

Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Bornitrid

von der Fakultät für Naturwissenschaften

der Technischen Universität Chemnitz

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Dipl.-Phys. Jens Hahn

geboren am 28.10.1964 in Karl-Marx-Stadt

eingereicht am 9.7.1997

Gutachter:	Prof. Dr. Richter, Frank	TU Chemnitz
	Prof. Dr. Wolf, Gerhardt K.	Universität Heidelberg
	PD Dr. Hofsäss, Hans	Universität Konstanz

Tag der Verteidigung: 22.10.1997

Bibliographische Beschreibung

Hahn, Jens

„Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Bornitrid“

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Dissertation, 1997

96 Seiten, 69 Abbildungen, 12 Tabellen, 143 Literaturzitate

Referat

Mit den ionengestützten Schichtabscheideverfahren HF-Magnetronzerstäubung mit h-BN-Target und Bortarget und mit der DC-Magnetronzerstäubung mit Bortarget wurden in Argon/Stickstoffatmosphäre Bornitrid-Schichten abgeschieden. Die DC-Magnetronzerstäubung mit einem Bortarget stellt dabei eine relevante Eigenentwicklung dar. Es wird gezeigt, daß die verwendeten Magnetronzerstäubungsverfahren unter definierten Bedingungen die Abscheidung von c-BN-Schichten mit guter Homogenität bezüglich Schichtdicke und Phasenreinheit auf der standardmäßig beschichteten Substratfläche erlauben.

Der für die c-BN-Nukleation notwendige Ionenbeschuß kann mit Hilfe plasmadiagnostischer Methoden quantifiziert werden. Es wurden für die drei Zerstäubungsverfahren unterschiedliche Parameter Ionenenergie und Ionenstrom für eine c-BN-Nukleation gefunden. Ein relativ niedriger Ionenstrom kann durch eine hohe Ionenenergie kompensiert werden und umgekehrt. Die Mikrostruktur und Wachstumsmechanismen werden in Abhängigkeit von den Beschichtungsbedingungen beschrieben und auf einen Wert des physikalisch relevanten Parameters Totalimpulseintrag pro Boratom zurückgeführt.

Ein Schwerpunkt ist die getrennte Untersuchung von Keimbildung und Wachstum. Nach der c-BN-Nukleation können Ionenenergie und Ionenmasse deutlich reduziert werden bei Aufrechterhaltung des c-BN-Wachstums. Die mögliche Reduzierung des Ionenbeschusses während des Wachstums wird hinsichtlich des Totalimpulseintrages in die Schicht quantifiziert und die Auswirkungen auf das Schichtwachstum beschrieben.

Die haftfesten, homogenen und phasenreinen h-BN- und c-BN-Schichten wurden einer umfassenden Charakterisierung unterzogen. Es werden optische und mechanische Eigenschaften vorgestellt.

Schlagwörter

kubisches Bornitrid, hexagonales Bornitrid, HF-Magnetronzerstäubung, DC-Magnetronzerstäubung, dünne Schichten, mechanische Eigenschaften, optische Eigenschaften, Mikrostruktur, Schichtwachstum

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Superharte Materialien	5
1.2	Herstellung von c-BN-Schichten	7
1.3	Modellierung des c-BN-Wachstums	8
1.3.1	Subplantationsmodell	8
1.3.2	Stressmodell	10
1.3.3	Quantifizierung mit der physikalischen Größe „Impuls“	10
1.3.4	Sputtermodell	11
1.3.5	Vergleich der Modelle	12
1.4	Zielstellung	12
2	Schichtherstellung	14
2.1	Magnetronzerstäubung	14
2.1.1	HF-Magnetronzerstäubung	15
2.1.2	DC-Magnetronzerstäubung	16
2.2	Apparativer Aufbau	17
2.2.1	Vakuumbeschichtungsanlage	18
2.2.2	Magnetronsputterquelle	19
2.3	Beschichtungen	20
3	Plasmacharakterisierung	24
3.1	Ionenenergie und Ionenstrom	24
3.2	Plasmadiagnostik mit LANGMUIR-Sondentechnik	27
3.3	Plasmadiagnostik mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES)	30
4	Schichtcharakterisierung und Schichteigenschaften	32
4.1	Untersuchung der Struktur und optischer Eigenschaften mit optischen und röntgenografischen Methoden	32
4.1.1	FOURIER-transformierte Infrarotspektroskopie	32
4.1.2	NIR/Vis/UV-Spektroskopie	35
4.1.3	Ellipsometrie	37
4.1.4	Ramanspektroskopie	39
4.1.5	Röntgenbeugung und -reflexion	41
4.2	Elektronenmikroskopische Phasenanalyse	43
4.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenbeugung (ED)	43
4.2.2	Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	45
4.3	Elementanalyse	45
4.3.1	Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)	45
4.3.2	Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)	46
4.3.3	Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)	46

4.4	Untersuchung der Morphologie und mechanischer Eigenschaften.....	47
4.4.1	Profilometrie.....	47
4.4.2	Optische Schichtdickenmessung.....	48
4.4.3	Rasterelektronenmikroskopie (SEM).....	48
4.4.4	Atomkraftmikroskopie (AFM).....	48
4.4.5	Bestimmung des Reibwertes.....	48
4.4.6	Elastizitätsmodul- und Härtebestimmung mit Nanoindentor.....	50
4.4.7	Bestimmung der Schichtspannung.....	51
4.4.8	Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit laserinduzierten Oberflächenwellen.....	55
4.5	Zusammenstellung der Schichteigenschaften.....	56
5	Wachstumsmechanismen bei der Bornitrid-Schichtherstellung.....	57
5.1	Ausbildung verschiedener BN-Phasen	57
5.2	Einfluß von Ionenenergie und -fluß auf c-BN-Gehalt und Wachstumsrate.....	65
5.3	Verfahrensvergleich - Teilchenbilanzen.....	67
5.4	Arbeitsgaszusammensetzung und Temperaturabhängigkeit.....	70
5.4	Stabilität der Schichten, Schichtspannung.....	74
5.6	Getrennte Betrachtung von Nukleation und Wachstum.....	78
6	Zusammenfassung.....	85
7	Literaturverzeichnis.....	87
	Danksagung.....	92
	Erklärung.....	93
	Thesen.....	94
	Lebenslauf.....	96

1 Einleitung

1.1 Superharte Materialien

Seit einigen Jahren hat sich der Begriff „superharte Materialien“ für Werkstoffe, die eine Härte von mindestens 40 GPa aufweisen [1], etabliert. Diese Materialien besitzen zum Teil auch andere dem Diamant ähnliche extreme mechanische, thermische, elektrische und optische Eigenschaften [1, 2]. Auf Grund dieser Eigenschaften, die sie für viele Anwendungen als interessant erscheinen lassen, sind diese Materialien Gegenstand intensiver internationaler Forschungstätigkeit [1, 2]. Die Arbeiten konzentrieren sich dabei sowohl auf die Verbesserung des Verständnisses von Wachstumsmechanismen, als auch auf die Charakterisierung von Materialeigenschaften.

Einige dieser Materialien, die durch sp^3 -hybridisierte Bindungsstrukturen gekennzeichnet sind, können aus den Elementen Bor, Kohlenstoff und Stickstoff hergestellt werden. Wichtige Struktur- und Materialdaten sind für tetraedrisch gebundenen amorphen Kohlenstoff (ta-C), für Diamant und für kubisches Bornitrid (c-BN) in Tab. 1.1 zusammengefaßt.

Tab. 1.1: Eigenschaften der diamantähnlichen Materialien ta-C, Diamant, c-BN [2]

	ta-C	Diamant	c-BN
Struktur	amorph	Zinkblende	Zinkblende
Gitterkonstante [nm]	-	0,3567	0,36157
Bindungsabstand [nm]	$\approx 0,152$	0,1545	0,157
Atomdichte [nm ⁻³]	≈ 150	176,27	170
Massendichte [g/cm ³]	≈ 3	$\approx 3,51$	3,487
Vickershärte [GPa]	> 40	≈ 100	≈ 70
spezifische Wärmeleitfähigkeit [W/cm/K]	1-7	20	13
linearer Wärmeausdehnungskoeffizient [K ⁻¹]	$5 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Bandabstand [eV]	≈ 3	5,45	> 6
spezifischer Widerstand [Ω cm]	10^{10}	> 10^{10}	> 10^{10}
Brechungsindex n	2-3	2,4	2,117

Im folgenden sollen die kristallinen Verbindungen aus einerseits Kohlenstoff, der *Diamant*, und andererseits Bor und Stickstoff, das *kubische Bornitrid*, betrachtet werden. Beide besitzen eine Zinkblendestruktur (Abb. 1.1). Jedes Atom ist durch vier σ -Bindungen mit den nächsten Nachbarn verbunden. Die kurzen Bindungsabstände in alle Richtungen bedingen die extreme Festigkeit dieser Materialien. Alle Valenzelektronen sind lokalisiert, damit sind Diamant und c-BN elektrisch isolierend. Neben der Zinkblendestruktur existieren noch Wurzitphasen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten. Diese sind ebenfalls sp^3 -gebunden und besitzen auch ähnliche Eigenschaften wie die der Zinkblendestrukturen.

Die Eigenschaften des kubischen Bornitrids lassen dieses Material als hochinteressanten Kandidaten für viele Anwendungen erscheinen. Am naheliegendsten ist der Einsatz von c-BN als Verschleißschuttschicht für Werkzeuge. c-BN reagiert im Gegensatz zu Diamant auch bei hohen Temperaturen nicht mit Eisen und ist daher zur Bearbeitung von eisenhaltigen Werkstoffen geeignet. Ein weiterer Vorteil gegenüber Diamant ist diesbezüglich die Oxydationsbeständigkeit von c-BN bei hohen Temperaturen > 1000°C. Weitere Anwendungen sind als Wärmeableitungsschicht für elektronische Bauelemente, als Hochtemperaturhalbleiter oder als Schutzschicht für optische Bauteile denkbar.

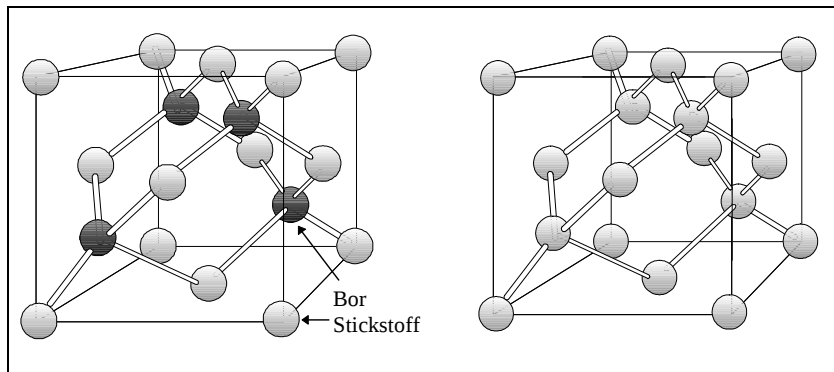


Abb. 1.1: Kristallstruktur von c-BN (links) und Diamant (rechts)

Neben den sp^3 -gebundenen kristallinen Phasen gibt es auch sp^2 -gebundene kristalline Modifikationen aus Kohlenstoff, *Graphit*, und aus Bor und Stickstoff, *das hexagonale Bornitrid (h-BN)*, die nicht zu den „superharten Materialien“ gehören. Allerdings besitzt das h-BN für die vorliegende Arbeit erhebliche Bedeutung, so daß es an dieser Stelle erwähnt werden soll. Die Strukturen von Graphit und h-BN weisen Analogien auf (Abb. 1.2). Ebenso wie das Graphit besitzt das h-BN eine hexagonale Kristallstruktur mit leicht verschiebbaren Schichtebenen. Die Atome sind mit den nächsten Nachbarn durch σ -Bindungen trigonal gebunden. In den Ebenen des h-BN ist dabei ein Boratom mit drei Stickstoffatomen verbunden und analog jedes Stickstoffatom mit drei Boratomen. Zwischen den Schichtebenen des h-BN und Graphits existieren nur schwache van-der-Waals-Bindungen. Hexagonales Bornitrid und Graphit weisen eine unterschiedliche Stapelfolge auf. Während beim h-BN die Sechseringe in Richtung c-Achse direkt übereinander positioniert sind, befindet sich beim Graphit jeweils ein Kohlenstoffatom über dem Zentrum eines Sechseringes.

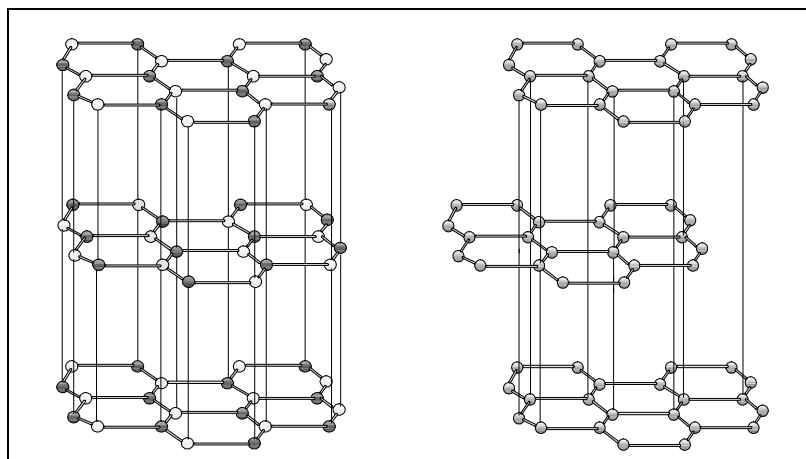


Abb. 1.2: Kristallstruktur von hexagonalem Bornitrid (links) und Graphit (rechts)

Es gibt auch amorphen Kohlenstoff mit unterschiedlichem Gehalt an sp^3 -Bindungen. Dieses Material wurde lange Zeit als diamantähnlicher Kohlenstoff (diamondlike carbon - DLC) bezeichnet. Es hat sich dafür mittlerweile die Bezeichnung ta-C für „tetrahedral amorphous carbon“ bzw. a-C:H für wasserstoffhaltige Schichten durchgesetzt. Die Bezeichnung amorphes Bornitrid (a-BN) wird für amorphe Schichtbereiche verwendet (zum Beispiel in [3]), die bisher lediglich am Interface zwischen Substrat und Schicht gefunden wurden. Die Ionizität der B-N-Bindungen bevorzugt allerdings eine Kristallisation von stöchiometrischem BN-Material [4]. Die amorphen Bereiche am Interface können mit dem Einfluß von Fremdatomen aus dem Interfacebereich oder unzureichender Stöchiometrie erklärt werden.

1.2 Herstellung von c-BN-Schichten

In diesem Kapitel soll die Synthetisierung von kubischem Bornitrid als dünne Schicht vorgestellt und diskutiert werden. Nachdem mit dem Hochdruck-Hochtemperatur- (HP-HT-) Verfahren c-BN bei Drücken von 5 GPa und Temperaturen von ca. 1000°C hergestellt worden ist [5], unternahm man Anstrengungen, dieses Material auch als dünne Schicht abzuscheiden. Für die damals hergestellten Schichten prägte man den Begriff i-BN [6]. Das „i“ steht dabei für Ionenunterstützung. Die Härte dieser Schichten wurde mit 30 GPa angegeben und Anteile von kubischem Bornitrid wurden nicht nachgewiesen. Seit Anfang der 90er Jahre hat es, auch parallel zur vorliegenden Arbeit, erhebliche Fortschritte bei der Herstellung von Bornitridschichten gegeben. Diese sollen nun zusammengefaßt und dabei der derzeitige Stand beschrieben werden, wobei einige wichtige Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt worden sind, an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt werden.

Zur Synthetisierung von c-BN-Schichten eignen sich verschiedenste CVD- (Chemical Vapour Deposition) und PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition). Bei den **CVD-Verfahren** werden mit Hilfe einer Substratbiasspannung Ionen aus der Plasmarandschicht auf das Substrat beschleunigt. Ionenenergien bis zu einigen 100 eV sind dabei üblich. Die Ladungsträgerdichten sind in der Größenordnung von 10^{10} cm^{-3} und gearbeitet wird bei relativ niedrigen Drücken bis 2 Pa. Unterschiede ergeben sich in der Art der verwendeten Quellschubstanzen und der Erzeugung des Plasmas. Bei den für die c-BN-Abscheidung genutzten **PVD-Verfahren** liegen die für die Schichtbildung benötigten Ausgangsmaterialien zum Teil in fester Form vor. Diese Ausgangsmaterialien werden dann in atomarer oder ionischer Form auf unterschiedliche Art und Weise in Richtung Substrat bewegt. Zusätzlich wird bei all diesen Verfahren die wachsende Schicht einem Ionenbeschuß ausgesetzt, entweder einem Gemisch aus Edelgas- und Stickstoffionen oder ausschließlich Stickstoffionen. Eine Sonderstellung nimmt die massenselektive Ionenstrahldeposition (MSIBD) ein, bei der für die c-BN-Herstellung ausschließlich mit Bor- und Stickstoffionen gearbeitet wird [7].

Alle Verfahren, mit denen zweifelsfrei c-BN abgeschieden worden ist, weisen wichtige Parallelen auf und bedingen einige Gemeinsamkeiten der Schichtstruktur und Schichteigenschaften, die im folgenden vorgestellt und exemplarisch referenziert werden.

- Die Elemente Bor und Stickstoff können in verschiedener Form atomar oder ionisiert von den unterschiedlichsten Ausgangsschubstanzen oder -materialien angeboten werden.
- Während des Wachstums muß die Schicht einem Ionenstrom ausgesetzt werden, der durch die schichtbildenden Komponenten selbst oder durch Edelgas erfolgen kann. Niedrige Ionenenergien bedingen höhere Ionenströme. Niedrigere Ströme können durch höhere Ionenenergien kompensiert werden (Abb. 1.3).
- c-BN wird nur nachgewiesen, wenn die Schichten ungefähr stöchiometrisch sind [8].
- Vor dem Einsetzen des c-BN-Wachstums wird typischerweise eine mehr (50 nm) oder weniger (ca. 5 nm) dicke nichtkubische BN-Schicht beobachtet [3].
- Es sind Substrattemperaturen von $T_s > 150 \text{ °C}$ für die c-BN-Nukleation notwendig [9, 10].
- Die durch die ionengestützten Verfahren abgeschiedenen c-BN-Schichten stehen unter hohen Druckspannungen $> 4 \text{ GPa}$ [11].
- BN-Schichten, die mit CVD-Verfahren hergestellt werden, weisen nicht so hohe c-BN-Anteile wie PVD-BN-Schichten auf [12].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es trotz aller Unterschiedlichkeit der Abscheidungsverfahren sehr viele Parallelen bezüglich der notwendigen physikalischen Bedingungen für das c-BN-Wachstum gibt.

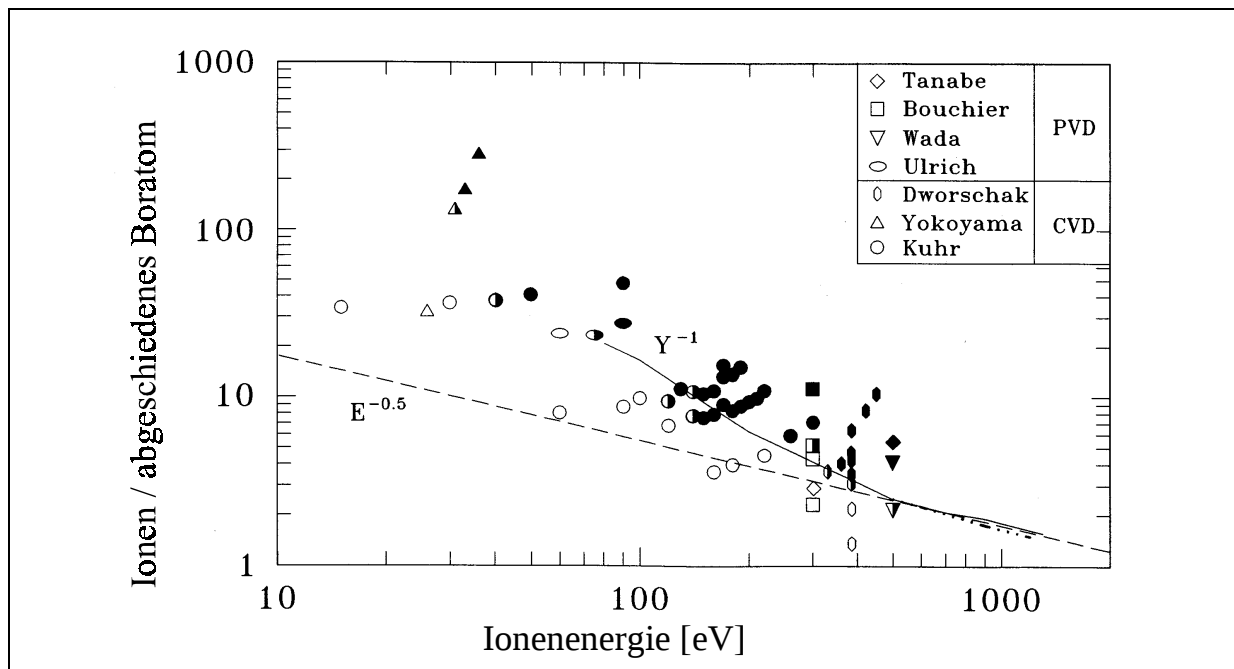


Abb. 1.3: Datensammlung [13], die den Zusammenhang zwischen Ionenenergie und Ionenfluß pro abgeschiedenem Boratom verdeutlicht. Es sind 4 PVD- und 3 CVD-Verfahren berücksichtigt. Dargestellt sind die Parameter, bei denen h-BN (offene Symbole) und c-BN wächst (volle Symbole) und der Übergangsbereich (halboffene Symbole). Niedrige Ionenenergien und Flußverhältnisse (Ionen pro abgeschiedenes Boratom) führen zum h-BN-Wachstum. Eine Erhöhung dieser Parameter kann zum c-BN-Wachstum führen. Eine weitere Erhöhung hat das Überwiegen von Rücksputtereffekten (kein Schichtwachstum) zur Folge.

1.3 Modellierung des c-BN-Wachstums

Die in Kapitel 1.2 genannten Bedingungen bezüglich des Ioneneinflusses für das Wachstum der kubischen Phase werden durch Modelle beschrieben, die im folgenden vorgestellt werden sollen. Dabei wird die derzeitige Sicht beschrieben. Einige im Rahmen dieser Arbeit erzielte Ergebnisse, die die Modellierung des Wachstumsprozesses betreffen, werden dabei noch nicht berücksichtigt.

1.3.1 Subplantationsmodell

Das sogenannte Subplantationsmodell wurde von Lifshitz und Mitarbeitern 1990 erstmals vorgestellt [14]. „Subplantation“ bezieht sich auf Teilchenimplantation unter („sub“) die Oberfläche eines Substrates oder einer Schicht. Robertson entwickelte daraus zunächst ein Modell zur quantitativen Beschreibung der Erhöhung des sp^3 -Anteils für Schichten aus Kohlenstoff [15] und später auch für Bornitridschichten [4, 16]. Die Idee dieses Modells besteht darin, daß die durch direkte oder indirekte Subplantation (Abb. 1.4) unter die Oberfläche eingedrungenen und während eines „thermal spike“ nicht relaxierten Teilchen eine lokale Dichteerhöhung $\Delta\rho/\rho$ bewirken [16]. Unter einem „thermal spike“ ist dabei die zeitlich und örtlich in sehr kleinem Maßstab ($t \approx 10^{-11}$ s, $r \approx 10$ Atomradien mit $E = 300$ eV)

durch den Energieeintrag der Ionen verursachte lokale Erhitzung auf einige 1000 °C zu verstehen [17]. Der Anteil β der während eines „thermal spike“ (mit Energieeintrag E) auf eine Energie $> E_0$ aktivierten Atome ist durch folgende Beziehung gegeben [17]:

$$\beta = 0.016 p (E/E_0)^{5/3} \quad (1.1)$$

Dabei ist E_0 die Aktivierungsenergie der Relaxation und p ein materialabhängiger Parameter der Größenordnung 1. Die Defekterzeugung wird bestimmt durch das Eindringen von Teilchen auf n Zwischengitterplätze (mit der Eindringwahrscheinlichkeit f) und deren Relaxation (mit der Relaxationswahrscheinlichkeit β) während eines „thermal spike“, mit $\Phi = F_i/a$, dem Flußverhältnis aus Ionen (mit der Energie E) und eingebauten Teilchen.

$$n = \Phi f - \Phi \beta n = \frac{f}{\frac{1}{\Phi} + \beta} \quad (1.2)$$

Die Eindringwahrscheinlichkeit f wurde dabei anhand experimenteller Ergebnisse von Robertson bestimmt [18].

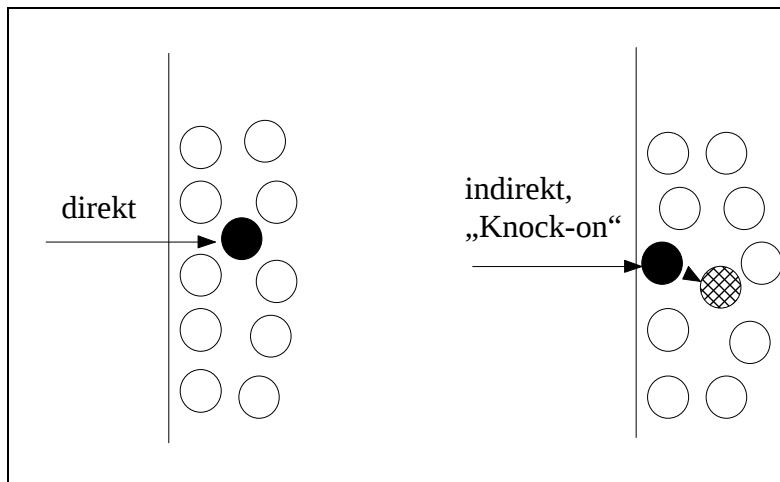


Abb. 1.4.: Direkte und indirekte (oder knock-on) Subplantation.

Bei der direkten Subplantation wird das schichtbildende Teilchen direkt auf einen Zwischengitterplatz gebracht, bei der indirekten Subplantation wird das schichtbildende, an der Oberfläche kondensierte Teilchen, durch Ionen in die Schicht geschossen

Es ist jedoch noch zu berücksichtigen, daß es bei der c-BN-Bildung infolge des Ionenflusses mit der Energie E zum Rückspattern von Material kommen kann. Damit ist die Verdichtung des Materials, die proportional der Schichtspannung σ ist, letztendlich gegeben mit:

$$\sigma \propto \frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{f}{\frac{1}{\Phi} - f - \Phi s(E) + k E^{5/3}} \quad (1.3)$$

mit $k = 0.016 p E_0^{-5/3}$ und $s(E)$, der Sputterausbeute. Ulrich [19] stellte den Zusammenhang von c-BN-Gehalt und Massendichte in Abhängigkeit von der Ionenenergie dar und konnte seine experimentellen Ergebnisse gut mit Gleichung (1.3) beschreiben.

1.3.2 Stressmodell

McKenzie und Mitarbeiter entwickelten zunächst für ta-C ein Modell [20], welches die Bildung von sp^3 -Bindungen oberhalb eines durch die biaxiale Spannung σ verursachten hydrostatischen Druckes σ_h ($\sigma_h = 2/3 \sigma$) beschreibt. Die Spannungswerte liegen damit im Falle der diamantähnlichen dünnen Schichten ta-C und c-BN bei Werten von einigen GPa. Auf Grund dieser hohen Druckspannungen sollte h-BN in die dann thermodynamisch stabile Phase c-BN überführt werden [21]. Eine quantitative Beschreibung lieferte Windischmann [22]. Er geht von kleinen Substrattemperaturen T_s ($T_s/T_m < 0,25$ mit T_m , der Schmelztemperatur) aus und vernachlässigt somit Relaxationsvorgänge. Für die Rate R der unter die Oberfläche implantierten Atome ergab sich eine Proportionalität zum Ionenfluß F_i und der Ionenenergie E mit:

$$R \propto F_i \sqrt{E} \quad (1.4)$$

Davis [23] erweiterte diese Vorstellung, indem er Relaxationsvorgänge mit einbezog und dabei den Zusammenhang entsprechend Gleichung (1.1) berücksichtigte. Die Differenz aus der defekterzeugenden und der defektrelaxierenden Rate ist die Anzahl der innerhalb des neu abgeschiedenen Materials erzeugte Defektdichte $\frac{n}{N}$:

$$\sigma \propto \frac{n}{N} \propto \frac{E^{1/2}}{\frac{1}{\Phi} + kE^{5/3}} \quad (1.5)$$

mit $k = 0,016pE_0^{5/3}$. Die Volumenänderung (*strain*) $\frac{dV}{V}$ bzw. Dichteerhöhung $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ kann näherungsweise als proportional zur Defektkonzentration $\frac{n}{N}$ angenommen werden [24]. Mit dem Zusammenhang für *strain* und *stress* [24] ergibt sich die Proportionalität in den Gleichungen (1.3) und (1.5) zur Schichtspannung σ . Der Ausdruck (1.5) gibt experimentell ermittelte Werte gut wieder, sowohl unter Verwendung von $\sigma \propto E^{1/2}$ als auch von $\sigma \propto E$ [12].

1.3.3 Quantifizierung mit der physikalischen Größe „Impuls“

Erste quantitative Aussagen bezüglich der c-BN-Bildung wurden von Kester und Messier [25] vorgestellt. Es wird, auch in Zusammenhang mit anderen Materialien und Abhängigkeiten physikalischer Eigenschaften, die Frage diskutiert, ob der Energieeintrag pro Atom (E/a) oder der Impulseintrag pro Atom (p/a) der entscheidende Parameter für die c-BN-Synthese sei. Die wachsende Schicht wurde dabei mit Stickstoff- und Edelgasionen verschiedener Masse der Energie 100...800 eV beschossen. Die Schichten wurden bezüglich ihres c-BN-Gehaltes und des Impulseintrages p_{SBC} , der bei einem einzelnen zentralen Stoß zwischen einem ankommenden Ion und einem Oberflächenatom (*single binary collision*) übertragen wird, ausgewertet:

$$\frac{p_{\text{SBC}}}{a} = \sum_i \frac{F_i}{a} \sqrt{2m_i E_i \gamma_i} \quad (1.6)$$

mit F_i/a , dem Fluß von Ionen pro Atom, m_i , der Ionenmasse, E_i , der Ionenenergie und einem Faktor γ_i , der die Effektivität des Übertrages der kinetischen Energie zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Masse für verschiedene Ionensorten i beschreibt. Korrekterweise müßte in Formel (1.6) statt m_i die Masse des gestoßenen Atoms m_a stehen. Die Auswertung ergab, daß die Bildung der kubischen Phase weniger mit einem bestimmten Energieeintrag pro Atom, als vielmehr mit einem Impulsübertrag pro Atom skaliert.

Mirkarimi [26] versuchte ebenfalls, die c-BN-Bildung auf einen physikalischen Parameter zurückzuführen und zu quantifizieren. Die wachsende Schicht wurde auch hier mit einem Gemisch aus Stickstoff- und Edelgasionen der Masse m_i und unterschiedlicher Energie E_i (500 - 1200 eV) beschossen. Die Auswertung wurde sowohl mit der von Kester et al. [25] verwendeten Formel (1.6), ihrer korrekten Version unter Verwendung der Masse m_a , als auch unter Verwendung des „totalen“ Impulsübertrages ohne den Faktor γ ausgewertet. Der totale Impulseintrag p_{tot} pro Atom a ist definiert als:

$$\frac{p_{\text{tot}}}{a} = \sum_i \frac{F_i}{a} \sqrt{2m_i E_i} \quad (1.7)$$

Die experimentell ermittelten Daten ließen sich sehr gut mit Gleichung (1.7) beschreiben. Der „totale Impulseintrag“ skaliert mit dem c-BN-Gehalt, und es wurde ein Schwellwert von etwa $200 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ pro Atom bzw. $400 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ pro Boratom während des Schichtwachstums für die Herausbildung der kubischen Phase im untersuchten Bereich gefunden.

1.3.4 Sputtermodell

Das Sputtermodell wurde von Reinke und Mitarbeitern [13, 27] vorgeschlagen. Die Grundaussage des Modells ist, Sputterprozesse für das Wachstum von c-BN-Schichten verantwortlich zu machen. Bei allen ionengestützten Beschichtungsprozessen treten Sputterprozesse als Begleiterscheinung auf. Genügend hohe Ionenenergien und Ionenströme können den effektiven Beschichtungsprozeß vollständig verhindern, daß heißt, es wächst keine Schicht. Diese Prozesse sind abhängig von der Art der Ionen und vom Schichtmaterial. Die Unterschiede in der Sputterausbeute (*Sputter Yield* Y) für h-BN und c-BN sind die Grundlage für das Sputtermodell. Ankommende Teilchen lagern sich, so die Autoren, sowohl an sp^2 - als auch an sp^3 -gebundenem Material an. Unterschiede in der Stoßausbeute führen dann zum selektiven Sputtern des h-BN, so daß das Wachstum des c-BN dominiert. In der Tat wurde experimentell ermittelt, daß die Sputterausbeute des h-BN etwa um den Faktor 1,5 höher sei als die des c-BN [12]. Allerdings ist der Unterschied in der Stoßausbeute zwischen h-BN und c-BN weitaus geringer als der für das Modell notwendige Wert von 2,4 [12]. Eigene Untersuchungen, auf die im Verlaufe dieser Arbeit nicht noch einmal eingegangen wird, ergaben, daß unter identischen Bedingungen durch Ätzen mit einem Argonplasma für eine h-BN-Schicht eine um 1/3 größere Ätzrate als für die c-BN-Schicht zu verzeichnen war. Dies hat unter Beachtung der Massendichteunterschiede gleiche Sputterausbeuten zur Folge. Darüber hinaus ist eine einige Monolagen dicke sp^2 -gebundene Oberfläche nachgewiesen worden [28, 29]. Das Modell setzt jedoch die Existenz von sp^2 - und sp^3 -gebundenem Material an der Oberfläche voraus und liefert auch keine Beschreibung der c-BN-Nukleation.

1.3.5 Vergleich der Modelle

Einige wichtige Argumente, die gegen das Sputtermodell sprechen, wurden in Kapitel 1.3.4 bereits genannt, ein weiterer wesentlicher Aspekt wird in Kapitel 5 vorgestellt. Das Subplantationsmodell und das Stressmodell widersprechen sich nicht grundsätzlich. Es werden lediglich verschiedene Ursachen für die Entstehung der hochdichten Phase genannt. Während das Subplantationsmodell die Druckspannungen als **Folge** des Ionenbeschusses darstellt, wird dieser im Stressmodell als **Ursache** für eine Phasenumwandlung genannt.

Zusammenfassend soll gesagt sein, daß das c-BN-Wachstum ausschließlich durch massiven Ionenbeschuß gewährleistet werden kann und dieser durch direkte und indirekte Subplantation eine Verdichtung des Materials bewirkt. Die auftretenden hohen Druckspannungen in c-BN-Schichten scheinen also eine Folge des Ionenbeschusses zu sein. Der Formalismus des Stress- und des Subplantationsmodells ist ähnlich. Die auftretende Druckspannung sollte durch hohe Ionenenergien E und niedrige Flußverhältnisse $\phi = F_i/a$ verringert werden können. Höhere Ionenenergie bewirken eine Verschiebung des Gleichgewichtes aus Defektgenerierung und Defektrelaxation hin zu einer geringeren Defektanzahl pro wachsendem Schichtvolumen (Gleichungen 1.3, 1.5).

BN-Beschichtungsergebnisse bezüglich der Ausbildung der kubischen Phase lassen sich im untersuchten Ionenmasse- und Ionenenergiebereich gut mit dem Totalimpulseintrag pro Atom p_{tot}/a in die wachsende Schicht beschreiben [26]. Mirkarimi [26] ermittelte im untersuchten Energiebereich einen Schwellwert für die c-BN-Bildung von etwa $200 \text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$. Der Totalimpulseintrag scheint auch physikalisch relevanter zu sein als der Impulsübertrag durch einen einzelnen Zweierstoß, da jener den tatsächlichen Verhältnissen, dem gesamten Impuls- und Energieübertrag eines Ions in die Schicht durch Stoßkaskaden, eher entspricht.

1.4 Zielstellung

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren gerade erste Vorstellungen zur Modellierung des c-BN-Wachstums veröffentlicht [21, 25] worden, und es kristallisierten sich Gemeinsamkeiten für die c-BN-Abscheidung mit verschiedenen CVD- und PVD-Methoden heraus, wobei allerdings zum Teil auch widersprüchliche Ergebnisse publiziert wurden. Es gab innerhalb der letzten Jahre bei der Forschung am Bornitrid erhebliche Fortschritte. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der internationale Wissensstand erreicht und die reproduzierbare Herstellung von c-BN-Schichten ermöglicht werden. Es sollte versucht werden, zur Diskussion beizutragen und neue Aspekte einzubringen. Das bedeutete, stets die jeweils nächsten Arbeiten an den bis dahin erreichten Ergebnissen und dem aktuellen Stand zu orientieren. Die konkreten behandelten offenen Fragestellungen lassen sich in folgende Schwerpunkte einordnen:

1. Verfahrensentwicklung und Begründung eines Skalierungsparameters

Es sollte geprüft werden, ob die c-BN-Bildung mit Hilfe eines solchen Skalierungsparameters quantifiziert werden kann. Am Anfang der Arbeiten sollte, ausgehend von vorliegenden Berichten über die Zerstäubung eines h-BN-Targets, die vorhandene Vakuumbeschichtungsanlage derart auf- und umgebaut werden, daß die Beschichtungsparameter den Bedingungen für die c-BN-Synthese genügen. Ausgehend von den dabei gewonnenen Erkenntnissen sollte versucht werden, diese zu verallgemeinern und

auf andere Sputterprozesse zu übertragen. Dabei war im Anschluß an das HF-Zerstäuben eines h-BN-Targets das reaktive Zerstäuben eines Bortargets zuerst im HF-Modus zu realisieren. Ein weiterer Schritt sollte die Untersuchung des reaktiven Sputterns mit einem heißen (und damit hinreichend leitfähigen) Bortarget im DC-Modus sein. Die Ideen zur Arbeit mit Bortargets wurden im Verlaufe der Arbeit entwickelt. Die angewandten drei Zerstäubungsverfahren sollten dann unter Einbeziehung plasmadiagnostischer Methoden und der ermittelten Schichteigenschaften verglichen werden, insbesondere hinsichtlich des Einflusses des Ioneneintrages auf Wachstumsrate und c-BN-Gehalt. Die Ergebnisse sollten im Zusammenhang mit Teilchenflußbilanzen diskutiert werden und das Finden eines verallgemeinerten physikalischen Skalierungsparameters für die c-BN-Bildung ermöglichen.

2. Schichtstruktur, Wachstumsmechanismen

In einem weiteren Schwerpunkt sollte die Struktur der Schichten untersucht werden. Das c-BN-Wachstum auf einer h-BN-Nukleationsschicht wurde bereits diskutiert [3]. Es war die Frage zu klären, ob diese Lagenstruktur eine allgemeine Erscheinung einer c-BN-haltigen Schicht sei und ob die Dicke dieser Nukleationsschicht möglicherweise durch die Beschichtungsparameter beeinflussbar ist. Der Einfluß dieser Zwischenschicht auf Enthäftungsmechanismen und die Auswirkungen von Variationen des Gasgemisches und der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum sollten untersucht werden.

3. Getrennte Beschreibung von Nukleation und Wachstum

Im Verlaufe der Arbeit wurde die Idee entwickelt, die c-BN-Nukleation und das c-BN-Wachstum getrennt zu betrachten. Alle bisher veröffentlichten Werte bezüglich notwendiger Ionenenergien und Flußverhältnisse (Abb. 1.3) wurden bei Beschichtungen mit konstanten Parametern erarbeitet. Mit der Kenntnis der für die Herstellung relativ phasenreiner c-BN-Schichten notwendigen Parameter sollte die Frage beantwortet werden, ob es möglich sei, eine Trennung von Nukleation und Wachstum von c-BN zu realisieren und eventuell für das letztere eine neue niedrigere Grenze des notwendigen Ioneneintrages zu finden und damit die bis dahin diskutierten relevanten Modelle zu erweitern.

4. Schichteigenschaften

Viele der wichtigen Materialeigenschaften wurden bis dahin lediglich an HP-HT-Kristallen und nicht anhand von Schichten untersucht, so daß auch bezüglich der Charakterisierung der Schichten und der Bestimmung von Schichteigenschaften ein erheblicher Informationsbedarf bestand. Falls es möglich sei, relativ phasenreine BN-Schichten mit Dicken > 100 nm herzustellen, sollte begonnen werden, diese hinsichtlich ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren.

2 Schichtherstellung

In diesem Kapitel soll die Abscheidung von BN-Schichten mit der Methode der Magnetronzerstäubung behandelt werden. Sputterverfahren, insbesondere die Magnetronzerstäubung, sind geeignet, c-BN im Vergleich zu den anderen Abscheidungsverfahren relativ großflächig, homogen und mit beachtlicher Rate abzuscheiden. Die auf dem Substrat wachsende Schicht wird durch Gleichspannung oder eine hochfrequente Wechselspannung einem Ionenbeschuß ausgesetzt. Meist muß die Ladungsträgerdichte im Plasma durch ein zusätzliches Magnetfeld [30, 31] noch erhöht werden, um die für das c-BN-Wachstum erforderlichen Ionenströme zu gewährleisten. Ausgangspunkt ist eine kurze Beschreibung des Verfahrens, wobei sowohl die Hochfrequenz (HF)- als auch die Gleichstrom (DC)-Zerstäubung berücksichtigt werden. Nach einer Einordnung dieser Methoden hinsichtlich der Herstellung von c-BN-Schichten aus heutiger Sicht sollen die experimentellen Voraussetzungen und die Vorgehensweise für die Beschichtungen beschrieben werden.

2.1 Magnetronzerstäubung

Das Prinzip der Magnetronzerstäubung soll im folgenden anhand von Abb. 2.1 kurz dargestellt werden. Dieses Verfahren beruht auf einer Niederdruck-Gasentladung. Durch Anlegen einer genügend hohen negativen Vorspannung an das Target, das aus dem zu zerstäubenden Material besteht, wird ein Plasma gezündet. Ein Elektronenringstrom wird durch das Magnetfeld $\vec{B}$ kreisförmig über die Oberfläche mit $\vec{v}_D$, der Driftgeschwindigkeit, geführt und ionisiert dabei das Arbeitsgas. Die Elektronen führen dabei innerhalb der kreisförmigen Bewegung über die Targetoberfläche, bedingt durch das elektrische und das magnetische Feld, Gyrationbewegungen zur Targetoberfläche aus, von wo sie wieder in das Plasma zurückgeführt werden. Die dabei generierten und in die Randschicht (siehe Kapitel 3) tretenden Ionen werden im elektrischen Feld $\vec{E}$ der Randschicht in Richtung Targetoberfläche beschleunigt und bewirken einen Abtrag des Targetmaterials in atomarer oder ionischer Form und die Emission von Sekundärelektronen, die dann zum Elektronenringstrom beitragen. Die Effektivität dieses Prozesses ist abhängig von der Ladung, der Masse, dem Auftreffwinkel und der Energie der Ionen sowie von der Art und Struktur des zu zerstäubenden Targets.

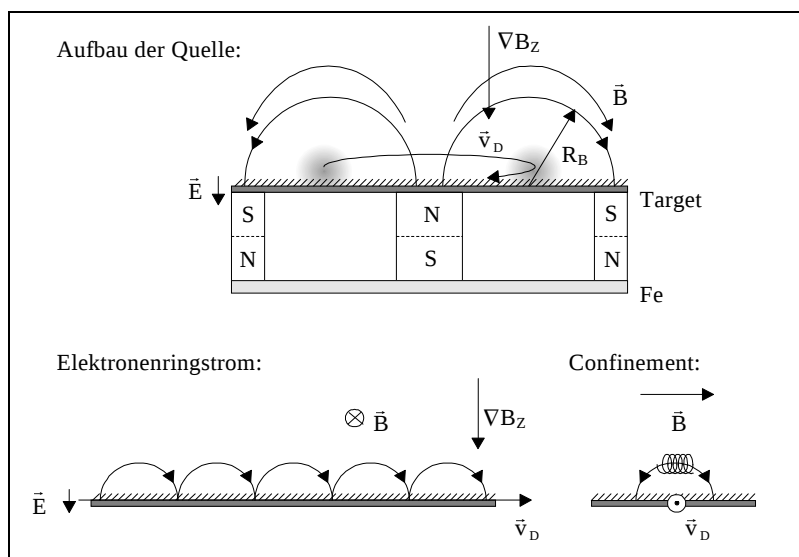


Abb. 2.1: Prinzip der Magnetronzerstäubung [32]

2.1.1 HF-Magnetronzerstäubung

Die Hochfrequenzzerstäubung (*r.f. sputtering*) ist geeignet, auch mit isolierenden *Targets* zu arbeiten. Die Zusammenhänge gelten ebenso für die Anwendung einer HF-Spannung auf die *Substratelektrode* und werden in diesem Zusammenhang mit betrachtet.

Die Zündung eines Plasmas und die Ausbildung eines entsprechend hohen Potentialunterschiedes zwischen dem Plasma und der Elektrode wird durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung aufgeprägt. Während der ersten positiven Halbwelle erreichen auf Grund der größeren Beweglichkeit (geringeren Masse) erheblich mehr Elektronen die Elektrodenoberfläche, als während der ersten Perioden Ionen (siehe Kapitel 3.1.2). Das heißt, die Oberfläche der Elektrode wird so lange negativ aufgeladen, bis im Mittel gleich viele Elektronen wie Ionen das Target erreichen (Abb. 2.2) und zeitlich gemittelt der Gesamtstrom gleich Null ist. Die sich an der Oberfläche einstellende negative DC-Spannungskomponente ist die Biasspannung U_{Bias} . Sie wird im folgenden, falls sie sich auf die Substratelektrode bezieht, als Substratbiasspannung U_{BS} bezeichnet.

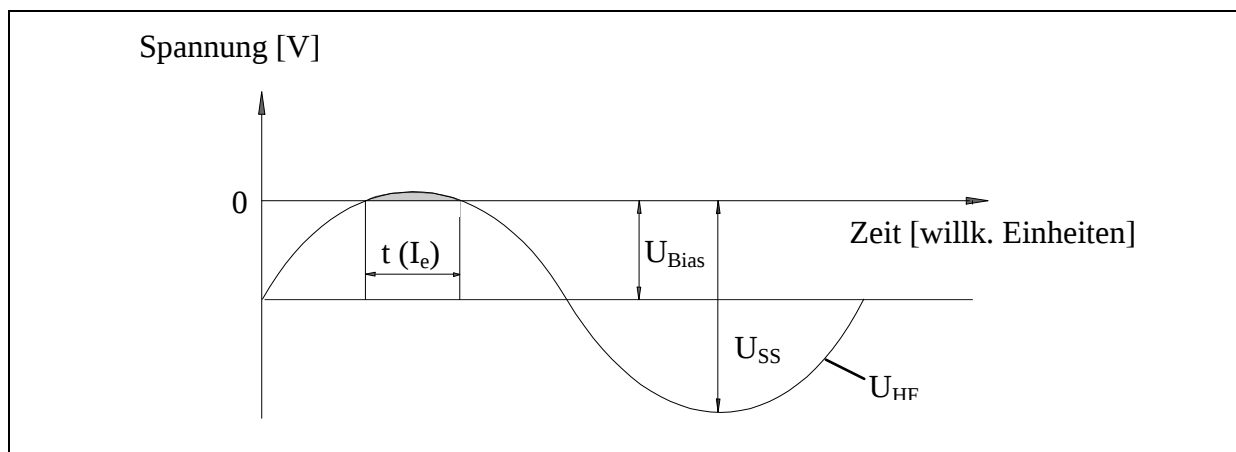


Abb. 2.2: Spannungsverlauf an der Targetoberfläche während einer Periode. U_{HF} ist die angelegte hochfrequente Wechselspannung mit U_{SS} , der Spitzen-Spitzen-Spannung. Ein Elektronenstrom I_e fließt jeweils während der kurzen Zeit $t(I_e)$, bei positiv geladener Targetoberfläche.

$$\int_0^T I_e dt = \int_0^T I_i dt \quad (2.1)$$

Es muß also kein Strom *durch* die HF-Elektrode fließen, was targetseitig die Zerstäubung isolierender Materialien wie hexagonales Bornitrid erlaubt und darüber hinaus substratseitig auch einen konstanten Ionenstrom bei einer isolierenden dünnen Schicht gewährleistet. Dieser Prozeß ist damit sowohl für den Zerstäubungs- als auch für den Wachstumsprozeß elementar.

Die sich ausbildende Biasspannung U_{BS} zwischen betrachteter Targetoberfläche U_{Target} und Gegenelektrode U_{GE} , in unserem Fall die Rezipientenwand und die Abschirmung der Elektroden, ist abhängig von der eingespeisten HF-Leistung und dem Flächenverhältnis

$$\left(\frac{A_{\text{GE}}}{A_{\text{Target}}} \right) \text{ der beiden Elektroden:}$$

$$\left(\frac{A_{\text{GE}}}{A_{\text{Target}}} \right)^n = \frac{U_{\text{Target}}}{U_{\text{GE}}} \quad (2.2)$$

wobei für n verschiedene Werte angegeben werden: $n = 2 \dots 4$ [33, 34]. Dieser Zusammenhang schränkt die Eignung des HF-Sputterverfahrens für großflächige Beschichtungen mit entsprechenden Targetoberflächen ein.

Mieno und Yoshida [30] gelang 1990 als ersten die c-BN-Herstellung mit diesem Verfahren. Als Arbeitsgas kamen sowohl reines Argon als auch ein Argon/Stickstoffgemisch zum Einsatz. Mit einem zusätzlichen Magnetfeldes und einer HF-induzierten Substratvorspannung $U_{\text{BS}} = -250 \text{ V}$ konnte mit Hilfe des Infrarotspektrums (siehe Kapitel 4.1.1) in der gewachsenen Schicht c-BN nachgewiesen werden. Teilweise im Gegensatz dazu konnten Bewilogua und Mitarbeiter [31] in reinem Argon kein c-BN synthetisieren. Dies gelang jedoch bei einem Anteil von mindestens 3% Stickstoff im Arbeitsgas. Die Abscheidungen erfolgten ebenfalls mit Magnetfeldunterstützung. Kulikovskiy [35] gelang die Abscheidung und der Nachweis von Bornitrid der kubischen Modifikation durch HF-Magnetronzerstäubung eines h-BN-Targets und Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung an das Substrat in reiner Argon-Atmosphäre. Ulrich [36, 37] benutzte für die c-BN-Abscheidungen ebenfalls eine HF-Magnetronanordnung mit einem h-BN-Target. Bemerkenswert ist, daß eine Magnetronsputterquelle mit relativ starkem Magnetfeld (ca. 0.1 T) eingesetzt wurde. Die damit verbundene hohe Ladungsträgerdichte im Plasma gewährleistet niedrige Arbeitsdrücke von 10^{-3} mbar und ausreichend hohe Ionenströme in Richtung Substrat auch ohne zusätzliches Magnetfeld. Der Ioneneintrag in die Schicht wird in diesem Zusammenhang auch als Ionenplattieren bezeichnet. Elena [38] schied BN-Schichten sowohl im DC- als auch im HF-Modus ab. Es kamen dabei Bortargets und h-BN-Targets zum Einsatz. Es wurde ohne Ionenbeschuß auf die wachsende Schicht gearbeitet. Dem entsprechend bestanden die Schichten ausschließlich aus nichtkubischem Material und wiesen relativ geringe Härtewerte bis maximal 13 GPa auf. Lühje [39] untersuchte die grundsätzliche Eignung von B_4C als Sputtertarget zunächst im Hochfrequenzbetrieb, um mit den damit gewonnenen Erkenntnissen c-BN im DC-Modus abzuscheiden. Das HF-Verfahren erwies sich als geeignet, c-BN von diesem Targetmaterial abzuscheiden. Stickstoffkonzentrationen im Arbeitsgas von mindestens 10% waren dazu nötig. Die im Target enthaltene Elementkonzentration von 20% Kohlenstoff konnte auf ca. 8% in den Schichten reduziert werden.

2.1.2 DC-Magnetronzerstäubung

Bei der DC-Zerstäubung wird das Target als Kathode geschaltet. Aus diesem Grund eignen sich nur leitfähige Materialien für diese Zerstäubungsmethode. Es werden seit ca. 1994 auch DC-Sputterverfahren für die c-BN-Abscheidung untersucht. Dies hat verschiedene für die Schichtabscheidung wesentliche Ursachen:

1. DC-Verfahren sind einfacher zu handhaben.
2. Die Skalierung auf Hochratebeschichtungen ist einfacher.
3. Großflächige Targets können einfacher zum Einsatz kommen.
4. Die Anlagenausstattung ist preiswerter.
5. Man arbeitet mit reproduzierbaren und vergleichbaren Prozeßparametern wie Entladungsspannung und -strom, umgesetzte Leistung am Target und Leistungsdichte an der Targetoberfläche.

Man kann, wie bereits beschrieben, nur mit leitfähigen Targets arbeiten. Aus diesem Grunde kommen h-BN grundsätzlich und Bor im Normalbetrieb für die c-BN-Abscheidung als Targetmaterial nicht in Frage. Die Arbeit mit dem B_4C -Target konnte von Schütze und Mitarbeitern [40] vom HF-Betrieb auf das DC-Verfahren übertragen und c-BN abgeschieden werden. Das zweite bis jetzt erfolgreich durchgeführte DC-Magnetronzerstäubungsverfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt und in [41] näher beschrieben. Dabei wird ein mittels einer kurzzeitigen (ca. 1 min) HF-Entladung vorgeheiztes reines Bortarget, das bei ca. 800° C einen hinreichend geringen elektrischen Widerstand besitzt, als Sputterkathode eingesetzt. Abb. 2.3 zeigt die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes einer Borkathode, welche für die Zündung einer Vakuumbogenentladung [42,43] extern geheizt wurde. Bei einer Spannung von ca. 600 V und einem Stromfluß von ca. 0,3 A durch das Bor-Sputtertarget ist dieser Prozeß selbststabilisierend. Wärmeverluste des Targets werden durch die ohmsche Heizung ausgeglichen.

Mit diesem DC-Sputterverfahren konnten erfolgreich c-BN-Schichten hergestellt werden [41]. Es stellt damit eine praxisrelevante Eigenentwicklung dar. Der relativ hohe Kohlenstoffgehalt, der beim Gebrauch eines B_4C -Targets nur schwer zu vermeiden ist und erheblichen Einfluß auf Schichteigenschaften haben kann, wird damit verhindert.

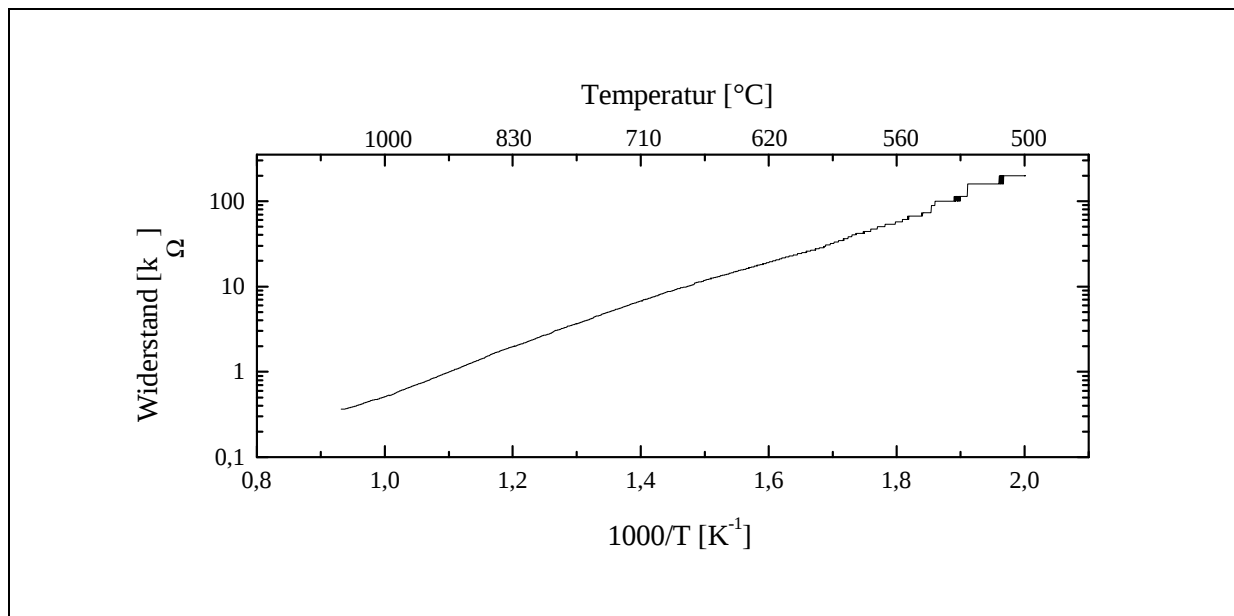


Abb. 2.3: Elektrischer Widerstand einer extern geheizten Borkathode in Abhängigkeit von der Temperatur [42]

2.2 Apparativer Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die experimentellen Voraussetzungen für die c-BN-Abscheidung geschaffen und zum Teil weiterentwickelt. Dies geschah in mehreren Teilschritten. Unter anderem wurden ein leistungsstarker HF-Generator und eine HF-taugliche Magnetronsputterquelle in die vorhandene Anlage integriert. Die Sputterquelle wurde im weiteren Verlauf dahingehend modifiziert, daß auch mit hohen HF-Leistungen bis 1500 W gearbeitet werden kann. Dies wurde gelöst, indem sowohl die elektrische als auch die Wasserzuführung für die Kühlung des Quellengrundkörpers über das selbe Kupferrohr ($\varnothing$ 6 mm) realisiert wurden. Im Verlaufe der Arbeiten wurde die Beschichtung mit verschiedenen Verfahren durchgeführt:

1. HF-Magnetronzerstäubung mit einem Target aus hexagonalem Bornitrid
2. HF-Magnetronzerstäubung mit einem Target aus Bor
3. DC-Magnetronzerstäubung mit einem Target aus Bor.

Mit der reaktiven Magnetronzerstäubung mit dem Bortarget wurde nach Kenntnis des Autors erstmals c-BN hergestellt. Im Verlauf der Arbeiten mit diesen Abscheideverfahren wurde die Anlage mit plasmadiagnostischer Meßtechnik ausgerüstet, die es erlaubt, grundsätzliche Erkenntnisse bezüglich des BN-Wachstums und zum Vergleich der drei Verfahren zu gewinnen. Die Beschichtungsanlage und die Magnetronsputterquelle sollen im folgenden detaillierter vorgestellt werden.

2.2.1 Vakuumbeschichtungsanlage

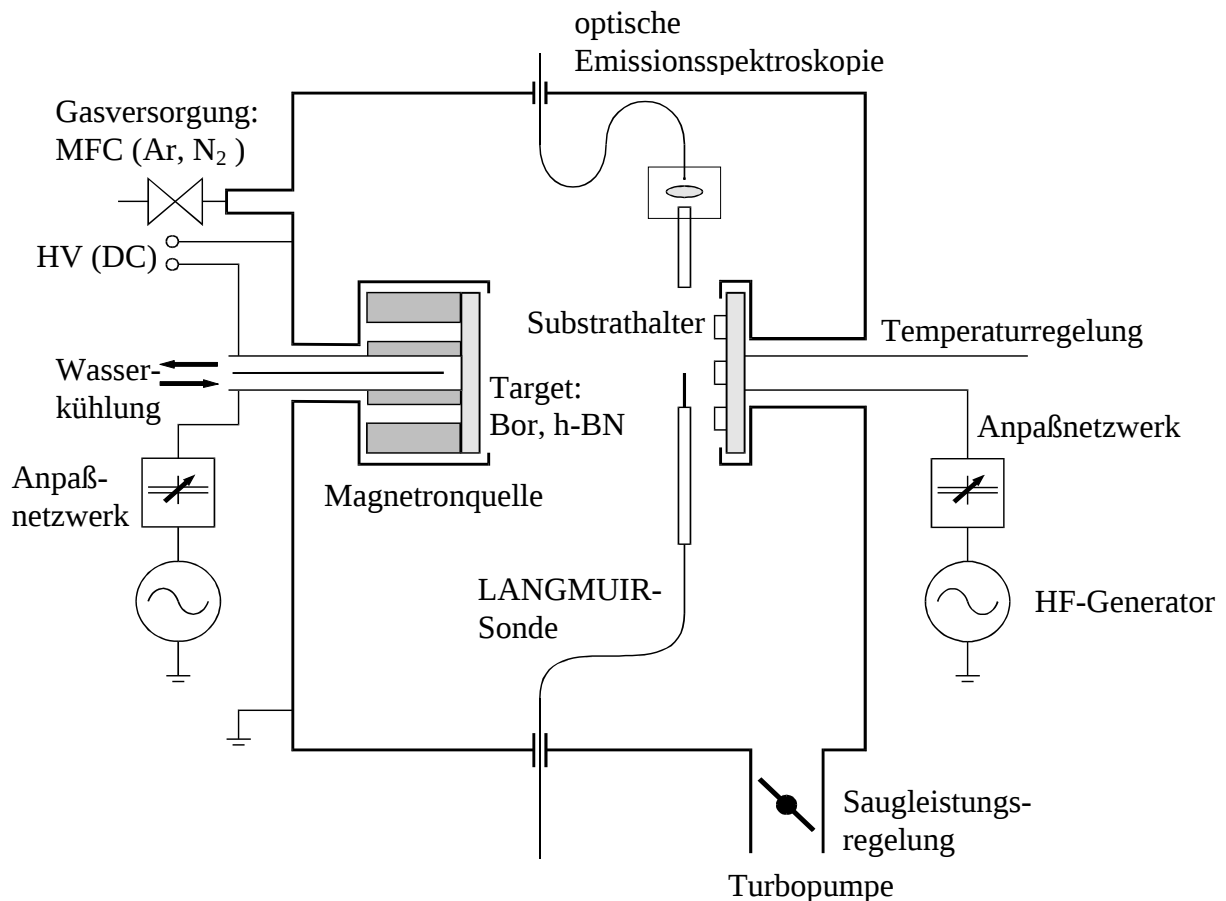


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Vakuumbeschichtungsanlage PLS 570.

Die **Kammer** der Beschichtungsanlage (Abb. 2.4) besteht aus Edelstahl und ist wassergekühlt, die Innenwände werden durch auswechselbare Aluminiumfolie vor Beschichtungen geschützt. Substratstation und Magnetronquelle sind horizontal verschiebbar. Damit können Abstandsvariationen realisiert werden. Das **Pumpensystem** besteht aus einer Drehschiebervorpumpe Duo 030A und einer Turbomolekularpumpe TPH 2200 S der Firma Balzers. Die **Substratstation** ist temperaturgeregt. Es lassen sich während des Beschichtungsprozesses Temperaturen zwischen ca. 200° C und 500° C einstellen und

konstant halten. Die Substrate lassen sich auf einer Fläche von ca. 120 cm² positionieren. Wichtig für das Schichtwachstum ist die Möglichkeit, während des Abscheideprozesses Ionen aus der Plasmarandschicht mit einer von außen angelegten **Substratvorspannung** auf die wachsende Schicht zu beschleunigen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies mit einem HF-Generator (Fa. Dressler, $P_{\max} = 600$ W) gewährleistet. Die sich einstellende DC-Komponente läßt sich ablesen und wird als Substratvorspannung oder Substratbiasspannung U_{BS} bezeichnet (Kapitel 2.1.1). Es ist möglich, anstatt einer HF-Spannung auch eine Gleichspannung an den Substrathalter anzulegen. Auch damit konnte c-BN-Wachstum nachgewiesen werden. Jedoch birgt die Arbeit mit einer DC-Substratvorspannung beim Wachstum isolierender Schichten die Gefahr, daß mit zunehmender Schichtdicke ein undefinierter Teil der Spannung über der Schicht abfällt. Der **Gaseinlaß** ist massenflußgeregelt, und der **Totaldruck** wird mit einem gasartunabhängigen Baratron gemessen. Als Arbeits- bzw. Reaktivgas werden Argon (Reinheit 4.8) und Stickstoff (Reinheit 5.0) verwendet.

2.2.2 Magnetronsputterquelle

Die Magnetronsputterquelle ist nach Modifizierung der Kühlung und der elektrischen Zuführung gut zur DC- und HF-Zerstäubung von Bortargets und Targets aus hexagonalem Bornitrid geeignet. In Abb. 2.5 ist schematisch der Aufbau der Quelle dargestellt. Sie weist einige spezielle konstruktive Details auf, die für die vorliegende Arbeit von wesentlicher Bedeutung sind.

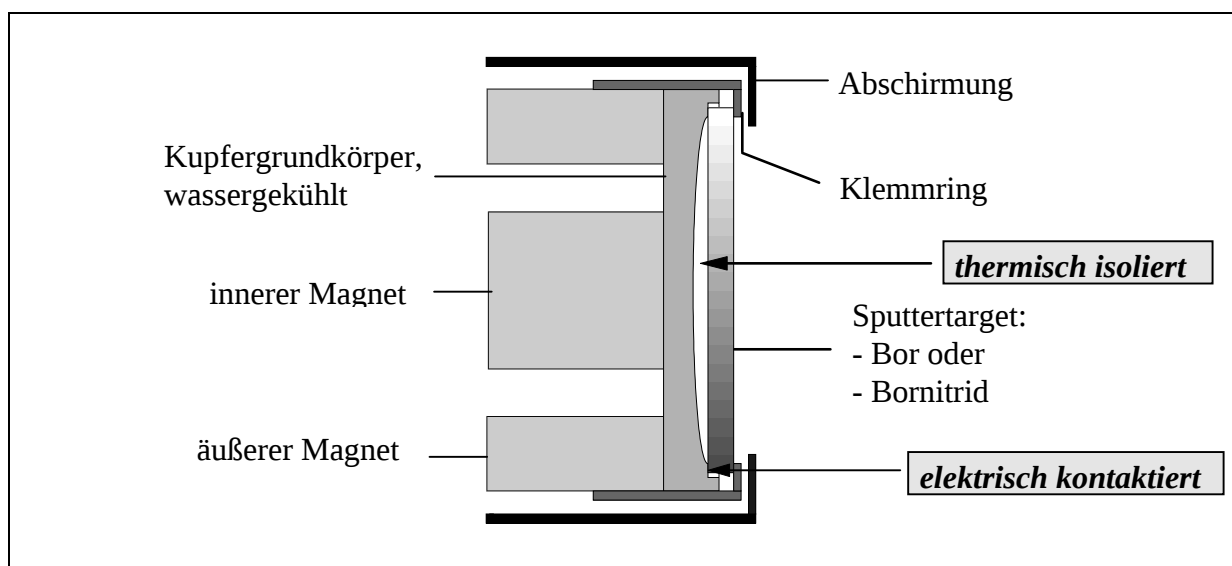


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Magnetronsputterquelle

1. Das Target wird durch den aufzuschraubenden Klemmring auf den Grundkörper gepreßt, dies erlaubt die Arbeit mit Targets verschiedener Dicke.
2. Es wird lediglich der Kupfergrundkörper mit den Magneten gekühlt, so daß sich ein Bonden der Targetrückseite erübrigt.
3. Der leicht konkave Aufbau des Grundkörpers gewährleistet einerseits eine ausreichende elektrische Verbindung zum Target, andererseits verhindert er die Kühlung des Targets. Dies wiederum ist die Voraussetzung für die Zündung und Aufrechterhaltung einer stabilen DC-Entladung mit einer heißen und damit leitfähigen Borkathode.

Das Magnetfeld der Magnetronsputterquelle (Abb. 2.6) ist mit ca. 50-100 mT unmittelbar über der Targetoberfläche relativ stark. Dies bedingt eine hohe Ladungsträgerdichte, was wiederum eine hohe Abscheiderate und ein stabiles Arbeitsregime bei dem für Sputterprozesse relativ niedrigen Druck von 0,2 Pa ermöglicht.

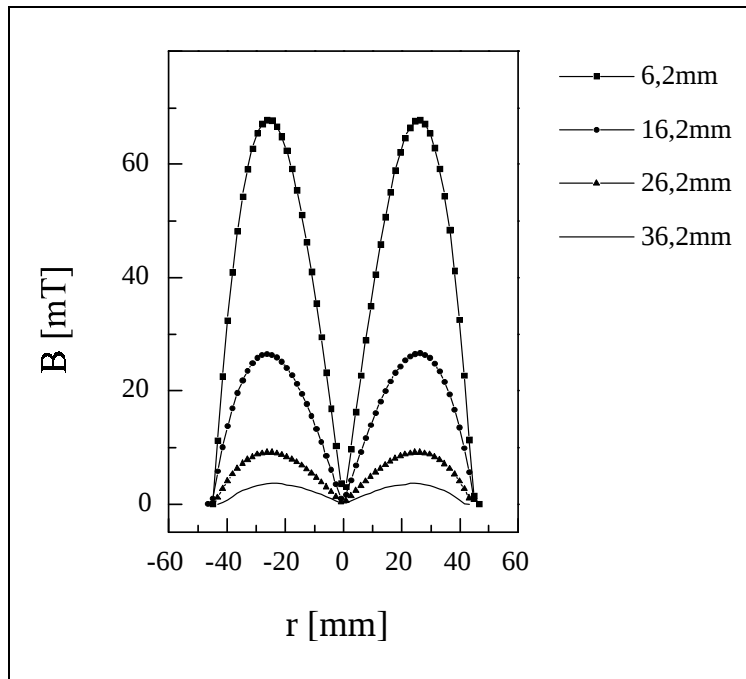


Abb. 2.6: Radiale Abhängigkeit der horizontale Magnetfeld-komponente über der Oberfläche der Quelle in verschiedenen Abständen. $r = 0$ ist der Mittelpunkt der Targetoberfläche.

2.3 Beschichtungen

In diesem Kapitel wird die Herstellung der Schichten beschrieben. Dabei werden die verwendeten Target- und Substratmaterialien, die eingestellten Parameterbereiche und die Vorreinigung der Substrate berücksichtigt.

Um Erkenntnisse über neuartiges Schichtmaterial zu gewinnen, empfiehlt es sich, auf Substratmaterialien zurückzugreifen, deren Eigenschaften gut bekannt sind, um die Charakterisierung zu erleichtern. Aus diesem Grunde wurden im Verlaufe der Arbeit nahezu ausschließlich Silicium-Substrate beschichtet. Wichtig für infrarotspektroskopische Untersuchungen ist die Beschaffenheit der Oberfläche auch der Rückseite. Es wurde deshalb stets ein doppelseitig poliertes Siliciumsubstrat mitbeschichtet. In Abb. 2.7 ist die Bestückung des Substrathalters mit Substraten für Standardbeschichtungen und die radiale Schichtdickeverteilung einer Beschichtung ohne Substratbiasspannung dargestellt.

Am Anfang der Arbeit wurde eine spezielle Art der Vorreinigung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Flußsäure durchgeführt. Diese sollte die Substrate von Verunreinigungen und der sich an der Oberfläche befindenden Siliciumoxidschicht befreien. Da diese Art von Vorreinigung für die Haftung der Schichten keinerlei Verbesserung brachte, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit darauf verzichtet. Die Vorreinigung der Substrate wurde durch Plasmaätzen in Argonatmosphäre unmittelbar vor der Beschichtung realisiert.

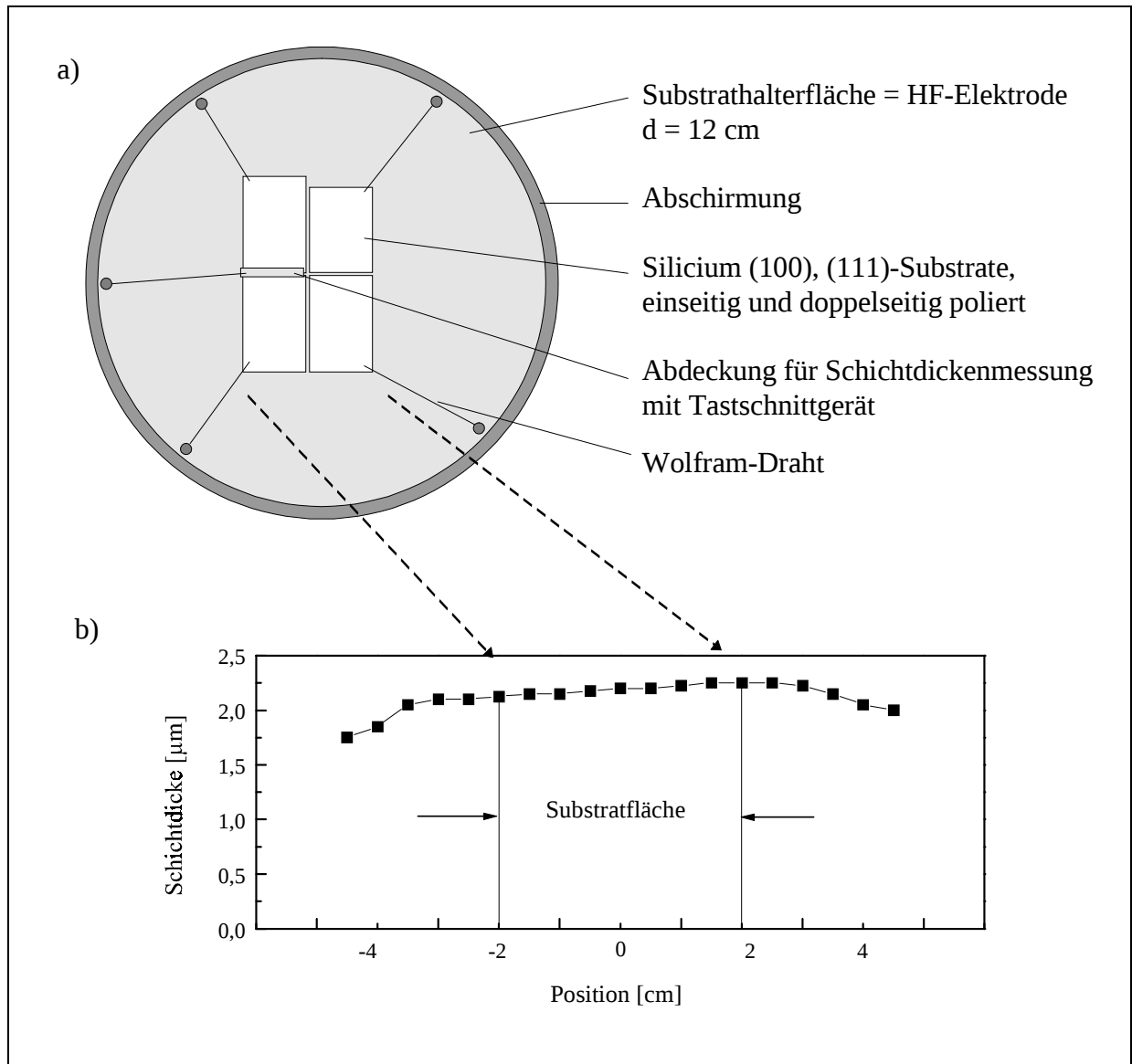


Abb. 2.7: a) Bestückung des Substrathalters mit Substraten, b) radiale Schichtdickenverteilung nach einer 90-minütigen h-BN-Beschichtung (HF-Magnetron, h-BN-Target, $P_T = 1000\text{W}$, $f = 100\text{sccm N}_2$), Schichtdickendifferenzen $\Delta d < 5\%$ auf der Substratfläche

Die Herstellung der Bornitridschichten erfolgte mit den bereits beschriebenen Magnetronzerstäubungsverfahren. In Tab. 2.1 sind die wichtigsten Materialdaten und Herstellungsparameter für die Verfahren zusammengefaßt. Die Substrattemperatur wurde jeweils vor Beginn der Beschichtung eingestellt und während des Schichtwachstums konstant gehalten. Die mit Thermoelementen in der Mitte und am Rand des Substrathalters gemessenen Abweichungen von der angezeigten Temperatur von $T = 350\text{ °C}$ waren kleiner als 10%. Die in Tab. 2.1 genannten Materialdaten und Parameter sind typische Werte für das c-BN-Wachstum. Darüber hinaus sind Variationen von Druck, Substrattemperatur und Arbeitsgaszusammensetzung durchgeführt worden, auf die an anderer Stelle eingegangen wird. Der Einfluß der Substratvorspannung auf das Schichtwachstum wird ebenso gesondert behandelt.

Tab. 2.1: Materialdaten und standardmäßige Beschichtungsparameter für die BN-Zerstäubungsprozesse

	HF		DC
Targetmaterial	h-BN, heiß gepreßt	Bor, heiß gepreßt	Bor, heiß gepreßt
Hersteller	Goodfellow	Goodfellow	Goodfellow
Reinheit (Herstellerangabe)	99,9%	99,9%	99,9%
Dichte	95%	45%	45%
elektrische Leistung	1000 W	500 W	200 W
Arbeitsdruck	0,2 - 1 Pa	0,2 - 1 Pa	0,2 - 1 Pa
Substrattemperatur	350 °C	350 °C	350 °C
Arbeitsgas	Argon, Stickstoff	Argon, Stickstoff	Argon, Stickstoff
Substratbiasspannung	bis -350 V	bis -300 V	bis -450 V
Anteil N ₂ am Gasfluß	3%	10%	10%

Die Beschichtungen wurden im allgemeinen in mehreren Teilschritten durchgeführt, die in Tab. 2.2 dargestellt sind. Das Schichtwachstum erfolgte auf der Substratfläche mit guter Dickenhomogenität (Abb. 2.7). Die beiden Verfahren mit dem Bortarget lieferten diesbezüglich analoge Ergebnisse.

Tab. 2.2: Prozeßstufen für die Standardbeschichtungen

Stufe	Ziel	Durchführung
1.	Targetreinigung	Entladung am Target mit hoher Leistung (1 kW) und geschlossener Blende zwischen Target und Substrat
2.	Targetreinigung und Substratätzung	Entladung am Target mit mittlerer Leistung (0,5 kW) und am Substrat mit hoher Substratvorspannung (-400 V) bei geschlossener Blende
3.	Beschichtungsprozeß	Entladung an Target- und Substratelektrode mit definierten Beschichtungsbedingungen

Um die Bedeutung der Targetvorreinigung zu demonstrieren, sei an dieser Stelle auf ein Ergebnis plasmadiagnostischer Prozeßkontrolle verwiesen. Mit der optischen Emissionsspektroskopie (OES) wurden innerhalb von 6 min nach Zünden der Targetentladung vier Spektren aufgenommen (Abb. 2.8). Unmittelbar nach dem Zünden werden im untersuchten Wellenlängenbereich von 250 nm bis 550 nm die stärksten Emissionssignale von OH-Gruppen und Wasserstoff detektiert. Erst nach einigen Minuten, das Target glüht mittlerweile, können deutliche Argonlinien und Stickstoffbanden vom Arbeits- und Reaktivgas beobachtet werden. Dieses Ergebnis demonstriert einerseits die Nützlichkeit plasmadiagnostischer Prozeßkontrolle und andererseits die Notwendigkeit einer Vorreinigung der Targets im Plasma vor dem Beschichtungsprozeß.

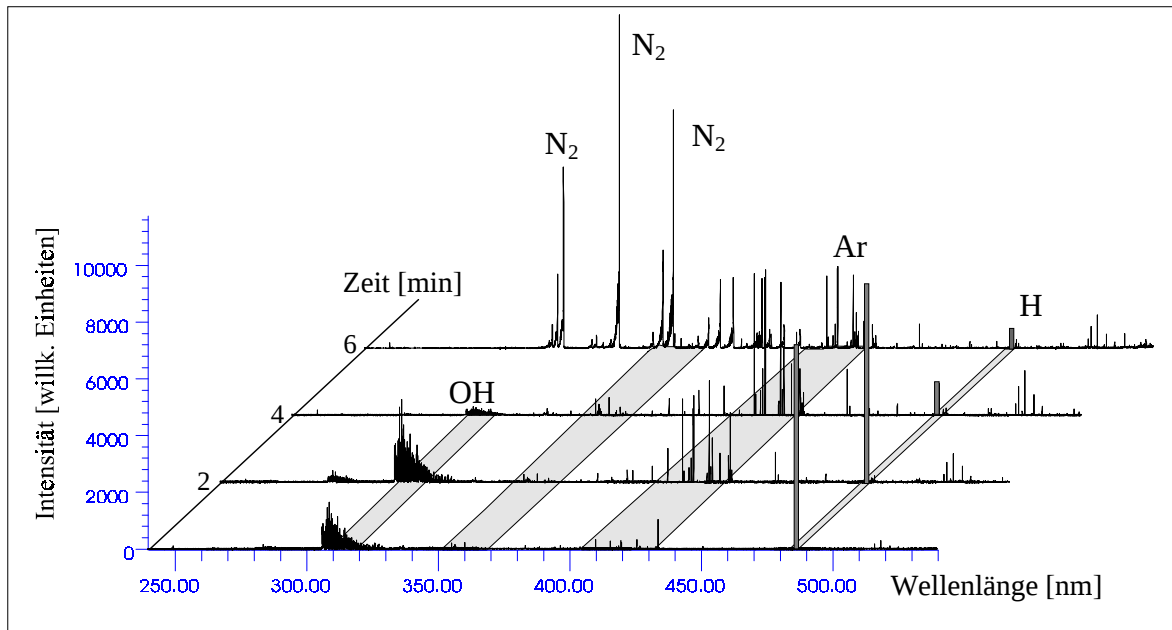


Abb. 2.8: vier im Zeitraum von 6 min nach Zündung einer HF-Entladung am Bortarget mit optischer Emissionsspektroskopie aufgenommene Spektren ($P_t = 500$ W, $f(\text{Ar}) = 90$ sccm, $f(\text{N}_2) = 10$ sccm)

Der hohe Gehalt von Fremdelementen im Bortarget vor einer Vorreinigung wird verdeutlicht durch das SIMS-Tiefenprofil (Abb. 2.9). Erhebliche Anteile von Kohlenstoff (10%), Wasserstoff und Sauerstoff (>30%) sind an der Targetoberfläche zu detektieren. Erst in der Tiefe des Targetmaterials nimmt die Konzentration dieser Elemente etwas ab. Im Bornitridtarget liegt die atomare Konzentration der nachgewiesenen Fremdelemente bei jeweils 5%.

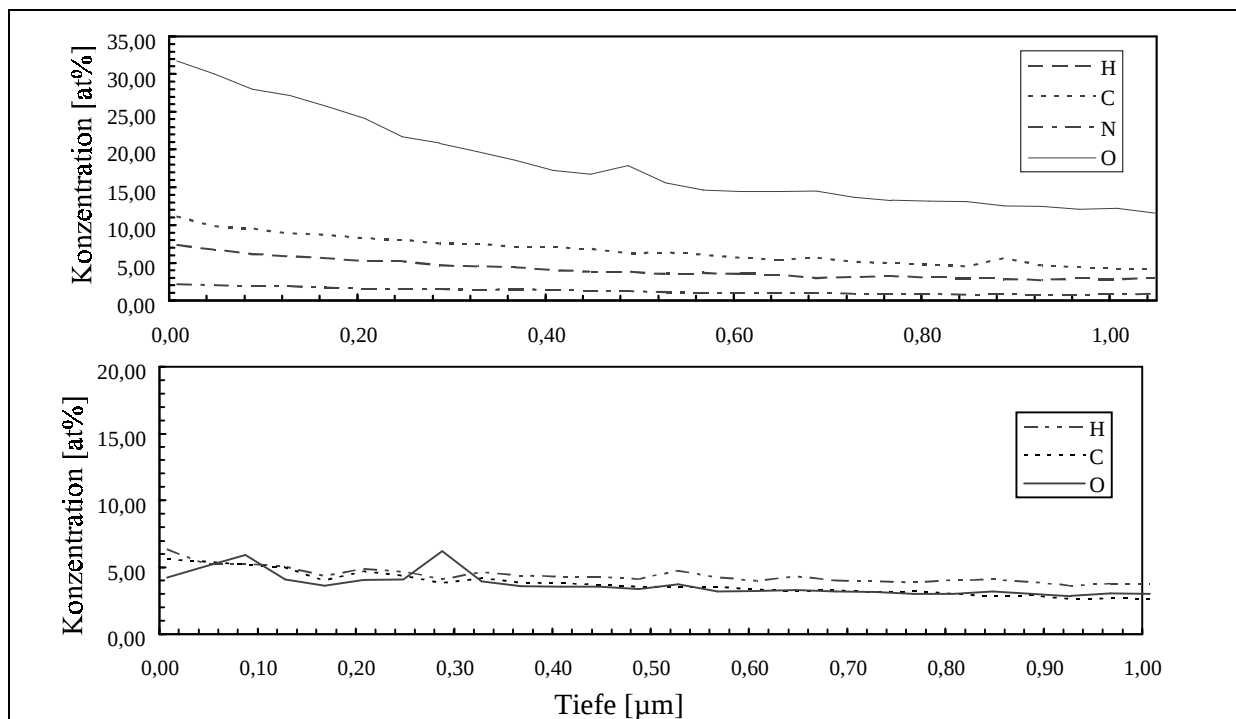


Abb. 2.9: SIMS-Tiefenprofile des Bortargets (oben) und des Bornitridtargets (unten), dargestellt sind lediglich die Fremdelemente

3 Plasmacharakterisierung

Die Plasmadiagnostik und die Nutzung der damit gewonnenen Ergebnisse für das Verständnis der Wachstumsprozesse hatte für diese Arbeit wesentliche Bedeutung. Im folgenden sollen einige wichtige und für die Arbeit relevante plasmabestimmte Parameter, das Meßprinzip und die Meßtechnik vorgestellt werden. Die wichtigsten Ergebnisse werden nicht gesondert, sondern im Zusammenhang mit anderen Ergebnissen diskutiert.

3.1 Ionenstrom und Ionenenergie

Bei den beschriebenen Magnetronzerstäubungsprozessen handelt es sich um Niederdruckgasentladungen. Dies sind, ganz allgemein, selbständige Gasentladungen zwischen zwei Elektroden im Druckbereich von 0,1 - 2 Pa. Sie sind durch zwei qualitativ unterschiedliche Bereiche gekennzeichnet - das Plasma und die Raumladungszonen oder Dunkelräume. Eine wesentliche Eigenschaft des Plasmas ist seine Quasineutralität, das heißt, es sind pro Volumeneinheit gleich viele positive (n_i) wie negative (n_e) Ladungen vorhanden. Für ausschließlich einfach geladene positive Ionen bedeutet das:

$$n = n_i = n_e \quad (3.1)$$

n wird auch als Plasmadichte bezeichnet.

In Niederdruckplasmen herrscht kein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen und Neutralteilchen bzw. Ionen. Dies wird verursacht durch die Unterschiede in der Energieaufnahme der Ladungsträger, bedingt durch die Massenunterschiede, und durch Unterschiede im Energieverlust bei Stößen [33]. Allerdings bildet sich zwischen gleichartigen Teilchen ein stationäres Gleichgewicht aus, daß annähernd einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung entspricht [44]. Diese beschreibt die statistische Verteilung der Teilchengeschwindigkeit für ideale Gase im thermodynamischen Gleichgewicht. Entsprechend dieser Verteilung besitzen die Teilchen j eine mittlere Geschwindigkeit von [33]:

$$\bar{v}_j = \sqrt{\frac{8kT_j}{\pi m_j}} \quad (3.2)$$

mit k , der Boltzmannkonstante und T_j und m_j , der Temperatur und der Masse der Teilchen j . Den sich im Plasma befindenden Teilchenarten j kann damit eine Temperatur zugeordnet werden, wobei gilt:

$$T_e \gg T_i, T_0 \quad (3.3.)$$

T_e ist die Elektronentemperatur und T_i und T_0 sind die Temperaturen der Ionen bzw. der Neutralteilchen. Die thermischen Energien kT der Elektronen liegen bei einigen eV und die der Neutralteilchen und Ionen bei etwa 25 meV [33].

Im Moment des Einbringens eines isolierten Körpers in ein Plasma treffen ihn die Ströme positiv geladenen Ionen j_i und Elektronen j_e :

$$j_i = \frac{en_i \bar{v}_i}{4} \quad (3.4)$$

$$j_e = \frac{en_e \bar{v}_e}{4} \quad (3.5)$$

Die höhere Temperatur und die geringere Masse der Elektronen bedingen anfangs auch eine um mehrere Größenordnungen höhere Elektronenstromdichte. Diese hat für einen isolierten Körper eine negative Aufladung bis zum stationären Gleichgewicht, dem sogenannten Floatingpotential (U_F), zur Folge, bei dem Ionenstrom und Elektronenstrom gleich groß sind.

Allgemein ausgedrückt, führt dies zu einer Verarmung der wandnahen Zone bezüglich derjenigen Sorte Ladungsträger, die die größere mittlere Geschwindigkeit besitzt. In Niederdruckgasentladungsprozessen führt die Verarmung des wandnahen Bereiches an Elektronen zu einer positiven Raumladungszone. Er wird als Dunkelraum bezeichnet, da die elektronenstoßinduzierten Anregungsprozesse dort nicht wie im Plasma stattfinden können, was eine wesentlich schwächere Strahlungsemission zur Folge hat. Die in den Dunkelraum eintretenden positiven Ionen werden in Richtung der negativ geladenen Oberfläche durch die Differenz aus Plasmapotential (U_P) und Floatingpotential (U_F) beschleunigt (Abb. 3.1) und erreichen diese mit der Energie:

$$E_{\text{kin}} = e \cdot (U_P - U_F) \quad (3.6)$$

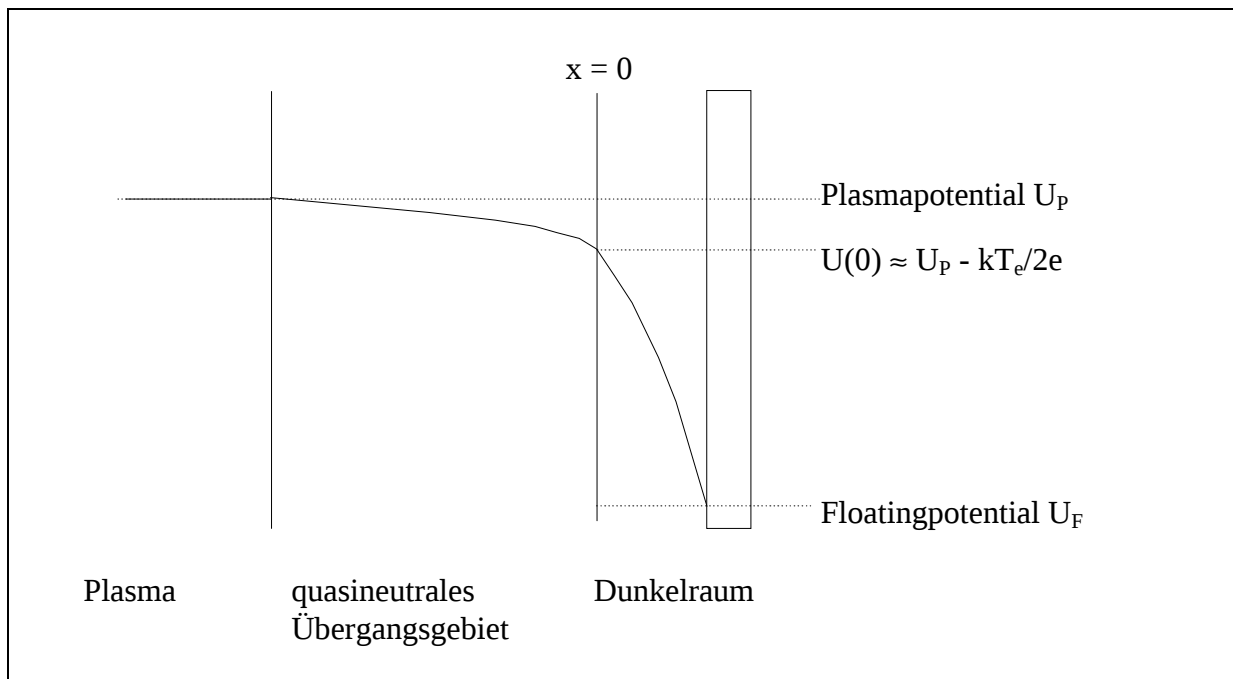


Abb. 3.1: Potentialverlauf zwischen Plasma und Wand. Der Ort $x = 0$ ist die Grenze zwischen Übergangsgebiet und Dunkelraum.

Bei Annahme einer stoßfreien Randschicht bleibt die Ionenstromdichte auch bei Veränderung von $(U_P - U_F)$ konstant, da eine Erhöhung der Ionengeschwindigkeit $\bar{v}_i$ zu einer Verringerung der Raumladungsdichte führen muß.

Zur Bestimmung der Ionenstromdichte betrachtet man den Ort $x = 0$ (Abb. 3.1) am Übergang Vorschicht (*presheath*) - Dunkelraum, der sogenannten Plasmakante. Der Ionenstrom auf eine floatende Sonde ist größer als der, den man nach der Gleichung (3.4) erwarten würde. Diese Abweichung wird mit der Übergangszone (*presheath*) zwischen Plasma und Raumladungszone erklärt, die durch das sogenannte Bohmkriterium [45] charakterisiert wird:

1. Dieser Übergangsbereich ist ein quasineutrales Gebiet mit einer schwachen elektrischen Feldstärke, was eine im Vergleich zur thermischen Geschwindigkeit erhöhte Eintrittsgeschwindigkeit der Ionen aus diesem Übergangsbereich in den Dunkelraum zur Folge hat.
2. An der Grenze Übergangszone/Raumladungszone ($x = 0$) gelte $n_i = n_e$.

Die den Übergangsbereich und die positive Raumladungszone durchquerenden Ionen besitzen an der Stelle $x = 0$ eine Mindestgeschwindigkeit (Bohm-Kriterium) von:

$$v_i \geq \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (3.7)$$

Die kinetische Energie der Ionen an der Stelle $x = 0$ wird durch den Potentialunterschied zwischen Plasma und Dunkelraumgrenze ($U_p - U(0)$) bestimmt:

$$\frac{m_i \cdot v_i^2(0)}{2} = e \cdot (U_p - U(0)) \quad (3.8)$$

Durch Einsetzen der Mindestgeschwindigkeit aus (3.7) erhält man:

$$U_p - U(0) = \frac{1}{2} \cdot \frac{kT_e}{e} \quad (3.9)$$

Damit und mit der Annahme, daß die Stromdichte durch die Randschicht konstant ist und durch die an der Stelle $x = 0$ ankommenden Ionen bestimmt wird, kann man die Stromdichte auf die Elektrode berechnen.

Die Elektronendichte (und damit auch die Ionendichte) an der Stelle $x = 0$ ergibt sich aus der Gleichung 3.9 und der Boltzmann-Gleichung [46]:

$$n_e(0) = n_{e,p} \cdot e^{-\frac{e \cdot (U_p - U(0))}{kT_e}} = n_{e,p} \cdot e^{1/2} \cong 0,6 \cdot n_{e,p} \quad (3.10)$$

mit $n_{e,p}$, der Elektronendichte im Plasma.

Mit den oben genannten Voraussetzungen ergibt dies eine Ionenstromdichte [46] auf die Wand von:

$$j_i = e \cdot n_i \cdot v_i = e \cdot n_i(0) \cdot v_i(0) = e \cdot n_e(0) \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (3.11)$$

$$j_i = 0,6 \cdot e \cdot n_{e,p} \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (3.12)$$

Diese **Ionenstromdichte** und die **Ionenenergie**, die durch die Substratbiasspannung (siehe Kapitel 2.1.1) bestimmt wird, sind für die BN-Abscheidung fundamentale Parameter, mit denen Vergleiche zwischen verschiedenen Verfahren bezüglich der BN-Synthesierung ermöglicht werden. n_e und T_e sind durch elektrische Sondenmessungen (Kapitel 3.2) zu bestimmen.

3.2 Plasmadiagnostik mit LANGMUIR-Sondentechnik

Um die Ionenstromdichte (nach Gleichung 3.12) aus dem Plasma auf eine Wand, also auch auf die substratbestückte Elektrode, zu bestimmen, sind quantitative Aussagen über Elektronentemperatur T_e und Ladungsträgerdichte n notwendig. Diese lassen sich mit LANGMUIR-Sonden ermitteln. Diese Sonden sind kleine metallische Elektroden, die variabel im Plasma positioniert werden können. Die Oberflächen der Sonden wechselwirken entsprechend den in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorgängen mit den Ladungsträgern im Plasma. Um Plasmakenngrößen zu bestimmen, legt man eine solche Sonde und eine Referenzelektrode auf unterschiedliche Potentiale und mißt den zwischen den Elektroden fließenden Strom. Der gemessene Strom I in Abhängigkeit von der Sondenspannung U ist die Sondenkennlinie, die von den oben genannten Plasmaeigenschaften abhängt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zylindrische Sonden verwendet. Der Aufbau der Sonden ist in Abb. 3.2 dargestellt. Prinzipiell sind auch andere Geometrien vorstellbar.

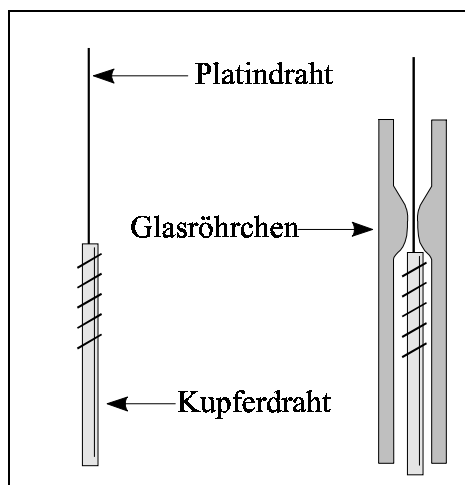


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der verwendeten LANGMUIR-Sonden mit Glaskörper (Isolator) und Platindraht (Elektrode mit Durchmesser $d = 100 \mu\text{m}$) [47]

Beim Einsatz von Sondentechnik zur Plasmacharakterisierung ist zu beachten, daß die Sonde eine Störung des Plasmas verursacht und man lediglich Eigenschaften des gestörten Plasmas mißt. Für die Auswertung werden folgende vereinfachende Annahmen zu Grunde gelegt [32]: Man geht davon aus, daß das Plasma homogen und isotrop ist, daß die Sonde in einem stoßfreien Regime arbeitet (mittlere freie Weglänge $\gg$ Sondenradius), die Ladungsträger nur Elektronen und einfach geladene Ionen sind, die Elektronentemperatur im Vergleich zur Iontemperatur sehr hoch ist, Fluktuationen im Plasma vernachlässigbar sind und daß die Sonden als klassische LANGMUIR-Sonden (Sondenradius $< 3 \cdot \text{Debyelänge } \lambda_D$) arbeiten [48].

Die Einfachsonde

Das Prinzip der Sondenmessungen soll im folgenden anhand einer idealen ebenen Sonde beschrieben werden. Die Meßanordnung einer Einfachsonde wird realisiert, indem die Sondenspannung zwischen Sonde und einer Elektrode der Entladung angelegt wird. Die Sondenkennlinien haben den in Abb. 3.3 dargestellten Verlauf.

Grundsätzlich ist der Sondenstrom I_S die Summe aus Elektronenstrom I_e und Ionenstrom I_i , wobei der den Ionenstrom zusätzlich beeinflussende Sekundärelektronenstrom vernachlässigt wird.

$$I_S = -(I_i + I_e) \quad (3.13)$$

Der Strom der Teilchen j hängt auch von der Oberfläche A_S der Sonde ab:

$$I_{j,0} = \frac{1}{4} \cdot e \cdot n_{j,0} \cdot \overline{v_j} \cdot A_S \quad (3.14)$$

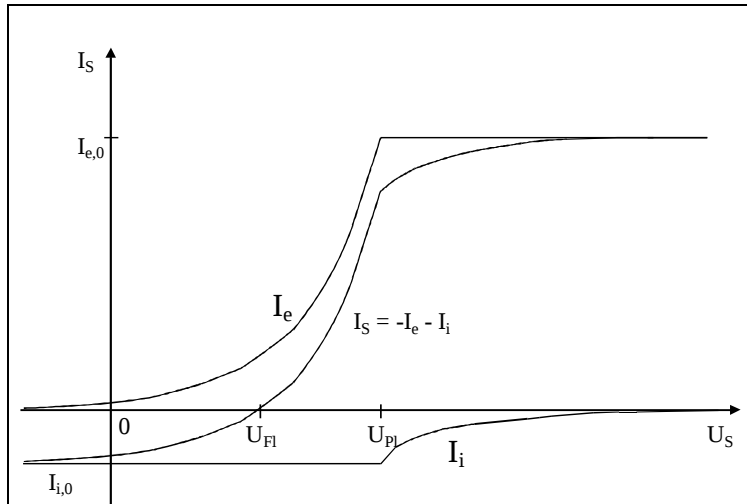


Abb. 3.3:
Idealisierte Kennlinie einer LANGMUIR-Einzelsonde.
Dargestellt ist der Sondenstrom I_S in Abhängigkeit von der angelegten Sondenspannung. U_{Fl} ist das Floatingpotential und U_{Pl} das Plasmapotential.

Ist die Sonde mit U_S gegenüber dem Plasmapotential U_P positiv vorgespannt, fließt der Elektronensättigungsstrom $I_{e,0}$, bei entsprechend negativer Vorspannung fließt der Ionensättigungsstrom $I_{i,0}$. Zusätzlich zum Ionensättigungsstrom können energiereiche Elektronen die negativ vorgespannte Elektrode erreichen. Dies wird durch den Elektronenanlaufstrom charakterisiert:

$$I_e = I_{e,0} \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot (U_P - U_S)}{kT_e}\right) \quad (3.15)$$

In analoger Weise gilt dieser Ausdruck auch für eine positiv vorgespannte Sonde und den Elektronensättigungs- und Ionenanlaufstrom.

Aus dieser Sondenkennlinie lassen sich einige charakteristische Plasmaeigenschaften direkt entnehmen bzw. berechnen. Der Wert an der Stelle $I_S = 0$, bei der die Summe aller Ströme gleich 0 ist, ist das bereits beschriebene Floatingpotential U_F .

Stellt man den Betrag des Elektronenanlaufstroms (nach Subtraktion des Ionensättigungsstromes vom Sondenstrom) logarithmisch dar, erhält man eine Gerade:

$$\frac{d \ln |I_e|}{dU} = \frac{e}{kT_e} \quad (3.16)$$

Die Elektronentemperatur bestimmt den Anstieg der Geraden und kann daraus ermittelt werden. Mit dem Elektronenstrom I_e bei der Sondenspannung U_{Pl} und der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen im Plasma (Gleichung 3.2) läßt sich die Elektronendichte berechnen:

$$n_e = \frac{4 \cdot |I_{e,0}|}{e \cdot \sqrt{\frac{8 kT_e}{\pi m_e}} \cdot A_s} \quad (3.17)$$

Auf Grund der Quasineutralität des Plasmas wird die so erhaltene Elektronendichte der Ionendichte gleichgesetzt, wird auch als Plasmadichte bezeichnet und ist die Grundlage für die Berechnung der Ionenstromdichte (Gleichung 3.12).

Die in Abb. 3.3 dargestellte Sondenkennlinie besitzt einen für ebene Sonden idealisierten Verlauf, denn sowohl Ionensättigungsstrom als auch Elektronensättigungsstrom weisen einen meßbaren Anstieg auf, der deutlich von Null verschieden ist. Dies wird durch die von der angelegten Spannung beeinflusste Dickenänderung der Raumladungszone verursacht, die damit eine Vergrößerung der effektiven Fläche A_s , die die Randschicht mit einschließt, bewirkt.

Die Doppelsonde

Für Messungen im oszillierenden Plasma ist die Einfachsonde ungeeignet bzw. muß aufwendig kompensiert werden. Es wird daher auf die Doppelsonde zurückgegriffen. Die Wirkungsweise ist ähnlich der der Einfachsonde. Jedoch wird die Spannung nicht zwischen Sonde und einer Elektrode der Entladung angelegt, sondern zwischen zwei Sondenspitzen im Plasma. Der gemessene Strom fließt zwischen den beiden Sonden und ist auf Grund des Kirchhoffschen Gesetzes ($I_{S1} = I_{S2} = I_e + I_i$) jeweils auf den Betrag des Ionensättigungsstromes in beide Richtungen begrenzt (Abb. 3.4).

Dies erschwert die Auswertung der Kennlinien der Doppelsonde hinsichtlich der Ladungsträgerdichte des Plasmas. Es wurde für die Auswertung der Doppelsondenkennlinien ein erstmals von Sonin [49] vorgeschlagenes Verfahren angewandt [32], das im folgenden kurz angedeutet werden soll. Für eine genauere Herleitung der für dieses Verfahren genutzten Zusammenhänge sei auf die Arbeit von Welzel verwiesen [50]. Die Bestimmung des sogenannten Soninstromes I_{Sonin} wird dabei bei einer Spannung U_{sonin} durchgeführt, bei der von einer Sättigung des Ionenstromes I_i ausgegangen werden kann:

$$U_{Sonin} = \pm 10 \cdot \frac{kT_e}{e} \quad (3.18)$$

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des gemessenen Soninstroms und einer von Sonin [49] experimentell gewonnenen graphischen Darstellung. Mit der aus der Kennlinie (Abb. 3.4) ermittelten Elektronentemperatur T_e und der aus der Darstellung von Sonin bestimmtem Debyelänge λ_D kann die Elektronendichte berechnet werden, die auf Grund der Quasineutralität mit der Ionendichte gleichgesetzt wird.

$$n_i = n_e = \frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 \lambda_D^2} . \quad (3.19)$$

Mit Gleichung (3.12) kann dann die Ionenstromdichte berechnet werden.

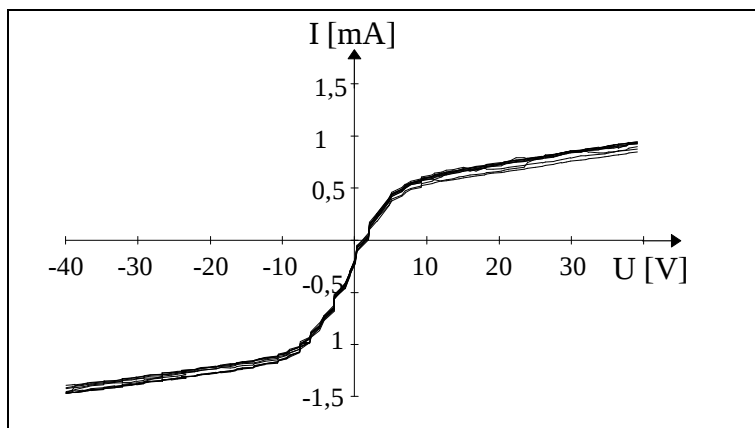


Abb. 3.4: 9 Doppelsondenkennlinien, aufgenommen nacheinander unter gleichen Bedingungen. Es wurde eine gute Reproduzierbarkeit erreicht.

3.3 Plasmadiagnostik mit optischer Emissionsspektroskopie (OES)

Neben den in Kapitel 3.2 beschriebenen plasmadiagnostischen Arbeiten mit LANGMUIR-Sonden wurden, hauptsächlich im Rahmen einer Diplomarbeit [51], auch Untersuchungen mittels optischer Emissionsspektroskopie durchgeführt. Dafür wurde ein Abbildungs-Gitterespektrograph HR 460S der Firma Jobin Yvon verwendet. Eine N₂-gekühlte CCD-Kamera mit 1024*256 Bildpunkten diente als Detektor. Der spektrale Übertragungsbereich des Lichtleitkabels beträgt 200 bis 800 nm.

Es wurden Argon-, Stickstoffmolekül-, Stickstoffatom- und Borlinien gefunden und ausgewertet, wie aus Abb. 3.5 und Tab. 3.1 ersichtlich ist [47]. Es wurden Rotationstemperaturen und Schwingungstemperaturen berechnet und qualitative Aussagen über Anregungstemperaturen in der Entladung gemacht [51]. Einige Ergebnisse wurden mit denen von LANGMUIR-Sondenmessungen verglichen [32, 51].

Die grundsätzliche Eignung zur Prozeßkontrolle ist aus Kapitel 2 (Abb. 2.8) ersichtlich. Das einige Minuten andauernde „Ausgasen“ des Bortargets konnte anhand von OH- und H-Linien beobachtet werden.

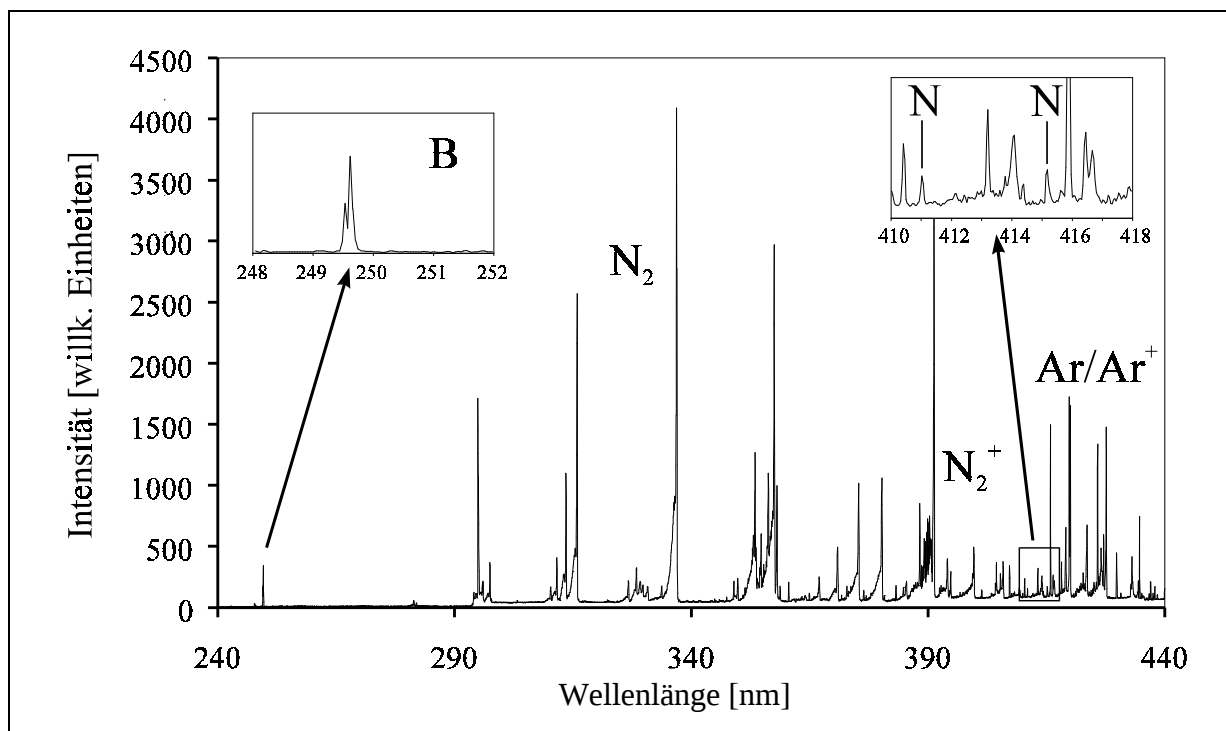


Abb. 3.5: Typisches optisches Emissionsspektrum der Magnetronentladung mit h-BN-Target in Argon/Stickstoff-Atmosphäre [47]

Tab. 3.1: Übersicht über nachgewiesene Linien oder Banden im optischen Emissionsspektrum einer Magnetronentladung mit h-BN-Target in Argon/Stickstoffatmosphäre [47]

Species	Identifizierte Linien oder Banden	Wellenlänge
Ar	über 90	340 ... 850 nm
Ar ⁺	über 70	320 ... 670 nm
N ₂	über 25	280 ... 405 nm
N ₂ ⁺	über 20	320 ... 470 nm
N	13	410 ... 870 nm
B	3	200 ... 250 nm
B ⁺	1	345,14 nm

4 Schichtcharakterisierung und Schichteigenschaften

Die Bornitridschichten wurden einer umfassenden Charakterisierung unterzogen. Da c-BN-Schichten erst seit ca. 1990 (mit erheblichen Problemen bei der Phasen- und Dickenhomogenität und der Haftfestigkeit) als Schichtmaterial abgeschieden werden kann, gibt es bisher relativ wenige Erkenntnisse über die Schichteigenschaften.

Die Dicke der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten haftfesten phasenreinen c-BN-Schichten konnte auf etwa 200 nm erhöht werden. Dies war die Voraussetzung für die Untersuchung der Schichteigenschaften. Im folgenden sollen die Charakterisierung der Struktur, der Phasenzusammensetzung und der optischen und mechanischen Eigenschaften und die ermittelten Ergebnisse vorgestellt werden. Erkenntnisse über wichtige Abhängigkeiten des BN-Schichtwachstums von den Herstellungsparametern werden im Zusammenhang in Kapitel 5 dargestellt. Die vom h-BN-Target gesputterten c-BN-Schichten wiesen einen elektrischen Widerstand von 10^9 - 10^{10} Ωcm auf [52].

4.1 Untersuchung der Struktur und optischer Eigenschaften mit optischen und röntgenografischen Methoden

4.1.1 Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist die wichtigste Methode, um Aussagen über die Phasenzusammensetzung von BN-Schichten zu erhalten. Dieses zerstörungsfreie Verfahren liefert relativ schnell aussagekräftige Ergebnisse und wird mittlerweile von allen Gruppen, die auf dem Gebiet der BN-Forschung arbeiten, angewandt. Das Prinzip der Infrarotspektroskopie besteht darin, daß ein Lichtstrahl im Infrarotbereich auf das System Schicht/Substrat gebracht wird. Das reflektierte oder transmittierte Licht wird detektiert. Das Licht wechselwirkt bei diesem Verfahren mit dem Schicht- und dem Substratmaterial und zeigt, in Abhängigkeit von der Wellenzahl, charakteristische Absorptionen, die durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.1)$$

I_0 ist Intensität des einfallenden und I die des ausfallenden Lichtes, d ist die Dicke und α der Absorptionskoeffizient des durchstrahlten Mediums. Das Lambert-Beersche Gesetz berücksichtigt allerdings keine Grenzflächen- und Interferenzeffekte.

Abb. 4.1 zeigt die für die BN-Schichten typischen Infrarotspektren. Diese und alle anderen FT-IR-Spektren der Bornitridschichten wurden mit einem Gerät der Firma Bruker IFS 66 gemessen. Der standardmäßig aufgenommene Spektralbereich betrug $500 - 5000 \text{ cm}^{-1}$. Die meisten Messungen wurden in der Transmission durchgeführt. Lediglich einige Schichten auf metallischen Substraten wurden mit Reflexionsmessungen untersucht. Das Transmissionsspektrum des Standardsystems Bornitrid/Siliciumsubstrat wird nach der Meßwertaufnahme durch das Referenzspektrum eines Siliciumsubstrates dividiert und damit auf 1 normiert („normalized transmission“). Diese Verfahrensweise ist jedoch auf eine annähernd gleiche Dicke der oxydierten Substratoberfläche (SiO_2) angewiesen, da es sonst zu einer Unter- oder Überkompensation des Substrateinflusses kommt und die c-BN-Reststrahlenbande durch den intensiven SiO_2 -Peak verfälscht wird (Abb. 4.2).

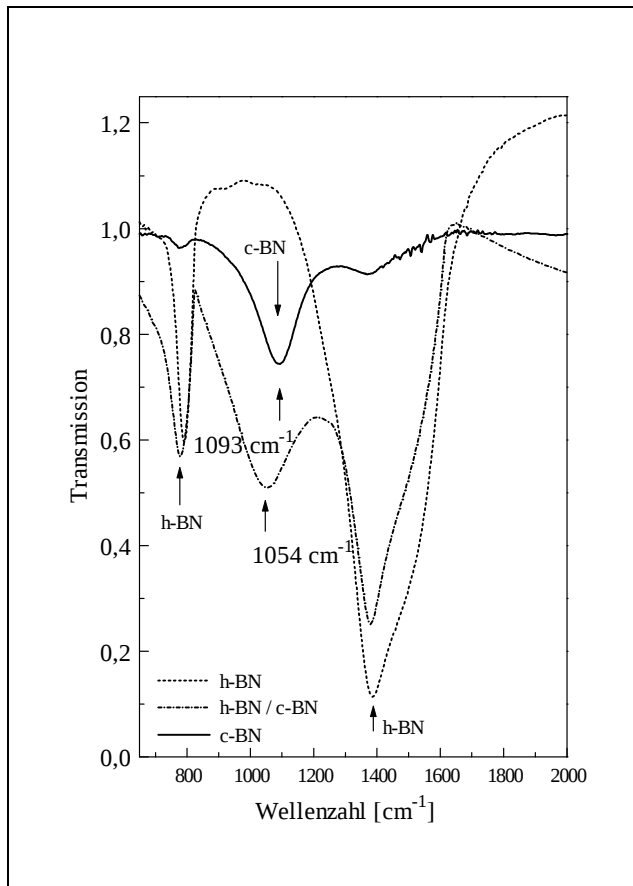


Abb. 4.1: Typische FT-IR-Transmissionsspektren einer c-BN-Schicht, einer h-BN-Schicht und einer Schicht, die erhebliche Anteile beider Modifikationen enthält [53]

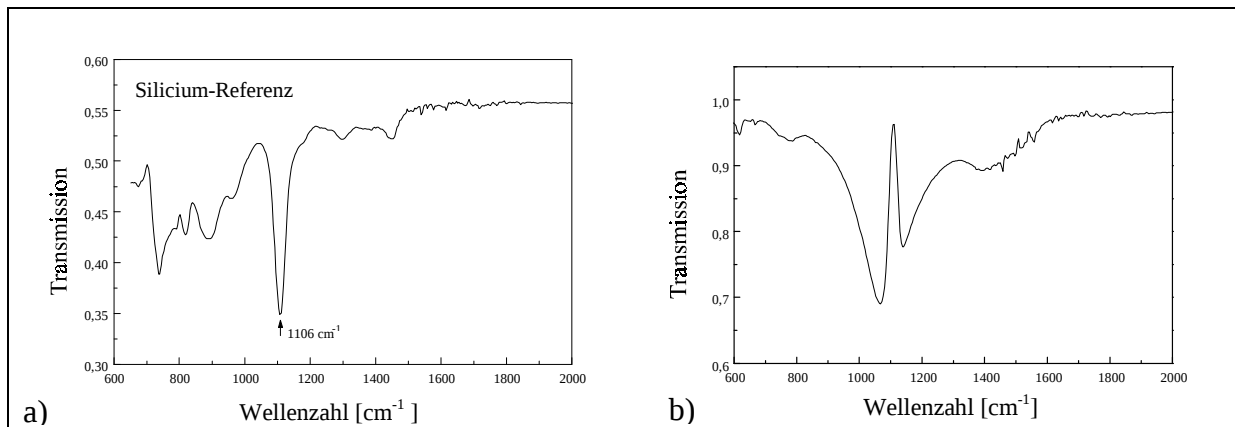


Abb. 4.2: FT-IR-Spektren eines a) Silicium-Referenzsubstrates und b) einer c-BN-Schicht. Die starke Absorption des SiO_2 [54] ist sowohl im Spektrum a) als auch durch Überkompensation im Spektrum b) einer c-BN-Schicht auf Silicium zu erkennen

c-BN

Kubisches Bornitrid besitzt eine starke Absorption bei 1055 cm^{-1} (Abb. 4.1), die auch als Reststrahlenbande bezeichnet wird [55]. Jedoch wird die Frequenzlage dieser Absorption durch Druckspannungen hin zu größeren Wellenzahlen erheblich verschoben [56]. Bei c-BN-Schichten kann dieser Effekt durch infrarotspektroskopische Messungen an der selben Stelle vor und nach der Enthaftung und Relaxation beobachtet werden (Abb. 4.17). Es gibt auch Hinweise, daß die Stöchiometrie von c-BN-Schichten ebenfalls Einfluß auf die Frequenzverschiebung haben kann [57].

h-BN

Hexagonales Bornitrid besitzt charakteristische Absorptionen bei ca. 780 und 1380 cm⁻¹. Die Absorption bei 1380 cm⁻¹ wird den B-N Streckschwingungen (in-plane) in der Ebene der Sechseringe (siehe auch Abb. 1.2) und die Absorption bei 780 cm⁻¹ den B-N-B-Schwingungen senkrecht dazu (out-of-plane) zugeordnet [55]. Auch die anderen sp²-gebundenen Modifikationen (rhomboedrisches BN bzw. die turbostratischen Modifikationen) weisen dieses Absorptionsverhalten auf.

Analyse der Spektren

Für einfache Auswertungen der Spektren dünner BN-Schichten bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung kann unter Berücksichtigung der Absorptionskoeffizienten folgender Zusammenhang genutzt werden:

$$Q_c = \frac{I_c}{I_c + I_h} \quad (4.2)$$

Q_c ist der relative Anteil von kubischem Bornitrid innerhalb der BN-Schicht, I_c die Intensität der Absorption des c-BN bei ca. 1100 cm⁻¹ und I_h die Intensität der h-BN-Absorption bei ca. 1400 cm⁻¹. Um die möglicherweise unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten von h-BN α_h und c-BN α_c in den Schichten zu berücksichtigen, wurden diese von verschiedenen Autoren berechnet bzw. gemessen. Für das Verhältnis α_c/α_h wurden in der Literatur verschiedene Werte angegeben, die aber alle bei ca. 1 liegen. Dies soll die Darstellung in Tab. 4.1 verdeutlichen [12].

Tab. 4.1: Absorptionskoeffizienten α und deren Verhältnis für die Reststrahlenbande von c-BN $\omega_{TO} = 1055 \text{ cm}^{-1}$ (α_c) und für die Absorption von h-BN bei ca. 1380 cm⁻¹ (α_h)

Referenz	Material	$\alpha_h [\mu\text{m}^{-1}]$	$\alpha_c [\mu\text{m}^{-1}]$	α_h / α_c
[12]	Pulver	3,2	1,9	1,6
[58]	Pulver	-	-	0,78
[59]	Schicht	3	2,3	1,3
[60]	Schicht	-	-	0,6

Es hat sich daher mittlerweile durchgesetzt, Gleichung 4.2 für die Bestimmung „des relativen c-BN-Gehaltes“ anzuwenden [26, 61, 62].

Einige im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden bezüglich des c-BN-Gehaltes unter Ermittlung der dielektrischen Funktion genauer ausgewertet [53]. Abb. 4.3 zeigt das gemessene und gefittete Spektrum einer c-BN-Schicht. Mit der angefitteten dielektrischen Funktion ϵ und bekannten Phononenparametern wurde ein relativer c-BN-Gehalt von 93% ermittelt. Die Auswertung mit Gleichung (4.2) ergibt für dieses Spektrum einen c-BN-Gehalt von etwa 90%. Dies ist im Rahmen der Meßungenauigkeiten eine gute Übereinstimmung und bestätigt die Anwendbarkeit der Gleichung (4.2), die darüber hinaus eine schnelle Analyse ermöglicht und die Ergebnisse verschiedener Gruppen vergleichbar macht.

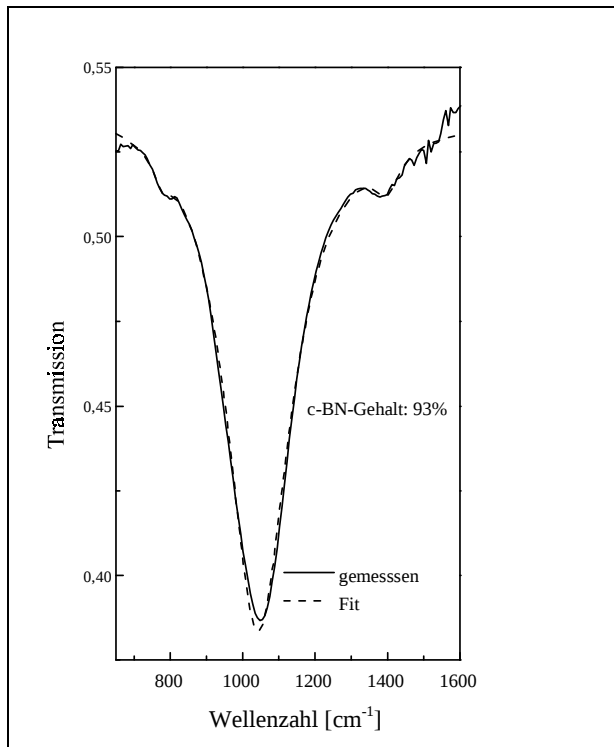


Abb. 4.3:
FT-IR-Spektrum einer c-BN-Schicht mit dazugehöriger Fitfunktion, aus der der c-BN-Gehalt berechnet wurde [53]

Für Vergleiche des relativen c-BN-Gehaltes ist jedoch die Schichtdicke zu berücksichtigen. Eine Schicht, bei der das „Umschlagen“ des h-BN-Wachstums in c-BN-Wachstum (siehe auch Kapitel 5.4) nach 20 nm stattfindet, besitzt bei einer Gesamtschichtdicke von 40 nm einen relativen c-BN-Gehalt von ca. 50% und bei einer Gesamtschichtdicke von 200 nm (also bei gleichen Bedingungen und lediglich längerer Beschichtungszeit) einen relativen c-BN-Gehalt von 90%, so daß Vergleiche von BN-Schichten bezüglich des c-BN-Gehaltes ohne Berücksichtigung der BN-Wachstumssequenz (Kapitel 5) und der Schichtdicke korrekterweise nicht ohne weiteres möglich sind.

Neben der Auswertung der Infrarotspektren bezüglich des Phase werden infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Kristallorientierung und Kristallinität des h-BN anhand der Frequenzlage, der Form und dem Verhältnis der Absorptionspeaks bei ca. 780 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} durchgeführt [63, 64, 65].

4.1.2 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Einige der h-BN- und c-BN-Schichten wurden im Frequenzbereich des nahen Infrarot (12500 cm^{-1}) bis hin zum Ultraviolett (50000 cm^{-1}) untersucht. Die Schichten wurden für diese Untersuchungen auf Quarzglas abgeschieden, da die üblicherweise verwendeten Siliciumsubstrate im angegebenen Wellenzahlbereich für die UV/Vis/NIR-Spektroskopie nicht transparent sind. Das Quarzglas wiederum ist der infrarotspektroskopischen Phasenanalyse nicht zugänglich, so daß die BN-Schichten auf Quarzglas mit der Röntgenbeugung charakterisiert wurden (siehe Kapitel 4.1.5). Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden mehrere Schichten mit Dicken zwischen 40 nm und 200 nm hergestellt. Mit einem Spektrometer Shimadzu UV 3101 PC wurde im genannten Wellenzahlbereich die Transmission und Reflexion gemessen und entsprechend theoretischer Überlegungen ausgewertet [66, 67, 68]. Es wurden die Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten ermittelt [68]. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.4 dargestellt. Die

anhand der Interferenzspektren berechneten Schichtdicken stimmen mit den mit dem Tastschnittgerät direkt gemessenen gut überein.

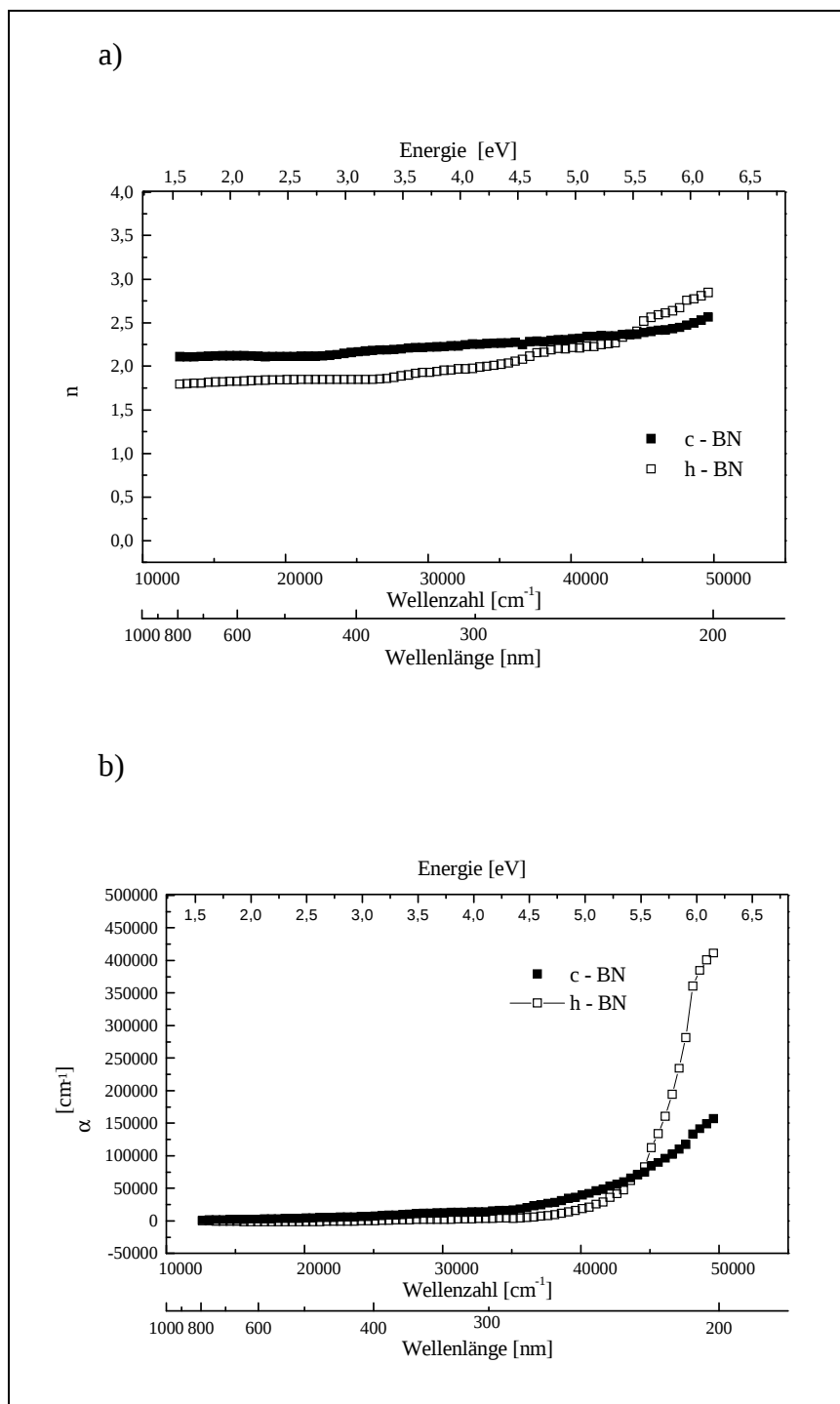


Abb. 4.4:
(a) Brechzahlen und
(b) Absorptionskoeffizienten
von h-BN- und c-BN-
Schichten.

Beide BN-Modifikationen können als transparent im sichtbaren Spektralbereich angesehen werden. Die Form der Absorptionskante im ultravioletten Bereich unterscheidet sich jedoch. Für h-BN wurde eine Absorptionskante (E_{04} -Gap) von 4,8 eV ermittelt, während die des c-BN einen breiten, nahezu exponentiellen Verlauf mit einem E_{04} -Gap von 3,4 eV zeigt. Dies ist auf die nanokristalline Struktur des c-BN zurückzuführen [68]. Die Brechungsindizes der untersuchten c-BN-Schichten sind höher als die in [69, 70] für Schichtmaterial angegebenen und entsprechen denen für Bulkmaterial. Eine Diskussion der ermittelten optischen

Konstanten wurde in [68] durchgeführt. Die ellipsometrischen Messungen (Kap. 4.1.3) bestätigen die Werte der optischen Konstanten im dort untersuchten Spektralbereich.

4.1.3 Ellipsometrie

Eine weitere Möglichkeit, Bornitridschichten bezüglich ihrer optischen Eigenschaften und auch ihrer Phasenzusammensetzung relativ umfassend zu charakterisieren, bietet die Ellipsometrie. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der Wechselwirkung polarisierten Lichts mit der Schicht und soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Das einfallende Licht wird, bevor es an der Probenoberfläche reflektiert wird, linear polarisiert. Der Vektor des elektrischen Feldes oszilliert in einer Richtung und kann durch zwei Komponenten beschrieben werden: eine Komponente parallel zur Einfallsebene (p-polarisiert) und eine Komponente senkrecht zur Einfallsebene (s-polarisiert). Diese beiden Komponenten stehen sowohl senkrecht aufeinander als auch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts.

Die Eigenschaften des Lichtes nach der Reflexion an der Oberfläche der Probe werden durch die Eigenschaften des reflektierenden Materials bestimmt. Die unterschiedlichen komplexen Reflexionskoeffizienten für p-polarisiertes und s-polarisiertes Licht bewirken jeweils unterschiedliche Intensitäts- und Phasenänderungen dieser Komponenten. Das reflektierte Licht ist dann grundsätzlich elliptisch polarisiert. Die *Orientierung* der Ellipse wird bestimmt durch die relativen Intensitäten der p- und s-Komponenten und die *Form* (*Elliptizität*) wird beeinflusst durch die Phasendifferenz der beiden Komponenten.

Die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten r_p für p-polarisiertes und r_s für s-polarisiertes Licht sind jeweils durch das Verhältnis der komplexen Amplituden $\hat{E}$ des E-Vektors des reflektierten (Index r) und des einfallenden Strahls (Index e) gegeben.

$$r_p = \frac{\hat{E}_{pr}}{\hat{E}_{pe}} \quad \text{und} \quad r_s = \frac{\hat{E}_{sr}}{\hat{E}_{se}} \quad (4.3)$$

Das Verhältnis r_p/r_s der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten wird bestimmt und mit Hilfe der ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ durch die Ellipsometergleichung:

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (4.4)$$

beschrieben [71]. Es werden also zwei Größen bestimmt: Ψ , das Intensitätsverhältnis und Δ , die Phasendifferenz des reflektierten p- und s-polarisierten Lichtes. Im einfachsten Fall wird mit einer Wellenlänge und konstantem Einfallswinkel gearbeitet [72]. Detailliertere Aussagen ermöglicht die Arbeit mit verschiedenen Einfallswinkeln und einem weiten Wellenlängenbereich, die sogenannte Vielwinkel-Spektraellipsometrie ($VASE^{TM}$, *variable angle spectroscopic ellipsometry*). Damit sind auch Schichtsysteme auswertbar. Einige Arbeiten wurden mit dieser Methode an amorphem Material [73] und an sehr dünnen gemischtphasigen Bornitridschichten durchgeführt [74].

Anisotropie der h-BN-Schichten

Mit einer weiterentwickelten Auswertemethode [75], der sogenannten verallgemeinerten Vielwinkel-Spektralellipsometrie [gVASE, generalized variable angle spectroscopic ellipsometry] wurde die Anisotropie der h-BN-Schichten untersucht und mit TEM-Aufnahmen vergleichend diskutiert [76].

Die Brechzahlen senkrecht zur c-Achse ($n_{\perp c} = 2,17$ bei $\lambda = 500$ nm) und parallel zur c-Achse ($n_{\parallel c} = 1,65$ bei 500 nm) unterscheiden sich [77]. Der effektive außerordentliche Brechungsindex ($n_{e,eff}$) parallel zur Probenoberflächennormalen und der effektive ordentliche Brechungsindex ($n_{o,eff}$) senkrecht zur Normalen wurden bestimmt.

Für Schichten, die ohne Ionenbeschuss hergestellt wurden, ergab sich $n_{e,eff} < n_{o,eff}$ (optisch negativ) und für Schichten, die mit Substratbiasspannungen $U_{BS} = -30$ V...-60 V abgeschieden wurden $n_{e,eff} > n_{o,eff}$ (optisch positiv). Die Auswertung wurde bezüglich der Vorzugsorientierung, genauer gesagt bezüglich des Winkels Θ zwischen der Oberflächennormalen und der c-Achse, durchgeführt. TEM-Untersuchungen bestätigten diese mit optischen Methoden gewonnen Aussagen [76].

Optische Eigenschaften im infraroten Spektralbereich

Die ellipsometrischen Untersuchungen wurden auf den für Bornitrid besonders interessanten Infrarotbereich ausgedehnt (IRSE - *infrared spectroscopic ellipsometry*). Die Messungen wurden im Bereich 700 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} bei Winkeln zwischen 55° - 75° durchgeführt. Es konnten mit diesem optischen Verfahren sowohl Aussagen zur quantitativen Phasenanalyse als auch zur Mikrostruktur gemacht werden [78, 79].

Das BN-Resonanzverhalten ist durch Untersuchungen an Bulkmaterial bekannt [55, 80, 81] und in Tab. 4.2 dargestellt. Mit der Infrarot-Spektralellipsometrie wurden für die BN-Schichten die Resonanzparameter ermittelt [79], die ebenfalls in Tab. 4.2 dargestellt sind und Grundlage für die weitere Auswertung waren.

Tab. 4.2: Resonanzparameter, die mit jeweils zwei c-BN- und h-BN-Schichten ermittelt wurden und im Vergleich dazu die Angaben für HP-HT-Material.

HP-HT-Material	ω_{TO}	ω_{LO}	
c-BN	$\omega_{TO} = 1065\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{LO} = 1340\text{ cm}^{-1}$	[55]
c-BN	$\omega_{TO} = 1056\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{LO} = 1305\text{ cm}^{-1}$	[81]
h-BN	$\omega_{TO} (\perp) = 1367\text{ cm}^{-1}$ $\omega_{TO} (\text{II}) = 783\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{LO} (\perp) = 1610\text{ cm}^{-1}$ $\omega_{LO} (\text{II}) = 828\text{ cm}^{-1}$	[80]
BN-Schichten			
c-BN	$\omega_{TO} = 1070\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{LO} = 1300\text{ cm}^{-1}$	[78, 79]
h-BN	$\omega_{TO} (\perp) = 1400\text{ cm}^{-1}$ $\omega_{TO} (\text{II}) = 775\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{LO} (\perp) = 1585\text{ cm}^{-1}$ $\omega_{LO} (\text{II}) = 820\text{ cm}^{-1}$	[78, 79]

Es wurden die Schichtdicke d , Winkel Θ zwischen Oberflächennormalen und c-Achse, die Dielektrizitätskonstante ϵ und der Gehalt an kubischem Material exemplarisch an verschiedenen h-BN- und c-BN-Schichten berechnet [79] und damit dieses Verfahren für die

detaillierte und zerstörungsfreie Phasen- und Mikrostrukturanalyse an BN-Schichten vorgestellt.

4.1.4 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist im Rahmen der Untersuchung dünner BN-Schichten ein relativ selten angewandtes Verfahren. Die Transparenz der Schichten und die geringe Dicke haftender c-BN-Schichten setzen dieser Methode, zumindest für die Phasenanalyse, im Vergleich zur Infrarotspektroskopie, enge Grenzen. Es wurde versucht, auch die Ramanspektroskopie auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen. Es wurden insbesondere der Einfluß der Kristallitgrößen von HP-HT-Material und c-BN-Schichten auf die Form und Lage des Ramansignals vergleichend untersucht.

Das Prinzip der Ramanspektroskopie besteht in der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit dem zu untersuchenden Material. Der Raman-Effekt beruht auf der Anregung der Elektronenhülle durch Einstrahlung monochromatischen Lichtes der Wellenzahl ν_0 . Das dann ausgesandte Streuspektrum enthält neben ν_0 auch andere Frequenzen, die Ramanbanden der Wellenzahl ν :

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_i \quad (4.5)$$

mit ν_i , einer dem streuenden Medium zuzuordnenden Wellenzahl. Diese Ramanbanden sind materialspezifisch und werden zur Charakterisierung des zu untersuchenden Materials verwendet.

Die meisten Arbeiten mit Bornitrid wurden an HP-HT-Material durchgeführt, beispielsweise die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit [82] und der Druckabhängigkeit [56] der Raman-Banden. Nur wenige Raman-Spektren von BN-Schichtmaterial wurden bisher veröffentlicht [83, 84, 85].

Mit den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden die Eignung der Ramanspektroskopie untersucht und einige Ergebnisse erzielt [86, 87], die im folgenden kurz dargestellt werden sollen. Es wurde der Energieverlust durch Erzeugung eines Phonons, der Stokes-Prozeß, gemessen.

Mit einem HP-HT-Kristall ($d = 1\mu\text{m}$) wurden die Strukturen des transversal optischen Phonons (TO) bei ca. 1055 cm^{-1} und des longitudinal optischen Phonons (LO) bei ca. 1300 cm^{-1} in Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes untersucht. Dabei erwies sich die Laserlinie $482,5\text{ nm}$ ($2,57\text{ eV}$) des Kr^+ -Lasers als am besten geeignet. Diese wurde dann für die weiteren Arbeiten am BN genutzt, die die Untersuchung des Einflusses der Kristallgröße auf die Intensität, die Linienform und die Peakverschiebung der Phononenstrukturen beinhaltete. Abb. 4.5 zeigt die Spektren für die HP-HT-Kristalle der Firma deBeers.

Die LO und TO-Phonon von c-BN sind meßbar, desweiteren eine breite Struktur hin zur niederenergetischen Flanke des LO-Phonons. Deren Intensität wächst mit sinkender Kristallitgröße, während die Intensität des LO-Phonons der Kristallstruktur sinkt. Der Effekt des Ansteigens der Intensität der niederenergetischen Flanke mit sinkender Kristallitgröße ist nicht geklärt, es könnte sich um eine Erhöhung der amorphen Anteile im Material handeln [88]. Des weiteren sind mit sinkender Kristallitgröße drei signifikante Effekte beobachtbar:

1. Die Phononenstrukturen verbreitern sich.
2. Die Strukturen werden asymmetrisch.
3. Die Strukturen werden hin zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Diese Effekte werden am deutlichsten beim Vergleich eines Spektrums eines HP-HT-Kristalls mit dem Spektrum einer magnetrongesputterten ca. 150 nm dicken phasenreinen c-BN-Schicht (Abb. 4.6) [86, 88].

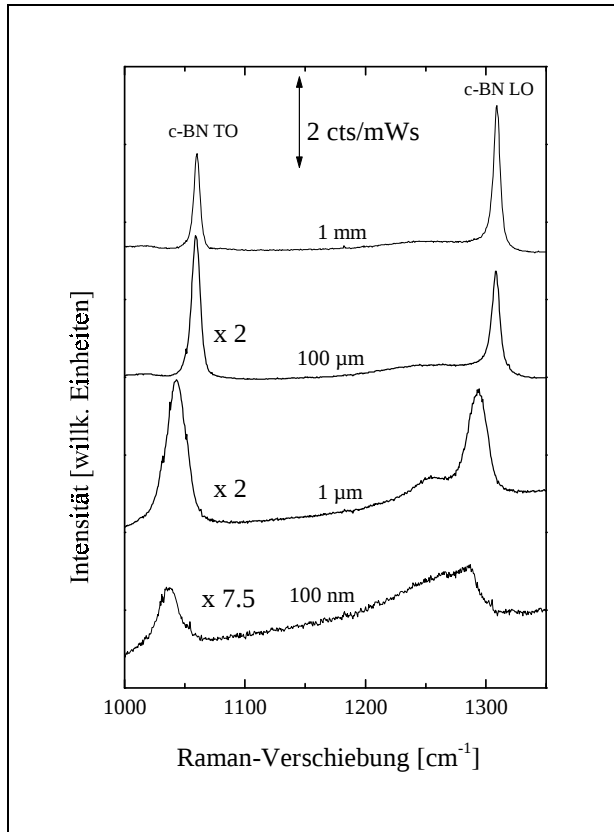


Abb. 4.5: Raman-Spektren der HP-HT-Kristalle (deBeers), $\lambda_L = 476,2$ nm, $P_L = 40$ mW. Die Kristallitgrößen sind die von deBeers angegebenen.

Die o.g. kristallitgrößenabhängigen Effekte sind bei der Betrachtung der Schicht im Vergleich zu den HP-HT-Kristallen deutlich und prinzipiell auch an anderen Materialien beobachtbar [86]. Um dies zu quantifizieren, wurde das LO Phonon des c-BN unter Zuhilfenahme des Phonon-Confinement Modells [89, 90] ausgewertet. Das Modell berücksichtigt, daß die Phononenausbreitung auch durch Störungen der idealen Kristallstruktur wie Korngrenzen, Gitterdefekte und Fremdelemente beeinflusst werden kann. Diese Beiträge beeinflussen mehr oder weniger stark das Raman-Signal. Es wurde die „freie Weglänge“ der Phononen, die sogenannte Korrelationslänge aus dem Ramansignal berechnet. Diese ist sowohl für die HP-HT-Kristalle, als auch für die c-BN-Schicht deutlich kleiner als die ermittelte Kristallgröße [86].

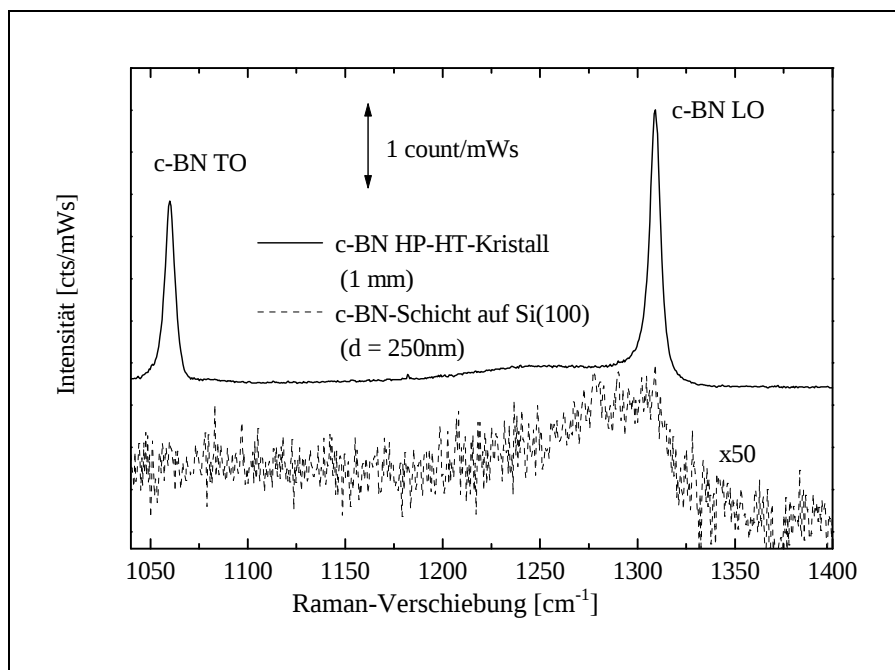


Abb. 4.6: Raman-Spektren eines HP-HT-Kristalls und einer phasenreinen c-BN-Schicht. Das FT-IR Spektrum dieser Schicht ist in Abb. 5.4 dargestellt.

4.1.5 Röntgenbeugung und -reflexion

Auch mit Röntgenbeugungs- und Reflexionsmethoden können Informationen über Bornitrid erhalten werden. Die Röntgenbeugung ist ein Standardverfahren für die Untersuchung (poly-) kristalliner Strukturen. Hierbei liegt schon die Schwierigkeit in der Anwendung auf die nanokristallinen BN-Schichten. XRD-Analysen an BN-Schichten sind auf Grund der niedrigen Ordnungszahl der Elemente, die in sehr kleinen Beugungsvolumina innerhalb der dünnen Schicht gebunden sind, schwierig [91]. Daher ist diese Methode kein Standardverfahren zur Untersuchung von BN Schichtmaterial.

Es wurden mit den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten BN-Schichten zwei Verfahren angewandt [92]. Zum einen die BRAGG-BRENTANO-Geometrie, welche das Standardverfahren der Röntgendiffraktometrie ist [93] und die Glancing-Incidence-Diffraction (GID), die Beugung mit streifendem Einfall, die zwar eine schlechtere Auflösung mit sich bringt, dafür aber oberflächensensitiver und so zur Untersuchung von dünnen Schichten eher geeignet ist. In Abb. 4.7 sind für eine c-BN-Schicht ungewöhnlich deutliche Reflexe mit relativ geringer Halbwertsbreite dargestellt, deren Lage denen des Standards (Tab. 4.1) entsprechen. Dies hat seine Ursache in der Größe der Kristallite dieser Schicht BN24, auf die in Kapitel 5 näher eingegangen wird. In Tab. 4.3 sind die intensivsten Reflexe im untersuchten Winkelbereich 2Θ dargestellt. Abschätzungen bezüglich der unteren Grenze der Kristallitgröße L aus dem Beugungsbild sind mit der Scherrer-Formel möglich:

$$\frac{K \cdot \lambda}{(\delta 2\Theta)_i \cdot \cos \Theta} \cdot \frac{180}{\pi} = L \quad (4.6)$$

K ist eine Konstante (etwa 1), Θ ist der Beugungswinkel und $(\delta 2\Theta)$ die Halbwertsbreite. Für die in Abb. 4.6 dargestellten Reflexe ergeben sich damit Werte, mit denen die Aussage gewonnen werden kann, daß in diesem Falle die Kristallite größer als 20 nm sind.

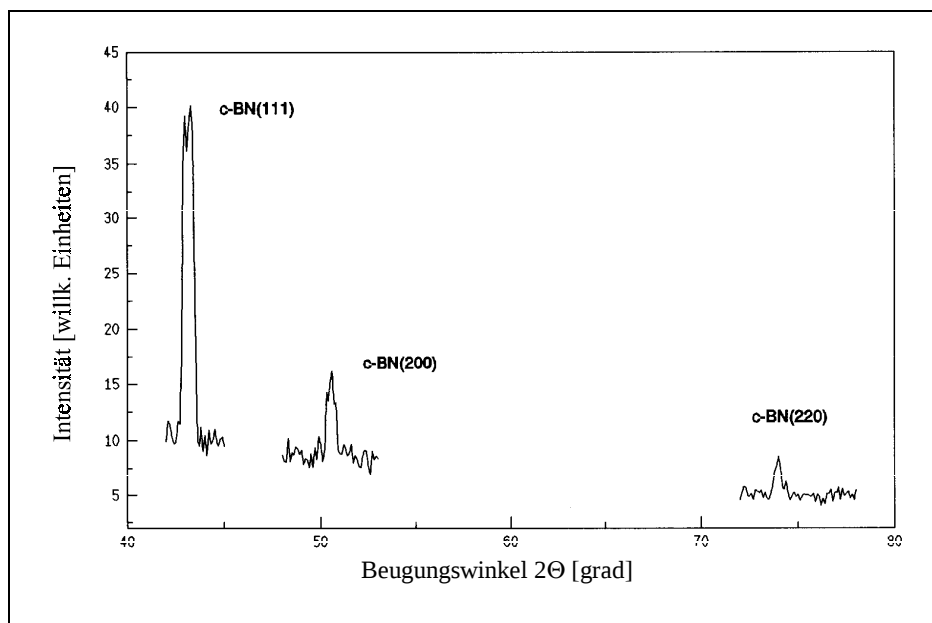


Abb. 4.7:
XRD-Reflexe der
Schicht BN24,
mit $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54 \text{ nm}$

Tab. 4.3: Beugungsreflexe von c-BN, gemessen an HP-HT-Kristallen [94], Halbwertsbreite und abgeschätzte untere Grenze der Kristallitgröße L der Schicht BN24 entsprechend dem Beugungsbild 4.7

Reflex	2Θ	$(\delta 2\Theta)_i$	L
c-BN (111)	$43,298^\circ$	$0,633^\circ$	15 nm
c-BN (200)	$50,434^\circ$	$0,70^\circ$	14 nm
c-BN (220)	$74,099^\circ$	$0,85^\circ$	19 nm

Zerstörungsfreie Hinweise auf die Kristallstruktur der Bornitridschichten kann die Röntgenbeugung auch bei Substraten liefern, die der Infrarotspektroskopie nicht zugänglich sind. Für die Bestimmung der optischen Konstanten der Schichten mit UV/Vis/NIR-Spektroskopie wurden diese auf Quarzglas abgeschieden. Die gewachsene BN-Modifikation wurde mit XRD überprüft (Abb. 4.8).

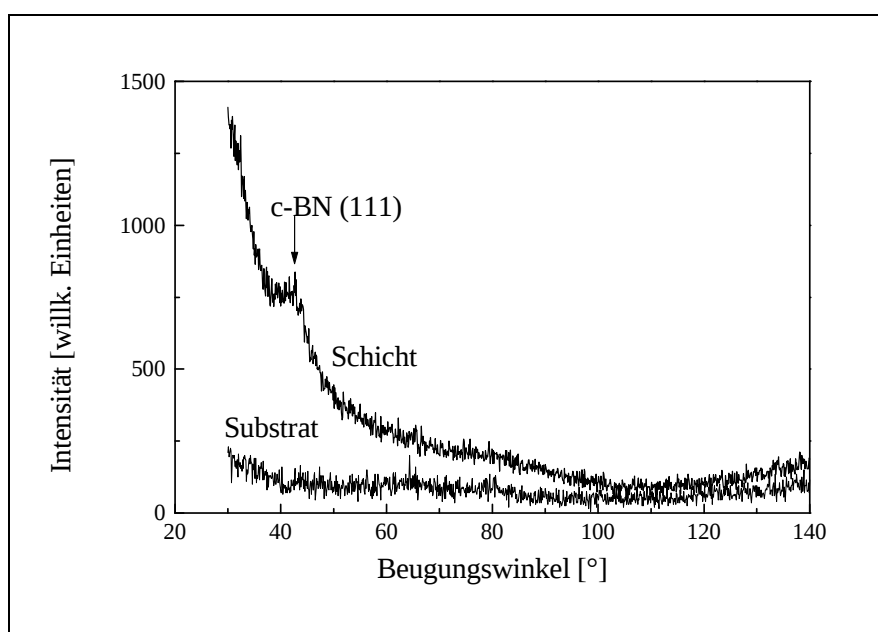


Abb. 4.8:
XRD-Beugungsbild einer
dünnen c-BN-Schicht auf
Quarzglas (oben) und des
Substrates (unten)

Neben den Schichtcharakterisierungen mit Röntgenbeugungsmethoden sind auch Reflexionsmessungen an den Bornitridschichten möglich [19, 95]. Anhand des Winkels der Totalreflexion aus den Reflexionsspektren, gemessen an 5 c-BN-Schichten der in Kapitel 5.6 beschriebenen Abscheideserie, ist die *Massendichte* bestimmt worden. Es wurde eine Dichte von $\rho = (3,2 \pm 0,15) \text{ g/cm}^3$ ermittelt [96]. Der etwas geringere Wert als der des Bulkmaterials ($3,47 \text{ g/cm}^3$) kann durch die nanokristalline Struktur der c-BN-Schichten und den Anteil der Korngrenzen und der sp^2 -gebundenen Oberfläche erklärt werden.

Der Nachweis von *Schichtspannungen* mit röntgenographischen Methoden ist in Kapitel 4.4.7 anhand einer Meßreihe beschrieben.

4.2 Elektronenmikroskopische Phasenanalyse

Mittels elektronenmikroskopischer Phasenanalyse lassen sich exakte Aussagen über die Mikrostruktur der Bornitridschichten ermitteln. Allerdings ist ein erheblicher Präparationsaufwand erforderlich, um die Proben für diese Strukturanalysemethode vorzubereiten. Kleine Stücke des beschichteten Substrates werden mit der Schichtseite aufeinandergeklebt und in Epoxydharz eingebettet. Anschließend wird die vorbereitete Schicht erst mechanisch, dann mittels eines Ionenstrahls bis auf eine Dicke von einigen zehn Nanometern abgedünnt. Dies ist erforderlich, um das zu untersuchende Probenmaterial für den Elektronenstrahl durchlässig zu machen [97]. Nach der mechanischen Abdünnung wurden die Proben in einem BALTEC RES 010 Ionenätzsystem weiter abgedünnt. Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM), die Feinbereichsbeugung (selected area electron diffraction - SAED) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy - EELS) wurden an einem Phillips CM20FEG 200 keV Transmissionselektronenmikroskop mit einem Gatan 666 EELS Spektrometer durchgeführt. Die Proben können entweder parallel zur Oberflächennormalen (plane view) oder senkrecht dazu im Querschnitt (cross section oder XTEM) untersucht werden.

4.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung

Zunächst wurden zwei Bornitridschichten, eine hexagonale (BN33) und eine kubische (BN38) für eine XTEM-Phasenanalyse präpariert. Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse bezüglich des Schichtaufbaus werden in Kapitel 5 beschrieben. Von den Schichten wurden Elektronenbeugungsbilder aufgenommen, die in den Abb. 4.9, 4.10 dargestellt sind.

In Tab. 4.4 sind die Beugungsreflexe den entsprechenden hkl-Werten und Netzebenenabständen zugeordnet. Mit Hilfe der innerhalb der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie angewandten Methode der Elektronenbeugung ist eine eindeutige Phasenanalyse der Bornitridschichten im mikroskopischen Maßstab möglich.

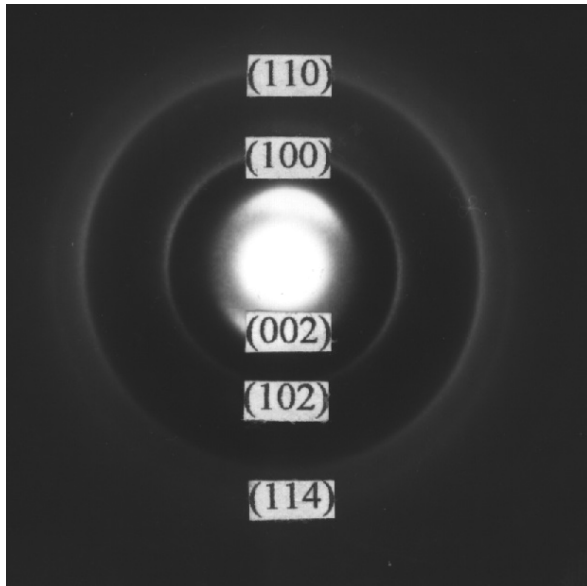


Abb. 4.9:
Elektronenbeugungsbild einer h-BN-Schicht, untersucht im Querschnitt. Die Beugungsreflexe sind entsprechend gekennzeichnet.

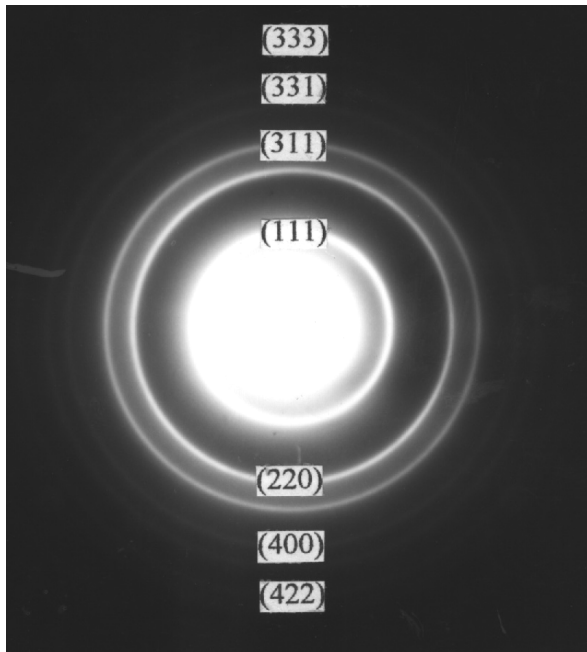


Abb. 4.10:
Elektronenbeugungsbild einer c-BN-Schicht, untersucht im Querschnitt. Die Beugungsreflexe sind entsprechend gekennzeichnet.

Tab. 4.4: Experimentell ermittelte Werte entsprechend der Beugungsbilder Abb. 4.8, 4.9 und die PDF-Standardwerte [94]

h-BN hkl	h-BN (BN33) [Å]	h-BN (PDF) [Å]	c-BN hkl	c-BN (BN38) [Å]	c-BN (PDF) [Å]
002	3,326	3,3281	111	2,090	2,088
100	2,169	2,1693	220	1,272	1,2785
102	1,808	1,8176	311	1,0896	1,0901
110	1,261	1,2521	400	0,902	0,9041
114	0,991	1,0005	331	0,829	0,8297
			422	0,739	0,7381
			333	0,696	0,6958

4.2.2 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie erlaubt die Identifizierung des Bindungszustandes und die Ermittlung der Elementkonzentration. Die Unterscheidung der sp^2 - und sp^3 -gebundenen Phasen ist möglich im niederenergetischen Bereich des Elektronenenergieverlustes. Hexagonales Bornitrid weist eine Plasmonenenergie von 25 eV und c-BN von 32 eV auf [98, 29]. Mit der Methode der Reflexions-EELS (REELS) unter Anwendung unterschiedlicher Primärelektronenenergien, verbunden mit einer entsprechenden Informationstiefe, konnte wesentlich zur Aufklärung der Oberflächenstruktur der BN-Schichten beigetragen werden [99, 29]. Auch die Struktur der Bor- und Stickstoff-K-Kante bei höheren Energien gibt Aufschluß über den jeweiligen Bindungszustand [98]. Der Unterschied zwischen einem h-BN- und einem c-BN-Spektrum wird in Abb. 4.11 anhand der Bor-K-Kante deutlich [100]. Der kantennahe niederenergetischere Bereich erlaubt die Unterscheidung der Phasen. Im Falle des h-BN wird ein zusätzlicher Peak (π^* -Peak) detektiert, der durch die sp^2 -Hybridisierung verursacht wird [98]. Die Querschnittspräparation erlaubte eine separate Phasenanalyse der unterschiedlichen Schichtbereiche (siehe Kapitel 5), einem 20 nm dicken h-BN- und einem sich darüber befindenden c-BN-Schichtbereich.

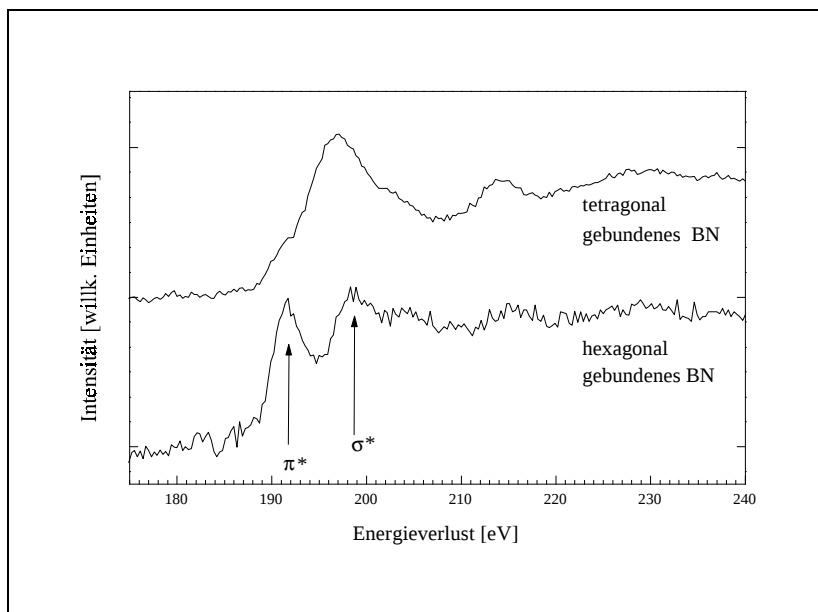


Abb. 4.11: Feinstruktur des Bor-K-Energieverlustes für jeweils einen sp^3 -gebundenen und einen sp^2 -gebundenen Bornitrid-Schichtbereich innerhalb einer im Querschnitt untersuchten Probe (analog Abb. 5.3) [100]

4.3 Elementanalyse

Die Charakterisierung der Bornitridschichten hinsichtlich ihrer Elementkonzentration wurde mit verschiedenen Methoden durchgeführt, die in diesem Kapitel vorgestellt werden sollen.

4.3.1 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Die ERDA-Analysen wurden mit einem Tandem-Beschleuniger am Forschungszentrum Rossendorf durchgeführt [101]. Das Prinzip dieser Meßmethode beruht auf der Wechselwirkung von eingeschossenen hochenergetischen Ionen (Cl^{7+} mit 35 MeV) mit dem

zu untersuchenden Schichtmaterial. Es werden Teilchen aus der Probe herausgeschlagen, die entsprechend ihrer Masse und Energie detektiert werden.

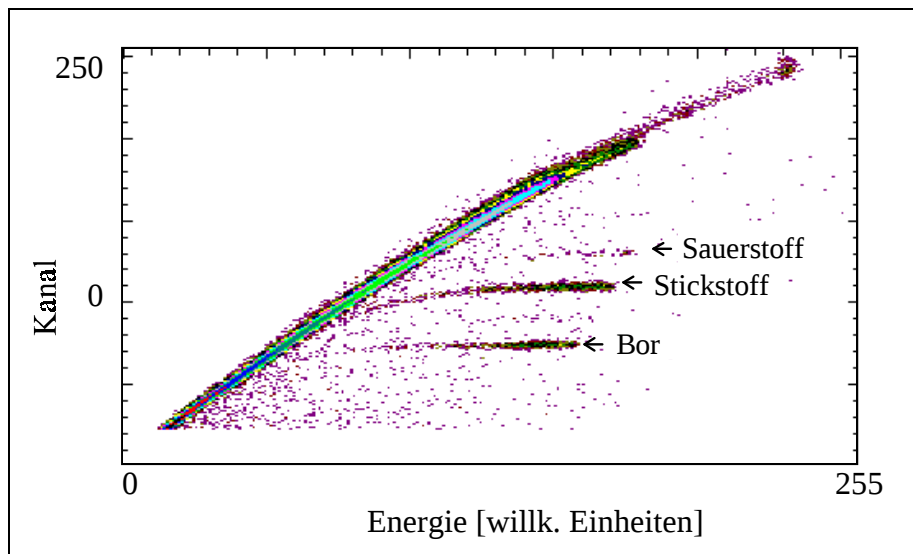


Abb. 4.12:
ERDA-Spektrum einer
c-BN-Schicht:
B/N-Verhältnis: 0,95
Sauerstoff: 3%

Abb. 4.12 zeigt ein typisches ERDA-Spektrum einer 100 nm dicken c-BN-Schicht, hergestellt mittels HF-Magnetron mit h-BN-Target. Die Anzahl der counts für jedes Element (korrigiert mit einem Faktor entsprechend der Stoßquerschnitte) ist ein Maß für die Elementkonzentration. Die Energie der Teilchen ist abhängig von der Tiefe, aus der sie herausgeschlagen werden, so daß auch Aussagen über die Tiefenverteilung der Elementkonzentration möglich sind. Diese Methode gewährleistet auch die Einbeziehung von Wasserstoff in die Elementanalyse. Es wird ein relativer Fehler von 5% angegeben.

4.3.2 Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Bei der Sekundärionenmassenspektroskopie wird die zu untersuchende Oberfläche mit einem Ionenstrahl abgestäubt. Die austretenden Sekundärionen werden massenspektrometrisch getrennt und aus den gemessenen Intensitäten die Elementzusammensetzung des Materials ermittelt. Dieses Verfahren erlaubt, das Tiefenprofil der Schichten mit einer Auflösung im Nanometerbereich zu ermitteln mit einem relativen Fehler für die Elementkonzentration von 20%. Die Schichten wurden mit einem ims50 (Cameca) untersucht [102].

4.3.3 Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)

Die Elektronenstrahlmikroanalyse wurde ebenfalls zur Untersuchung der Elementkonzentration herangezogen. Dabei wird auf den zu untersuchenden Schichtbereich ein Elektronenstrahl gerichtet. Die austretende Röntgenstrahlung wird spektrometrisch analysiert und daraus die atomare Zusammensetzung berechnet. Leichte Elemente sind dieser Methode allerdings nicht oder nur schwer zugänglich. Die Messungen wurden am FhG IST Braunschweig [102] an einem SX50 (Cameca) durchgeführt. Es wird ein relativer Fehler von 5% für die Elementkonzentration angegeben.

4.4 Untersuchung der Morphologie und mechanischer Eigenschaften

4.4.1 Profilometrie

Die Profilometrie ist ein relativ einfaches Verfahren mit hoher Aussagekraft für die Charakterisierung der Schichten. Es können Aussagen bezüglich der Schichtdicke und der Substratverbiegung gewonnen werden. Die Schichten wurden mit einem Tastschnittgerät Talystep 500 (Rank Taylor Hobson) untersucht. Die Auflösung beträgt 10 nm.

Abb. 4.13 zeigt das Profil eines durch hohe Druckspannung gekrümmten Substrat-Schicht-Verbundes. Der ermittelte Radius R der Substratverbiegung geht in die Berechnung der Schichtspannung σ ein (Kapitel 4.4.7).

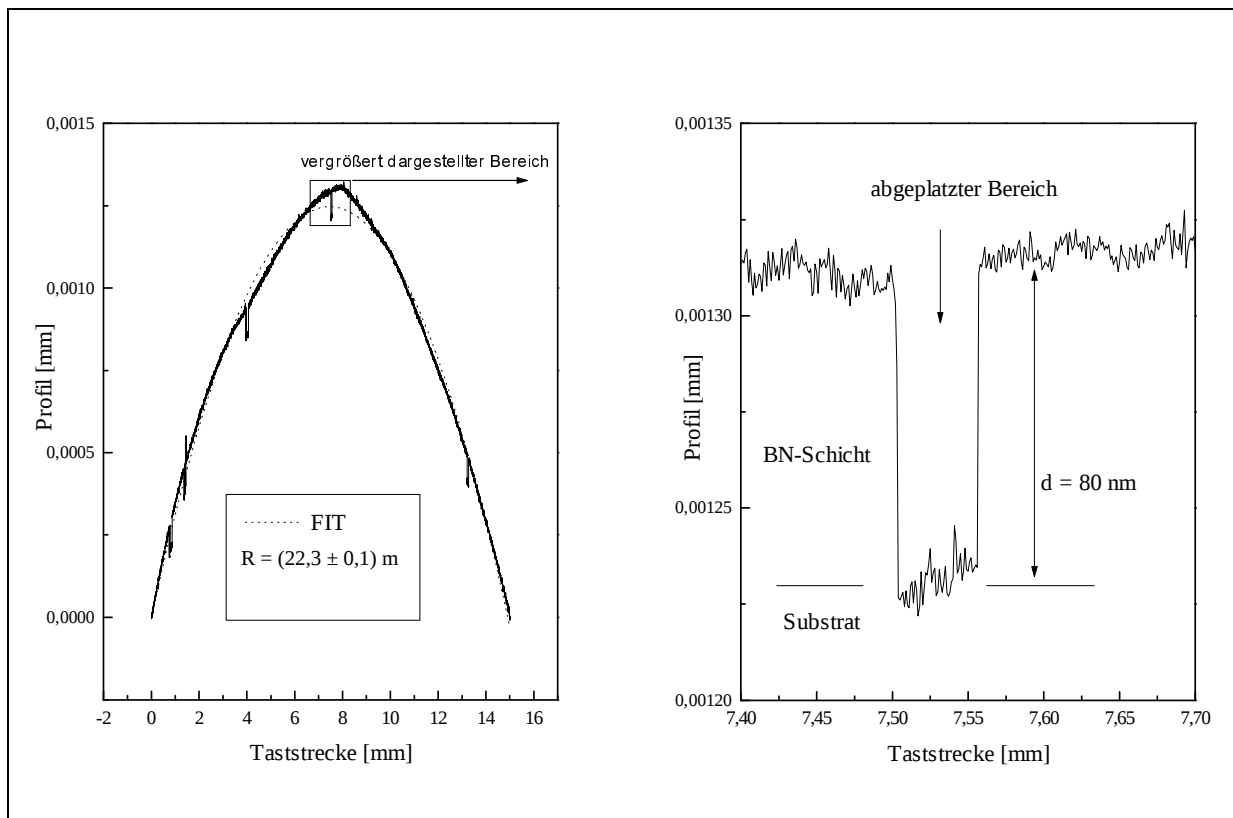


Abb. 4.13: Profil eines c-BN-beschichteten und unter Druckspannung stehenden Substrates (links) und eines daraus vergrößerten Bereiches (rechts). Mit Hilfe eines Fits und einfacher geometrischer Beziehungen wurde der Radius der Krümmung mit 22,3 m berechnet (links). Die Stufen im Profil ermöglichten die Messung der Schichtdicke im Beispiel von 80 nm (rechts).

In Abbildung 4.13 (rechts) ist ein vergrößerten Ausschnitt des in Abbildung 4.13 (links) dargestellten Profils zu sehen. Ein Bereich abgeplatzten Schichtmaterials ermöglicht die schnelle und exakte Bestimmung der Schichtdicke d mit einer Genauigkeit von einigen Nanometern. Dies erfordert jedoch eine auswertbare saubere Stufe, was bei ionengestützten Schichtabscheidungen durch teilweises Abdecken der zu beschichtenden Fläche nicht immer realisiert werden kann. In diesen Fällen wird auf eine optische Charakterisierung zurückgegriffen.

4.4.2 Optische Schichtdickenmessung

Die optische Ermittlung der Schichtdicke wurde mit einem FTP 500 (Film Thickness Probe, Sentech) durchgeführt. Die Schicht wird mit Licht ($\lambda = 500\text{-}900\text{ nm}$) bestrahlt und das reflektierte Interferenzspektrum gemessen. Als Eingangsgrößen wurden die ermittelten optischen Konstanten (siehe Kap. 4.1.2) der BN-Schichten verwandt. Die mit dem zugehörigen Auswerteprogramm berechneten Schichtdicken stimmen mit denen der Tastschnittmessung gut überein (Abweichungen $< 10\text{ nm}$).

4.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM - scanning electron microscopy) beruht auf der Messung der durch einen Elektronenstrahl verursachten Sekundärelektronenemission, die eine Abbildung der Morphologie der Oberfläche der Schichten (bei gleichem Material an der Oberfläche) erlaubt. Die BN-Schichten wurden vor den Untersuchungen mit einer dünnen Platinschicht bedampft, um Aufladungseffekte zu verhindern.

Dieses Verfahren wurde im wesentlichen dazu eingesetzt, um sich eine Vorstellung über die durch die hohe Druckspannung der Schichten verursachten Abplatzvorgänge zu erarbeiten. Die Untersuchungen wurden an einem SEM 515 der Firma Philips durchgeführt. Detaillierte Aussagen über die Mikrostruktur der Oberfläche sind jedoch für kubisches Bornitrid mit diesem Verfahren nicht ermittelbar, da die hergestellten Schichten meist eine extrem niedrige Rauigkeit aufweisen, die mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht aufzulösen ist.

4.4.4 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Mit der Atomkraftmikroskopie (atomic force microscopy - AFM) wurden ebenfalls einige Proben untersucht. Das Prinzip beruht auf der Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Tastspitze, ohne daß wie im Falle der Rastertunnelmikroskopie (STM - Scanning Tunnelling Microscopy - STM) ein Stromfluß erforderlich wäre.

Es wurden zum einen die Oberflächenstruktur einer durch die c-BN-Schicht gestörten Oberfläche auf Silicium und zum anderen die Rauigkeiten in Zusammenhang mit der Interpretation von Reibwerten untersucht. Die Schichten wurden an der TU Chemnitz [103] und am FhG IST Braunschweig mit einem Autoprobe (Fa. Park Scientific Instruments) durchgeführt.

Die hergestellten c-BN-Schichten weisen eine sehr geringe mittlere Rauigkeit (rms) auf, die mit dem AFM zu $< 1\text{ nm}$ bestimmt wurde.

4.4.5 Reibwertbestimmung

Der Reibwert einiger Schichten wurde am FhG IST Braunschweig ermittelt [104]. Der Aufbau des Reibwerttesters ist schematisch in Abb. 4.14 dargestellt. Eine Kugel aus Stahl (100Cr6) oder Al_2O_3 (Durchmesser 10 mm) wird mit definierter Kraft F_N auf das rotierende Substrat gedrückt. Die auftretende Tangentialkraft F_T wird aufgenommen. Der Quotient μ der Kräfte ist der Reibwert, ein Maß für die Verschleißfestigkeit des Materials:

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (4.7)$$

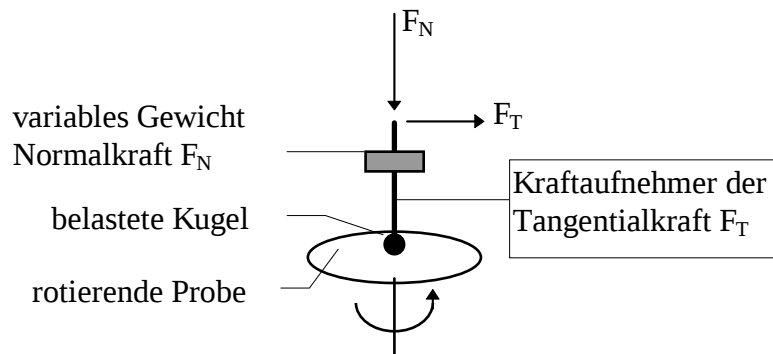


Abb. 4.14: Schematischer Aufbau des Reibtesters

Der Reibkoeffizient wurde an drei c-BN-Schichten gegen Al_2O_3 und Stahl (100Cr6) ermittelt. Die Belastungszeit betrug dabei jeweils 30 min (außer Schicht BN237, die nach 15 min durchgerieben war) und der maximale Weg ca. 20 m. Es ergaben sich dabei für die c-BN-Schichten sehr geringe Werte von $\mu = <0,1 \dots 0,2$ bei Lasten von bis zu 5 N. Die c-BN-Schichten, hergestellt mit dem Verfahren HF-Magnetronzerstäubung mit h-BN-Target, bewirken eine deutliche Verringerung des Reibwertes gegenüber einer h-BN-Schicht und einem Silicium-Substrat. Diese geringen Reibwerte von c-BN-Schichten gegen Stahl und Al_2O_3 sind damit mit den Reibwerten von ta-C gegen Hartmetall, Stahl und DLC vergleichbar [105]. Ein Unterschied des Reibwertes in trockener Atmosphäre zu dem bei 55% Luftfeuchte wurde nicht festgestellt (Abb. 4.15). Das Verschleißverhalten wird durch die geringe Rauhgigkeit begünstigt.

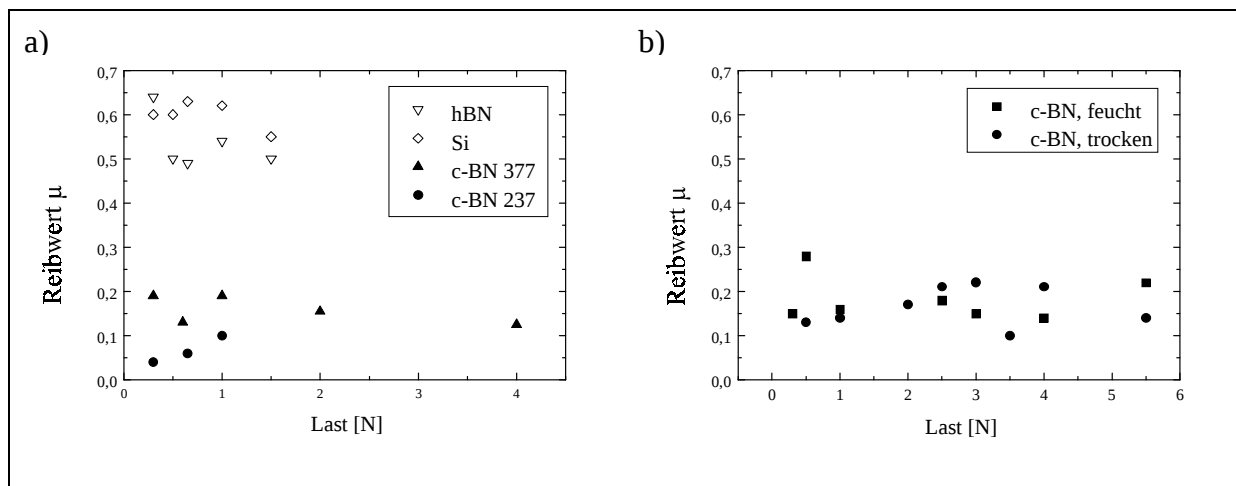


Abb. 4.15: a) Reibwerte verschiedener Proben in Abhängigkeit der Last, b) Reibwerte einer c-BN-Schicht BN374, ermittelt in trockener und feuchter (55% Luftfeuchte) Atmosphäre. Die Reibwerte der Proben h-BN, Silicium, BN377 und BN374 wurden mit einer Stahlkugel (100Cr6) und die c-BN-Probe BN237 mit einer Al_2O_3 -Kugel ermittelt.

4.4.6 Elastizitätsmodul- und Härtebestimmung mit Nanoindenter

Die Härte ist ein Maß für den Widerstand, den ein Festkörper dem Eindringen eines Prüfkörpers aus einem härteren Material entgegenzusetzen vermag. Dieser Widerstand beschreibt die bei der Werkstoffverdrängung notwendige Verformungsarbeit [106]. Konventionelle Härtewerte ergeben sich als Verhältnis der Maximallast zur Oberfläche des nach der Entlastung des Indentors zurückbleibenden Eindrucks [106]. Für die Härte H in GPa gilt:

$$H = \frac{F}{A} = \frac{F}{k \cdot \epsilon_p^2} \quad (4.8)$$

Die Fläche $A = k\epsilon_p^2$ wird aus dem Schnittpunkt der Geraden 1 (siehe Abb. 4.14) mit der Eindringtiefenachse bestimmt, der die sogenannte plastische Eindringtiefe ϵ_p liefert [107]. k ist ein Geometriefaktor (k für Vickers-Intendor: 24,5, k für Berkovich-Intendor: 27,5). Aus dem Geradenfit läßt sich neben der Härte auch der reduzierte Elastizitätsmodul E_r ermitteln [107]:

$$E_r = \frac{1}{2\epsilon_p} \sqrt{\frac{\pi}{k}} \frac{dF}{d\epsilon} \quad (4.9)$$

Es wird davon ausgegangen, daß bei Eindringtiefen des Indentors von maximal 1/7 bis 1/10 der Schichtdicke annähernd unverfälschten die Härtewerte der Schicht gemessen werden [106]. Bei größeren Eindringtiefen wirken in zunehmendem Maße Substrateinflüsse auf das Meßergebnis [106].

Für die phasenreinen c-BN-Schichten, die bisher nur in geringer Dicke hergestellt werden können, ist dies eine schwerwiegende Einschränkung für die Ermittlung glaubwürdiger Werte. Um sich einen Anhaltspunkt für Härtewerte der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten zu erarbeiten, wurden zwei c-BN-Schichten einer Dicke von 100 nm auf Saphir mit einem Nanoindenter der Firma Micromaterials mit mehreren Meßreihen untersucht. In Abb. 4.16 sind die Kraft-Eindring-Plots einer Meßreihe mit 8 Messungen dargestellt. Es wurde eine gute Reproduzierbarkeit erreicht. Auf eine Angabe von Härte und E-Modulwerten, die aus dem Plot formal leicht zu ermitteln sind, wird verzichtet. Bei Messungen an derart dünnen c-BN-Schichten mit Eindringtiefen bis zu 1/3 der Schichtdicke (ca. 30 nm Eindringtiefe bei einer Schichtdicke von 100 nm) ist der Substrateinfluß zu groß, um glaubwürdige Werte angeben zu können [108]. Des weiteren spielt die nicht exakt bekannte Form der Indentorspitze eine sehr große Rolle. Das Diagramm 4.16 soll lediglich qualitative Vergleiche ermöglichen (zum Beispiel zu [109])

An jeweils einem c-BN-beschichteten und unbeschichteten Siliciumsubstrat wurden vergleichende Messungen durchgeführt [110]. Es ergab sich qualitativ eine Erhöhung des Härtewertes durch die c-BN-Beschichtung [110]. Mirkarimi [109] veröffentlichte Last/Eindringtiefe-Plots von Messungen an c-BN-Schichten mit einer Dicke bis 700 nm. Es wurden Härtewerte für die c-BN-Schichten von 60 GPa und für HP-HT-Material von 50 GPa angegeben.

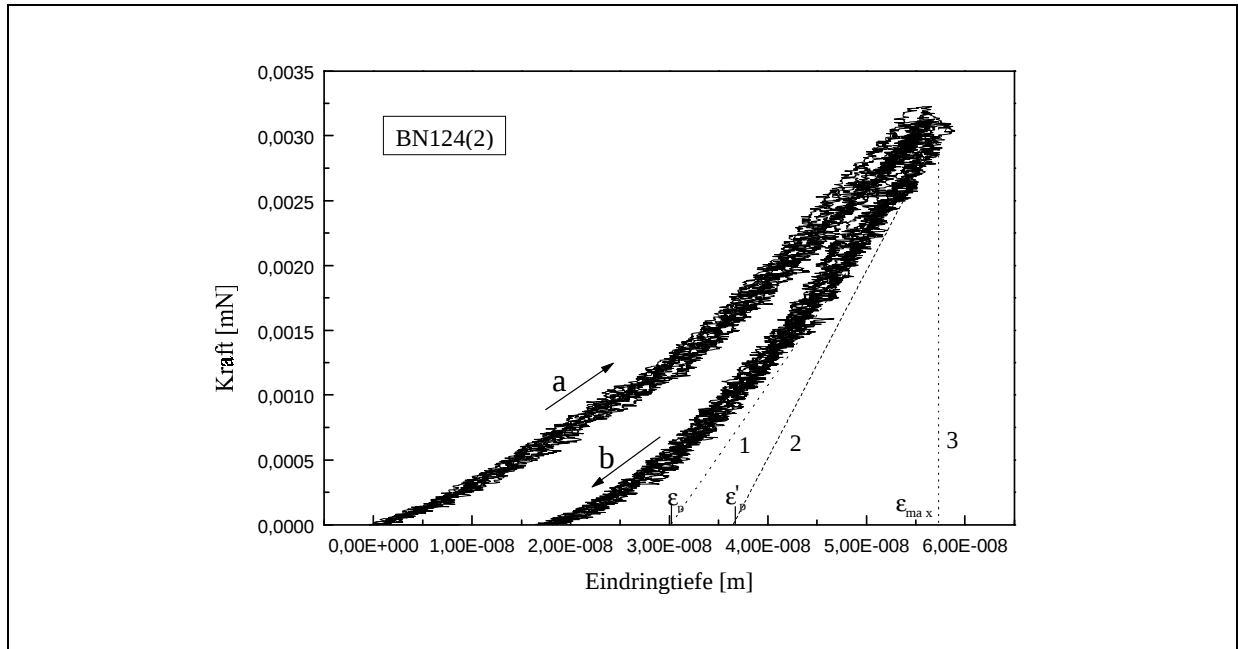


Abb. 4.16: Kraft-Eindringtiefe-Diagramm von 8 Messungen an einer c-BN-Schicht ($d = 100 \text{ nm}$ auf Saphir) mit einem Nanoindenter (Micromaterials). a...Belastungskurve, b...Entlastungskurve, 1...Tangente an das obere Drittel der Entlastungskurve, 2...Korrektur nach Oliver und Pharr [111], 3...maximale Eindringtiefe. Der Schnittpunkt von 1 mit der Eindringtiefenachse ergibt ϵ_p , die Korrektur ergibt ϵ'_p .

4.4.7 Bestimmung der Schichtspannung

Die mit PVD- und CVD-Verfahren hergestellten c-BN-Schichten stehen unter hohen mechanischen Druckspannungen von einigen GPa, die schon bei Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern zum Abplatzen der Schichten führen. Diese Begleiterscheinung der c-BN-Synthese ist das Haupthindernis, die inzwischen insbesondere mit Sputterverfahren mögliche relativ homogene und reproduzierbare c-BN-Abscheidung in die Praxis zu überführen. Der Einfluß der thermischen Spannungen, bedingt durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, kann als Ursache vernachlässigt werden. Thermisch bedingte Spannungen ergeben sich entsprechend der Gleichung:

$$\sigma_{th} = \frac{E}{(1-\nu)} (\alpha_F - \alpha_S) \cdot (T - T_M) \quad (4.10)$$

E ist der E-Modul und ν die Poisson-Zahl der Schicht, T ist Abscheidetemperatur und T_M die Temperatur zum Zeitpunkt der Spannungsbestimmung [112]. Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von c-BN und Silicium beträgt ca. 10^{-6} K^{-1} [113, 114]. Für übliche Abscheidetemperaturen von 300 °C würde sich bei Abkühlung auf Raumtemperatur eine relativ geringe Zugspannung von $0,3 \text{ GPa}$ ergeben. Erst eine Abscheidetemperatur von 1000 °C würde eine Zugspannungsentlastung von ca. 1 GPa auf Siliciumsubstraten bewirken. Es ist bisher nicht glaubwürdig gelungen, c-BN ohne hohe Druckspannungen mit ionengestützten Verfahren herzustellen. Die Arbeiten zur Lösung dieses Problems konzentrieren sich daher auf die Minimierung mechanischer Spannungen. Daher kommt der

Bestimmung der Schichtspannungen eine wichtige Rolle zu. Die Druckspannungen wurden mit drei Methoden nachgewiesen bzw. bestimmt, die im folgenden vorgestellt werden sollen.

Spannungsbestimmung durch Substratdurchbiegung

Die wichtigste Methode zur Bestimmung der Schichtspannung beruht auf der Messung der Durchbiegung des Substrates (siehe auch Abb. 4.13) und wird gewöhnlich mit Hilfe der Stoney-Gleichung ausgewertet [115]:

$$\sigma = E'_s \frac{d_s^2}{6Rd} \quad (4.11)$$

σ ist Schichtspannung, $E'_s = E_s/(1-\nu)$ ist der biaxiale Modul des Substrates mit E_s , dem E-Modul und ν der Poissonzahl. R ist der Radius der Durchbiegung des Substrates, d_s die Substratdicke und d die Schichtdicke. Für exakte Analysen muß auch die Durchbiegung des Substrates R_0 vor der Beschichtung berücksichtigt werden. Statt $1/R$ in Gleichung 4.11 wird dann $(1/R - 1/R_0)$ verwendet.

Cardinale et al. [116] beschichteten Cantilever (0,15 mm·1 mm, $d = 10\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$) für eine diesbezügliche Auswertung und begründeten dies mit der ungenügenden Schichtdickenhomogenität über ausreichend große Flächen von mittels ionengestützter Schichtabscheidung hergestellten c-BN-Schichten. Außerdem sei es günstiger, mit dünneren Substraten zu arbeiten, da die Durchbiegung indirekt proportional zum Quadrat der Substratdicke, und dementsprechend für dünne Schichten nur begrenzt aussagefähig ist. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendeten Sputterverfahren (ebenso wie andere Sputterverfahren) gewährleisteten jedoch unter bestimmten Bedingungen die homogene Abscheidung von c-BN-Schichten mit Dicken $d > 100\text{ nm}$ auf Flächen von mehreren Quadratzentimetern auf den üblicherweise verwendeten Silicium-Substraten mit Substratdicken von $d \approx 0.4\text{ mm}$. Damit werden auswertbare Durchbiegungen erreicht, deren Radius mit Hilfe des Tastschnittgerätes (Abb. 4.13) zuverlässig ermittelt werden kann.

Ein Hindernis für die Vergleichbarkeit von Spannungswerten verschiedener Forschungsgruppen sind die unterschiedlichen elastischen Konstanten von Silicium, die in Gleichung (4.11) eingesetzt werden. Cardinale et al. [116] verwendeten für Silicium einen Wert $E'_s = 141\text{ GPa}$, die eigenen Auswertungen wurden mit $E'_s = 181\text{ GPa}$ durchgeführt entsprechend [117]. Dworschak arbeitete mit einem E-Modul von 192 GPa und einer Poissonzahl von $0,45$, was einen Wert von $E'_s = 349\text{ GPa}$ in Gleichung (4.11) ergibt [72].

ω_{TO} -Verschiebung im FT-IR-Spektrum durch die Schichtspannung

Mechanische Spannungen im kubischen Bornitrid lassen sich auch anhand des FT-IR-Spektrums nachweisen. Sie führen zu einer deutlichen Verschiebung der TO-Frequenz (Abb. 4.17). Sanjurjo et al. [56] fanden experimentell folgenden Zusammenhang zwischen dem hydrostatischen Druck p und der Verschiebung der c-BN-Reststrahlenbande:

$$\Delta\omega_{\text{TO}}/p = (\omega_{\text{TO}} - 1054,7 \text{ cm}^{-1})/p = 3,39 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} \quad (4.12)$$

mit ω_{TO} in cm^{-1} und p in GPa. Unter Beachtung des Faktors $2/3$ zwischen biaxialem Spannungszustand σ und hydrostatischem Druck ergibt sich daraus eine Abhängigkeit von $5,1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ für c-BN-Schichten.

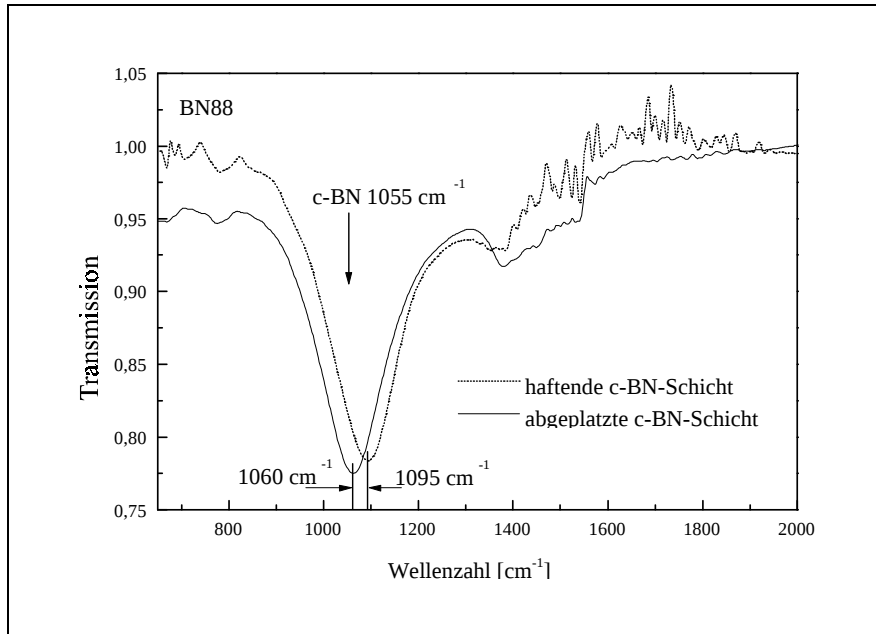


Abb. 4.17: FT-IR-Spektren einer c-BN-Schicht vor und nach dem nahezu vollständigen Abplatzen (und der Relaxation) des Schichtmaterials, gemessen an der selben Stelle

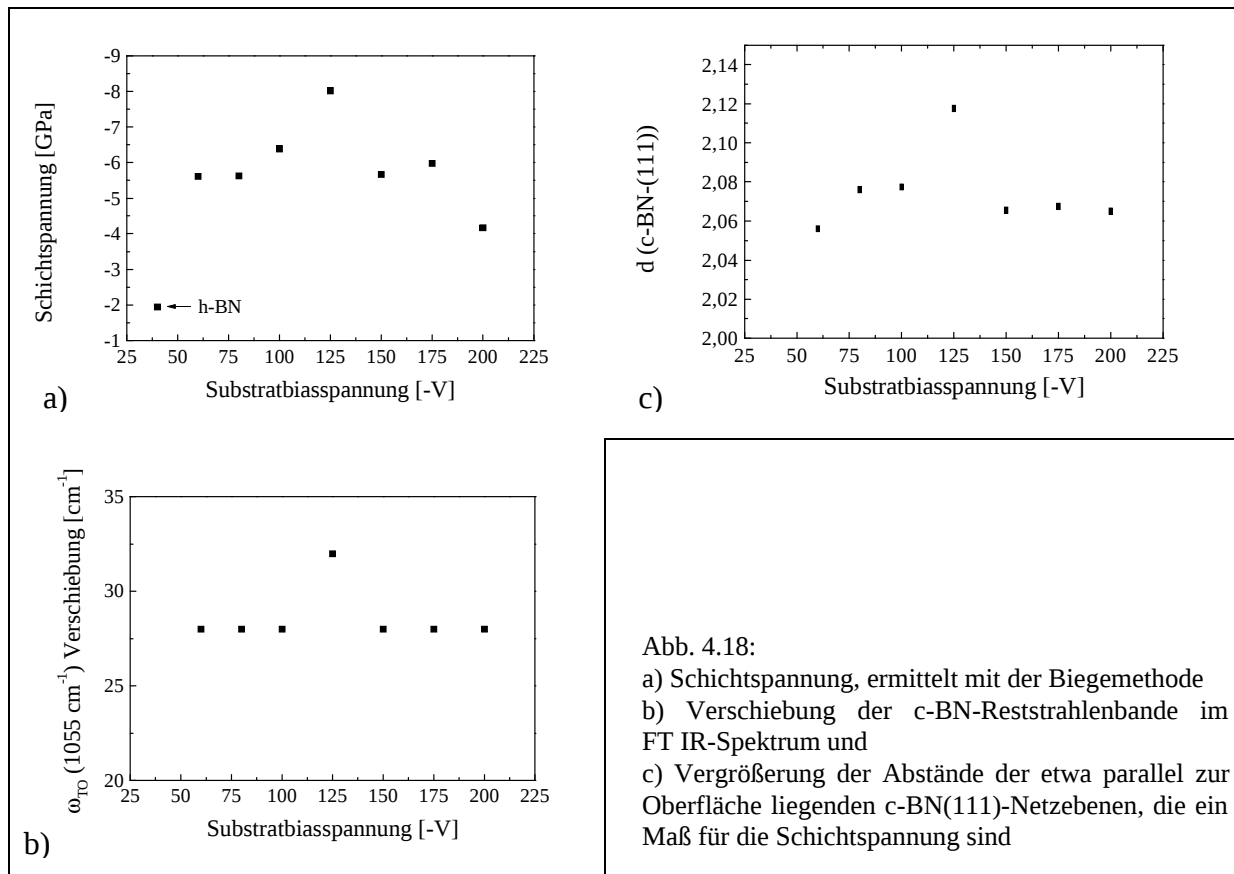
Systematische Untersuchungen dieses Zusammenhanges sind bisher nur selten durchgeführt worden. Ilias und Mitarbeiter [11] ermittelten einen Wert von $4\text{-}5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ für c-BN-Schichten. Möglicherweise wird die Frequenzlage auch durch die Stöchiometrie der Schichten beeinflusst [57], so daß eine ausschließliche Auswertung der Schichtspannung über die Frequenzverschiebung der c-BN-Reststrahlenbande sehr kritisch beurteilt werden sollte.

Röntgenografische Bestimmung der Schichtspannung

Die röntgenographische Bestimmung ist zur Bestimmung von Absolutwerten mechanischer Spannungen in c-BN-Schichten nicht geeignet. Die Begrenzung der Schichtdicke auf maximal wenige hundert Nanometer und die meist große Halbwertsbreite der Reflexe, sofern überhaupt welche detektiert werden können, sind in der Regel ungeeignet, exakte Netzebenenabstände zu bestimmen. Es wurde diesbezüglich jedoch eine Schichtserie ausgewertet, um qualitative Aussagen zu erhalten und diese mit den mit anderen Methoden ermittelten Werten zu vergleichen (Abb. 4.18).

Die Netzebenenabstände der c-BN (111)-Ebenen wurden in Abhängigkeit des Kippwinkels untersucht (hier nicht gezeigt). Die Steilheit dieses Zusammenhanges als Maß für die biaxiale Druckspannung bestätigte deren Maximum für die Schicht, die bei $U_{\text{BS}} = -125 \text{ V}$ hergestellt wurde [96]. Die Netzebenenabstände der um 12° gegen die Oberfläche geneigten c-BN (111)-Ebenen (Abb. 4.18c) sind ebenfalls ein Maß für die Schichtspannung. Die Schicht, hergestellt bei $U_{\text{BS}} = -125 \text{ V}$, besitzt den größten Abstand dieser etwa parallel zur Oberfläche liegenden Netzebenen, was mit einer durch eine hohe Druckspannung verursachten Verkleinerung der Abstände der sich senkrecht zur Oberfläche orientierten c-BN (111)-Ebenen korreliert. Damit wurde das Maximum der Druckspannung für die Schicht $U_{\text{BS}} = -125 \text{ V}$ bestimmt.

In Abb. 4.18 sind die Werte für die Schichten einer in Kapitel 5.6 beschriebenen Beschichtungsserie dargestellt. Wie mit der Methode der Substratverbiegung ermittelt, besitzen die untersuchten Schichten Druckspannungen zwischen -4 und -9 GPa. Abb. 4.18b zeigt im Vergleich dazu die Verschiebung der ω_{TO} -Reststrahlenbande des c-BN in Richtung höherer Wellenzahlen auf Grund von Druckspannungen. Die Linearität (Gleichung 4.12) und die Lage der ω_{TO} -Reststrahlenbande für unverspanntes Material bei 1055 cm^{-1} vorausgesetzt, ergibt sich für die in Abb. 4.18a und 4.18b dargestellten Werte ein Zusammenhang von ca. $(5,4 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Die Ermittlung der Netzebenenabstände der ungefähr parallel zur Oberfläche liegenden c-BN-(111)-Netzebenen bestätigt das Maximum der Druckspannung bei der mit $U_{\text{BS}} = -125 \text{ V}$ hergestellten Schicht.



Die in Abb. 4.18 vorgestellten wenigen Datenpunkte sind in ihrer Aussagekraft natürlich kritisch zu beurteilen. Sie widerspiegeln allerdings den Zusammenhang zwischen Schichtspannung in c-BN-Schichten und Substratbiasspannung anhand vergleichbarer Schichten. Entsprechend Kapitel 5.6 besitzen die Schichten die gleiche Schichtdicke und annähernd den gleichen relativen c-BN-Gehalt.

Die verschiedenen Messungen bestätigen das Spannungsmaximum bei der Schicht $U_{\text{BS}} = -125 \text{ V}$. Damit widersprechen die gezeigten Werte nicht dem theoretischen Verlauf der für anderes Schichtmaterial (ta-C) und c-BN experimentell bestätigt wurde, nach dem eine Erhöhung der Ionenenergie nach Überschreiten eines Stressmaximums das Gleichgewicht von Defektgeneration und Defektausheilung hin zu einer geringeren Defektkonzentration und damit einer geringeren Druckspannung verschiebt [10, 19, 118]. Dieser Verlauf der Schichtspannung in Abhängigkeit von der Substratbiasspannung (also ungefähr der Ionenenergie) lässt sich sowohl mit Gleichung (1.3) [119] als auch durch die Gleichung (1.5)

unter Verwendung von $E^{1/2}$ oder E [12, 120] beschreiben. Für die gesputterten c-BN-Schichten scheint die Beeinflussung der Schichtspannung durch die Ionenenergie im untersuchten Bereich jedoch nur in relativ beschränktem Maße möglich zu sein. Alle Schichten weisen Druckspannungen $|\sigma| > 4$ GPa auf.

4.4.8 Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit laserinduzierten Oberflächenwellen

Einige der Schichten wurden mit der Methode der laserinduzierten Oberflächenwellen untersucht [121]. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie eine zerstörungsfreie schnelle und zuverlässige Bestimmung des E-Moduls von Schichten auch mit geringer Dicke (100nm) erlaubt und daher zur Charakterisierung dünner BN-Schichten geeignet ist [122].

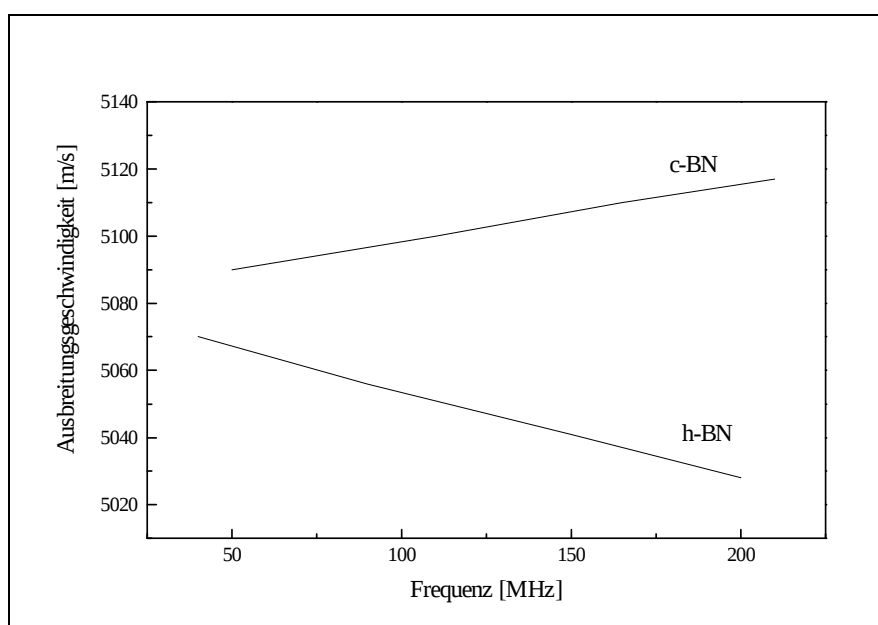


Abb. 4.19: Spektren der Oberflächenwellengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Frequenz, gemessen an einer c-BN- und einer h-BN-Schicht. Mit höherer Frequenz nimmt der Substrateinfluß ab und die Oberflächen- (Schicht-) Information zu.

Das Verfahren beruht auf der Ausbreitung laserinduzierter Ultraschall-Oberflächenwellen im zu untersuchenden Material. Es werden die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwellen in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen, die die Eindringtiefe bestimmt [123]. Abb. 4.19 zeigt Spektren der Oberflächenwellengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz für jeweils eine h-BN- und eine c-BN-Schicht. Bei niedrigen Frequenzen ist eine ähnliche Abhängigkeit bei beiden Schichten zu beobachten, da der Substrateinfluß noch vorherrscht. Höhere Frequenzen erhöhen die Oberflächen sensitivität und der Unterschied der E-Moduli der h-BN-Schicht und der c-BN-Schicht wird deutlich. Die ermittelten Werte für c-BN und h-BN sind in Tab. 4.5 angegeben [123].

Tab. 4.5: Elastizitätsmoduli von BN-Schichten und im Vergleich dazu die entsprechenden Werte für Bulkmaterial (c...parallel zur c-Achse und a...senkrecht dazu).

	E-Moduli der Schichten	E-Modul von Bulkmaterial [124]
c-BN	415 GPa	794 GPa
h-BN	33 GPa	c: 22 GPa, a: 7 GPa

Der Elastizitätsmodul des c-BN-Schichtmaterials ist geringer als der Wert für Bulkmaterial. Dies kann zwanglos mit der nanokristallinen Struktur des Materials und dem nicht zu vernachlässigenden Anteil der sp^2 -gebundenen Korngrenzen erklärt werden. Die Ergebnisse, die Mirkarimi [109] mit Hilfe dickerer Schichten bezüglich des Elastizitätsmoduls von c-BN-Schichten mit einem Nanoindenter erzielte, sind für c-BN-Schichten mit Werten zwischen 300 GPa und 550 GPa vergleichbar.

4.5 Zusammenstellung der c-BN-Schichteigenschaften

Die Haftfestigkeit der phasenreinen Schichten konnte im Verlaufe der Arbeit erhöht werden (siehe auch Kapitel 5.4, 5.6). Dies war die Grundlage, mit der Charakterisierung von Schichteigenschaften zu beginnen.

In Tab. 4.6 sind die ermittelten Schichteigenschaften zusammengefaßt. Die Schichten weisen eine sehr geringe Rauigkeit und einen sehr geringen Reibwert auf. Der Brechungsindex ist im untersuchten spektralen Bereich identisch dem von HP-HT-Material. Auch der spezifische elektrische Widerstand kommt dem von Bulkmaterial sehr nahe. Unterschiede zu den Eigenschaften von HP-HT-Material ergaben sich im Absorptionsverhalten, in der Massendichte und im Elastizitätsmodul. Diese Unterschiede können durch die nanokristalline Struktur der c-BN-Schichten und durch die sp^2 -gebundenen Korngrenzen erklärt werden. Die c-BN-Schichten stehen stets unter hohen Druckspannungen.

Tab. 4.6: Zusammenfassung der c-BN-Schichteigenschaften, ermittelt an Schichten, die mittels HF-Magnetronzerstäubung mit h-BN-Target hergestellt wurden.

Struktur (siehe auch Kapitel 5)	nanokristallin
Massendichte	3,2 g/cm ³
Elastizitätsmodul	415 GPa
Oberflächenrauigkeit rms	≈1 nm
Reibwert	<0,1...0,2
Bandabstand	3,4 eV
Brechungsindex bei 589 nm	2,12
spezifischer Widerstand	10 ⁹ ...10 ¹⁰ Ωcm
Druckspannungen in der Schicht	-4...-9 GPa]

5 Wachstumsmechanismen bei der Bornitridherstellung

In diesem Kapitel werden wesentliche Wachstumsmechanismen vorgestellt, die anhand der mit den verschiedenen Magnetronzerstäubungsverfahren abgeschiedenen Schichten erarbeitet wurden. Es wurde versucht, bereits existierende Vorstellungen zu überprüfen und verallgemeinerbare Abhängigkeiten bezüglich des BN-Wachstums zu finden.

5.1 Wachstum und Mikrostruktur verschiedener BN-Phasen

Die Mikrostruktur der Bornitridschichten ist von hohem wissenschaftlichen Interesse. Arbeiten über den Aufbau einer c-BN-haltigen Schicht von Kester und Mitarbeitern [125] zeigten erstmals, daß c-BN-haltige Schichten eine typische Phasensequenz aufweisen. Sofern die kubische Phase nachgewiesen wird, wächst diese erst auf einer hexagonalen Bornitridschicht (h-BN). Darunter kann sich eine dünne amorphe Schicht befinden, die verschiedentlich auch als a-BN bezeichnet wurde [125]. Dabei stehen die (0002)-Ebenen des hexagonalen Gitters senkrecht zur Oberfläche, das heißt, die c-Achse liegt parallel zur Substratoberfläche. Dies wird erklärt mit der leichteren Kompressibilität in Richtung der c-Achse der durch den massiven Ionenbeschuß unter Druckspannung stehenden Schicht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der eigenen Schichten sollen nun im folgenden im Zusammenhang mit dem Parameter Ionenenergie dargestellt werden. Es wurde eine BN-Schicht ohne Ionenbeschuß hergestellt, dem Substrat wurde also keine externe Substratbiasspannung aufgeprägt. XTEM-Untersuchungen zeigen, daß in diesem Falle die c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche orientiert ist (Abb. 5.1a, 5.2a).

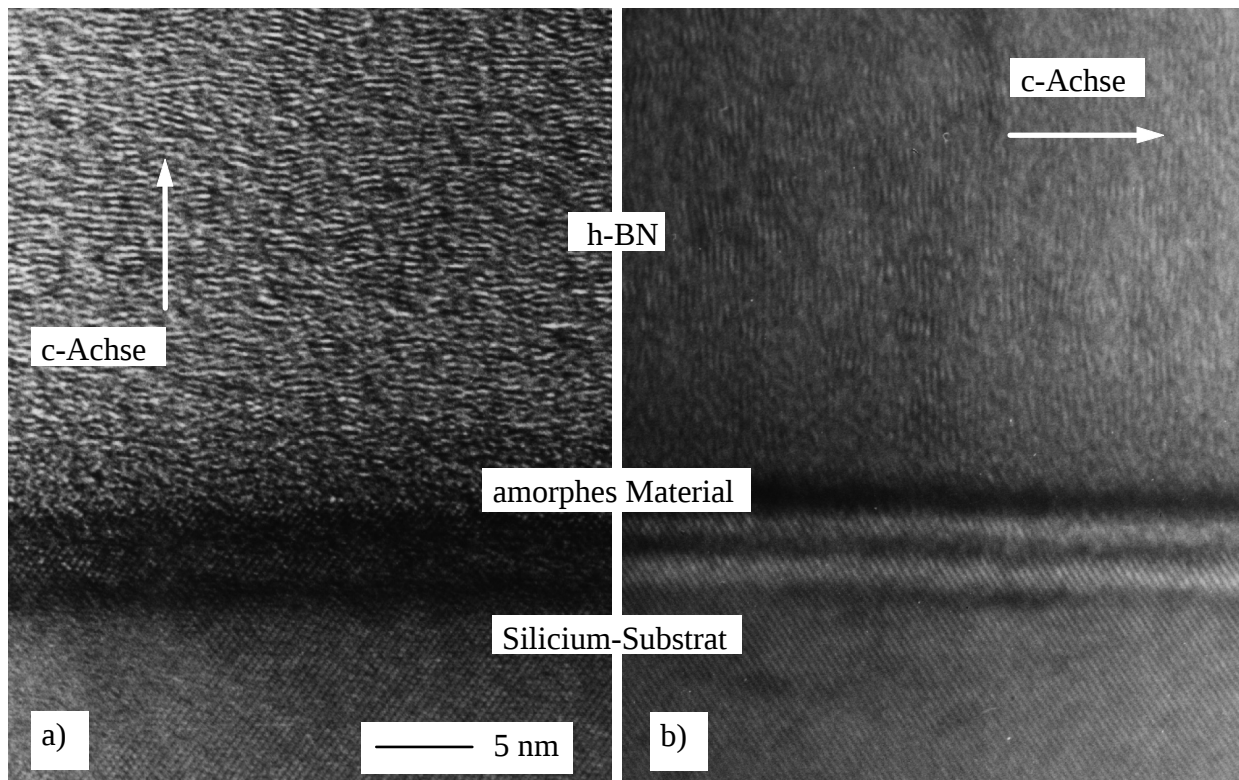


Abb. 5.1: HRTEM-Aufnahmen zweier hexagonaler Bornitridschichten, hergestellt a) ohne Ionenbeschuß und b) mit einer Substratbiasspannung von $U_{BS} = -50$ V. Während links die c-Achse fast senkrecht zur Substratoberfläche orientiert ist, liegt sie rechts dazu parallel.

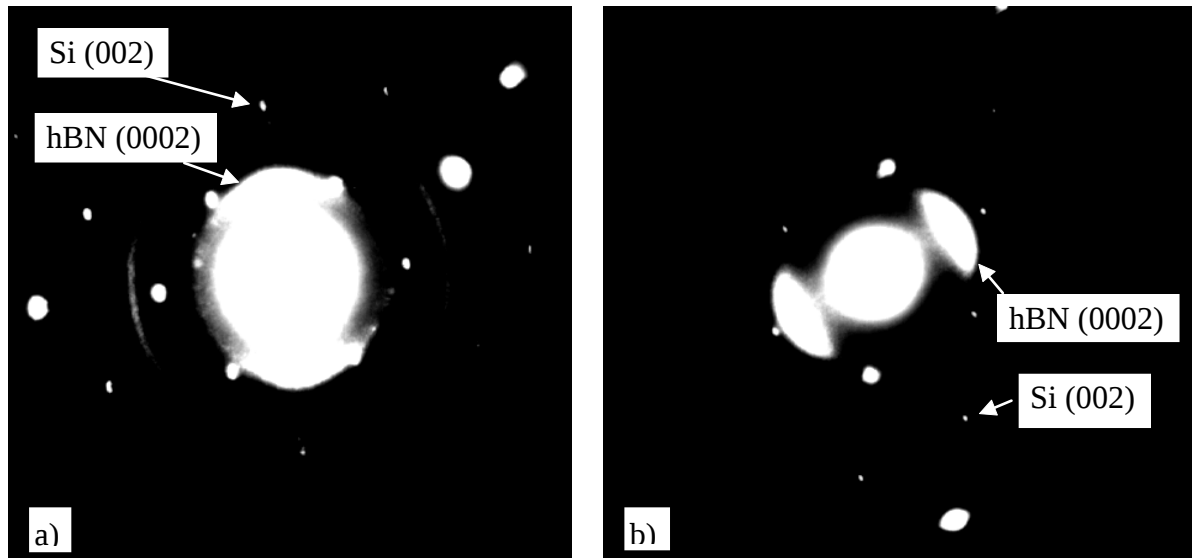


Abb. 5.2: Elektronenbeugungsbilder (Feinbereichsbeugung am Querschnitt) zweier h-BN-Schichten auf Silicium (100), analog Abb. 5.1a (BN93) und 5.1b (BN263). Aus den hBN (0002) und Si (002) Reflexen ist die Vorzugsorientierung des h-BN relativ zur Substratoberfläche ersichtlich: a) parallel zur Substratoberfläche (c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche) und b) senkrecht zur Substratoberfläche (c-Achse parallel zur Substratoberfläche)

Sobald das Schichtwachstum allerdings unter merklichem Ionenbeschuss ($U_{BS} = -50$ V) durchgeführt wird, auch wenn die Ionenenergie noch nicht ausreicht, um die kubische Phase zu erzeugen, wird die c-Achse parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet (Abb. 5.1b, 5.2b). Eine weitere Erhöhung der Ionenenergie bewirkt, falls alle anderen Parameter genügen, das Umschlagen des h-BN-Wachstums in c-BN-Wachstum. Abb. 5.3 zeigt die TEM-Dunkelfeldaufnahme einer mit einer Substratbiasspannung von $U_{BS} = -300$ V hergestellten Schicht, bei der das Umschlagen des h-BN-Wachstums in c-BN-Wachstum nach einer Schichtdicke von ca. 20 nm erfolgte.

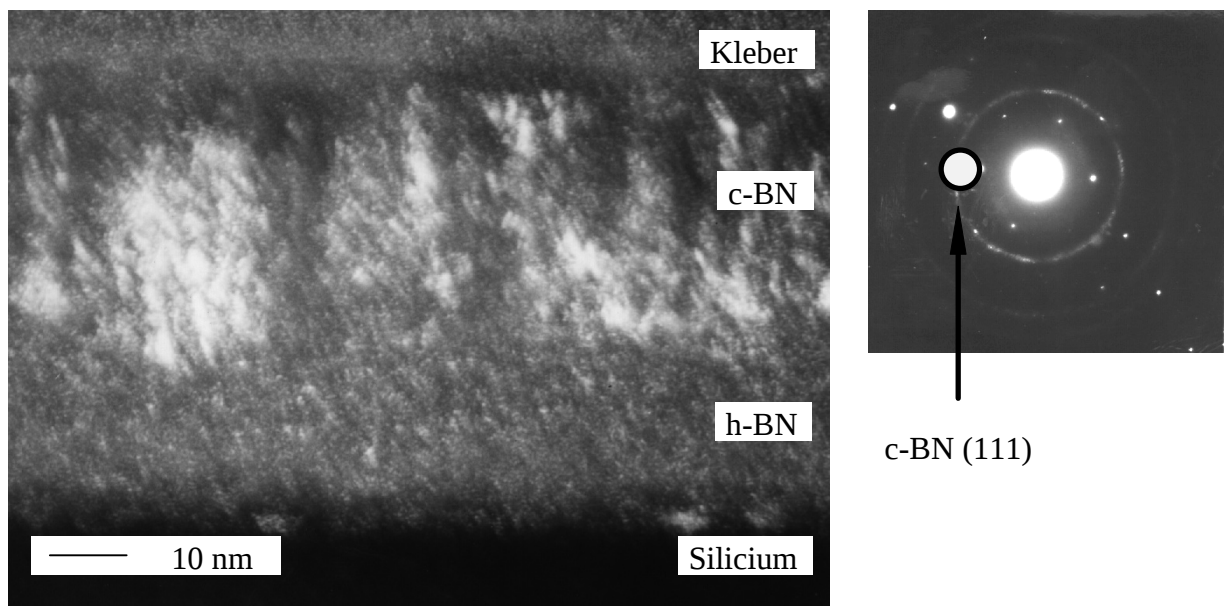


Abb. 5.3: Elektronenbeugungsbild (rechts) und Querschnitts-TEM-Dunkelfeldaufnahme (links) einer BN-Schicht unter Zuhilfenahme des eingezeichneten Ausschnitts (weißer Kreis) des c-BN (111)-Reflexes. c-BN-Kristallitgrößen von 10-20 nm sind beobachtbar.

Das Dunkelfeldbild eines Teils des c-BN (111)-Reflexes in Abb. 5.3 zeigt den Schichtbereich der kubischen Phase und diejenigen Kristallite, die die gleiche Information für die hellen Bereiche liefern, also Kristallitbereiche gleicher Orientierung, die der Bragg-Bedingung genügen. Die Kristallitgrößen werden auf etwa 10-20 nm abgeschätzt. Die Zuordnung der Schichtsequenz des in Abb. 5.3 dargestellten Querschnitts der Schicht erfolgte durch Elektronenenergieverlustspektroskopie. Abb. 4.10 zeigt die sich deutlich unterscheidenden Spektren des Bor-K-Energieverlustes jeweils des substratnahen sp^2 -gebundenen und des oberflächennahen sp^3 -gebundenen Bereiches. Der Durchmesser des Elektronenstrahls betrug 10 nm.

Ein im Gegensatz dazu relativ schnelles „Umschlagen“ des Wachstums verdeutlicht Abb. 5.4. Unter optimalen Abscheidebedingungen ist im Infrarotspektrum bereits nach einer Minute Beschichtungszeit ($d = 5-10$ nm) die Absorption des kristallinen c-BN nachweisbar (Abb. 5.4a). Im weiteren Verlauf wächst hauptsächlich das kubische Bornitrid weiter, wohingegen die Absorption nichtkubischer Schichtanteile nur gering ansteigt (Abb. 5.4b). Dieser geringe Anstieg kann durch den Einfluß hexagonaler Korngrenzen erklärt werden.

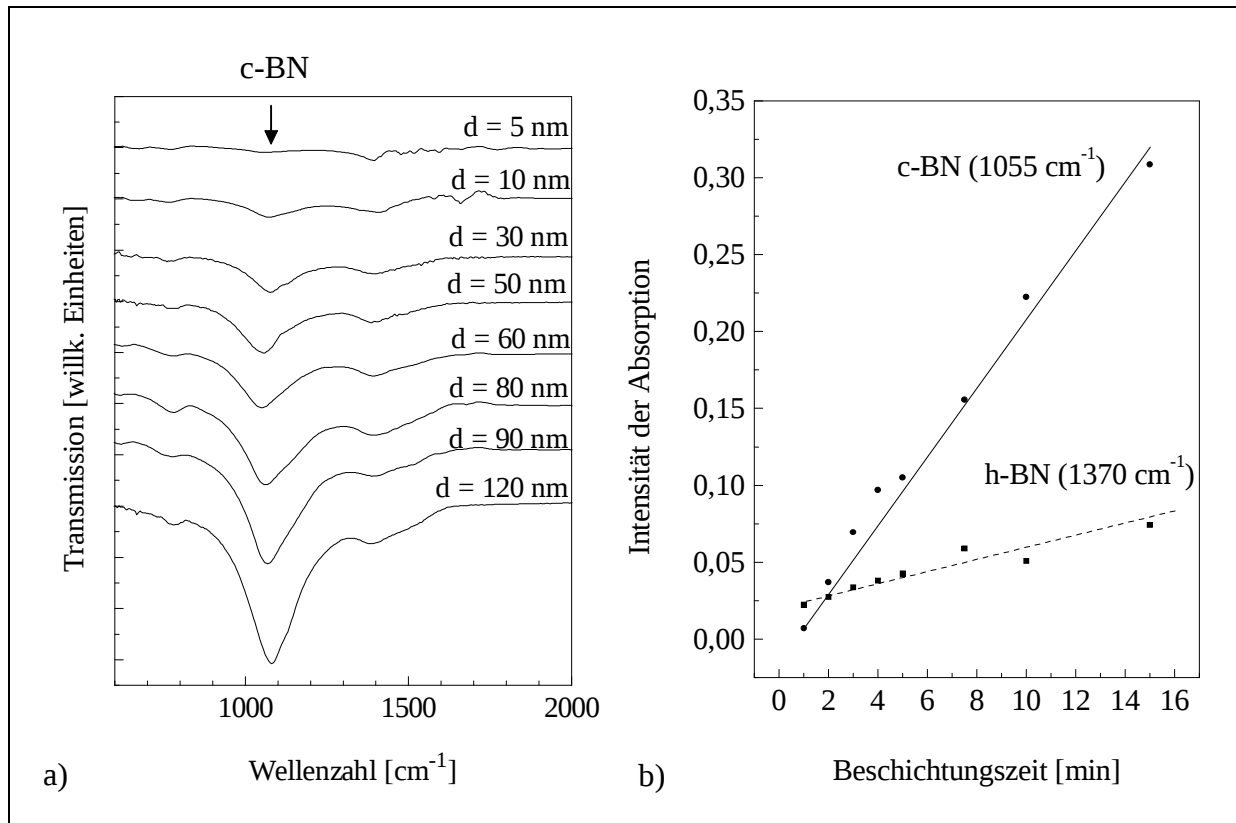


Abb. 5.4: FT-IR-Transmissionspektren von 8 verschiedenen BN-Schichten, hergestellt unter Bedingungen, bei denen die nichtkubische Phase eine minimale Dicke aufweist ($f(\text{Ar}) = 97$ sccm, $f(\text{N}_2) = 3$ sccm, $p = 0,2$ Pa, $T_S = 350$ °C, $U_{BS} = -150$ V, h-BN-Target mit $P_t = 1000$ W).

Die Beschichtungszeiten 1-15 min (b) korrelieren mit der Schichtdicke (a).

Die Charakterisierungsergebnisse einer solchen BN-Schicht auf Silicium sind in Abb. 5.4 gezeigt. Diese BN-Schicht ($d = 260$ nm) besitzt keine nachweisbare h-BN-Zwischenschicht. Nicht auszuschließen ist eine extrem dünne nichtkubische Zwischenschicht. Auch das IR-Spektrum dieser Schicht verdeutlicht deren Phasenreinheit. Die relativ geringe Absorption bei ca. 1400 cm^{-1} kann zwanglos durch amorphe Anteile an der Grenzfläche Substrat-Schicht, durch die 1-2 nm dicken sp^2 -gebundenen Korngrenzen [126] und die ebenfalls sp^2 -gebundene Oberfläche [99] erklärt werden.

Es hat sich gezeigt, daß nicht nur die Orientierung der h-BN-Zwischenschicht, sondern auch deren Dicke abhängig ist von den Prozeßparametern, worauf in den folgenden Kapiteln eingegangen wird.

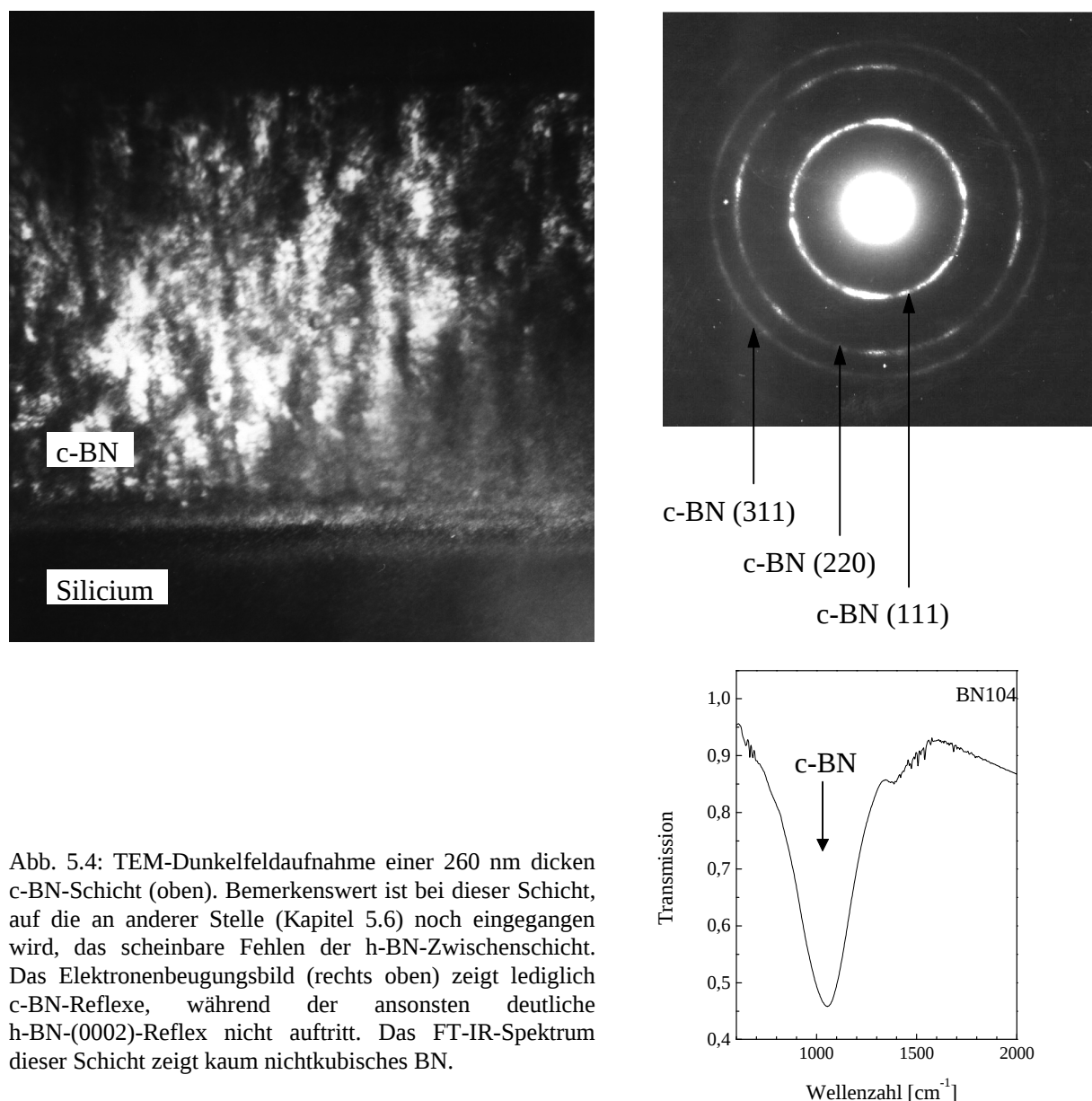


Abb. 5.4: TEM-Dunkelfeldaufnahme einer 260 nm dicken c-BN-Schicht (oben). Bemerkenswert ist bei dieser Schicht, auf die an anderer Stelle (Kapitel 5.6) noch eingegangen wird, das scheinbare Fehlen der h-BN-Zwischenschicht. Das Elektronenbeugungsbild (rechts oben) zeigt lediglich c-BN-Reflexe, während der ansonsten deutliche h-BN-(0002)-Reflex nicht auftritt. Das FT-IR-Spektrum dieser Schicht zeigt kaum nichtkubisches BN.

Die Rolle der h-BN-Zwischenschicht ist von großem Interesse für das Verständnis des BN-Wachstums. Ihre Bedeutung für die c-BN-Nukleation ist momentan Gegenstand der Forschung, da es diesbezüglich bis heute noch viele offene Fragen gibt. Jüngste Arbeiten, die sich mit diesem Problem befassen, knüpfen am Übergang von h-BN zu c-BN an. Es ist beobachtet worden, daß es zwischen h-BN und c-BN strenge geometrische Beziehungen gibt. Sowohl experimentell durch Elektronenbeugung [127, 128] mit hochauflösender Elektronenmikroskopie [126, 129] als auch durch molekulardynamische (MD) Struktursimulationen [130] ist der Übergang von h-BN zu c-BN innerhalb des Schichtmaterials beschrieben bzw. als stabil berechnet worden, der in Abb. 5.6, 5.7 dargestellt ist. Dieser Übergang von zwei h-BN (0002)-Ebenen (3.33 Å) in drei c-BN (111)-Ebenen (2.09 Å) scheint eine Voraussetzung der c-BN-Nukleation zu sein (siehe Kapitel 5.4).

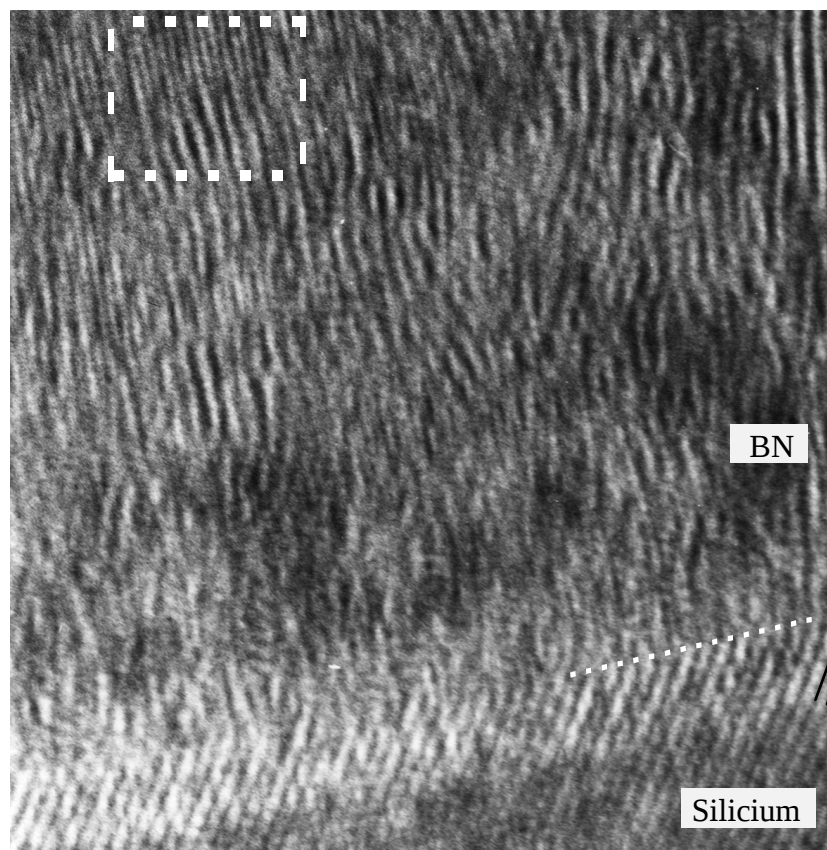


Abb. 5.6: HRTEM-Aufnahme einer BN-Schicht mit der typischen Wachstumsfolge Substrat/h-BN/c-BN. Links oben befindet sich der Übergang h-BN → c-BN, der in Abb. 5.7 vergrößert dargestellt ist.

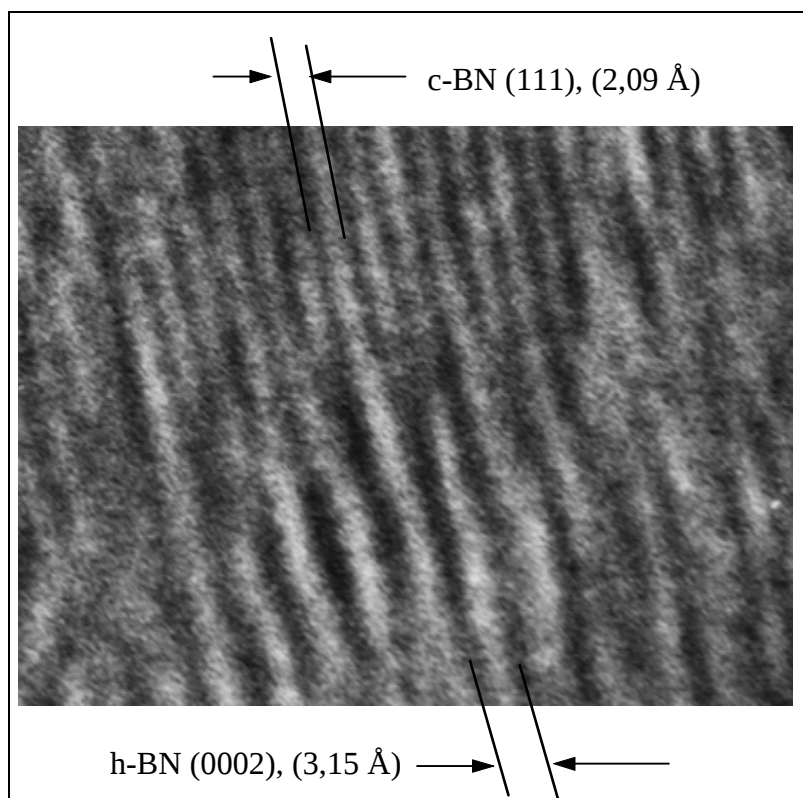


Abb. 5.7: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5.6: Übergang von h-BN zu c-BN innerhalb einer magnetron-gesputterten Schicht:

Zwei h-BN (0002)-Ebenen gehen über in jeweils drei c-BN (111)-Ebenen.

Bornitridschichten, mit PVD oder CVD-Verfahren hergestellt, sind bisher mehr oder weniger nanokristallin. Lediglich nach einer einzigen Beschichtung wurden relativ große Kristallite beobachtet. Dieses Phänomen soll im folgenden diskutiert werden. In der Testphase der in Kapitel 2 beschriebenen Vakuumbeschichtungsanlage und der modifizierten Magnetronquelle ist bei nicht reproduzierbaren Bedingungen mit einem h-BN-Target in Argon/Stickstoffatmosphäre eine „Schicht“ gewachsen, die sich im nachhinein als einzigartiger Hinweis auf die Züchtung größerer BN-Kristallite in einer Niederdruckgasentladung erwiesen haben könnte (Abb. 5.8).

Um die Topographie zu überprüfen, wurde sie mit einem AFM untersucht (Abb. 5.9). Die Kristallite haben sowohl lateral als auch vertikal eine Ausdehnung von bis zu einigen hundert Nanometern, was eine Größenordnung über den üblicherweise gefundenen Kristallitgrößen liegt. Die Untersuchung mit Röntgenbeugung (Abb. 4.7) ergab sehr deutliche Reflexe eines c-BN Kristallgitters. Aus den drei intensivsten ausgewerteten Reflexen wurde eine Mindestabmessung der Kristallite von ca. 20 nm abgeschätzt. Das Infrarotspektrum bestätigt das Vorhandensein einer Absorption, die dem kubischen Bornitrid zugeordnet werden kann (Abb. 5.10).

Die Schicht wurde mit elektronenmikroskopischer Phasenanalyse untersucht. In der lateralen TEM-Hellfeld-Aufnahme (Abb. 5.11a) sind die Kristallite ebenfalls gut zu erkennen. Die Struktur der Kristallite wurde anhand eines Querschnittspräparates (Abb. 5.11b) untersucht. Das Elektronenbeugungsbild (Abbildung 5.11c) des unteren der beiden Kristallite (Abb. 5.11b) ist eindeutig der Struktur des kubischen Bornitrids zuzuordnen.

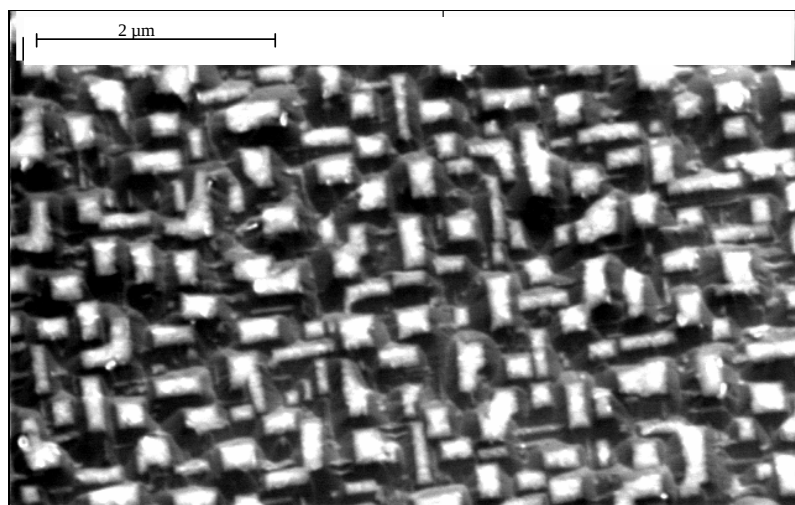


Abb. 5.8: REM-Aufnahme der Schicht BN24

Eine zweifelsfreie Aussage bezüglich der Kristallite ist jedoch letztendlich ohne Elementanalyse nicht möglich. Mit Elektronenenergieverlustspektroskopie am Querschnitt (Abb. 5.11b) wäre dies grundsätzlich möglich, ist aber an dieser Probe nicht durchgeführt worden. Die Elementanalyse der Kristallite mit Elektronenstrahlmikroanalyse ergab einen im Verhältnis zu Bor und Stickstoff sehr hohen Silicium-, Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil (Faktor 10) bei einem B/N-Verhältnis von 1 [102]. Eine Interpretation der Kristallite als „Silicium-haltige Reaktionsschicht“ mit BN-Bindungen und erheblichen Anteilen von Fremdelementen scheint durchaus gerechtfertigt zu sein, zumal neben c-BN auch Si-O- und B-C-Bindungen Absorptionen im infraroten Spektralbereich bei ca. 1100 cm^{-1} verursachen [12, 54, siehe auch Abb. 4.2]. Man muß allerdings die Informationstiefe der EPMA-Analyse mit einem Elektronenstrahl der Energie $E = 5\text{ keV}$, die bei etwa $0,2\text{ }\mu\text{m}$ liegt, und den

Durchmesser des Elektronenstrahls von etwa 1 μm berücksichtigen. Das bedeutet, daß Bereiche außerhalb und unterhalb der Kristallite, die kein auswertbares Elektronenbeugungsbild ermöglichten, ebenfalls zur Information beigetragen haben. Die Ergebnisse der Elementanalyse können die Annahme, daß in diesem Fall c-BN-Kristallite synthetisiert wurden, nicht stützen, widersprechen ihr aber auch nicht [102]. Das Phänomen der relativ großen Kristallite kann trotz aussagekräftiger Einzelergebnisse mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden.

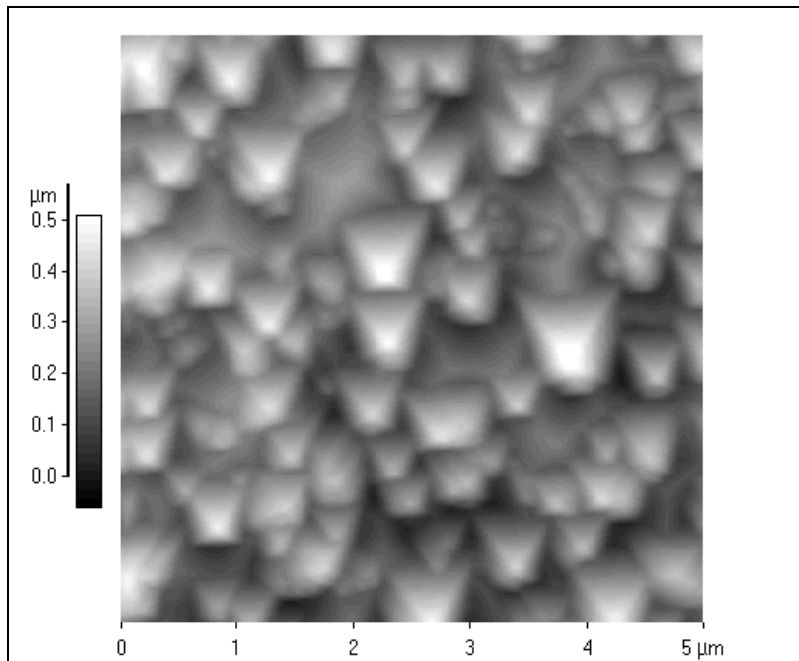


Abb. 5.9:
Topographie der Schicht BN24, aufgenommen mit AFM. Die Höhe der Kristallite beträgt einige 100 nm.

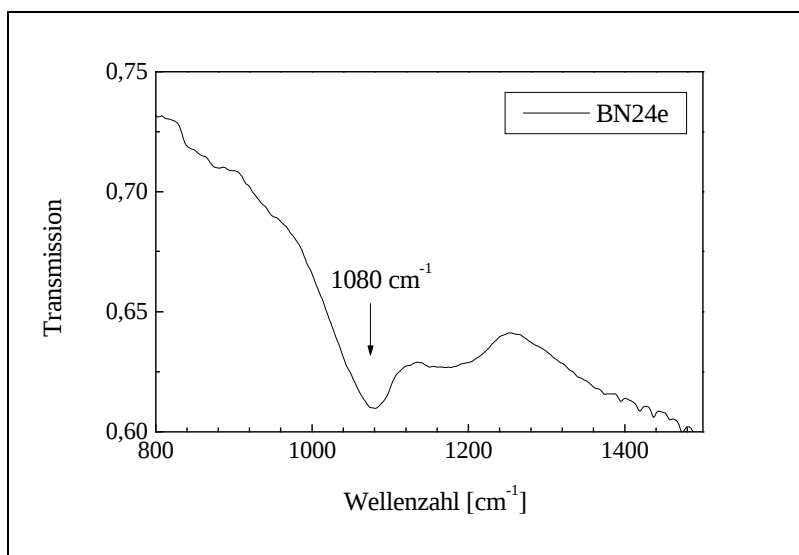


Abb. 5.10:
FT-IR Spektrum der Schicht BN24. Neben der Absorption bei ca. 1080 cm^{-1} (c-BN) ist eine zusätzliche Absorption bei höheren Wellenzahlen zu beobachten, die der wurztitischen Phase zugeordnet werden könnte.

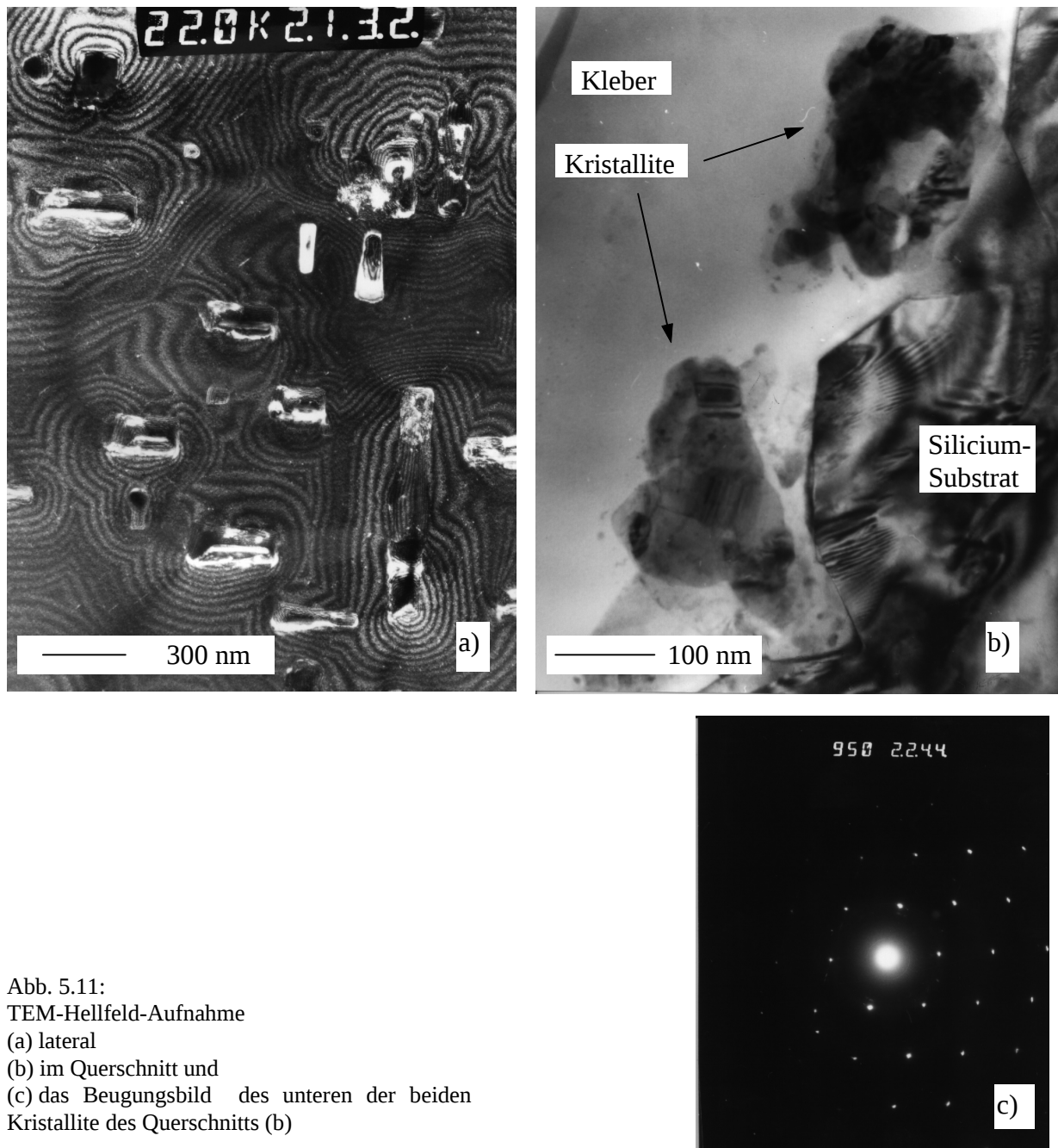


Abb. 5.11:
TEM-Hellfeld-Aufnahme
(a) lateral
(b) im Querschnitt und
(c) das Beugungsbild des unteren der beiden
Kristallite des Querschnitts (b)

Im folgenden sollen nun die Erkenntnisse bezüglich des Wachstums von Bornitridschichten und deren Mikrostruktur zusammengefaßt werden:

1. Die Abscheidung von Bornitridschichten, die c-BN enthalten, ist, neben anderen Methoden, auch mit den untersuchten Magnetronzerstäubungsverfahren möglich. Dabei müssen verschiedene physikalische Parameter, auf die in den folgenden Kapiteln eingegangen wird, exakt den Anforderungen genügen.
2. Die Orientierung der Kristallite der h-BN-Schicht hängt davon ab, ob diese Schicht ohne oder mit Ionenbeschuß hergestellt wird.
3. Falls es gelingt, kubisches Bornitrid herzustellen, wird in der Regel die gleiche Phasensequenz beobachtet. Auf dem Substrat wächst (allerdings nicht immer) zuerst eine einige Nanometer dicke amorphe Schicht. Auf dieser wird eine h-BN-Schicht

- nachgewiesen, deren Ausrichtung stets so erfolgt, daß die Basal-Ebenen senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet sind.
4. Die nichtkubische h-BN-Nukleationsschicht kann sehr unterschiedliche Dicken aufweisen (20 nm in Abb. 5.3. und max. 5 nm in Abb. 5.4, 5.4), die stark von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängen.
 5. Wenn das Umschlagen von h-BN- in c-BN-Wachstum erfolgt, wächst unter Beibehaltung der Abscheidebedingungen hauptsächlich die kubische Phase weiter bis zum Abbruch der Beschichtung. Ein gleichzeitiges Wachstum von h-BN und c-BN ist nicht beobachtet worden.
 6. Die Bedeutung der nichtkubischen Zwischenschicht kann anhand des beobachteten Übergangs von jeweils zwei h-BN (0002)-Ebenen in drei c-BN (111)-Ebenen abgeschätzt werden. Ob diese Nukleationsschicht notwendig ist, ist allerdings weitgehend ungeklärt.

5.2 Einfluß von Ionenenergie und -fluß auf c-BN-Gehalt und Wachstumsrate

Wie in Kapitel 5.1 bereits erwähnt wurde, haben die Beschichtungsparameter einen wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung der unterschiedlichen BN-Phasen. Die Parameter Ionenenergie und Ionenfluß sollen in diesem Kapitel behandelt werden.

Im Verlaufe der Arbeiten mit den Magnetronzerstäubungsprozessen war die Ionenenergie der wichtigste Parameter. Grundlage für eine Quantifizierung der für die BN-Beschichtung entscheidenden Parameter Ionenstrom und Ionenenergie ist deren getrennte Einstellung und Messung. Erste Messungen, die hier nicht gezeigt werden [41], wiesen diese Möglichkeit für den Magnetronprozeß nach. Später wurden diese Messungen für die HF- und DC-Sputterprozesse mit dem Bortarget wiederholt (Abb. 5.12) [131]. Es wurden LANGMUIR-Sondenmessungen 15 mm vor der Substrathalteroberfläche zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte im Plasma durchgeführt. Diese Messungen waren auch eine Grundlage für die Abschätzung der Teilchenflüsse auf das Substrat bzw. die Schicht (Kapitel 5.3).

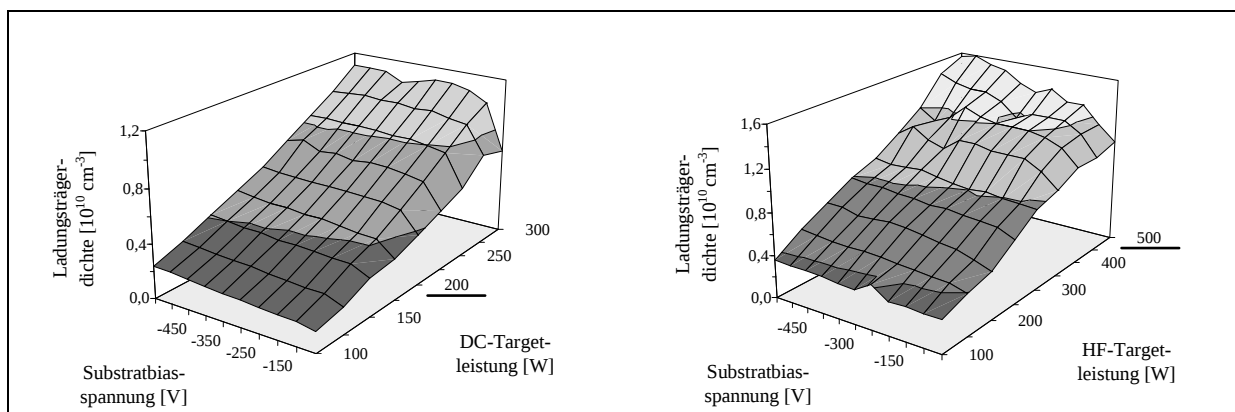


Abb. 5.12: Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der eingespeisten Targetleistung und der Substratbiasspannung für eine DC-Entladung, links, und eine HF-Entladung, rechts (Sondenposition 15 mm vor dem Substrathalter, Bortarget, $p = 0,2$ Pa, $f(\text{Ar}) = 90$ sccm, $f(\text{N}_2) = 10$ sccm) [47, 131], typische Entladungsleistungen und Substratbiasspannungen für Beschichtungen: P_T (HF) = 500 W, U_{BS} (HF) bis -200 V; P_T (DC) = 200 W, U_{BS} (DC) = -400 V

An dieser Stelle sollen die Ergebnisse der Ladungsträgerdichtemessung diskutiert werden. Die Ladungsträgerdichte, also auch der in Richtung Substrat beschleunigte Ionenstrom (vgl. auch Gleichung 3.12), hängt sowohl im DC-Fall (links in Abb. 5.12) als auch im HF-Fall

(rechts in Abb. 5.12) stark von der eingespeisten Targetleistung ab, während eine Variation der Substratbiasspannung im für die Beschichtungen relevanten Bereich diesbezüglich keinen signifikanten Einfluß auf die Ladungsträgerdichte hat. Eine Erklärung dafür ist, daß die eingespeiste relativ hohe HF-Targetleistung und das starke Magnetfeld der Quelle (Kapitel 2) die Eigenschaften der Entladung bestimmen, während sich Variationen der Substratbiasspannung über eine Änderung der substratseitigen HF-Leistung von wenigen Watt realisieren lassen, die wenig Einfluß auf die Ladungsträgerdichte hat. Dies hat zur Folge, daß eine Variation der Ionenenergie bei annähernd konstantem Ionenstrom durchgeführt werden kann.

Wie wirken sich nun Änderungen der Substratbiasspannung (also der Energie der auf die Schicht beschleunigten Ionen) auf die Ausbildung der BN-Modifikationen und der Wachstumsrate aus? Um dies zu verstehen, sollen vorerst die beiden Magnetronprozesse betrachtet werden, bei denen ein Bortarget reaktiv sowohl mit einem HF-Prozeß, als auch mit einem DC-Prozeß unter Variation der Substratbiasspannung bei ansonsten konstanten Parametern und gleicher Beschichtungszeit zerstäubt wird, verdeutlicht werden. Es wurden Schichten hergestellt mit verschiedenen Substratbiasspannungen. Die Schichten wurden bezüglich des c-BN-Gehaltes anhand der Infrarotspektren und der Wachstumsrate (Abb. 5.13, 5.14) charakterisiert.

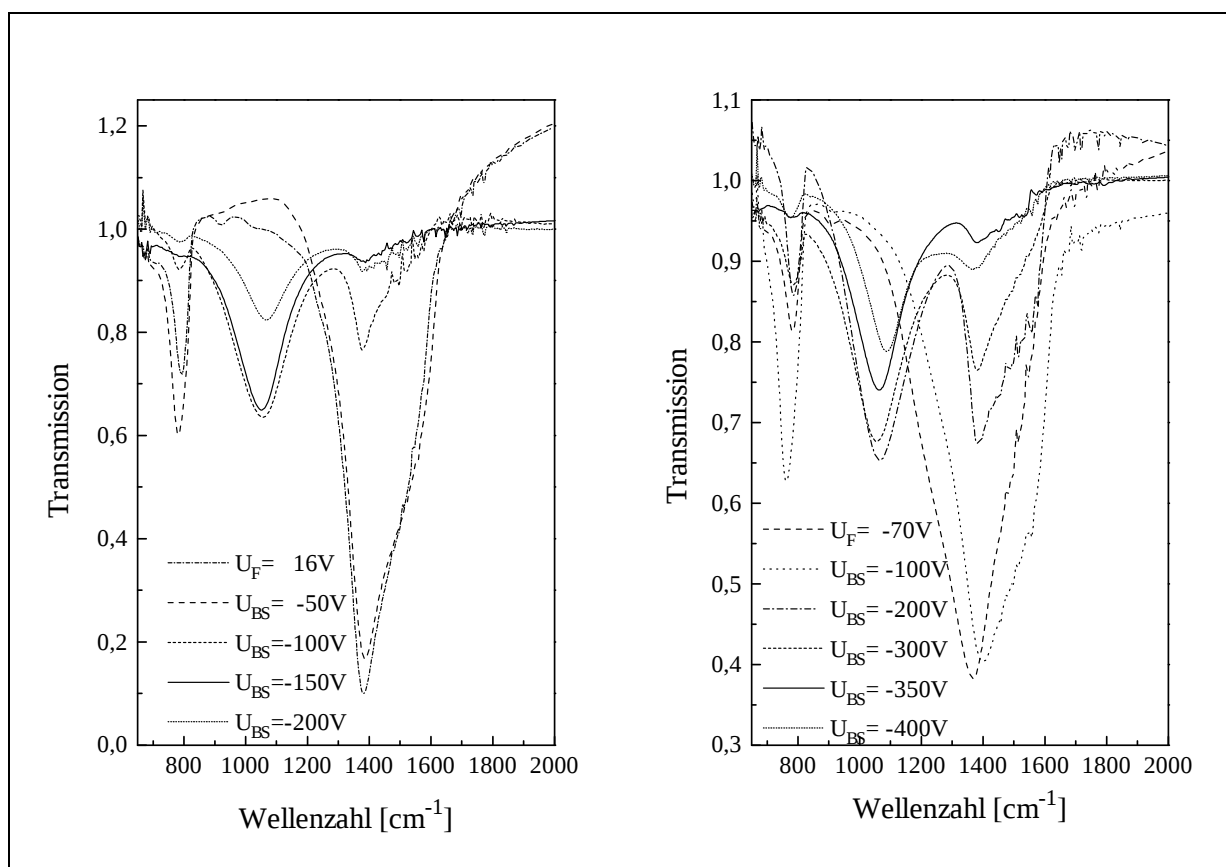


Abb. 5.13: FT-IR-Spektren von BN-Schichten, hergestellt unter Variation der Substratbiasspannung, links: HF-Magnetron mit Bortarget, rechts: DC-Magnetron mit Bortarget ($f(\text{Ar}) = 90 \text{ sccm}$, $f(\text{N}_2) = 10 \text{ sccm}$, $p = 0,2 \text{ Pa}$). Mit steigender Ionenenergie wächst der Anteil der kubischen Phase und sinkt die Schichtdicke (qualitativ an der geringeren Gesamtabsorption erkennbar).

Es wurde für beide Verfahren ein Prozeßfenster gefunden, bei dem c-BN relativ phasenrein synthetisierbar ist. Erst ab einer Mindest-Ionenenergie kann das Umschlagen in c-BN-

Wachstum erfolgen. Parallel dazu nimmt die Wachstumsrate ab, bis es zu einem Überwiegen der Rücksputtereffekte kommt, die mit wachsender Ionenenergie zunehmen.

Schichten mit dem höchsten relativen c-BN-Gehalt sind im HF-Modus bei $U_{BS} = -150$ V zu erreichen. Die Abscheidung vergleichbarer Schichten mit dem DC-Verfahren erfordert eine Substratbiasspannung von $U_{BS} = -350$ V (Abb. 5.14). An dieser Stelle kann vorerst vermutet werden, daß Unterschiede in der Ladungsträgerdichte und damit des Ionenstromes dieses Verhalten bedingen.

Analoge Untersuchungen wurden auch zur HF-Magnetronzerstäubung mit h-BN-Target durchgeführt, die hier nicht gezeigt werden. Es wurden die gleichen Abhängigkeiten wie die in Abb. 5.14 dargestellten gefunden. Dabei weisen sie einen fast identischen Kurvenverlauf wie die der HF-Zerstäubung mit Bortarget auf.

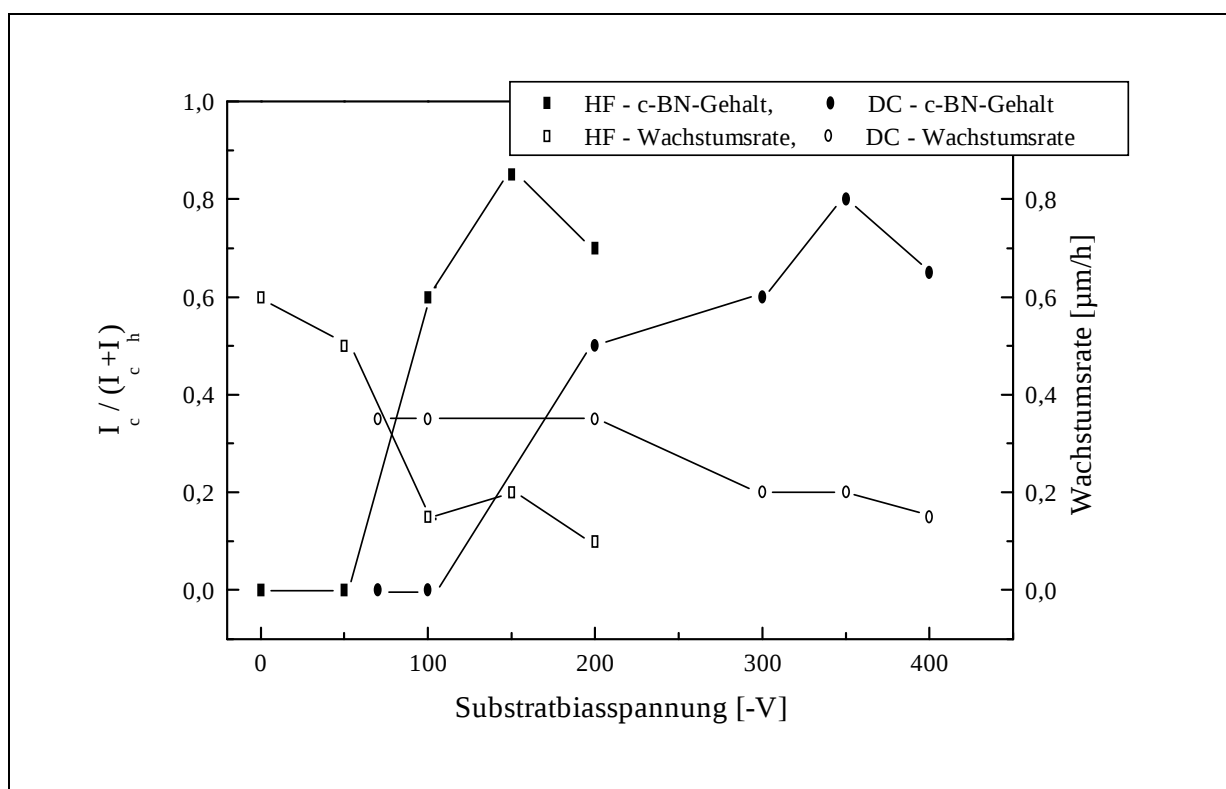


Abb. 5.14: Relativer c-BN-Gehalt und Wachstumsrate von BN-Schichten, ermittelt aus den Intensitäten der FT-IR-Spektren (Abb. 5.13) bei ca. 1070 cm^{-1} für c-BN und ca. 1400 cm^{-1} für h-BN und der Abscheiderate in Abhängigkeit von der Substratvorspannung

Bei allen Schichten, die c-BN enthalten, genügen die Nukleationsbedingungen offensichtlich bestimmten grundsätzlichen Anforderungen. Allerdings unterscheiden sie sich in ihrer „kritischen Schichtdicke“, nach der das Umschlagen des h-BN-Wachstums in c-BN-Wachstum erfolgt.

5.3 Verfahrensvergleich - Teilchenbilanzen

Es ist gezeigt worden, daß es möglich ist, mit den drei Zerstäubungsmethoden c-BN relativ phasenrein herzustellen. Welche verallgemeinerbaren Konsequenzen ergeben sich nun mit diesen Resultaten?

Die mittels plasmadiagnostischer Methoden gewonnenen Informationen bezüglich des Ionenflusses, die notwendigen Ionenenergien und die Ergebnisse der Schicht-

Charakterisierung sollen genutzt werden, um Teilchenbilanzen aufzustellen. Diese sollen die angewandten Zerstäubungsprozesse charakterisieren, damit Vergleichsrechnungen zwischen den drei Verfahren und zu anderen Forschungsgruppen auf der Basis physikalisch relevanter Parameter ermöglichen. Es ist die Frage zu klären, ob es einen physikalischen Skalierungsparameter gibt, der die c-BN-Bildung beschreibt und ob dieser Parameter mit den vorliegenden Ergebnissen quantifiziert werden kann.

Der Fluß von schichtbildenden Boratomen F_B ergibt sich aus:

$$F_B = R_D \cdot \rho \cdot N_A / M \quad (5.1)$$

mit R_D ...Wachstumsrate, M ...molare Masse von BN, ρ ...Massendichte, N_A ...Avogadro-Zahl. Es ist zu beachten, daß der „Fluß abgeschiedener Boratome“ (deposited) selbst eine Funktion der Ionenenergie und des Ionenstromes ist, da die Wachstumsrate durch Rücksputtereffekte beeinflusst wird. Daher soll auch der „Fluß von auftreffenden Boratomen“ (depositing) berücksichtigt werden. Die Flüsse pro Boratom „deposited“ und „depositing“ ergeben sich unter Zugrundelegung verschiedener Wachstumsraten R_D . Das tatsächlich abgeschiedene Schichtmaterial wird für die Werte bezüglich F_B (deposited) verwendet, während für die F_B (depositing)-Werte mit der Schichtdicke gerechnet wird, die unter identischen Bedingungen, jedoch ohne Substratbiasspannung (Rücksputtereffekte) aufwächst. Im folgenden sollen stets die depositing-Werte betrachtet werden, wenn „...pro Boratom“ genannt wird. Andernfalls wird der Zusatz „... pro abgeschiedenem Boratom“ verwendet. Der Ionenfluß auf eine HF-Elektrode (Substrathalter) läßt sich nicht direkt messen. Er wurde über das BOHM-Kriterium, welches einen Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte n und dem Ionenfluß F_i herstellt (Gleichung 3.12), abgeschätzt [46]:

$$F_i = 0,6 \cdot n \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (5.2)$$

Der Totalimpulseintrag pro Boratom p_{tot}/a_B wurde wie folgt ermittelt:

$$\text{Totalimpulseintrag pro B-Atom:} \quad \frac{p}{a_B} = \frac{F_i}{F_B} \cdot \sqrt{2m_i E_i} \quad (5.3)$$

E_i ist die Ionenenergie. Für relativ niedrige Ionenenergien und Rücksputtereffekte nähern sich die Werte für F_B (deposited) und F_B an, da sich die zu berücksichtigenden Wachstumsraten dann nicht oder nur wenig unterscheiden. Es wurde eine h-BN-Massendichte von $2,3 \text{ g/cm}^3$ für die Berechnung der „depositing“-Werte verwendet. Für die Berechnung der „deposited“-Werte (in Kapitel 5.6) wurde für die c-BN-haltigen Schichten eine mittlere Dichte von 3 g/cm^3 angenommen.

Mit den damit erhaltenen Ergebnissen soll nun das BN-Wachstum mit den beiden Verfahren mit Bortarget, die HF- und DC-Magnetronzerstäubung verglichen werden. Ausgangspunkt sind die in Abb. 5.14 dargestellten Ergebnisse, daß für beide Verfahren unterschiedliche notwendige Substratbiasspannungen für die c-BN-Bildung notwendig sind.

Für genauere Abschätzungen unter Einbeziehung der Ionenenergie ist, insbesondere für niedrige Werte $|U_{BS}|$, das Plasmapotential U_p zu berücksichtigen. Die Ionenenergie der die Schicht erreichenden Ionen ergibt sich aus:

$$E_i = e \cdot (U_p - U_{BS}) \quad (5.4)$$

Es wird eine Differenz der Plasmapotentiale zwischen dem HF- und dem DC-Prozeß von ca. 40 V berücksichtigt, die aus den Messungen der Ionenenergieverteilung mit einem Plasmamonitor abgeschätzt wurde (HF: $U_{pl} \cong 40$ V, DC: $U_{pl} \cong 0$ V).

In Tab. 5.1 sind die in die Berechnung eingehenden Werte und Ergebnisse für die beiden Zerstäubungsprozesse im HF- und DC-Mode jeweils für die Schichten „optimalen“ c-BN-Wachstums, also geringer nichtkubischer Schichtdicke, und die Schwellwerte für die c-BN-Bildung dargestellt. In Abb. 5.15 werden die beiden Verfahren hinsichtlich des Totalimpulseintrages pro Boratom verglichen. Man erhält trotz der in die Berechnung eingehenden vielen fehlerbehafteten Größen (n , T_e , R_D , m_i , E_i) sowohl für Bereiche optimalen c-BN-Wachstums als auch für die Schwellwerte für die unterschiedlichen Herstellungsverfahren vergleichbare Werte.

Tab. 5.1: Angabe der in die Berechnung des Totalimpulseintrages eingehenden Werte für die Verfahren HF- (bei $U_{BS} = -150$ V) und DC- (bei $U_{BS} = -350$ V) Magnetronzerstäubung mit Bortarget und der Totalimpulseintrag pro Boratom jeweils für den Schwellwert des c-BN-Wachstums und die Bedingungen „optimaler“ c-BN-Nukleation

	HF	DC
U_{BS} [V]	-150	-350
E_i [eV]	190	350
T_e [eV]	5	5
n_i [cm ⁻³]	$1,3 \cdot 10^{10}$	$0,6 \cdot 10^{10}$
j_i [µA/cm ²]	435	200
m_i [amu]	38,8	38,8
R_D [µm/h]	0,6	0,35
F_i/F_B	3	2,4
p_{tot}/a_B [(eV·amu) ^{1/2}] (optimal)	370	400
p_{tot}/a_B [(eV·amu) ^{1/2}] (Schwellwert)	270	220

Es wurde für beide Verfahren eine relativ scharfe Grenze für die c-BN-Nukleation bei etwa 200 (eV·amu)^{1/2} pro Boratom gefunden. Die c-BN-Nukleation mit geringer sp²-gebundener Nukleationsschichtdicke erfordert mit ca. 400 (eV·amu)^{1/2} pro Boratom einen stärkeren Ionenbeschuß. Für die HF-Magnetronzerstäubung mit h-BN-Target wurde ein Schwellwert des Totalimpulseintrages von etwa 400 (eV·amu)^{1/2} pro Boratom ermittelt (Abb. 5.32).

Damit sind die beschriebenen Magnetronzerstäubungsprozesse vergleichbar bezüglich relevanter Skalierungsparameter. Kester [25] und Mirkarimi [26] ermittelten einen ähnlichen kritischen Impulseintrag von ca 300-400 (eV·amu)^{1/2} pro Boratom, der nötig ist, um die kubische Phase zu bilden. Unter Beachtung der möglichen Fehler, die in die Berechnungen entsprechend der Gleichungen 5.2-5.3 eingehen können, ist dies eine gute Übereinstimmung der Werte der verwendeten Verfahren untereinander und mit den bisher in der Literatur angegebenen, so daß man davon ausgehen kann, daß der Totalimpulseintrag einen physikalisch relevanten Skalierungsparameter für die c-BN-Bildung darstellt.

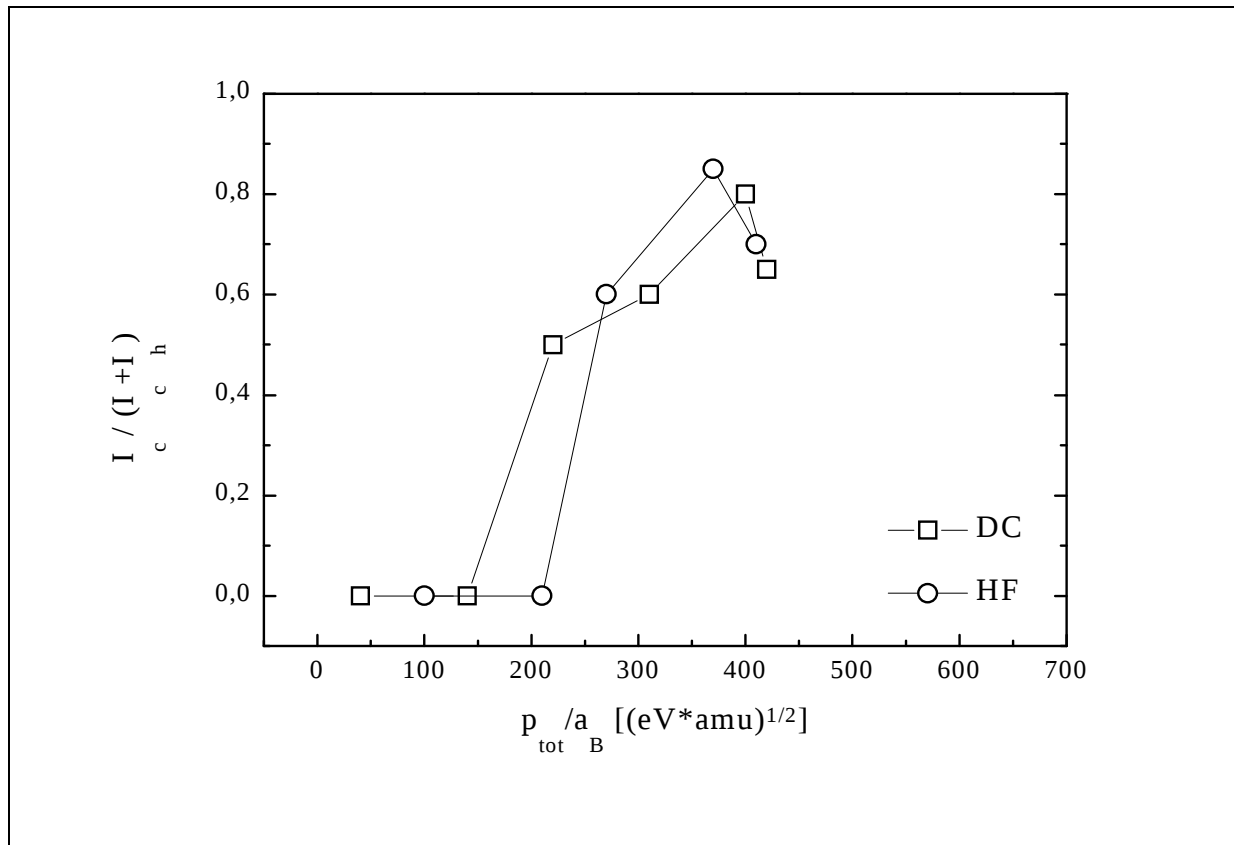


Abb. 5.15: Quantifizierung der zwei Zerstäubungsprozesse (DC und HF) mit Bortarget (siehe auch Abb. 5.14) bezüglich des relativen c-BN-Gehaltes in Abhängigkeit vom Totalimpulseintrag pro Boratom.

5.4 Variation der Gaszusammensetzung und der Substrattemperatur

Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Gaszusammensetzung und der Substrattemperatur auf die Schichtbildung behandelt werden.

Gaszusammensetzung

1. Magnetronzerstäubung mit h-BN-Target

Für die meisten erfolgreichen Abscheideprozesse für c-BN-Schichten wird ein Gasgemisch aus Stickstoff- und Edelgas benutzt. Es gibt aber auch Verfahren, mit denen ohne Edelgasionen c-BN abgeschieden wurde [2, 40, 132].

Die ersten Arbeiten über die c-BN-Abscheidung mittels Sputtermethoden lieferten ein widersprüchliches Bild. Während Mieno [30] c-BN das h-BN-Target in Argonatmosphäre abstäubte, konnte Bewilogua [31] lediglich durch einen Zusatz von 3% N₂ im Arbeitsgas c-BN abscheiden. Erste im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte erfolgreiche Versuche mit dem h-BN-Target wurden ebenfalls mit 3% N₂ im Arbeitsgas realisiert. Dies wurde für Standardbedingungen beibehalten, obwohl sich herausgestellt hat, daß auch in reiner Argonatmosphäre bei den verwendeten geringen Drücken von $p = 0,2$ Pa vom h-BN-Target c-BN abgeschieden werden kann (Abb. 5.16). Allerdings hat die Arbeitsgaszusammensetzung Auswirkungen auf den c-BN-Gehalt, oder exakter ausgedrückt, auf die kritische Schichtdicke, bei der bei gleicher Substratbiasspannung das Umschlagen des Wachstums von h-BN in c-BN übergeht. In Abb. 5.16 sind die FT-IR-Spektren von zwei Schichten

dargestellt, die mit 100% Stickstoff bzw. mit 100% Argon als Arbeitsgas hergestellt wurden. Beide Schichten enthalten kubisches Bornitrid.

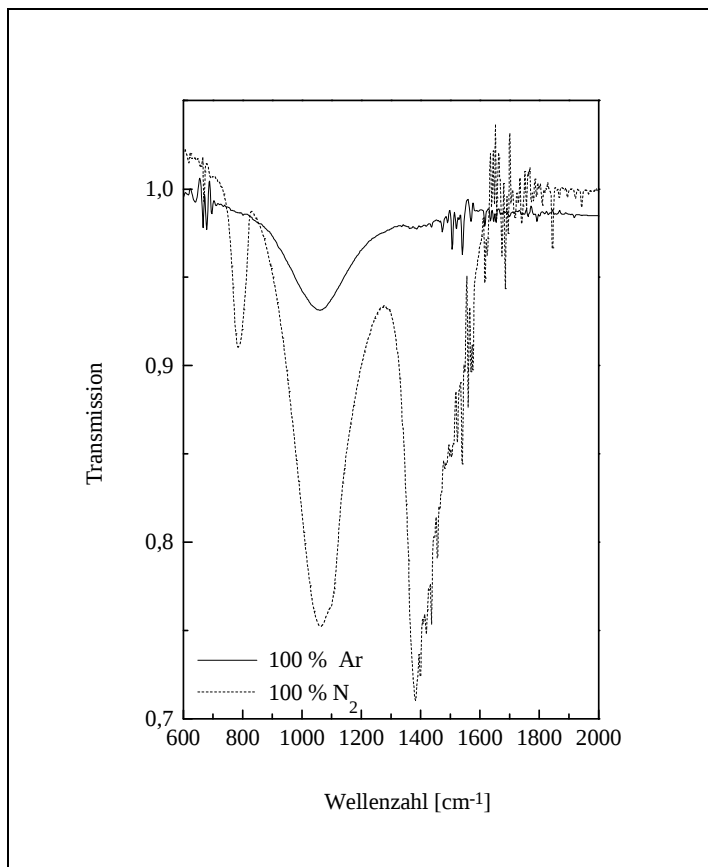


Abb. 5.16:

FT-IR-Spektren zweier BN-Schichten, hergestellt in 100% Argon bzw. 100% Stickstoff bei ansonsten gleichen Bedingungen ($p = 0,2 \text{ Pa}$, $T_s = 350 \text{ °C}$, $P_T = 1 \text{ kW}$, h-BN-Target, $U_{BS} = -150 \text{ V}$)

Bei der Diskussion der in Abb. 5.16 dargestellten Spektren soll wiederum vom Lagenwachstum des Bornitrid unter Berücksichtigung der Schichtdicke ausgegangen werden, anstatt lediglich den c-BN-Gehalt zu berücksichtigen:

1. Die mit **Argon** hergestellte Schicht weist eine deutlich geringere Schichtdicke auf, was aus der geringeren Intensität der Gesamtabsorption folgt. Allerdings begann das c-BN-Wachstum unmittelbar am Interface. Dies ist daran zu erkennen, daß nahezu keine Absorption durch h-BN zu erkennen ist.
2. Die mit **Stickstoff** hergestellte Schicht ist deutlich dicker (bei gleicher Beschichtungszeit). Das Schichtwachstum begann aber offensichtlich mit einer relativ starken h-BN-Nukleationsschicht, bevor das Umschlagen zum c-BN-Wachstum erfolgte, dann allerdings mit einer höheren Wachstumsrate als in reinem Argon. Diese Schicht, hergestellt in N_2 , weist einen *geringeren relativen*, aber *höheren absoluten c-BN-Gehalt* auf.

Die Schichten, die mit N_2 -Anteilen im Arbeitsgas von 10% bis 90% hergestellt wurden, ergaben ein ähnliches FT-IR-Spektrum wie das der Schicht, die mit 100% N_2 abgeschieden wurde. Variationen der N_2 /Ar-Gaszusammensetzung haben für dieses Verfahren keinen nachweisbaren Einfluß auf die Elementzusammensetzung der Schicht, allerdings weisen die Schichten, die ohne oder mit lediglich 3% Stickstoff im Arbeitsgas abgeschieden werden einen höheren c-BN-Gehalt bzw. eine weniger dicke h-BN-Nukleationsschicht auf. Die

Effektivität des Verdichtungsmechanismus hängt offensichtlich von der Masse (dem Impulseintrag) der Ionen ab. Darüber hinaus bewirken die höheren Abscheideraten in N_2 -Atmosphäre bei annähernd gleicher Ladungsträgerdichte im Plasma einen geringeren F_i/F_B -Wert.

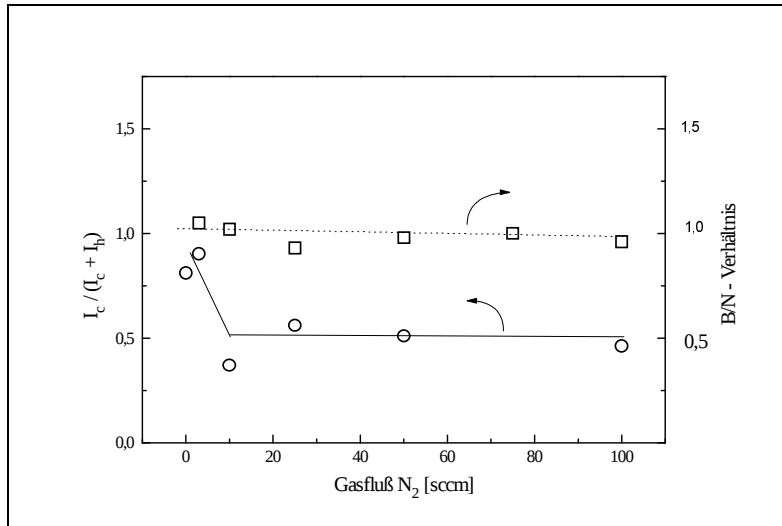


Abb. 5.17.: Abhängigkeit des relativen c-BN-Gehaltes (emittiert aus den FT-IR-Spektren) und des B/N-Verhältnisses (aus EPMA) vom N_2 -Fluß.

Der Gesamtfluß $Ar + N_2$ beträgt 100 sccm bei einem Arbeitsgasdruck von 0,2 Pa.

(HF-Zerstäubung, h-BN-Target, $P_T = 1000$ W, $U_{BS} = -150$ V)

2. Magnetronzerstäubung mit Bortarget

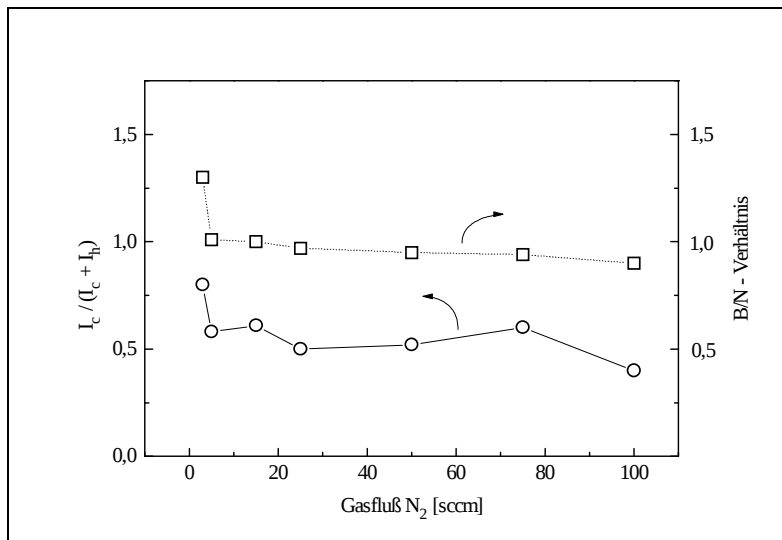


Abb. 5.18: Abhängigkeit des relativen c-BN-Gehaltes (emittiert aus den FT-IR-Spektren) und des B/N-Verhältnisses vom N_2 -Fluß.

Der Gesamtfluß $Ar + N_2$ beträgt 100 sccm bei einem Arbeitsgasdruck von 0,2 Pa.

(HF-Zerstäubung, Bortarget, $P_T = 500$ W, $U_{BS} = -150$ V)

Im Verlaufe der Arbeiten mit dem Bortarget hat sich herausgestellt, daß ein Anteil von 10 sccm N_2 bei einem Gesamtfluß von 100 sccm $Ar + N_2$ ausreicht, um stöchiometrische BN-Schichten abzuscheiden (Abb. 5.18, 5.19). Es wurde eine Abscheideserie mit dem Bortarget im HF-Zerstäubungsmodus durchgeführt. Ein signifikanter Einfluß der Erhöhung des Stickstoffanteils auf mehr als 10% im Arbeitsgas auf die Elementkonzentration wurde mit diesem Verfahren nicht festgestellt. N_2 -Anteile im Arbeitsgas bewirken bei ansonsten gleichen Parametern, in Analogie zur Arbeit mit dem h-BN-Target, eine Erhöhung nichtkubischer Schichtanteile (Abb. 5.18). Offensichtlich erleichtert der Beschuß der

wachsenden BN-Schicht mit schweren Edelgasionen auch in diesem Falle das Umschlagen in c-BN-Wachstum.

An der Oberfläche des heißen Bortargets spielen reaktive Prozesse mit dem Stickstoff im Arbeitsgas eine Rolle. Wird die Beschichtung *ohne Stickstoff* im Arbeitsgas fortgesetzt, sind in der wachsenden Schicht nach 30 Minuten Beschichtung immer noch ca. 22% N nachweisbar (Abb. 5.19b). In der Schicht, hergestellt beginnend nach 60 Minuten Zerstäubung ohne Stickstoff, ist noch ca. 7% Stickstoff detektiert worden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß an der Oberfläche während des Zerstäubungsprozesses reaktive Prozesse zwischen der Bortargetoberfläche und dem Stickstoff der Arbeitsgasatmosphäre (bzw. deren ionischer Komponente) stattfinden und Bornitrid bilden, die allerdings nicht weitergehend untersucht wurden. Um ein stabiles Arbeitsregime zu gewährleisten, wurde standardmäßig der Gasfluß konstant bei 10 sccm N₂ und 90 sccm Ar beibehalten.

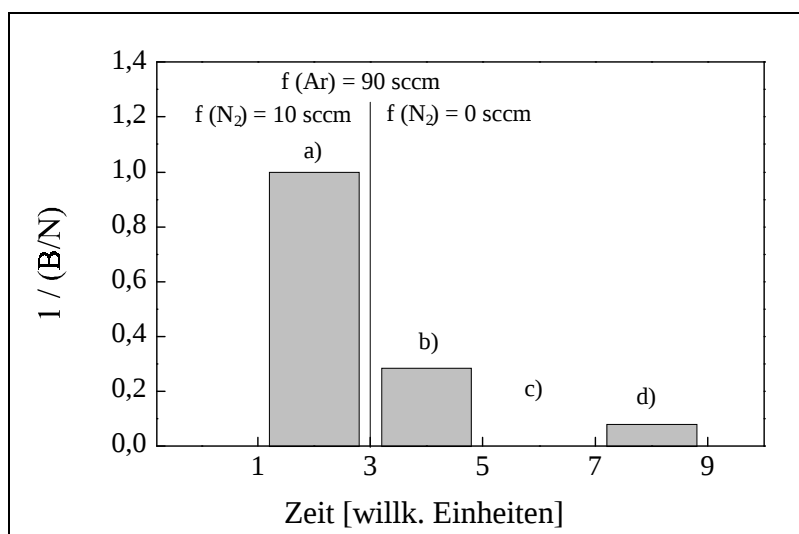


Abb. 5.19: N/B-Verhältnisse von Schichten, hergestellt mit Bortarget (HF, P_T = 500 W, f(Ar) = 90 sccm) und

- a) 10 sccm N₂,
- b) 30 min ohne N₂,
- c) weitere 30 min Zerstäubung ohne N₂ (ohne Beschichtung),
- d) weitere 30 min Beschichtung (beginnend nach 60 min) ohne N₂

Substrattemperatur

Es wurde der Einfluß unterschiedlicher Substrattemperaturen bei ansonsten konstanten Parametern untersucht. Dies wurde für die Prozesse DC- und HF-Magnetronzerstäubung mit dem Bortarget im Temperaturbereich zwischen 250 °C und 470 °C durchgeführt. Abb. 5.20 zeigt die Infrarotspektren der Schichten, die mit dem DC-Verfahren hergestellt wurden. Es wurde die Substratbiasspannung U_{BS} = -350 V gewählt (siehe dazu auch Abb. 5.14). Die Schichten weisen alle einen sehr hohen c-BN-Gehalt auf. Geringe Unterschiede in der Schichtdicke (Signalintensität) und im h-BN-Anteil lassen im betrachteten Bereich keine Temperaturabhängigkeit erkennen. Analoge Ergebnisse wurden bei der Untersuchung dieses Effektes auch für das HF-Magnetronspütern mit dem Bortarget erzielt.

Der Einfluß der Substrattemperatur auf das BN-Wachstum ist bisher wenig systematisch untersucht und theoretisch beschrieben worden. Es scheint eine Mindesttemperatur von ca. 150°C [10] notwendig zu sein, c-BN abzuscheiden. Dies kann bisher nicht befriedigend erklärt werden. Falls „thermal spikes“ mit lokalen Temperaturen von einigen 1000 K (siehe Kapitel 1) eine wesentliche Rolle spielen, oder lediglich ein Mindestwert der Schichtspannung (siehe Kapitel 1) erreicht werden muß, ist der entscheidende Unterschied, ob die Substrattemperatur 100 °C oder 200 °C beträgt, nicht ohne weiteres zu verstehen. Berichte, c-BN bei Raumtemperatur abgeschieden zu haben, konnten bisher nicht

nachvollzogen werden [133] bzw. wurden dahingehend relativiert [134], daß das Substrat zwar nicht beheizt, aber auch nicht gekühlt wurde und somit eine Aufheizung während der Beschichtung nicht ausgeschlossen werden kann. Es wurde ein aktuelles Untersuchungsergebnis [135] veröffentlicht, nach dem die Substrattemperatur starken Einfluß auf die Kristallqualität der h-BN-Nukleationsschicht hat und damit verantwortlich ist für die **Voraussetzungen**, die das Umschlagen in c-BN-Wachstum gewährleisten (siehe auch Abb. 5.6). Dies deckt sich mit eigenen Beobachtungen, daß Schichten, die bei Zimmertemperatur abgeschieden wurden, sehr instabil und stark hygroskopisch sind. Wenn c-BN einmal nukleiert ist, kann die Substrattemperatur gesenkt werden [135].

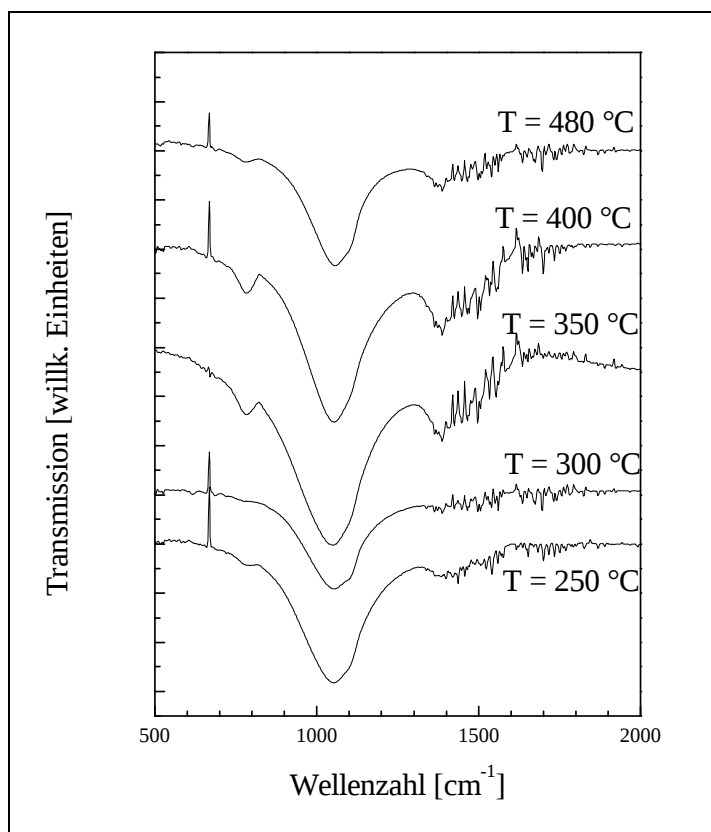


Abb. 5.20:
FT-IR-Spektren von BN-Schichten,
hergestellt bei unterschiedlichen
Substrattemperaturen (DC-Magnetron,
Bortarget, $p = 0,2 \text{ Pa}$, $U_{BS} = -350 \text{ V}$)

5.4 Stabilität der Schichten, Schichtspannung

Das Problem der in c-BN-Schichten stets auftretenden hohen Druckspannungen und deren Messung ist bereits genannt worden. Diese bisher unvermeidlichen Schichtspannungen sind das momentan gravierendste Problem, welches einer Anwendung der Schichten im Wege steht.

Neben der Druckspannung bewirkt die Reaktion von, insbesondere nichtkubischen, Schichtbestandteilen mit Wasser das Abplatzen der c-BN-Schichten [136]. Beobachtungen, daß c-BN-Schichten in trockener Umgebung wesentlich länger haften, bestätigen diese Reaktion. Im folgenden sollen die während der Arbeiten erzielten Ergebnisse bezüglich der Enthaftung zusammengefaßt werden.

Zu Beginn der Arbeiten zur Abscheidung c-BN-haltiger Schichten war deren Haftung generell schlecht. Unmittelbar nachdem die c-BN-Schichten in Kontakt mit der Luft kamen,

begann der Abplatzvorgang schon bei Schichtdicken von wenigen 10 nm. Im oberen Bereich von Abb. 5.21 ist das Silicium-Substrat zu sehen, im unteren rechten Bereich die haftende c-BN-Schicht. Teile abgeplatzter Schichtbestandteile befinden sich noch auf dem Substrat. Die abgeplatzten und relaxierten Schichtbestandteile liefern im FT-IR-Spektrum das Maximum der Absorption bei 1055 cm^{-1} , was dem Wert von HP-HT-Bulkmaterial entspricht, während die unter Druckspannung stehende Schicht eine Verschiebung der Reststrahlenbande verursacht (Abb. 4.17). Ein Hinweis auf das Abplatzen innerhalb der nichtkubischen Nukleationsschicht ist die TEM-Aufnahme einer abplatzenden c-BN-Schicht (Abb. 5.22).

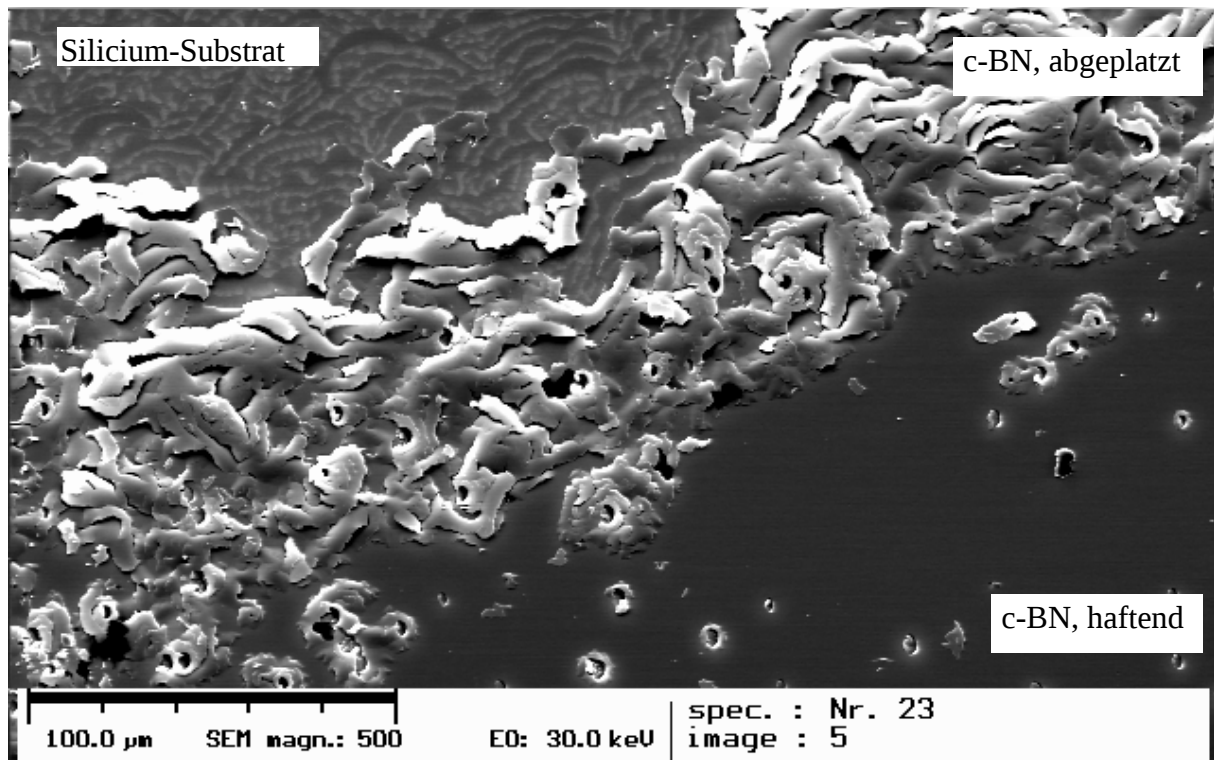


Abb. 5.21: REM-Aufnahme einer teilweise abgeplatzten und abplatzenden c-BN-Schicht

Es gibt neben dem in Abb. 5.22 gezeigten Abplatzverhalten, bei dem der Bruch innerhalb der nichtkubischen Nukleationsschicht verläuft, auch ein sich davon wesentlich unterscheidendes. In Abb. 5.4 sind eine TEM-Dunkelfeldaufnahme, das Elektronenbeugungsbild und das FT-IR-Spektrum einer sehr dünnen nahezu phasenreinen c-BN-Schicht dargestellt. Die Haftfestigkeit der Schicht am Substrat ist in diesem Fall gut. Allerdings bedingen die starken Druckspannungen bei der Schichtdicke von ca. 260 nm eine Zerstörung der Substratoberfläche (Abb. 5.23-5.25). Anhand einer TEM-Aufnahme (Abb. 5.24) sind derartige Bruchstücke herausgerissenen Siliciums mit c-BN einer unter gleichen Bedingungen abgeschiedenen Schicht beobachtet worden. Die Untersuchungen des Enthäftungsmechanismus ergeben kein einheitliches Gesamtbild. Auf einer Fläche eines Substrates von wenigen mm^2 können sehr unterschiedliche abplatzende und haftfeste Bereiche existieren.

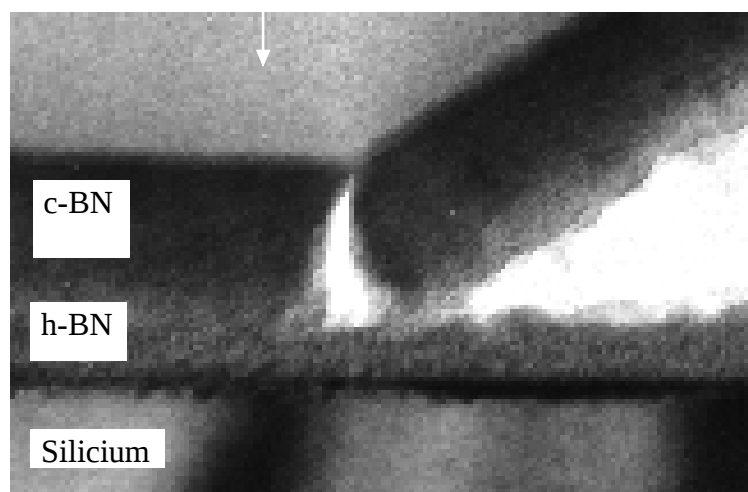
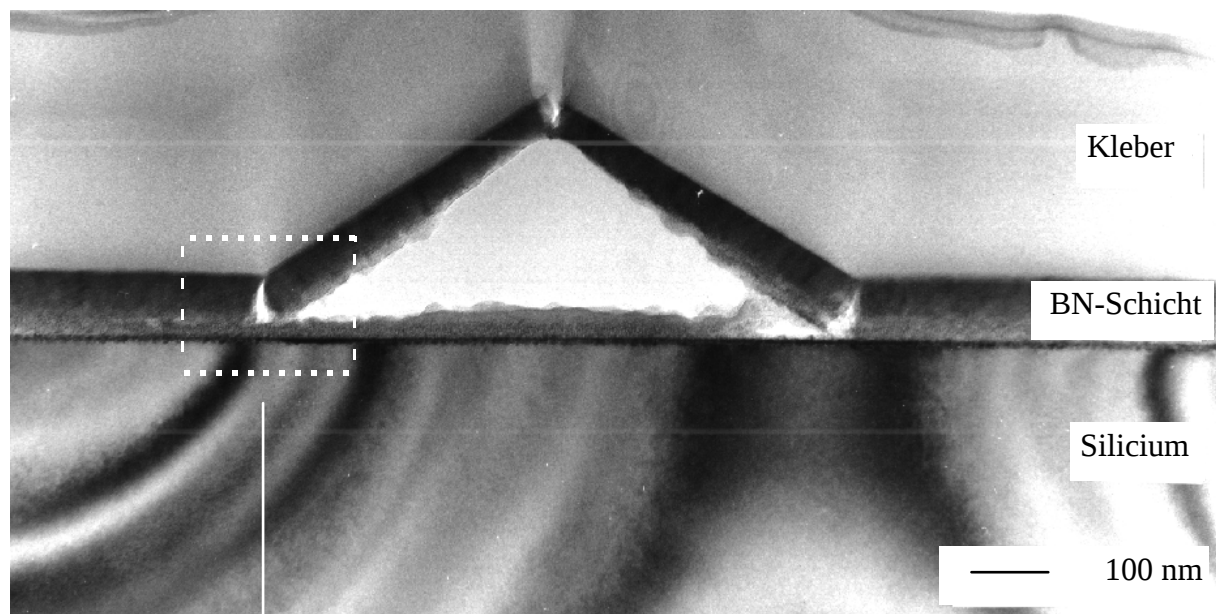


Abb. 5.22:
TEM-Aufnahme einer abplatzenden BN-Schicht (BN37) im Querschnitt. Die Schicht platzt innerhalb der nichtkubischen Nukleationsschicht ab.

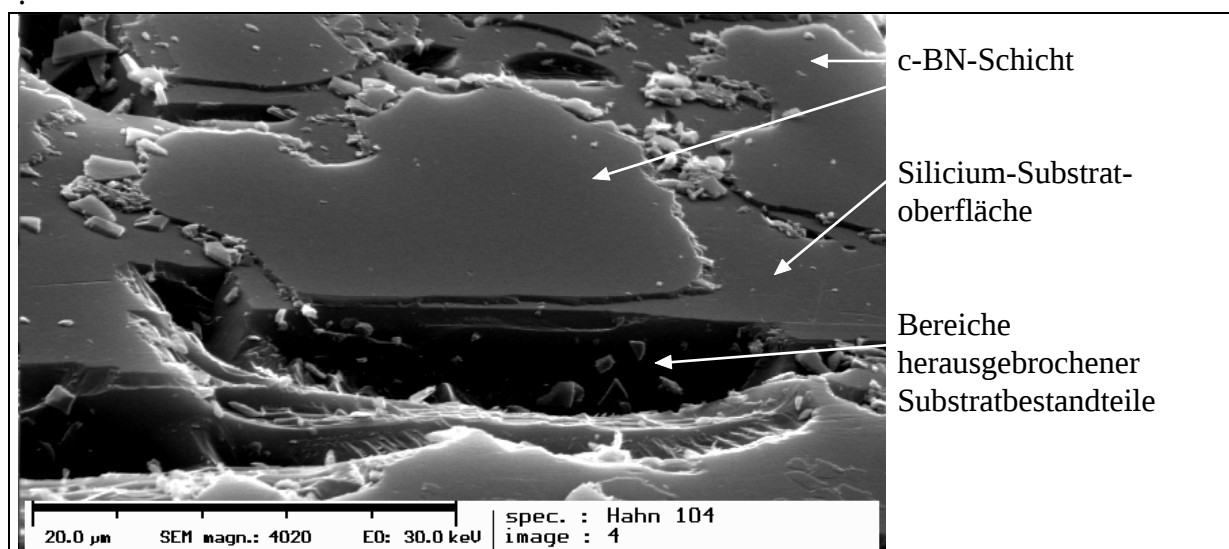


Abb. 5.23: REM-Aufnahme einer abplatzenden phasenreinen c-BN-Schicht (BN104), die teilweise Partikel des Silicium-Substrates von der Größe einiger µm mit herausreißt.

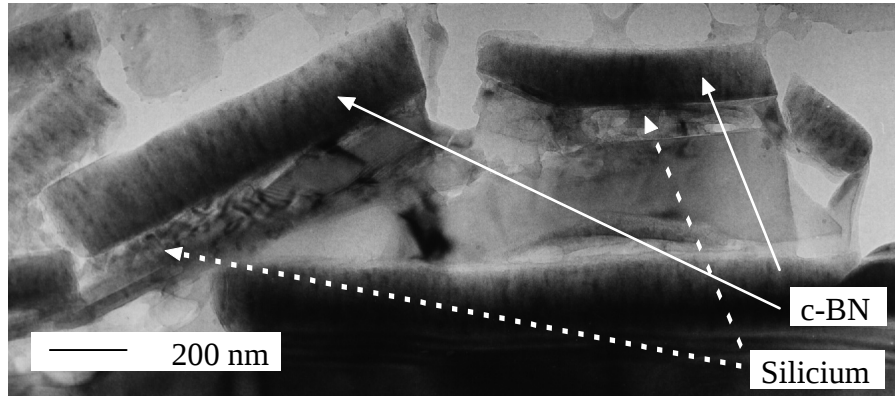


Abb. 5.24:
TEM-Querschnittsaufnahme einer c-BN-Schicht auf Silicium mit c-BN/Si-Bruchstücken im Kleber.

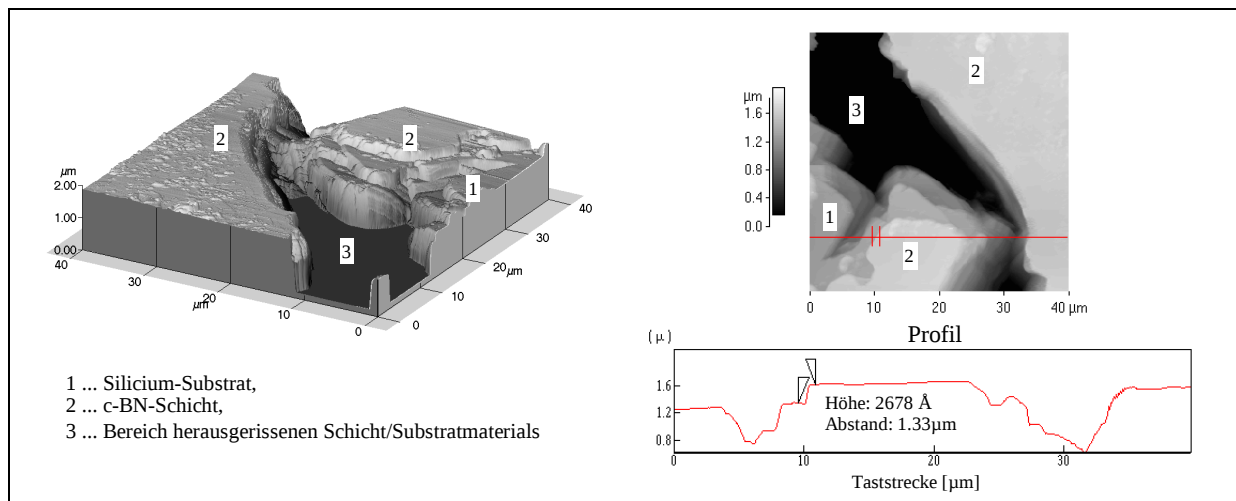


Abb. 5.25: AFM-Aufnahme der Oberfläche eines c-BN-beschichteten Silicium-Substrates (BN104). Teile des Substratmaterials sind herausgerissen. Das Profil (rechts) zeigt die exakte Schichtdicke 268 nm und die Tiefe der Substraterosion mit ca. 1.6 µm.

Es wurden verschiedene Versuche durchgeführt, die Haftfestigkeit und Stabilität des Schicht-Substratsystems zu verbessern. Die wichtigsten Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt:

1. Die Beschichtung bei sog. „optimalen Beschichtungsbedingungen“, bei denen die Dicke der nichtkubischen Nukleationsschicht stark minimiert ist, verbessert die Haftfestigkeit.
2. Das c-BN-Wachstum in reiner Stickstoffatmosphäre (also ohne Argonbeschuß) erwies sich als wesentlich haftungsverbessernd.
3. Ein spezielles plasmagestütztes Vorreinigungsregime, bei dem eine $\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$ -Mischphase vor dem Schichtwachstum am Interface erzeugt wird, scheint ebenfalls die Haftfestigkeit zu verbessern (Abb. 5.26).
4. Eine bewußt dicke (ca. 100 nm) und zunächst spannungsfreie h-BN-Zwischenschicht, die ohne Ionenbeschuß hergestellt wird, unter dem kubischen Bornitrid ermöglicht das haftfeste Beschichten mit dickeren c-BN-Schichten. Es muß jedoch im Hinblick auf potentielle Anwendungen bedacht werden, daß eine solch dicke h-BN-Schicht die mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der Gesamtschicht wesentlich beeinflusst.

Schichten bis 200 nm können mit den o.g. haftungsverbessernden Maßnahmen mittlerweile homogen abgeschieden werden. Bisher wurden verschiedene Versuche beschrieben, das Haftungsproblem zu lösen. Es werden Borgradientenschichten [137] oder auch

Titanzwischenschichten [137, 138] vorgeschlagen. Es hat sich bis heute allerdings kein Konzept zur Spannungsreduzierung und Haftungsverbesserung durchsetzen können. Vereinzelt wird von dicken haftfesten c-BN-Schichten berichtet [139], allerdings lassen sich derartige Beschichtungen nicht nachvollziehen bzw. reproduzieren und ein teilweises Abplatzen ist auch zu verzeichnen [140]. Mirkarimi und Mitarbeiter [109] schlagen einen Beschichtungsprozeß vor, in den sie mehrere bereits veröffentlichte Ergebnisse bezüglich der Spannungsminimierung integrierten, unter anderem die Herstellung von Gradientenschichten und die Variation der Ionenenergie während des c-BN-Wachstums entsprechend Kapitel 5.6. Mit diesem Verfahren, so die Autoren, seien c-BN-Schichten mit einer Dicke bis zu 700 nm realisierbar [109]. Dies stellt, falls sich diese Vorgehensweise erfolgreich reproduzieren läßt, einen erheblichen Fortschritt dar.

5.6 Getrennte Betrachtung von Nukleation und Wachstum

Im folgenden sollen die getrennte Betrachtung der c-BN-Keimbildung und des Wachstums vorgestellt und die unterschiedlichen physikalischen Bedingungen dafür quantifiziert werden. Alle bisher beschriebenen selbst und von anderen Arbeitsgruppen durchgeführten Abscheidungen wurden bei Parametern durchgeführt, die während des Prozesses konstant gehalten wurden. Nach Kenntnis des Autors wurde lediglich von Schütze und Mitarbeitern [141] und McKenzie und Mitarbeitern [142] eine davon abweichende Vorgehensweise berichtet. Schütze reduzierte die Substratbiasspannung nach seiner Meinung nach erfolgter Nukleation, mit dem Ergebnis daß das c-BN-Wachstum nur teilweise fortgesetzt werden konnte. McKenzie berichtete, daß die während des Schichtwachstums die Substratbiasspannung generierende übliche HF-Leistung um die Hälfte gesenkt werden konnte, ohne das c-BN-Wachstum zu unterbrechen. Dies wurde jedoch nicht weitergehend beschrieben bzw. quantifiziert.

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Ergebnisse sind die Grundlage für die Konzipierung von Beschichtungsexperimenten, die folgende Fragestellung beantworten sollten:

1. Ist es möglich, die Vorteile des (nahezu) sofortigen, aber langsameren c-BN-Wachstums in Argon mit der hohen Wachstumsrate und besseren Haftung bei der Abscheidung in Stickstoff zu kombinieren, indem man nach einer kurzen Nukleationszeit in Argonatmosphäre ($f(\text{Ar})/f(\text{N}_2) = 97/3$) versucht, das c-BN-Wachstum in reinem *Stickstoff* fortzusetzen?
2. Ist es möglich, nach erfolgter Nukleation unter „optimalen“ Bedingungen die notwendige *Ionenenergie* zu reduzieren, ohne das c-BN-Wachstum zu unterbrechen?
3. Lassen sich unterschiedliche physikalische Bedingungen für c-BN-Nukleation und c-BN-Wachstum *quantifizieren*?
4. Sofern eine Beschichtungsserie von c-BN-Schichten vergleichbarer Phasenreinheit bei Klärung der Punkte 1. und 2. abzuscheiden ist, soll geklärt werden, welchen Einfluß die unterschiedlichen Parameter auf das Wachstum und die Eigenschaften der Schichten haben.

Es wurde ein Beschichtungsregime mit vier Teilschritten konzipiert, das in Tab. 5.2 dargestellt ist. **Prozeßschritt 1 ist das Targetreinigungsregime.** Vor jeder Beschichtung wurde mit geschlossener Blende eine Entladung gezündet und mindestens 15 Minuten aufrechterhalten.

Im Prozeßschritt 2 wird die Substratoberfläche geätzt. Beide Entladungen (Target und Substrathalter) sind bei geöffneter Blende gezündet. Die hohe Substratvorspannung bewirkt einen Abtrag der Substratoberfläche und gleichzeitig die Subplantation von Bor- und Stickstoff, was zu einer Mischphase $\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$ führt (Abb. 5.26).

Tab. 5.2: Prozeßführung bei Beschichtungsserie mit Variation der Parameter (HF-Magnetron, h-BN-Target):

1. Targetfreisputtern, 2. Ausbildung einer Mischphase $\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$ bei gleichzeitigem Netto-Abtrag,
3. Keimbildung bei optimalen Wachstumsbedingungen,
4. Fortsetzung des BN-Wachstums unter modifizierten Bedingungen, Δd ist die Dickenänderung.

Schritt	Targetleistung [W]	N ₂ -Gehalt im Arbeitsgas [%]	Zeit [min]	Substratvorspannung [V]	Δd [nm]
1.	1000	3	15	-	-
2.	500	3	15	-400	-100
3.	1000	3	1	-150	ca. 5...10
4.	1000	100	30 ... 10	-200...-40, U_{Fl}	ca. 120

Prozeßschritt 3 führt zur c-BN-Nukleation bei „optimalen“ c-BN-Beschichtungsbedingungen. Nach dieser Nukleation wächst das Bornitrid in **Prozeßschritt 4** weiter unter modifizierten Beschichtungsbedingungen in reiner Stickstoffatmosphäre und einer variierten Substratvorspannung.

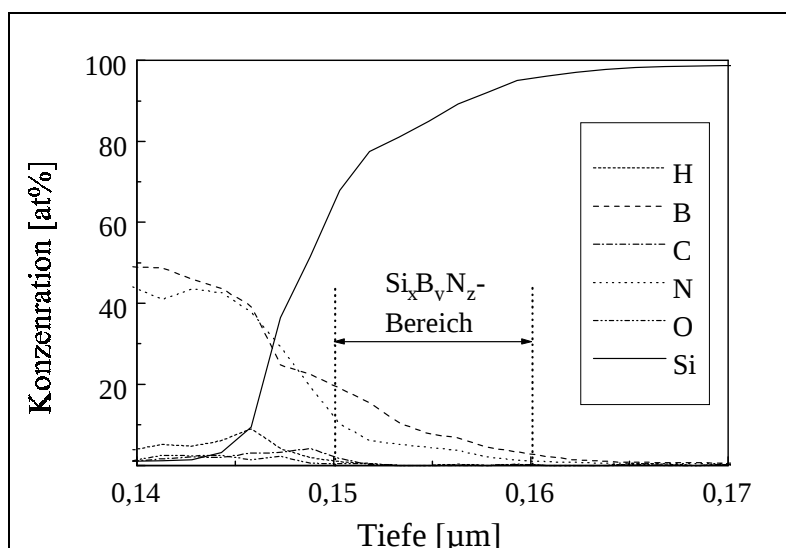


Abb. 5.26:
SIMS-Tiefenprofil (Interfacebereich)
einer entsprechend Tab. 5.2
hergestellten c-BN-Schicht mit
 $U_{\text{BS}} = -100\text{V}$ in Schritt 4

Um die Schichteigenschaften (insbesondere die FT-IR-Absorption) gut vergleichen zu können, wurde das Schichtwachstum **jeweils bis zu einer Schichtdicke von ca. 120 nm** durchgeführt, daß heißt, es wurden unterschiedliche Beschichtungszeiten für die Beschichtungen bei verschiedenen Substratbiasspannungen (und damit verschiedenen Rücksputterkoeffizienten, die mit $E^{1/2}$ zunehmen [143]) benötigt.

Die Schichten wurden hinsichtlich der Wachstumsrate, der Schichtdickenhomogenität, der Schichtspannung (über die Substratkrümmung berechnet), der Verschiebung der Position der c-BN-Reststrahlenbande aus dem FT-IR-Spektrum, dem B/N-Verhältnis und der Dichte ausgewertet.

Die wichtigste Ergebnis ist, daß das Wachstum der kubischen Phase bis zum Abbruch der Beschichtung auch dann fortgesetzt wurde, wenn nach der Nukleation (Schritt 3) in Schritt 4 das

Arbeitsgas auf 100% N₂ geändert und die Substratbiasspannung bis herab zu -60 V reduziert wurde (Abb. 5.27). Mit abnehmender Substratbiasspannung $|U_{BS}|$ steigt die Wachstumsrate an, offensichtlich infolge des zurückgehenden Einflusses von Rücksputtereffekten. Für Werte $|U_{BS}| \leq 100$ V ist das Rücksputtern offenbar vernachlässigbar; der Unterschied in der Wachstumsrate zu der des h-BN kann mit den unterschiedlichen Massendichten erklärt werden.

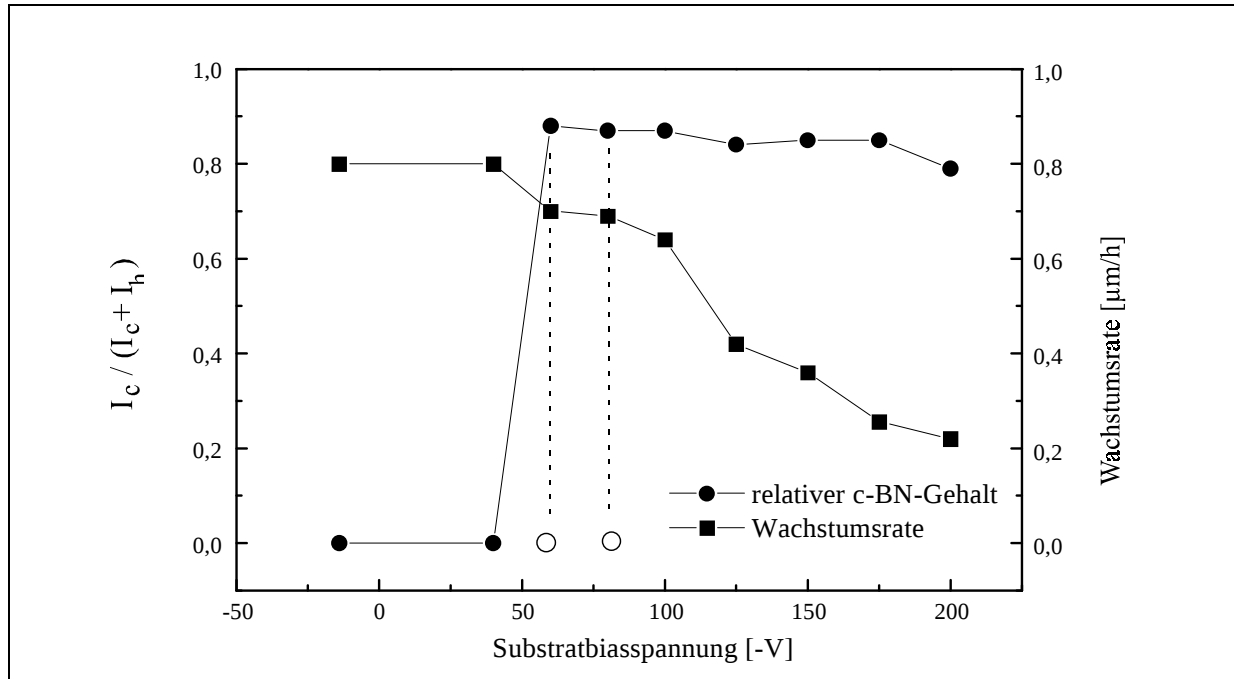


Abb. 5.27: Relativer c-BN-Gehalt und Wachstumsrate in reiner Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit von der Substratvorspannung in Prozessschritt 4. Bemerkenswert ist das „Weiterwachsen“ bis zu $U_{BS} = -60$ V mit entsprechend hohen Wachstumsraten.

Die bei $U_{BS} = -60$ V und -80 V abgeschiedenen Schichten sind nur in ihrem mittleren Bereich phasenrein kubisch (Abb. 5.28). Die Ursache dafür liegt offenbar in der mittels LANGMUIR-Sondenmessungen gefundenen Inhomogenität der Ladungsträgerkonzentration n_i vor dem Substrathalter (Abb. 5.28). Diese Konzentrationsverteilung ist rotationssymmetrisch, hat ihren höchsten Wert in der Mitte und fällt zum Rand hin ab. Entsprechend Gleichung 3.12 führt dies zu einer analogen Inhomogenität des Ionenflusses F_i zum Substrat relativ zum homogenen Angebot schichtbildender Teilchen und dem entsprechend zu einer Inhomogenität des F_i/F_B -Verhältnisses (siehe Kap. 5.3). In der Mitte des Substrathalters ist das Flußverhältnis offenbar hoch genug, um auch bei den genannten niedrigen $|U_{BS}|$ -Werten ein "Weiterwachsen" des c-BN nach erfolgter Nukleation zu gewährleisten. Unterhalb einer gewissen Grenze ist dies nicht mehr der Fall, was zu einem sofortigen Umschlag von c-BN- in h-BN-Wachstum zu Beginn des Schrittes 4 führt. Das Einsetzen dieses veränderten Wachstumsmodus hängt offenbar sehr empfindlich vom F_i/F_B -Verhältnis bei gegebener Ionenenergie ab, was durch die räumlich aufgelösten IR-Spektren in Abb. 5.28 belegt wird. Diese Spektren zeigen, daß im Rahmen des Auflösungsvermögens ein scharfer Übergang zwischen c-BN- und h-BN-Wachstum während Schritt 4 existiert. Ein Phasengemisch wurde nicht beobachtet.

Während man bei der Schicht $U_{BS} = -200$ V ein Flußverhältnis von Ionen pro abgeschiedenem Boratom von ca. 12 erhält, reduziert sich dies bis zur Schicht $U_{BS} = -60$ V auf einen relativ geringen Wert von ca. 3 (Abb. 5.29). Die Verringerung des Flußverhältnisses F_i/F_B und der Ionenenergie während des Prozesses des „Weiterwachsens“ zeigt innerhalb des dort dargestellten Parameterfeldes neue Wege für die

Dünnschichtabscheidung von c-BN auf. Es scheint neben der dort gezeigten Grenze zwischen h-BN und c-BN, die die „Nukleationsgrenze“ ist, noch eine zweite Grenze zu geben, die den Prozeß des „Weiterwachsens“ beschreibt.

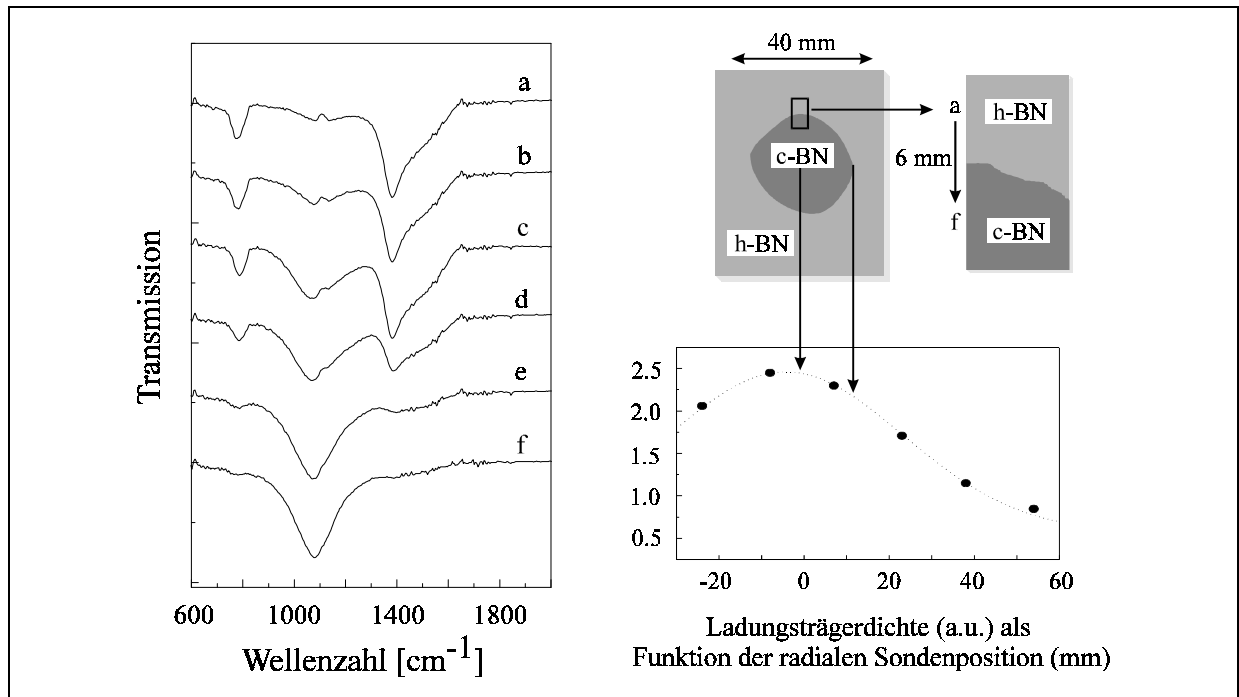


Abb. 5.28: Phaseninhomogenität und FT-IR-Spektren der Schicht $U_{BS} = -60$ V und Ladungsträgerdichte vor den Substraten. Der innere Substratbereich ist phasenreines c-BN, außen h-BN. Der Übergang ist extrem scharf. Ursache dafür ist eine Inhomogenität der Ladungsträgerdichte vor dem Substrathalter, was entsprechende Unterschiede im Substratstrom zur Folge hat. (IR-Strahldurchmesser: $d=1$ mm)

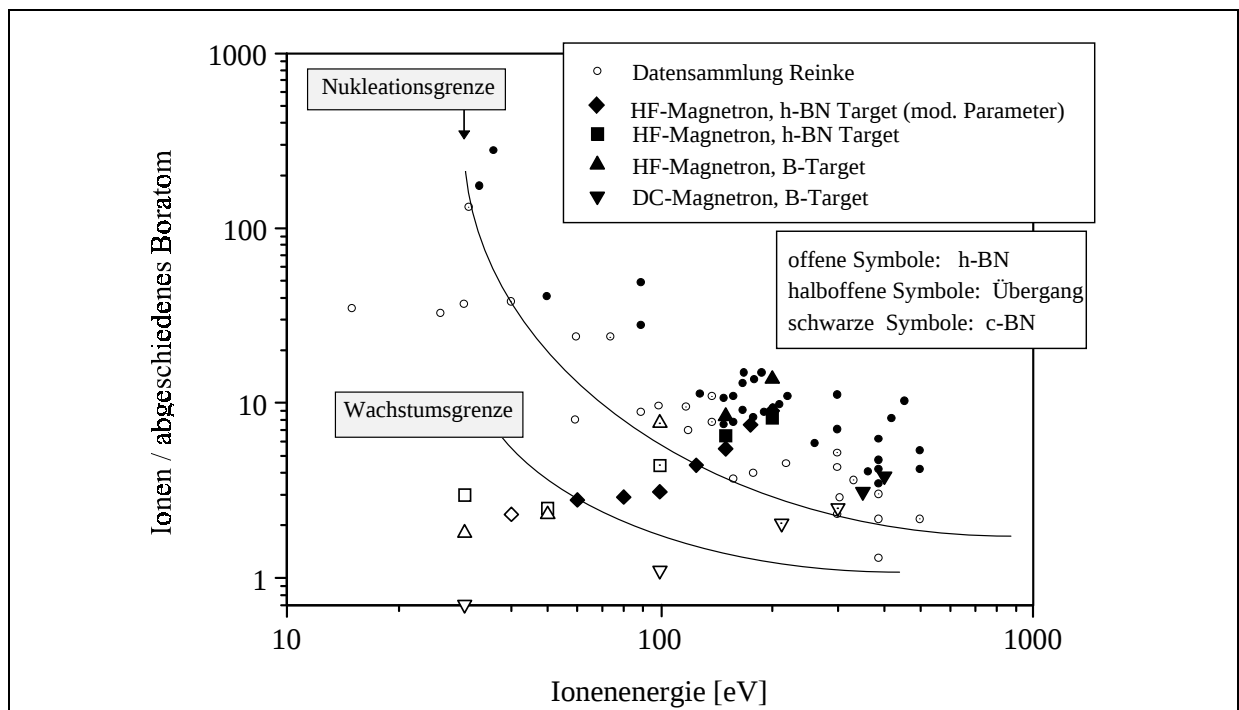


Abb. 5.29: Flüsse von Ionen pro abgeschiedenem Boratom in Abhängigkeit von der Ionenenergie bei verschiedenen PVD- und CVD-Verfahren (analog Abb. 1.3). Die angewandten Magnetronverfahren sind integriert, ebenso die Werte der Beschichtungsserie mit Variation der Parameter. Ausgefüllte Symbole: c-BN, offene Symbole mit Punkt: Mischungen aus h-BN und c-BN, offene Symbole: h-BN

Den **Wachstumsmechanismus** durch Subplantationsvorgänge (siehe auch Kapitel 1) nach einer c-BN-Nukleation kann man sich anhand der Abb. 5.30 vorstellen: Die wachsende Schicht ist während der Beschichtung sowohl einem Fluß von ionischen F_i als auch atomaren oder molekularen ungeladenen Teilchen F_a ausgesetzt. Das c-BN-Wachstum ist die epitaktische Anlagerung von direkt oder indirekt subplantierten Teilchen bzw. von Atomen innerhalb angeregter Bereiche an vorhandenes c-BN-Material unter den ersten sp^2 -gebundenen Monolagen. Dieser Vorgang kann auch die beobachteten säulenartigen Kristallite mit einer Größe von einigen 10 nm, also wesentlich größer als die Ausdehnung eines „thermal spike“ (Kapitel 1.3.1), erklären (Abb. 5.31).

Die Tatsache, daß eine Mindestbiasspannung von $U_{BS} = -60$ V (was unter Berücksichtigung eines Plasmapotentials von 40 V eine Ionenenergie von $E_i = 100$ eV zur Folge hat) notwendig ist, zeigt, daß auch das *Weiterwachsen* von c-BN Ionen bedingt, die in der Lage sind, die sp^2 -gebundenen Oberfläche zu durchdringen. Damit scheiden Anlagerungsprozesse an der Oberfläche aus.

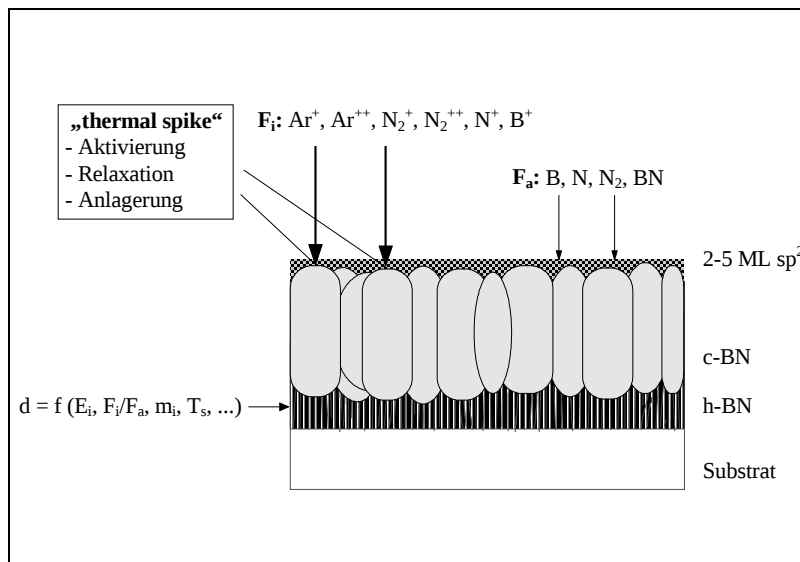


Abb. 5.30: Schematische Darstellung des c-BN-Wachstumsmechanismus.

Während des Wachstums erreichenden ionische und neutrale Spezies die Oberfläche der Schicht. Oberhalb des Substrates befindet sich die orientierte h-BN-Nukleationsschicht mit Angabe der die Dicke der Schicht beeinflussenden Parameter, dann folgt die c-BN-Schicht. Die Säulenform der Kristallite ist schematisch dargestellt. An der Oberfläche befindet sich die einige Monolagen dicke sp^2 -gebundene Schicht.



Abb. 5.31: TEM-Querschnitts-Aufnahme (Dunkelfeld) der Schicht BN237 ($U_{BS} = -100$ V in Schritt 4) mit Elektronenbeugungsbild. Die hellen säulenartigen Kristallite gleicher Orientierung liefern die Information zum markierten Bereich des c-BN (111)-Reflexes.

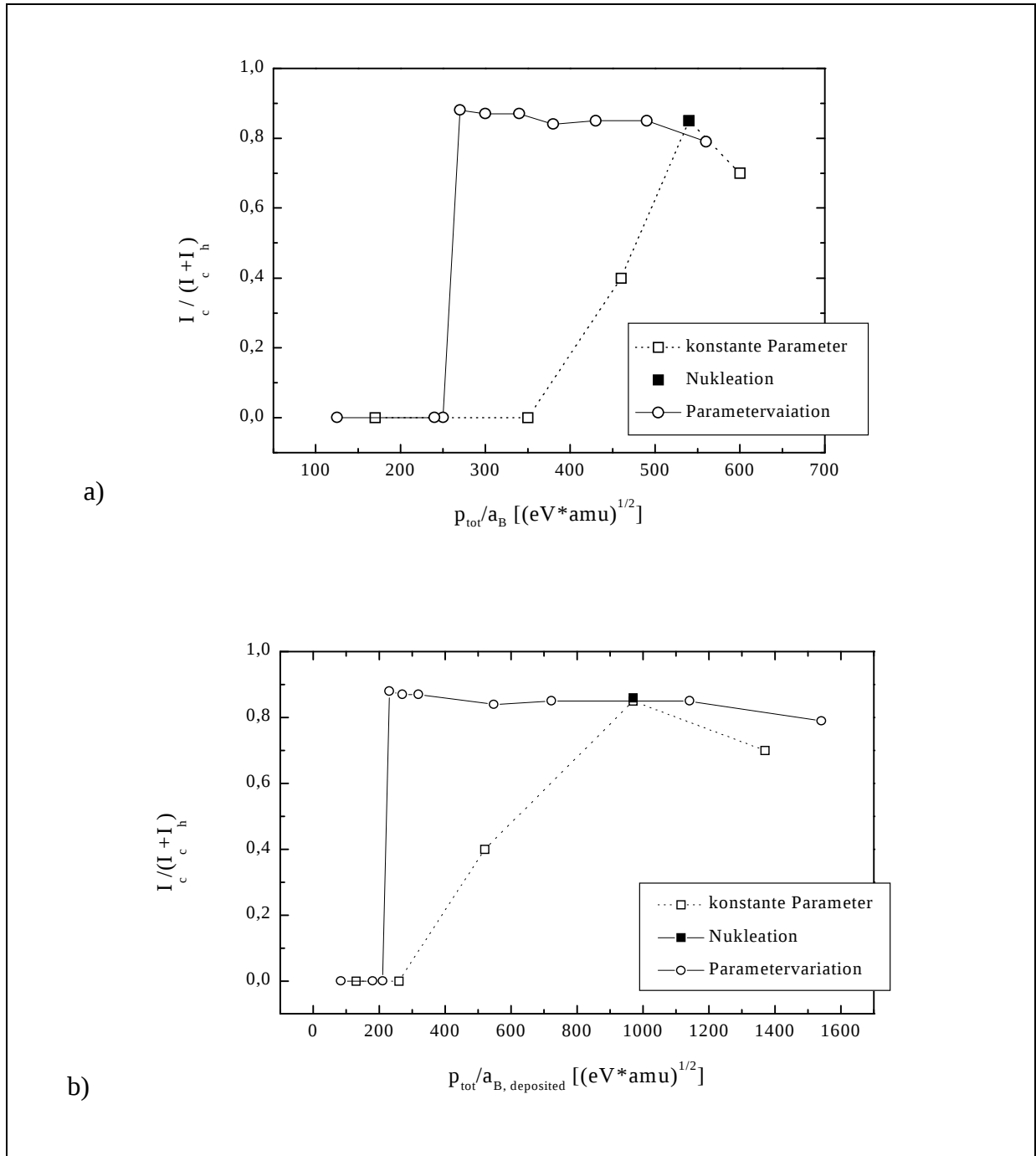


Abb. 5.32: Relativer c-BN-Gehalt in Abhängigkeit vom totalen Impulseintrag in die Schicht (a) pro Boratom (depositing) und pro abgeschiedenem Boratom (b). Dargestellt sind jeweils eine Beschichtungsserie mit konstanten Parametern während der Beschichtungszeit und eine Serie mit modifizierter Prozeßführung. Die Prozeßparameter, die das Umschlagen in c-BN-Wachstum nach minimaler Nukleationsdicke erlauben, wurden als „optimale Nukleationsbedingungen“ definiert. Bezüglich der Schicht $U_{BS} = -60$ V sind die c-BN- und h-BN-Bereiche berücksichtigt. Entsprechend der radialen Ladungsträgerdichteverteilung (Abb. 5.28) wurde für den h-BN-Bereich ein um 10% geringeres F_i/F_B angesetzt. (weitere Annahme: E_i (floating) ≈ 20 eV, $U_p \approx 40$ V).

Bedingt durch die Inhomogenitäten der Ladungsträgerdichte (und damit des Ionenstromes) führt die ionengestützte Schichtabscheidung zu unterschiedlich starken Rücksputtereffekten auf der Substratfläche bei gleicher Ionenenergie. Während bei einer Substratbiasspannung von -200 V die Schichtdicke starke Inhomogenitäten aufweist, nimmt die Dickenhomogenität mit abnehmenden Rücksputtereffekten bei niedrigerer Ionenenergie zu. Bei einer

Substratbiasspannung $U_{BS} = -100 \text{ V}$ ist die Substratfläche mit phasenreinem c-BN nahezu homogen auf der Substratfläche von 20 cm^2 gewachsen.

Zusammenfassend sei gesagt, daß für das **Wachstum** des kubischen Bornitrid ein wesentlich geringerer Ionenbeschuß in die Schicht benötigt wird, als für die c-BN-**Nukleation**. Es reichen ca. 45% des Totalimpulseintrages pro angebotenem Boratom (depositing) bzw. ca. 25% pro abgeschiedenem Boratom (deposited) aus für das „Fortsetzen“ des phasenreinen c-BN-Wachstums (Abb. 5.32).

Die depositing -Werte (Abb. 5.32a) lassen sich mit den von Mirkarimi gefundenen Werten des Totalimpulseintrages für die c-BN-Bildung vergleichen [26]. Die deposited-Werte (Abb. 5.32b) verdeutlichen die Resultate der Trennung von Nukleation und Wachstum in noch stärkerem Maße, da hier die Unterschiede der Wachstumsraten für die c-BN-Schichten bei der Berechnung integriert sind.

Die Tatsache, daß Mindestionenenergien von etwa 60...100 eV auch für das c-BN-*Wachstum* nötig sind, unterstreicht, daß das Wachstum des kubischen Bornitrid auf Prozesse unterhalb der sp^2 -gebundenen Oberfläche zurückzuführen ist. Damit scheiden Anlagerungsprozesse an der Oberfläche aus.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Abscheidung von Bornitridschichten mit Magnetronzerstäubungsverfahren beschrieben.

Es gelang, mit den Verfahren HF-Magnetronzerstäubung mit einem h-BN-Target phasenreine c-BN-Schichten abzuscheiden. Die mit diesem Verfahren gewonnenen Erfahrungen wurden erfolgreich auf die HF-Magnetronzerstäubung mit einem Bortarget und die DC-Magnetronzerstäubung mit einem Bortarget in Argon/Stickstoffatmosphäre übertragen. Auch mit diesen Verfahren konnten Parameterfenster für die Abscheidung von c-BN-Schichten gefunden werden.

Die verwendeten Magnetronzerstäubungsverfahren erlauben unter definierten Bedingungen die Abscheidung von c-BN-Schichten mit Wachstumsraten von ca. 10 nm/min mit guter Homogenität bezüglich Schichtdicke und Phasenreinheit auf einer standardmäßig beschichteten Substratfläche von 20 cm², einem Targetdurchmesser von 10 cm und einem Target-Substrat-Abstand von 10 cm.

Die BN-Schichten weisen eine typische Mikrostruktur auf, die von den Beschichtungsparametern abhängig ist. Werden stöchiometrische Schichten ohne Ionenbeschuß hergestellt, wächst kristallines h-BN, wobei die (0002)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. Werden die wachsenden h-BN-Schichten unter Ionenbeschuß hergestellt, wird eine Vorzugsorientierung der (0002)-Ebenen senkrecht zur Substratoberfläche festgestellt. Erreicht der Ionenbeschuß einen Schwellwert, kann c-BN nach einer mehr oder weniger dicken h-BN-Schicht nukleieren. Eine weitere Erhöhung des Ionenbeschusses führt zu einem zunehmenden Einfluß des Rücksputtereffektes, so daß schließlich kein Schichtwachstum mehr zu verzeichnen ist. Die Beschichtungsparameter Ionenstrom, Ionenenergie und die Gaszusammensetzung bestimmen die Dicke der h-BN-Zwischenschicht (Nukleationsschicht) zwischen Substrat und c-BN. Die Wahl „optimaler Bedingungen“ erlaubt die Minimierung dieser Zwischenschicht auf Dicken weniger als 5 nm.

Es sollte untersucht werden, ob sich die Herausbildung der kubischen Phase auf einen physikalischen Parameter zurückführen läßt. Um dies herauszuarbeiten, wurde gezeigt, daß sich der für die c-BN-Nukleation notwendige Ionenbeschuß mit Hilfe plasmadiagnostischer Methoden quantifizieren läßt. Es wurden für die drei Sputterverfahren deutlich unterschiedliche notwendige Parameter Ionenenergie und Ionenstrom für eine c-BN-Nukleation ermittelt. Ein relativ niedriger Ionenstrom kann durch hohe Ionenenergie kompensiert werden und umgekehrt.

Ein physikalischer Parameter, der die c-BN-Bildung beschreibt, ist der Totalimpulseintrag pro Boratom. Für die beiden Verfahren HF- und DC-Magnetronzerstäubung mit Bortarget wurde ein Wert für optimale c-BN-Nukleation von ca. 400 (eV·amu)^{1/2} pro Boratom ermittelt. Für die Magnetronzerstäubung mit h-BN-Target wurde ein Wert von ca. 550 (eV·amu)^{1/2} pro Boratom berechnet. Diese Werte kommen den wenigen vorliegenden Literaturangaben, die mit anderen Beschichtungs- und Charakterisierungsverfahren bestimmt wurden, sehr nahe.

Ein weiterer Schwerpunkt war die getrennte Untersuchung von Keimbildung und Wachstum. Die Ionenenergie konnte nach der c-BN-Nukleation deutlich reduziert werden, ohne das c-BN-Wachstum zu unterbrechen. Das c-BN-Wachstum konnte auch dann fortgesetzt werden, wenn darüber hinaus die Ionenmasse durch Wechsel der Arbeitsgasatmosphäre (von einem Argon/Stickstoff-Gemisch hin zu reinem Stickstoff) reduziert wurde.

Der oben genannte Totalimpulseintrag pro Boratom kann bei *Aufrechterhaltung des c-BN-Wachstums* nach der *Keimbildung* auf ca. 45% gesenkt werden. Bei Betrachtung der abgeschiedenen Atome beträgt der Wert, auf den der Totalimpulseintrag gesenkt werden kann, ca. 25%. Es konnte damit erstmalig herausgearbeitet und quantifiziert werden, daß für das c-BN-Wachstum ein deutlich geringerer Ionenbeschuß notwendig ist als für die c-BN-Nukleation. Diese Vorgehensweise bei der c-BN-Abscheidung hat deutliche Auswirkungen auf Wachstumsrate, Schichtdickenhomogenität und Haftfestigkeit. Aus der Tatsache, daß Mindestionenenergien von etwa 60...100 eV auch für das c-BN-Wachstum nötig sind, wurden weitgehende Schlußfolgerungen hinsichtlich der Vorstellungen über den c-BN-Wachstumsmechanismus gezogen.

Die haftfesten, dickenhomogenen und phasenreinen h-BN und c-BN-Schichten wurden umfassend charakterisiert. Es wurden die Mikrostruktur, die Elastizitätsmoduln, die Brechzahlen und das Absorptionsverhalten von h-BN- und c-BN-Schichten vom ultravioletten bis zu nahen infraroten Spektralbereich bestimmt. Die h-BN-Schichten wurden hinsichtlich ihrer optischen Anisotropie untersucht. Außerdem wurde die Dichte, die Oberflächenrauigkeit und Reibwerte von c-BN-Schichten ermittelt.

Die c-BN-Schichten weisen eine sehr geringe Rauigkeit und einen sehr geringen Reibwert auf. Der Brechungsindex ist im untersuchten spektralen Bereich identisch dem von HP-HT-Material. Auch der spezifische elektrische Widerstand kommt dem von Bulkmaterial sehr nahe. Unterschiede zu den Eigenschaften von HP-HT-Material ergaben sich im Absorptionsverhalten, in der Massendichte und im Elastizitätsmodul. Diese Unterschiede können durch die nanokristalline Struktur der c-BN-Schichten und durch die sp^2 -gebundenen Korngrenzen erklärt werden. Die c-BN-Schichten stehen stets unter hohen Druckspannungen zwischen -4 GPa und -9 GPa.

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Ehrhardt, Surf. Coat. Tech., 74 (1995) 29.
- [2] H. Hofsäss, C. Ronning, ASM Conference Proceedings of the International Conference on Beam Processing of Advanced Materials, Cleveland, OH, USA, 1995.
- [3] D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis, K. L. More, J. Mater. Res., 6 (1992) 1213.
- [4] J. Robertson, Diam. Rel. Mater., 5 (1996) 519.
- [5] R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 26 (1957) 956.
- [6] C. Weißmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.-J. Erler, H.-J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick, G. Reisse, Thin Solid Films, 72 (1980) 19.
- [7] H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reinke, M. Kuhr, Appl. Phys. Lett. 67, (1) (1995) 46.
- [8] L. B. Hackenberger, L. J. Pilione, R. Messier, G. P. Lamaze, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 1569.
- [9] K. F. McCarty, P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, T. A. Friedmann, J. C. Barbour, Diam. Rel. Mater., 1997, in Druck.
- [10] H. Hofsäss, H. Feldermann, M. Sebastian, C. Ronning, eingereicht Phys. Rev. Letts., 1997.
- [11] S. Ilias, G. Sene, J. Pascallon, V. Stambouli, P. Möller, D. Bouchier, Tagungsband 5th Int. Symposium on Trends and New Applications in Thin Films, Colmar, Frankreich, 1.-3.4.1996.
- [12] S. Reinke, Dissertation, Universität Kassel, 1996.
- [13] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, R. Kassing, Diam. Rel. Mater., 4 (1995) 272.
- [14] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, W. Eckstein, Phys. Rev. B, 41, 15 (1990) 10468.
- [15] J. Robertson, Diam. Rel. Mater., 2 (1993) 984.
- [16] J. Robertson, Diam. Rel. Mater., 3 (1994) 361.
- [17] F. Seitz, J. S. Köhler, Sol. State Phys., 2 (1956) 305.
- [18] J. Robertson, in K.V. Ravi, J.L. Davidson, R.H. Hauge, J.P. Dismukes, K.E. Spear, and B.V. Spitsyn (eds.), *Proc. 4th Intern. Symp. on Diamond Materials, Reno, NV, U.S.A., May 21-26, 1995*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1995.
- [19] S. Ulrich, J. Schwan, W. Donner, H. Ehrhardt, Diam. Rel. Mater., 5 (1996) 548.
- [20] D. R. McKenzie, D. Muller, B. A. Pailthorpe, Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 773.
- [21] D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis, R. E. Collins, Diam. Rel. Mater., 2 (1993) 970.
- [22] H. Windischmann, J. Vac. Sci. Technol., A9 (1991) 2431.
- [23] C. A. Davis, Thin Solid Films, 226 (1993) 39.
- [24] H. Windischmann, J. Appl. Phys., 62 (1987) 1800.
- [25] D. J. Kester, R. Messier, J. Appl. Phys., 72 (1992) 504.
- [26] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, W. G. Wolfer, T. A. Friedmann, E. J. Klaus, G. F. Cardinale, D. G. Howitt, Jour. of Mater. Res., 9 (1994) 2925.
- [27] St. Reinke, M. Kuhr, W. Kuhlisch, Diam. Rel. Mater., 3 (1994) 341.
- [28] G. Sené, D. Bouchier, S. Ilias, M. A. Djouadi, J. Pascallon, V. Stambouli, P. Möller, G. Hug, Diam. Rel. Mater., 5 (1996) 530.
- [29] C. Ronning, E. Dreher, M. Gross, H. Hofsäss, EELS an ta-C und c-BN Schichten, Universität Konstanz, Jahresbericht Nukleare Festkörperphysik 1995, 108.
- [30] M. Mieno, T. Yoshida, J. Appl. Phys., 29 (1990) 1175.
- [31] K. Bewilogua, J. Buth, H. Hübsch, M. Grischke, Diam. Rel. Mater., 2 (1993) 1206.
- [32] N. Kahl, Diplomarbeit, TU Chemnitz-Zwickau, 1995.

- [33] K. Schade, G. Suchanek, M. Albert, J. Weber, *Contrib. Plasma Phys.* 27 (3) (1987) 155.
- [34] T. J. Bisschops, F. J. De Hoog, *Pure and Appl. Chem.*, 57 (9) (1985) 1311.
- [35] V. Yu. Kulikovskiy, L. R. Shaginyan, V. M. Vereschaka, N. G. Hatynenko, *Diam. Rel. Mater.* 4 (1995) 113.
- [36] S. Ulrich, J. Scherer, J. Schwan, I. Barzen, K. Jung, H. Ehrhardt, *Diam. Rel. Mater.*, 4 (1995) 288.
- [37] S. Ulrich, J. Schwan, W. Donner, H. Ehrhardt, *Diam. Rel. Mats.*, 5 (1996) 548.
- [38] M. Elena, L. Guzman, L. Calliari, L. Moro, A. Steiner, A. Miotello, M. Bonelli, R. Capelletti, P. M. Ossi, *Thin Solid Films*, 253 (1994) 78.
- [39] H. Lüthje, K. Bewilogua, S. Daaud, M. Johansson, L. Hultmann, *Thin Solid Films*, 257 (1995) 40.
- [40] A. Schütze, K. Bewilogua, H. Lüthje, S. Kouptsidis, S. Jäger, *Surf. Coat. Tech.*, 74/75 (1995) 717.
- [41] J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D. R. T. Zahn, F. Richter, *Diam. Rel. Mats.*, 5 (1996) 1103.
- [42] F. Richter, G. Krannich, J. Hahn, R. Pintaske, M. Friedrich, S. Schmidbauer, D.R.T. Zahn, *Surf. Coat. Technol.*, 90 (1997) 178.
- [43] G. Krannich, F. Richter, J. Hahn, R. Pintaske, V.B. Filippov, Y. Paderno, National Academy of Sciences of Ukraine, Institute for Problems of Materials, Kiev, Ukraine, *Diam. Rel. Mater.*, 1997, in Druck.
- [44] C. Weißmantel, R. Lenk, W. Forker, D. Linke, *Struktur der Materie*, VEB Bibliographisches Institut Leipzig, 1982.
- [45] D. Bohm, *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*, McGraw Hill, New York, 1949.
- [46] D. N. Chapman, *Glow discharge processes*, Wiley, 1982.
- [47] R. Pintaske, Th. Welzel, N. Kahl, M. Schaller, J. Hahn, F. Richter, *Surf. Coat. Techn.*, 90 (3) (1997) 275.
- [48] P. M. Chung, L. Talbot, K. J. Touryan, *Electric Probes in Stationary and Flowing Plasmas: Theory and Application*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1975.
- [49] A. A. Sonin, *AIAA Journal*, 4 (1966) 1588.
- [50] Th. Welzel, *Dissertation in Vorbereitung*, TU Chemnitz-Zwickau.
- [51] M. Schaller, *Diplomarbeit*, TU Chemnitz-Zwickau, 1995.
- [52] Messungen wurden durchgeführt am FhG IST Braunschweig nach einem in A. Schütze, TU Braunschweig, *Dissertation*, 1997 beschriebenen Verfahren.
- [53] M. Friedrich, J. Hahn, S. Laufer, F. Richter, H.-J. Hinneberg, D.R.T Zahn, in K.V. Ravi, J.L. Davidson, R.H. Hauge, J.P. Dismukes, K.E. Spear, and B.V Spitsyn (eds.), *Proc. 4th Intern. Symp. on Diamond Materials, Reno, NV, U.S.A., May 21-26, 1995*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1995.
- [54] I. W. Boyd, J. I. B. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 4166.
- [55] P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plandl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall, E. A. Pascoe, *Phys. Rev.* 155 (1967) 1039.
- [56] J.A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz, P. Vogel, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 4579.
- [57] L. B. Hackenberger, L. J. Pilione, R. Messier, G. P. Lamaze, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 1569.
- [58] H. Yokoyama, M. Okamoto, Y. Osaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 344.
- [59] T. Ichiki, T. Momose, T. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 1330.
- [60] S. Jäger, K. Bewilogua, C. P. Klages, *Thin Solid Films*, 245 (1994) 50.

- [61] T. Wada, N. Yamashita, J. Vac. Sci. Technol., A10 (1992) 515.
- [62] D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis, R. E. Collins, Diam Rel. Mater., 2 (1993) 970.
- [63] M. Kuhr, Dissertation, Universität Kassel, 1995.
- [64] A. S. Rozenberg, Yu. Sinenko, N. V. Chukanov, J. Mater. Sci., 28 (1993) 5675.
- [65] M. F. Plass, W. Fukarek, S. Mändl, W. Möller, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 46.
- [66] O. Stenzel, R. Petrich, Journ. Phys. D, 28 (1995) 978.
- [67] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum: Ein Zugang von den Grundlagen zur Spezialliteratur*, Akademie-Verlag Berlin, 1996.
- [68] O. Stenzel, J. Hahn, M. Röder, A. Ehrlich, S. Prause, F. Richter, phys. stat. sol. (a), 158 (1996) 281.
- [69] J.M. Mendez, S. Muhl, E. Andrade, L. Cota-Araiza, M. Farias, G. Soto, Diam. Rel. Mater. 3 (1994) 831.
- [70] J.L. Andujar, E. Pasqual, R. Aguiar, E. Bertran, A. Bosch, J.L. Fernandez, S. Gimeno, A. Lousa, M. Varela, Diam. Rel. Mater. 4 (1995) 657.
- [71] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [72] W. Dworschak, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1994.
- [73] E. Pasqual, J. L. Andujar, S. Gimeno, A. Lousa, A. Bosch, M. El. Kasmi, E. Bertran, Diam. Rel. Mater., 5 (1996) 539.
- [74] S. L. Ren, A. M. Ra, P. C. Eklund, G. L. Doll, Appl. Phys. Lett., 62 (15) (1993) 1760.
- [75] M. Schubert, Phys. Rev. B53, 4265 (1996).
- [76] M. Schubert, B. Rheinländer, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Röder, F. Richter, Appl. Phys. Lett., 70 (14) (1997) 1819.
- [77] R. Poerschke, O. Madelung, Semiconductor group IV and III-V compounds, Springer-Verlag, Berlin 1991.
- [78] M. Schubert, B. Rheinländer, E. Franke, H. Neumann, T. E. Tiewald, J. A. Woollam, J. Hahn, F. Richter, Phys. Rev. B, eingereicht zur Veröffentlichung 12/1996.
- [79] E. Franke, H. Neumann, M. Schubert, T. E. Tiwald, J. A. Woollam, J. Hahn, Appl. Phys. Letters, 70 (13) (1997) 1668.
- [80] R. Geick, C. H. Perry, G. Rupprecht, Phys. Rev., 146 (1966) 543.
- [81] M. I. Eremets, M. Gauthier, A. Polian, J. C. Chervin, J. M. Besson, G. A. Dubitskii, Y. Semenova, Phys. Rev. B., 52 (1995) 8854.
- [82] H. Herchen and M.A. Capelli, Phys. Rev. B, 47 (21) (1993) 14193.
- [83] W. D. Halverson, T. G. Tetreault, J. K. Hirvonen, Mater. Science Forum, Vol. 54&55 (1990) 71.
- [84] H. Saitoh, W. Yarbrough, Appl. Phys. Lett., 58 (20) 1991.
- [85] H. Saitoh, W. Yarbrough, Diam. Rel. Mater., 1 (1992), H. Saitoh, T. Hirose, T. Ohtsuka, Y. Ichinose, Appl. Phys. Lett. 64 (13) 1994.
- [86] T. Werninghaus, M. Friedrich, J. Hahn, M. Röder, F. Richter, and D.R.T. Zahn, Appl. Phys. Lett., 70 (8) (1997) 958.
- [87] T. Werninghaus, M. Friedrich, J. Hahn, F. Richter, D.R.T. Zahn, Diam. Rel. Mater., 6 (1997) 612.
- [88] T. Werninghaus, Dissertation, TU Chemnitz-Zwickau, 1997.
- [89] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, Solid State Comm. 39 (1981) 625.
- [90] P. Parayanthal, F. H. Pollack, Phys. Rev. Lett., 52 (1984) 1822.
- [91] K. F. McCarty, M. J. Mills, D. L. Medlin, T. A. Friedmann, Phys. Rev. B50, 12 (1994) 8907.
- [92] Die Untersuchungen wurden durchgeführt von A. Ehrlich, TU Chemnitz-Zwickau.

- [93] C. Weißmantel, C. Haman, *Grundlagen der Festkörperphysik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981.
- [94] JCPDS-ICDD (1993) PDF-Datei.
- [95] W. Donner, Vortrag zum c-BN-Expertentreffen, Universität Kassel, 7./8. 3. 1995.
- [96] A. Ehrlich, TU Chemnitz, unveröffentlichte Arbeit.
- [97] Die Probenpräparation wurde von M. Röder, TU Chemnitz-Zwickau, durchgeführt entsprechend J. P. Benedict, R. Anderson, S. J. Klepeis, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 254 (1992) 121.
- [98] D. R. McKenzie, W. G. Sainty, D. Green, Mater. Science Forum, Vols. 54&55 (1990) 193.
- [99] G. Sene, D. Bouchier, S. Ilias, M. A. Djouadi, J. Pascallon, V. Stambouli, P. Möller, G. Hug, Diam. Rel. Mater., 5 (1996) 530.
- [100] M. Röder, J. Hahn, U. Falke, S. Schulze, F. Richter, M. Hietschold, Microchim. Acta, 125 (1997) 283.
- [101] Messungen wurden durchgeführt von Chr. Spaeth, TU Chemnitz am FZ Rossendorf.
- [102] Messungen und Interpretation: P. Willich, FhG IST Braunschweig.
- [103] Messungen wurden durchgeführt von M. Röder, TU Chemnitz.
- [104] Messungen wurden durchgeführt von A. Schütze, FhG IST Braunschweig.
- [105] Chr. Schürer, D. Rathjen, 5th International Symposium TATF '96, 1.-3.4.96 Colmar, Frankreich.
- [106] B. Rother, J. Vetter, Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoffschichten, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992.
- [107] K. Taube, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1991.
- [108] K. Taube, FhG IST Braunschweig, Vortrag an der TU Chemnitz, 1/97.
- [109] P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, D. C. Dibble, W. M. Clift, J. A. Knapp, J. C. Barbour, J. Appl. Phys., eingereicht zur Veröffentlichung 3/97.
- [110] Messungen wurden durchgeführt von Chr. Schürer, GfE e.V., IPMT, Chemnitz.
- [111] W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7 (1992) 1564.
- [112] J. A. Thornton, D. W. Hoffmann, Thin Solid Films, 171 (1989) 5.
- [113] J. H. Edgar, Properties of group III nitrides, Inspec, London, 1994.
- [114] W. E. Beadle, J. C. C. Tsai, R. D. Plummer, Quick reference manual for silicon integrated circuit technology, John Wiley and Sons, 1985.
- [115] G. Stoney, Proc. Roy. Soc. London, A82 (1909) 172.
- [116] G. F. Cardinale, D. G. Howitt, K. F. McCarty, D. L. Medlin, P. B. Mirkarimi, N. R. Moody, Diam. Rel. Mats., 5 (1996) 1295.
- [117] F. M. d'Heurle, Metallurgical topic in silicon device interconnection: Thin film stresses, International Materials Reviews, 34 (2) (1989) 53.
- [118] C. A. Davis, Thin Solid Films, 226 (1993) 39.
- [119] S. Ulrich, J. Schwan, W. Donner, H. Ehrhardt, Diam. Rel. Mater., 5 (1996) 548.
- [120] S. Reinke, persönliche Mitteilung, 1997.
- [121] Messung wurde durchgeführt von D. Schneider, FhG IFW Dresden.
- [122] D. Schneider, B. Schultrich, mo metalloberfläche, Beschichten von Metall und Kunststoff, 1 (1996).
- [123] Die Auswertung erfolgte durch D. Schneider unter Berücksichtigung der Schichtdicke und der durch A. Ehrlich, TU-Chemnitz, ermittelten Dichte für c-BN nach G. W. Farnell, E. L. Adler, Elastic wave propagation in thin layers“, Physical Acoustics, Vol. IX, Academic Press, New York and London, 1972, eds. W. P. Mason, R. N. Thurston.
- [124] J. H. Edgar, Properties of group III nitrides, Inspec, London, 1994.

- [125] D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis, K. L. More, J. Mater. Res., 8 (1993) 1213.
- [126] W. L. Zhou, Y. Ikuhara, T. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 67 (24) (1995) 3551.
- [127] K. Bewilogua, A. Schütze, S. Kouptsidis, H. Lüthje, Proceedings of the 3th Int. Conf. on Appl. Diam. Rel. Mater., ADC'95, Gaithersburg, USA, Aug. 21-24. 1995.
- [128] D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, G. F. Cardinale, K. F. McCarty, J. Appl. Phys. 79 (7) (1996) 3567.
- [129] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, Diam. Rel. Mater., 5 (1996) 508.
- [130] J. Widany, Th. Frauenheim, W. L. Lambrecht, J. Mater. Chem., 6 (5) (1996) 899.
- [131] J. Hahn, R. Pintaske, Th. Welzel, M. Röder, M. Friedrich, D. R. T. Zahn, F. Richter, Poster , Tagung Diamond Films '96, Tours, Frankreich.
- [132] J. Hahn, F. Richter, R. Pintaske, M. Röder, E. Schneider, Th. Welzel, Surf. Coat. Technol., 92 (1997) 129.
- [133] M. Sueda, T. Kobayashi, H. Tsukamoto, T. Rokkaku, S. Morimoto, Y. Fukaya, N. Yamashita, T. Wada, Thin Solid Films, 228 (1993) 97.
- [134] D. R. McKenzie, persönliche Mitteilung 12/1995.
- [135] K. F. McCarty, P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, T. A. Friedmann, J. C. Barbour, Diam. Rel Mater., 1997, in Druck.
- [136] G.F. Cardinale, P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, E.J. Klaus, D.L. Medlin, W.M. Clift, D.G. Howitt, Thin Solid Films 253, (1994) 130.
- [137] T. Ikeda, T. Saou, H. Saitoh, Surf. Coat. Technol., 50 (1991) 33.
- [138] M. Murakawa, S. Watanabe, S. Myake, Diam. Films Technol., 1 (1991) 55.
- [139] A. Lunk, K.-L. Barth, Vortrag, PSE '96, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland.
- [140] K.-L. Barth, Universität Stuttgart, Vortrag an der TU Chemnitz, Dezember 1996.
- [141] A. Schütze, K. Bewilogua, H. Lüthje, S. Kouptsidis, Diam. Rel. Mater., 5 (1996) 1130.
- [142] D. R. McKenzie, W. D. Mc Fall, H. Smith, B. Higgins, R. W. Boswell, A. Durand, B. W. James, I. S. Falconer, J. Nucl. Instrum. Meth. B, 106 (1995) 90.
- [143] P. Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969) 383.

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. Richter für die Anregung zur Arbeit an diesem interessanten und aktuellen Thema. Außerdem möchte ich mich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die Unterstützung neuer, unkonventioneller Ideen bedanken.

Eine wichtige Grundlage für die effektive Arbeit war die freundschaftliche Zusammenarbeit mit allen Mitarbeitern der Lehrstühle Technische Physik und Physik fester Körper.

Mein Dank gilt Herrn J. Klemm und Herrn Dr. Kupfer für die Unterstützung während der Zeit des Auf- und Umbaus der Beschichtungsanlage, insbesondere bei der Modifizierung der Magnetronsputterquelle, Herrn Th. Weber für die weitere technische Betreuung der Anlage, für die Durchführung von Experimenten sowie deren Vor- und Nachbereitung, Herrn Dipl.-Phys. S. Prause für die Durchführung von Experimenten, Profilometermessungen und FTIR-Untersuchungen und Herrn Dipl.-Phys. E. Schneider für infrarotspektroskopische Untersuchungen und die Erstellung des Programms zur Auswertung der Schichtspannung.

Wesentlichen Anteil an dieser Arbeit haben Dr. R. Pintaske, Dipl.-Phys. Th. Welzel, Dipl.-Phys. N. Kahl, Dipl.-Phys. M. Schaller und Dr. S. Peter, die plasmadiagnostische Messungen durchführten und jederzeit kompetente Ansprechpartner bezüglich der Interpretation und Einordnung der Ergebnisse in die Problematik der BN-Schichtbildung waren, insbesondere Th. Welzel, dem ich darüber hinaus für die Durchsicht des Manuskripts danke.

Bei Frau Dr. M. Friedrich und Herrn Dipl.-Phys. Th. Werninghaus möchte ich mich für die infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen, bei Herrn Dr. A. Ehrlich für die röntgenographischen Arbeiten und bei Herrn Dipl.-Phys. C. Spaeth für die ERDA-Messungen bedanken.

Den Kollegen am Lehrstuhl Analytik an Festkörperoberflächen sei für die Strukturuntersuchungen gedankt, insbesondere Herrn Dipl.-Phys. M. Röder für die Präparationen und die transmissionselektronenmikroskopischen Charakterisierungen der Proben, Frau R. Zeugfang und Frau G. Baumann für die REM-Aufnahmen und Herrn Dipl.-Phys. U. Falke für die EELS-Messungen.

Bei Herrn Dr. O. Stenzel möchte ich mich für die optische Charakterisierung der c-BN- und h-BN-Schichten mit UV/Vis/NIR-Spektroskopie und die Diskussion der Ergebnisse und bei Herrn Dipl.-Phys. M. Schubert, Universität Leipzig und Frau Dipl.-Krist. E. Franke, Institut für Oberflächenmodifizierung Leipzig, möchte ich mich für die ellipsometrischen Untersuchungen bedanken.

Eine große Hilfe war die enge Zusammenarbeit mit den Herren Dipl.-Phys. A. Schütze, Dipl.-Phys. S. Kouptsidis und Dr. K. Bewilogua vom FhG IST Braunschweig. Des weiteren möchte ich Herrn Dr. P. Willich vom FhG IST Braunschweig für die EPMA- und SIMS-Analysen, Herrn Dr. D. Schneider vom FhG IWS Dresden für die Bestimmung der E-Moduli und Dr. S. Reinke für die Zusendung seiner Dissertation und für die Diskussionen interessanter Ergebnisse danken.

Für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes unter dem Förderkennzeichen 03M210F0 möchte ich mich beim BMBF und für die Finanzierung des Forschungs- und Vortragsaufenthalts im Rahmen des ARC-Programms (British-German Academic Research Collaboration Programme) an der Universität Salford, Department of Aeronautical and Mechanical Engineering, beim DAAD bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. W. Milne für die freundliche Einladung an die Universität Cambridge, Department of Engineering, die mir die Diskussionen unter anderem mit Dr. J. Robertson und Dr. D. R. McKenzie ermöglichte.

Erklärung

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt zu haben. Die benutzten Literaturquellen und Hilfsmittel habe ich vollständig angegeben. Die Dissertation oder Teile daraus wurden noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegt. Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus bereits veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Chemnitz, den 9.7.1997

Thesen zur Dissertation

„Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Bornitrid“

1. Bornitrid in seiner sp^3 -gebundenen kubischen Modifikation (c-BN) besitzt auf Grund seiner diamantähnlichen Eigenschaften wie hohe Härte, optische Transparenz und gute Wärmeleitfähigkeit ein hohes Anwendungspotential, welches durch seine thermische Belastbarkeit und chemische Resistenz gegenüber Eisen zum Teil das des Diamanten übertrifft.
2. c-BN läßt sich mit dem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HP-HT) synthetisieren. Seit einigen Jahren wird c-BN als Schichtmaterial mehr oder weniger phasenrein auch mit verschiedenen CVD- und PVD-Verfahren hergestellt. Diesen CVD- und PVD-Verfahren ist gemeinsam, daß die wachsende Schicht einem starken Ionenbeschuß ausgesetzt werden muß.
3. Innerhalb der PVD-Verfahren können mit HF- und DC-Zerstäubungsprozessen mit unterschiedlichen Targets c-BN-Schichten abgeschieden werden. Es wurde gezeigt, daß neben der HF-Magnetronzerstäubung mit einem h-BN-Target auch die reaktive HF-Magnetronzerstäubung mit einem Bortarget und die reaktive DC-Magnetronzerstäubung mit einem Bortarget geeignet sind, c-BN-Schichten abzuscheiden.
4. Magnetronzerstäubungsverfahren im DC-Modus erfordern leitfähige Targets (Kathoden). Dies wurde bisher durch Einsatz von beispielsweise B_4C - oder TiB_2 -Targets realisiert. Die im Target vorhandenen Fremdelemente führen jedoch zu Verunreinigungen in der Schicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein DC-Sputterverfahren entwickelt, bei dem ein auf ca. 800 °C vorgeheiztes und damit leitfähiges reines Bortarget zerstäubt wird. In Kombination mit einer DC-Substratbiasspannung steht damit ein komplettes DC-Verfahren für relativ großflächige Beschichtungen mit Bornitrid ohne targetbedingte Fremdelemente in der Schicht zur Verfügung.
5. Die verwendeten Magnetronzerstäubungsverfahren erlauben unter definierten Bedingungen die Abscheidung von c-BN-Schichten mit Wachstumsraten von ca. 10 nm/min mit sehr guter Homogenität bezüglich Schichtdicke und Phasenreinheit auf einer standardmäßig beschichteten Substratfläche von 20 cm², einem Targetdurchmesser von 10 cm und einem Target-Substratabstand von 10 cm.
6. Die BN-Schichten weisen eine typische Mikrostruktur auf, die abhängig ist von den Beschichtungsparametern. Werden stöchiometrische Schichten ohne Ionenbeschuß hergestellt, wächst kristallines h-BN, wobei die (0002)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. Werden die wachsenden h-BN-Schichten unter Ionenbeschuß hergestellt, wird eine Vorzugsorientierung der (0002)-Ebenen senkrecht zur Substratoberfläche festgestellt. Erreicht der Ionenbeschuß einen Schwellwert, kann c-BN nach einer mehr oder weniger dicken h-BN-Schicht nukleieren. Eine weitere Erhöhung des Ionenbeschusses führt zu einem zunehmenden Einfluß des Rücksputtereffektes, so daß schließlich kein Schichtwachstum mehr zu verzeichnen ist.
7. Die Nukleation von kubischem Bornitrid bedingt bei den verwendeten Sputterverfahren Ionenenergien von etwa 100...400 eV bei Ladungsträgerdichten im Plasma von ca.

$5 \cdot 10^9 \dots 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, die Ionenstromdichten in der Größenordnung von 1 mA gewährleisten. Unter Berücksichtigung der Wachstumsraten ergibt sich für die c-BN-Nukleation ein Flußverhältnis von etwa 2...5 Ionen pro Boratom.

8. Die im Punkt 6 und Punkt 7 beschriebene notwendige Ionenenergie läßt sich durch Beschleunigung der Ionen mittels einer Substratbiasspannung realisieren. Der Ionenfluß läßt sich mit Hilfe plasmadiagnostischer Methoden quantifizieren.
9. Ein physikalischer Parameter für den in Punkt 6 genannten Schwellwert für die c-BN-Bildung ist der Totalimpulseintrag pro Boratom. Für die beiden reaktiven Verfahren HF- und DC-Magnetronzerstäubung mit Bortarget wurde ein Wert für die optimale c-BN-Nukleation von ca. $400 (\text{eV} \cdot \text{amu})^{1/2}$ pro Boratom ermittelt. Für die Magnetronzerstäubung mit h-BN-Target wurde ein Wert von ca. $550 (\text{eV} \cdot \text{amu})^{1/2}$ pro Boratom bestimmt.
10. Die Dicke der h-BN-Zwischenschicht (Nukleationsschicht) hängt von den Beschichtungsparametern Ionenstrom, Ionenenergie und Gaszusammensetzung ab. Die Wahl optimaler Bedingungen erlaubt die Minimierung dieser Zwischenschicht auf Dicken weniger als 5 nm.
11. Die Ionenenergie kann nach der c-BN-Nukleation deutlich reduziert werden, ohne das c-BN-Wachstum zu unterbrechen. Das c-BN-Wachstum kann auch dann fortgesetzt werden, wenn darüber hinaus die Ionenmasse durch Wechsel der Arbeitsgasatmosphäre (von einem Argon/Stickstoff-Gemisch hin zu reinem Stickstoff) reduziert wird. Der oben genannte Totalimpulseintrag pro Boratom kann bei *Aufrechterhaltung des c-BN-Wachstums* nach der *Keimbildung* auf ca. 45% gesenkt werden. Bei Betrachtung der abgeschiedenen Atome beträgt der Wert, auf den der Totalimpulseintrag gesenkt werden kann, ca. 25%. Es konnte damit erstmalig herausgearbeitet und quantifiziert werden, daß für das c-BN-Wachstum ein deutlich geringerer Ionenbeschuß notwendig ist als für die c-BN-Nukleation. Diese Vorgehensweise bei der c-BN-Abscheidung hat deutliche Auswirkungen auf Wachstumsrate, Schichtdickenhomogenität und Haftfestigkeit. Die Tatsache, daß Mindestionenenergien von etwa 60...100 eV auch für das c-BN-Wachstum nötig sind, unterstreicht, daß das Wachstum des kubischen Bornitrids auf Prozesse unterhalb der sp^2 -gebundenen Oberfläche zurückzuführen ist.
12. Anhand hafter, dickenhomogener und phasenreiner h-BN und c-BN-Schichten wurden, zum Teil erstmalig, verschiedene Charakterisierungsverfahren angewandt und die Schichteigenschaften bestimmt. Es wurden die Mikrostruktur, die Elastizitätsmoduln, die Brechzahlen und das Absorptionsverhalten von h-BN- und c-BN-Schichten vom ultravioletten bis zu nahen infraroten Spektralbereich bestimmt. Die h-BN-Schichten wurden hinsichtlich ihrer optischen Anisotropie untersucht. Die c-BN-Schichten weisen sehr geringe Rauigkeiten und Reibwerte auf. Der Brechungsindex ist im untersuchten spektralen Bereich identisch mit dem von HP-HT-Material. Unterschiede zu den Eigenschaften von HP-HT-Material ergeben sich im Absorptionsverhalten, in der Massendichte und im Elastizitätsmodul. Diese Unterschiede können durch die nanokristalline Struktur der c-BN-Schichten und durch die sp^2 -gebundenen Korngrenzen erklärt werden. Die c-BN-Schichten stehen stets unter hohen Druckspannungen.

Lebenslauf

Persönliches

Name: Jens Hahn
Geburtstag/-ort: 28.10.1964 in Karl-Marx-Stadt
Staatsangehörigkeit: BRD
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulausbildung

1971 - 1979 Polytechnische Oberschule
1979 - 1983 Erweiterte Oberschule, Abitur

Wehrdienst

1983 - 1985 18-monatiger Grundwehrdienst

Studium

1985 - 1988 Physikstudium an der Karl-Marx-Universität Leipzig
1988 - 1990 Physikstudium an der Technischen Universität Karl-Marx-Stadt
Diplom zum Thema: "Dünnschicht-Metallelektroden für pH-Messungen" in
Zusammenarbeit mit dem Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie
der Wissenschaften

Beruflicher Werdegang

1991 - 1992 Bearbeitung eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) geförderten Projektes an der TU Chemnitz-Zwickau zum Thema: „Metallisierung von Keramiken mittels Arc-Beschichtung und Vergleich mit konventionellen Verfahren“

seit 1993 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Lehrstuhl "Physik fester Körper"
organisatorische Arbeiten: im Organisationskomitee zur Durchführung einer internationalen wissenschaftlichen Dünnschicht-Konferenz mit 300 Teilnehmern aus 21 Ländern,
Lehre: Übungen, Betreuung von Praktika und Diplomanden
Forschung: seit 1994 Bearbeitung eines vom BMBF geförderten Verbundprojektes zur „Herstellung superharter Schichten aus kubischem Bornitrid“

12/1995 Forschungs- und Vortragsaufenthalt in Großbritannien an der University of Salford, Aeromechanical Institute und an der University of Cambridge, Department of Engineering