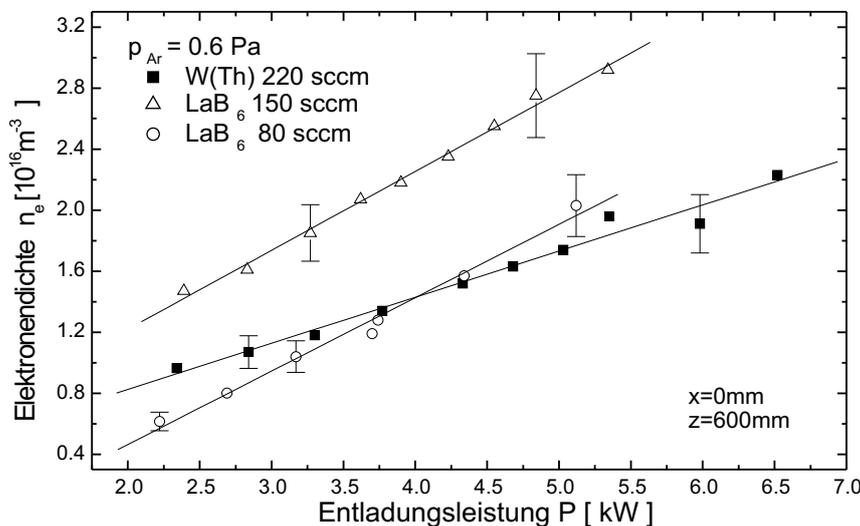


Abbildung 4.8: Elektronendichte in Abhängigkeit von der Entladungsleistung bei verschiedenen Gasflüssen und Kathodenmaterialien.

4.2.4 Bestimmung der Ionenstromdichte

Bei bekannter Elektronendichte n_e und Elektronentemperatur kT_e kann Ionenflussrate Γ_i berechnet werden aus [71]:

$$\Gamma_i = 0,6 \cdot n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}, \tag{4.12}$$

wobei m_i die Atommasse des verwendeten Gases ist. Diese Gleichung gilt unter der Voraussetzung der Quasineutralität im Plasma und falls nur eine Ionenspezies im Plasma vorhanden ist. Aus der Ionenflussrate kann mit der Gleichung:

$$j_i = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot \Gamma_i \tag{4.13}$$

die Ionenstromdichte j_i bestimmt werden.

Die Messungen der Elektronenenergie sind in reinem Argon durchgeführt worden. Für die Elektronentemperatur wurde ein Wert von $k_B T_e = 2eV$ bestimmt. Der Verlauf der Ionenstromdichte in Abhängigkeit von der x-y-Position, sowie die eingestellten Parameter sind in Abb. 4.9 aufgetragen. Die Farbskala ist auf den Wert $j_{\max} = 2,0 \frac{mA}{cm^2}$ bei der Position $x = 40 \text{ mm}$ und $z = 300 \text{ mm}$ normiert. Als Nullpunkt wurde der Schnittpunkt der Symmetrieachse des Tiegels mit dem Rezipientenboden gewählt.

Wie bei der Elektronendichte ist der Ionenstromdichteverlauf symmetrisch in x-Richtung, wobei die Symmetrieachse zur Kathode hin verschoben ist. Ebenso ist die exponentielle Abnahme der Ionenstromdichte mit zunehmendem Abstand von der Verdampferanordnung zu sehen.

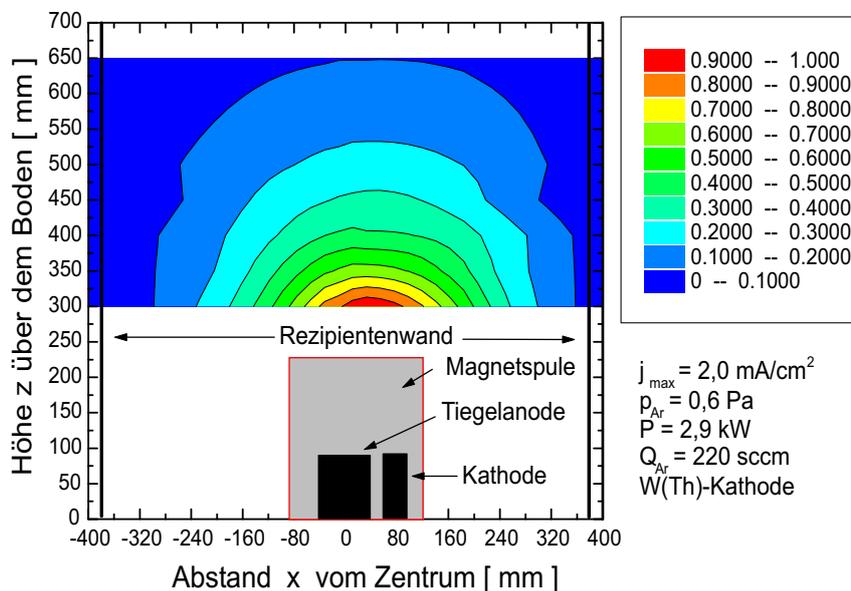


Abbildung 4.9: Verlauf der Ionenstromdichte in Abhängigkeit von der Position. Die Farbskala ist auf den Wert $j_{\max} = 2,0 \frac{mA}{cm^2}$ normiert.

4.3 Bestimmung der Borflussrate

Die Bestimmung der orts aufgelösten Borflussrate erfolgte über die Messung der Beschichtungsrate auf Glassubstraten, die in mehreren Experimenten in verschiedenen Höhen über die gesamte Breite verteilt angebracht wurden (siehe Abb. 4.1). Um etwaige Schwankungen der Verdampferate zu berücksichtigen, wurden die Ergebnisse mit Hilfe eines ortsfesten Referenzsubstrates skaliert. Die Messung der Schichtdicke erfolgte mit einem Profilometer. Aus der Schichtdicke und der Beschichtungszeit wurde die zeitlich gemittelte Beschichtungsrate bestimmt.

Für die theoretische Betrachtung ist es günstiger die verdampfende Fläche als Nullpunkt für die z -Richtung zu wählen. Damit dieses Koordinatensystem nicht mit dem bei der Bestimmung der Plasmaparameter verwendeten Koordinatensystem verwechselt werden kann, wurde eine neue Koordinate h (Höhe über der verdampfenden Fläche) eingeführt. h und z können ineinander umgerechnet werden. Es gilt $z = h + h_T$ mm, mit $h_T = 95$ mm, was der Höhe des Tiegels entspricht. Als Nullpunkt der x -Achse wurde wieder der Schnittpunkt der Symmetrieachse des Tiegels mit der Ebene $h = 0$ gewählt.

Ausgangspunkt für die theoretische Betrachtung ist das Lambertsche Kosinus-Gesetz [72]:

$$\Phi(\alpha) = \Phi_0 \cdot \cos \alpha, \quad (4.14)$$

wobei $\Phi(\alpha)$ die Verteilung der Dampfstromdichte, Φ_0 die Dampfstromdichte beim Winkel $\alpha = 0$ und α der Winkel zur Normalen der dampfabgebenden Fläche ist. Damit kann die Verteilung der Dampfstromdichte entlang einer Kugelfläche, deren Mittelpunkt sich in der dampfabgebenden Quelle befindet, berechnet werden. Φ_0 ist abhängig vom Radius r_0 der Kugelfläche. Es gilt:

$$\Phi_0 \sim \frac{1}{r_0^2}. \quad (4.15)$$

Die Dampfstromdichte und die mittlere Beschichtungsrate R sind zueinander proportional ($R \sim \Phi$). Für den Verlauf der mittleren Verdampferate bei einem Punktverdampfer entlang einer Kugelfläche kann geschrieben werden:

$$R \sim \frac{1}{r_0^2} \cdot \cos \alpha. \quad (4.16)$$

Für den Übergang zu einem ebenen Substrat müssen zwei Korrekturen eingefügt werden:

1. Der Abstand zwischen Substrat und Verdampfer nimmt mit dem Winkel α zu. Mit $\frac{h}{r_0} = \cos \alpha$ nach r_0 aufgelöst und in Gleichung (4.16) eingesetzt, erhält man:

$$R \sim \frac{1}{h^2} \cdot \cos^3 \alpha. \quad (4.17)$$

2. Die Fläche des Substrates ist nicht mehr senkrecht zur Dampfstromrichtung orientiert. Dies muss durch einen Faktor $\cos \alpha$ korrigiert werden.

Damit ergibt sich die mittlere Beschichtungsrate entlang eines ebenen Substrates für einen idealen Punktverdampfer zu:

$$R \sim \frac{1}{h^2} \cdot \cos^4 \alpha. \quad (4.18)$$

Bei einem realen Verdampfer müssen zusätzliche Effekte, wie Flächenausdehnung und -wölbung der verdampfenden Fläche berücksichtigt werden. Um diese Effekte zu berücksichtigen wird in Gleichung (4.14) ein Exponent n eingeführt:

$$\Phi(\alpha) = \Phi_0 \cdot \cos^n \alpha. \quad (4.19)$$

n ist eine experimentell zu ermittelnde Größe, die von dem verwendeten Verdampfer abhängt. Bei technischen Verdampfern liegt n zwischen 1 und 4. Die so gefundene Näherung gilt im Allgemeinen nur für einen eingeschränkten Winkelbereich $\alpha \leq \pm 30^\circ$.

Mit den Korrekturen für ein ebenes Substrat ergibt sich für die Beschichtungsrate:

$$R \sim \frac{1}{h^2} \cdot \cos^{n+3} \alpha. \quad (4.20)$$

In Abb. 4.10 ist die gemessene mittlere Beschichtungsrate über der horizontalen Position bei zwei verschiedenen Höhen aufgetragen. Die Messergebnisse wurden mit Hilfe von Gleichung (4.20) gefittet. Dabei ergab sich ein Exponent $n = 3, 5$.

Für das Einstellen des Ionen- zu Borflussverhältnisses ist es notwendig, den Einfluss der äußeren Parameter auf die Borflussrate zu untersuchen. Es wurden folgende Zusammenhänge gefunden:

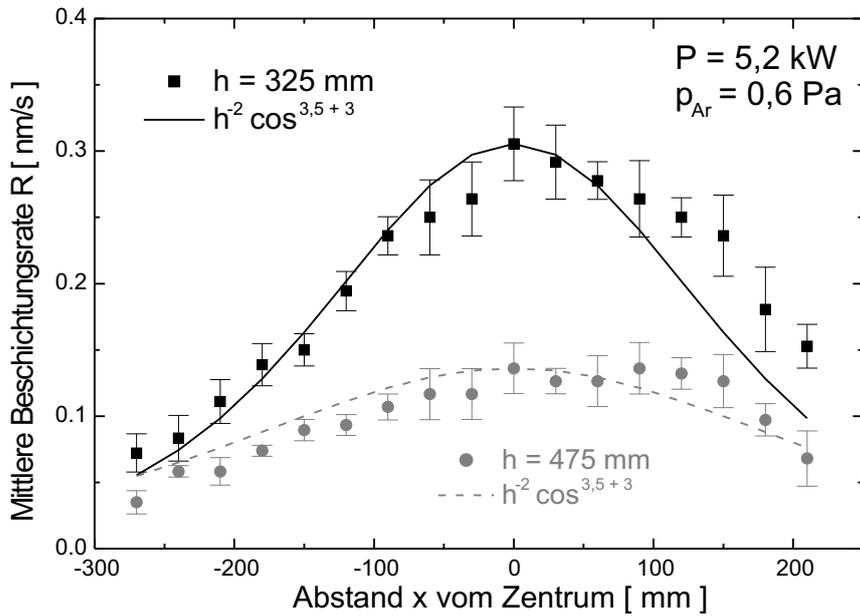


Abbildung 4.10: Zeitlich gemittelte Beschichtungsrate in Abhängigkeit von der horizontalen Position.

Rezipientendruck: Der Druck im Rezipienten beeinflusst die mittlere freie Weglänge der verdampften Boratome. Aufgrund der Streuung der Boratome an den Gasatomen nimmt die Beschichtungsrate mit steigendem Druck ab. Die Streuung der Boratome auf dem Weg vom Verdampfer zum Substrat kann beschrieben werden durch:

$$\Gamma(x) = \Gamma_0 - \sigma n_g x. \quad (4.21)$$

Dabei ist Γ_0 die Borflussrate an der Verdampferquelle, σ der Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung, n_g die Gasdichte und x der Abstand von der Verdampferquelle. In Abb. 4.11 ist die gemessene mittlere Beschichtungsrate in Abhängigkeit vom Rezipientendruck aufgetragen. Die in Gleichung (4.21) beschriebene Abhängigkeit ist ebenfalls eingezeichnet. Sie stimmt mit den gefundenen Ergebnissen gut überein.

Gasfluss: In Abb. 4.11 sind unterschiedliche Gasflüsse bei konstantem Rezipientendruck eingetragen. Es ist zu sehen, dass die Beschichtungsrate im untersuchten Bereich unabhängig vom Gasfluss ist.

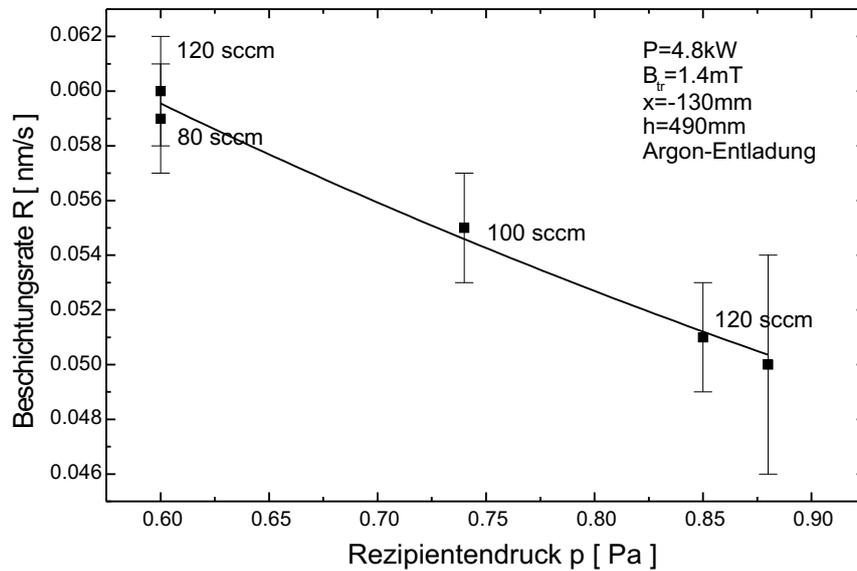


Abbildung 4.11: Beschichtungsrate in Abhängigkeit vom Rezipientendruck bei verschiedenen Gasflüssen.

Entladungsleistung: In Abb. 4.12 ist die Beschichtungsrate über der Entladungsleistung aufgetragen. Der zeitliche Abfall der Rate während der Messzeit wurde berücksichtigt. Die Werte können linear gefittet werden. Die beiden Messungen wurden bei gleichen äußeren Parametern durchgeführt. Trotzdem unterscheiden sich die gemessenen Beschichtungsraten stark. Dieses Verhalten wurde bereits in Kapitel 3.1.2 diskutiert.

Ein weiteres Ziel für die Messung der orts aufgelösten Borflussraten ist die Bestimmung von Flächen konstanter Borbeschichtungsraten. Substrate, die auf einer dieser Flächen angeordnet sind und deren zu beschichtende Fläche senkrecht zur Einfallsrichtung des auftreffenden Dampfstrahls orientiert sind, haben nach der Beschichtung gleiche Schichtdicken.

Die Flächen konstanter Borbeschichtungsraten können mit Hilfe von Gleichung (4.20) gefunden werden, indem man die Rate gleich einer Konstanten setzt. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Substrate senkrecht zur Dampfstrahlrichtung stehen sollen. Aus diesem Grund entfällt ein Faktor $\cos \alpha$. Setzt man

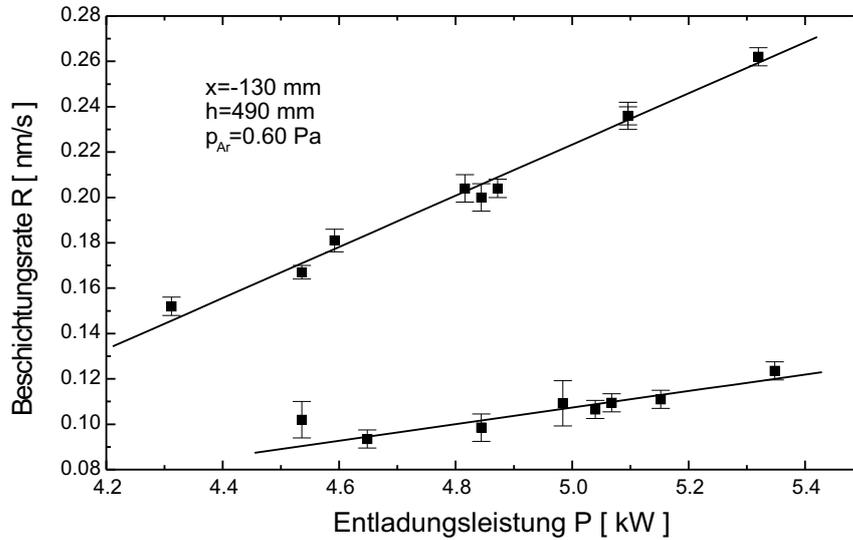


Abbildung 4.12: Beschichtungsrate in Abhängigkeit von der Entladungsleistung mit linearer Näherung. Die zeitliche Ratenabnahme wurde korrigiert.

den experimentell gefundenen Exponenten $n = 3,5$ ein, ergibt sich:

$$R \sim \frac{1}{h^2} \cdot \cos^{3,5+2} \alpha \stackrel{!}{=} konst = \frac{1}{h_0^2}. \quad (4.22)$$

Die Konstante soll hier als $\frac{1}{h_0^2}$ definiert werden. Der Sinn ergibt sich, indem man Gleichung (4.22) nach h auflöst:

$$h = h_0 \cdot \cos^{\frac{5,5}{2}} \alpha. \quad (4.23)$$

h_0 entspricht jetzt dem Abstand der Fläche über dem Verdampfer auf der Symmetrieachse ($x = 0$). In Abb. 4.13 sind solche Flächen für verschiedene Höhen h_0 dargestellt. Der Winkelbereich wurde aufgrund des Geltungsbereichs von Gleichung (4.20) auf $\alpha \leq \pm 30^\circ$ eingeschränkt.

4.4 Bestimmung des Ionen- zu Borflussverhältnisses

Die Ergebnisse aus den beiden vorherigen Kapiteln erlauben es, das Ionen- zu Borflussverhältnis orts aufgelöst innerhalb der Anlage zu berechnen. Das Verhältnis kann für unterschiedliche Probenhaltersymmetrien berechnet werden. Eine

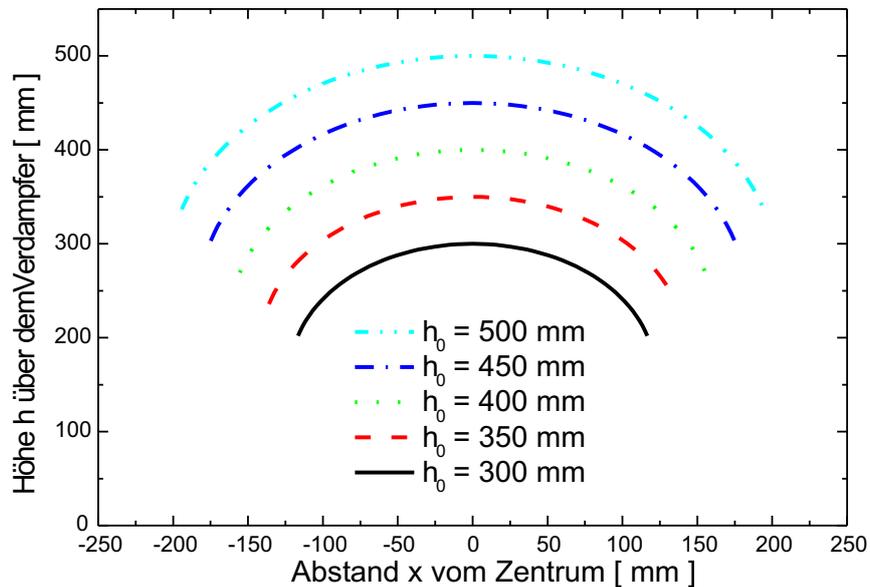


Abbildung 4.13: Flächen konstanter Borrates mit r_0 als Abstand der Fläche auf der Symmetrieachse ($x = 0$).

Möglichkeit ist die Berechnung des Verhältnisses entlang einer Fläche konstanter Borbeschichtungsrate, wie sie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Hier soll jedoch nur der einfachste Fall eines ebenen Probenhalters betrachtet werden.

In Abb. 4.14 ist das berechnete Verhältnis dargestellt. Auf der x-Achse ist die Dimension des Rezipienten aufgetragen. Die beiden Grenzen des Verhältnisses bei 1 und 2, die sich durch die angelegte Substratspannung ergeben (siehe Kapitel 2.4.3), sind markiert. Wie in Abb. 4.14 zu sehen ist, ergibt sich ein weiterer Bereich von etwa 600 mm, in dem das Verhältnis in dem geforderten Bereich zwischen 1 und 2 liegt. In diesem Bereich kann c-BN Wachstum erwartet werden. Die untere der beiden Kurven gilt am Anfang der Beschichtung, wenn der Füllstand des Tiegels noch höher und damit die Verdampferate größer ist. Bedingt durch die nicht optimierte Verdampferanordnung nahm die Verdampferate mit der Zeit stark ab, wodurch schon nach 30 min. das Ionen- zu Borflussverhältnis deutlich größer wurde, wie die zweite Kurve in Abb. 4.14 zeigt. Durch Optimierung der Verdampferanordnung konnte die Verdampferate verbessert werden, so dass eine stabile Rate über mehrere Stunden gewährleistet ist. Die Optimierung wird in Kapitel 4.6 diskutiert.

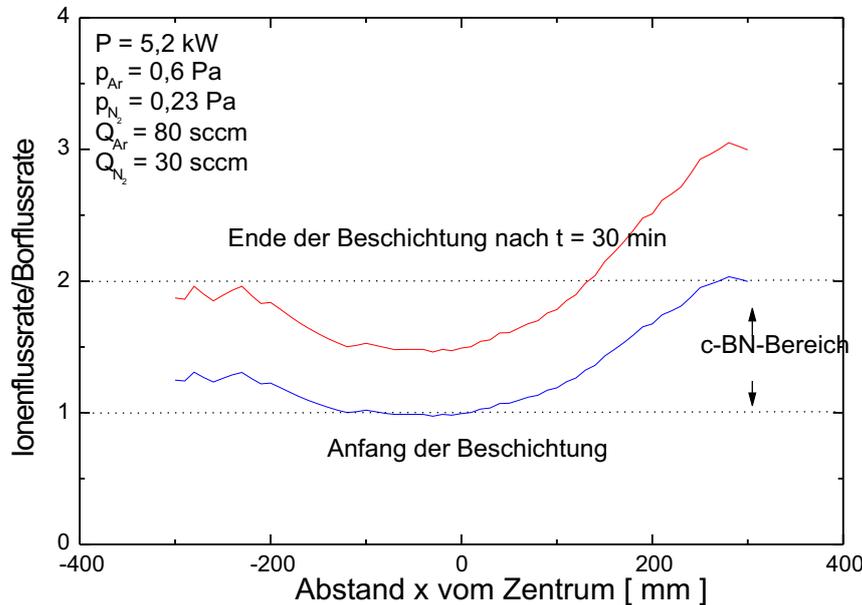


Abbildung 4.14: Verhältnis der Ionen- zur Borflussrate bei einer Höhe $h = 400 \text{ mm}$ entlang einer ebenen Probenhaltergeometrie.

4.5 Experimentelle Kontrolle der berechneten Bedingungen

Zur experimentellen Kontrolle der berechneten Bedingungen wurden Probebeschichtungen auf Hartmetall- und Stahlsubstraten durchgeführt. Die Proben sind entlang einer Stange in einer Höhe von $h = 400 \text{ mm}$ über dem Tiegel aufgereiht worden und rotierten während der Beschichtung um die $x = 0$ Achse. Die zu beschichtende Fläche war parallel zum Boden. Die seitlichen Ausrichtungen der Proben, ausgehend vom Tiegel, betragen $x = 0, 80, 160$ und 200 mm .

Den Nachweis, dass c-BN auf den Substraten abgeschieden wurde, ergaben die ex situ Untersuchungen der Proben mit FTIR-Reflexionsspektroskopie. Die Ergebnisse zeigt Abb. 4.15. Das charakteristische Phonon für c-BN-Wachstum ist das TO-Phonon bei ca. 1070 cm^{-1} . Bei den Proben an den Positionen $x = 0$ bis $x = 160 \text{ mm}$ kann es im Spektrum klar identifiziert werden. Weiter sieht man an den

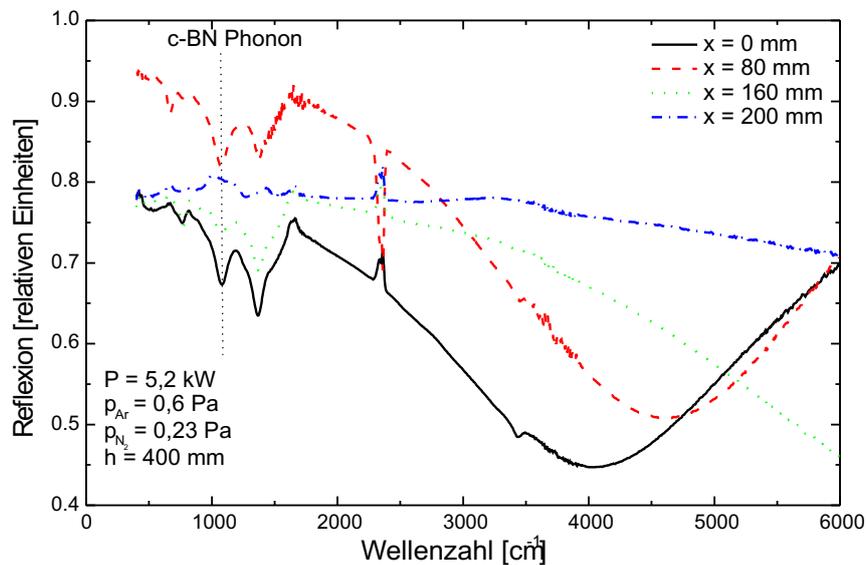


Abbildung 4.15: Nachweis des c-BN Wachstums in einem weiten Bereich durch IR-Reflexionsspektroskopie.

Interferenzminima, die im Bereich über 4000 cm^{-1} auftreten, dass die Schichtdicke mit zunehmender x-Position, wie erwartet, abnimmt. Bei $x = 200 \text{ mm}$ ist die Schicht so dünn, dass keine Aussage über das c-BN Wachstum mehr möglich ist.

Zusammenfassend ergibt sich, dass der aus den Sonden- und den Borflussratenmessungen bestimmte örtliche Bereich in der Beschichtungskammer, in dem c-BN-Schichtabscheidung möglich sein sollte, durch die Messungen bestätigt werden konnte.

4.6 Optimierung der Plasmaquelle

Ein wichtiges Ergebnis der Ratenmessungen ergab sich für die Stabilität der Rate über den Beschichtungszeitraum bzw. die Reproduzierbarkeit der Rate bei verschiedenen Experimenten. Es zeigte sich, dass die Rate von mehreren und zum Teil nicht kontrollierbaren Faktoren abhängig war (siehe Kapitel 3.1.2). Deshalb wurde in einem ersten Schritt der Schwingquarzmonitor als in situ Kontrolle der Verdampferate während der Beschichtung eingesetzt und die Borflussrate geregelt. Gleichzeitig wurde ein neues Kathodendesign mit einem anderen Kathodenmaterial

entwickelt (siehe Kapitel 3.1.3) und die Verdampferanordnung verbessert. Damit konnte eine bessere Reproduzierbarkeit und Stabilität des Borflusses erreicht werden.

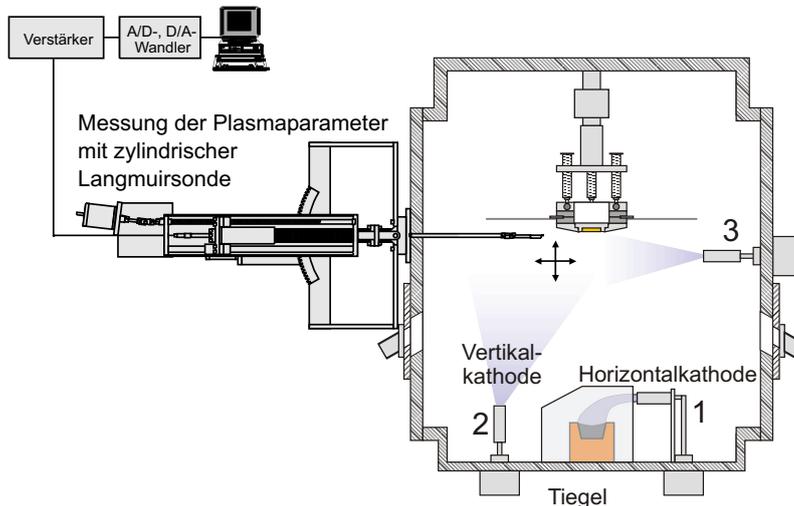


Abbildung 4.16: Konfigurationen der Anordnung der Hohlkathoden:
 Konfiguration A: Horizontalkathode und Kathode 3.
 Konfiguration B: Horizontalkathode und Kathode 2 bzw. Vertikalkathode.

Eine Übersicht über die Kathodenpositionen und ihre Ausrichtung ist in Abb. 4.16 zu sehen. Um die zeitliche Stabilität der Verdampferate zu verbessern wurde eine LaB_6 -Kathode nahe dem Tiegel in horizontaler Richtung angeordnet. In Abb. 4.16 ist diese Kathode als Horizontalkathode an der Position 1 gekennzeichnet. Für die Anordnung der zweiten LaB_6 -Kathode wurden zwei Positionen untersucht:

Position 2: Die Kathode wurde in vertikaler Richtung im Boden des Rezipienten installiert. Sie wird im Folgenden als Vertikalkathode bezeichnet.

Position 3: Die Kathode wurde an der Seite der Kammer in Höhe des Substrates installiert. Sie wird im Folgenden als Kathode 3 bezeichnet.

In den Abb. 4.17 und 4.18 sind die Verdampferaten vor und nach der Optimierung über der Zeit aufgetragen. Wie die Messungen zeigen, konnte eine wesentliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit und der Langzeitstabilität der Rate erreicht werden. Mit der optimierten Anordnung ist eine Beschichtungszeit von mehreren

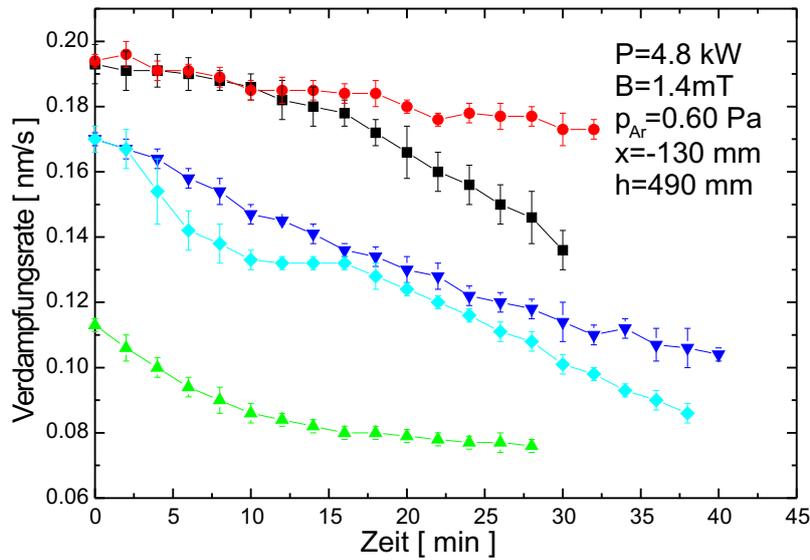


Abbildung 4.17: Verdampfungsrate vor der Optimierung der Verdampferanordnung mit thorierter Wolfram-Hohlkathode.

Stunden möglich. Dies ist eine Voraussetzung für die Abscheidung von dicken Schichten.

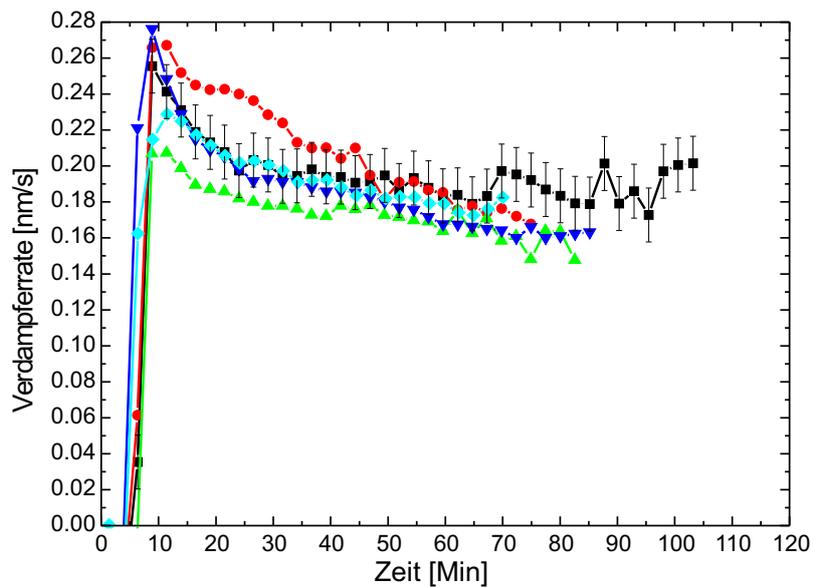


Abbildung 4.18: Verdampfungsrate nach der Optimierung der Verdampferanordnung mit LaB_6 -Horizontal- und Vertikalkathode.

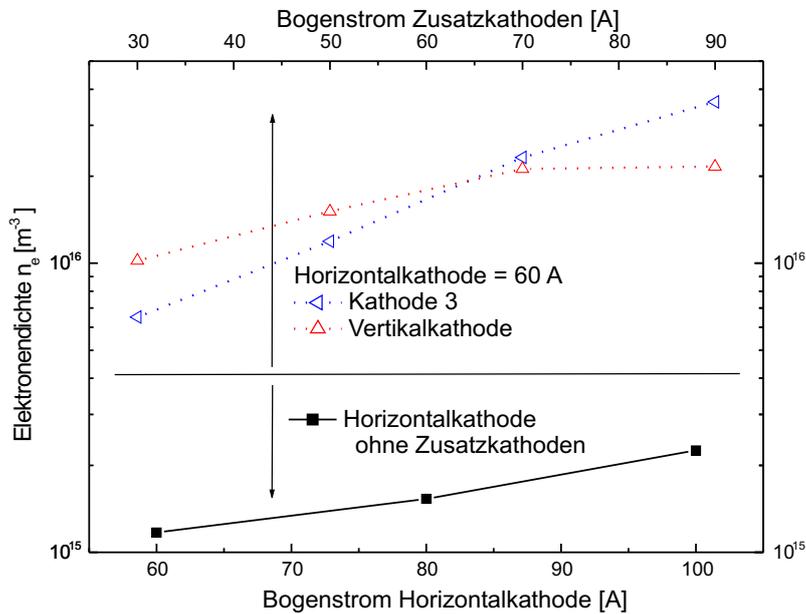


Abbildung 4.19: Elektronendichte in Abhängigkeit vom Bogenstrom bei unterschiedlicher Konfiguration der Kathodenanordnung. Unten nur Horizontalkathode, oben zwei Kathoden in Betrieb, wobei Bogenstrom der Horizontalkathode $I = 60$ A.

Für die Festlegung der Position der zweiten Kathode wurde die Elektronendichte am Ort des Substrates untersucht. In Abb. 4.19 ist die Elektronendichte über den Bogenströmen der Kathoden aufgetragen. Die untere Kurve mit den rechteckigen Symbolen zeigt die Messergebnisse, wenn nur die Horizontalkathode in Betrieb ist und deren Bogenstrom variiert wird. Die oberen beiden Kurven zeigen die Elektronendichte wenn zwei Kathoden in Betrieb sind. Die Horizontalkathode wird dabei konstant mit 60 A betrieben, während die obere Skala den Bogenstrom der jeweiligen zweiten Kathoden angibt. Wie die Messergebnisse zeigen, ist die Elektronendichte mit einer zweiten Kathode um etwa eine Größenordnung höher als nur mit der Horizontalkathode alleine. Die Position der zweiten Kathode hat, solange an einer Position gemessen wird, keinen großen Einfluss auf die Elektronendichte.

Betrachtet man die Elektronendichte in Abhängigkeit von der radialen Position, ist ein Unterschied zu sehen. In Abb. 4.20 ist der radiale Verlauf der Elektronendichte aufgetragen. Der Nullpunkt der x-Achse entspricht dem Substratmittelpunkt.

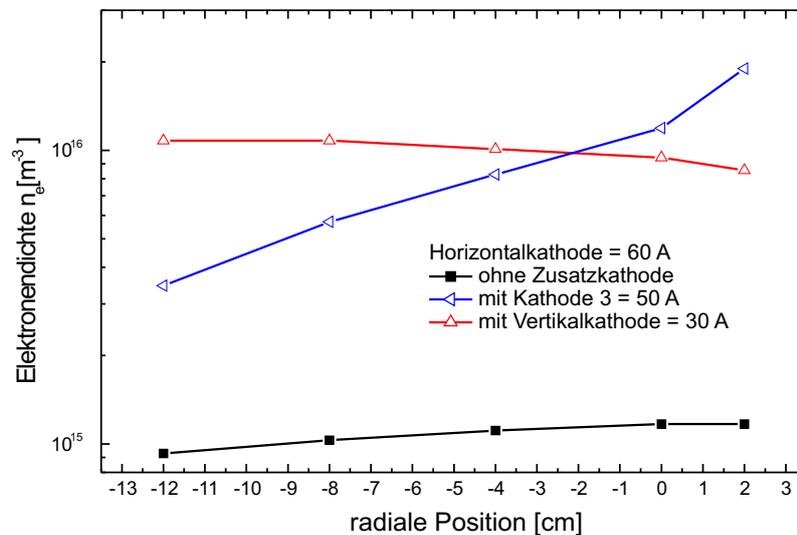


Abbildung 4.20: Elektronendichte in Abhängigkeit von der radialen Position bei unterschiedlicher Konfiguration der Kathodenanordnung.

Wieder ist zu sehen, dass durch den Einsatz von zwei Kathoden die Plasmadichte um eine Größenordnung gegenüber dem Einsatz von einer Kathode ansteigt. Vergleicht man den Verlauf der Elektronendichte in Abhängigkeit von der Position der Kathoden, so ergibt sich, dass die Elektronendichte ohne zweite Kathode und mit der Vertikal- und Horizontalkathode homogen über die radiale Ausdehnung ist. Sind Kathode 3 und die Horizontalkathode in Betrieb, ergibt sich ein deutlicher Anstieg der Elektronendichte zur Kathode 3 hin. Die Plasmadichte am Substrat ist nicht homogen. Dies bestätigte sich auch in Beschichtungsexperimenten. Auf der Probe ergaben sich zwei Bereiche, ein h-BN- und ein c-BN-Bereich nebeneinander, wobei der c-BN-Bereich in Richtung der Kathode 3 gerichtet war. Bei Verwendung der Vertikalkathode wurde nur ein homogenes Wachstum auf den Proben gefunden. Aus diesem Grund wurde die Konfiguration mit der Horizontal- und der Vertikalkathode als Anordnung der Kathoden gewählt.

Kapitel 5

Untersuchung des Wachstums von Bornitridschichten durch Reflexionsspektroskopie mit polarisierter Infrarotstrahlung (PIRRS)

5.1 Grundlagen von PIRRS

5.1.1 Grundgleichungen

Ausgangspunkt für die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie sind die Maxwell'schen Gleichungen. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Materialien sind nichtmagnetisch und es treten keine freien Ladungsverteilungen auf. Deshalb sollen an dieser Stelle gleich die dadurch vereinfachten Gleichungen angegeben werden:

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (5.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (5.2)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (5.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \mu_0 \vec{j}. \quad (5.4)$$

Die verwendeten Größen sind: \vec{E} die elektrische Feldstärke, \vec{B} die magnetische Induktion, ε_0 die elektrische Feldkonstante, μ_0 die magnetische Feldkonstante, \vec{P} die elektrische Polarisierung und \vec{j} die Stromdichte. Für die Wechselwirkung der Welle mit Materie werden zusätzlich zu den Maxwellgleichungen Materialgleichungen benötigt. Durch sie werden die Eigenschaften des Materials beschrieben:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (5.5)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (5.6)$$

χ , die dielektrische Suszeptibilität, ist ein Maß für die Wechselwirkung der gebundenen Ladungen mit einem elektrischen Feld, während die Leitfähigkeit σ die Wechselwirkung der freien Ladungsträger mit dem elektrischen Feld beschreibt.

Es soll hier nur eine lineare Abhängigkeit zwischen dem elektrischen Feld und der Polarisierung bzw. der Stromdichte betrachtet werden. Nichtlineare Effekte treten erst bei deutlich höheren Feldstärken als den hier verwendeten auf. Im Allgemeinen sind die Suszeptibilität χ und die Leitfähigkeit σ symmetrische Tensoren zweiter Stufe. Nur für isotrope Materialien können die beiden Größen als Skalare geschrieben werden. In diesem Fall verschwinden die Nebendiagonalelemente in den Tensoren ($\chi_{ij} = 0$ für $i \neq j$) und die Hauptdiagonalelemente sind alle gleich ($\chi_{ii} = \chi_{jj} = \chi_{kk}$). Bei kristallinen Festkörpern mit einer kubischen Kristallstruktur trifft das zu. Sie können als optisch isotrop angenommen werden. Um die Formeln übersichtlicher zu halten, soll hier der isotrope Fall diskutiert werden. Für eine allgemeinere Betrachtung sei auf [73] verwiesen.

5.1.2 Herleitung der dielektrischen Funktion

Für die Herleitung der dielektrischen Funktion werden die Materialgleichungen (5.5) und (5.6) in Gleichung (5.4) eingesetzt. Auf Gleichung (5.3) wird der Rotationsoperator angewendet. Auf der rechten Seite kann die zeitliche und räumliche Ableitung vertauscht werden. Mit der erhaltenen Gleichung wird $\text{rot}\vec{B}$ in Gleichung (5.4) ebenfalls ersetzt. Man erhält die Wellengleichung:

$$\Delta \vec{E} - (1 + \chi) \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} - \sigma \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} = 0. \quad (5.7)$$

Es handelt sich um eine Differentialgleichung 2. Ordnung. Sie kann durch einen Ansatz ebener Wellen gelöst werden:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (5.8)$$

Der Ansatz beschreibt eine Welle mit dem Wellenvektor \vec{k} , der die Richtung und die räumliche Periodizität festlegt, der Kreisfrequenz ω und der Amplitude des elektrischen Feldes \vec{E}_0 . Nach Einsetzen und mit der Abkürzung

$$\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c_0^2}, \quad (5.9)$$

wobei c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist, erhält man

$$\frac{c_0^2 \vec{k}^2}{\omega^2} = 1 + \chi + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \stackrel{def}{=} \varepsilon(\omega) \quad (5.10)$$

die verallgemeinerte dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$. Sie hängt über χ und σ von den Materialeigenschaften ab und beschreibt die Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Welle und dem Material. In Gleichung (5.10) können verschiedene Anteile identifiziert werden:

$$\begin{aligned} \chi_{vak} &= 1 && \text{Beitrag des Vakuums.} \\ \chi_{geb} &= \chi && \text{Beitrag der gebundenen Ladungsträger.} \\ \chi_{frei} &= i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} && \text{Beitrag der freien Ladungsträger.} \end{aligned}$$

$\varepsilon(\omega)$ ist eine komplexe Funktion ohne Dimension. In der Regel wird ε in Real- und Imaginärteil zerlegt:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (5.11)$$

Neben der Beschreibung der Materialeigenschaften mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ wird vor allem in der Optik eine anschaulichere Form der Beschreibung bevorzugt. Auf Basis der dielektrischen Funktion wird der komplexe Brechungsindex N definiert:

$$N = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \quad (5.12)$$

n wird Brechzahl und κ Extinktionskoeffizient genannt. Ihre anschauliche Form ergibt sich durch Einsetzen der Beziehung zwischen \vec{k} und $\varepsilon(\omega)$ aus Gleichung (5.10) in den Ansatz Gleichung (5.8) und Ersetzen von ε mit Gleichung (5.12):

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(n \vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega t)} \cdot e^{-\kappa \vec{k}_0 \cdot \vec{r}}. \quad (5.13)$$

Dabei ist \vec{k}_0 der Wellenvektor im Vakuum ($|\vec{k}_0| = \frac{\omega}{c_0}$). In der Form der Gleichung (5.13) ist die physikalische Bedeutung der optischen Konstanten zu sehen. Die Brechzahl n ist das Verhältnis zwischen Vakuumlichtgeschwindigkeit und der Phasengeschwindigkeit der Welle im Medium. Der Extinktionskoeffizient κ beschreibt eine exponentielle Dämpfung der Welle im Medium.

Mit der Beziehung $I \propto \vec{E}^2$ kann aus Gleichung (5.13) die Intensität im Medium nach einer Strecke x berechnet werden:

$$I(x) = I_0 \left(e^{-\frac{\kappa\omega}{c_0} \cdot x} \right)^2 = I_0 e^{-\frac{2\kappa\omega}{c_0} \cdot x}. \quad (5.14)$$

I_0 ist hierbei die Intensität an der Stelle $x = 0$. In der Literatur ist diese Gleichung als das Lambert-Beersche Gesetz bekannt, wobei die Größen $\frac{2\kappa\omega}{c_0}$ zu $\alpha(\omega)$ zusammengefasst werden:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\omega) \cdot x}. \quad (5.15)$$

Es beschreibt die exponentiell abklingende Intensität einer elektromagnetischen Welle in einem absorbierenden Medium.

Für die einfache Berechnung der optischen Konstanten sollen hier noch die Beziehungen zwischen dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion und den optischen Konstanten n und κ angegeben werden:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \quad \text{und} \quad \kappa = \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}}, \quad (5.16)$$

bzw. nach ε_1 und ε_2 aufgelöst:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = 2n\kappa. \quad (5.17)$$

Eine wichtige Größe, die von den optischen Konstanten abhängt, ist das Reflexionsvermögen R . Es beschreibt die Intensität des reflektierten Strahls. Für den Spezialfall der senkrechten Inzidenz erhält man R aus:

$$R(\omega) = \left| \frac{N(\omega) - 1}{N(\omega) + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (5.18)$$

Für eine Berechnung der Reflexion an einem Schichtsystem sei auf Kapitel 5.1.4 verwiesen.

5.1.3 Anwendung des Lorentzischen Oszillatormodells auf Bornitrid

In diesem Absatz soll die Reaktion eines dielektrischen Festkörpers auf ein elektrisches Wechselfeld mit Hilfe des Modells eines harmonischen Oszillators beschrieben werden. Durch ein elektrisches Wechselfeld können in einem dielektrischen Festkörper Gitterschwingungen angeregt werden. Voraussetzung dafür ist, dass die Schwingung mit einem elektrischen Dipolmoment verknüpft ist. Dies ist zum Beispiel bei einem Ionenkristall wie NaCl gegeben, wenn die aus den positiven und negativen Ionen bestehenden Untergitter gegeneinander schwingen. Auch bei Gittern mit kovalenten Bindungen kann ein Dipolmoment gegeben sein. Es entsteht durch kleine Unsymmetrien in der Valenzelektronendichte. Alle optischen Gitterschwingungen, die mit einem Dipolmoment verbunden sind, werden als polare optische Phononen bezeichnet.

Mathematisch können die Gitterschwingungen durch den Ansatz einer gedämpften harmonischen Schwingung beschrieben werden [74]:

$$m^* \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + m^* \gamma \frac{d\vec{u}}{dt} + m^* \Omega_0^2 \vec{u} = q^* \vec{E}_{\text{lokal}} e^{-i\omega t}. \quad (5.19)$$

Die einzelnen Terme entsprechen:

$$\text{Trägheitsterm} + \text{Reibungsterm} + \text{Rückstellkraft} = \text{äußere Kraft}$$

In Gleichung (5.19) entspricht \vec{u} einer relativen Verrückungskordinate. Sie beschreibt die Auslenkung der Basisatome aus der Ruhelage. m^* ist die reduzierte Masse, $\Omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m^*}}$ die Eigenfrequenz, D die Federkonstante. Sie ist durch die kurzreichweitigen chemischen Bindungskräfte gegeben. γ ist die Dämpfungskonstante und q^* eine effektive Ladung. Zu jeder Eigenschwingung gehört eine spezielle effektive Ladung q^* . Die äußere Kraft ist durch das lokale, mikroskopische Feld \vec{E}_{lokal} am Ort der Gitteratome gegeben. Das lokale elektrische Feld in einem Festkörper mit hoher Dipoldichte ist nicht identisch mit dem von außen angelegten, makroskopischen Feld. Dieses Feld erzeugt in dem Medium eine makroskopische Polarisation \vec{P} , welche einen Beitrag zum lokalen E-Feld liefert. Die Kopplung zwischen dem äußeren elektrischen Feld und den Gitterschwingungen des Kristalls über die Polarisation wird durch die Polaritonen beschrieben [75]. Bei kubischer Kristallsymmetrie

ergibt sich der makroskopische Zusammenhang zwischen dem lokalen E-Feld und der Polarisation \vec{P} zu [76]:

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_a + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \stackrel{(5.5)}{=} \left(\frac{1}{\chi} + \frac{1}{3} \right) \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}. \quad (5.20)$$

Andererseits kann die Polarisation \vec{P} aus dem lokalen E-Feld und den mikroskopischen Auslenkungen des Gitters bestimmt werden:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 N_v \alpha \vec{E}_{\text{lokal}} + N_v q^* \vec{u}. \quad (5.21)$$

Hierbei setzt sich die Gesamtpolarisation aus der *elektronischen* und der *phononischen* Polarisation zusammen. Der erste Term in Gleichung (5.21) beschreibt die Verschiebung der Elektronen, der zweite Term die Verzerrung des Gitters. α ist die Valenzelektronenpolarisierbarkeit ohne Verrückung der Atomrümpfe, N_v die Anzahlichte der Oszillatoren.

Die Bewegungsgleichung (5.19) lässt sich durch den Ansatz einer harmonischen Schwingung

$$\vec{x}(t) = \frac{1}{\Omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \frac{q^*}{m^*} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (5.22)$$

lösen, wovon man sich leicht durch Einsetzen überzeugen kann. Man erhält die charakteristische Gleichung:

$$(-\omega^2 - i\gamma\omega + \Omega_0^2) \vec{u} - \frac{q^*}{m^*} \vec{E}_{\text{lokal}} = 0. \quad (5.23)$$

Die Gleichungen (5.20) - (5.23) können zu einem linearen Gleichungssystem für \vec{u} , \vec{E}_{lokal} und \vec{P} zusammengefasst werden:

$$\begin{array}{rcccl} (-\omega^2 - i\gamma\omega + \Omega_0^2) \vec{u} & - & \frac{q^*}{m^*} \vec{E}_{\text{lokal}} & & = 0 \\ N_v q^* \vec{u} & + & N_v \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_{\text{lokal}} & - & \vec{P} = 0 \\ & & \vec{E}_{\text{lokal}} & - & \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\chi} + \frac{1}{3} \right) \vec{P} = 0 \end{array} \quad (5.24)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems ist durch Nullsetzen der Determinante zu finden. Man erhält die gesuchte Gleichung für die dielektrische Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{(-\omega^2 - i\gamma\omega + \Omega_0^2) \cdot 3N_v \alpha + 3 \frac{N_v q^{*2}}{\varepsilon_0 m^*}}{(-\omega^2 - i\gamma\omega + \Omega_0^2) \cdot (3 - N_v \alpha) - \frac{N_v q^{*2}}{\varepsilon_0 m^*}}. \quad (5.25)$$

Der Anteil der Valenzelektronen ist im hier betrachteten MIR Bereich in sehr guter Näherung reell und frequenzunabhängig. Er hängt nicht von der Ladung, sondern nur von der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle ab. Aus diesem Grund kann er als Konstante abgespaltet werden. Man erhält den Anteil als Grenzwert für $\omega \rightarrow \infty$, da bei hohen Frequenzen nur noch die Elektronen schnell genug sind, dem elektrischen Feld zu folgen. Für $\omega \rightarrow \infty$ ergibt sich aus Gleichung (5.25):

$$\chi_\infty = \frac{3N_v\alpha}{3 - N_v\alpha} = \chi_{VE}. \quad (5.26)$$

Damit kann die Suszeptibilität in zwei Teile zerlegt werden:

$$\chi = \chi_{VE} + \chi_{PH}. \quad (5.27)$$

Der phononische Teil χ_{PH} lässt sich mit den Abkürzungen

$$s^2 = \frac{N_v q^{*2} (\chi_\infty + 3)^2}{\varepsilon_0 m^* 9} \quad (5.28)$$

und

$$\omega_0^2 = \Omega_0 - \frac{1}{3} \frac{N_v q^{*2} \chi_\infty + 3}{\varepsilon_0 m^* 9} \quad (5.29)$$

umschreiben zu:

$$\chi_{PH} = \frac{s^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (5.30)$$

wobei s Oszillatorstärke genannt wird.

Die dielektrische Funktion kann für das Lorentz Oszillator Modell aus $\varepsilon = 1 + \chi$ und mit der Abkürzung $\varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty$ bestimmt werden:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{s^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (5.31)$$

Die Größen s , γ und ω_0 sind hier aus einer sehr anschaulichen klassischen Betrachtung gefunden worden. Für eine genauere Erklärung der Größen reicht die klassische Betrachtung allerdings nicht aus. Hier hilft die Quantenmechanik weiter. Das elektromagnetische Feld regt kollektive Schwingungen der Atome im Kristall an. Die dabei auftretende Quantisierung der Eigenschwingungszustände des Gesamtkristalls werden als Phononen bezeichnet. Die Resonanzfrequenz ω_0 ist eine transversal optische (TO) Eigenschwingung im Gesamtkristall. Sie ist nicht mehr identisch

mit der Eigenfrequenz Ω_0 einer einzelnen gebundenen Ladung wie sie anfänglich in den Gleichungen (5.19) - (5.23) angenommen wurde. In der Quantenmechanik beschreibt die Oszillatorstärke s die Wahrscheinlichkeit mit der ein Phonon im Kristall erzeugt wird. Die Dämpfungskonstante γ dagegen gibt die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung eines optischen Phonons im Kristall an.

5.1.4 Reflexion und Transmission an Grenzflächen

5.1.4.1 Betrachtung einer Grenzfläche

Der einfachste Fall der Reflexion und Transmission an Grenzflächen ist der einer Grenzfläche zwischen zwei halbunendlichen Medien. Die Medien seien nichtmagnetisch und nichtleitend. In Abb. 5.1 ist dieser Fall vereinfacht dargestellt und ein für die weitere Betrachtung notwendiges Koordinatensystem definiert. Die Grenze zwischen Medium 0 und Medium 1 ist die xy -Ebene. Die Einfallsebene die xz -Ebene. In der Abbildung sind weiter die einfallende Welle E_e , Einfallswinkel Φ_0 , die reflektierte Welle E_r , Winkel Φ_0 , und die gebrochene Welle E_g , Winkel Φ_1 , eingezeichnet, wobei E_i für die Amplitude des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Welle steht. Bei gegebenem Einfallswinkel und bekannten Brechzahlen n_i für die Medien, kann der Winkel Φ_1 in Medium 1 mit Hilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes berechnet werden:

$$\frac{n_0}{n_1} = \frac{\sin \Phi_1}{\sin \Phi_0} \quad (5.32)$$

Gilt $n_0 < n_1$, so wird der Strahl zum Lot hin gebrochen und Medium 0 wird als optisch dünneres bzw. Medium 1 als optisch dichteres Medium bezeichnet. Für die weitere Betrachtung soll das E-Feld in zwei Komponenten zerlegt werden. Die eine Komponente ist per Definition parallel zur Einfallsebene und beschreibt den p-polarisierten Anteil der Welle. Die andere Komponente sei senkrecht zur Einfallsebene. Sie ist der Anteil der s-Polarisation.

In dem Koordinatensystem der Abb. 5.1 können die Fresnelschen Formeln für die s- und p-Polarisationsanteile aufgestellt werden. Sie definieren eine Beziehung zwischen der elektrischen Feldstärke der einfallenden Welle und der elektrischen Feldstärke der reflektierten bzw. gebrochenen Welle. Für den Anteil des s-polarisierten Lichtes

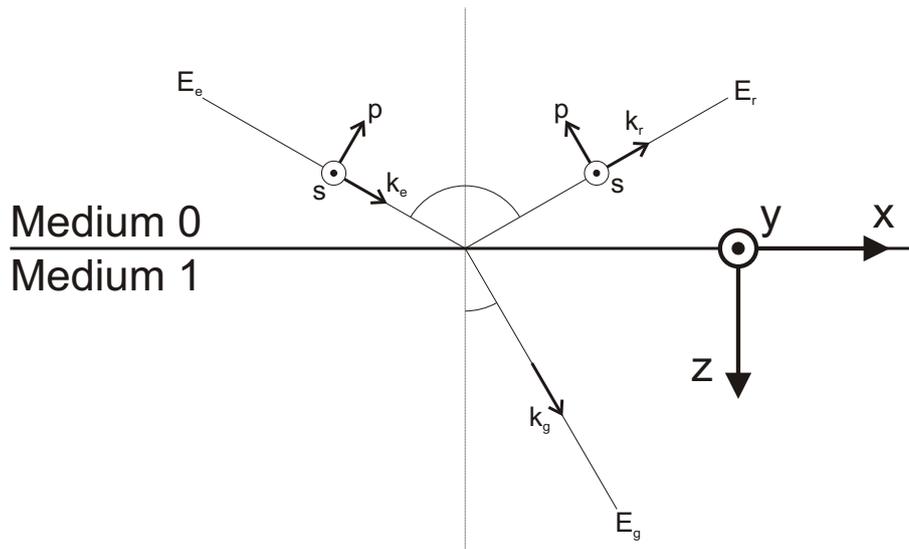


Abbildung 5.1: Elektromagnetische Welle an einer Grenzschicht.

lauten sie [77]:

$$\begin{aligned}
 r_s &= \frac{E_{0r}}{E_{0e}} = \frac{E_{rs}}{E_{es}} = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1}, \\
 t_s &= \frac{E_{0g}}{E_{0e}} = \frac{E_{gs}}{E_{es}} = \frac{2N_0 \cos \Phi_0}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1}
 \end{aligned}
 \tag{5.33}$$

und für den Anteil des p-polarisiertes Lichtes:

$$\begin{aligned}
 r_p &= \frac{E_{0r}}{E_{0e}} = \frac{E_{rp}}{E_{ep}} = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1}, \\
 t_p &= \frac{E_{0g}}{E_{0e}} = \frac{E_{gp}}{E_{ep}} = \frac{2N_0 \cos \Phi_0}{N_0 \cos \Phi_1 + N_1 \cos \Phi_0}
 \end{aligned}
 \tag{5.34}$$

In Gleichung (5.33) und (5.34) sind r und t die komplexen Fresnelschen Amplitudenkoeffizienten für Reflexion bzw. Transmission. Die Indizes s und p stehen für senkrecht bzw. parallel polarisiertes Licht.

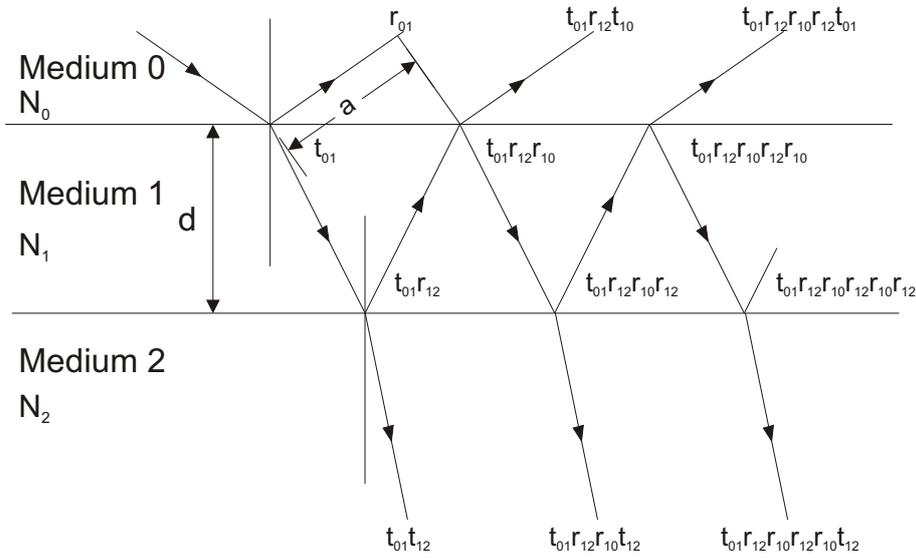


Abbildung 5.2: Vielfachreflexion an zwei Grenzflächen.

Aus den komplexen Fresnelschen Amplitudenkoeffizienten kann die Intensität durch Einsetzen in die Gleichung für die Energiestromdichte berechnet werden [74]. Das Verhältnis der Intensitäten der reflektierten zur einfallenden Welle ergibt sich aus:

$$R_{s,p} = |r_{s,p}|^2 \quad (5.35)$$

und für das Verhältnis der Intensitäten der transmittierten zur einfallenden Welle gilt:

$$T_{s,p} = \left| \frac{N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0} t_{s,p}^2 \right|, \quad (5.36)$$

wobei sich aufgrund der Energieerhaltung $R_{s,p} + T_{s,p} = 1$ ergibt.

5.1.4.2 Erweiterung auf zwei und mehr Grenzflächen

Die in Kapitel 5.1.4.1 gefundenen Ergebnisse für eine Grenzfläche sollen auf ein System mit zwei Grenzflächen übertragen werden [73]. Es entspricht einer dünnen Schicht zwischen zwei halbunendlichen Medien. Eine schematische Skizze der Verhältnisse ist in Abb. 5.2 dargestellt.

Für jede Reflexion bzw. Transmission wird das Verhältnis der Feldstärke durch die Fresnelkoeffizienten r_{01} , t_{01} , r_{12} , t_{12} , r_{10} , t_{10} ... beschrieben. Ist die Schichtdicke ge-

nügend dünn gegenüber der Kohärenzlänge des einfallenden Strahls, erhält man das Reflexions- bzw. Transmissionsverhalten des Systems durch Aufsummieren aller Feldstärken der Teilwellen unter Berücksichtigung der Phasenlage. Die hierfür benötigte Phasendifferenz β , die die vielfach reflektierte Welle zwischen zwei Reflexionen erfährt, ergibt sich aus geometrischen Überlegungen zu:

$$\beta = \pi \left(\frac{2d}{\lambda_1 \cos \Phi_1} - \frac{a}{\lambda_0} \right) = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda_1 \cos \Phi_1} - \frac{d \sin \Phi_0 \tan \Phi_1}{\lambda_0} \right). \quad (5.37)$$

λ_0 bzw. λ_1 bezeichnen die Wellenlänge in Medium 0 bzw. 1 und a ist der in Abb. 5.2 eingetragene Abstand, den die erste reflektierte Welle gegenüber der nächsten zusätzlich zurücklegt. Durch Umformen und unter Anwendung des Snelliusschen Brechungsgesetzes (5.32) kann Gleichung (5.37) in kürzerer Form geschrieben werden:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} N_1 \cos \Phi_1. \quad (5.38)$$

In der Praxis wird der Einfallswinkel Φ_0 angegeben. Deshalb wird mit Hilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes der Winkel Φ_1 durch Φ_0 ersetzt:

$$N_1 \cos \Phi_1 = \sqrt{N_1^2 - N_1^2 \sin^2 \Phi_1} = \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0}, \quad (5.39)$$

so dass folgt:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \Phi_0}. \quad (5.40)$$

Gleichung (5.40) erlaubt die Berechnung der Phasendifferenz β aus den optischen Konstanten und dem Einfallswinkel an der ersten Grenzfläche. Für die zweite Grenzfläche ergibt sich dieselbe Beziehung wie in Gleichung (5.40). Nun ist es möglich die Teilwellen für Reflexion und Transmission aufzusummieren:

$$r_{02} = r_{01} + t_{01} r_{12} t_{10} e^{-i2\beta} + t_{01} r_{12} r_{10} r_{12} t_{10} e^{-i4\beta} + t_{01} r_{12}^2 r_{10}^2 r_{12} t_{10} e^{-i6\beta} + \dots, \quad (5.41)$$

dasselbe für alle transmittierten Teilwellen:

$$t_{02} = t_{01} t_{12} e^{-i\beta} + t_{01} r_{12} r_{10} t_{12} e^{-i3\beta} + t_{01} r_{12}^2 r_{10}^2 t_{12} e^{-i5\beta} + \dots. \quad (5.42)$$

Aus Gründen der Symmetrie lässt sich ein Teil der Koeffizienten umschreiben. Kehrt man die Strahlrichtung um, können folgende Beziehungen aus den Fresnelschen Gleichungen gewonnen werden:

$$r_{10} = -r_{01} \quad \text{und} \quad t_{10} = \frac{1 - r_{01}^2}{t_{01}}. \quad (5.43)$$

Setzt man dies in die Gleichungen (5.41) und (5.42) ein, ergeben sich geometrische Reihen mit den Grenzwerten:

$$\boxed{r_{02} = \frac{r_{01} + r_{12} \cdot e^{i2\beta}}{1 + r_{01} r_{12} \cdot e^{i2\beta}} \quad \text{und} \quad t_{02} = \frac{t_{01} t_{12} \cdot e^{i\beta}}{1 + r_{01} r_{12} \cdot e^{i2\beta}}} \quad (5.44)$$

Die Überlegungen, die zu diesen Formeln führten, gelten sowohl für s- als auch für p-Polarisation, was durch Hinzufügen eines zusätzlichen Index s bzw. p bei allen Koeffizienten in den obigen Gleichungen ausgedrückt werden kann. Das Reflexionsvermögen ergibt sich aus:

$$R_{02} = |r_{02}|^2, \quad (5.45)$$

und für das Transmissionsvermögen gilt:

$$T_{02} = \left| \frac{N_2 \cos \Phi_2}{N_0 \cos \Phi_0} t_{02}^2 \right|. \quad (5.46)$$

Im nächsten Schritt soll das Verfahren auf viele Grenzflächen erweitert werden. Die Beschreibung für viele Grenzflächen ist notwendig bei komplexen Schichtsystemen. Dazu gehören Vielschichtsysteme und Schichten mit gradiertem Schichtaufbau. Durch Aufteilen in genügend Zwischenschichten, die dann näherungsweise mit konstantem Brechungsindex angenommen werden, ist es möglich solche Systeme zu berechnen.

Für die Beschreibung von Vielschichtsystemen ist das Verfahren der effektiven Fresnelschen Koeffizienten üblich. Es ist eine Erweiterung der bisher beschriebenen Berechnungen der Fresnelschen Koeffizienten und baut auf die Gleichungen (5.44) auf. Mit ihnen werden der Reflexions- und Transmissionskoeffizient für eine Schicht zwischen zwei halbunendlichen Medien berechnet. Im nächsten Schritt wird die Schicht gedanklich zum unteren halbunendlichen Medium hinzugefügt. Die für das System berechneten Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten werden als effektive Fresnelsche Koeffizienten bezeichnet. Durch Hinzufügen der nächsten Schicht als halbunendliches Medium erhält man wieder ein Zwei-Grenzflächen-System, für das nach Gleichung (5.44) effektive Fresnel Koeffizienten berechnet werden können, wobei für die unteren Schichten die vorher berechneten effektiven Koeffizienten eingesetzt werden. So verfährt man rekursiv weiter bis zur obersten Schicht und

erhält die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten des gesamten Schichtsystems.

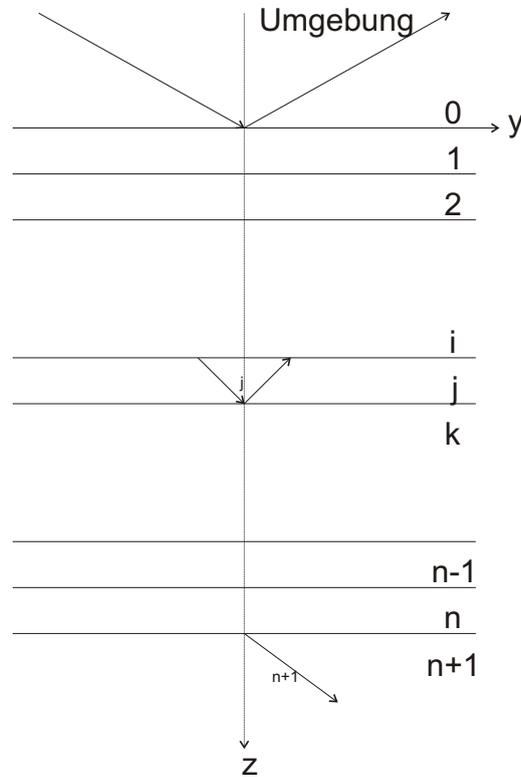


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Vielphasenmodells.

In Abb. 5.3 ist ein Beispiel für ein Vielschichtsystem dargestellt. Die Schichten $n-1$, n , $n+1$ bilden das erste Zwei-Grenzflächen-System. Es wird nach den Gleichungen (5.44) berechnet. Eine an das Problem angepasste Schreibweise dieser Gleichungen ist:

$$R_{eff}(j) = \frac{r_{j,j+1} + R_{eff}(j+1) \cdot e^{-i2\beta_{j+1}}}{1 + r_{j,j+1} R_{eff}(j+1) \cdot e^{-i2\beta_{j+1}}}, \quad (5.47)$$

bzw.

$$T_{eff}(j) = \frac{t_{j,j+1} T_{eff}(j+1) \cdot e^{-i2\beta_{j+1}}}{1 + r_{j,j+1} R_{eff}(j+1) \cdot e^{-i2\beta_{j+1}}}. \quad (5.48)$$

Mit diesen Gleichungen ist es möglich, rekursiv die Medien $n-2$, $n-3 \dots 2$, 1 , 0 hinzuzufügen und die effektiven Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten zu berechnen. Aus den effektiven Fresnelkoeffizienten $R_{eff}(0)$ und $T_{eff}(0)$ ergeben sich die effektiven, komplexen Gesamtreflexions- und Transmissionskoeffizienten des Vielschichtsystems.

5.1.5 Der Berreman-Effekt

Wird eine p-polarisierte elektromagnetische Welle unter einem schrägen Einfallswinkel an einer dünnen dielektrischen Schicht auf einem stark reflektierenden Substrat reflektiert, findet man eine ausgeprägte Absorption in der Nähe der Frequenz eines Oszillators. Dieser Effekt wurde 1963 zum ersten Mal von Berreman beschrieben [78]. Die Absorption findet in der Nähe der Wellenzahl statt, an der der Realteil der dielektrischen Funktion Null ist ($\varepsilon_1 = 0$ bzw. $n = k$), welches der longitudinalen optischen (LO) Mode entspricht.

Tatsächlich wird die LO-Mode nicht angeregt, da eine Anregung einer LO Mode mit einer transversalen Welle nicht möglich ist [79]. Nach Röseler ist der Berreman-Effekt ein interferenzoptischer Effekt. Bei der Wellenzahl, an welcher der Berreman-Effekt auftritt, dringt die p-polarisierte Welle in die Schicht ein. Es ergibt sich eine gedämpfte Wellenausbreitung mit einer wesentlich vergrößerten Wechselwirkungslänge in der Schicht gegenüber senkrechtem Durchgang. Außer vom Einfallswinkel und von der Dicke der Schicht, hängt die Stärke der Absorption vom Reflexionsvermögen des Substrats ab. Je größer dessen Reflexionsvermögen ist, desto mehr Vielfachreflexionen sind möglich und desto länger wird die Wechselwirkungslänge in der Schicht. Deshalb kann der Berreman-Effekt am deutlichsten auf metallischen, stark reflektierenden Substraten beobachtet werden.

Nach Harbecke et al. [80] ergibt sich die so genannte Berreman Schichtdicke, die Schichtdicke bei der maximale Absorption auftritt, aus:

$$d_B = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\cos \Phi}{\sin^2 \Phi} \left(\operatorname{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon} \right\} \right)_{\max}^{-1} \quad (5.49)$$

In den Fresnelschen Gleichungen (5.34) ist der als Berreman-Effekt bezeichnete Verlauf der Reflexion enthalten. Ein Beispiel zeigt Abb. 5.4. Es wurde eine 5 und eine 20 nm dicke h-BN-Schicht auf einem ideal reflektierenden Material ($r_{12} = 1$) berechnet. Für die dielektrische Funktion wurde das Oszillatormodell aus Kapitel 5.1.3 mit den Werten für h-BN aus Tab. 2.2 verwendet. Als Einfallswinkel wurde der Winkel 60° ¹ gewählt.

¹Einfallswinkel des experimentellen Aufbaus

In der Abbildung ist die Reflexion in s- und p-Polarisation aufgetragen. Während in s-Polarisation bei einer 20 nm dicken Schicht keine Absorption zu erkennen ist, ergibt sich in p-Polarisation bei einer Schichtdicke von 5 nm eine Absorption von 9% und bei einer Schichtdicke von 20 nm eine Absorption von 30%. Das Minimum liegt nahe dem LO-Phonon dieser Schwingung ($\omega_{\min} = 1604 \text{ cm}^{-1}$; Wellenzahl des LO-Phonons $\omega_{LO} = 1610 \text{ cm}^{-1}$).

Durch den Berreman-Effekt ergibt sich auch bei sehr dünnen Schichten eine deutliche IR-Absorption. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Berreman-Effekt genutzt um die h-BN-Zwischenschicht zu untersuchen.

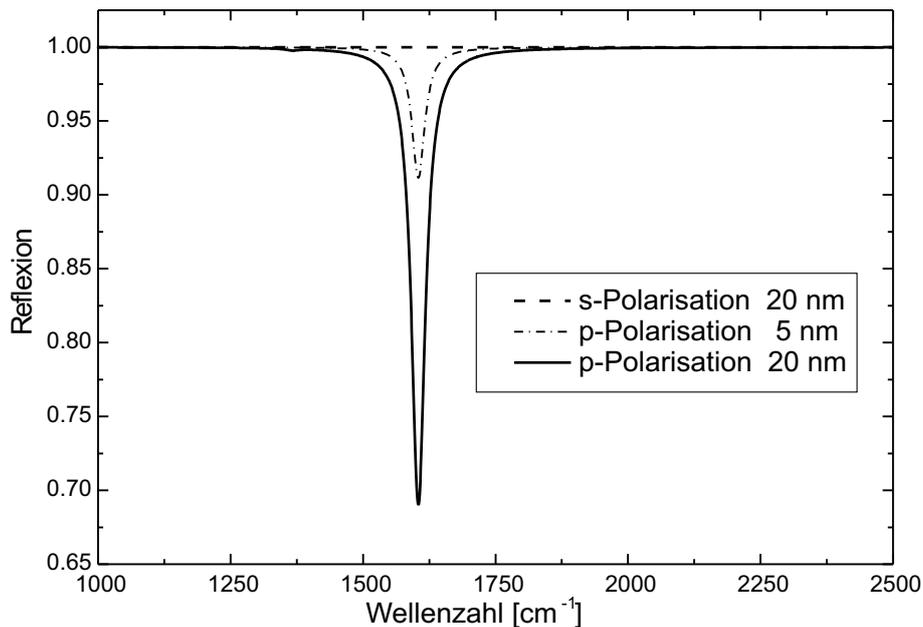


Abbildung 5.4: Reflexionsspektrum mit Berreman-Effekt in p-Polarisation. Absorption einer 5 und 20 nm dicken Schicht im Vergleich zu einer 20 nm dicken Schicht in s-Polarisation.

5.2 Ergebnisse der *in situ* FTIR-Reflexionsspektroskopie

5.2.1 Übersicht über die mit dem experimentellen Aufbau gemessenen IR-Spektren

Für die Durchführung der *in situ* Fourier Transform Infrarot (FTIR) Reflexionsspektroskopie stand der in Kapitel 3.3 beschriebene Messaufbau zur Verfügung. Mit dem Messaufbau ist es möglich, während der Beschichtung in s- und p-Polarisation IR-Spektren im Bereich von $600 - 7800 \text{ cm}^{-1}$ aufzunehmen. Bei der Durchführung eines Experiments wurden alternierend von der wachsenden Schicht Spektren in s- und p-Polarisation im zeitlichen Abstand von einer Minute aufgenommen.

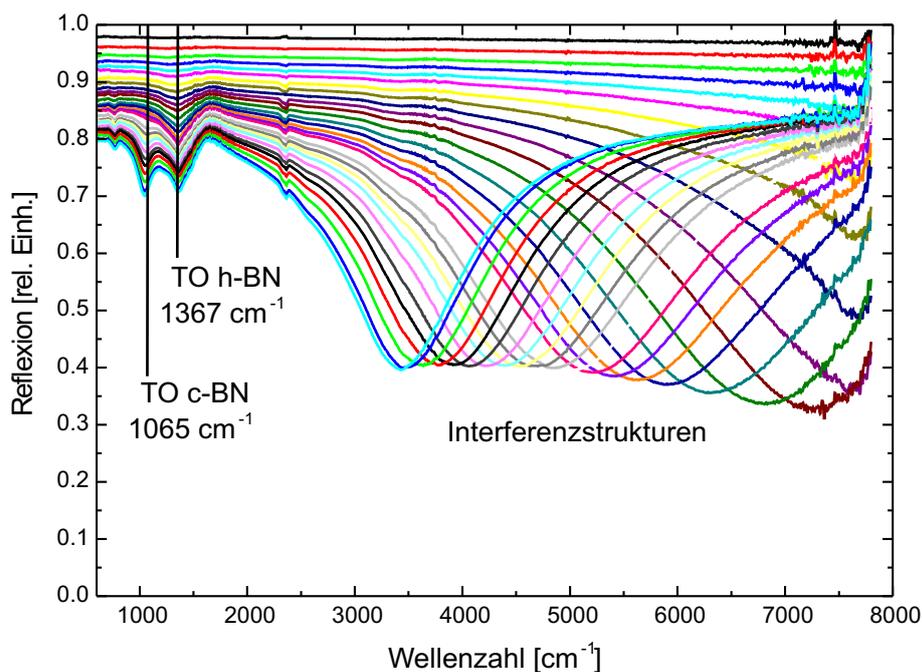


Abbildung 5.5: Beispiel für *in situ* gemessene Spektren in s-Polarisation.

Ein Beispiel für s-Polarisationsspektren zeigt Abb. 5.5. Das erste gemessene Spektrum am Anfang der Beschichtung ist das oberste Spektrum. Die nachfolgenden Spektren wurden in einem Abstand von zwei Minuten aufgenommen. Die Beschichtungsparameter sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Der variable Bogenstrom der Horizontalkathode ergibt sich durch die experimentellen Anforderungen. Für die

Nukleation von c-BN muss die Verdampferate erniedrigt werden. Im weiteren Verlauf wird die Rate wieder erhöht, um eine höhere Abscheiderate zu erzielen. Mit fortschreitender Beschichtungsdauer ist es notwendig den fallenden Füllstand im Bortiegel durch Erhöhung des Bogenstroms auszugleichen.

Druck:	0,7 Pa	U_{Bias}	625 V
	Gasfluss [sccm]	Strom [A]	Spannung [V]
Vertikalkathode	100 Ar	70	≈ 30
Horizontalkathode	100 Ar / 40 N ₂	variabel 45 - 90	≈ 26

Tabelle 5.1: Standardparameter für die Schichtabscheidung.

In Abb. 5.5 ist zu sehen, dass mit zunehmender Beschichtungszeit und Schichtdicke die Intensität abnimmt. Bei höheren Wellenzahlen treten Interferenzstrukturen auf. Aus ihnen kann die Schichtdicke bestimmt werden. Ist ω_{min} die Wellenzahl des m -ten Minimums, N der Brechungsindex der Schicht und φ der Einfallswinkel des IR-Strahls, kann die Schichtdicke aus der Beziehung:

$$d = \frac{2m - 1}{4 \cdot \omega \cdot \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi}} \quad (5.50)$$

berechnet werden. Mit zunehmender Schichtdicke treten im Wellenzahlbereich zwischen 1000 und 1500 cm^{-1} Absorptionslinien der Phononen des Bornitrids auf. Die entsprechenden Absorptionspeaks sind in Abb. 5.5 markiert und die zugehörigen Wellenzahlen aus den Tabellen 2.2 und 2.3 eingetragen.

Die zur Abb. 5.5 gehörenden p-Polarisationsspektren sind in Abb. 5.6 dargestellt. Da sich in p-Polarisation keine Interferenzstrukturen² ausbilden, ist hier nur der Bereich der Wellenzahlen dargestellt, in dem Absorption auftritt.

Im Gegensatz zur s-Polarisations-Messung, bei der in den ersten vier Spektren ($\hat{=}$ 7 Minuten) kaum eine Absorption zu sehen ist, kann man in p-Polarisation nach 2

²Aufgrund des Brewsterwinkels, der bei BN-Schichten bei etwa 64° liegt, ist die Reflexion an der Oberfläche der Schicht bei dem hier verwendeten Einfallswinkel von 60° zu gering für die Ausbildung einer Interferenz.

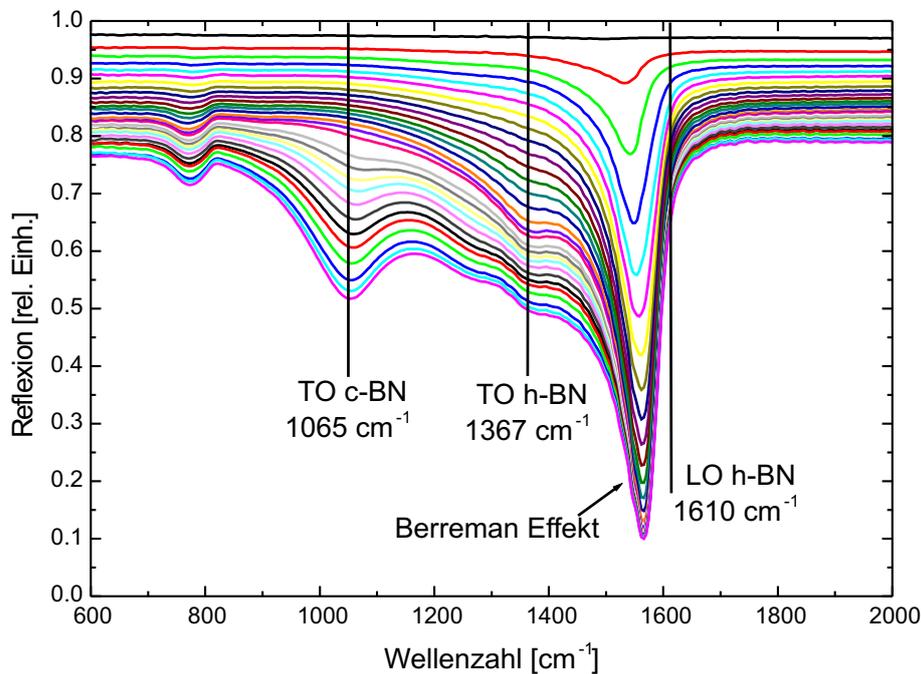


Abbildung 5.6: Beispiel für in situ gemessene Spektren in p-Polarisation.

Minuten im Spektrum eine deutliche Absorption bei ungefähr 1533 cm^{-1} sehen. Die zugehörige Schichtdicke beträgt ca. 5 - 10 nm. Diese Absorption tritt aufgrund des in Kapitel 5.1.5 beschriebenen Berreman-Effekts in der Nähe der Wellenzahl des h-BN LO-Phonons auf (1610 cm^{-1}). Mit weiterem Wachstum der Schicht treten zusätzliche Absorptionslinien der TO-Phononen auf.

Wie die beiden Abbildungen zeigen, ist die s-Polarisation geeignet, ab einer minimalen Schichtdicke von etwa 170 nm die Schichtdicke zu bestimmen. Gleichzeitig kann mit Hilfe der charakteristischen Absorptionslinien die aufwachsende BN-Phase kontrolliert werden. Die p-Polarisation ist durch ihre hohe Empfindlichkeit aufgrund des Berreman-Effektes bei kleinen Schichtdicken zur Untersuchung dünner Schichten geeignet. Sie wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung, Optimierung und Kontrolle der h-BN-Zwischenschicht eingesetzt.

5.2.2 Untersuchung des h-BN-Schichtwachstums mit Hilfe des Berreman-Effektes

Die Untersuchung der h-BN-Schicht erfolgte in p-Polarisation mit Hilfe des Berreman-Effektes in der Nähe der Wellenzahl 1610 cm^{-1} . Im Verlaufe der Experimente zeigte sich, dass zwei charakteristische Verhalten der Absorptionslinien auftreten, welche im Folgenden beschrieben werden.

5.2.2.1 Absorptionslinie mit einem Peak

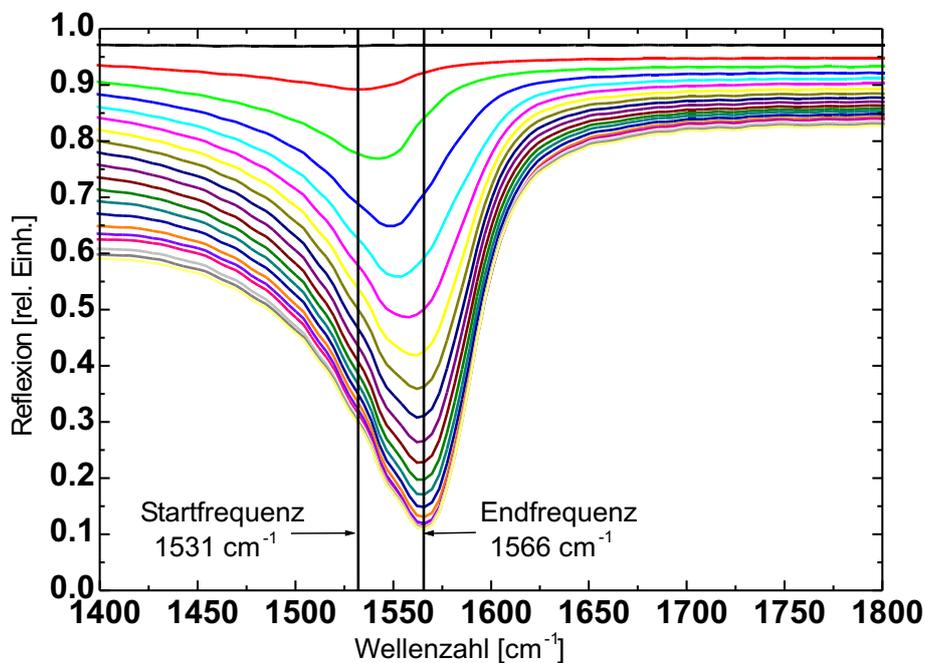


Abbildung 5.7: Verlauf der IR-Spektren in p-Polarisation bei der Abscheidung einer h-BN-Schicht mit einem Berreman-Peak.

Die erste Art der Absorptionslinie zeichnet sich aus durch das Auftreten eines Absorptionspeaks, im Folgenden als Einfachpeak bezeichnet. Die Frequenz des Peaks verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich zu höheren Wellenzahlen. Ein Beispiel zeigt Abb. 5.7. Die Frequenz des Peaks beträgt am Anfang 1531 cm^{-1} und steigt mit zunehmender Beschichtungszeit an. Zur Verdeutlichung der kontinuierlichen Verschiebung wurde in Abb. 5.8 die Position des Peaks über der Zeit aufgetragen. Am Anfang der Beschichtung startet der Peak bei einer Position

von ca. 1535 cm^{-1} . Mit zunehmender Beschichtungszeit erhöht sich die Frequenz des Peaks kontinuierlich mit einer Rate von $\frac{\Delta\omega}{\Delta t} = 2,6 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{min}}$. Bei einer Schichtdicke von 115 nm hört die Verschiebung auf und der Peak bleibt dann nahezu konstant bei einer Wellenzahl von 1565 cm^{-1} . Die äußeren Parameter wurden vor und während des Übergangs nicht verändert. Sie entsprechen den in Tab. 5.1 aufgeführten Parametern.

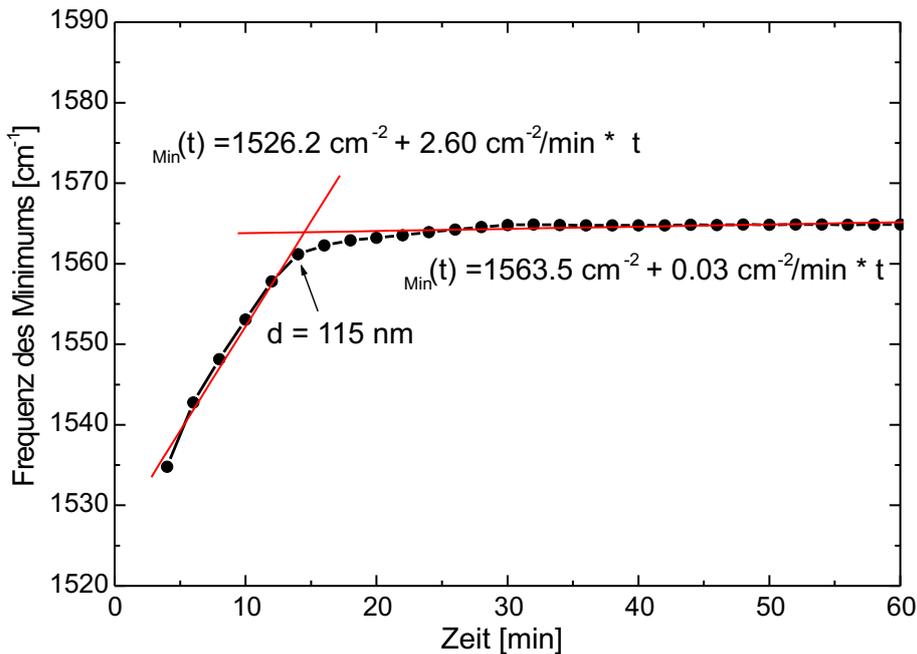


Abbildung 5.8: Kontinuierliche Verschiebung der Position des Berreman-Peaks.

5.2.2.2 Absorptionslinie mit zwei Peaks: Doppelpeak

Neben dem gerade beschriebenen Verhalten der Absorptionslinie des Berreman-Peaks wurde ein weiteres Verhalten gefunden. Zunächst zeigt sich ein Peak bei niedrigen Wellenzahlen von etwa 1535 cm^{-1} . Dieser bleibt nach einiger Zeit stehen und ein zweiter Peak erscheint bei deutlich höheren Wellenzahlen von etwa 1580 cm^{-1} . Im Folgenden wird ein solches Verhalten als Berreman-Doppelpeak bezeichnet. Ein Beispiel ist in Abb. 5.9 zu sehen.

Die Fixierung der Position eines Peaks und das Entstehen eines neuen Peaks

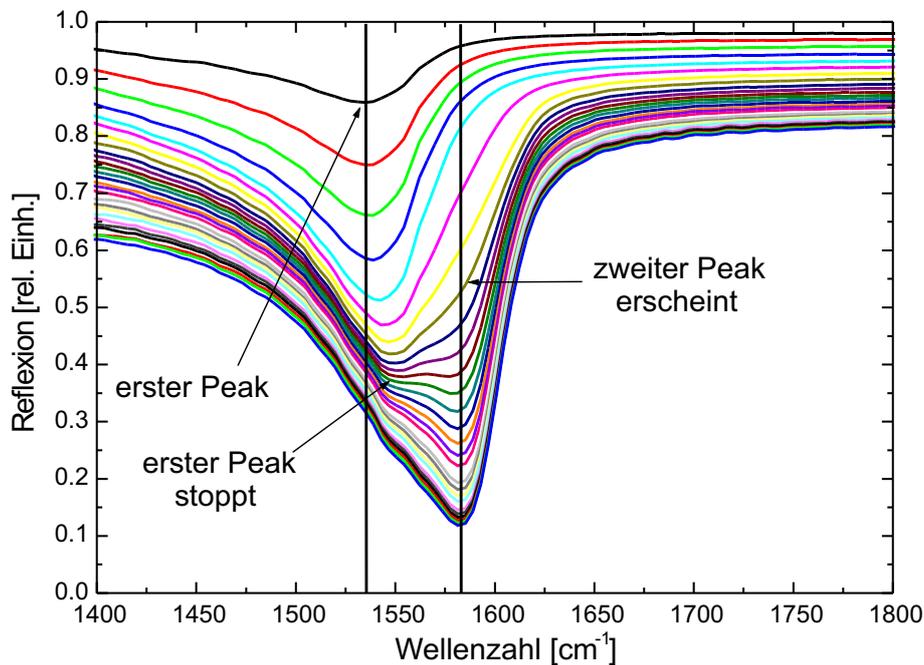


Abbildung 5.9: Verlauf der IR-Spektren in p-Polarisation bei der Abscheidung einer h-BN-Schicht mit Berreman-Doppelpeak.

bei einer anderen Wellenzahl ist vergleichbar dem Erscheinungsbild der IR-Absorptionsspektren bei der Nukleation einer c-BN-Schicht auf h-BN. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass hier ein Wechsel der Struktur im aufwachsenden h-BN stattfindet. Diese Annahme konnte durch HRTEM bestätigt werden. In Kapitel 5.3 werden die HRTEM Untersuchungen beschrieben und diskutiert.

In Abb. 5.10 sind die Wellenzahlen der Minima der beiden Peaks über der Beschichtungszeit aufgetragen. Die Wellenzahl des ersten Berreman-Peaks (runde Symbole in Abb. 5.10) beginnt bei 1535 cm^{-1} und erhöht sich innerhalb der ersten 22 Minuten auf 1553 cm^{-1} . Verglichen mit dem Anstieg in Abb. 5.8 von $\frac{\Delta\omega}{\Delta t} = 2,6 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{min}}$, ist der Anstieg hier geringer. Eine lineare Näherung der Werte ergibt einen Wert von $\frac{\Delta\omega}{\Delta t} = 0,9 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{min}}$. Der zweite Peak (quadratische Symbole in Abb. 5.10) erscheint bei einer deutlich größeren Wellenzahl von etwa 1580 cm^{-1} und bleibt mit einer Verschiebung von nur $\frac{\Delta\omega}{\Delta t} = 0,01 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{min}}$ nahezu konstant.

Beschreibt man die beiden Peaks zusammen als einen Doppelpeak, so stellt die

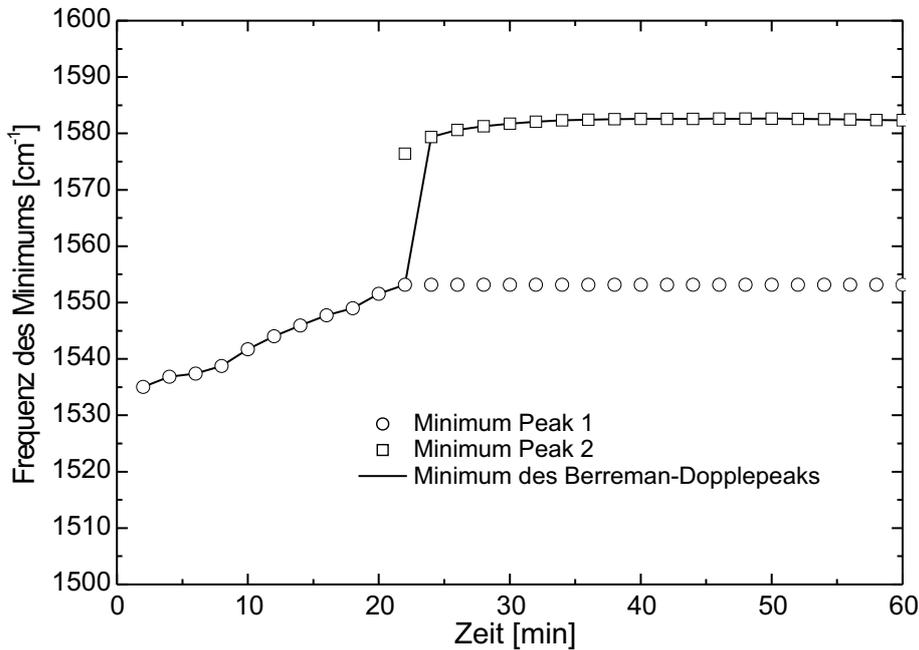


Abbildung 5.10: Frequenz des Minimums beim Berreman-Doppelpeak.

durchgezogene Linie das absolute Minimum dieses Doppelpeaks dar. Das Verhalten dieser Linie mit dem Sprung zwischen den beiden Peaks ist charakteristisch für einen Doppelpeak und eignet sich gut zur Charakterisierung von mehreren Experimenten. Deshalb wird diese Art der Auftragung im Folgenden benutzt.

5.2.2.3 Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Berreman-Peaks

Abb. 5.11 zeigt einen Vergleich der zeitlichen Verschiebung des Minimums der Berreman-Peaks bei verschiedenen Experimenten. Die äußeren Parameter waren bei allen Experimenten vergleichbar eingestellt und entsprachen denen in Tab. 5.1. Die beiden charakteristischen Absorptionslinien mit einem Berreman-Peak (ausgefüllte Symbole) und mit einem Berreman-Doppelpeak (offene Symbole) können deutlich unterschieden werden. Der Sprung in der Frequenz bei den Berreman-Doppelpeaks findet in den hier betrachteten Experimenten zwischen 20 und 45 Minuten statt.

Obwohl bei den Experimenten die äußeren Parameter vergleichbar den Standardbedingungen aus Tab. 5.1 eingestellt waren, traten beide Arten von Berreman-Peaks

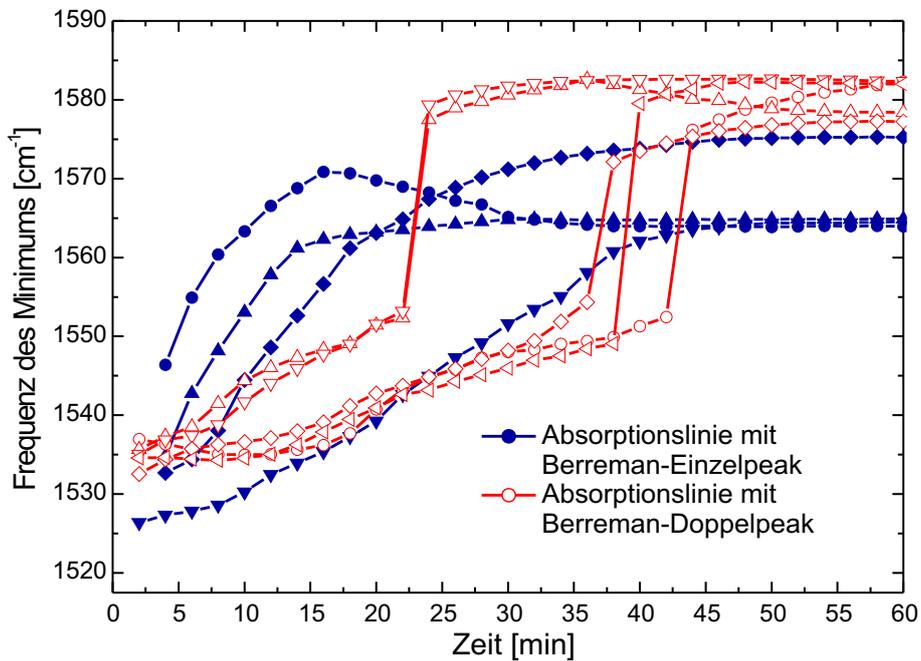


Abbildung 5.11: Vergleich der Verschiebung des Minimums von verschiedenen Experimenten.

auf. Der Grund für die unterschiedlichen Verläufe und die relativ große Zeitspanne von 25 Minuten in der der Sprung der Frequenz stattfindet, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es scheinen mehrere, auch außerhalb des Erfassungsbereichs des Experiments liegende, Parameter eine Rolle zu spielen. Durch das unterschiedliche Verhalten des Berreman-Peaks können die Experimente klassifiziert werden. Im Folgenden werden Schichten mit einem Berreman-Einfachpeak als Schichten vom Typ I und Schichten mit einem Berreman-Doppelpeak als Schichten vom Typ II bezeichnet.

Die Untersuchungen der Schichten nach der Abscheidung ergab folgendes charakteristisches Verhalten:

Typ II Schichten mit Berreman-Doppelpeak: Die Schichten platzten in der Regel beim Belüften der Anlage bzw. spätestens eine Woche nach dem Herausnehmen aus der Anlage ab.

Typ I Schichten mit Berreman-Einzelpeak: Das Abplatzen der Schichten war zeitlich

deutlich verzögert und schritt langsamer voran. Diese Schichten waren ca. 3 Monate stabil.

5.2.3 Einfluss der äußeren Beschichtungsparameter auf die Position des Berreman-Peaks

Um die h-BN-Zwischenschicht kontrolliert aufwachsen lassen zu können, wurde der Einfluss der äußeren Parameter Bedampfungsrates und Substratspannung auf das Wachstum untersucht. Die Wahl fiel auf diese beiden Parameter, da Vorversuche zeigten, dass beide einen relativ großen Einfluss auf die Position und Form des Berreman-Peaks haben. In Tab. 5.2 sind die Standardbedingungen für die Beschichtungsexperimente aufgelistet. Sie wurden so gewählt, dass nur das Auftreten eines einzelnen Berreman-Peaks zu erwarten war, was anhand der Verschiebung des Berreman-Peaks kontrolliert wurde. Es wurden nur Schichten vom Typ I abgeschieden. Die variierten Parameter werden bei den Messergebnissen angegeben.

Druck:	0,7 Pa	U_{Bias}	siehe Text
	Gasfluss [sccm]	Strom [A]	Spannung [V]
Vertikalkathode	100 Ar	70	≈ 30
Horizontalkathode	100 Ar / 50 N ₂	variabel 50 - 70 Rate geregelt	≈ 26

Tabelle 5.2: Standardbedingungen für die Untersuchung des Einflusses der äußeren Beschichtungsparameter auf die Position des Berreman-Peaks.

Im Folgenden wird bei der Angabe der Substratspannung, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, der an der Spannungsversorgung abgelesene Mittelwert der Spannung angegeben. Die Messung der Schichtdicke für die Auftragung der Position des Berreman-Peaks über der Schichtdicke erfolgte mit Hilfe der *in situ* IR-Reflexionsspektroskopie.

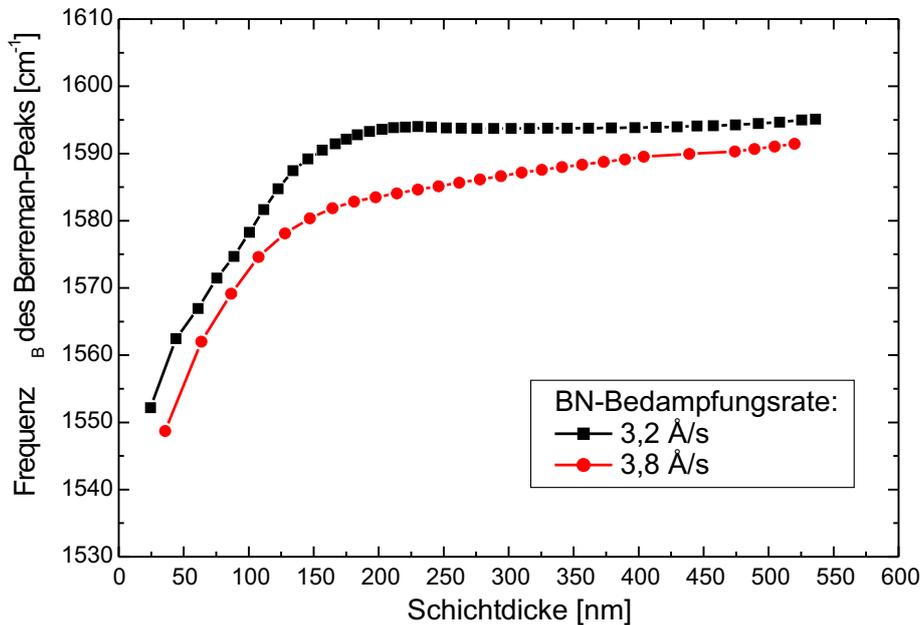


Abbildung 5.12: Verschiebung des Berreman-Peaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei verschiedenen Bedampfungsraten und einer Substratspannung von -400 V.

5.2.3.1 Einfluss der Bedampfungsrate auf die Position des Berreman-Peaks

Der Einfluss der Bedampfungsrate wurde bei verschiedenen Substratspannungen untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.12, 5.13 und 5.14 wiedergegeben. Da abhängig von der Rate die Schicht unterschiedlich schnell mit der Zeit wächst, wurde die Position des Berreman-Peaks über der Schichtdicke aufgetragen.

In Abb. 5.12 ist die Position des Berreman-Peaks als Funktion der Schichtdicke bei einer Substratspannung von -400 V und zwei verschiedenen Bedampfungsraten aufgetragen. Bei der niedrigeren Bedampfungsrate ist der Anstieg $\frac{\Delta\omega}{\Delta d}$ größer und ω erreicht einen Sättigungswert bei $d = 200$ nm. Die Startwerte (1549 cm^{-1} bei $3,8$ $\text{\AA}/\text{s}$ und 1552 cm^{-1} bei $3,2$ $\text{\AA}/\text{s}$) unterscheiden sich nur um 3 cm^{-1} . Bei $d = 500$ nm sind es 4 cm^{-1} (1591 cm^{-1} bei $3,8$ $\text{\AA}/\text{s}$ und 1595 cm^{-1} bei $3,2$ $\text{\AA}/\text{s}$).

Zum Vergleich wurden Schichten bei einer höheren Substratspannung $U_B = -500$ V

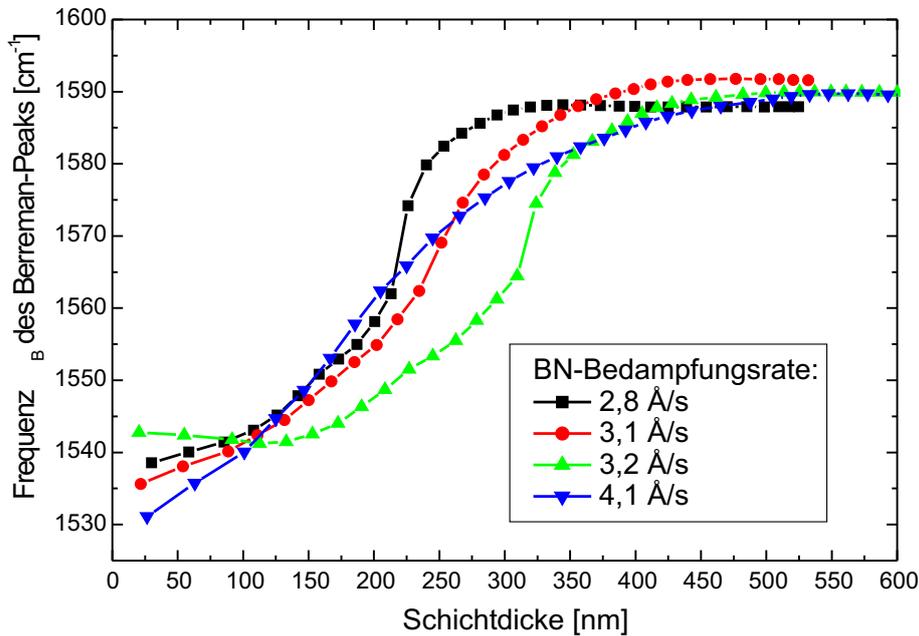


Abbildung 5.13: Verschiebung des Berreman-Peaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei verschiedenen Bedampfungsraten und einer Substratspannung von -500 V.

abgeschieden (Abb. 5.13). Bei diesen Versuchen streuten die Startwerte um $\omega = \pm 12 \text{ cm}^{-1}$. Nach vier Minuten Beschichtungszeit liegen die Kurven eng beieinander. Ähnlich Abb. 5.12 ist der Anstieg $\frac{\Delta\omega}{\Delta d}$ bei höherer Rate geringer. Eine Ausnahme ist die gezeigte Abhängigkeit bei einer Rate von $3,2 \text{ \AA/s}$. Hier ist der Anstieg geringer und der Sättigungswert wird bei höherer Schichtdicke erreicht. Bei $d = 500 \text{ nm}$ liegen die Kurven wieder dicht beisammen. Die Abweichung beträgt $\omega = \pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

In Abb. 5.14 ist die Abhängigkeit der Position des Berreman-Peaks von der Schichtdicke bei einer Substratspannung von -600 V dargestellt. Bei einer Schichtdicke von 120 bis 300 nm stimmen die Werte annähernd überein. Bei $d = 500 \text{ nm}$ beträgt der Unterschied zwischen der Rate $3,7 \text{ \AA/s}$, im Vergleich zu den Raten $2,6$ bzw. $2,7 \text{ \AA/s}$ $\Delta\omega = 9 \text{ cm}^{-1}$.

Der Vergleich der Ergebnisse in den Abbildungen 5.12, 5.13 und 5.14 untereinander

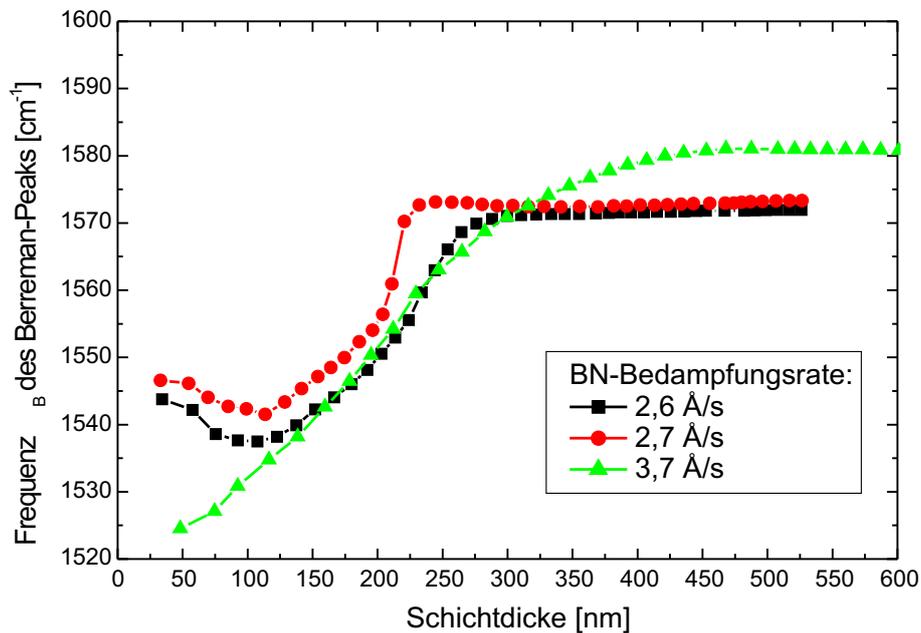


Abbildung 5.14: Verschiebung des Berreman-Peaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei verschiedenen Bedampfungsraten und einer Substratspannung von -600 V.

zeigt, dass die Bedampfungsrates nur einen geringen Einfluss auf die Verschiebung der Position des Berreman-Peaks hat. Dies ist für den Beschichtungsprozess ein großer Vorteil, da die Bedampfungsrates im Hohlkathodenbogenverdampfer der am schwierigsten zu kontrollierende Parameter ist. Das Hauptproblem ist die Verdampfung von Bor. Hier wurden erhebliche Unterschiede bei den Bedampfungsrates zwischen verschiedenen Bor-Chargen festgestellt. Ein weiteres Problem ist der Füllstand des Tiegels, der nach der Befüllung mit neuem Bor und auch während der Beschichtung schwankt. Die Bedampfungsrates kann zwar nachgeregelt werden (siehe Kapitel 3.1.3). Allerdings arbeitet die Regelung mit einer unvermeidlichen Trägheit, so dass die Rate während der Beschichtung Schwankungen unterliegt.

5.2.3.2 Einfluss der Substratspannung auf die Position des Berreman-Peaks

Der Einfluss der Substratspannung auf das Wachstum der h-BN-Schicht wurde bei verschiedenen Bedampfungsrates untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildun-

gen 5.15 und 5.16 dargestellt. In Abb. 5.15 ist die Verschiebung des Berreman-Peaks über der Schichtdicke bei verschiedenen Substratspannungen und einer Bedampfungsrates von $3,1 \text{ \AA/s}$ aufgetragen. Die Substratspannung wurde über einen weiten Bereich von $-100 > U_B > -625 \text{ V}$ variiert. Das Diagramm zeigt den starken Einfluss der Substratspannung auf die Peakverschiebung. Die Position des Berreman-Peaks startet mit steigender negativer Substratspannung bei kleineren Wellenzahlen. Bei $U_B = -600 \text{ V}$ ist der Anstieg $\frac{\Delta\omega}{\Delta d}$ vergleichsweise geringer und der Sättigungswert wird bei einer größeren Schichtdicke erreicht.

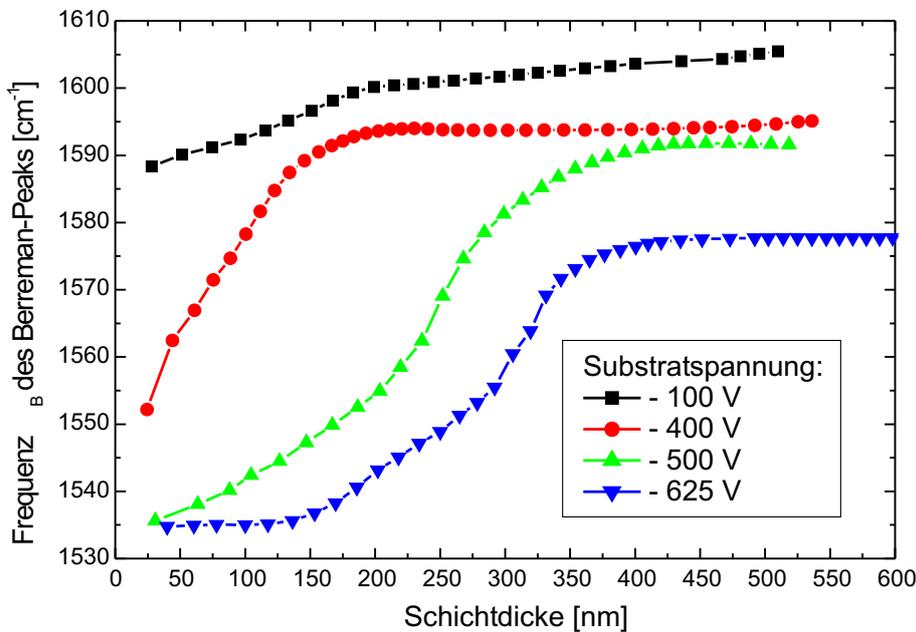


Abbildung 5.15: Verschiebung des Berreman-Peaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei verschiedenen Substratspannungen und einer Bedampfungsrates von $3,1 \text{ \AA/s}$.

Bei den in Abb. 5.16 wiedergegebenen Experimenten wurden die Beschichtungen bei einer höheren Bedampfungsrates durchgeführt, wobei die weiteren Bedingungen vergleichbar den in den vorherigen Experimenten sind. Raten über $3,5 \text{ \AA/s}$ sind nahe an der oberen Grenze, die mit der im Experiment eingesetzten Verdampferanordnung erreicht werden konnten. Es werden hier Ergebnisse verglichen, bei denen die Rate sehr ähnlich ist. Der kleine Unterschied in den Raten hat, wie in

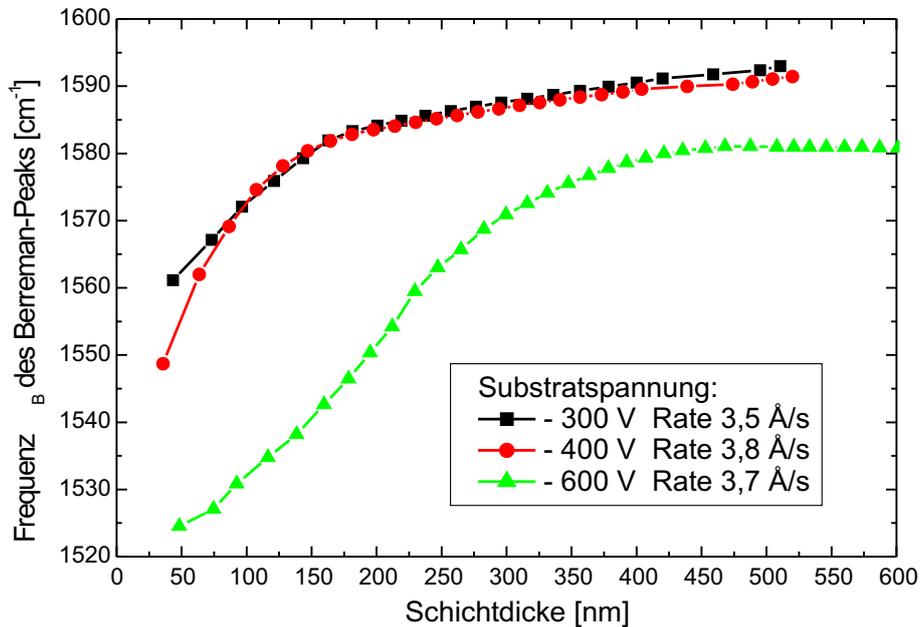


Abbildung 5.16: Verschiebung des Berreman-Peaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei verschiedenen Substratspannungen und einer Bedampfungsrate zwischen 3,5 und 3,8 Å/s.

Kapitel 5.2.3.1 gezeigt wurde, nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis.

Die Ergebnisse in Abb. 5.16 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Kurven in Abb. 5.15. Die Start- und Sättigungswerte der Position des Berreman-Peaks liegen bei kleinerem Betrag der Substratspannung wie in Abb. 5.15 bei größeren Werten. Der Anstieg $\frac{\Delta\omega}{\Delta d}$ ist bei -300 V und -400 V annähernd gleich.

Wie die Ergebnisse zeigen, hat die Substratspannung einen sehr großen Einfluss auf die Position des Berreman-Peaks. Dies ist vor allem für den Startwert des Berreman-Peaks deutlich zu sehen. In Abb. 5.17 sind die Startwerte des Berreman-Peaks über der Biasspannung aufgetragen. Die Werte können sehr gut mit einer linearen Näherung gefittet werden. Die unterschiedlichen BN-Bedampfungsraten zeigen keinen Einfluss auf die Startposition des Berreman-Peaks. Die Fit-Gerade schneidet die y-Achse bei einer Wellenzahl von $\omega = 1603 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert liegt sehr nahe beim Literaturwert des LO-Phonons für bulk h-BN $\omega_{\text{LO}} = 1610 \text{ cm}^{-1}$

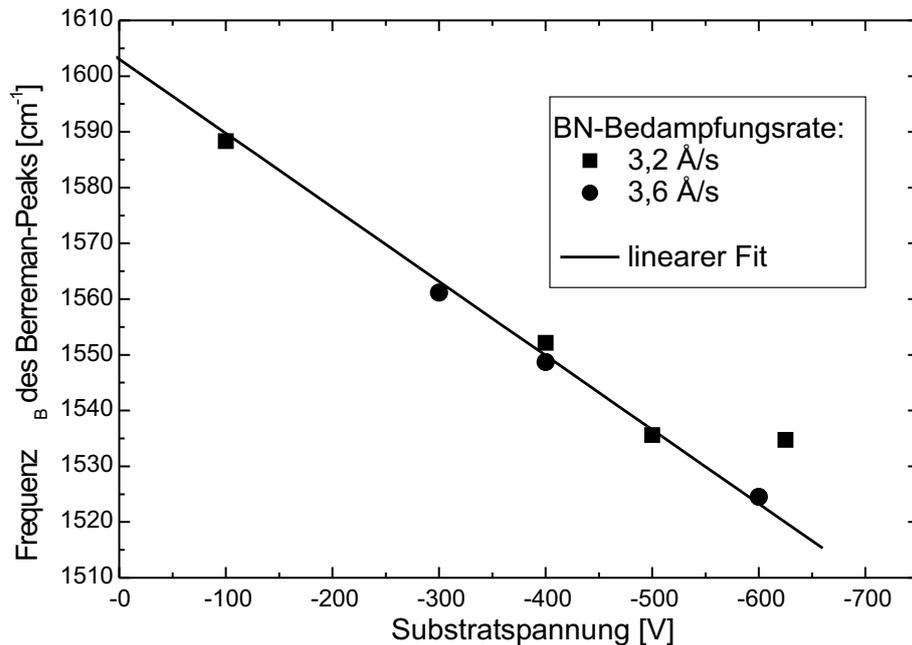


Abbildung 5.17: Position des Startwertes des Berreman-Peaks in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung.

(Tab. 2.2).

Alle bisher beschriebenen Experimente zeigen einen Anstieg der Position des Berreman-Peaks mit zunehmender Schichtdicke. Da die Position des Berreman-Peaks von der Substratspannung abhängt, müsste es möglich sein, durch Anlegen eines geeigneten Substratspannungsverlaufs, die Position des Berreman-Peaks mit zunehmender Schichtdicke auch zu kleineren Werten zu verschieben. Es wurden daher Experimente durchgeführt, bei denen die Spannung beginnend bei -10 V, zuerst auf -50 V und dann in -50 V-Schritten bis zu -600 V erniedrigt wurde. Der Substratspannungsverlauf ist in Abb. 5.18 im unteren Teil aufgetragen. Das obere Diagramm in Abb. 5.18 zeigt das Ergebnis für die Verschiebung des Berreman-Peaks. Sie ist wie erwartet negativ. Weiter fällt auf, dass der bei dieser Prozedur erreichte minimale Wellenzahlwert deutlich niedriger ist, als die in den vorhergehenden Experimenten aufgetretenen Sättigungswerte.

Neben der Verschiebung des Berreman-Peaks zu kleineren Werten ergab sich bei

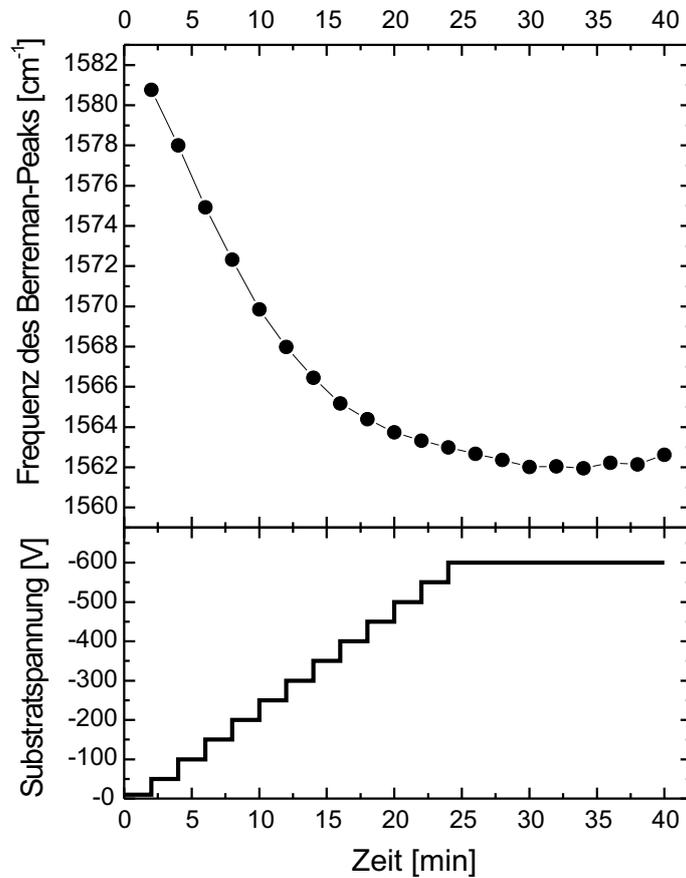


Abbildung 5.18: Verschiebung der Position des Minimums zu kleineren Werten durch schrittweises Erhöhen des Betrags der Substratspannung.

diesem Experiment das Ergebnis, dass die Schicht während der Beschichtung vom Substrat abplatzte. Dies spricht für eine extrem schlechte Haftung oder extrem hohe Eigenspannungen der Schicht. Im Normalfall zeigen die Schichten während der Beschichtung keine Abplatzungen, sondern zerfallen frühestens beim Belüften der Kammer.

5.2.4 Simulation der gemessenen IR-Spektren

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die gemessenen IR-Spektren mit Hilfe des Oszillatormodells simuliert werden. Als Grundlage für die Simulationen diene eine am Institut durchgeführte Diplomarbeit [81], in der an dem System Siliziumsubstrat-

h-BN-Schicht–c-BN-Schicht gemessene IR-Spektren simuliert wurden.

5.2.4.1 Aufbereitung der gemessenen Spektren

Die Simulation der Spektren wurde mit der Software WVASE32™ von Woollam durchgeführt. In der Software wird ein Schichtmodell aufgestellt, wobei für die einzelnen Schichten eine dielektrische Funktion vorgegeben wird. Die dielektrische Funktion kann sehr flexibel definiert werden. In der Software sind eine Vielzahl von Modellen integriert, so dass nur die Startparameter vorgegeben werden müssen. Es können auch eigene Funktionen zur Berechnung der dielektrischen Funktion definiert werden. Selbst eine Integration von tabellarischen Werten ist möglich.

	ω_0 [cm ⁻¹]	s^2 [cm ⁻²]	γ [cm ⁻¹]
20°C	0	$2,93 \cdot 10^9$	3875
	24715	$0,13 \cdot 10^9$	8222
	47994	$14,96 \cdot 10^9$	44060
200°C	0	$2,77 \cdot 10^9$	4411
	24715	$0,13 \cdot 10^9$	8222
	47994	$14,96 \cdot 10^9$	44060
500°C	0	$2,54 \cdot 10^9$	5162
	24715	$0,13 \cdot 10^9$	8222
	47994	$14,96 \cdot 10^9$	44060

Tabelle 5.3: Temperaturabhängige Oszillatorparameter von Titanitrid, bestimmt aus ellipsometrischen Messungen.

Eine Voraussetzung für die Simulation ist, dass die Spektren als absolute Reflexionsdaten vorliegen. Mit dem verwendeten experimentellen Aufbau ist eine Messung der absoluten Reflexionsdaten nicht möglich. Die Messungen liefern Spektren bezogen auf das verwendete Substrat. Das heißt, dass die Reflexion des Substrates als 1 angenommen wird.

Bei den verwendeten Substraten wurde die absolute Reflexion ellipsometrisch für zwei Temperaturen (20° und 500°C) vermessen [82] und die erhaltenen Messwerte

mit einem Oszillatormodell mit drei Oszillatoren modelliert. In Tab. 5.3 sind die gefundenen Fit-Parameter zusammengefasst. Die in dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungen fanden bei einer Temperatur von ca. 200°C statt. Deshalb wurde aus den Werten für 20°C und 500°C die Werte für eine Substrattemperatur von 200°C interpoliert. Sie sind ebenfalls in Tab. 5.3 angegeben. Die Änderung der Temperatur zeigt sich im wesentlichen in der Änderung der Dämpfungskonstanten des Oszillators $\omega_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$. Sie steigt mit zunehmender Temperatur an. Der Grund dafür ist die mit steigender Temperatur abnehmende Leitfähigkeit von Metallen.

Mit den Werten aus Tab. 5.3 kann die absolute Reflexion des Titannitrid-Substrates für s- und p-Polarisation berechnet werden. Die gemessenen Spektren werden mit dem Verlauf der absoluten Reflexion des Substrates multipliziert. Auf diese Weise erhält man absolute Reflexionsspektren bezogen auf ein Titannitrid-Substrat, welche in der Simulationssoftware WVASE32™ mit Hilfe eines Schichtmodells simuliert werden können.

5.2.4.2 Simulation der in s-Polarisation gemessenen Spektren

Abb. 5.19 zeigt den Vergleich von gemessenen und simulierten s-Polarisationsspektren bei verschiedenen Schichtdicken. Die in der Simulation gefundenen Parameter sind in Tab. 5.4 zusammengefasst.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, ist die Übereinstimmung der gemessenen und der mit dem Oszillatormodell berechneten s-Polarisationsspektren zufriedenstellend. Betrachtet man allerdings die aus der Simulation gewonnenen Parameter Oszillatorfrequenz ω_0 , Oszillatorstärke s und Dämpfungskonstante γ , weicht vor allem die Dämpfungskonstante stark vom Literaturwert ab. Dies ergibt sich aus der starken Verbreiterung des gemessenen Peaks bei 1367 cm^{-1} . Die Oszillatorstärke weicht bei kleiner Schichtdicke nur wenig vom Literaturwert ab. Mit zunehmender Schichtdicke ergeben sich jedoch immer kleinere Werte für die Oszillatorstärke. Im Vergleich zu der auf Silizium-Substraten gefundenen Oszillatorstärke von $s^2 = 2,0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ [81] ist die hier ermittelte Oszillatorstärke mit $s^2 \geq 3,0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ deutlich größer.

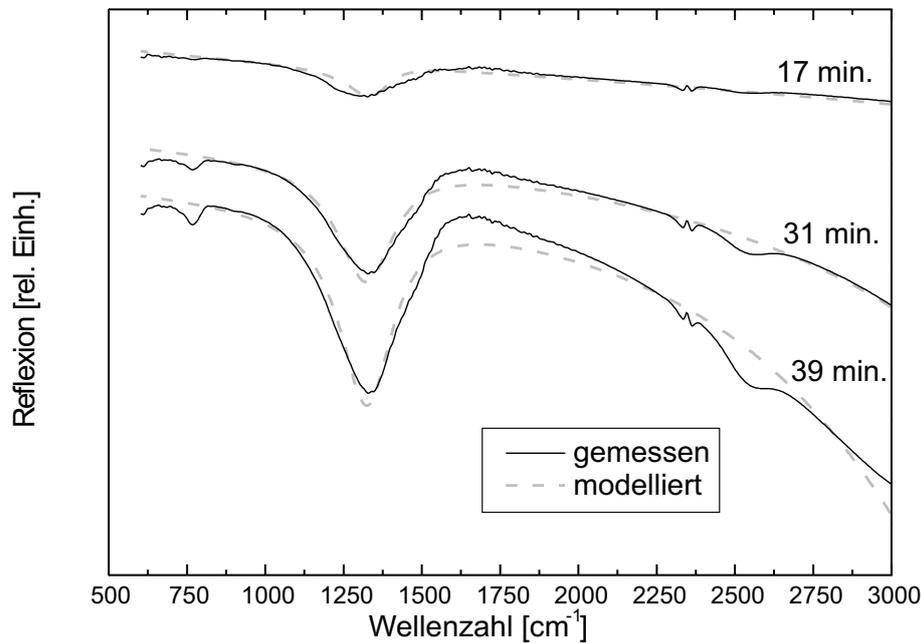


Abbildung 5.19: Gemessene und simulierte Spektren in s-Polarisation nach verschiedenen Beschichtungszeiten.

Erklärt werden kann die Abweichung der Oszillatorparameter durch die nanokristalline Struktur der Schicht. Durch das gestörte Kristallgitter kommt es zu einer Verbreiterung des IR-Peaks an der Stelle des TO-Phonons. Die gefundenen Parameter stellen eine Mittelung über die Eigenschaften der Schicht dar, in der sich diese nanokristalline Struktur der Schicht niederschlägt.

5.2.4.3 Simulation der in p-Polarisation gemessenen Spektren

Für die Simulation der p-Polarisationsspektren wurden als Ausgangsbasis die Werte aus den Simulationen der s-Polarisationsspektren verwendet. Die Parameter wurden aus dem s-Polarisationsspektrum eine Minute vor und eine Minute nach dem p-Polarisationsspektrum linear interpoliert. Mit diesen Parametern wurde dann ein Reflexionsspektrum in p-Polarisation zum Zeitpunkt des gemessenen p-Polarisationsspektrums berechnet. Die für die Berechnung verwendeten Parameter sind ebenfalls in Tab. 5.4 aufgetragen.

	d [nm]	ω_0 [cm^{-1}]	s^2 [cm^{-2}]	γ [cm^{-1}]
Lit. h-BN		1367	$3.49 \cdot 10^6$	29,0
s-Pol., 17 min.	123	1361	$3,50 \cdot 10^6$	153
p-Pol., 18 min.	132	1361	$3,50 \cdot 10^6$	158
s-Pol., 19 min.	141	1361	$3,50 \cdot 10^6$	162
s-Pol., 31 min.	254	1368	$3,49 \cdot 10^6$	203
p-Pol., 32 min.	263	1369	$3,41 \cdot 10^6$	202
s-Pol., 33 min.	273	1370	$3,34 \cdot 10^6$	201
s-Pol., 39 min.	318	1379	$3,08 \cdot 10^6$	187
p-Pol., 40 min.	323	1380	$3,05 \cdot 10^6$	183
s-Pol., 41 min.	328	1381	$3,03 \cdot 10^6$	180

Tabelle 5.4: Parameter für die Simulation der gemessenen s- und p-Polarisationsspektren.

Abb. 5.20 zeigt das Ergebnis der Simulationen im Vergleich zu den gemessenen Spektren. Der erste Peak bei $\omega_0 \approx 1370 \text{ cm}^{-1}$ wird vergleichsweise gut wiedergegeben. Dies ist nicht verwunderlich, da dieser Peak dem Peak in s-Polarisation entspricht. Beim Berreman-Peak dagegen ist keine Übereinstimmung zu erkennen. Der simulierte Peak ist breiter, nicht so groß und die Position stimmt ebenfalls nicht überein.

Wie in Kapitel 5.1.5 beschrieben wurde, ist der Berreman-Effekt charakterisiert durch das Eindringen der p-polarisierten Welle in die Schicht und einer anschließenden gedämpften Wellenleitung in der Schicht. Die starke Absorption ergibt sich durch die große Wechselwirkungslänge der Welle mit der Schicht. Im Modell wird diese Schicht als homogenes Medium betrachtet. Tatsächlich hat die Schicht aber eine nanokristalline Struktur. In Verbindung mit der großen Wechselwirkungslänge liefern die Korngrenzen ebenfalls einen deutlichen Beitrag zur Absorption, der im Modell nicht berücksichtigt ist. Dies führt dazu, dass sich in p-Polarisation Simulation und Messung an der Stelle des Berreman-Peaks deutlich unterscheiden, während die Stelle des TO-Phonons, an der die im Oszillatormodell betrachtete

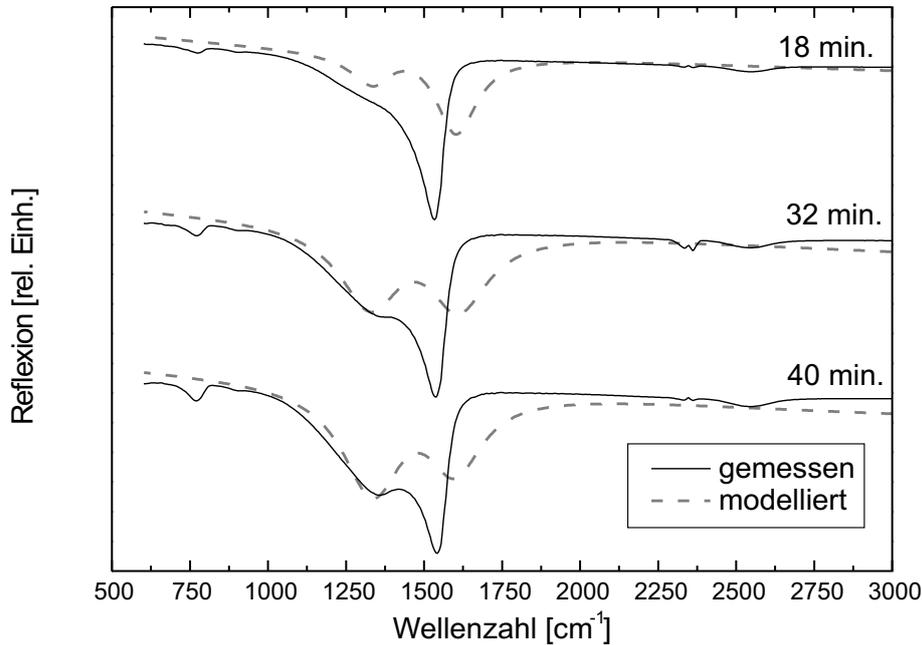


Abbildung 5.20: Gemessene und simulierte Spektren in p-Polarisation nach verschiedenen Beschichtungszeiten.

Absorption durch Phononen dominiert, in der Simulation gut wiedergegeben wird.

5.3 HRTEM-Untersuchungen von h-BN-Schichten

5.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Eine charakteristische Größe für die Mikroskopie ist das Auflösungsvermögen. Es beschreibt den minimalen Abstand zwischen zwei Punkten, bei dem diese beiden Punkte noch getrennt abgebildet werden. Nach Abbe ist dieser Abstand gegeben durch:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{\sin \alpha}, \quad (5.51)$$

wobei α der Divergenzwinkel und λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlen ist.

Eine Verbesserung des Auflösungsvermögens erreicht man durch eine Verkleinerung der Wellenlänge oder durch eine Vergrößerung des Divergenzwinkels. Bei der Elektronenmikroskopie werden Elektronen zur Auflösung des Objektes verwendet. Gemäß der de Broglieschen Beziehung kann einem Elektron, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, eine Wellenlänge zugeordnet werden [83]:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}. \quad (5.52)$$

c ist hierbei die Vakuumlichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum und m_0 die Ruhemasse des Elektrons. Bei dieser Gleichung sind relativistische Effekte bereits berücksichtigt. Die Geschwindigkeit v ist abhängig von der Beschleunigungsspannung U :

$$e_0 U = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - m_0 c^2. \quad (5.53)$$

Eingesetzt in Gleichung (5.52) und mit $E_0 = m_0 c^2$ erhält man:

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{2E_0 \cdot e_0 U + (e_0 U)^2}}, \quad (5.54)$$

wobei e_0 die elektrische Elementarladung und E_0 die Ruheenergie des Elektrons ist. Für eine Beschleunigungsspannung von $U = 100$ kV ergibt sich damit eine Wellenlänge von $3,7 \cdot 10^{-12}$ m. Die damit erreichbare Auflösung ist etwa zwei Größenordnungen größer als die Wellenlänge. Dies liegt an Fehlern der Mikroskoplinsen des abbildenden Systems und an mechanischen Instabilitäten.

Im Transmissionselektronenmikroskop werden von einer geheizten Kathode Elektronen emittiert und in einem Hochspannungsfeld beschleunigt. Der Elektronenstrahl bewegt sich im Hochvakuum. Die Probe wird von dem Strahl durchstrahlt. Die Fokussierung und Anpassung des Elektronenstrahls erfolgt durch Elektromagnete. Sie entsprechen damit den Linsen im Lichtmikroskop. Der Strahl wird auf einem Leuchtschirm mit einer fluoreszierenden Beschichtung abgebildet. Durch die fluoreszierende Beschichtung werden beim Aufprall von Elektronen sichtbares Licht emittiert. Alternativ kann das Bild auch auf einem elektronenempfindlichen Film oder auf einer CCD-Kamera abgebildet werden. [84, 85]

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Transmissionselektronenmikroskop handelt es sich um ein JEM 4000 FX der Firma JOEL. Die maximale Beschleunigungsspannung beträgt 400 kV und das Auflösungsvermögen ist 0,2 nm. Mit diesem Gerät ist es möglich Gitterstrukturen direkt (in Projektion) abzubilden. In diesem Fall spricht man von Hochauflösender TEM (HRTEM).

5.3.2 Probenpräparation für die HRTEM-Untersuchungen

Die Probenpräparation für die TEM ist sehr aufwändig. Das zu untersuchende Material muss so weit gedünnt werden, dass es für den hochenergetischen Elektronenstrahl transparent ist. Dazu sind mehrere Arbeitsschritte notwendig:

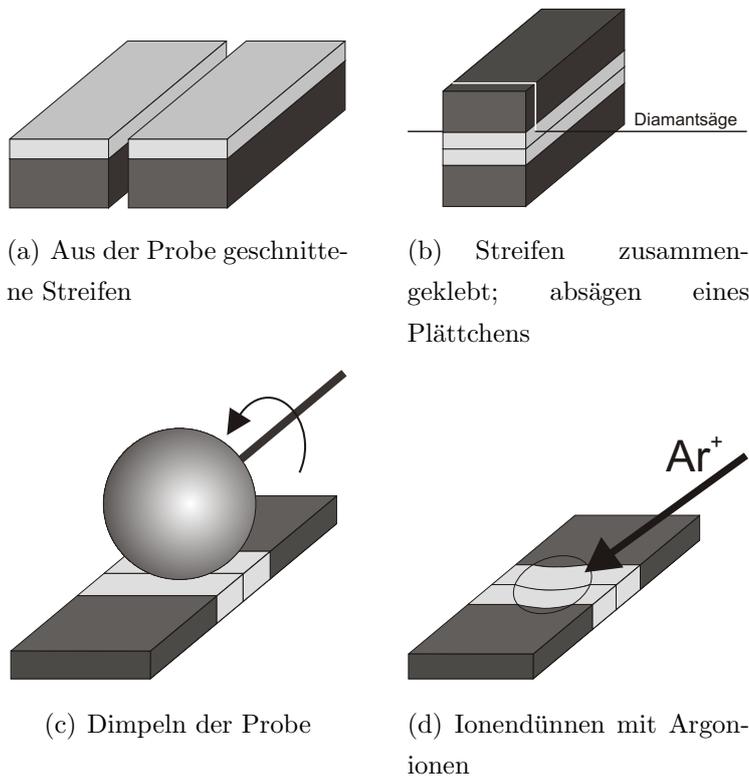


Abbildung 5.21: Probenpräparation für die HRTEM-Untersuchung.

1. Im ersten Schritt werden aus der Probe zwei ca. 3 mm breite Streifen herausgesägt. Diese werden an der Schichtseite aufeinandergeklebt, so dass sich eine Art Sandwich-Struktur ergibt. Je nach Dicke der Probe muss dieses Sandwich in eine weitere Halterung eingeklebt werden [86].

2. Von den zusammengeklebten Streifen werden dünne Plättchen abgesägt, welche mechanisch planparallel bis zu einer Restdicke von 0,10 mm - 0,15 mm heruntergeschliffen werden.
3. Danach wird im Zentrum der Probe weiteres Material abgetragen. Dies erfolgt ebenfalls mechanisch mit einem Konkavschleifgerät („Dimpler“), bis die Restdicke in der Mitte im Bereich von 0,01 mm bis 0,05 mm liegt. Die erreichbare Restdicke ist abhängig von der Stabilität des Probenmaterials.
4. Der letzte Schritt in der Präparation ist das Ionendünnen mit Argonionen. Abhängig von der Probe können verschiedene Parameter, wie Ionenenergie (1 keV - 6 keV), Einfallswinkel (3° - 30°) und Einfallrichtung, angepasst werden. Das Ionendünnen ist beendet, wenn in der Mitte der Probe ein kleines Loch entstanden ist. Der Rand um das Loch ist dann dünn genug für die Transmission des Elektronenstrahls.

5.3.3 Herstellung von Proben für die HRTEM-Untersuchungen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, ist die Präparation von Proben für TEM sehr aufwändig, wobei der Aufwand mit der Härte der Probe deutlich steigt. Aus diesem Grund wurden die standardmäßig benutzten titannitridbeschichteten Stahlsubstrate nicht verwendet. Satt dessen wurden die Schichten auf Siliziumsubstraten abgeschieden. Auf Siliziumsubstraten ist der in Kapitel 5.1.5 beschriebene Berreman-Effekt in p-Polarisation aufgrund der zu geringen Reflexion des Siliziums in den IR-Spektren nicht sichtbar. Die Erhöhung der Reflexion wurde durch das Aufdampfen einer etwa 200 nm dicken Aluminiumschicht auf Silizium erreicht. Durch die erhöhte Reflexion ist der Berreman-Peak bei 1610 cm^{-1} im p-Polarisationsspektrum sichtbar. In Abb. 5.25 sind die während der Beschichtung aufgenommenen p-Polarisationsspektren aufgetragen. Der Berreman-Peak ist deutlich zu sehen.

Die bisher auf Titannitrid abgeschiedenen Schichten mit einem Berreman-Doppelpeak hatten eine Schichtdicke von etwa 200-300 nm. Wie schon erwähnt

platzten diese Schichten beim Belüften der Anlage oder spätestens innerhalb von zwei Wochen ab. Sie sind deshalb für eine Präparation für HRTEM nicht geeignet. Aus diesem Grund wurde nur eine dünne h-BN-Schicht abgeschieden. Durch geeignete Wahl der äußeren Parameter, in diesem Fall durch Weglassen des positiven Anteils der Biasspannung, konnte der Sprung des Berreman-Peaks bei einer Schichtdicke unter 100 nm erreicht werden. Nach der Beschichtung liegt der Berreman-Peak nahe dem Wert des Berreman-Peaks von Schichten mit der Doppelpeak Struktur. Es handelt sich hier also um eine Schicht vom Typ II.

Wegen der geringen Schichtdicke konnte ihr Wert nicht aus der Interferenz in den s-Polarisationsspektren bestimmt werden. Ein Minimum in der Interferenz tritt erst ab einer Dicke von ca. 170 nm auf. Daher wurde die Schichtdicke aus der HRTEM-Messung zu 115 nm bestimmt.

5.3.4 Auswertung der HRTEM-Aufnahmen

Abb. 5.22 zeigt eine Gesamtansicht der Probe³. Unten ist das Silizium zu sehen. Die nächste Schicht ist das aufgedampfte Aluminium und darauf die h-BN-Schicht. Schon in dieser geringen Vergrößerung kann man erkennen, dass sie aus zwei Teilschichten besteht, zwischen denen eine scharfe Grenze auftritt. Aus Abb. 5.22 kann die Schichtdicke der h-BN-Schicht bestimmt werden. Sie beträgt 115 nm, wobei die untere Teilschicht eine Dicke von 70 nm besitzt. Die auf dem h-BN folgende Schicht ist der bei der Probenpräparation aufgetragene Kleber.

In weiteren HRTEM-Aufnahmen wurden die beiden Teilbereiche in höherer Auflösung untersucht. In Abb. 5.23 ist eine Vergrößerung des unteren h-BN Teilbereichs dargestellt. Das Bild zeigt, dass der untere Teilbereich aus texturiertem h-BN besteht. Die c-Achse ist parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. An der oberen Kante des Bildes erkennt man den Übergang zur zweiten Teilschicht. Auch hier ist deutlich erkennbar, dass die Bereiche scharf voneinander getrennt sind.

³Die Präparation und die HRTEM-Untersuchung der Probe wurden am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich besonders Herrn Dr. W. Sigle für die freundliche Unterstützung danken.

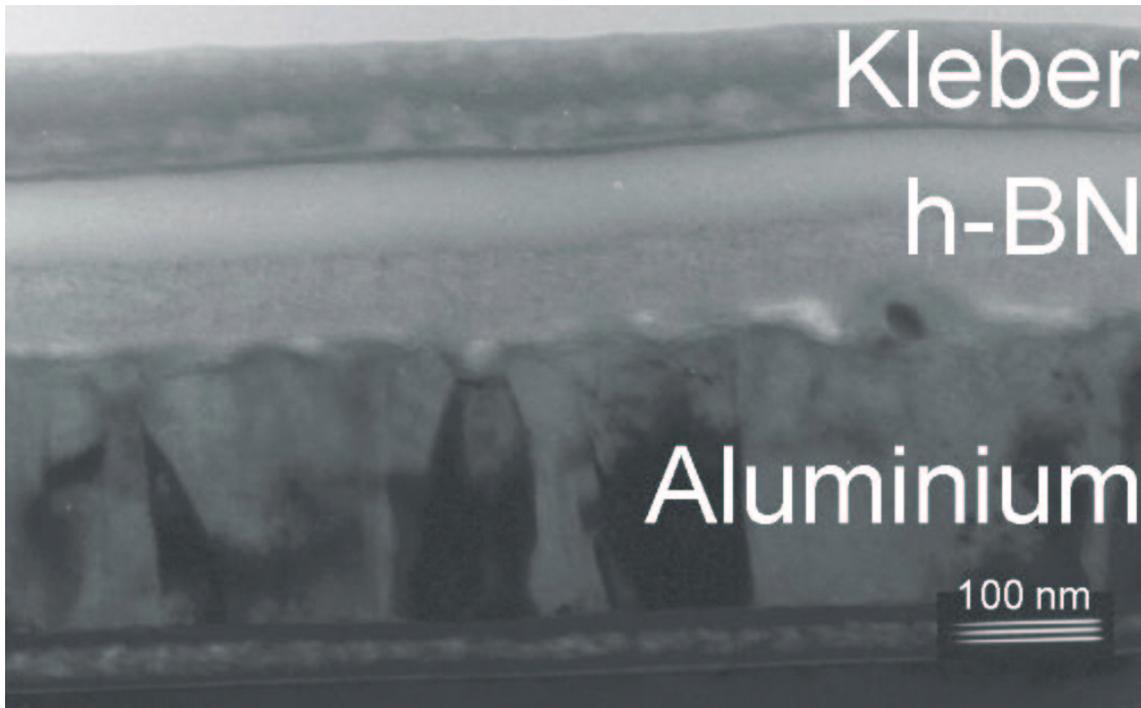


Abbildung 5.22: Gesamtansicht der h-BN-Schicht auf Silizium.

Abb. 5.24 zeigt die zweite h-BN Teilschicht. In dieser Aufnahme ist keinerlei Struktur zu erkennen. Vermutlich besteht diese Teilschicht aus amorphem h-BN. Unten im Bild ist der Übergang vom texturierten in amorphähnliches h-BN zu sehen. Auch hier bildet der Übergang eine scharfe Grenze.

5.3.5 Vergleich der Ergebnisse der HRTEM-Untersuchungen mit den Ergebnissen der IR-Reflexionsspektroskopie

Wie bereits erwähnt, wurde die untersuchte Schicht unter Bedingungen abgetrennt, bei denen ein Berreman-Doppelpeak im IR-Spektrum erwartet wird. In Abb. 5.25 sind die in p-Polarisation aufgenommenen Reflexionsspektren dargestellt. Nach 2 Minuten Beschichtungszeit ist ein erster Peak erkennbar, dessen Position sich aufgrund der eingestellten Bedingungen schnell zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Er ist bis zum Spektrum, das nach 6 Minuten aufgenommen worden ist, klar zu



Abbildung 5.23: HRTEM Aufnahme vom texturierten Bereich der Schicht.

identifizieren. In diesem Spektrum ist bei höheren Wellenzahlen eine kleine Intensitätsabnahme erkennbar. Dies legt die Vermutung nahe, dass hier schon ein Zweiter Peak erscheint. Zur genaueren Analyse wurde der Berreman-Doppelpeak mit Hilfe von Gauß-Profilen entfaltet. In Abb. 5.26 ist die Entfaltung am Beispiel des nach

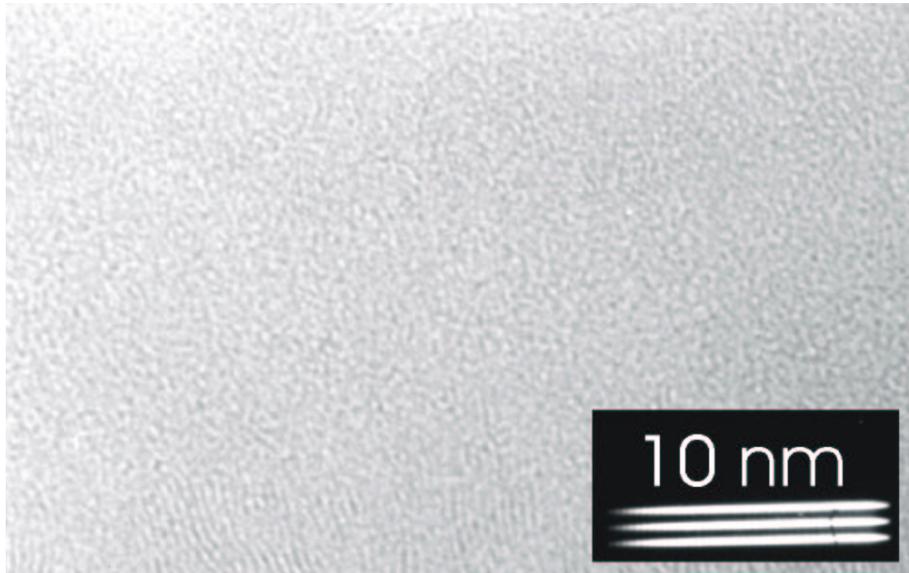


Abbildung 5.24: Übergang des texturierten in den quasiamorphen Bereich der h-BN-Schicht.

Zeit [min.]	Faktor f	Gauß-Peak 1			Gauß-Peak 1		
		x_0 [cm ⁻¹]	A	w [cm ⁻¹]	x_0 [cm ⁻¹]	A	w cm ⁻¹
2	1,035	1535	0,105	65	1586	0	40
4	1,045	1553	0,23	70	1586	0	40
6	1,05	1560	0,3	70	1595	0,07	40
8	1,055	1560	0,33	70	1592	0,16	40
10	1,06	1560	0,35	70	1592	0,235	40
12	1,065	1560	0,355	70	1590	0,29	40
14	1,07	1560	0,355	70	1590	0,345	40

Tabelle 5.5: Werte für den Gauß-Fit des Berreman-Doppelpeaks.

10 Minuten aufgenommenen p-Polarisationsspektrums dargestellt. Es wurden zwei Gauß-Peaks verwendet, die nach der folgenden Gleichung berechnet wurden [87]:

$$y = y_0 + A e^{-2 \frac{(x-x_0)^2 \cdot \ln 4}{w^2}}. \quad (5.55)$$

Dabei ist y_0 der Offset in y-Richtung, x_0 der Offset in x-Richtung, A die Amplitude und w die Breite des Peaks bei der Hälfte der Amplitude. Die Spektren wurden vor

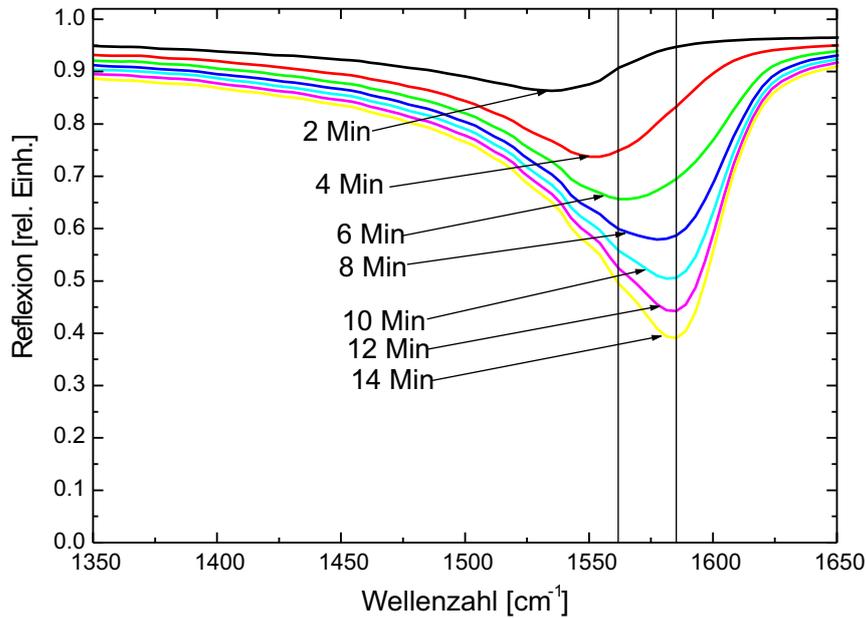


Abbildung 5.25: p-Polarisationsspektren einer h-BN-Schicht auf aluminiumbeschichtetem Siliziumsubstrat.

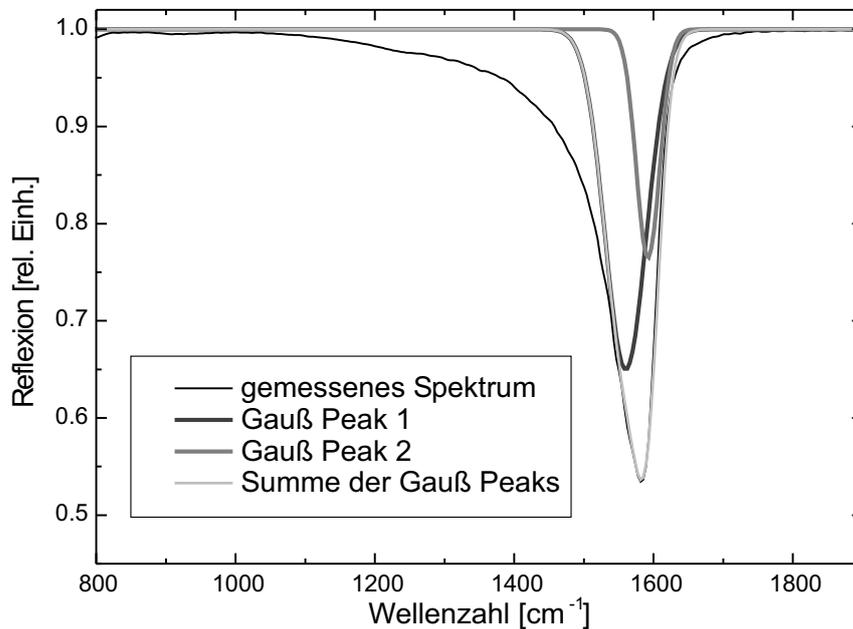


Abbildung 5.26: Entfaltung des Berreman-Doppelpeaks am Beispiel des nach 10 Minuten aufgenommenen p-Polarisationsspektrums.

dem Fit mit einem Faktor f multipliziert, damit alle Spektren dieselbe Grundlinie bei $y = 1$ haben. Damit ist der Wert für den y -Offset festgelegt zu $y_0 = 1$. Die

Werte der Parameter für die jeweiligen Spektren, sowie der Faktor f sind in Tab. 5.5 zusammengefasst.

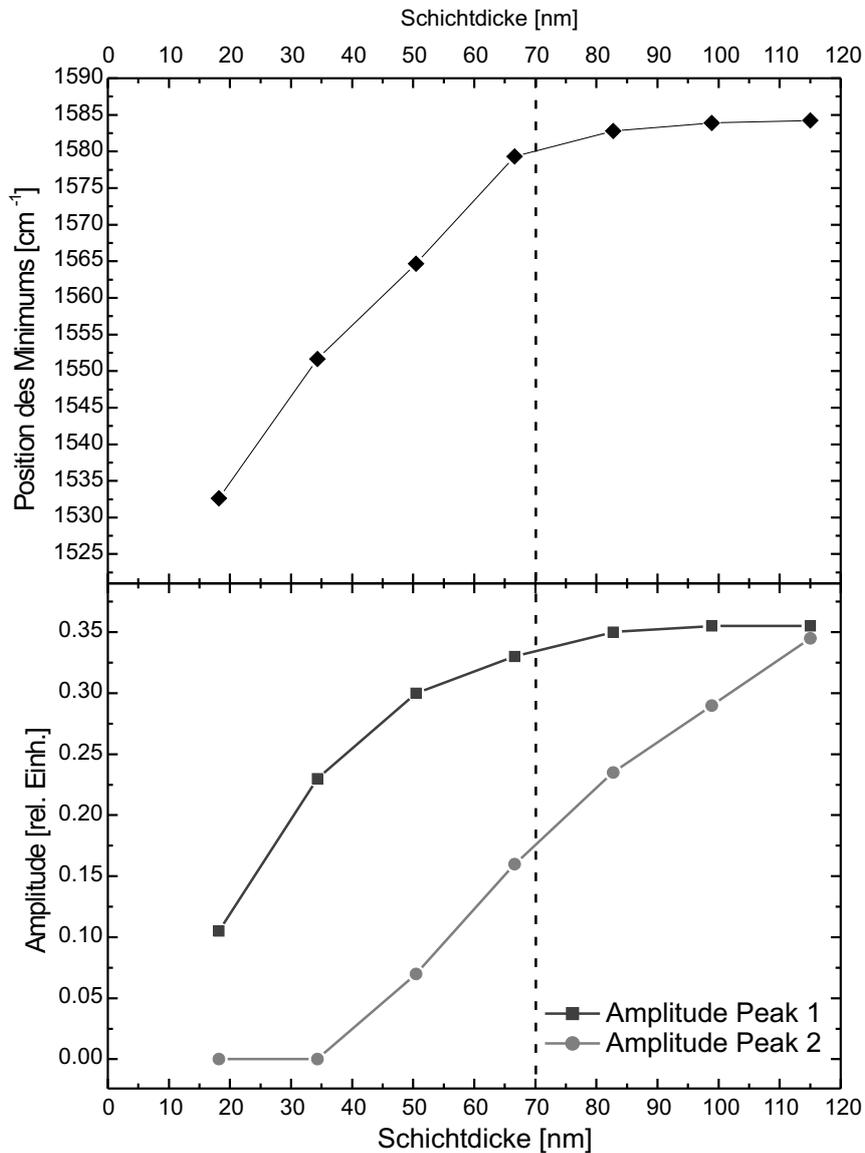


Abbildung 5.27: Verschiebung der Position des absoluten Minimums im IR p -Polarisationsspektrum und Amplituden des Gauß-Fits in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Aus den HRTEM-Aufnahmen wurde eine Gesamtschichtdicke von 115 nm bestimmt. Unter der Annahme einer konstanten Schichtwachstumsrate kann die Schichtdicke abhängig von der Beschichtungszeit bestimmt und den einzelnen Reflexionsspek-

tren eine Schichtdicke zugeordnet werden. In Abb. 5.27 ist im oberen Diagramm die Position des absoluten Minimums des Berreman-Peaks über der Schichtdicke aufgetragen. Im unteren Diagramm sind die Amplituden der beiden Gauß-Peaks über der Beschichtungszeit aufgetragen. Zusätzlich ist die aus der HRTEM-Messung bestimmte Grenze zwischen den beiden Schichtstrukturen bei 70 nm gekennzeichnet.

Betrachtet man die Position des absoluten Minimums, so ist zu erkennen, dass ab einer Schichtdicke von etwa 65 nm die Position bei etwa 1580 cm^{-1} liegt. Diese Position stimmt gut mit der in Abb. 5.11 gefundenen oberen Position bei einem Berreman-Doppelpeak überein. Auch die Schichtdicke von 65 nm stimmt gut mit der Grenze von 70 nm überein.

Die Entfaltung des Berreman-Doppelpeaks zeigt, dass der zweite Peak deutlich vor der Änderung in der Struktur auftritt. Er ist ab einer Schichtdicke von ca. 40 nm vorhanden und wächst dann stetig an. Die Amplitude des ersten Peaks dagegen bleibt ab einer Schichtdicke von etwa 80 nm nahezu konstant. Auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Grenze bei 70 nm.

5.3.6 Untersuchung des Netzebenenabstandes im texturieren h-BN

Im Folgenden wird der ortsabhängige Netzebenenabstand im texturierten Bereich diskutiert. Zu diesem Zweck wird die HRTEM-Aufnahme des texturierten Bereichs in Teilgebiete unterteilt und innerhalb dieser Gebiete der Netzebenenabstand an mehreren Messpunkten bestimmt. Die Einteilung der Bereiche ist schematisch in Abb. 5.28 dargestellt. Im Vergleich zur Abbildung sind die Messungen an einer dreimal größeren Fläche durchgeführt worden. An jedem Messpunkt wurde der Abstand zwischen vier Netzebenen gemessen. Der Maßstab ist anhand der Netzebenenabstände im Aluminium geeicht worden. Die Abstände der Aluminiumatome in der Einheitszelle betragen $4,05 \text{ \AA}$ [88]. Für den hier beobachteten [111]-Netzebenenabstand ergibt sich ein Wert von $4,05 \text{ \AA} / \sqrt{3} = 2,34 \text{ \AA}$.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 5.6 und in Abb. 5.29 aufgetragen.

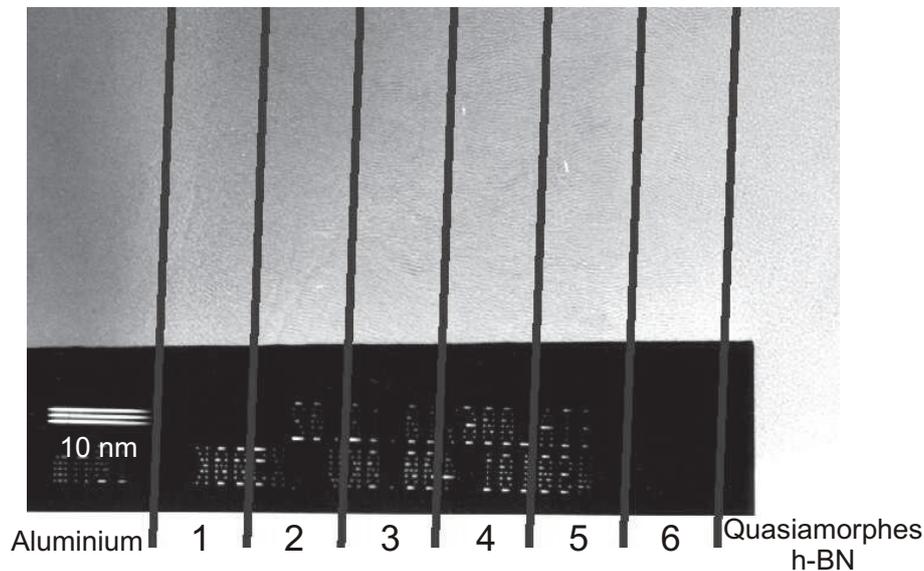


Abbildung 5.28: Einteilung des texturierten Teils der h-BN-Schicht in sechs Bereiche zur Bestimmung des ortsabhängigen Netzebenenabstandes.

Die Tabelle enthält die Anzahl der Messpunkte innerhalb der Bereiche. Aus den Messwerten wurden der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

In Abb. 5.29 ist der gemittelte Abstand der Netzebenen über den Bereichen aufgetragen. Die Durchnummerierung der Bereiche entspricht der Wachstumsrichtung. Die relativ große Standardabweichung zeigt, dass die Abstände der Netzebenen innerhalb eines Bereichs schwanken. Aufgrund der hohen Anzahl der Messungen (bei 20 Messpunkten werden 60 Netzebenenabstände gemessen), sollte der Mittelwert nahe an dem tatsächlichen gemittelten Netzebenenabstand innerhalb der Bereiche liegen.

Die Mittelwerte der Netzebenenabstände sind geringfügig größer als der Literaturwert von $3,33 \text{ \AA}$ aus Tab. 2.1. In [89] wurde an Schichten, die ebenfalls in einem PVD-Prozess hergestellt wurden, für den Abstand ein Wert von $3,6 \text{ \AA}$ gefunden. Auch dieser Wert ist größer als der Literaturwert und stimmt mit den hier gefundenen Werten gut überein.

Bereich	1	2	3	4	5	6
Anzahl Messpunkte	11	14	17	19	20	20
Mittelwert Netzebenenabstand [\AA]	3,49	3,41	3,36	3,39	3,39	3,36
Standardabweichung [\AA]	0,17	0,18	0,16	0,14	0,15	0,10

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Messung des Netzebenenabstandes im texturieren Bereich der h-BN-Schicht.

Betrachtet man die Mittelwerte der Messungen, so nimmt der Abstand der Netzebenen mit zunehmender Schichtdicke ab. Die Änderung beträgt -3,7%. Die Verkleinerung des Netzebenenabstandes lässt sich durch mechanische Spannungen erklären, die durch den Ionenbeschuss in der h-BN-Schicht entstehen. Dabei findet im h-BN eine Anpassung der Abstände der [0002]-Netzebene an die Abstände der [111]-Netzebenen im c-BN im Verhältnis 2:3 statt [90].

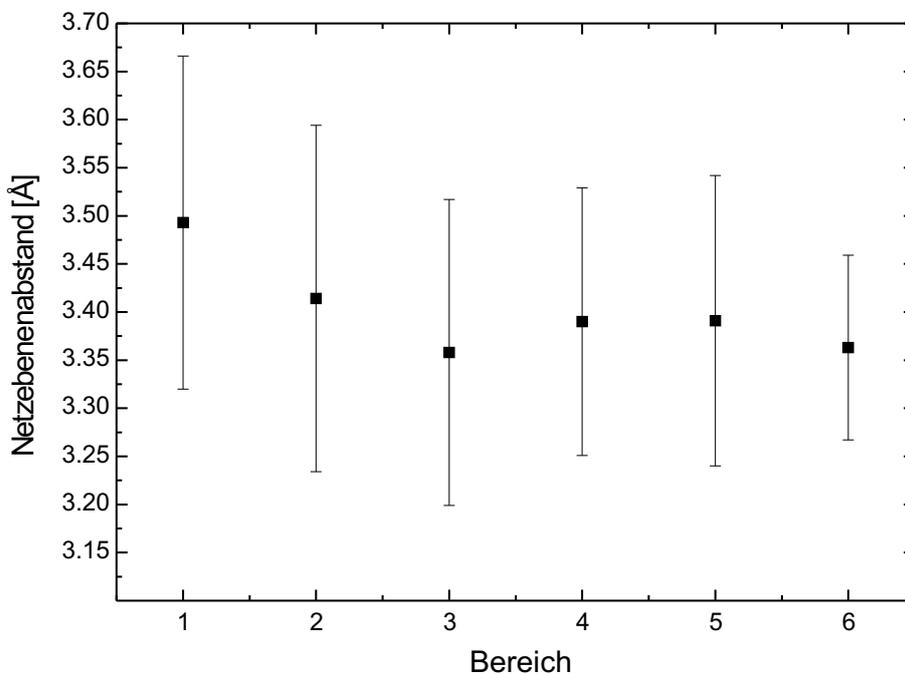


Abbildung 5.29: Ortsabhängiger Netzebenenabstand in den sechs definierten Bereichen.

Gleichzeitig mit der Verringerung der Netzebenenabstände verschiebt sich die Position des IR-Peaks zu größeren Wellenzahlen. Vergleichbares wurde beim c-BN gefunden. Cardona et al. untersuchten die Verschiebung des TO-Phonons und des LO-Phonons des c-BNs in Abhängigkeit von der mechanischen Spannung an c-BN Kristallen [91]. Sie fanden eine lineare Beziehung zwischen der Spannung und der Verschiebung der Phononenposition des TO- und des LO-Phonons. Für h-BN konnte eine vergleichbare Arbeit nicht gefunden werden.

Setzt man die Längenänderung von 3,7% in das Hookesche Gesetz ein und verwendet für den E-Modul den Wert von 34 GPa aus Tab. 7.1 (Seite 144), ergibt sich eine mechanische Spannung von 1,26 GPa in der Schicht. Dies ist ein Wert, der in der Größenordnung der erwarteten Spannungen liegt.

5.3.7 Diskussion der Ergebnisse der *in situ* FTIR-Reflexionsspektroskopie und der HRTEM

Fasst man die Ergebnisse der *in situ* IR-Reflexionsspektroskopie und der HRTEM Aufnahmen zusammen, ergänzen sich die Ergebnisse der beiden Methoden. Mit den Ergebnissen der HRTEM Untersuchung können die experimentellen Beobachtungen der *in situ* IR-Reflexionsspektroskopie erklärt werden:

1. Sprung der Position des Minimums vergleichbar einer Nukleation (Kapitel 5.2.2.2):

In den Abbildungen 5.22, 5.23 und 5.24 ist zu sehen, dass tatsächlich ein Wechsel in der Struktur der h-BN-Schicht vorhanden ist. Der Übergang findet in einem kleinen Schichtdickenbereich während des Wachstums statt und ist vergleichbar der Nukleation einer Schicht.

2. Schlechte Stabilität der Schichten (Kapitel 5.2.2.3):

Vergleicht man den texturierten mit dem untexturierten Bereich, so sieht man, dass im texturierten Bereich die Schicht über weite Gebiete über die h-BN Sechsecke untereinander verbunden ist. Die h-BN Sechsecke sind senkrecht zur c-Achse des h-BNs stark gebunden, während die einzelnen Ebenen aus den Sechsecken nur durch vergleichsweise schwache Kräfte verbunden sind.

Bei einer solchen Struktur ist leicht einsichtig, dass die Anbindung einer zweiten Schicht über die Sechseckbindungen vergleichsweise stabil ist. Zusätzlich können parallel zur Substratoberfläche, also in Richtung der c -Achse, mechanische Spannungen aufgenommen werden. Beides eine Voraussetzung für die Eignung von h -BN zur Haftvermittlung.

Befindet sich allerdings eine quasiamorphe Schicht zwischen texturiertem h -BN und c -BN, so erfolgt die Anbindung der c -BN-Schicht nur über die schwachen Bindungen in Richtung der c -Achse. Eine stabile Schicht ist nicht möglich.

3. Schwierige Nukleation von c -BN (Kapitel 5.2.2.3):

In [92] wurde gezeigt, dass c -BN auf texturiertes h -BN nukleiert, wobei die Richtung der c -Achse parallel zur Substratebene sein muss. Voraussetzung dafür ist eine Anpassung der Netzebenenabstände an die Gitterabstände des c -BNs. Bei einer amorphen Schicht ist dies nicht möglich.

Obwohl der qualitative Zusammenhang zwischen der Position des Minimums des IR-Peaks und der Struktur in der h -BN-Schicht gefunden wurde, ist eine Quantifizierung dieser Beziehung kompliziert. Die Position des Minimums hängt zwar direkt von der Struktur der h -BN-Schicht ab, ist aber nicht eindeutig umkehrbar. So kann eine Position des Minimums bei hoher Wellenzahl durch eine stark verspannte texturierte h -BN-Schicht oder durch eine unverspannte amorphe h -BN-Schicht gegeben sein.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur hat die angelegte Substratspannung, wie in Kapitel 5.2.3.2 gezeigt werden konnte. Ähnliches wurde auch in den Arbeiten [93, 89] gefunden. In den Untersuchungen wurde ein Zusammenhang zwischen der Substratspannung und dem Wachstum des h -BNs gefunden. Bei niedrigerer Substratspannung lag die c -Achse nicht mehr parallel zur Substratoberfläche. Die Netzebenen drehten sich und es entstanden Krümmungen in den Netzebenen. Interessanterweise konnte gerade an den Krümmungen eine c -BN Nukleation gefunden werden, bei der nicht die sonst übliche 3:2 Anpassung des Gitters des c -BNs an den Netzebenenabstand des h -BNs notwendig war. Bei diesen Schichten waren die mechanischen Spannungen deutlich geringer als bei Schichten, bei denen die

Netzebenen durch Anlegen einer höheren Substratspannung senkrecht zur Substratoberfläche gewachsen sind und die 3:2 Anpassung stattgefunden hat, wobei die c-BN (111)-Ebenen parallel zu den Netzebenen weiter gewachsen sind. Mit Verminderung der Substratspannung hat sich allerdings auch die Dicke der h-BN-Schicht vergrößert. Inwiefern die Dicke der Zwischenschicht einen Einfluss auf die resultierenden mechanischen Spannungen hat, wurde in der Arbeit nicht untersucht.

Zusammenfassend ergibt sich, dass mit der *in situ* FTIR-Reflexionsspektroskopie das Aufwachsen einer h-BN-Schicht kontrolliert werden kann. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass sie *in situ* während der Beschichtung einsetzbar ist. Das Ergebnis ist sofort nach der Beschichtung vorhanden, ohne dass die Probe zerstört und aufwändig präpariert werden muss.

Sogar eine Steuerung des Beschichtungsprozesses ist vorstellbar. Koppelt man die *in situ* Messung über einen geeigneten Algorithmus auf die äußeren Parameter zurück, kann das Wachstum der h-BN-Schicht definiert gesteuert werden. Ein vielversprechender Parameter hierfür ist die Substratspannung. Als Ergebnis erhält man h-BN-Zwischenschichten, die die Stabilität des Gesamtschichtsystems Substrat-h-BN-c-BN deutlich verbessern.

Kapitel 6

Untersuchung der Schichteigenschaften

Neben den Struktureigenschaften wurden die mechanischen Eigenschaften der Schichten untersucht. Vor allem die Härte und die Langzeitstabilität der Schichten sind von großem Interesse, da sie für einen späteren Einsatz als Verschleißschicht von entscheidender Bedeutung sind. An den hergestellten Proben wurden folgende Diagnostiken durchgeführt:

- Bestimmung der Mikrohärt.
- Messung der Elastizitätskoeffizienten durch BLS (Brillouin Light Scattering).
- Bestimmung der Schichtdicke und Haftfestigkeit durch Kalottenschliff.
- Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durch RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

Die Ergebnisse dieser Diagnostiken sollen im Folgenden dargestellt werden.

6.1 Bestimmung der Mikrohärt

Für die Charakterisierung der Mikrohärt der Schichten wurden die Vickershärte (HV) und die Universalhärte (HU) bestimmt. Die Messung erfolgte an einem

Fischerscope®H100.¹ Dies ist ein computergesteuertes Meßsystem, mit dem die Universalhärte gemäß DIN 50 359 und die Vickershärte gemäß DIN EN ISO 6507 gemessen werden können. Für die Messung an dünnen Schichten ist es möglich, die Prüfkraft zwischen 0,4 mN und 1000 mN zu variieren. Dies erlaubt eine Bestimmung der Härte bei einer Schichtdicke unter einem Mikrometer durchzuführen. Im Folgenden sollen die Unterschiede zwischen Vickershärte und Universalhärte beschrieben werden.

Vickershärte (HV)

Bei der Messung der HV wird eine vierseitige regelmäßige Pyramide aus Diamant in die Schicht hineingedrückt. Der Winkel zwischen gegenüberliegenden Flächen an der Spitze der Pyramide beträgt 136° , wie in Abb. 6.1 gezeigt. Bei dem Abdruck wird die Eindruckdiagonale d vermessen. Aus der Prüfkraft F und der Eindruckdiagonalen d kann die Vickershärte berechnet werden [94, 95] gemäß:

$$HV = \frac{0,102 \cdot F \cdot \cos(22^\circ)}{d^2} \quad (6.1)$$

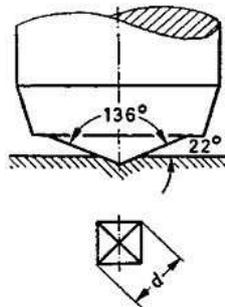


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer Vickerspyramide.

Mit dem Verfahren nach Vickers können Härtemessungen an dünnen, harten Schichten durchgeführt werden. Die minimale Schichtdicke, die noch gemessen werden kann, ist durch die Forderung gegeben, dass die Schichtdicke größer als das anderthalbfache der Eindruckdiagonalen d sein soll.

¹Die Durchführung der Messungen erfolgte bei der Firma Bosch am Standort Schillerhöhe. An dieser Stelle möchte ich mich für die freundliche Unterstützung bedanken.

Universalhärté (HU)

Der Nachteil der Härtébestimmung nach Vickers ist, dass eine elastische Verformung nicht berücksichtigt wird. Diese Aussage wird verständlich, wenn man die „Vickershärté“ eines ideal elastischen Körpers betrachtet. Bei einem ideal elastischen Körper bleibt kein Eindruck zurück. Die Länge der Eindruckdiagonalen d ist Null, was nach Gleichung (6.1) eine unendliche Vickershärté ergäbe.

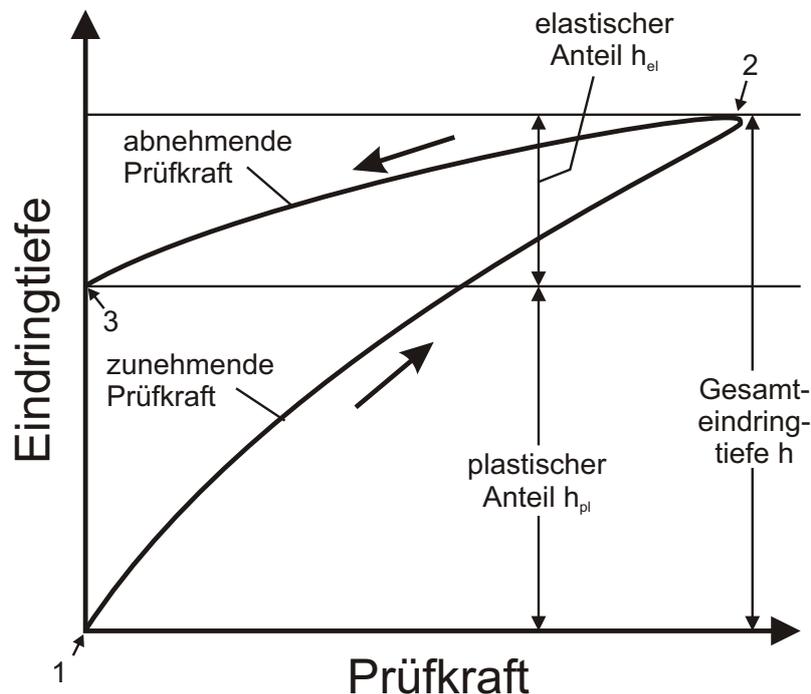


Abbildung 6.2: Schematischer Verlauf der Eindringtiefe über der Prüfkraft bei der Bestimmung der Universalhärté.

Bei der Bestimmung der Universalhärté werden deshalb die Kraft und die Eindringtiefe während dem Eindringen gemessen. Wie bei der Bestimmung der Vickershärté wird als Prüfspitze eine vierseitige Pyramide aus Diamant mit einem Flächenwinkel von 136° (siehe Abb. 6.1) verwendet. Die Universalhärté HU ergibt sich aus der Prüfkraft F und der Eindringtiefe h :

$$HU = \frac{F}{A} = \frac{F}{26,43 \cdot h^2}. \quad (6.2)$$

Den Faktor 26,43 erhält man aus der Umrechnung der wirkenden Fläche A auf

die Eindringtiefe h anhand der Prüfspitzengeometrie. Durch Auftragen der Eindringtiefe über der Prüfkraft, wie in Abb. 6.2 gezeigt, lassen sich die elastischen und plastischen Anteile trennen. Der plastische Anteil HU_{pl} ist gegeben durch die Differenz der Eindringtiefe am Anfang (Punkt 1) und am Ende (Punkt 3) der Messkurve, jeweils bei der Prüfkraft 0 N. Aus der Eindringtiefe an Punkt 3 kann, da die gleiche Spitze wie bei der Bestimmung der Vickershärte verwendet wird, über die Spitzengeometrie die Eindruckdiagonale d berechnet und die Vickershärte bestimmt werden. Der elastische Anteil ergibt sich aus dem Kurvenverlauf zwischen dem Punkt der höchsten Prüfkraft (Punkt 2) und dem Ende der Messung bei Punkt 3. Ein weiterer Vorteil dieses Messverfahrens ist, dass durch Anlegen einer Tangente bei abnehmender Prüfkraft der E-Modul bestimmt werden kann.

Ergebnisse der Mikrohärtmessungen

In Tab. 6.1 sind die Ergebnisse der Mikrohärtmessung zusammengefasst. Ein Beispiel für die den Messwerten zugrunde liegenden Eindringtiefe über Prüfkraft-Verläufe zeigt Abb. 6.3. Die vermessene Probe bestand aus 820 nm c-BN und 250 nm h-BN. Aus der Messung ergab sich eine Universalhärte von 37 GPa und ein Elastizitätsmodul von 270 GPa. Die Probe ist unter der Bezeichnung TiN067 in Tab. 6.1 zu finden. Im Vergleich zu dem erwarteten Härtewert von etwa 70 GPa ist die Härte der Schicht relativ gering. Es sollte allerdings bedacht werden, dass die Eindringtiefe bei der Mikrohärtmessung 10% der Schichtdicke nicht überschreiten sollte. Aus messtechnischen Gründen wurde eine Eindringtiefe von 300 nm gewählt, was ca. 30% der Schichtdicke entspricht. Da sich unter dem c-BN weichere Schichten befinden, fließt deren Härte in die Messung mit ein, was zu einem kleineren Härtewert führt.

Bei den Schichten werden h-BN-Zwischenschichten mit einer Dicke von 250 nm zur Haftvermittlung eingesetzt. Allerdings ist h-BN als bulk Material sehr weich. In diesem Zusammenhang ergibt sich die Frage, ob die Zwischenschicht ein Problem für das Schichtsystem darstellt. Aus diesem Grund wurde die Mikrohärt von reinen h-BN-Schichten untersucht. Die Herstellung dieser Schichten erfolgte unter denselben Bedingungen wie bei der Abscheidung von h-BN als Haftvermittlungsschicht für c-BN. Es ergaben sich Härtewerte (HU) von 15 GPa, was im Bereich

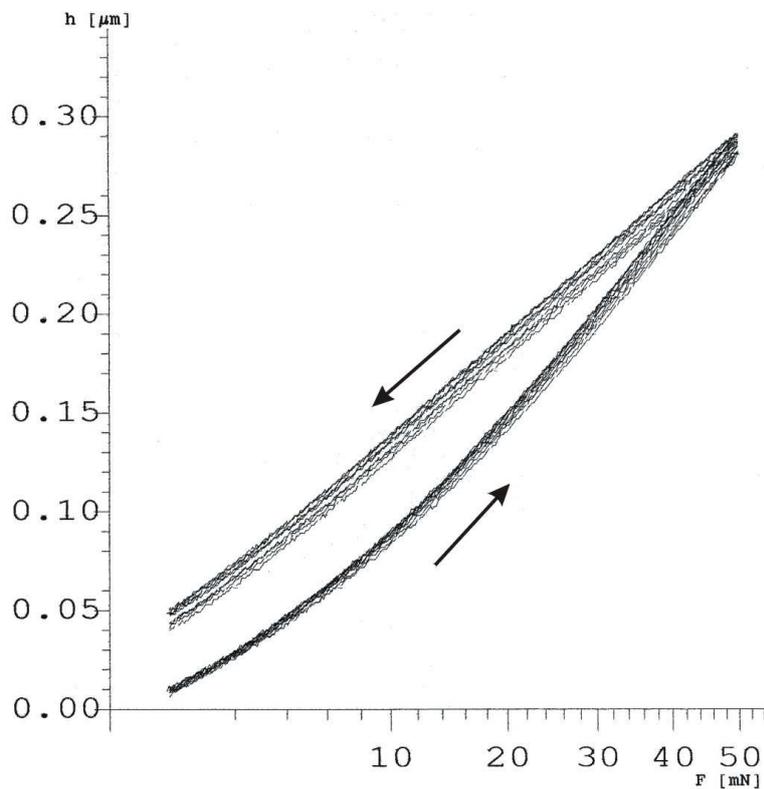


Abbildung 6.3: Messergebnis der Eindringtiefe über der Prüfkraft an einer c-BN-Schicht.

Probe	TiN064	TiN067	TiN068	TiN069
Gesamt-Schichtdicke [μm]	0,6	1,07	0,65	0,25
h-BN-Schichtdicke [μm]	0,25	0,25	0,65	0,25
c-BN-Schichtdicke [μm]	0,35	0,82	-	-
Prüfkraft [mN]	20	50	20	10
HU [$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$]	9851	11588	7399	7265
HU _{pl} [$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$]	27440	37401	14973	14893
E-Modul [GPa]	227	268	195	186
HV	2333	3100	1313	1307

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Mikrohärtmessungen.

der Härte von Hartmetall liegt. Dies zeigt, dass die Verwendung von dicken h-BN-Zwischenschichten, was die Härte betrifft, kein Problem für eine spätere Anwendung

sein sollte.

6.2 Brillouin Light Scattering (BLS)

An der Universität Kaiserslautern wird die Brillouin-Lichtstreuung (engl. B Brillouin Light Scattering, BLS) für die Untersuchung der elastischen Konstanten dünner Schichten eingesetzt². Bei dieser Methode wird ein monochromatischer Laserstrahl an Gitterschwingungen oder Spinnwellen eines Festkörpers inelastisch gestreut [96, 97]. Die Analyse des rückgestreuten Lichts erfolgt mit einem hochauflösenden Fabry-Perot-Interferometer. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 6.4 dargestellt.

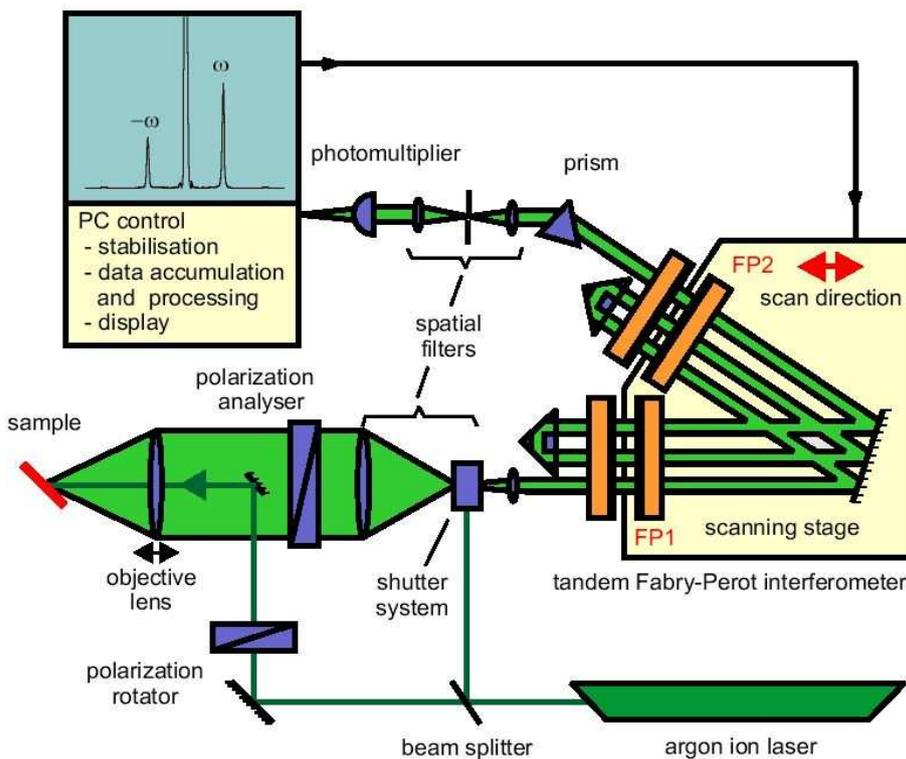


Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau der BLS Messapparatur [97].

Bei der Streuung des Laserstrahls an den Gitterschwingungen kann ein akustisches

²Die Untersuchungen wurden von Herrn Dr. T. Wittkowski durchgeführt, bei dem ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Phonon an der Oberfläche erzeugt oder vernichtet werden. Bei der Erzeugung eines Phonons spricht man von einem Stokes-Prozess, bei der Vernichtung von einem Anti-Stokes-Prozess. Aus der Impulserhaltung folgt für die Wellenvektoren des einfallenden Laserlichts \vec{k}_e , des gestreuten Laserlichts \vec{k}_s und des erzeugten bzw. vernichteten Oberflächenphonons \vec{q} (vgl. Abb. 6.5):

$$\vec{k}_s - \vec{k}_e = \pm \vec{q}. \quad (6.3)$$

Analog erhält man aus der Energieerhaltung:

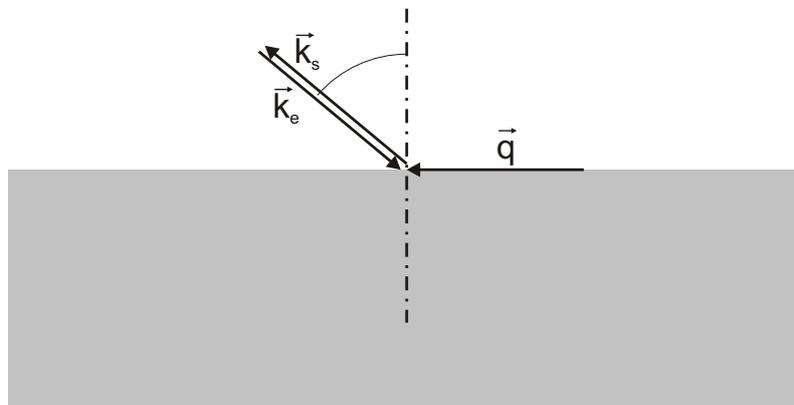


Abbildung 6.5: BLS-Streuengeometrie bei der Streuung an einem Oberflächenphonon.

$$\hbar\omega_s - \hbar\omega_e = \pm \hbar\Delta\omega, \quad (6.4)$$

wobei \hbar das Plancksche Wirkungsquantum ist und ω_i die Kreisfrequenzen der Wellen sind. Mit der Näherung $|\vec{k}_e| \approx |\vec{k}_s| = k = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{Laser}}}$ folgt für den Betrag des Phononenwellenvektors $|\vec{q}| = q$:

$$q = 2k \sin \Theta. \quad (6.5)$$

Die Phasengeschwindigkeit v ergibt sich aus:

$$v = \frac{\Delta\omega}{q} = \frac{2\pi\Delta\nu}{2\frac{2\pi}{\lambda_{\text{Laser}}}\sin\Theta} = \frac{\Delta\nu\lambda_{\text{Laser}}}{2\sin\Theta}, \quad (6.6)$$

wobei $\Delta\nu$ die im BLS-Spektrum gefundene Frequenzverschiebung des inelastisch gestreuten Lichts ist.

Im gemessenen Frequenzspektrum erhält man auf der Stokes und Antistokes Seite sogenannte Rayleigh-Moden [98]. Durch Variation des Einfallswinkels und/oder des Detektionswinkels wird ein Teil der Dispersion der Rayleigh-Moden ausgemessen und die Rayleigh-Geschwindigkeit v_R bestimmt. Im Falle von einfachen Kristallsymmetrien in der untersuchten Schicht kann ein impliziter Zusammenhang zwischen der Rayleigh-Geschwindigkeit v_R und den elastischen Konstanten c_{ij} angegeben werden [99]:

$$c_{33} \left(v_R^2 - \frac{c_{44}}{\rho} \right) \left(v_R^2 - \frac{c_{11}}{\rho} + \frac{c_{13}^2}{\rho c_{33}} \right) = c_{44} v_R^4 \left(v_R^2 - \frac{c_{11}}{\rho} \right). \quad (6.7)$$

ρ ist die Dichte des Materials. Im isotropen Fall wird Gleichung (6.7) mit $c_{11} = c_{33} = v_L^2 \rho$ und $c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} = v_T^2 \rho$, wobei v_T^2 und v_L^2 die Geschwindigkeiten in transversaler bzw. in longitudinaler Ausbreitungsrichtung sind, kürzer:

$$\left[2 - \left(\frac{v_R}{v_T} \right)^2 \right]^2 = 4 \left[1 - \left(\frac{v_R}{v_L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \left(\frac{v_R}{v_T} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (6.8)$$

Näherungsweise ist eine explizite Berechnung der Rayleigh-Geschwindigkeit möglich [100]:

$$\frac{v_R}{v_T} \simeq \frac{0,87 c_{11} + 2 c_{12}}{c_{11} + 2 c_{12}}. \quad (6.9)$$

In die Definitionsgleichung des Elastizitätsmoduls E eingesetzt, erhält man den E-Modul in Abhängigkeit vom Torsionsmodul G :

$$E(G) = \frac{52 \cdot \sqrt{\frac{G}{\rho}} \cdot G}{113 \cdot \sqrt{\frac{G}{\rho}} - 100 \cdot v_R}. \quad (6.10)$$

Für den E-Modul gibt es noch zwei weitere Beziehungen:

$$E(G) = 2G \cdot (1 + \nu) \quad (6.11)$$

und

$$E(G) = \frac{9BG}{G + 3B}, \quad (6.12)$$

wobei ν das Poisson-Verhältnis und B der Kompressionsmodul ist. Gleichungen (6.11) und (6.12) werden für die Eingrenzung des E-Moduls und des Torsionsmoduls verwendet.

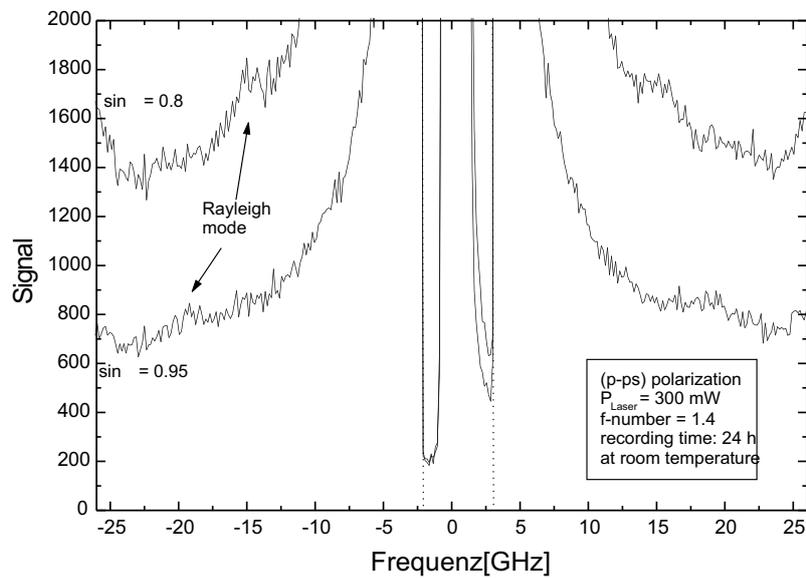


Abbildung 6.6: Spektrum der BLS Messung an der Probe TiN067.

Die BLS-Untersuchung wurde an der Probe TiN067 durchgeführt. Es handelte sich dabei um eine Probe mit einer 250 nm dicken h-BN- und einer 820 nm dicken c-BN-Schicht. Aus dem Spektrum in Abb. 6.6 wurde die Rayleigh-Geschwindigkeit bestimmt zu $v_R = (4839 \pm 111) \frac{m}{s}$.

Die Bestimmung des E-Moduls erfolgt durch Einsetzen der Rayleigh-Geschwindigkeit in Gleichung (6.10) und Auftragen des E-Moduls E über den Torsionsmodul G . Zur Eingrenzung der Werte werden die Gleichungen (6.11) mit $\nu = 0$ und (6.12) mit $B = 400$ GPa verwendet und ebenfalls über den Torsionsmodul G aufgetragen. Das Ergebnis zeigt Abb. 6.7.

Aus der Abbildung ergibt sich ein Elastizitätsmodul von $E = (230 \pm 20)$ GPa und ein Torsionsmodul $G = (99 \pm 9)$ GPa. Der Elastizitätsmodul ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Mikrohärtemessung, wo ein Wert von 268 GPa bestimmt wurde. Die BLS Messung wurde einige Wochen nach der Mikrohärtemessung durchgeführt. In dieser Zeit nahm die Anzahl der in Kapitel 6.5 beschriebenen Abplatzungsstellen in der Schicht zu, was den gegenüber der Mikrohärtemessungen kleineren Wert des Elastizitätsmoduls erklären könnte.

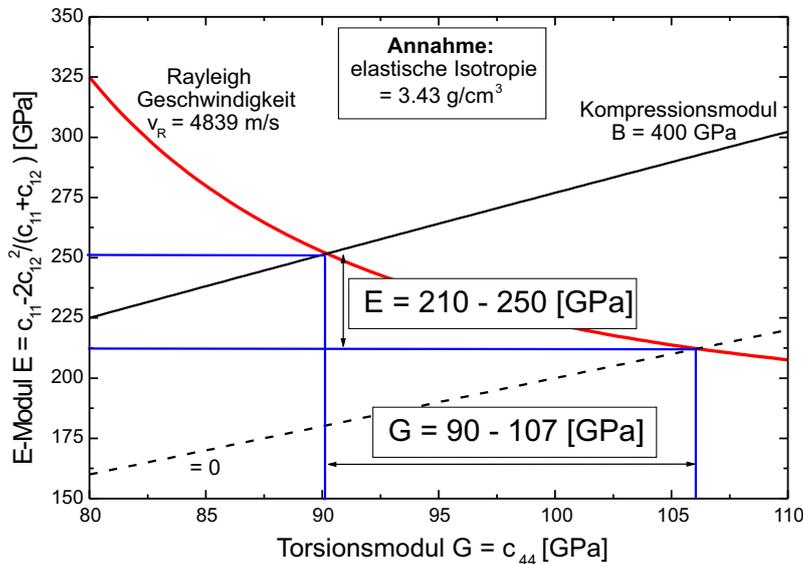


Abbildung 6.7: E-Modul über Torsionsmodul für die Probe TiN067.

Messungen des Torsionsmoduls von auf Silizium abgeschiedenen *c*-BN-Schichten mit dem BLS Verfahren liegen in der Literatur vor [101]. Bei einer 600 nm dicken *c*-BN-Schicht ergab sich ein Wert von $G = (226 \pm 26) \text{ GPa}$. Aus einer theoretischen Berechnung, bei der die elastischen Konstanten von einkristallinem *c*-BN und die Textur innerhalb einer Schicht betrachtet wurden, ergab sich ein korrigierter Wert von $G^* = 401 \text{ GPa}$. In [101] wird als Erklärung für den geringeren Messwert angegeben, dass bei der theoretischen Betrachtung Korngrenzen nicht mit eingehen, die im Fall von Bornitridschichten hauptsächlich aus sp^2 -gebundenem BN bestehen. Das Torsionsmodul von auf Titannitrid abgeschiedenen *c*-BN-Schichten ist um etwa einen Faktor 2 geringer als der von auf Silizium abgeschiedenen *c*-BN-Schichten. Die mögliche Ursache hierfür könnten die in Kapitel 6.5 beobachteten Löcher in der Schicht sein.

6.3 Kalottenschliff

Beim Kalottenschliff wird durch eine rotierende Stahlkugel, die mit einer Diamant- oder SiC-Suspension benetzt ist, die Schicht erosiv abgetragen. Eine schematische

Skizze des Kalottenschliff-Verfahrens zeigt Abb. 6.8. Die Probe ist unter einem schrägen Winkel gegenüber einer Achse angeordnet und die Kugel wird zwischen die Achse und die Probe gelegt. Durch die Achse wird die Stahlkugel in Rotation versetzt. Ihre Rotationsachse ist parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. Der Durchmesser der Stahlkugel kann variieren. Ein typischer Durchmesser ist 20 mm. Bei den hier gezeigten Untersuchungen wurde ein Durchmesser von 30 mm verwendet.

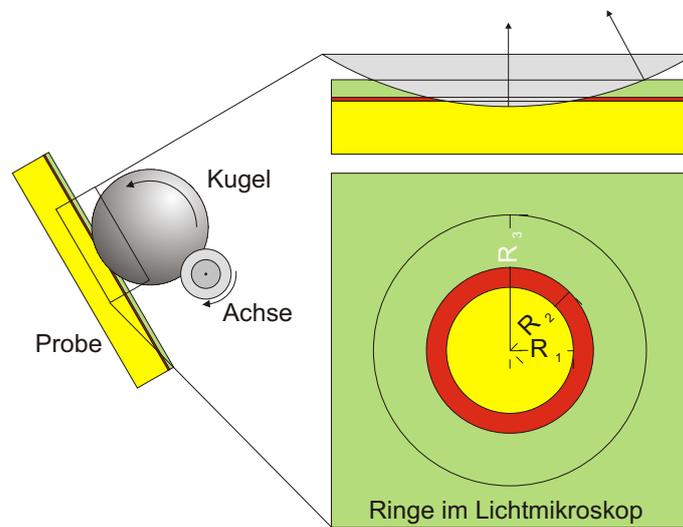


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung des Kalottenschliff-Verfahrens.

Das eingeschliffene Kugelsegment wird anschließend unter einem Mikroskop lichtoptisch vermessen. Im Falle von ebenen Proben können an den Schichtübergängen Kreise hineingelegt werden. Bei bekanntem Kugeldurchmesser R lässt sich aus den Kreisradien (R_1 und R_2) die Schichtdicke D über eine einfache geometrische Beziehung bestimmen:

$$D = \sqrt{R^2 - R_2^2} - \sqrt{R^2 - R_1^2}. \quad (6.13)$$

Ein Beispiel für die Schichtdickenbestimmung mit einem Kalottenschliff ist in Abb. 6.9 gezeigt. Da die abgeschiedenen Schichten farblos sind, ist die Farbe der Schicht unter dem Lichtmikroskop durch die abhängig von der Schichtdicke entstehende Interferenzfarbe gegeben. Dies ist sehr gut am Einschleifpunkt zu erkennen. Mit abnehmender Schichtdicke werden die verschiedenen Interferenzfarben

durchlaufen. Nach außen hin nehmen die Farbunterschiede ab. Die Kreise für die Auswertung der Schichtdicke sind an den Schichtübergängen eingezeichnet. Bei diesem Beispiel ergibt sich aus den Kreisradien eine Schichtdicke von $1,07 \mu\text{m}$.

Der Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke ist durch das Ausmessen der Kreisradien gegeben. Sie können auf etwa $10 \mu\text{m}$ genau gemessen werden. Für die Einschleiftiefe ergibt sich damit ein Fehler von etwa 5%. Da die Schichtdicke durch zwei Kreise bestimmt wird, ist sie mit einem Fehler von $\pm 10\%$ behaftet.

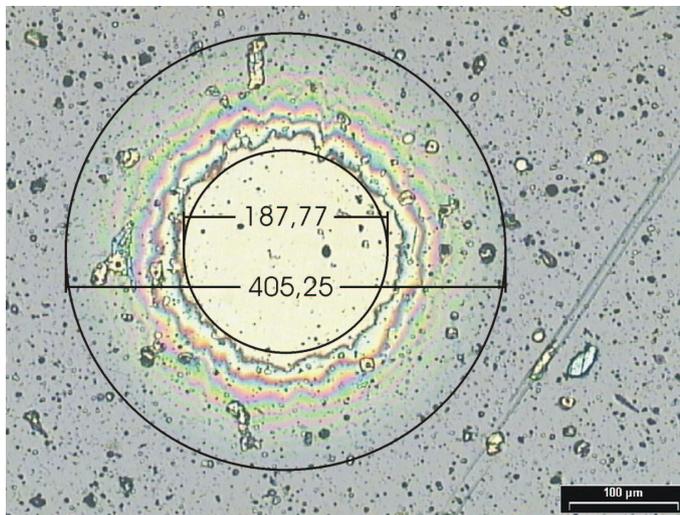


Abbildung 6.9: Beispiel für eine Schichtdickenbestimmung mit dem Kalottenschliff.

Aufgrund der ähnlichen optischen Eigenschaften von h-BN und c-BN im sichtbaren Bereich ist eine Unterscheidung der beiden Materialien nicht möglich. Mit dem Kalottenschliff kann in diesem Fall nur die Gesamtschichtdicke von h-BN und c-BN ermittelt werden. Die Bestimmung der einzelnen Schichtdicken der h-/c-BN-Schichten ist mit Hilfe der IR-Reflexionsspektroskopie möglich (siehe Kapitel 5.2.1).

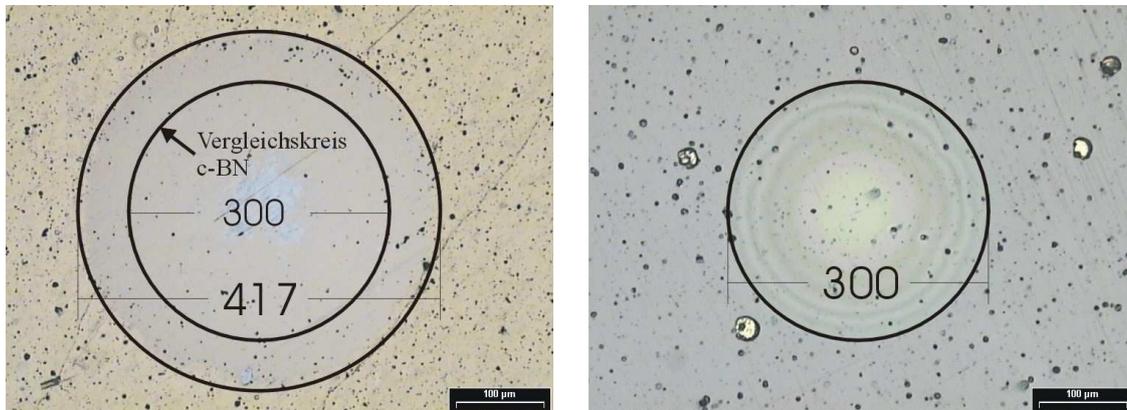
Der Kalottenschliff erlaubt auf sehr einfache Weise die Bestimmung der Schichtdicke von unterschiedlichsten Schichten. Ein weiterer Vorteil ist, dass anhand der Schliffbilder qualitative Aussagen über die Schichthftung am Interface gemacht werden können. Aus diesem Grund wird er in der Industrie bei der Werkzeugbeschichtung

oft als erster Schnelltest zur Kontrolle einer beschichteten Charge verwendet. Ein qualitatives Maß für die Schichthaftung am Interface ist die Form der Grenzlinie. Eine durchgehende, kreisrunde Linie ist ein Zeichen für eine gute Haftung. Andererseits deuten eine stark ausgefranste Grenze und viele Ausbrüche auf eine schlechte Haftung hin. In Abb. 6.9 sind nur geringe Abweichungen vom inneren Kreis zu sehen, was für eine gute Schichthaftung spricht. Tatsächlich war diese Probe über mehrere Monate stabil.

In Tab. 6.2 ist eine Auswahl von Schliffbildern mit den daraus gewonnenen Schichtdicken zusammengestellt. Die Schliffbilder zeigen eine glatte und saubere Grenze zwischen Titanitrid und Bornitrid. Auch diese Schichten waren über einen Zeitraum von etwa 3 Monaten stabil.

Proben Nr.:	TiN064	TiN065
Schichtdicke:	0,58 [μm]	0,61 [μm]
Proben Nr.:	TiN067	TiN075
Schichtdicke:	1,07 [μm]	1,04 [μm]

Tabelle 6.2: Bilder vom Kalottenschliff und die daraus ermittelten Schichtdicken verschiedener Proben.



(a) Kalottenschliff in Titannitrid

(b) Kalottenschliff in c-BN

Abbildung 6.10: Vergleich eines Kalottenschliffs unter gleichen Bedingungen in Titannitrid und c-BN.

Um einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der c-BN-Schichten zu bekommen, wurde ein Kalottenschliff an einer Titannitridschicht und einer c-BN-Schicht unter den gleichen Bedingungen, d.h. gleiche Auflagekraft, gleiche Schrägstellung des Substrats, gleicher Kugeldurchmesser und gleiche Schleifzeit, durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 6.10 gezeigt. Auf der linken Seite ist der Kalottenschliff in Titannitrid zu sehen, auf der rechten Seite der Kalottenschliff in c-BN. Wertet man die Radien der Kreise aus, erhält man für Titannitrid eine Einschleiftiefe von $1,45 \mu\text{m}$ und in c-BN eine Tiefe von $0,75 \mu\text{m}$. In diesem Fall war die c-BN-Schicht $1 \mu\text{m}$ dick, so dass der Schliff die h-BN-Schicht nicht erreicht hat. Im Vergleich zu Titannitrid ist die Einschleiftiefe um fast einen Faktor 2 reduziert. Dieses Ergebnis zeigt, dass in der c-BN-Schicht ein immenses Potential für die Verwendung als Verschleißschutzschicht steckt.

6.4 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Mit der Rutherford-Rückstreu-Technik ist eine quantitative und zerstörungsfreie Identifizierung von Atomen auf Oberflächen und oberflächennahen Schichten möglich. Bei der Messung werden leichte Ionen (H^+ oder He^+) mit einer Energie zwischen

50 keV und 2 MeV auf einen Festkörper geschossen. Bei der Wechselwirkung der Ionen mit dem elektrostatischen Potential der Atomkerne wird der überwiegende Teil unter kleinem Winkel, also in Vorwärtsrichtung gestreut. Ein kleinerer Teil der Ionen trifft nahezu zentral auf einen Atomkern und wird unter einem großen Winkel von nahezu 180° zurückgestreut. Die energiedispersive Analyse der rückgestreuten Ionen bezeichnet man als Rutherford Backscattering Spectrometry oder abgekürzt RBS. Die Dicke des Oberflächenbereichs, der untersucht werden kann, ist durch die Reichweite der Ionen (ca. $1 \mu\text{m}$) bestimmt.

Die Energie der elastisch gestreuten Ionen hängt gemäß den Gesetzen beim binären Stoß von der Masse des streuenden Atoms ab und ist somit elementempfindlich. Der Streuprozess bestimmt die maximale Rückstreueenergie. Zusätzlich erfahren die Ionen auf dem Weg von der Oberfläche bis zum Streuzentrum und zurück einen Energieverlust, der proportional zum zurückgelegten Weg ist. Dies führt zu einer Verbreiterung der Rückstreulinie auf der niederenergetischen Seite, durch die eine Analyse der Konzentration des rückstreuenden Elements in Abhängigkeit von der Tiefe möglich ist.

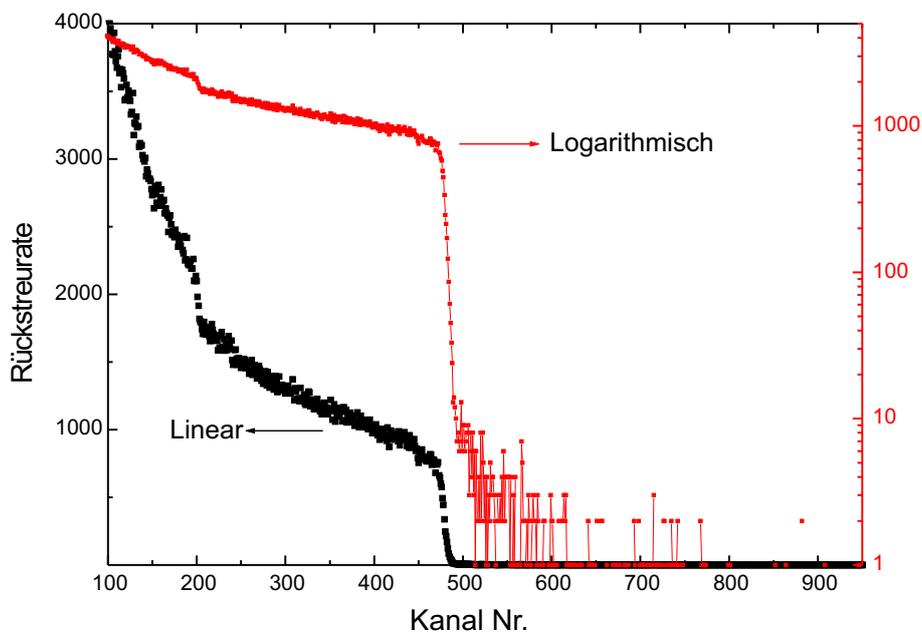


Abbildung 6.11: RBS-Spektrum einer BN-Schicht auf Titannitrid.

Abb. 6.11 zeigt das Rückstreupektrum einer BN-Schicht auf Titannitrid. Aufgetragen ist die Rückstreuintensität über den Messkanälen³. Das Spektrum zeigt eine Absorptionskante in der Nähe von Kanal 480. Sie ist durch das Titan in der Titannitridschicht gegeben. Bei höheren Kanälen ist kein nennenswertes Signal mehr vorhanden. Eine Kontamination der Schichten mit schweren Elementen, wie zum Beispiel Eisen aus dem Probenhalter oder Tantal aus der Hohlkathode, ist deshalb auszuschließen. Eine Kontamination mit leichteren Elementen kann nicht ausgeschlossen werden, da deren Rückstreusignal durch das Signal vom Titan überdeckt wird.

6.5 Untersuchung der Schichtabplatzung mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Nach der Deposition der BN-Schichten ist das größte Problem die Langzeitstabilität der Schichten. Obwohl die zeitliche Stabilität durch die Einführung einer definiert aufgewachsenen h-BN-Zwischenschicht deutlich verbessert werden konnte, platzten die Schichten im Laufe der Zeit ab.

In Abb. 6.12 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme einer BN-Schicht 2 Tage nach der Deposition gezeigt. Bei der Schicht handelt es sich um eine Probe mit einer Gesamtschichtdicke von 900 nm und einem c-BN Anteil von 465 nm. Das Auffälligste an der Aufnahme sind die vielen schwarzen Punkte. Sie befinden sich allerdings nicht in der BN-Schicht. Vielmehr sind es Unebenheiten in der Oberfläche des Titannitrids, die durch Droplets während der Abscheidung der Titannitridschicht entstanden sind.

Die BN-Schicht ist, da sie durchsichtig ist, nur schlecht zu sehen. Sie ist größtenteils geschlossen. Deutlich sind aber Stellen zu erkennen, an denen die Schicht ausgebrochen ist. Diese Löcher sind in der Abbildung durch Pfeile markiert. Ihre Abmessungen liegen im Bereich von etwa 25 μm . Innerhalb dieser abgeplatzten Bereiche ist meist ein großes Droplet in der Titannitridschicht zu sehen. Aufgrund

³Die Untersuchung wurde am Forschungszentrum Rossendorf durchgeführt, wofür ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

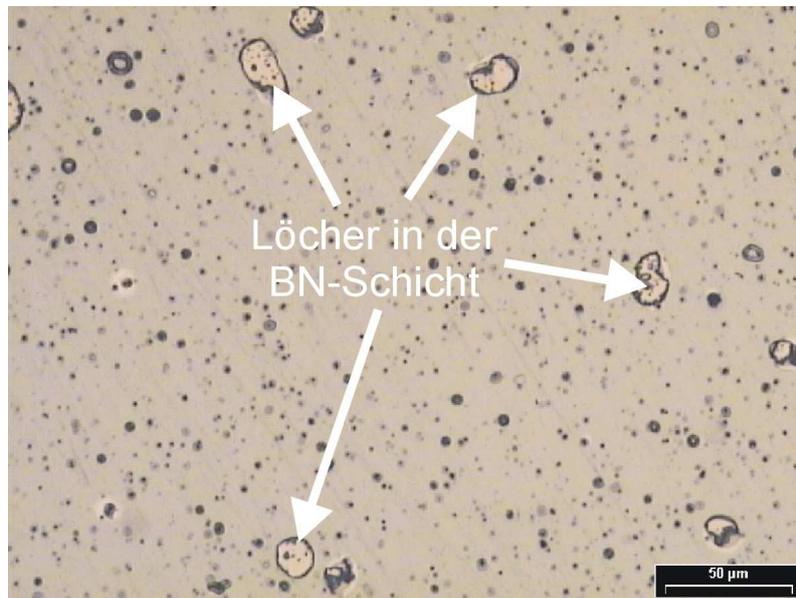


Abbildung 6.12: Mikroskopaufnahme einer BN-Schicht auf Titannitrid, 2 Tage nach Deposition.

der hohen Dichte der Droplets kann hier allerdings nicht darauf geschlossen werden, dass ein Abplatzen durch die Droplets begünstigt wird. Es wird jedoch später noch gezeigt, dass Unebenheiten in der Titannitridschicht, wie Polierriefen, die Richtung des Abplatzens beeinflussen, was einen Rückschluss auf die Droplets zulässt.

Dieselbe Probe wurde mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) betrachtet. Eine Aufnahme zeigt Abb. 6.13. Wie im Lichtmikroskop sind Löcher in der Schicht zu sehen. Es soll hier auf den Maßstab hingewiesen werden. Das REM Bild zeigt einen größeren Bereich auf der Probe als das Bild vom Lichtmikroskop, wodurch die Löcher kleiner erscheinen. Unter Beachtung des Maßstabs liegen auch hier die Abmessungen im Bereich von 50 µm.

Das Abplatzen der Schicht in kleinen Fragmenten wurde bei allen Proben beobachtet, die über längere Zeit stabil waren. Dabei steigt die Anzahl der Löcher mit der Zeit und gleichzeitig nimmt auch die Größe der bestehenden Löcher zu. Dieser Prozess schreitet fort, bis die Schicht in kleinen Teilen abgeplatzt und vergleichbar einer Staubschicht abwischbar ist.

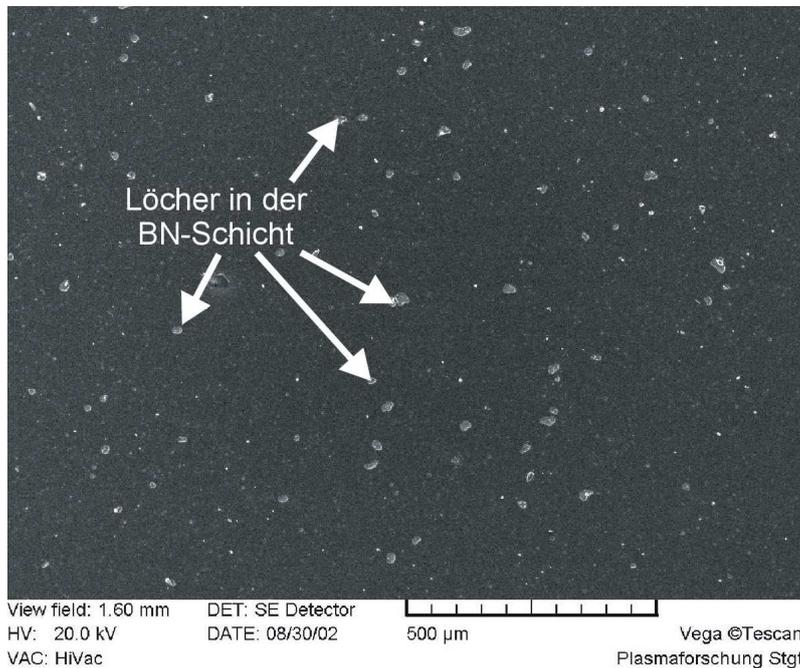


Abbildung 6.13: REM Aufnahme einer BN-Schicht auf Titannitrid, 2 Tage nach Deposition.

In einer REM-Aufnahme konnte ein sich gerade ablösendes Fragment gefunden werden. Es ist in Abb. 6.14 in der Mitte zu sehen. Das Fragment hat sich aufgewölbt. Um die Grenzen genauer untersuchen zu können, wurden Bereiche des Fragments mit höherer Auflösung betrachtet. Die vergrößerten Bereiche sind in den Bildern 1 - 6 in Abb. 6.14 dargestellt:

Bild 1: Das erste Bild ist aus dem Bereich, in dem sich das Fragment schon von der Schicht gelöst hat. Es zeigt eine klare Grenzlinie zwischen dem Fragment und der Schicht. Die Oberflächen des Fragments und der Schicht scheinen aber noch auf gleicher Höhe zu sein.

Bild 2: Das zweite Bild zeigt einen Ausschnitt, bei dem sich das Fragment ebenfalls schon von der Schicht abgelöst hat. Hier schient sich das Fragment gegenüber der Oberfläche der Schicht aufzuwölben.

Bild 3: In Bild 3 sieht man ein Loch in der Schicht und davon ausgehende Risse. Ob das Loch schon nach der Beschichtung vorhanden war, oder ob ein Teil der

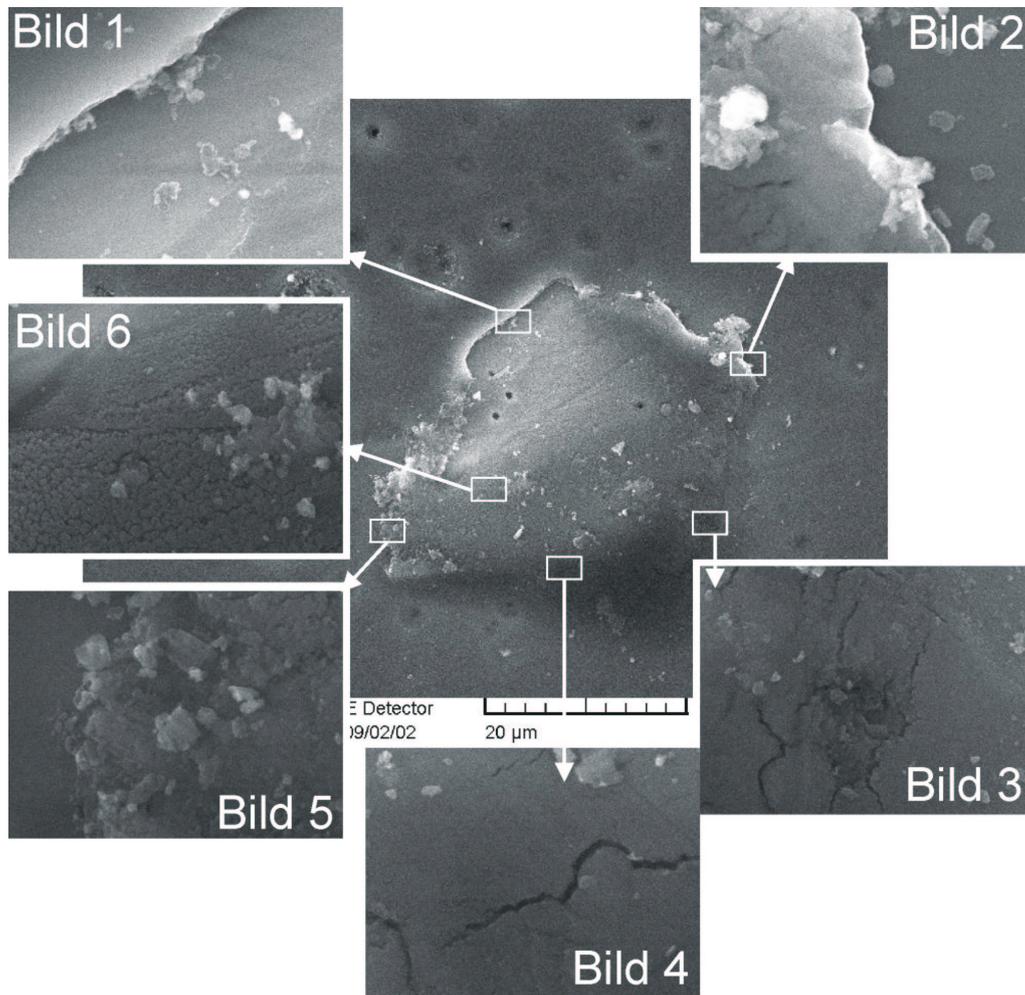


Abbildung 6.14: Abplatzendes Fragment in REM-Aufnahme.

Schicht später herausgebrochen ist, kann nicht gesagt werden. Eine Möglichkeit wäre, dass an dieser Stelle ein Bor-Droplet aus dem Verdampfer während der Beschichtung auf der Schicht haften blieb und später wieder abgefallen ist.

Bild 4: Es zeigt einen der entstandenen Risse genauer. Man sieht hier auch, dass die Schicht neben dem Riss glatt ist.

Bild 5: Das fünfte Bild zeigt die andere Seite des Fragments, an der es sich ebenfalls aufwölbt. Weiter sind kleine Stücke zu sehen, die auf der Schicht liegen und zum Teil aussehen, als ob sie aus der Schicht gewachsen sind.

Bild 6: Das letzte Bild zeigt einen Ausschnitt aus der Oberfläche des Fragments. Man sieht, dass die Oberfläche im Gegenteil zu Bild 4 nicht glatt ist, sondern eine sehr raue Struktur hat. Auch sind wieder kleine Stücke auf der Oberfläche wie in Bild 5 zu sehen.

Insgesamt sieht man in Abb. 6.14, dass sich das Fragment vom Untergrund ablöst und in der Mitte aufwölbt. Der Grund für die Aufwölbung sind die relaxierenden Spannungen in der Schicht. Das Fragment in Abb. 6.14 wölbt sich in der Mitte auf, da es unten noch mit der Schicht verbunden ist, oben wahrscheinlich an der Grenzfläche verkeilt ist und sich deshalb die Schicht, nachdem sie die Verbindung zum Untergrund verloren hat, nur dadurch ausdehnen kann, indem sie sich nach oben wölbt.

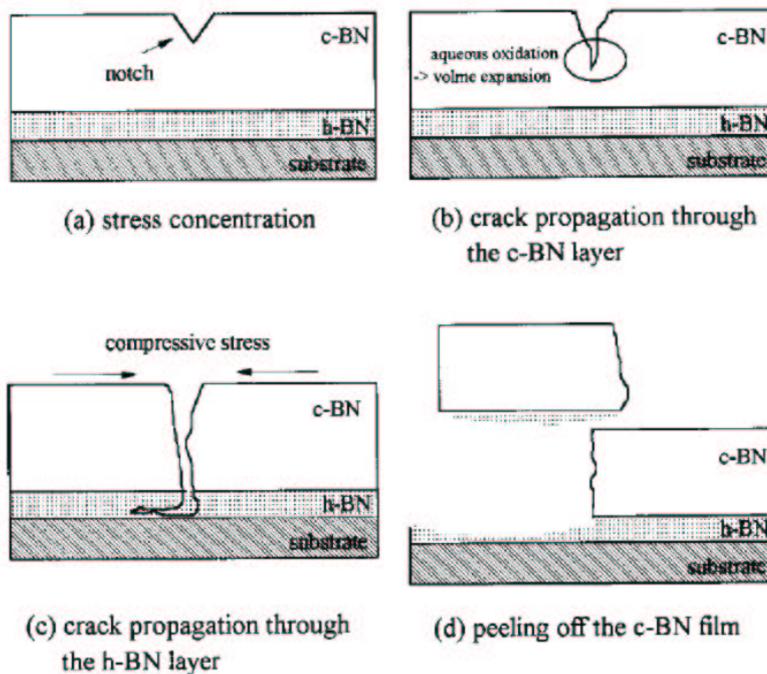


Abbildung 6.15: Abplatzen einer c-BN-Schicht durch Feuchtigkeit [102].

Dieses Abplatzverhalten kann mit den Beobachtungen in [102] verglichen werden. In dieser Arbeit wird das Abplatzen von c-BN-Schichten durch das Eindringen von Feuchtigkeit in die Schicht beschrieben. Anhand von Abb. 6.15 haben die Autoren die nacheinander ablaufenden Prozesse beschrieben:

Teilbild a): An einer Kerbe in der Oberfläche konzentrieren sich die Spannungen und lösen einen kleinen Bruch aus.

Teilbild b): Durch eine elektrochemische Reaktion findet eine Lochkorrosion statt. Aufgrund einer Untersuchung mit energiedispersiver Röntgenmikrobreichsanalyse (EDXS) gehen die Autoren von einer wässrigen Oxidation aus, wodurch eine Quellung im Reaktionsbereich stattfindet und die Spannungen noch verstärkt werden.

Teilbild c): Der Riss erreicht schließlich das h–BN Interface und führt dann zu

Teilbild d): einem Abplatzen der Schicht.

Vergleicht man Abb. 6.15 mit den REM Aufnahmen in Abb. 6.14, kann man Parallelen erkennen. Das Loch in Bild 3 bzw. die Risse in Bild 4 könnten solche Ausgangspunkte für die wässrige Oxidation sein. Durch das Quellen an der Risspitze werden die Risse auseinandergedrückt, so dass sie im Bild gut zu sehen sind. Betrachtet man die Oberseite des Fragments (Bild 6), so erkennt man viele kleine Risse in der Oberfläche. Diese können ebenfalls Ausgangspunkte für die Oxidation sein, was die raue Struktur an der Oberfläche an dieser Stelle erklären würde.

Um das Abplatzen der Schicht über einen längeren Zeitraum zu beobachten, wurde sie eineinhalb Monate später ein weiteres Mal mit REM und Lichtmikroskop charakterisiert. In Abb. 6.16 ist eine Aufnahme des REMs und oben rechts eine Vergrößerung eines abgeplatzten Fragments zu sehen.

Im Gegensatz zu Abb. 6.13 haben die Abmessungen der Löcher deutlich zugenommen. Die Löcher sind jetzt etwa 50 - 150 μm breit, bis zu 550 μm lang und haben eine deutliche Vorzugsrichtung.

Auch unter dem Lichtmikroskop ist die Vergrößerung der Löcher entlang einer Vorzugsrichtung zu sehen, wie Abb. 6.17 zeigt. In einer höheren Vergrößerung in Abb. 6.18 erkennt man zusätzlich, dass die Vorzugsrichtung der Abplatzung in Richtung einer Schleifriefe im Titanitrid stattfindet. Dies konnte bei mehreren Löchern beobachtet werden und zeigt, dass Unebenheiten im Substrat das Abplatzen

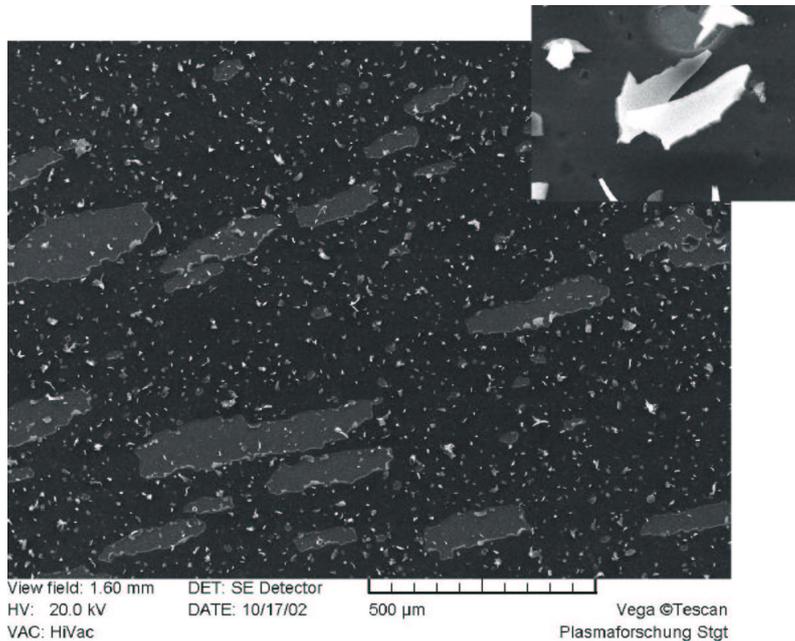


Abbildung 6.16: REM Aufnahme der Schicht, eineinhalb Monate nach der Abscheidung.

der Schicht begünstigen. Hier kann nun der Rückschluss gezogen werden, dass auch die Droplets in der Titanitridschicht das Abplatzen begünstigen, wie am Anfang dieses Kapitels beschrieben wurde.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die zeitliche Stabilität der abgeschiedenen BN-Schichten noch nicht ausreichend ist. Es konnte ein Weg gefunden werden, die Schichten stabil auf einem metallischen Substrat abzuscheiden. Jedoch ist die Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen noch nicht befriedigend. Vor allem gegenüber Luftfeuchtigkeit sind die Schichten anfällig, was durch Unebenheiten im Substrat noch begünstigt wird.

Für die Lösung dieses Problems schlagen Kim et al. eine Nachbehandlung mit Stickstoff vor [102]. In ihren Experimenten konnten sie nachweisen, dass nach einer Nachbehandlung mit Stickstoff die Schichten erst nach sehr langer Zeit Abplatzungen zeigten. Auch eine Nachbehandlung in Wasserstoffplasma führte zu vergleichbaren Ergebnissen.

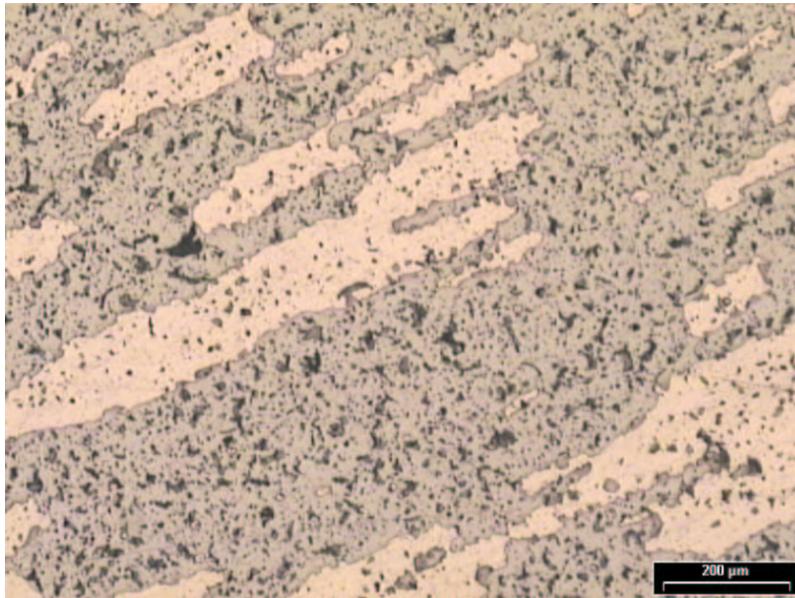


Abbildung 6.17: Mikroskopaufnahme der Schicht, eineinhalb Monate nach der Abscheidung.

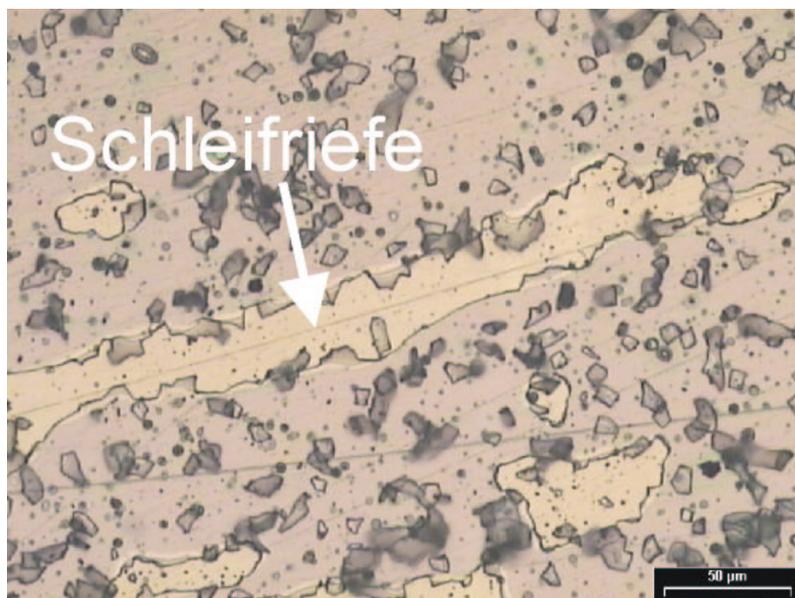


Abbildung 6.18: Abplatzung der Schicht entlang einer Schleifriefe im Titanitrid.

Kapitel 7

Simulation der thermischen Spannungen

Bei der Abscheidung von c-BN entstehen sehr hohe Eigenspannungen in der Schicht (Kapitel 2.4.1). Sie sind derzeit das größte Problem bei der PVD Schichtabscheidung. Zusätzlich zu diesen Spannungen addieren sich thermische Spannungen, die beim Abkühlen nach der Beschichtung entstehen. In diesem Kapitel soll mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente (FEM) die Größe der thermischen Spannungen abgeschätzt werden.

Für die Simulation wurde eine den tatsächlichen Proben entsprechende Zylindersymmetrie verwendet. Sie hat den Vorteil, dass die dreidimensionale Probengeometrie auf ein zweidimensionales Problem vereinfacht werden kann. Es genügt eine Schnittebene durch die Zylinderachse zu wählen, wobei aufgrund der Symmetrie zur Zylinderachse nur die halbe Ebene für die Simulation betrachtet werden muss. Innerhalb dieser Halbebene wurde die Zylinderachse als y-Achse und die Trennungslinie zwischen Substrat und deponierter Schicht als x-Achse gewählt. Das verwendete Koordinatensystem ist in Abb. 7.1 dargestellt.

Ausgangspunkt des Modells ist ein spannungsfreies Substrat-Schichtsystem bei Beschichtungstemperatur. In der Simulation wird das Substrat-Schichtsystem um $\Delta T = 600$ K auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstehenden Spannungen werden mit Hilfe der FEM berechnet. Als Substratmaterialien werden Silizium, titannitrid-

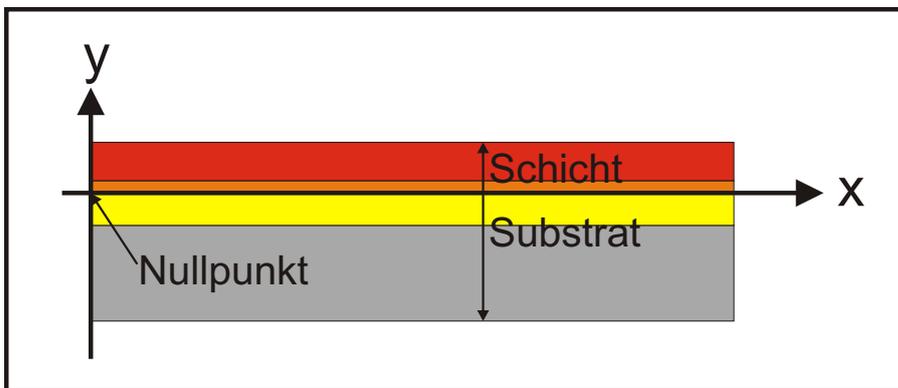


Abbildung 7.1: Koordinatensystem für die FEM Simulation.

beschichteter Stahl und titannitridbeschichtetes Hartmetall untersucht. Die für die Simulation verwendeten Materialparameter sind in Tab. 7.1 aufgetragen.

	Young's Modul [GPa]	Wärmeausdehnungs- koeffizient [$\frac{10^{-6}}{K}$]	Wärmeleit- fähigkeit [$\frac{W}{mK}$]	Poisson Zahl
c-BN [5]	650	4	1300	0,09
h-BN [5]	34	3,7	0,8	0,3
Silizium [103]	130,4	2,6	148	0,177
Titannitrid [104]	600	9,4	20	0,25
Stahl [105]	210	10,5	20	0,33
Hartmetall	440	7,5	30	0,2

Tabelle 7.1: Materialparameter für die FEM Simulation.

Die Simulationen wurden mit der Software FEMLAB[®] von der Firma Comsol durchgeführt. Innerhalb eines Modells sind die Probensymmetrie und die Randbedingungen des Problems in die Software eingegeben worden. Das Netz für die FEM Simulation wurde von FEMLAB[®] selbständig generiert, wobei FEMLAB[®] die Elementdichte automatisch an das Problem anpasste. Ein Beispiel für ein von FEMLAB[®] erzeugtes Netz ist in Abb. 7.2 dargestellt. Die Elementgröße nimmt zu der dünnen Schicht hin ab, während die Elementanzahl zunimmt.

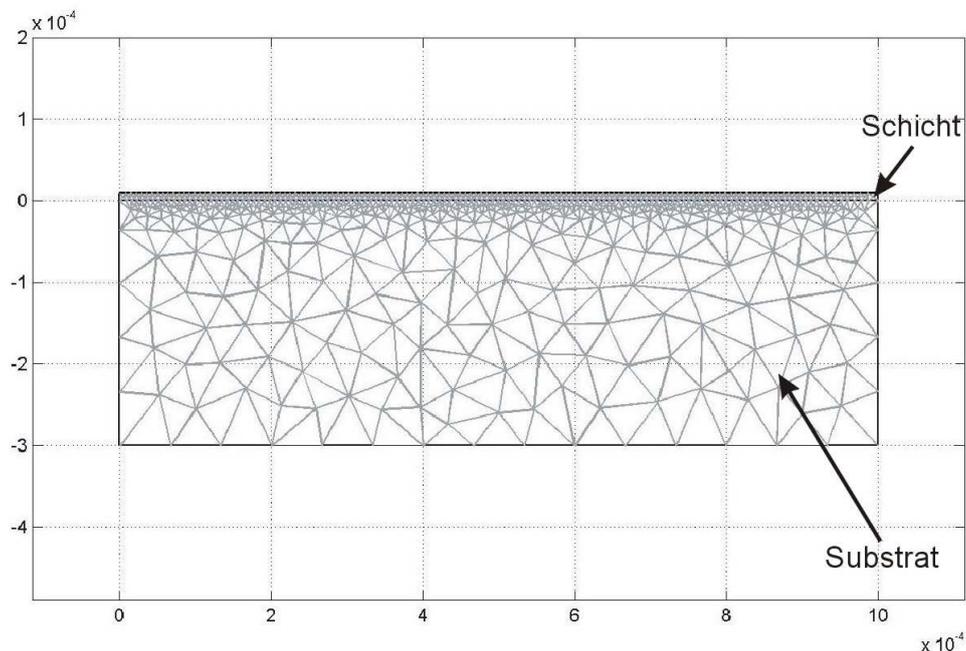


Abbildung 7.2: Beispiel für ein von FEMLAB® erzeugtes FEM Netz.

Die Wahl der Substratmaterialien für die Simulation wurde anhand der in der Arbeitsgruppe verwendeten Substrate getroffen. Auch die geometrischen Dimensionen der Proben sind an den tatsächlichen Substraten orientiert. Die genauen Probendimensionen konnten nicht immer verwendet werden, da es mit der Software aufgrund der großen Unterschiede in den Dimensionen zwischen Substratabmessungen und Schichtdicke (bis zu 5 Größenordnungen) nicht möglich war, die tatsächlichen Dimensionen zu verarbeiten. Zusätzlich begrenzte die Kapazität des zur Verfügung stehenden Rechnersystems die maximale Anzahl der Knoten. In diesem Fall wurden die Probendimensionen sinnvoll angepasst. Auf die verwendeten Dimensionen wird bei der Beschreibung des jeweiligen Systems hingewiesen.

7.1 Thermische Spannungen auf Siliziumsubstrat

Die ersten Simulationen wurden für Schichten auf einem Siliziumsubstrat durchgeführt. Das einfachste Schichtsystem bestand aus einem $300\ \mu\text{m}$ dicken Siliziumsubstrat und einer $2\ \mu\text{m}$ dicken c-BN-Schicht. Das Simulationsverfahren ist an diesem System getestet und der Einfluss der radialen Ausdehnung untersucht worden. In weiteren Simulationen wurde dem Modell eine $0,25\ \mu\text{m}$ dicke h-BN-Zwischenschicht

hinzugefügt. An diesem System konnte der Einfluss der Schichtdicke der c-BN-Schicht und des Radius des Substrates untersucht werden.

7.1.1 Thermische Spannungen im System c-BN-Silizium

Für das Siliziumsubstrat wurde eine Dicke von $300\ \mu\text{m}$, entsprechend den vorhandenen Substraten, angesetzt und für die c-BN-Schicht eine Dicke von $2\ \mu\text{m}$. Die Dicke der c-BN-Schicht ist vergleichbar den Schichtdicken von Titanitrid bei Verschleißschutzschichten gewählt worden. Der Radius wurde in verschiedenen Schritten variiert. Als Ergebnis erhält man in Abb. 7.1 die Spannungen in x-Richtung, aufgetragen entlang der y-Achse. Entsprechend des Koordinatensystems bedeuten positive Werte für die Spannungen Zugspannungen und negative Werte Druckspannungen.

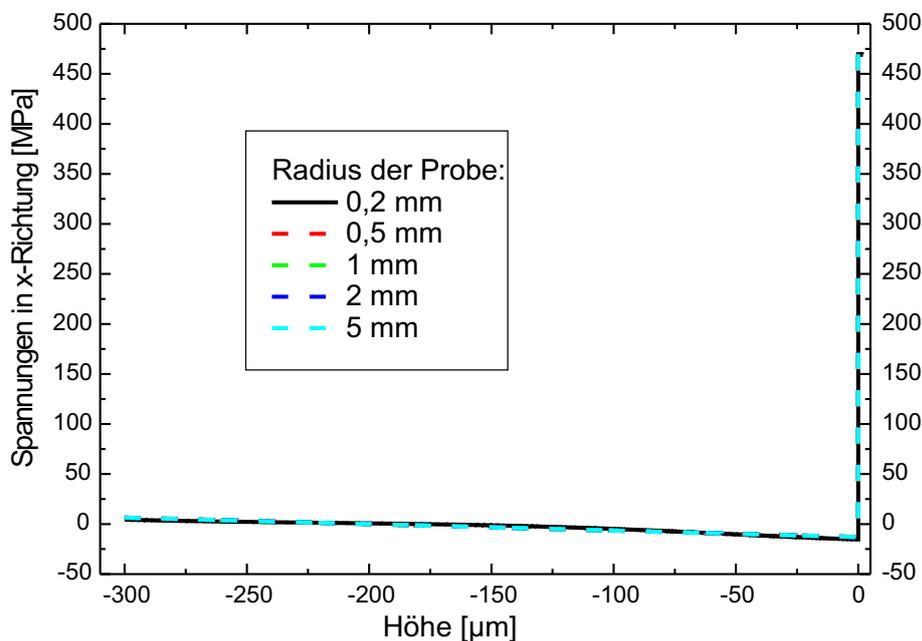


Abbildung 7.3: x-gerichtete thermische Spannungen im System $2\ \mu\text{m}$ c-BN auf $300\ \mu\text{m}$ Silizium.

In Abb. 7.3 ist eine Übersicht über der gesamte Höhe des Schicht-Substrat-Systems dargestellt. Bei einer Höhe von $-300\ \mu\text{m}$, was der Unterseite des Substrates ent-

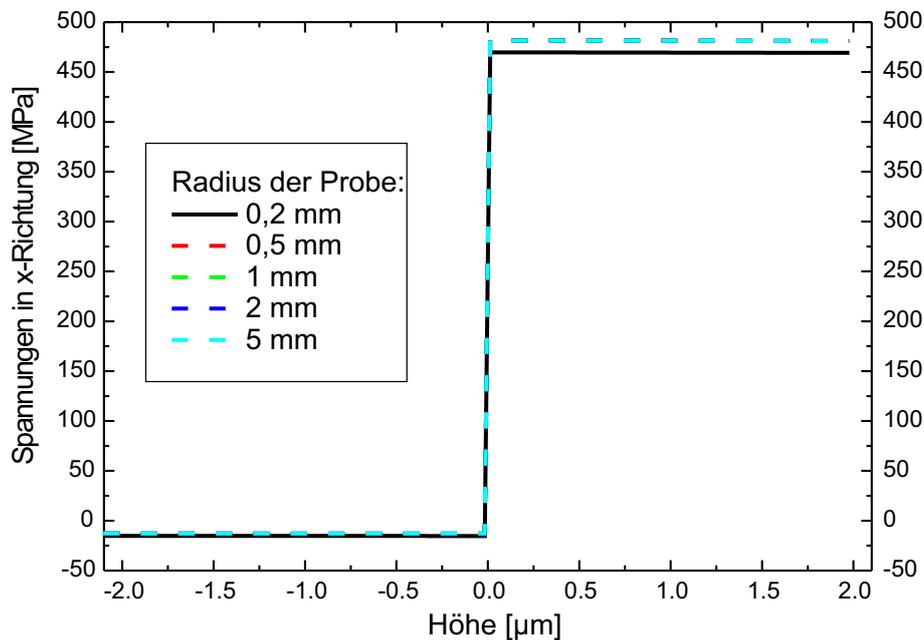


Abbildung 7.4: Thermische Spannungen in x-Richtung im Bereich des Interface.

spricht, ist die Spannung positiv und etwa 6,5 MPa groß. Mit zunehmender Höhe nimmt die Spannung langsam ab und wechselt in den negativen Bereich. Den minimalen Wert von -13 MPa erreicht sie bei der Höhe Null, was dem Interface zwischen Substrat und Schicht entspricht. Die Kurven fallen für die verschiedenen Radien zusammen. Beim Übergang vom Substrat in die c-BN-Schicht macht die Spannung einen Sprung. In der c-BN-Schicht erreicht die Spannung schließlich ihren Höchstwert von 480 MPa. In Abb. 7.4 ist der Bereich des Interfaces und der Schicht vergrößert aufgezeichnet. In der Abbildung ist zu sehen, dass die Spannung genau am Interface einen Sprung macht. Dieses Verhalten wurde in allen Simulationen gefunden. Der Anstieg der Kurve ist lediglich durch die Auflösung der Knotenpunkte begrenzt. Verfeinert man das Simulationsnetz, erhält man einen steileren Anstieg. Der Grund für den Sprung der Spannungen im Interface ist, dass bei der Simulation die Materialien durch eine scharfe Ebene getrennt sind. Es ändern sich an der Grenzfläche die Materialeigenschaften sprunghaft. Im realen Fall wird es einen Interface-Bereich geben, in dem der Übergang von einem zum nächsten Material erfolgt, wobei sich auch die Materialeigenschaften und damit die Spannungen kontinuierlich ändern.

Weiter ist in Abb. 7.4 zu sehen, dass die gefundenen Spannungsverläufe ab einem Substratradius von 0,5 mm (gestrichelte Linien) gleich sind. Nur der Wert der Spannung für den Radius 0,2 mm (durchgezogene Linie) weicht ab. Die Erklärung hierfür ist in Abb. 7.5 gegeben. Sie zeigt die Spannungen in Richtung der x-Achse mitten in der 2 μm dicken c-BN-Schicht ($y = 1 \mu\text{m}$) in Richtung der x-Achse für verschiedene Radien.

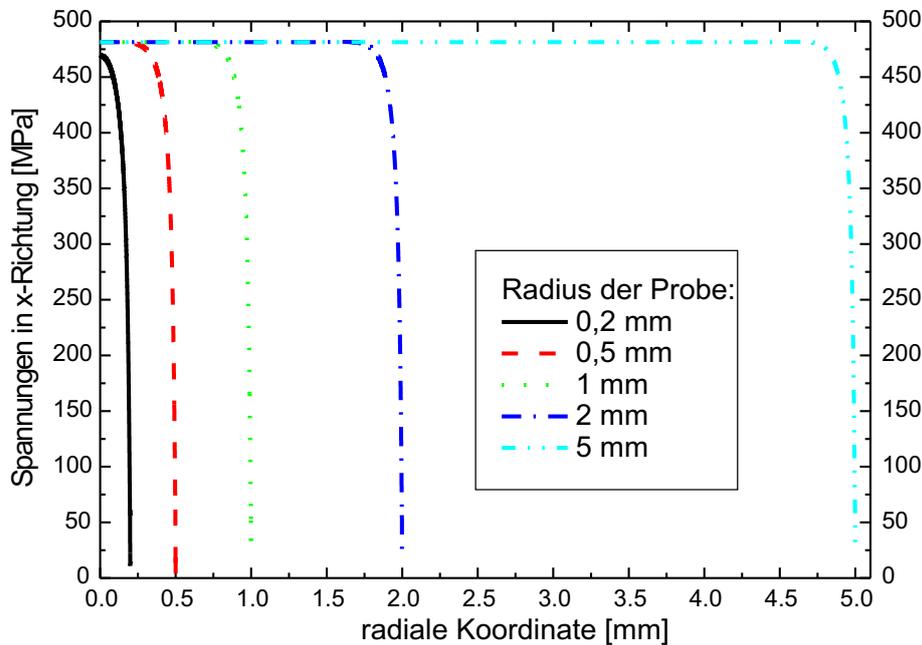


Abbildung 7.5: x-gerichtete thermische Spannungen in der c-BN-Schicht in Abhängigkeit von der radialen Koordinate des Substrates.

Wie man sieht, zeigen alle Kurven ein vergleichbares Verhalten am äußeren Rand des Substrates. Die Spannung fällt von einem nahezu konstanten Maximalwert zu Null ab. Der Bereich in dem der Abfall stattfindet, ist bei allen Kurven gleich groß und etwas über 0,2 mm breit. Bis auf den Radius $R = 0,2 \text{ mm}$ nehmen die Spannungen den gleichen Maximalwert an. Der Substratradius hat also keinen Einfluss auf das Ergebnis, solange eine minimale Länge nicht unterschritten wird. Sie wird bestimmt durch den Abfall der Spannung in der Schicht. Der Substratradius hat einen deutlichen Einfluss auf die Rechenzeit. Auf diese Weise ist es möglich, die Rechenzeit

zu minimieren, indem man mit kleinerem Radius rechnet. Es muss allerdings anschließend kontrolliert werden, ob bei $R \rightarrow 0$ die Spannung einen konstanten Wert erreicht hat.

7.1.2 Thermische Spannungen im System c-/h-BN-Silizium

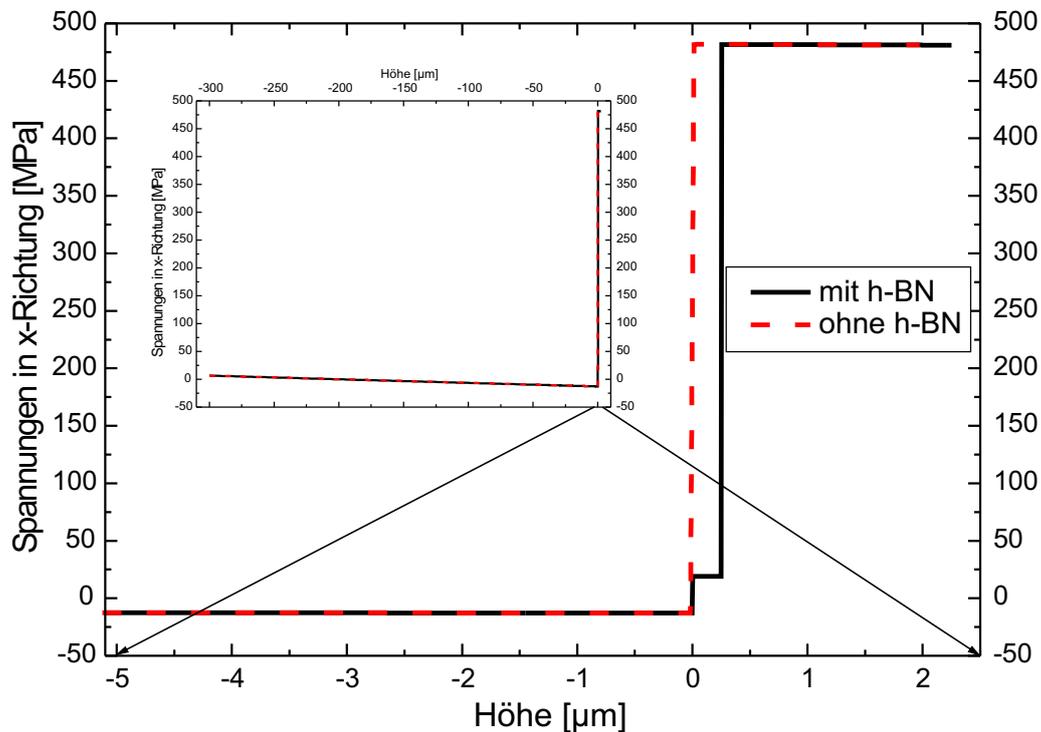


Abbildung 7.6: x-gerichtete thermische Spannungen auf Siliziumsubstrat mit und ohne h-BN-Zwischenschicht.

Prinzipiell lässt sich eine h-BN-Schicht zwischen Siliziumsubstrat und der c-BN-Schicht nicht vermeiden (siehe Kapitel 2.4.3). Deshalb wurde dieses Schichtsystem auch in den Simulationen betrachtet. Die Dicke der h-BN-Schicht ist mit 250 nm vergleichbar der Dicke der h-BN-Schichten auf metallischen Substraten gewählt worden. Für den Substratradius wurde $R = 0,4$ mm gewählt. In Abb. 7.6 ist der Spannungsverlauf entlang der y-Achse über der Höhe des Substrates dargestellt. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse aus Kapitel 7.1.1 für die Spannungen ohne h-BN-Schicht hinzugefügt.

Das eingefügte kleine Diagramm in Abb. 7.6 zeigt eine Übersicht über das gesamte Substrat-Schicht-System. Der Verlauf der Spannungen im Substrat ist mit und ohne h-BN-Zwischenschicht derselbe. Am Interface ist wieder ein Sprung in der Spannung zu sehen. Dieser Bereich ist im großen Diagramm vergrößert dargestellt. Die Spannung in der h-BN-Schicht ist positiv und beträgt 19 MPa. Interessant ist, dass die h-BN-Schicht keinen Einfluss auf die Werte der Spannungen im Substrat und in der c-BN-Schicht hat. Im Silizium ergibt sich, wie in Kapitel 7.1.1, ein Wert von -13 MPa. Der Wert der Spannung in der c-BN-Schicht beträgt 480 MPa und stimmt überein mit dem Wert ohne h-BN-Schicht.

7.2 Thermische Spannungen auf metallischen Substraten

7.2.1 Thermische Spannungen auf titannitridbeschichtetem Stahlsubstrat

Titannitridbeschichtete Stahlsubstrate wurden im Rahmen dieser Arbeit als Standardsubstrate eingesetzt. Die Titannitridschicht soll dabei zur Haftvermittlung dienen. Ihre Dicke beträgt $2 \mu\text{m}$. Wie bei den Schichten auf Silizium, wurde die Oberfläche des Substrats als $y = 0$ gewählt. Die Substratdicke beträgt 4 mm. Für den Substratradius ist eine Länge von 0,4 mm gewählt worden. Auf dem Substrat befindet sich eine $0,25 \mu\text{m}$ dicke h-BN und $2 \mu\text{m}$ dicke c-BN-Schicht.

Ein Verlauf der berechneten Spannungen ist in Abb. 7.7 dargestellt. Wie die implementierte kleine Abbildung zeigt, ist im Substrat die Spannung zum größten Teil Null. Etwa 0,3 mm vor dem Titannitrid beginnt die Spannung zu steigen und erreicht am Interface zwischen Stahl und Titannitrid einen Maximalwert von 41 MPa. Im großen Diagramm in Abb. 7.7 ist der Bereich der Schichten dargestellt. Die einzelnen Schichten können leicht identifiziert werden. Von links nach rechts kommt zuerst das Stahlsubstrat mit einer Spannung von 41 MPa, danach das Titannitrid mit einer Spannung von -278 MPa, dann das h-BN mit einer Spannung von -132 MPa und schließlich das c-BN mit einer Spannung von -2407 MPa. Die Werte der

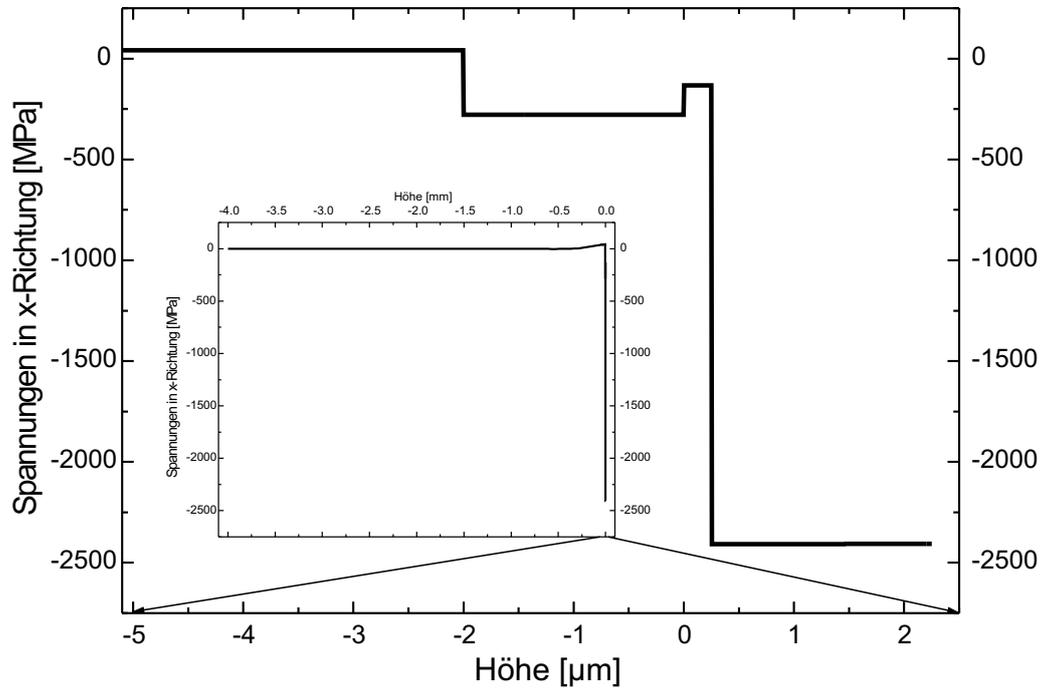


Abbildung 7.7: x-gerichtete thermische Spannungen auf titannitridbeschichtetem Stahlsubstrat.

Spannungen in den Schichten variieren etwa im Promille-Bereich und können in dieser Abschätzung als konstant betrachtet werden.

Aufgrund des größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Stahls gegenüber dem Silizium, sind die Spannungen im Unterschied zum Siliziumsubstrat vom Betrag her deutlich größer. Ein Wert von 2,4 GPa für die Spannung in der c-BN-Schicht liegt schon in der Größenordnung der kompressiven Spannungen, die während der Schichtabscheidung entstehen. Da der Wärmeausdehnungskoeffizient größer als der von Bornitrid ist, dreht sich das Vorzeichen. Die thermischen Spannungen zeigen jetzt in Richtung der bei der Beschichtung entstehende Eigenspannungen.

7.2.2 Thermische Spannungen auf titannitridbeschichtetem Hartmetallsubstrat

Für eine industrielle Anwendung sind Hartmetallsubstrate von Interesse. Deshalb wurden an dieser Stelle die thermischen Spannungen im System h-/c-BN auf titannitridbeschichtetem Hartmetall simuliert. Abhängig von der Zusammensetzung des Hartmetalls variiert der Wärmeausdehnungskoeffizient. Für die Simulation wurde ein für das spätere System eher ungünstiger Wert verwendet, um den schwierigsten Fall abzuschätzen.

Das Schichtsystem ist vergleichbar der Schichtabfolge auf Stahl. Das Substrat besteht aus $2\ \mu\text{m}$ Titannitrid auf Hartmetall mit einer Gesamtdicke von $4\ \text{mm}$. Auf das Substrat kommt zuerst eine $0,25\ \mu\text{m}$ dicke h-BN- und darauf eine $2\ \mu\text{m}$ dicke c-BN-Schicht.

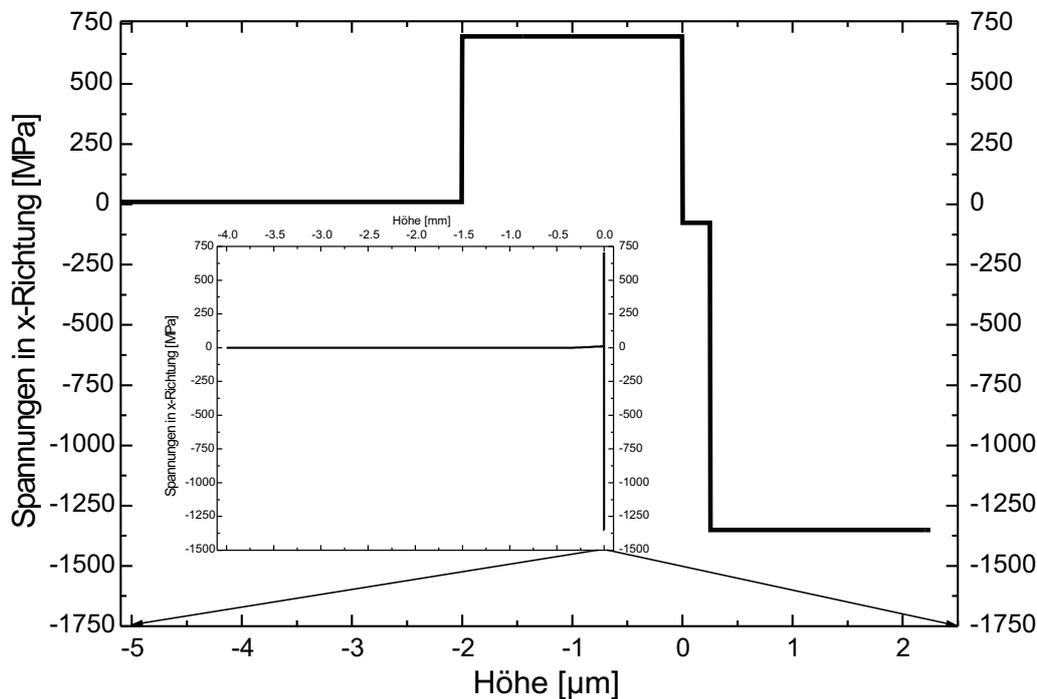


Abbildung 7.8: x-gerichtete thermische Spannungen auf titannitridbeschichtetem Hartmetallsubstrat.

Den simulierten Verlauf der x-gerichteten Spannungen entlang der y-Achse zeigt

Abb. 7.8. Wie beim Stahlsubstrat ist die Spannung im größten Teil des Hartmetallsubstrats Null. Ab etwa 0,3 mm beginnt sie anzusteigen und erreicht am Interface einen Wert von nur 10 MPa im Vergleich zu 41 MPa im Stahl. Wie bei den bisherigen Simulationen sind die Stufen zwischen den einzelnen Schichten zu erkennen. Aufgrund des größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten hat Titanitrid eine positive Spannung gegenüber dem Hartmetall. Sie beträgt 698 MPa. Die Spannung in der h-BN-Schicht hat einen Wert von -78 MPa und in der c-BN-Schicht einen Wert von -1350 MPa.

Im Unterschied zum Stahlsubstrat sind die Spannungen in der c-BN-Schicht geringer, erreichen aber wieder dieselbe Größenordnung. Vergleicht man die Größe des Spannungssprungs zwischen Titanitrid und der c-BN-Schicht, so erhält man sehr ähnliche Werte. Auf Stahl ergibt sich ein Sprung von 2129 GPa und auf Hartmetall ein Sprung von 2048 GPa.

7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulationen

Bei allen Simulationen ergab sich an den Grenzflächen ein Sprung der Spannung, während die Spannungen in den dünnen Schichten als konstant angesehen werden können. Lediglich in den dicken Substraten ändern sich die Spannungen. In Abb. 7.9 sind die Werte der Spannungen zusammengefasst. Für die Substratmaterialien Silizium, Stahl und Hartmetall wurden die Werte an der Grenzfläche zur ersten Schicht verwendet.

Auf der linken Seite in der Abbildung sind die Werte für die Simulationen von BN-Schichten auf Silizium zu sehen. Die Werte der Spannungen sind gegenüber der rechten Seite, auf der die Werte für die metallischen Substrate aufgetragen sind, deutlich geringer. Auf den metallischen Substraten ergeben sich thermische Spannungen, die um etwa einen Faktor 3-5 größer sind als auf einem Siliziumsubstrat. Die Größenordnung dieser Spannungen liegt im Bereich der bei der Beschichtung in den BN-Schichten entstehenden Eigenspannungen. Dies zeigt, dass es notwendig

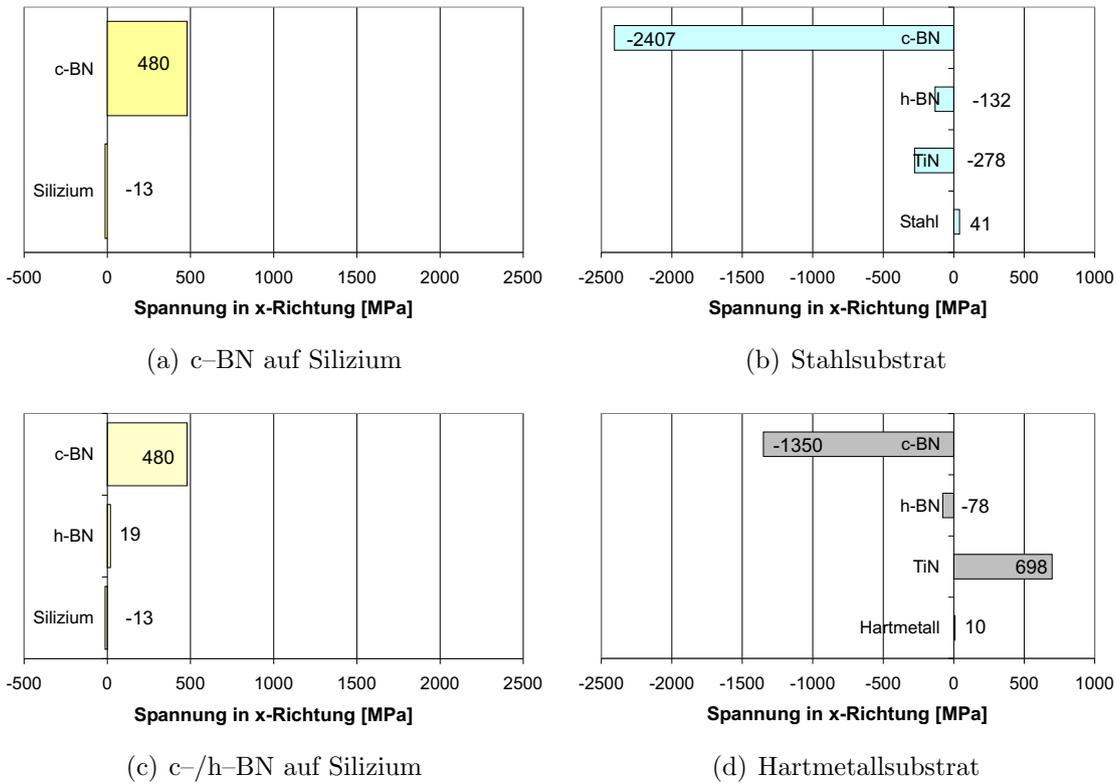


Abbildung 7.9: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Simulationen der thermischen Spannungen.

ist, die thermischen Spannungen bei der Schichtabscheidung zu betrachten.

Neben dem Unterschied in der Größe der Spannungen ist auch das Vorzeichen unterschiedlich. Während sich auf Silizium Zugspannungen in den BN-Schichten ergeben, erhält man auf metallischen Substraten Druckspannungen in den Schichten. Die bei der Abscheidung von c-BN entstehenden Spannungen sind ebenfalls Druckspannungen. Das heißt, dass die thermischen Spannungen bei Siliziumsubstraten beim Abkühlen die Spannungen in den Schichten vermindern, während sich auf metallischen Substraten die beim Abkühlen entstehenden Spannungen zu den bei der Beschichtung erzeugten Spannungen hinzuaddieren. Die Gesamtspannungen sind nach dem Abkühlen der Probe auf metallischen Substraten wesentlich höher als auf Siliziumsubstraten.

Die Größe der thermischen Spannungen hängt direkt von dem Temperaturunterschied zwischen Abscheidetemperatur und Raumtemperatur ab. Da bei Siliziumsubstraten die Schichtspannungen durch die thermischen Spannungen vermindert werden, ist eine hohe Abscheidetemperatur günstig. Dies bestätigt den aktuellen Trend, bei Abscheidungen auf Silizium zu höheren Temperaturen zu gehen. Durch die hohe Temperaturdifferenz wird ein größerer Teil der Spannungen abgebaut, was die Stabilität der Schichten erhöht. Bei metallischen Substraten hingegen sollte die Abscheidetemperatur möglichst niedrig sein. Doch auch dann liegen die Gesamtspannungen in der c-BN-Schicht auf metallischen Substraten über den Spannungen auf Silizium, was zu einer deutlich schlechteren Stabilität der Schicht führt.

Die Erfahrungen aus den Experimenten bestätigen prinzipiell die Ergebnisse der FEM Simulation. Die Abscheidung von stabilen c-BN-Schichten auf metallischen Substraten ist schwieriger als auf Silizium. Bei der Verwendung von dünnen h-BN-Zwischenschichten, mit einer vergleichbaren Dicke (ca. 10 nm) wie auf Silizium, konnten überhaupt keine verwertbaren Schichten abgeschieden werden. Sie sind während der Beschichtung abgeplatzt. Inwiefern die Haftung von h-BN auf Titanitrid im Vergleich zu der Haftung von h-BN auf Silizium dabei eine Rolle spielt ist eine offene Frage. Eine Messung der Haftung war nicht möglich.

Es hat sich aber gezeigt, dass es durch die Verwendung einer dickeren h-BN-Zwischenschicht mit einer Dicke von 250 nm möglich ist, Schichten abzuscheiden, die an Luft gelagert etwa 3 Monate lang auf dem Substrat nachweisbar sind. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine dicke h-BN-Zwischenschicht geeignet ist die Spannung zwischen dem Substrat und der c-BN-Schicht aufzunehmen. Auch die Haftung von h-BN auf Titanitrid scheint nicht zu schlecht zu sein.

Auf Silizium ist diese Zwischenschicht für die Stabilität nicht notwendig. Selbst bei einer geringen h-BN Schichtdicke können stabile Schichten hergestellt werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abscheidung von Bornitridschichten auf titannitridbeschichteten Stahlsubstraten untersucht und optimiert. Die Abscheidung der Schichten erfolgte in einem Hohlkathodenbogen-Verdampfungsverfahren unter Ionenbeschuss. Die durch den Ionenbeschuss erzeugten Schichtspannungen stellen den limitierenden Faktor für die technische Anwendung dar.

Der Abscheidung der Schichten ging die systematische Untersuchung der Plasmabedingungen in der Anlage voraus. Die Plasmaparameter und die Borbeschichtungsrate wurden orts aufgelöst bestimmt und der Einfluss der äußeren Parameter Rezipientendruck, Gaszusammensetzung, Gasfluss durch die Kathode und Entladungsleistung untersucht. Das Wachstum des kubischen Bornitrids (c-BN) erfolgt bei einem charakteristischen Verhältnis der Ionen- zu Borflussrate. Dazu wurde die Ionenflussrate aus den orts aufgelöst gemessenen Plasmaparametern und die Borflussrate aus der ortsabhängigen Borbeschichtungsrate berechnet. Aus dem orts aufgelösten Ionen- zu Borfluss Verhältnis ergibt sich eine Vorhersage über das Volumen innerhalb der Anlage, in dem c-BN Wachstum möglich ist. Abhängig von der Probenhaltergeometrie kann auf einem Durchmesser von bis zu 400 mm das Wachstum von c-BN erwartet werden. Der theoretisch berechnete Bereich, in dem die c-BN Abscheidung möglich ist, wurde experimentell bis zu einem Durchmesser von 320 mm bestätigt. Bei größeren Durchmessern konnte aufgrund des geringen Schichtwachstums die Bildung von c-BN weder bestätigt, noch widerlegt werden.

Mit der Untersuchung der Plasmaparameter und der Borbeschichtungsrate wurde der Nachweis erbracht, dass es möglich ist, mit einer Hohlkathodenbogenverdampferanordnung c-BN in einem größeren Volumenbereich abzuscheiden. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die industrielle Anwendung. Nur mit einer großvolumigen Beschichtung ist der wirtschaftliche Einsatz von c-BN als Verschleißschutzschicht möglich.

Für die *in situ* Untersuchung des Schichtwachstums wurde an der Anlage eine Infrarot-Reflexionsspektroskopie (IRRS) aufgebaut und die Aufnahme der Spektren automatisiert. Standardmäßig können mit der IRRS die aufwachsende Phase und die Schichtdicke bestimmt werden. Bei der Verwendung der IRRS in Verbindung mit metallischen, hoch reflektierenden Substraten ergibt sich eine Steigerung der Empfindlichkeit bei dünnen Schichten durch den Berreman-Effekt. Dieser erlaubt die Untersuchung der Struktur der Zwischenschicht aus hexagonalem Bornitrid (h-BN).

Wie sich bei diesen Untersuchungen herausstellte, ist nicht nur die Einführung einer dicken h-BN-Schicht wichtig für die Stabilität der Schichten, entscheidend ist auch die Struktur der Zwischenschicht. Wie in der Arbeit gezeigt wurde, kann in diesem Zusammenhang die IRRS zur Überwachung des Wachstums der h-BN-Zwischenschicht eingesetzt werden. Die Messgröße für die Überwachung des Wachstums ist die Position des Minimums der Berreman-Absorption und ihre Verschiebung während der Beschichtung. Im Verlauf der Beschichtungsexperimente konnten die gemessenen Verläufe des Berreman-Peaks in zwei Typen eingeteilt werden. Zum einen wurde eine Doppelpeak-Struktur gefunden, bei der zwei Absorptionsstellen dicht nebeneinander liegen. Bei der Auftragung der Position des absoluten Absorptionsminimums über der Zeit bzw. Schichtdicke können diese Schichten am charakteristischen Sprung in der Position des absoluten Minimums identifiziert werden. Der Sprung tritt auf, wenn das Minimum des zweiten Peaks tiefer wird als das des Ersten. Die Position des Minimums des ersten Peaks liegt kurz vor dem Sprung bei 1553 cm^{-1} , die des zweiten Peaks bei etwa 1580 cm^{-1} . Schichten, die durch eine Doppelpeak-Struktur gekennzeichnet sind, platzten in den meisten Fällen beim Belüften und Öffnen des Rezipienten ab. Bei einem kleinen Teil der Schichten dauerte es maximal eine Woche, bis die Schichten restlos zerfallen waren.

Zusätzlich erwies sich die Nukleation von c-BN auf diesen Schichten als schwierig. Die Abfolge der Spektren ist grundsätzlich vergleichbar der Nukleation einer c-BN-Schicht auf h-BN. Die Zunahme des h-BN Peaks stoppt und der charakteristische Peak von c-BN beginnt zu wachsen. Verglichen mit der Doppelpeak-Struktur der beiden Berreman-Peaks liegen die Peaks hier sehr nahe beieinander. Es wird also h-BN weiterwachsen, aber in der Struktur muss eine deutliche Änderung zu sehen sein. Dies konnte mit Hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) bestätigt werden.

Beim zweiten Typ wurde nur eine Absorptionsstelle gefunden. Die Position des Minimums verschiebt sich kontinuierlich zu höheren Werten, erreicht aber nicht den Wert von 1580 cm^{-1} , wie bei der Doppelpeak-Struktur. Die Verschiebung am Anfang verläuft schneller als beim Doppelpeak. Diese Schichten erwiesen sich als wesentlich stabiler. Es dauerte mehrere Monate, bis sie vollständig zerfallen waren. Diese Schichten werden im Folgenden als zeitlich stabile Schichten bezeichnet. Sie konnten hergestellt werden, wenn der Anfangswert der Peakposition unter 1540 cm^{-1} lag und sich die Position während der Beschichtung kontinuierlich zu höheren Wellenzahlen verschob. Bei einem Endwert von 1565 cm^{-1} konnte die Nukleation von c-BN erreicht werden.

In weiteren Experimenten ist der Einfluss der äußeren Parameter Borverdampferrate und der an das Substrat angelegten Biasspannung auf die Position des Berreman-Peaks untersucht worden. Es ergab sich, dass der Einfluss der Borverdampferrate gering ist. Dies ist von Vorteil für den Beschichtungsprozess, da die Borverdampferrate der am schwierigsten zu kontrollierende äußere Parameter ist. Im Gegensatz zur Borverdampferrate ist der Einfluss der Biasspannung sehr groß. Für die Anfangsposition konnte eine lineare Beziehung zwischen dem Wert der angelegten Biasspannung und der Position des Peaks gefunden werden. Es ergab sich, dass je höher der Betrag der angelegten Biasspannung ist, desto kleiner ist die Wellenzahl der Position des Peaks. Diese Aussage gilt auch für die Verschiebung des Peaks zu höheren Wellenzahlen und dessen Endposition bei der Beschichtung. Durch geeignete Wahl der Biasspannung kann die Verschiebung des Peaks beeinflusst werden. Nachgewiesen wurde dies in Experimenten, bei denen durch Anlegen

eines Biasspannungsverlaufs eine Verschiebung der Position des Peaks zu kleineren Wellenzahlen während der Beschichtung erreicht worden ist.

Die Ergebnisse der *in situ* IRRS zeigen, dass zwischen den Positionen und Formen der Peaks eine Korrelation zur zeitlichen Schichtstabilität besteht. Eine Steuerung der Position des Peaks ist mit Hilfe des äußeren Parameters Substratspannung möglich. Auf dieser Basis kann durch eine *in situ* Steuerung des Wachstumsprozesses die für die Stabilität des Gesamtschichtsystems wichtige h-BN-Zwischenschicht kontrolliert abgeschieden werden. Dies ist ein wichtiger Schritt für die Abscheidung von c-BN-Schichten auf metallischen Substraten.

In HRTEM wurde die Struktur der h-BN-Zwischenschicht untersucht. Im Interfacebereich zum Substrat findet man eine dünne Schicht amorphes BN mit einer Dicke von ca. 10 nm. Darauf wächst texturiertes h-BN, wobei die c-Achse parallel zur Oberfläche des Substrates ausgerichtet ist. Dies ist vergleichbar mit den von Kester et al. gefundenen Wachstumsstrukturen der h-BN-Schicht unter Ionenbeschuss [92]. Aussagen zur Wachstumsstruktur der Schicht können auch aus IRRS-Untersuchungen gewonnen werden. Am Anfang der Beschichtungszeit liegt die Position des Berreman-Peaks bei 1533 cm^{-1} . Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich die Position zu höheren Wellenzahlen. Dies steht in Einklang mit den Modellen der c-BN Schichtabscheidung. Durch den Ionenbeschuss entstehen Spannungen in der h-BN-Schicht, die eine Ausrichtung der c-Achse parallel zur Oberfläche bewirken. Die sich im h-BN einstellenden Netzebenenabstände passen im Verhältnis 2:3 zu den Netzebenenabständen im c-BN. Die Verschiebung der Position des Berreman-Peaks kann in diesem Modell durch die Zunahme der Spannungen im Gitter erklärt werden. Die HRTEM Aufnahmen widersprechen ebenfalls nicht diesem Modell. Zwar sind die Messungen der Netzebenenabstände wegen der Fehler nicht sehr beweiskräftig. Sie scheinen aber doch den Trend zu bestätigen, dass der Netzebenenabstand mit steigender Schichtdicke abnimmt. Auch dies würde die Zunahme der Spannung in der Schicht bestätigen.

Für die HRTEM Untersuchung wurden die experimentellen Parameter der Schichtabscheidung so eingestellt, dass eine h-BN-Schicht mit einem Doppelpeak hergestellt

werden konnte. Nach den Ergebnissen der IRRS wird in diesem Fall eine weitere h-BN-Schicht auf dem texturierten h-BN erwartet. Diese Schicht wurde mit HR-TEM gefunden. Sie zeigte eine amorphe Struktur und als zugehörige Position des Minimums in der IRRS ergab sich ein Wert von 1584 cm^{-1} . Auch dieses Experiment bestätigte die experimentell gefundenen Ergebnisse einer schlechten Haftung des Schichtverbundes auf dem Substrat und einer schwierigen c-BN Nukleation auf eine Schicht mit einer Doppelpack Struktur. Durch den amorphen Charakter ist die Gitteranpassung für eine c-BN Nukleation nicht gegeben. In diesem Fall wird eine c-BN Nukleation vermutlich nur durch eine weitere Schicht texturiertes h-BN möglich sein, die auf die amorphe Schicht wächst. Eine experimentelle Bestätigung dieser Hypothese war nicht möglich, da diese Schichten nicht langzeitstabil genug für die Präparation für eine HRTEM Untersuchung waren.

Die schlechte Haftung des Schichtverbundes auf dem Substrat kann ebenfalls erklärt werden. Während im texturierten h-BN die Bindung der Schichten senkrecht zum Substrat über die stabilen Bindungen in den BN-Sechsecken erfolgt, ist in der amorphen Schicht die Bindung an die nächste Lage schwach. Andererseits kann eine mit der c-Achse parallel zur Oberfläche texturierte h-BN-Schicht Spannungen gut aufnehmen, da die h-BN Lagen senkrecht zum Substrat ausgerichtet sind. Bei Spannungen, die parallel zur Substratoberfläche sind, müssen nur die Bindungslängen der vergleichsweise schwachen Bindungen zwischen den h-BN-Lagen geändert werden.

An mehreren, zeitlich stabilen Schichten wurden ex situ Untersuchungen zur Charakterisierung der Schichteigenschaften durchgeführt. Die Härte wurde mit einem Indenter-Verfahren gemessen. An einer Schicht mit einer Gesamtschichtdicke von $1,07 \mu\text{m}$ und einem c-BN Anteil von 820 nm ergab sich eine Mikrohärtigkeit von $37,4 \text{ GPa}$ und ein E-Modul von 268 GPa . Beide Werte sind im Vergleich zu den bulk Festkörperwerten von c-BN relativ gering. Die Härte erreicht nur etwa den halben Wert, der E-Modul nur etwa 38% des E-Moduls des bulk Materials. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich in der untersuchten Schichtdicke zu finden. Bei der verwendeten Meßmethode sollte die Eindringtiefe des Indenters nicht über 10% liegen. Aus messtechnischen Gründen wurde eine Eindringtiefe von 300 nm gewählt, die

damit ca. 30 % der Gesamtschichtdicke betrug. In diesem Fall ist die gemessene Gesamthärte durch die darunter liegenden weicheren Schichten geringer als die tatsächliche Härte der c-BN-Schicht. Der Wert kann somit nur als untere Grenze für die Härte der Schicht betrachtet werden.

An h-BN-Schichten wurden ebenfalls Härtemessungen durchgeführt. Dabei ergab sich eine Härte von 15 GPa und ein E-Modul von 190 GPa. Die Härte ist vergleichbar mit der Härte von Hartmetall und ist um etwa 50 % größer als der Wert des Festkörpers. Erklären lässt sich dies wieder mit der Struktur der h-BN-Schichten. Aufgrund der Abscheidebedingungen ist die c-Achse des h-BNs parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. Bei der Härtemessung wird die Härte in Richtung der h-BN-Sechsecke gemessen. Da die Bindungen innerhalb der Sechsecke sehr stark sind, erhält man eine vergleichsweise hohe Härte für die h-BN-Schichten. Aufgrund dieser Ergebnisse wäre für eine eventuelle Anwendung eine h-BN-Zwischenschicht mit einer Dicke von mehreren 100 nm ein geeigneter Übergang zur superharten c-BN-Schicht.

Als eine weitere Methode zur Bestimmung des E-Moduls wurde Brillouin Light Scattering (BLS) eingesetzt. Die Messung wurde an der gleichen Probe wie oben durchgeführt, wobei ein E-Modul von 230 ± 20 GPa bestimmt worden ist. Der Wert ist vergleichbar mit dem Wert der Indenter Messung.

Eine qualitative Charakterisierung der Schichthaftung erlaubt der Kalottenschliff. An der eingeschliffenen Stelle wird die Schicht an der Grenzfläche sehr dünn. Bei schlechter Haftung ergibt sich ein ausgefranztes Schliffbild mit deutlichen Abplatzungen. Die abgeschiedenen Schichten zeigten ein gutes Schliffbild nahezu ohne Ausfransungen. Dies lässt auf eine gute Haftung der Schicht auf dem Substrat schließen. Mit dem Kalottenschliff wurde ein Vergleich zwischen einer Titanitrid- und einer c-BN-Schicht durchgeführt. Dabei wurde unter denselben Bedingungen eine Kugel in die jeweilige Schicht eingeschliffen. Bei Titanitrid ergab sich unter den gewählten Bedingungen eine Einschleiftiefe von $1,45 \mu\text{m}$ und bei c-BN eine Tiefe von 750 nm. D.h. in der c-BN-Schicht reduziert sich die Einschleiftiefe um nahezu einen Faktor 2 gegenüber Titanitrid.

Wie die Experimente gezeigt haben, konnten langzeitstabile c-BN-Schichten nur durch die Einführung einer, gegenüber der Abscheidung auf Siliziumsubstraten, dicken und kontrolliert aufgetragenen h-BN-Schicht hergestellt werden. Es wurde vermutet, dass ein Grund dafür die beim Abkühlen entstehenden thermischen Spannungen sind. Um den Einfluss dieser Spannungen abzuschätzen, wurden die thermischen Spannungen, die sich beim Abkühlen der Probe von Beschichtungstemperatur auf Raumtemperatur ergeben, mit der Methode der Finiten Elemente (FEM) simuliert. Der Temperaturunterschied ist mit 600 K angesetzt worden. Für die thermischen Spannungen ergibt sich bei Silizium als Substrat ein Wert von 480 MPa. Bei Stahl erhält man einen Wert von -2,4 GPa und bei Hartmetall einen Wert von -1,35 GPa in der c-BN-Schicht. Der Betrag der thermischen Spannungen ist bei metallischen Substraten um etwa einen Faktor 3 - 5 größer als bei Silizium. Die Werte der thermischen Spannungen auf metallischen Substraten liegen in der Größenordnung der bei der Beschichtung entstehenden Eigenspannungen. Zu beachten ist das Vorzeichen der thermischen Spannungen. Da das Silizium einen kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten als c-BN hat, ergeben sich Zugspannungen in der c-BN-Schicht, während bei metallischen Substraten wegen des größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als der von c-BN, kompressive Spannungen in der Schicht entstehen. Deshalb addieren sich bei metallischen Substraten die thermischen Spannungen zu den bei der Abscheidung entstehenden kompressiven Eigenspannungen hinzu, während bei Silizium die thermischen Spannungen den Eigenspannungen entgegenwirken.

Fasst man die Ergebnisse der Simulationen zusammen, zeigt sich, dass die Übertragung des Abscheideprozesses von Silizium auf metallische Substrate schon aufgrund der thermischen Spannungen nicht möglich ist. Während bei Silizium die Abscheidetemperatur möglichst hoch sein sollte, so dass die thermischen Spannungen beim Abkühlen einen Teil der Eigenspannungen kompensieren, muss die Abscheidetemperatur bei Stahl- bzw. Hartmetallsubstraten eher niedrig sein.

In den Experimenten konnten die Ergebnisse der Simulationen prinzipiell bestätigt werden. Das einfache Übertragen des Beschichtungsprozesses von Siliziumsubstra-

ten auf mit titannitridbeschichtete Stahlsubstrate führte zu keinen zeitlich stabilen Schichten. Die Abscheidung einer möglichst dünnen h-BN-Zwischenschicht, wie beim Silizium üblich, erwies sich als nicht geeignet. Erst die Einführung einer ca. 250 nm dicken h-BN-Zwischenschicht ergab Schichten, die mehrere Monate stabil waren und ex situ untersucht werden konnten.

Trotz des großen Fortschritts bei der Herstellung von c-BN-Schichten bleibt ein großes Problem die Langzeitstabilität der Schichten. Mikroskopaufnahmen zeigen einen Zerfall, wobei Fragmente nach und nach aus den Schichten herausplatzen. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Luftfeuchtigkeit eine entscheidende Rolle dabei spielt. Inwiefern eine Nachbehandlung der Schicht, beispielsweise mit einem Stickstoffplasma weiterhelfen kann, ist zur Zeit offen. Hier ist weitere Forschungsarbeit in erheblichem Umfang notwendig, um c-BN-Schichten großindustriell einsetzen zu können.

Anhang A

Abstract

In this work the deposition of boron nitride films on titanium nitride coated steel substrates were investigated and optimised. The films were deposited in a hollow cathode evaporation device under ion bombardment. By this bombardment stress is induced in the films which is the limiting factor for the use of cubic boron nitride (c-BN) films in technical applications.

Before the films were deposited the plasma in the deposition chamber was systematically investigated. The plasma-parameters and the boron deposition rate were determined spatially resolved. The influence of the outer parameters pressure in the vacuum chamber, composition of the gas-phase, gas flux through the cathode and discharge power were investigated. The deposition of the c-BN takes place at a characteristic ion to boron flux ratio. Therefore the ion flux rate was calculated from the spatially resolved results of the plasma-parameter measurements. The boron flux rate was calculated from the space-dependency of the boron deposition rate. With the spatially resolved ion to boron flux ratio a forecast can be made about the volume in the deposition chamber in which a deposition of c-BN is possible. Depending on the geometry of the sample holder a deposition of c-BN could be expected in a diameter of about 400 mm. The calculated range was experimentally confirmed up to a diameter of 320 mm. At higher diameters the deposition rate was too low. So the deposition of c-BN could neither be confirmed nor be disproved for the distances greater than 320 mm.

The investigation of the plasma-parameters and the boron deposition rate shows that it is possible to deposit c-BN with a hollow cathode arc evaporation device in a bigger volume. This is an important statement for the industrial use because only with a high volume deposition an economical application of c-BN as a wear protective coating is possible.

The *in situ* investigation was done by infrared reflection spectroscopy (IRRS). Therefore an infrared spectrometer was added to the experimental set-up. The measurement of the spectra was automated. In standard processes the growing phase and the film thickness could be determined *in situ*. By the implementation of metallic substrates with high reflection in the infrared the sensitivity is increased due to the Berreman effect. This allows the investigation of the hexagonal boron nitride (h-BN) interface structure.

The investigations lead to the result, that not only the thickness of the h-BN interface is important for the long-time stability of the films, also the structure of the interface film is important. The result of this work shows that it is possible to use the IRRS to control the growing of the h-BN interface.

The parameter for the control of the growth is the position of the minimum and of the Berreman absorption and its shift during the deposition. The results of the experiments could be divided in two types of typical Berreman absorption. On one side a double peak structure was found with two absorption peaks close to each other. In the plot of the position of the absolute minimum of the absorption over the time respectively the film thickness a characteristic jump could be identified. This jump happens when the minimum of the second peak gets lower than the minimum of the first peak. The position of the minimum of the first peak short before the jump is at about 1533 cm^{-1} , the position of the second peak at about 1580 cm^{-1} . Films of this type mostly delaminate when the chamber is vented.

In addition the nucleation of c-BN on those films was difficult. The succession of the infrared spectra could be compared with the nucleation of c-BN on h-BN. The increase of the h-BN peak stops and the characteristic peak of the c-BN starts to

grow. Comparing this with the double peak structure of the two Berreman peaks these peaks are closed to each other. So h-BN will grow further. But there has to be a change in the structure of the h-BN. This could be confirmed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

The second type is characterised by only one absorption peak. The position of the peak is shifting continuously to higher values but does not reach the value of 1580 cm^{-1} of the second peak of the double peak structure. At the beginning of the deposition the observed shift is faster than the shift of the double peak type. This type of films were more stable than the other ones. It took several months till these films were decayed. This type of films will be designated as stable. It was possible to deposit stable films if the starting value of the peak position was lower than 1540 cm^{-1} and if the position has shifted continuously to higher values while the deposition was going on. The nucleation of the c-BN could be reached at an end position of 1565 cm^{-1} of the peak.

In additional experiments the influence of the outer parameters boron evaporation rate and bias voltage on the position of the Berreman-Peaks was investigated. The results of these experiments have shown that the influence of the boron evaporation rate is low. This is an advantage because the evaporation rate is the outer parameter which is most complicated to control. In contrast to the boron evaporation rate the outer parameter bias voltage has a strong influence on the position of the Berreman peak. Between the starting position and the applied substrate bias a linear correlation was found. The value of the starting position of the peak decreases with increasing substrate bias. This result was also found for the shift of the peak and the position at the end of the deposition-process. Applying a progress of the bias voltage the shift of the peak can be influenced. This was proved by experiments in which a shift of the peak to lower values was shown by applying a suitable progress of the bias voltage.

The results of the *in situ* IRRS show a correlation between the position and the form of the Berreman peak and the time stability of the film. On the other hand the position of the peak can be controlled by the outer parameter bias voltage. This

allows to deposit the h-BN interface *in situ* controlled, which is important for the stability of the whole film. This is an important step for the deposition of c-BN on metallic substrates.

The structure of the h-BN interface was investigated by HRTEM. At the interface to the substrate a thin film of amorphous boron nitride (BN) with a thickness of about 10 nm was found. On this film textured h-BN is growing. The c-axis of the h-BN is directed parallel to the substrate surface. This was also found by Kester et al. at the investigation of BN films deposited with ion bombardment [92]. On the other side the IRRS gives also information. In the beginning of the deposition the position of the Berreman peak is at about 1533 cm^{-1} . With increasing film thickness the peak shifts to higher values. This is in reconcile with the model of the c-BN film deposition. By the ion bombardment stress is induced in the h-BN film. By this stress the c-axis of the h-BN is aligned parallel to the surface of the substrate. Due to the stress the distances between the h-BN layers were reduced till they fit in the ratio 2:3 to the distances of the layers of the c-BN. In this model the shift of the Berreman peak can be explained by the increase of the stress in the lattice. The HRTEM investigation also not disapprove to this. The results of the distance measurements are not very conclusive. But they confirm the trend, that the lattice distance is reduced with increasing film thickness. This would also confirm the increase of the stress with increasing film thickness.

For the HRTEM investigation a film with a double peak structure was prepared. The results of the *in situ* IRRS indicates a further film on the textured h-BN film. This film was found in HRTEM picture. It had an amorphous like structure. The corresponding peak position in IRRS had a value of 1584 cm^{-1} . These results also confirm the bad adhesion of the whole film and the problem of nucleating c-BN on such a film. Because of the amorphous character the lattice distances of h-BN and c-BN do not match and c-BN does not nucleate. A nucleation of c-BN on such a film probably takes place after a further textured h-BN layer. But an experimental approve of this hypothesis was not possible, because such a film is not stable enough for the HRTEM preparation.

The bad adhesion of the film system can also be explained. In the textured h-BN the adhesion to the substrate is given by the stable chemical bindings of the h-BN hexagons. In the amorphous h-BN the binding to the next layer is weak. On the other hand a textured h-BN layer with the c-axis parallel to the surface of the substrate is good for accommodation of stress, because only the distance of the relatively weak bindings between the layers of the h-BN have to be changed.

Ex situ characterisations of several stable films have been done. The hardness of the films was measured by an indenting procedure. The hardness was estimated on a film with a total film thickness of 1,07 μm and a c-BN part of 820 nm. As result a micro hardness of 37,4 GPa and a Young modulus of 268 GPa was found. Compared to the values of the bulk c-BN the estimated values are relatively low. The hardness reaches only about half the value and the Young modulus only 38% of the value of the bulk material. A reason for this can be the low film thickness in combination with the measurement method. By the used measurement method the indenting depth should only be about 10% of the film thickness. Because of the measurement technique an indenting depth of 300 nm was chosen. So the indenting depth was about 30% of the film thickness. Therefore the measured total hardness is given also by softer films below the c-BN. Therefore the measured value is an estimation for the minimal hardness of the c-BN.

Additional micro hardness measurements were done on h-BN films. The hardness of those films was 15 GPa and the Young modulus 190 GPa. The hardness is comparable to the hardness of hard metal and is about 50% higher than the hardness of the bulk h-BN. This can be explained again with the structure of the h-BN films. Because of the deposition conditions the c-axis is directed parallel to the substrate surface. The hardness is measured in the direction of the h-BN hexagons. The high value of the hardness is obtained due to the strong bindings in this hexagons. This result shows that a h-BN interface layer with a thickness of a few 100 nm is a suitable sublayer for the superhard c-BN film.

The Young modulus was investigated by Brillouin Light Scattering (BLS), too. Measuring the same sample as above a Young modulus of 230 ± 20 GPa was

determined. This value is in good agreement with the value determined by the indenting measurement.

For a qualitative characterisation of the adhesion of the film the calo-test can be used. In this test a ball is grounded in the film till the substrate is reached. At the border between the film and the substrate the deposited film becomes very thin. If the border line between film and substrate is not a good circle, which means the line is frayed and some parts are delaminated, the adhesion of the is bad. The investigated films showed a circle as the border line with nearly no frays. This indicates a good adhesion of the deposited films. With the calo-test a comparison of a c-BN film with a TiN film was made. The test was made under the same conditions for both films. Under this conditions the deepness of the grinding deepness in TiN was 1,45 μm whereas in c-BN the grinding deepness was only 750 nm. This means, that with the c-BN coating the grinding deepness is nearly reduced by a factor of 2 compared with TiN coating.

The experiments have shown that it is not possible to get thicker c-BN films on the metallic substrates without a relatively thick h-BN interface layer. This was not comparable to c-BN films on silicon substrates, where thin h-BN interface layers of about 5 nm is enough for stable films. As a reason for this the thermal stress which appears when the sample is cooled down from deposition temperature to room temperature was assumed. To get an estimation of the thermal stress it was simulated with the help of the finite element method (FEM). As the difference of the temperature a value of 600 K was used. Simulating the thermal stress a value of 480 MPa was obtained for a c-BN/h-BN film on silicon substrate. For a c-BN/h-BN film on a steel substrate a value of -2,4 GPa and for a c-BN/h-BN film on hard metal a value of 1,35 GPa was calculated. Comparing the values shows that the absolute value of the thermal stress on metallic substrates is about a factor of 3-5 times higher than the value of the stress on silicon substrates. It is in the same magnitude of order as the intrinsic stress induced by the deposition process. Taking the sign of the thermal stress into account it turned out that the thermal stress on silicon substrates is tensile whereas the thermal stress on the metallic substrates is compressive. This means that the intrinsic compressive stress induced

by the deposition process on metallic substrates is increased by the thermal stress whereas the intrinsic stress on silicon substrate is reduced by the thermal stress.

The results of the simulation showed that it is due to the thermal stress not possible to transfer the deposition process from the silicon substrate to the metallic substrate. On silicon the deposition temperature should be high to reduce the intrinsic stress when cooling down whereas the deposition temperature on metallic substrates should be as low as possible.

The experimental results confirmed the results of the simulation in principle. The deposition of a thin h-BN interface layer as usual on a silicon substrate was not suitable for metallic substrates. Films, which were stable for a few months, first were obtained by introducing a h-BN layer with a thickness of about 250 nm.

Despite all the progress in depositing c-BN films the long time stability is not satisfactory. Microscope pictures of the films showed that the films delaminate in small pieces. The results so far indicate that the humidity of the air is a crucial factor. If a post treatment of the films in a nitrogen plasma is helpful is not proven now. This shows that there is further research necessary for the industrial application of c-BN films.

Literaturverzeichnis

- [1] O. Hassel; *Norsk Geol. Tidsskr.* 9 (1926), S. 258
- [2] A. Brager; *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 7 (1937), S. 699
- [3] A. Brager; *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 11 (1939), S. 617
- [4] R.S. Pease; *Acta Cryst.* 5 (1952), S. 536
- [5] A. Lunk ; R. HIPPLER, M. Schmidt K.H. S. (Hrsg.); *Low Temperature Plasma Physics - Fundamental Aspects and Applications*. 1. Ausgabe. WILEY-VCH, 2000. – ISBN 3-527-28887-2
- [6] F.R. Corrigan, F.P. Bundy; *Journal of Chemical Physics* 63 (1975), Nr. 9, S. 3812
- [7] S. Bohr, R. Haubner, B. Lux; *Diamond & Relat. Mater.* 4 (1995), Nr. 5-6, S. 714
- [8] H. Sachdev, R. Haubner, H. Nöth, B. Lux; *Diamond & Relat. Mater.* 6 (1997), Nr. 2-4, S. 286
- [9] N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, A. Fukumoto; *Phys. Rev. B.* 63 (2001), S. 115207
- [10] W. Gerhartz, B. Elvers; *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim VCH Verl.-Ges., 1985
- [11] R.H. Wentorf; *J. Chem. Phys.* 26 (1957), S. 956
- [12] R.H. Wentorf; *J. Chem. Phys.* 38 (1963), S. 1144

-
- [13] D.M. Hoffman, G.L. Doll, P.C. Eklund; *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 6051
- [14] C. Tarrio, S.E. Schnatterly; *Phys. Rev. B* 40 (1989), S. 7852
- [15] Y.-N. Xu, W.Y. Ching; *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 7787
- [16] P.K. Lam, R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, in J.J. Pouch and S.A. Alteroviz (Eds.); *Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland* (1990), S. 165
- [17] R. Geick, C.H. Perry; *Physical Review* 146 (1966), Juni, Nr. 2, S. 543
- [18] M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch; *Diamond & Relat. Mater.* 4 (1995), S. 375
- [19] O. Mishima, K. Era, J. Tanaka, S. Yamaoka; *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988), Nr. 11, S. 962
- [20] D. Litvinov, C.A. Taylor, R. Clarke; *Diamond & Relat. Mater.* 7 (1998), Nr. 2-5, S. 360
- [21] G.A. Slack; *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973), Nr. 2, S. 321
- [22] K. Linke; *Kennwerte keramisch gebundener Schleifscheiben aus kubischem Bornitrid*. Carl Hanser Verlag München Wien, 1992
- [23] M.-C. Baik; *Beitrag zur Zerspanbarkeit von Kobalthartlegierungen mit polykristallinem Bornitrid (PKB) beim Drehen*, Dissertation, Universität Dortmund, Dissertation, 1989
- [24] A. Neises; *Einfluß von Aufbau und Eigenschaften hochharter nichtmetallischer Schneidstoffe auf Leistung und Verschleiß im Zerspanprozeß mit geometrisch definierter Schneide*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1995
- [25] P.J. Gielisse, S.S. Mitra, J.N. Plendl; *Physical Review* 155 (1967), März, Nr. 3, S. 1039
- [26] M.I. Eremets, M. Gauthier, A. Polian, J.C. Chervin, L.M. Besson; *Physical Review B* 52 (1995), Nr. 12, S. 8854
- [27] I.S. Gladkaja, G.A. Dubitzkii, V.N. Slesarev; *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978), S. 214

- [28] K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh, and A. Itoh; *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987), S. 2696
- [29] M.F. Plass, W. Fukarek, A. Kolitsch, U. Kreißig; *Surf. Coat. Technol.* 84 (1996), S. 383
- [30] M. Mieno, T. Yoshida; *Jpn. J. Appl. Phys* 29 (1990), Nr. 7, S. L1175
- [31] G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor, II and R. Clarke; *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 6816
- [32] G.Reiße, S.Weißmantel, B.Keiper, A.Weber, U.Falke, M.Röder; *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998), S. 444
- [33] G. Reisse, S. Weissmantel, S. Schulze; *Thin Solid Films* 355-356 (1999), S. 105
- [34] K.-L. Barth, A. Neuffer, J. Ulmer, A. Lunk; *Diamond & Relat. Mater.* 5 (1996), S. 1270
- [35] W. Fukarek, C. Fitz; *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001), S. 868
- [36] A. Klett, R. Freudenstein, M.F. Plass, W. Kulisch; *Diamond & Relat. Mater.* 10 (2001), S. 1875
- [37] S. Matsumoto and W. Zhang; *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000), S. L442
- [38] W.J. Zhang, S. Matsumoto; *Applied Physics A* 71 (2000), S. 469
- [39] W.J. Zhang, S. Matsumoto; *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 073201
- [40] S. Matsumoto, W. Zhang; *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001), S. L570
- [41] H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, C. Ronning; *Applied Physics A* 66 (1998), S. 153
- [42] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein; *Physical Review B* 41 (1990), Nr. 15, S. 10468
- [43] J. Robertson; *Diamond & Relat. Mater.* 2 (1993), S. 984

- [44] J. Robertson; *Diamond & Relat. Mater.* 5 (1996), S. 519
- [45] C. Ronning, S. Eyhusen, I. Gerhards, H. Hofsäss, M. Blumenhofer, J. Zweck, M. Seibt; *9. c-BN Expertentreffen, Bonn* (2002)
- [46] S.Reinke, M.Kuhr, and W.Kulisch; *Diamond & Relat. Mater.* 3 (1994), S. 341
- [47] S.Reinke, M.Kuhr, W.Kulisch, and R.Kassing; *Diamond & Relat. Mater.* 4 (1995), S. 272
- [48] S. Reinke; *Modellierung der Dünnschichtabscheidung von kubischem Bornitrid*, Universität Kassel, Dissertation, 1996
- [49] W. Kulisch, S. Ulrich; *Thin Solid Films* 423 (2003), S. 183
- [50] D. Kester, R. Messier; *J. Appl. Phys.* 72 (1992), S. 504
- [51] D. Kester, Pennsylvania State University, Dissertation, 1991
- [52] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, R. Kassing; *Diamond & Relat. Mater.* 4 (1994), S. 272
- [53] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara; *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31 (1984), S. 1
- [54] H. Feldermann, C. Ronning, H. Hofsäss, Y. L. Huang and M. Seibt; *J. Appl. Phys.* 90 (2001), S. 3248
- [55] H.-G. Boyen, N. Deyneka, P. Ziemann, F. Banhart; *Diamond & Relat. Mater.* 11 (2002), S. 38
- [56] X.W. Zhang, H.-G. Boyen, N. Deyneka, P. Ziemann, F. Banhart, M. Schreck; *Nature Materials* 2 (2003), Nr. 5, S. 312
- [57] S. P. Resenov, A. Lunk; *Beiträge zur Plasmaphysik* 18 (1978), Nr. 2, S. 101
- [58] S. P. Resenov, A. Lunk; *Beiträge zur Plasmaphysik* 18 (1978), Nr. 6, S. 381
- [59] Guido Rohrbach; *Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Plasma des Hohlkatodenbogens*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1997

- [60] G. Rohrbach, A. Lunk; *Surf. Coat. Tech.* 123 (2000), Nr. 2-3, S. 231
- [61] J. Ulmer; *Optimierung der Plasmaparameter zur Abscheidung von kubischem Bornitrid im Hohlkathodenbogen*, IPF Stuttgart, Diplomarbeit, 1995
- [62] D. Stöckle; *Diplomarbeit, IPF Stuttgart* (1996)
- [63] ENI. *Datenblatt Pulsed DC Generator RPG-50.*
<http://www.mksinst.com/pdf/eniRPG-50ds.pdf>. 2001
- [64] LOT-Oriel. *IR-Polarisatoren und Halterungen.*
http://www.lot-oriel.com/pdf/all/ir_zu_polarisator.pdf
- [65] I. Langmuir, H.M. Mott-Smith; *General Electric Review* 26 (1923), S. 731
- [66] Francis F. Chen; *Introduction to plasma physics and controlled fusion.* 1. Auflage. Band 1. Plenum Press, New York, 1984
- [67] Francis F. Chen; *Plasma diagnostic techniques.* Academic Press, New York, 1965
- [68] M.J. Druyvesteyn; *Zeitschrift für Physik* 64 (1930), S. 781
- [69] J. Rohmann, S. Klagge; *Contribution in Plasma Physics* 33 (1993), S. 111
- [70] Mirko Hock; *Optimierung der Bedingungen zur Abscheidung von kubischem Bornitrid auf Hartmetall*, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 1999
- [71] B.N. Chapman; *Glow discharge processes.* Wiley, New York, 1980
- [72] S. Schiller, U. Heisig; *Bedampfungstechnik.* VEB Verlag Technik Berlin, 1975
- [73] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara; *Ellipsometry and polarized light.* North-Holland, Amsterdam, 1977
- [74] W. Greiner; *Theoretische Physik: Klassische Elektrodynamik.* Bd. 3. 5. Auflage. Verlag Harry Deutsch, 1991
- [75] Ch. Kittel; *Einführung in die Festkörperphysik.* 10. Auflage. Oldenbourg Verlag München, 1993

- [76] K. Kopitzki; *Einführung in die Festkörperphysik*. 2. Auflage. B. G. Teubner Stuttgart, 1989
- [77] W. Nolting; *Grundkurs: Theoretische Physik, Elektrodynamik*. Bd. 3. Verlag Zimmermann-Neufang, 1993
- [78] D. W. Berreman; *Phys. Rev.* 130 (1963), S. 2193
- [79] Arnulf Röseler; *Spektroskopische Infrarotellipsometrie*. Akademie Verlag, Berlin, 1990
- [80] B. Harbecke, B. Heinz, P. Grosse; *App. Phys. A* 38 (1985), S. 263
- [81] Lars Ulrich; *In situ Infrarotspektroskopie zur Untersuchung der Wachstumsprozesse bei der plasmagestützten Abscheidung von kubischem Bornitrid*, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 1998
- [82] Patrick Scheible; *Diagnostik der Wachstumsprozesse von Bornitridschichten durch in situ Infrarot-Reflexionsspektroskopie*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2002
- [83] H. Bethge, J. Heydenreich; *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Springer-Verlag, 1982
- [84] L. Reimer; *Transmission Electron Microscopy*. 3. Auflage. Springer-Verlag, 1993
- [85] David B. Williams and C. Barry Carter; *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Plenum Press New York, 1996
- [86] A. Strecker, U. Salzberger und J. Mayer; *Praktische Metallographie* 10 (1993), S. 30
- [87] W. Demtröder; *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*. 3. Auflage. Springer-Verlag, 1993
- [88] www.webelements.com. *Aluminium Crystal Structure*.
<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Al/xtal.html>

- [89] Quan Li, L. D. Marks, Y. Lifshitz, S. T. Lee and I. Bello; *Phys. Rev. B* 65 (2002), Nr. 4, S. 045415
- [90] Quan Li, I. Bello, L. D. Marks, Y. Lifshitz, S. T. Lee; *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Nr. 1, S. 46
- [91] J. A. Sanjurjo, E. López-Cruz, P. Vogl, and M. Cardona; *Physical Review B* 28 (1983), Nr. 8, S. 4579
- [92] D.J. Kester, K.S. Ailey, R. F. Davis; *Diamond & Related Materials* 3 (1994), S. 332
- [93] Quan Li, I. Bello, L. D. Marks, Y. Lifshitz and S. T. Lee; *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Nr. 1, S. 46
- [94] W. Weißbach; *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. 9. Vieweg Verlag, 1988
- [95] W. W. Weiler; *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen*. 2. Expert Verlag, 1990
- [96] T. Wittkowski, J. Jorzick, K. Jung, B. Hillebrands; *Thin Solid Films* 353 (1999), S. 137
- [97] Thomas Wittkowski; *Brillouin-Lichtstreuuntersuchungen an Bornitridschichten*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2002
- [98] Lord Rayleigh; *London Math. Soc. Proc.* 17 (1887), S. 4
- [99] L. Dobrzynski, A.A. Maradudin; *Phys. Rev. B* 14 (1976), Nr. 6, S. 2200
- [100] I.A. Viktorov; *Plenum press* (1967)
- [101] T. Wittkowski, P. Cortina, J. Jorzick, K. Jung, G. Hillebrands; *Diam. Rel. Mat.* 9 (2000), S. 1957
- [102] Ig-Hyeon Kim, Seon-Hyo Kim and Kyoung-Bo Kim; *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998), Nr. 4, S. 2295
- [103] JAHM Software Inc. *Material Property Database*.
<http://www.jahm.com>

- [104] BryCoat. *Precision Titanium Nitride Coatings*.
<http://www.brycoat.com/physprop.html>
- [105] Metal Ravne. *Stahl OCR12VM*.
<http://www.sz-metal.si/rolls/products/ocr12vm.htm>

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele beigetragen, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte:

- Herrn Prof. Dr. U. Schumacher für die freundliche Aufnahme am Institut für Plasmaforschung.
- Herrn Prof. Dr. A. Lunk für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Herausforderung die er mir mit dieser Arbeit gestellt hat und für die vielen Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.
- Herrn Prof. Dr. E. Kasper für die Übernahme des Mitberichts.
- Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Plasmaforschung.
- Allen Kollegen die in irgendeiner Form zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben und die ich hier noch nicht namentlich erwähnt habe.
- Ein Dankeschön sei hier auch an meine Kollegen Herrn J. Feichtinger und Herrn A. Schulz gerichtet. Sie haben mir in vielen Diskussionen weiter geholfen und mich immer freundschaftlich unterstützt.
- Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für die Unterstützung, auf die ich mich jederzeit verlassen konnte. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.
- Mein letzter und auch wichtigster Dank gilt meiner Lebensgefährtin Daniela Höntzsch. Sie war vor allem im Endstadium der Arbeit immer für mich da.

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Lars Ulrich
Geburtsdatum: 10.11.1970
Geburtsort: Sigmaringen

Schulbildung:

1977 - 1981 Grundsule in Veringenstadt
1981 - 1990 Gymnasium in Gammertingen

Bundeswehr:

07/1990 - 09/1992 Wehrdienst

Studium:

10/1992 - 07/1998 Physik-Studium an der Universität Stuttgart

Promotion:

09/1998 - 08/2003 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für
Plasmaforschung in Stuttgart

20. Juli 2004 Tag der mündlichen Promotionsprüfung

Beruf:

seit 09/2003 Entwicklungsingenieur bei der Firma Bosch in Feuerbach