

# **Laserpulsabscheidung von superharten Schichten auf der Basis von diamantartigem Kohlenstoff und kubischem Bornitrid**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades

### **Doktoringenieur (Dr.-Ing.)**

vorgelegt der Fakultät für Maschinenbau  
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. (FH) Dirk Rost  
geboren am 27.05.1973 in Burgstädt

1 Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. P. Wiesner  
2 Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. H. Kern  
3 Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. G. Reiß

Tag der Einreichung: 15.11.2007

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.08.2008

## **Ein Wort des Dankes**

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Kooperationsverfahrens zwischen dem Fachbereich MPI der Hochschule Mittweida (FH) – University of Applied Science und der Fakultät für Maschinenbau der technischen Universität Ilmenau.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Günter Reiß, Vorstand des Laserinstituts Mittelsachsen e. V., danke ich für die anspruchsvolle Aufgabenstellung und die Betreuung der Arbeit. Er stand mir jederzeit in allen Belangen als Ansprechpartner zur Verfügung und gewährte mir größtmögliche Freiheit bei der Durchführung der Arbeiten.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Wiesner bedanke ich mich für die Begleitung der Dissertation und die Unterstützung an der Technischen Universität Ilmenau.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel vom Fachbereich MPI der Hochschule Mittweida für die vielen hilfreichen Gespräche und Anregungen sowie für die sehr gute Zusammenarbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Heinrich Kern von der Fakultät Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau für die Übernahme des Koreferats.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen des Laserinstituts für die angenehme Zusammenarbeit und Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, bedanken. Dabei gilt mein besonderer Dank Frau Dipl.-Ing. Maren Nieher, Herrn Dr.-Ing. Udo Löschner und Herrn Dipl.-Ing. Sascha Klötzer, Mitarbeiter im Laserinstitut Mittelsachsen e. V., die mir bei der Arbeit im Labor und in vielen Diskussionen während der gesamten Arbeit stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

An dieser Stelle möchte ich mich ebenfalls bei den Mitarbeitern des Strukturlabors der TU Chemnitz, Frau Gisela Baumann und Herrn Dr. Steffen Schulze, für REM- und TEM- Untersuchungen und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Anke Rost und unserem Sohn Fabien, die mich während der gesamten Zeit mit viel Liebe, Geduld und Verständnis bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Langenchursdorf, im November 2007

<b>Kurzfassung.....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>III</b>
<b>Formelzeichen und Abkürzungen.....</b>	<b>V</b>
<b>1. Einleitung und Aufgabenstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Materialien Kohlenstoff und Bornitrid.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Das Material Kohlenstoff .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Einführung zu Kohlenstoff.....	3
2.1.2. Abscheidung dünner ta-C-Schichten.....	5
2.1.3. Verfahren zur Abscheidung dünner ta-C-Schichten .....	6
2.1.4. Mechanische Spannungen von ta-C-Schichten .....	7
2.1.5. Elastische, mechanische und optische Eigenschaften von ta-C-Schichten .....	8
<b>2.2. Das Material Bornitrid .....</b>	<b>10</b>
2.2.1. Einführung zu Bornitrid .....	10
2.2.2. Abscheidung dünner c-BN-Schichten .....	12
2.2.3. Verfahren zur Abscheidung dünner c-BN-Schichten.....	13
2.2.4. Nukleationsmodelle.....	15
2.2.5. Mechanische Spannungen in den c-BN-Schichten .....	16
2.2.6. Struktur.....	17
2.2.7. Elastische und mechanische Eigenschaften .....	19
<b>3. Grundlagen der Laserpulsablation .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1. Ablationsverteilung.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Ablatierte Teilchenzahl in Abhängigkeit vom Ablationswinkel.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3. Ablationstiefe und Gesamtanzahl der pro Laserpuls ablatierten Teilchen.....</b>	<b>26</b>
<b>3.4. Bestimmung der Ablationsschwelle und des Absorptionskoeffizienten.....</b>	<b>28</b>
<b>3.5. Kinetische Energie der ablatierten Teilchen .....</b>	<b>29</b>
<b>3.6. Verteilung der kinetischen Energie im ablatierten Teilchenstrom .....</b>	<b>31</b>
<b>3.7. Ionenanteil in ablatierten Teilchenstrom.....</b>	<b>34</b>
<b>3.8. Eigenschaften der vom Graphittarget ablatierten Teilchen .....</b>	<b>34</b>
<b>3.9. Berechnung zur Bewegung der Teilchen im ablatierten Teilchenstrom .....</b>	<b>35</b>
3.9.1. Geschwindigkeitsangleich von Ionen und Elektronen durch Coulomb- wechselwirkungen.....	36
3.9.2. Dauer und Länge des ionisierten Teilchenstromes vom Target zum Substrat.	40
3.9.3. Berechnung der Teilchenstromstärkepulse vom Target zum Substrat.....	43

<b>4. Experimentelle Durchführung der Untersuchungen.....</b>	<b>44</b>
<b>4.1. Beschreibung des experimentellen Aufbaues der Apparatur zur Abscheidung von ta-C- und c-BN-Schichten mittels Laserpulsabscheidung (PLD – Pulsed Laser Deposition).....</b>	<b>44</b>
<b>4.2. Bestimmung der mechanischen Spannungen in dünnen Schichten .....</b>	<b>46</b>
<b>4.3. Kontrolle durch in-situ-Ellipsometrie .....</b>	<b>50</b>
<b>4.4. Nachweis von c-BN mittels Infrarotspektroskopie .....</b>	<b>51</b>
<b>4.5. Bestimmung der Haftfestigkeit mittels Ritztest nach DIN V ENV 1071 Teil 3. ....</b>	<b>53</b>
<b>4.6. Elektronenmikroskopie .....</b>	<b>54</b>
<b>4.7. Elektronenverlustspektroskopie (EELS) .....</b>	<b>55</b>
<b>4.8. Bestimmung der optischen Eigenschaften von ta-C-Schichten.....</b>	<b>55</b>
<b>4.9. Bestimmung der Härte und des E-Moduls von ta-C- und c-BN-Schichten mittels Nanoindentation.....</b>	<b>55</b>
<b>4.10. Bestimmung der Dichte und des E-Moduls von c-BN-Schichten mittels Oberflächenwellenspektroskopie (SAWS).....</b>	<b>56</b>
<b>4.11. Chemischer Reinigungsprozess.....</b>	<b>56</b>
<b>5. Abscheidung von wasserstofffreien tetragonal gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C) mittels Laserpulsablation (PLD) .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1. Abscheidung von ta-C-Schichten mit hohem sp<sup>3</sup>-Bindungsanteil .....</b>	<b>57</b>
5.1.1. Einfluss der Laserpulsfluenz auf den sp <sup>3</sup> -Bindungsanteil.....	59
5.1.2. Einfluss der Substrattemperatur auf den sp <sup>3</sup> -Bindungsanteil.....	60
5.1.3. Einfluss eines zusätzlichen Argonionenbeschusses der aufwachsenden Schichten auf den sp <sup>3</sup> -Bindungsanteil.....	61
<b>5.2. Bestimmung der mechanischen Spannungen in den ta-C-Schichten und Untersuchung von Möglichkeiten zur Spannungsreduzierung .....</b>	<b>62</b>
5.2.1. Entwicklung der kompressiven mechanischen Spannungen während des Schichtwachstums und deren Auswirkungen auf die Haftfestigkeit.....	62
5.2.2. Reduzierung der mechanischen Spannungen durch thermisches Tempern .....	63
5.2.3. Abscheidung von ta-C-Schichten mit Dicken im µm-Bereich durch sukzessives Abscheiden und thermisches Tempern von Subschichten .....	65
5.2.4. Reduzierung der mechanischen Spannungen durch Laserpulstempen .....	67
5.2.5. Berechnung von Temperaturfeldern in ta-C-Schichten während der Bestrahlung mit Laserpulsen .....	69

5.2.6. Abscheidung dicker ta-C-Schichten durch alternierende Abscheidung von Subschichten und Laserpulsspannungsreduzierung sowie in-situ-Kontrolle des Beschichtungsprozesses .....	73
<b>5.3. Eigenschaften der ta-C-Schichten .....</b>	<b>77</b>
5.3.1. Mikrostruktur der ta-C-Schichten .....	77
5.3.2. Optische Eigenschaften der ta-C-Schichten .....	79
5.3.3. Mechanische Eigenschaften der ta-C-Schichten .....	81
<b>5.4. Erste Praxistests des Verschleißverhaltens von ta-C beschichteten Bohrern ....</b>	<b>90</b>
<b>6. Abscheidung von hexagonalen und kubischen Bornitridschichten mittels ionengestützter Laserpulsablation .....</b>	<b>93</b>
<b>6.1. Abscheidung von hexagonalen Bornitridschichten (h-BN-Schichten) .....</b>	<b>93</b>
<b>6.2. Bedingungen für die Nukleation und die Abscheidung von kubischen Bornitridschichten (c-BN-Schichten) .....</b>	<b>95</b>
<b>6.3. Nukleation und Abscheidung von c-BN-Schichten auf h-BN-Haftsichten ....</b>	<b>97</b>
<b>6.4. Anteil an sp<sup>3</sup>-Bindungen in c-BN-Schichten .....</b>	<b>101</b>
<b>6.5. Analyse von Bornitridschichten mittels Infrarotspektroskopie.....</b>	<b>102</b>
<b>6.6. Orientierung der Kristallite .....</b>	<b>103</b>
<b>6.7. Mechanische Spannungen in den BN-Schichten .....</b>	<b>108</b>
<b>6.8. Reduzierung der mechanischen Spannungen in den c-BN-Schichten.....</b>	<b>111</b>
6.8.1. Reduzierung der mechanischen Spannungen durch thermisches Tempern ...	111
6.8.2. Reduzierung der mechanischen Spannungen durch Laserpulstempem mittels Fluorlaserpulsen .....	112
<b>6.9. Haftfestigkeit der c-BN-Schichten .....</b>	<b>117</b>
<b>6.10. Härte, E-Modul und Dichte der c-BN-Schichten .....</b>	<b>120</b>
<b>7. Reduzierung bzw. Beseitigung der Partikulate in dünnen Schichten.....</b>	<b>122</b>
<b>7.1. Problem der Partikulate und deren Auswirkung auf die Schichteigenschaften .....</b>	<b>122</b>
7.1.1. Entstehung der Partikulate .....	122
7.1.2. Größe, Dichte und Verteilung der Partikulate in den Schichten .....	123
7.1.3. Einfluss der Partikulate auf das Schichtwachstum.....	124
7.1.4. Einfluss der Partikulate auf die Haftfestigkeit .....	125
<b>7.2. Reduzierung der Partikulatdichte in den Schichten.....</b>	<b>126</b>
7.2.1. Einsatz von elektrischen Feldern zur Reduzierung der Partikulate in den abgeschiedenen Schichten.....	127

7.2.2. Einsatz von Magnetfeldern zur Reduzierung der Partikulatdichte.....	129
7.2.3. Magnetfeldanordnungen mit quer zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien.....	131
7.2.4. Magnetfelder mit Magnetfeldlinien längs zur Teilchenbewegungsrichtung..	134
<b>7.3. Reduzierung der Partikulate durch den Einsatz eines zweiten Targetlaserstrahles.....</b>	<b>144</b>
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>151</b>
<b>9. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>159</b>
<b>10. Anhang .....</b>	<b>166</b>

## **Kurzfassung**

In dieser Arbeit werden theoretische und praktische Untersuchungen zur Abscheidung von superharten wasserstofffreien tetragonal gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C) und superharten kubischen Bornitridschichten (c-BN) mittels Laserpulsablation durchgeführt.

Zu Beginn erfolgt eine Einleitung zu den beiden Schichtmaterialien Kohlenstoff und Bornitrid und eine Analyse des derzeitigen Erkenntnisstandes der Forschungen und der Technik.

Die in diesem Umfang erstmalig durchgeführten experimentellen Untersuchungen und die darauf basierenden theoretischen Berechnungen hinsichtlich der Eigenschaften der Teilchen des durch Laserpulsablation erzeugten schichtbildenden Teilchenstroms liefern wichtige Erkenntnisse über die Anzahl, die Ablationsverteilung, die mittlere kinetische Energie und die Bewegung der ablatierten Teilchen vom Target zum Substrat sowie über die Parameter des gesamten Teilchenstromes und dessen Zusammensetzung. Diese Ergebnisse stellen die Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen zur Abscheidung der ta-C- und c-BN-Schichten dar.

Die Untersuchungen zur Abscheidung von ta-C-Schichten mittels Laserpulsablation zeigen die Prozessparameter, bei denen ein hoher  $sp^3$ -Bindungsanteil in den Schichten und damit verbunden eine hohe Härte erreicht werden kann. Durch die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Reduzierung der mechanischen Schichtspannungen werden bis zu 5  $\mu\text{m}$  dicke nahezu spannungsfreie ta-C-Schichten mit einem  $sp^3$ -Bindungsanteil von bis zu 85 % durch sukzessive Laserpulsabscheidung und Laserpulsentspannung von Subschichten abgeschieden. Die Schichten erreichen durch den Einsatz von Haftvermittlerzwischenschichten eine hohe Haftfestigkeit von 30 bis 50 N auf verschiedenen Substraten. Die Schichten besitzen dabei eine Vickersmikrohärte von 60 – 65 GPa, einen E-Modul von etwa 900 GPa und eine Dichte im Bereich von 3,1 bis 3,3  $\text{g/cm}^3$ .

Weiterhin wird gezeigt, wie nanokristalline kubische Bornitridschichten mittels ionengestützter Laserpulsabscheidung erzeugt werden können. Durch die hohe mittlere kinetische Energie der ablatierten schichtbildenden Teilchen von 130 – 180 eV bei einer Targetlaserpulsfluenz von über 25  $\text{J/cm}^2$  kann der für das c-BN-Wachstum erforderliche Ionenbeschuss sehr stark reduziert werden, wodurch bei einer relativ niedrigen

Substrattemperatur von 250 °C Schichtaufwachsraten von bis zu 50 nm/min erreicht werden. In Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern besitzen die c-BN-Schichten eine Vickersmikrohärte von 40 – 45 GPa, einen E-Modul im Bereich von 480 – 520 GPa, eine Dichte zwischen 3,05 und 3,4 g/cm<sup>3</sup> und zusätzlich eine hohe Haftfestigkeit durch die Verwendung von hexagonalen Bornitridschichten als Haftvermittlerzwischenschicht.

In den Untersuchungen hinsichtlich des Einbaus von hexagonalen Partikulaten in die c-BN-Schichten werden die Auswirkungen auf die Eigenschaften der Schichten aufgezeigt und Lösungen dargestellt, wie die Dichte der Partikulate in den Schichten durch den Einsatz eines zweiten Targetlaserstrahles oder durch die Verwendung von verschiedenen Magnetfeldanordnungen reduziert bzw. vollständig beseitigt werden kann.

## Abstract

In this work theoretical and experimental investigations on the deposition of superhard hydrogen free tetrahedral amorphous carbon films (ta-C) and superhard cubic boron nitride films (c-BN) prepared by pulsed laser deposition are presented.

At the beginning a short introduction into the film materials carbon and boron nitride is given and the state of the art is analysed.

Experimental and theoretical investigations on the laser ablation process provide informations on number per pulse, the angular ablation distribution and the kinetic energy of the ablated particles, furthermore, about the parameters of the entire particle flux and its composition. These results represent the basis for the following investigations on the deposition of ta-C and c-BN films.

The investigations on the deposition of ta-C films by means of pulsed laser ablation yielded the process parameters, at which a high content of sp<sup>3</sup>-bondings in the films and because of that a high hardness can be achieved. It will be shown that by using a novel procedure for the reduction of film stress, up to 5 µm thick nearly stress free ta-C films with sp<sup>3</sup>-content of 80 - 85 % can be prepared. The method is a combination of pulsed laser deposition and pulsed laser annealing. High adhesion in the range of 30 to 50 N on several types of substrates can be achieved by using intermediate layers. The Vickers micro hardness of the ta-C films was found to be in the range of 60 to 65 GPa, the Young's modulus is about 900 GPa and the density 3.1 to 3.3 g/cm<sup>3</sup>.

Furthermore, it is shown that nanocrystalline cubic boron nitride films can be prepared by ion-beam-assisted pulsed laser deposition. As a result of the high mean kinetic energy of the ablated particles in the range of 130 to 180 eV at laser fluences of more than 25 J/cm<sup>2</sup> the ion bombardment, which is necessary for the growth of c-BN, can be reduced strongly and, thereby, film growth rates up to 50 nm/min can be achieved at relatively low substrate temperatures of 250 °C.

Depending on deposition parameters, the Vickers micro hardness of the c-BN films was found to be in the range of 40 to 45 GPa, the Young's modulus was measured to be in the range of

480 to 520 GPa, and the density is between 3.05 and 3.4 g/cm<sup>3</sup>. Additionally, c-BN films with good adhesion to silicon and hard metal substrates could be prepared by using hexagonal boron nitride intermediate layers.

The final part of this work deals with investigations on the incorporation of hexagonal particulates (droplets) into the c-BN films due to the ablation process. The effects of those particulates on film properties are shown and solutions are presented how the density of particulates can be reduced by using a second target laser beam or various magnetic field arrangements.

## Formelzeichen, Abkürzungen und Konstanten

$A_F$	[mm <sup>2</sup> ]	Fokusquerschnitt
$A$	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
$B$	[T]	magnetische Flussdichte
$D$	[nm]	Eindringtiefe
$E$	[N·m <sup>-2</sup> ]	E-Modul
$E_f$	[V·m <sup>-1</sup> ]	elektrische Feldstärke
$E_g$	[eV]	Energiebandlücke, Bandgap
$E_I$	[eV]	Ionenenergie
$E_T$	[eV]	Teilchenenergie
$E_{kin}$	[eV]	kinetische Energie
$\bar{E}_{kin}$	[eV]	mittlere kinetische Energie
$E_p$	[mJ]	Pulsenergie
$E_{Photon}$	[eV]	Photonenenergie
$F$	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
$F_C$	[N]	Coulombkraft
$F_L$	[N]	Lorenzkraft
$F_R$	[N]	Radialkraft
$H$	[HV]	Härte Vickers
$H_g$	[J·cm <sup>-2</sup> ]	Ablationsschwelle
$H_V$	[GPa]	Vickersmikrohärte
$H_0$	[J·cm <sup>-2</sup> ]	Laserpulsfluenz
$I$	[W·cm <sup>-2</sup> ]	Intensität
$I$	[A]	Stromstärke
$IR$		Infrarot
$I_p$	[W·cm <sup>-2</sup> ]	Laserpulsintensität
$I_T$	[A]	Teilchenpulsstromstärke
$K$		Korrekturfaktor
$L$	[N]	Last
$L_C$	[N]	kritische Last
$L_R$	[N·min <sup>-1</sup> ]	Lastzuwachsrate
$M$	[kg·mol <sup>-1</sup> ]	molare Masse

N		Anzahl
N		Windungszahl
$\dot{N}$	[s <sup>-1</sup> ]	Teilchenstrom
Q	[C]	Ladung
$\dot{Q}$	[J·s <sup>-1</sup> ]	Wärmestrom
R <sub>a</sub>	[nm]	mittlere Rauigkeit
T	[°]	Temperatur
T <sub>S</sub>	[°]	Substrattemperatur
U	[V]	elektrische Spannung
U <sub>B</sub>	[V]	Bias-Spannung, Beschleunigungsspannung
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
a	[m]	Abstand, Länge
b	[m]	Breite
c	[J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	spezifische Wärmekapazität
c	[%]	Konzentration, Anteil
d	[nm]	Dicke, Abstand
dT	[K]	Temperaturänderung
dt	[s]	Zeitänderung
dv	[m·s <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeitsänderung
f	[Hz]	Frequenz
f <sub>p</sub>	[Hz]	Pulsfolgefrequenz
f <sub>s</sub>	[s·m <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeitsverteilung
h	[nm]	Höhe, Tiefe
j <sub>s</sub>	[μA·cm <sup>-2</sup> ]	Ionenstromdichte
k		Absorptionsindex
l	[m]	Abstand, Länge
m	[kg]	Masse
n		Brechungsindex
p	[Pa]	Druck
r	[m]	Radius
r	[nm·min <sup>-1</sup> ]	Schichtaufwachsrate

## Formelzeichen, Abkürzungen und Konstanten

---

s	[m]	Weg
t	[s]	Zeit
$t_b$	[s]	Beschichtungszeit
v	$[m \cdot s^{-1}]$	Geschwindigkeit
$\bar{v}$	$[m \cdot s^{-1}]$	mittlere Geschwindigkeit
$v_w$	$[m \cdot s^{-1}]$	wahrscheinliche Geschwindigkeit
x,y,z	[m]	Raumkoordinaten
$z_p$		Laserpulsanzahl

$\alpha$	$[cm^{-1}]$	Absorptionskoeffizient
$\alpha$	[rad]	Winkel
$\Delta l$	[m]	Längenänderung
$\Delta v$	[m]	Verschiebung
$\Delta \tau$	[s]	Änderung der Pulsdauer
$\lambda$	[nm]	Wellenlänge
$\mu$		Reibungskoeffizient
$\nu$		Poisson-Zahl
$\phi$	[rad]	Ablationswinkel
$\varphi$		I/A-Verhältnis
$\pi$		Ludolfsche Zahl
$\rho$	$[kg \cdot m^{-3}]$	Dichte
$\sigma$	[GPa]	mechanische Spannung
$\sigma_A$	[GPa]	Haftfestigkeit
$\tau$	[ns, $\mu$ m, s]	Pulsdauer

ArF	Argonfluorid
BN	Bornitrid
B <sub>4</sub> C	Borkarbid
CVD	Chemical Vapour Deposition
DLC	diamond like carbon (diamantartiger Kohlenstoff)
ECR	Elektron Cyclotron Resonanz

EELS	electron energy loss spectroscopy (Elektronenverlustspektroskopie)
F <sub>2</sub>	Fluor
HF	Hochfrequenz
HP-HT	high pressure - high temperature (Hochdruck-Hochtemperatur)
HRTEM	hochauflösende Transmissionsmikroskopie
IAPLD	ion assisted pulsed laser deposition (ionengestützte Laserpulsabscheidung)
ICP	interaktiv gekoppeltes Plasma
KrF	Kryptonfluorid
NdFeB	Neodym-Eisen-Bor
Nd:YAG	Neodym: Yttrium-Aluminiumgranat
PLD	pulsed laser deposition (Laserpulsabscheidung)
PVD	Physical Vapour Deposition
RDF	radiale Verteilungsfunktion
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAWS	surface acoustic wave spectroscopy (Oberflächenwellenspektroskopie)
TEM	Transmissionsmikroskopie
TiAlN	Titan-Aluminiumnitrid
TiC	Titankarbid
TiN	Titannitrid
TOF	time of flight – Flugzeit
WC	Wolframkarbid
XeCl	Xenonchlorid
XeF	Xenonfluorid
a-C	amorpher Kohlenstoff
a-C:H	wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:Me	metallhaltiger wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:X	modifizierter wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:Me	metallhaltiger amorpher Kohlenstoff
c-BN	kubisches Bornitrid

h-BN		hexagonales Bornitrid
r-BN		rhomboedrisches Bornitrid
t-BN		turbostratisches Bornitrid
ta-C		tetragonal gebundener amorpher Kohlenstoff
ta-C:H		wasserstoffhaltiger tetragonal gebundener amorpher Kohlenstoff
w-BN		wurzitisches Bornitrid

c	[m·s <sup>-1</sup> ]	Lichtgeschwindigkeit (2,998·10 <sup>8</sup> )
h	[J·s]	Plancksches-Wirkungsquantum (6,626·10 <sup>-34</sup> )
k <sub>B</sub>	[J·K <sup>-1</sup> ]	Boltzmann-Konstante (1,38·10 <sup>-23</sup> )
m <sub>e</sub>	[kg]	Masse Elektron (9,1093897·10 <sup>-31</sup> )
q	[C]	Elementarladung (1,60217733·10 <sup>-19</sup> )
ε <sub>0</sub>	[(A·s·V <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )]	elektrische Feldkonstante (8,854187817·10 <sup>-12</sup> )
N <sub>A</sub>	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogadro-Konstante (6,022·10 <sup>23</sup> )

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Anwendung von dünnen Schichten sowie die Beschichtungstechnologien zu deren Erzeugung gewinnen in sehr vielen Bereichen der Industrie eine immer größere Bedeutung. Durch die Entwicklung neuer Beschichtungsverfahren und neuer Schichtmaterialien eröffnen sich neue Anwendungsgebiete und es können Schichten erzeugt werden, die unterschiedlichste Aufgaben und Funktionen übernehmen und deren Eigenschaften dem jeweiligen Einsatzzweck gezielt angepasst sind. Dabei werden überwiegend dünne Schichten, d. h. Schichten mit einer Dicke von wenigen Nanometern bis maximal 5 Mikrometern, eingesetzt. Einige Technologien, wie zum Beispiel die Mikroelektronik oder die Mikrosystemtechnik, wären ohne den Einsatz moderner Schichten sowie Beschichtungsverfahren in der heute bekannten Form nicht möglich. Aber auch das Vordringen in die Nanotechnologie basiert verstärkt auf der Anwendung von sehr speziellen Schichten verbunden mit entsprechenden Dicken.

Gerade in der Werkzeugindustrie und im Maschinenbau nehmen Schichten eine Schlüsselrolle ein. Dort werden am häufigsten Schichten eingesetzt, die als Schutz vor Verschleiß und vor äußeren Einflüssen dienen. Diese Schichten weisen eine hohe Härte sowie eine hohe chemische Resistenz auf und werden vor allem zur Qualitätssicherung in der Produktion über einen längeren Zeitraum, zur Erhöhung der Produktivität, zur Senkung des Energiebedarfs und der Kosten verwendet. Eine vielfältige Anwendung von Schichten ergibt sich aus den weithin anpassbaren Eigenschaften. Man ist in der Lage, die Schichten speziell nach ihrem Verwendungszweck und Einsatzort herzustellen.

Durch die Entwicklung von neuen Beschichtungstechnologien, verbunden mit neuartigen Materialien, wird es möglich, Schichten mit Eigenschaften herzustellen, die mit herkömmlichen Verfahren nicht zu realisieren wären.

Ein solches neuartiges Beschichtungsverfahren stellt die Abscheidung mittels Laserpulsablation dar, welches zunehmend an Bedeutung gewinnt. Durch die Entwicklung von leistungsfähigen Excimerlasern stehen seit einigen Jahren Laser mit einer hohen Pulsenergie zur Verfügung, mit denen hohe Laserpulsfluenzen über entsprechend große Laserstrahlquerschnitte auf den Targets erzeugt werden können, so dass praxisrelevante Schichtaufwachsraten erreicht werden.

Ein großer Vorteil des Laserablationsverfahrens sind die hohen kinetischen Energien der ablatierten schichtbildenden Teilchen, wodurch die Abscheidung von speziellen Schichten mit entsprechenden Eigenschaften erst möglich wird.

Dazu gehören die ta-C-Schichten und die kubischen Bornitridschichten, deren Abscheidung

mittels Laserpulsablation in dieser Arbeit untersucht wird. Beide Materialien sind in die Gruppe der „Superharten Materialien“ eingeordnet, da ihre Härte über 4000 H<sub>V</sub> liegt. Aus diesem Grund wären die beiden Materialien zum Einsatz als Schutz- und Verschleißschichten nahezu ideal.

Jedoch stehen der Erzeugung und damit verbunden dem Einsatz von ta-C- und c-BN-Schichten einige Probleme entgegen. Neben Problemen bei der Abscheidung der Schichten mit optimalen Eigenschaften weisen die Schichten beider Materialien nach der Abscheidung hohe innere mechanische Spannungen auf, die einer hohen Haftfestigkeit auf den Substraten entgegenwirken und die Schichten bereits bei geringen Dicken von diesen abplatzen lassen. Weiterhin wirkt sich die Entstehung von Partikulaten während des Ablationsvorganges und deren Einbau in die aufwachsenden Schichten negativ auf den Schichtbildungsprozess aus und kann im Falle von Bornitrid sogar ein Wachstum von dicken kubischen Schichten verhindern.

Hieraus leitet sich die Aufgabenstellung dieser Arbeit ab, welche sich in folgende Einzelaufgaben unterteilt:

- Untersuchung des Ablationsprozesses und des ablatierten schichtbildenden Teilchenstromes, um neue Erkenntnisse darüber zu erhalten und diese in den Prozess der Schichtbildung gezielt mit einfließen zu lassen.
- Abscheidung von ta-C-Schichten mit einer hohen Härte, Bestimmung deren mechanischen, optischen und tribologischen Schichteigenschaften, Bestimmung der mechanischen Spannungen und Entwicklung eines Verfahrens zu deren Reduzierung
- Abscheidung von kubischen Bornitridschichten und Bestimmung deren Eigenschaften.
- Untersuchungen zur Entstehung der Partikulate und die Auswirkungen auf den Schichtbildungsprozess.
- Untersuchungen zur Reduzierung bzw. Beseitigung der Partikulate in den Schichten.

Ziel ist es, neue Erkenntnisse über den Ablationsprozess und die Abscheidung von ta-C- und c-BN-Schichten mittels Laserpulsablation zu erlangen, den bisherigen Stand der Technik zu erweitern und somit das Verfahren einer industriellen Anwendung entscheidend näher zu bringen.

## 2 Materialien Kohlenstoff und Bornitrid

### 2.1 Das Material Kohlenstoff

#### 2.1.1 Einführung zu Kohlenstoff

Kohlenstoff existiert in verschiedenen Modifikationen (siehe Abbildung 2-1). Es sind zwei kristalline Formen, der Graphit mit einer Dichte von  $2,2 \text{ g/cm}^3$  und der Diamant mit  $3,52 \text{ g/cm}^3$ ,

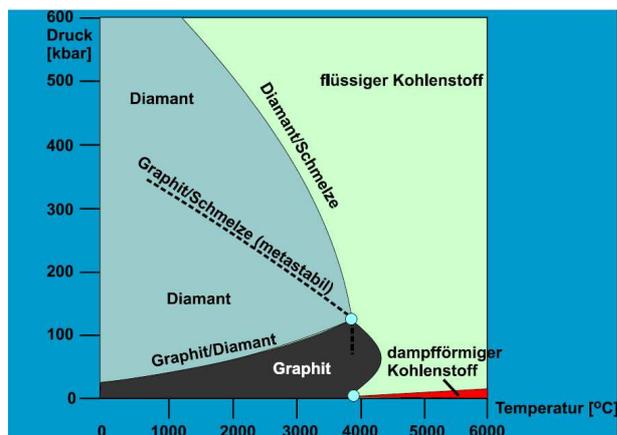


Abb.: 2-1 Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs [1].

$\text{g/cm}^3$ , bekannt. Daneben existieren weitere Modifikationen mit einer kleineren Dichte als Graphit, die als Fullerene bezeichnet werden.

Graphit ist eine weiche Modifikation. Er setzt sich aus übereinander gelagerten Kohlenstoffschichten zusammen, die aus miteinander kondensierten C<sub>6</sub>-Ringen mit einer Kantenlänge von  $1,421 \text{ \AA}$  bestehen. Die Struktur der Kohlenstoffschichten bzw. -ebenen wird als Wabenstruktur

bezeichnet. Der Abstand zwischen den einzelnen Kohlenstoffschichten entlang der c-Achse beträgt  $3,354 \text{ \AA}$ . Es existieren zwei verschiedene Stapelfolgen der C<sub>6</sub>-Ringebenen, die hexagonale ( $\alpha$ -Graphit), bei der jede dritte Schichtebene der Lage der ersten entspricht (A, B, A, B, ... Stapelfolge; Abbildung 2-2 (a)) und die rhomboetrische ( $\beta$ -Graphit), bei der erst jede vierte Schichtebene mit der ersten in der Lage übereinstimmt (A, B, C, A, B, C, ... Stapelfolge). Die Kohlenstoffatome des Graphits sind  $\text{sp}^2$ -hybridisiert und bilden mit 3 ihrer 4 Außenelektronen 3 lokalisierte  $\sigma$ -Bindungen zu drei benachbarten Atomen innerhalb der Schichtebenen aus. Somit sind die Kohlenstoffatome innerhalb der Ringebene durch  $\sigma$ -Bindungen miteinander verknüpft. Dagegen werden die Schichtebenen untereinander infolge der nicht bindenden delokalisierten Elektronen (4. Außenelektron) durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten [2]. Auf Grund der nur schwachen van-der-Waals-Kräfte weist Graphit eine leichte Spalt- und Verschiebbarkeit entlang der hexagonalen Ringebenen auf und ist infolgedessen ein weiches Material, welches als Festschmierstoff eingesetzt wird. Weiterhin besitzt der Graphit eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine hohe Wärmeleitfähigkeit sowie eine starke Lichtabsorption bedingt durch die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen.

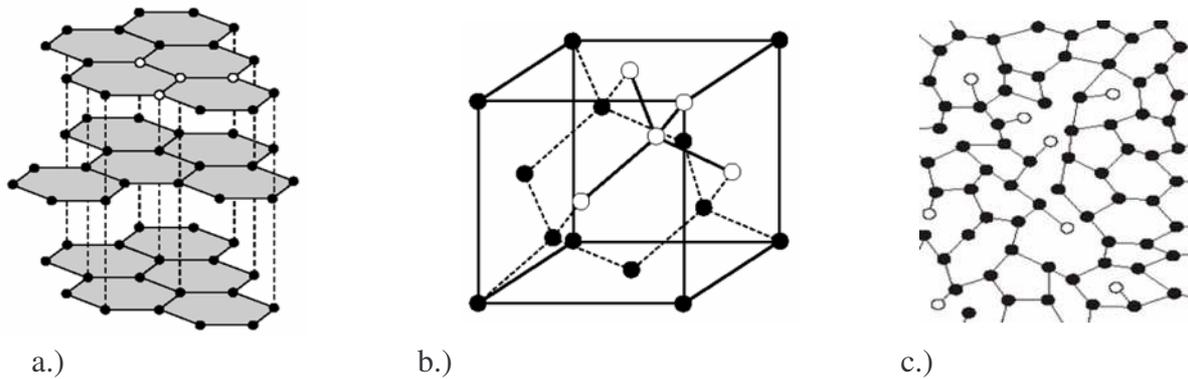


Abb.: 2-2 hexagonale Graphitstruktur in A, B, A, B... Schichtfolge (a), Diamantstruktur (b) und amorphe Kohlenstoffstruktur (c).

Bei der Struktur des Diamants treten die beim Graphit frei beweglichen vierten Elektronen der Kohlenstoffatome einer Schichtebene mit vier Elektronen der beiden benachbarten Schichtebenen abwechselnd nach unten und oben zu Elektronenpaarbindungen zusammen. Dies führt zu einer Wellung der Schichtebenen (Sesselform der Wabenstruktur), zu einer Parallelverschiebung der Schichtebenen entlang der c-Achse und zu einer dichteren Packung der ursprünglichen Graphitebenen. Die Kohlenstoffatome sind  $sp^3$ -hybridisiert und über homöopolare Bindungen tetraedrisch mit jeweils 4 benachbarten Kohlenstoffatomen mit einem Abstand von je  $1,5445 \text{ \AA}$  verbunden. Dadurch ist der Diamant ein sehr hartes aber sprödes Material und besitzt eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit. Durch das Fehlen von  $\pi$ -Bindungen ist er ein elektrischer Isolator. Diamant wird auf Grund seiner Härte bevorzugt zur Bearbeitung von sehr harten Materialien und für Verschleißschutzanwendungen eingesetzt. Seine hohe Wärmeleitfähigkeit wird zur Kühlung von sehr schneller Hochleistungselektronik genutzt. Allerdings sind dem Einsatz des Diamants in Verbindung mit eisenhaltigen Werkstoffen durch die Karbidbildung Grenzen gesetzt.

Kohlenstoff kann in Form von dünnen Schichten mit unterschiedlichen Schichtabscheidungsverfahren und mit einer breiten Palette an Schichteigenschaften abgeschieden werden. In kristalliner Form werden Diamantschichten durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) erzeugt. Den Ausgangspunkt bilden dabei kohlenstoffhaltige Precursorgase, die durch eine Plasmaentladung unter Anwesenheit von Wasserstoff bei hohen Temperaturen zersetzt werden, wobei sich die Zersetzungsprodukte je nach Prozessparametern als nano- oder mikrokristalliner Diamant auf geeigneten Substraten abscheiden. Eine weitere Gruppe bilden die amorphen Kohlenstoffschichten (DLC – diamond like carbon – diamantartiger Kohlenstoff), die mittels CVD- und PVD-Verfahren abgeschieden werden können. Man unterscheidet sie hauptsächlich nach wasserstofffreien (a-C, ta-C), wasserstoffhaltigen (a-C:H, ta-C:H) und

metallhaltigen (a-C:Me) Schichten, aber auch mit Metallen und Nichtmetallen modifizierte wasserstoffhaltige Schichten (a-C:H:Me, a-C:H:X [X = Si, N, B, O, ...]) sind bekannt. Die Einteilung der Kohlenstoffschichten ist in „VDI 2840:2004-01 Kohlenstoffschichten“ festgehalten und im Anhang J dargestellt.

In den DLC-Schichten ist der Anteil an  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Bindungen von großer Bedeutung, da die meisten Schichteigenschaften, wie z.B. die chemische Inertheit, die optische Energiebandlücke und die Härte dadurch bestimmt werden. Insbesondere die Härte der Schichten steigt mit größer werdendem Anteil an  $sp^3$ -Bindungen proportional an. Außerdem kann eine hohe Härte der amorphen Kohlenstoffschichten nur dann erreicht werden, wenn der Wasserstoffgehalt unter 10 % liegt.

Die Einsatzgebiete von DLC-Schichten sind sehr vielseitig. Sie eignen sich besonders für tribologische Anwendungen, zur Beschichtung von optischen Komponenten, als Schutzschicht für Verschleißanwendungen, als Barrierschicht zum Schutz vor chemischen Angriffen sowie zur Beschichtung von medizinischen Implantaten [3] zur Erhöhung der Verträglichkeit im Körper (Biokompatibilität).

### 2.1.2 Abscheidung dünner ta-C-Schichten

Eine spezielle Form der DLC-Schichten stellen die wasserstofffreien tetraedrisch gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C-Schichten) dar. Sie besitzen einen Anteil an  $sp^3$ -Bindungen von 40 bis 90 % [4] und infolgedessen eine hohe Härte. Ta-C-Schichten zählen zur Gruppe der superharten Materialien und besitzen die zweithöchste Härte aller bekannten Schichtmaterialien nach den kristallinen Diamantschichten. Durch die hohe Härte sind die ta-C-Schichten für Verschleißschutzanwendungen von außerordentlich hohem Interesse. Auf Grund ihrer amorphen Struktur können diese Schichten auf entsprechenden Oberflächen mit einer geringen Oberflächenrauigkeit abgeschieden werden und müssen nach der Abscheidung nicht aufwendig nachbearbeitet werden, wie das z. B. bei den kristallinen Schichten erforderlich ist.

Superharte ta-C-Schichten werden mit Abscheideverfahren erzeugt, die zumeist mit einem hochionisierten Teilchenstrahl bzw. Teilchenstrom aus reinen Kohlenstoffteilchen arbeiten. Die Herausbildung des hohen  $sp^3$ -Bindungsanteils erfordert jedoch einen hohen Energieeintrag in die aufwachsenden Schichten (kinetische Energie der schichtbildenden Teilchen  $E_{kin} = 30 - 150 \text{ eV}$  [5]). Dieser Energieeintrag kann zum einen durch die Schicht bildenden Teilchen selbst, wenn deren kinetische Energie genügend hoch ist, oder durch einen zusätzlichen mas-

siven Ionenbeschuss mit Edelgasionen der Schichtoberfläche erfolgen.

### 2.1.3 Verfahren zur Abscheidung dünner ta-C-Schichten

Eine erfolgreiche Abscheidung von wasserstofffreien ta-C-Schichten mit einem hohen Anteil an  $sp^3$ -Bindungen konnte bisher nur mit wenigen Abscheideverfahren durchgeführt werden.

Mittels Massen separierter Ionenstrahlabscheidung von  $^{12}\text{C}$ -Ionen wurden ta-C-Schichten mit einem  $sp^3$ -Bindungsanteil von 20 – 80 % erzeugt. Der höchste  $sp^3$ -Bindungsanteil von 80 % wurde bei einer kinetischen Energie der Ionen von  $E_I = 100 \text{ eV} - 300 \text{ eV}$  erreicht. Die Schichten wurden bei Raumtemperatur und mit einer Ionenstromdichte  $j_s$ , die zwischen 20 und  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  lag, abgeschieden. Bei kinetischen Energien der Ionen von  $E_I > 300 \text{ eV}$  sank der Anteil an  $sp^3$ -Bindungen ab und bei  $E_I = 1 \text{ keV}$  konnten nur noch rein graphitartige Schichten erzeugt werden [6, 7, 8].

Ein bereits häufig eingesetztes Verfahren zur ta-C-Schichtabscheidung stellt die Vakuum-Bogenabscheidung dar (Arc-Verfahren). Dabei werden Kathoden aus reinem Graphit verwendet [9]. Die Substrate werden mit einer Bias-Spannung vorgespannt, die im Bereich von 50 bis 200 V liegt, wobei der höchste  $sp^3$ -Bindungsanteil bei einem Wert von 100 V Substrat-Bias erreicht wird [10]. Der Anteil an  $sp^3$ -Bindungen kann zum einen durch die Substrattemperatur und zum anderen durch die kinetische Energie der Ionen sowie den Ionenstrom, der im Bereich von einigen  $\text{mA}/\text{cm}^2$  liegt, beeinflusst werden. Die Ionenenergie sowie der Ionenstrom werden dabei durch den Entladungsstrom der Bogenentladung bestimmt. Um den Entladungsbogen besser über die Kathode zu führen wird oft ein Nd:YAG-Laser eingesetzt (Laser-Arc), wodurch ein gleichmäßigerer Kathodenabtrag erreicht wird [11].

Um den Einbau der bei dem Arc-Verfahren entstehenden Partikel mit einer Größe im Mikrometerbereich zu verhindern, wird eine Magnetfilterung eingesetzt. Diese besteht zumeist aus Magnetspulen mit  $90^\circ$ -Bogen [12, 13] oder S-Form [14]. Jedoch sinkt die Schichtaufwachsrates durch den Einsatz der Magnetfilterung deutlich von etwa  $100 \text{ nm}/\text{min}$  [11] auf etwa  $3 \text{ nm}/\text{min}$  ab [15]. Die Fläche der abgeschieden Schichten betrug dabei jeweils  $25 \text{ cm}^2$ .

Seit einigen Jahren werden Untersuchungen zur Abscheidung von ta-C-Schichten mittels Laserpulsablation durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden ebenfalls reine Graphittargets verwendet, wobei die Schichtabscheidung zumeist unter Hochvakuumbedingungen stattfindet.

A. M. Wu [16] verwendet für die Ablation einen frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsdauer von 5 ns. Bei einer Laserstrahlquerschnittsfläche von  $A_F = 1,2 \text{ mm}$  erreicht er eine Laserpulsfluenz von  $4 \text{ J/cm}^2$  auf dem Target. Dabei sind jedoch die kinetischen Energien der ablatierten Teilchen infolge der relativ niedrigen Photonenenergie von 2,32 eV und der niedrigen Laserpulsfluenz des Laserstrahles nicht hoch genug, so dass er ta-C-Schichten mit einem höheren Anteil an  $\text{sp}^3$ -Bindungen nur durch den Einsatz eines zusätzlichen ECR-Argonplasmas und einer Substrat-Bias von 100 V erzeugen kann. Die Substrattemperaturen werden mit  $T_S < 80 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben. Die Schichtaufwachsraten liegen hier bei 5 nm/min, begrenzt einerseits durch die geringe Pulsfolgefrequenz des Lasers von 10 Hz und dessen Leistung ( $4 \text{ J/cm}^2$  bei  $A_F = 1,2 \text{ mm}^2$  entspricht bei 10 Hz einer mittleren Leistung von 500 mW auf dem Target) und andererseits durch den Hintergrundgasdruck ( $p = 3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ) des Argonplasmas.

Eine Reihe von Gruppen setzte zur Abscheidung der ta-C-Schichten Excimerlaser mit Wellenlängen von  $\lambda = 308 \text{ nm}$  [17],  $\lambda = 248 \text{ nm}$  [18, 19, 20] und  $\lambda = 193 \text{ nm}$  [19] ein. Auf Grund der hohen Photonenenergien ( $308 \text{ nm} \rightarrow 4,0 \text{ eV}$ ,  $248 \text{ nm} \rightarrow 4,99 \text{ eV}$ ,  $193 \text{ nm} \rightarrow 6,4 \text{ eV}$ ) besitzen die ablatierten Teilchen bei Laserpulsfluenzen von  $H_0 > 6 - 9 \text{ J/cm}^2$  ( $6 \text{ J/cm}^2$  bei 193 nm und  $9 \text{ J/cm}^2$  bei 308 nm) eine genügend hohe mittlere kinetische Energie, so dass sich ein hoher Anteil an  $\text{sp}^3$ -Bindungen in den abgeschiedenen Schichten im Bereich von 70 – 80 % ausbilden kann. Ein zusätzlicher Energieeintrag in Form eines Plasmas mit Substrat-Bias war nicht erforderlich, ein zusätzlicher Ionenstrahlbeschuss hatte sogar einen Rückgang des  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteils zur Folge [18]. Somit konnten die Schichtabscheidungen unter Hochvakuumbedingungen ( $p = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ Pa}$ ) durchgeführt werden. Die Substrattemperaturen lagen bei allen unterhalb  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , da bei einer höheren Substrattemperatur eine Reduzierung des  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteils beobachtet wurde. Die höchsten ta-C-Schichtaufwachsraten von bis zu  $r = 120 \text{ nm/min}$  wurden bei der Ablation mittels KrF-Laser ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) bei einer Laserstrahlquerschnittsfläche auf dem Target von  $4,1 \text{ mm}^2$  und einer maximalen Pulsfolgefrequenz des Lasers von 50 Hz erreicht [18].

#### 2.1.4 Mechanische Spannungen von ta-C-Schichten

Die mechanischen Spannungen in den ta-C-Schichten stellen derzeit das größte Problem bei der Abscheidung dicker Schichten dar. Die Beträge der Spannungen verhalten sich proportional zum  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteil und besitzen bei 80 %  $\text{sp}^3$ -Bindungen Werte von etwa 10 GPa

[21, 22, 23]. Dies führt zu einer verminderten Haftfestigkeit der Schichten und somit zu einem Abplatzen der Schichten von den Substraten bei Dicken zwischen 50 und 500 nm, abhängig von der Art des jeweiligen Substrats. Aus diesem Grund ist es unbedingt erforderlich, Maßnahmen zur Reduzierung der hohen inneren mechanischen Spannungen zu ergreifen, um ta-C-Schichten mit einem hohen Anteil an  $sp^3$ -Bindungen und mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich abscheiden zu können. Zur Reduzierung der mechanischen Spannungen wurden bisher folgende Wege verfolgt:

- Reduzierung der mechanischen Spannungen durch die Verwendung eines Argonhintergrundgases bei der Abscheidung mittels Arc-Verfahrens. Die Reduzierung wird auf die höhere Ionisierung des niederenergetischen Plasmas zurückgeführt [21].
- Reduzierung der mechanischen Spannungen durch die Verwendung einer gepulsten Substrat-Bias bei der Abscheidung mittels Arc-Verfahrens. Es wurde eine Reduzierung der mechanischen Spannungen auf 1 GPa mit 2000V-Bias-Spannungspulsen erreicht, die 10  $\mu\text{s}$  Pulsdauer und 1500 Hz Pulsfrequenz besaßen. Es muss jedoch beachtet werden, dass sich die Härte der Schichten ebenfalls auf einen Wert von 36 GPa reduziert hat, was auf eine Verringerung des  $sp^3$ -Bindungsanteils schließen lässt [22].
- Reduzierung der mechanischen Spannungen durch thermisches Tempern. Die Spannungen konnten durch 10 minütiges Tempern bei 600 °C nach erfolgter Schichtabscheidung nahezu vollständig reduziert werden, ohne dass sich die Härte bzw. der  $sp^3$ -Bindungsanteil der Schichten verringert hat [23].

### **2.1.5 Elastische, mechanische und optische Eigenschaften von ta-C-Schichten**

Die elastischen, mechanischen und optischen Eigenschaften von wasserstofffreien amorphen Kohlenstoffschichten werden vorwiegend von dem Anteil an  $sp^3$ -Bindungen bestimmt. Ist dieser sehr gering, besitzen die Schichten nahezu graphitartige Eigenschaften. Steigt der  $sp^3$ -Bindungsanteil an, so weisen die Schichten ebenfalls zunehmend diamantartige Eigenschaften auf. Dabei ist in erster Linie nicht so entscheidend, mit welchem Verfahren die Schichten erzeugt werden, sondern nur, wie hoch der erreichte Bindungsanteil ist. Die Härte, der E-Modul, die Dichte und die optische Energiebandlücke steigen mit wachsendem  $sp^3$ -Bindungsanteil an, der Brechungs- und der Absorptionsindex sinken ab. Die Werte für die Schichteigenschaften sind im Folgenden in Abhängigkeit vom  $sp^3$ -Bindungsanteil aufgeführt.

sp <sup>3</sup> - Bindungsanteil [%]	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	optische Energiebandlücke [eV]	Brechungs- index [bei 678,3 nm]	Absorptions- index [bei 678,3 nm]
0			2,4	<0,5	2,8	0,42
20	10	≈150		0,8	2,6	0,35
40	36	≈390		1,1	2,55	0,15
80	65	≈900	3,2	2,1	2,52	0,04

Abb.: 2-3 Eigenschaften von amorphen Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit des sp<sup>3</sup>-Bindungsanteils [17, 18, 19, 20, 21, 22].

Die erreichten Eigenschaften zeigen, dass ta-C-Schichten mit einem hohen Anteil an sp<sup>3</sup>-Bindungen ein großes Potential für verschiedenste technische Anwendungen besitzen. Besonders durch die hohe Härte in Verbindung mit der geringen Oberflächenrauigkeit auf Grund der amorphen Struktur sind diese Schichten für Verschleißschutzanwendungen von großem Interesse. Derzeit sind jedoch ausschließlich das Arc-Verfahren und das PLD-Verfahren für einen industriellen Abscheidungsprozess relevant, da nur mit diesen Verfahren entsprechende Schichtaufwachsraten bei gleichzeitig hohem sp<sup>3</sup>-Bindungsanteil erreicht werden können.

Um jedoch Schichten mit Dicken im µm-Bereich abscheiden zu können, muss das Problem der mechanischen Spannungen geklärt werden. Derzeit können nur dicke ta-C-Schichten abgeschieden werden, wenn ein Kompromiss zwischen Schichtspannung und Härte eingegangen wird, d.h. die Härte der Schichten wird bewusst reduziert, um auch eine Reduzierung der Spannungen zu erreichen und ein Abplatzen der Schichten zu verhindern. Das Verfahren der Spannungsreduzierung durch thermisches Tempern ist auf Grund der hohen erforderlichen Temperaturen und langen Temperzeiten industriell nur bedingt einsetzbar.

Wenn es gelingt, ta-C-Schichten mit einem sp<sup>3</sup>-Bindungsanteil von über 80 % abzuscheiden und gleichzeitig die mechanischen Spannungen deutlich zu reduzieren, steht ein Schichtmaterial zur Verfügung, welches denen, die bisher im Einsatz sind (z.B. TiN, TiAlN, DLC usw.), weit überlegen ist.

## 2.2 Das Material Bornitrid

### 2.2.1 Einführung zu Bornitrid

Bor mit der Ordnungszahl 5 und Stickstoff mit der Ordnungszahl 7 lassen sich in einem Stöchiometrieverhältnis von 1:1 zu Bornitrid (BN) verbinden. Es existieren unterschiedliche kristallographische Modifikationen, deren Eigenschaften denen der entsprechenden isoelektrischen Kohlenstoffmodifikationen ähneln. Analog zu diesen lassen sich die Kristallstrukturen des Bornitrids in zwei Klassen einteilen. Zur ersten Klasse gehören die Modifikationen hexagonales Bornitrid (h-BN), rhomboedrisches Bornitrid (r-BN) und turbostratisches Bornitrid (t-BN), welche aus hexagonalen Wabenstrukturen mit unterschiedlicher Stapelfolge bestehen und bei denen die Bindungen in Dreifachkoordination in  $sp^2$ -Hybridisierung vorliegen. Innerhalb der sechseckigen Wabenstruktur sind die Bor- und Stickstoffatome auf den Ecken abwechselnd angeordnet, die einzelnen Lagen untereinander jedoch nur schwach gebunden. Die Modifikation, die mit der graphitartigen des Kohlenstoffes vergleichbar ist, wird als h-BN bezeichnet und besitzt eine A, B, A, B, ...-Schichtfolge, bei der die Sechsecke der Waben-

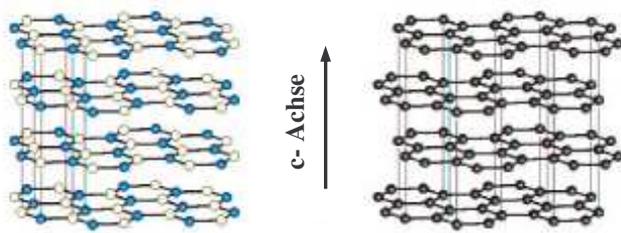


Abb.: 2-4 Kristallstruktur von h-BN (links) und Graphit (rechts) [24].

struktur direkt übereinander angeordnet sind, sich die Bor- und Stickstoffatome jedoch abwechseln (siehe Abbildung 2-4). Als r-BN wird die Struktur bezeichnet, bei der die Sechsecke der Wabenstruktur gegeneinander verschoben sind und sich dadurch eine A, B, C, A, B, C, ...-Schichtfolge ausbildet. Dagegen ist

beim t-BN keine gleichmäßige Schichtabfolge vorhanden. Vielmehr sind hier die Lagen unregelmäßig angeordnet, gegeneinander versetzt und um die c-Achse verdreht.

Die zweite Klasse bilden die Modifikationen wurzitisches Bornitrid (w-BN) und kubisches Bornitrid (c-BN), bei denen die Bindungen in Vierfachkoordination in  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegen.

C-BN besitzt mit seinen tetragonalen Bindungen die gleiche Kristallstruktur wie der Diamant. Da Bornitrid eine Stoffverbindung darstellt, wird dessen Struktur nicht als Diamantgitter sondern als Zinkblendegitter bezeichnet. Dieses entsteht, wenn zwei kubisch flächenzentrierte Gitter um jeweils eine viertel Raumdiagonale gegeneinander verschoben werden, wobei beim Bornitrid die Untergitter jeweils mit Bor- und Stickstoffatomen besetzt sind und jedes Atom

vier  $\sigma$ -Bindungen mit seinen Nachbarn bildet. Es entsteht eine Struktur mit sehr kurzen Bindungslängen, aus der eine hohe Festigkeit resultiert. Das kubische Bornitrid gehört zur Gruppe der superharten Werkstoffe, da seine Vickersmikrohärte bei 70 GPa liegt und ist das derzeit zweithärteste bekannte Material nach dem Diamant. In der folgenden Abbildung 2-6 sind die wichtigsten Eigenschaften des kubischen Bornitrids dargestellt und den entsprechenden Eigenschaften von Diamant gegenübergestellt.

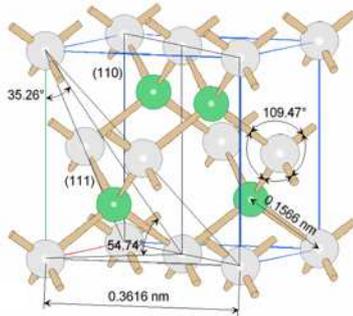


Abb.: 2-5 Kristallstruktur des kubischen Bornitrids.

Die Abbildung zeigt die Kristallstruktur des kubischen Bornitrids (c-BN). Die Struktur ist kubisch und besteht aus Bor- (grau) und Stickstoffatomen (grün). Die Gitterkonstante beträgt 0,3616 nm. Die Bindungslänge ist mit 0,1566 nm angegeben. Die Winkel zwischen den Bindungen sind 35,26°, 54,74° und 109,47°. Die Kristallographie zeigt die (110) und (111) Ebenen.

	c-BN	Diamant
Kristallstruktur	kubisch	kubisch
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	3,615	3,56
Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]	1,57	1,544
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,47	3,52
Vickersmikrohärte [GPa]	70	100
E-Modul [GPa]	712	1050
Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	13	20
Spez. elektr. Widerstand [ $\Omega \text{cm}$ ]	$10^{16}$	$10^{13}$
Opt. Energiebandlücke [eV]	6,4	5,5
Brechungsindex	2,12	2,42
Dotierbarkeit	p, n	p
Oxidationsbeständigkeit [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1200	600
Chemische Stabilität	weitgehend inert	Karbidbildung mit Eisen

Abb.: 2-6 Vergleich der Eigenschaften von kubischen Bornitrid und Diamant.

Diese Eigenschaften lassen das c-BN für den Einsatz in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen interessant erscheinen. Auf Grund seiner hohen Härte und des hohen E-Moduls ist es als Schutz- und Verschleißmaterial auf Werkzeugen, Bauteilen usw. bestens

geeignet [25, 26]. Dabei besitzt c-BN mit seiner hohen thermischen und chemischen Stabilität einen großen Vorteil gegenüber dem Diamant, der in Verbindung mit eisenhaltigen Materialien zur Karbidbildung neigt und bei Temperaturen von über 600 °C auf Grund der Graphitierung nicht mehr einsetzbar ist. Eine weitere Einsatzmöglichkeit ergibt sich aus der Transparenz in weiten Spektralbereichen für optische Zwecke und für die Mikroelektronik ist besonders die p- und n-Dotierbarkeit von großem Interesse, da sich zum Beispiel der Bau von aktiven Hochtemperaturbauelementen prinzipiell ermöglichen lässt [27].

Kubisches Bornitrid konnte erstmals von Wentorf [28, 29] mittels Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HP-HT-Verfahren) erzeugt werden und stellt bis heute das einzige industriell verfügbare Verfahren zur Herstellung dar. Dabei werden c-BN Kristalle mit einer Größe von bis zu 3 mm Durchmesser erhalten [30]. Größere polykristalline Platten, wie sie derzeit zum Beispiel zur Herstellung von Schneidwerkzeugen eingesetzt werden, werden durch Sintern von c-BN-Pulver erzeugt.

### **2.2.2 Abscheidung dünner c-BN-Schichten**

Die Eigenschaften dünner Schichten können jedoch stark von denen des Festkörpermateri als abweichen und sind abhängig vom verwendeten Schichtabscheidungsverfahren. Für die Abscheidung dünner Schichten werden Vakuumverfahren eingesetzt. Dabei wird zwischen physikalischer (PVD - Physical Vapour Deposition) und chemischer (CVD – Chemical Vapour Deposition) Abscheidung aus der Gasphase unterschieden. Bei den PVD-Verfahren werden die schichtbildenden Teilchen ausgehend von festen Stoffen durch physikalische Prozesse, wie Sputtern, Verdampfen oder Laserpulsablation erzeugt. Die CVD-Verfahren nutzen dagegen gasförmige Ausgangsstoffe, die thermisch oder in einem Plasma zersetzt werden.

Bei ionengestützten Abscheidungsverfahren werden die aufwachsenden Schichten einem zusätzlichen Ionenbeschuss ausgesetzt. Dadurch kann zum einen ein zusätzlicher Energieeintrag in die Schichten erreicht und zum anderen die Schichteigenschaften, wie die Struktur oder die Dichte, verbessert werden. Durch die Verwendung von reaktiven Stoffen sind einerseits ein Ausgleich der Stöchiometrie und andererseits die Erzeugung von Verbindungen möglich. Des Weiteren kann in einigen Anwendungen die Abscheidung bei deutlich geringeren Substrattemperaturen durchgeführt werden.

Die Abscheidung von c-BN-Schichten konnte bisher ausschließlich mittels solcher ionengestützter Verfahren realisiert werden. Dabei werden in den meisten Fällen vorwiegend Argonionen für den Energieeintrag und zusätzlich dazu Stickstoffionen zum Stöchiometrie-

ausgleich genutzt. Aber auch Neon-, Krypton- und Xenonionen [31, 32, 33] werden zum Teil genutzt.

### 2.2.3 Verfahren zur Abscheidung dünner c-BN-Schichten

Als erster berichtete Tsuda über die Abscheidung von c-BN-Schichten bei hohen Aufwachsrate von bis zu 60 nm/min [34] mittels HF-Bias-Zerstäubung unter Verwendung von reinem Argon als Arbeitsgas. Durch die Aufheizung infolge des Teilchenbeschusses und des Plasmas fand dort die Abscheidung bei Substrattemperaturen von größer 600 °C statt.

Über die Abscheidung von bis zu 2 µm dicken c-BN-Schichten mittels reaktiven HF-Sputter-Verfahrens berichten Yamamoto und Bewilogua [35], wobei reines Borkarbid ( $B_4C$ ) als Target verwendet wurde. Bei der Abscheidung wurde zunächst eine Zwischenschicht (Dicke bis 800 nm) aus reinem  $B_4C$  abgeschieden und danach graduell (in kleinen Schritten von 20 nm) durch Zugabe von Stickstoff von der  $B_4C$ - zur c-BN-Abscheidung übergegangen. Die Abscheidung der c-BN-Phase fand dann in reiner Stickstoffatmosphäre bei Substrattemperaturen von 650 °C mit Aufwachsrate von 3,3 nm/min statt [36].

Abendroth [37] führte die c-BN-Abscheidung mittels Magnetronsputtern unter Verwendung eines reinen hexagonalen Bornitridtargets durch. Die Substrattemperatur lag dabei bei 350 °C. Die Substrate waren mit einer Bias von  $U_B = -150$  V (unterbrochen durch 3 µs Pulse von  $U_B = +80$  V) vorgespannt, wobei eine Schichtdicke von bis zu 900 nm erreicht wurde.

Bonizzi [38] benutzte zur Erzeugung seiner c-BN-Schichten ebenfalls die HF-Magnetronzerstäubung und erzielte angeblich bei Substrattemperaturen von weniger als 130 °C haftfeste Schichten mit einer Dicke von 500 nm. Dies stellt die bislang niedrigste Temperatur dar, bei der eine c-BN-Nukleation erfolgte. Die Angaben für die mechanischen Spannungen von über 10 GPa sind in Verbindung mit der Schichtdicke jedoch kritisch zu betrachten. Allerdings wurden die Spannungen aus der IR-Peakverschiebung ermittelt.

Die Abscheidung von c-BN-Schichten führte Weißmantel mittels ionengestützter Laserpulsabscheidung (IAPLD) durch. Insbesondere durch die hohen verwendeten Laserpulsfluenzen im Bereich von 30 bis 70 J/cm<sup>2</sup> auf dem Target besitzen die ablatierten Teilchen hohe mittlere kinetische Energien im Bereich von 130 bis 180 eV [39]. Dadurch wurden bei gleich bleibenden

der Schichtqualität eine maximale c-BN-Schichtaufwachsrates von bis zu 50 nm/min erreicht. Neben den hohen Aufwachsrates stellen die relativ niedrigen Substrattemperaturen von 250 °C einen weiteren Vorteil dieses Verfahrens dar. Eine entsprechende Haftfestigkeit von c-BN-Schichten mit einer Dicke von bis zu 400 nm konnte durch den Einsatz von hexagonalen Bornitridschichten (h-BN) erreicht werden, die mit dem gleichen Verfahren jedoch ohne Ionenbeschuss direkt auf den Substraten als Zwischenschicht abgeschieden wurden und bereits eine hohe mechanische Festigkeit aufwiesen [40].

Yap [41] verwendete ebenfalls h-BN-Zwischenschichten, um die Haftfestigkeit seiner c-BN-Schichten zu verbessern, die er mittels HF-gestützter Laserpulsabscheidung (213 nm) abscheidet. Die bei Raumtemperatur erzeugten Zwischenschichten waren laut Yap ungeordneter und besaßen tensile Spannungen.

Mittels herkömmlichen CVD-Verfahren war keine Abscheidung von kubischem Bornitrid durchführbar. Dies wurde erst durch die Verwendung eines Plasmas zur Aktivierung der Gasphase möglich. Typische Abscheidungsverfahren sind hier die ECR Plasma CVD, die ICP CVD und die bias enhanced plasma CVD.

Bei der ECR Plasma CVD wurde ein Gasgemisch aus Argon und Stickstoff als Plasmagas und als Precursor  $B_2H_6$  verwendet. Bei einer Leistung der Mirowelle von 1000 W lagen die Substrattemperaturen während der Abscheidung bei 250 °C [42].

Bei der ICP CVD wurde ebenfalls ein Gasgemisch aus Argon und Stickstoff als Arbeitsgas, jedoch Trimethylborazin ( $(HBN-CH_3)_3$ ) als Precursorgas verwendet. Die Substrate wurden während der Abscheidung auf 800 °C geheizt [43].

Die bislang höchsten Schichtaufwachsrates für c-BN von 300 nm/min wurden von Zhang [44] und Matsumoto [45] mit einem d.c.-Bias-gestützten d.c.-Plasmajet CVD-Verfahren erreicht. Dabei wurde ein  $Ar-N_2-BF_3-H_2$ -Gasgemisch verwendet. Die Substrattemperaturen lagen dabei bei etwa 1100 °C. Auf Grund des reaktiven Einflusses des  $BF_3$  konnte die Ionenergie zur Erzeugung von c-BN-Schichten mit einer hohen Phasenreinheit stark reduziert werden (bei einer Bias-Spannung von  $U_B = -85$  V sollten die Ionenenergien auf Grund des hohen Arbeitsdruckes von 6650 Pa jedoch deutlich unter 85 eV liegen) und die Schichten besaßen eine mechanische Spannung von 1 – 2 GPa. Es wurden haftfeste Schichten mit einer maxima-

len Dicke von 25  $\mu\text{m}$  erreicht, jedoch war die beschichtete Fläche mit einer Größe von einigen  $\text{mm}^2$  sehr klein. Die Kristallitgröße betrug zwischen 15 und 20 nm. Mit steigender Bias-Spannung ( $U_B = -85$  bis  $-150$  eV) verringerten sich die Kristallitgrößen auf etwa 7 und die Spannungen stiegen an (5-6 GPa), was zu einem Abplatzen der c-BN-Schichten führte. Durch den Einsatz einer r.f.-Bias konnte nach Yu die erforderliche Substrattemperatur von 1100 °C auf 870 °C reduziert werden, ohne eine Veränderung der hohen Phasenreinheit hervorzurufen [46].

#### 2.2.4 Nukleationsmodelle

Bildung von „nanoarches“:

Collazo-Davila [47] beschreibt die Entstehung von „nanoarches“, deren Bildung während der Nukleation von c-BN auf der h-BN-Nukleationsschicht durch die Bestrahlung der h-BN-Kristalle mit hochenergetischen Elektronen (300 keV – 1 MeV) beobachtet wurde, als Vorstufe zur Nukleation. Demnach verringert die Deformation der Bindungen innerhalb dieser „nanoarches“ die Barriere für die  $sp^3$ -Hybridisierung. Die folgende Modellvorstellung wurde postuliert:

1. Herausbildung einer t-BN-Nukleationsschicht, eine spezielle Orientierung infolge kompressiver Spannungen, diese Spannungen könnten für die Komprimierung der Netzebenen, welche für eine Gitteranpassung notwendig ist, von großer Bedeutung sein.
2. Bildung von „nanoarches“.
3. Bildung von c-BN-Keimen  $\rightarrow$  Koaleszenz und Wachstum.

Subplantationsmodell:

Hierbei findet die Nukleation unterhalb der Schichtoberfläche durch lokalen Anstieg der Dichte sowie durch mechanische Spannungen statt. Dies kann durch Implantation von energetischen Ionen unter die Schichtoberfläche oder durch ein Einschlagen von Atomen an der Oberfläche durch Stöße mit den energetischen Ionen erfolgen [48].

Thermal Spike Modell:

Bei diesem Modell findet die Nukleation innerhalb eines bestimmten Volumens statt. Hochenergetische Ionen dringen in das Material ein, geben dabei entlang ihres Weges ihre Energie an das umliegende Material ab und regen thermische Gitterschwingungen an [49]. Bei einer genügend hohen Energie der Ionen und einer angenommenen Aktivierungsenergie von 3 eV

werden dabei nahezu alle Atome innerhalb dieses Volumens angeregt [50]. Unter diesen Bedingungen kommt es zur Ausbildung von  $sp^3$ -Bindungen. Ein c-BN-Wachstum konnte bei einer Energie der Ionen von 20 keV erreicht werden [51].

Sputtermodell:

Dieses Modell beruht auf dem selektiven Sputtern von BN, wenn sowohl h-BN als auch c-BN abgeschieden wird. Da das h-BN erheblich leichter zerstäubt werden kann, wird dieses entfernt und das c-BN bleibt zurück.

### 2.2.5 Mechanische Spannungen in den c-BN-Schichten

Die mittels ionengestützter Verfahren erzeugten c-BN-Schichten weisen hohe innere mechanische Spannungen auf. Diese Spannungen können Beträge im Bereich von einigen GPa annehmen, was insbesondere die Haftfestigkeit der Schichten bei größeren Dicken negativ beeinflusst. Aus diesem Grund sind neben den Abscheidungen selbst zunehmend Untersuchungen zur Bestimmung der mechanischen Spannungen durchgeführt worden. Dabei standen besonders das Verhalten bzw. der Verlauf der Spannungen während der Nukleations- und der Wachstumsphase, sowie die Minimierung der Beträge der Spannungen durch geeignete Wahl der Prozessparameter im Vordergrund. Die Untersuchungen erbrachten jedoch in Bezug auf die Nukleationsphase zum Teil unterschiedliche Ergebnisse. Die meisten Gruppen konnten weder kurz vor noch während der c-BN-Nukleationsphase ein Maximum für die Spannung nachweisen [52, 53, 54, 55], was durch indirekte Schlussfolgerung aus der Peakverschiebung im IR gestützt wird [56].

Im Gegensatz dazu wurde von anderen Gruppen über ein solches Maximum berichtet [57, 58]. Dies basierte jedoch auf einem früheren Experiment, welches seitdem nicht wiederholt wurde. McKenzie, der Entwickler des Spannungsmodells, misst ebenfalls ein derartiges Spannungsmaximum [59]. Es muss dabei jedoch beachtet werden, dass die Spannung in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit aufgetragen und somit die unterschiedlichen Aufwachs-raten nicht beachtet wurden.

Zur Reduzierung der inneren mechanischen Spannungen wurden unterschiedliche Wege verfolgt:

- Geeignete Wahl der Teilchenenergien, die die Spannungen in den Schichten beeinflussen, von unterhalb 100 eV [45, 60] oder von größer 500 eV [61, 39]. Die Energieabhängigkeit der Spannungen wurde bereits von Kulisch nachgewiesen [62].

- nachträgliches Tempern bei Temperaturen von 700 bis 900 °C [39, 63, 64].
- langsames Wachstum ( $r = 0,5 \text{ nm/min}$ ) bei hohen Temperaturen von 1200 °C und verringerter Ionenenergie von 56 eV [60].
- Nachträgliche Bestrahlung der Schichten mit hochenergetischen Ionen [65, 66, 67, 53] (z.B. Argonionenbeschuss mit 300 keV und einer Dosis von  $10^{15}/\text{cm}^2$  reduzierte die Spannung von 6 auf 2 GPa [65]).
- Gezielter Einbau von Verunreinigungen [68]. Jedoch führt bereits ein relativ geringer Grad an Verunreinigung zur Phasenumwandlung.
- Bestrahlung mit hochenergetischen Ionenpulsen ( $U_B = -8 \text{ keV}$ ,  $\tau = 2 \mu\text{s}$ ), Reduzierung der Spannung von 8,7 auf 1,1 GPa [37].
- Einbau von einigen wenigen Prozent Sauerstoff führte zu einer Reduzierung der Spannung von 29 auf 9 GPa [69]. Durch anschließendes Tempern konnte die Spannung dann auf 3 GPa gesenkt werden.

### 2.2.6 Struktur

Die c-BN-Nukleation erfolgte bislang ausschließlich erst nach der Ausbildung einer speziellen h-BN-Nukleationsschicht [70, 71, 72], die durch folgendes charakterisiert ist:

- Lateral sehr kleine geordnete Bereiche in der Größenordnung von einigen Nanometern mit einer um die Substratnormale willkürlichen Orientierung.
- Eine ausgeprägte Vorzugsorientierung in Wachstumsrichtung mit der c-Achse ( $\langle 001 \rangle$ -Richtung) parallel zur Substratoberfläche.
- Sie weisen gegenüber den normalen h-BN-Schichten geringere Brechungsindizes und eine geringere Härte auf. Dies ist auf eine geringere Packungsdichte und auf einen niedrigeren Anteil an interplanaren Querverbindungen („cross-linking“) zurückzuführen [61].

Die c-BN-Nukleation erfolgt lateral unterschiedlich, d. h. bei unterschiedlichen Nukleationsschichtdicken in einem Bereich von etwa 20 nm [72].

Reiße beobachtete die Struktur von c-BN-Schichten mittels TEM-Untersuchungen und der Auswertung der Beugungsbilder [73]. Er beschreibt eine ausgeprägte  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung von c-BN-Kristalliten und Wachstumsrichtung, sowie eine willkürliche Orientierung der Kristallite um die Substratnormale. Eine solche Orientierung der c-BN-Kristallite ergeben exakt die von seinen Schichtquerschnitten erhaltenen Beugungsbilder. Die Größe der Kristallite in den nahezu phasenreinen c-BN-Schichten gibt er mit 5 bis 20 nm an.

Ilias hat ebenfalls eine solche Struktur beobachtet [57]. Nach ihm lässt sich das entsprechende

Beugungsbild als die Überlappung der beiden  $[0-1-1]$ - und  $[-2-1-1]$ -Projektionen der kubischen Kristallite mit gemeinsamer  $\langle 110 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Schichtoberfläche beschreiben. Jedoch scheint dies nicht ganz korrekt zu sein, da einige  $\{220\}$  und  $\{311\}$  Reflexe dadurch nicht erklärbar sind.

Medlin interpretiert die Beugungsaufnahmen seiner Querschnitte als Ergebnis einer „double fibre“-Struktur [71]. Dabei liegt stets eine  $\langle 111 \rangle$ -Richtung in der Ebene der Schicht. Ansonsten sind die Kristallite jedoch willkürlich um (1) die Substratnormale und (2) die „in-plane“  $[111]$ -Achse orientiert. Allerdings müsste dann der  $\{220\}$ -Reflex im Beugungsbild nicht verschwinden, wenn die Probe gekippt wird. Dies wurde jedoch von Reißer beobachtet [73].

Ballal erklärt, dass zwei  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen statt nur einer in den Ebenen der Schichten liegen müssen [74], wobei eine  $\langle 110 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Schicht liegt. Er bezeichnet diese Struktur als „ $\langle 110 \rangle$ -fibre texture“. Seine Beobachtungen entsprechen denen von Reißer.

Litvinov berichtet dagegen über eine andere Orientierung der c-BN-Kristallite, einer  $\langle 100 \rangle$  „out of plane“ [75]. Er wertete die Reflexionsbeugungsaufnahmen von 2  $\mu\text{m}$  dicken c-BN-Schichten aus, die mittels ionengestützter ECR-Zerstäubung bei Ionenenergien von 96 eV erzeugt wurden. Danach erfolgt die Nukleation so, dass die (111)-Netzebenen der c-BN-Kristallite parallel zu den (002)-Netzebenen der h-BN-Kristallite anwachsen. Die Anpassung der beiden Gitter beträgt dabei 3:2. Dieses Anwachsverhalten wurde auch von einer Reihe anderer Gruppen durch direkte Beobachtung in HRTEM-Aufnahmen bestätigt [72, 76]. Weiterhin wurde von Weißmantel ein Anwachsen von (001)-c-BN-Netzebenen parallel zu den (002)-h-BN-Netzebenen mit einer 1:1 Gitteranpassung beobachtet, was jedoch in Durchstrahlung bislang noch nicht bestätigt werden konnte.

Mittels molekulardynamischer Simulationen erhielt Widany [77] mögliche Oberflächenrekonstruktionen des c-BN, sowie ein Modell des Anwachsens h-BN/c-BN mit (111)-c-BN parallel zu (002) h-BN mit einer 3:2-Gitteranpassung. Allerdings berücksichtigt das Anwachsmodell nicht die  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der c-BN-Kristallite.

Cardinale [78] versucht unter Berücksichtigung thermodynamischer Betrachtungen eine Erklärung für die beobachtete Vorzugsorientierung in Wachstumsrichtung zu geben. Nach ihm sind diese nicht das Ergebnis von Minimalprinzipien der Thermodynamik. Eher sollte das gleichzeitige Ankommen von etwa gleich vielen Bor- und Stickstoffteilchen an der Wachstumsfläche das Wachstum von nichtpolaren  $[110]$ -Ebenen begünstigen. Diese Ebenen besitzen die gleiche Dichte an Bor und Stickstoff. McKenzie [79] und McCarty [80] versuchen ebenfalls, jedoch zum Teil kontrovers, die Beobachtungen der Vorzugsorientierung vom thermodynamischen Standpunkt aus zu erklären.

Durch einige Gruppen wurden auch Anzeichen für die Herausbildung der rhomboedrischen (trigonalen) Bornitridphase direkt vor der c-BN-Nukleation vorgestellt [81, 82, 83] und zum Teil diskutiert [84, 85].

In der Literatur wird oftmals über eine 1 bis 2 nm dicke h-BN-Schicht an der Schichtoberfläche berichtet. Für deren Existenz sprechen vor allem indirekte Beobachtungen von Boyen [86]. Diese h-BN-Schicht konnte mittels HRTEM tatsächlich nachgewiesen werden [87] und würde genau dem Subplantationsmodell für die c-BN-Nukleation entsprechen.

Derzeit noch nicht geklärt sind die strukturellen Details an der Grenzfläche zwischen dem h-BN und dem c-BN.

Die Elektronenverlustspektroskopie stellt ein weiteres Verfahren dar, um die Schichten strukturell zu charakterisieren [88, 89]. Diese Methode eignet sich besonders zur Untersuchung der Phasenreinheit der c-BN-Schichten im Querschnitt bezüglich der Existenz von  $\pi$ -Bindungen [82, 90].

### **2.2.7 Elastische und mechanische Eigenschaften**

An polykristallinen c-BN-Platten, die durch Sintern von c-BN-Pulver bei hoher Temperatur und hohem Druck erzeugt wurden [30], wurden die elastischen Eigenschaften und die Dichte mittels der dynamischen Resonanzmethode gemessen [91].

Die Eigenschaften von nanokristallinen c-BN-Schichten unterscheiden sich jedoch signifikant von denen aus größeren Kristallen bestehenden Platten. Bisher sind noch wenige Informationen über die elastischen und mechanischen Eigenschaften solcher Schichten bekannt.

In den wenigen bisher durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der Eigenschaften von c-BN-Schichten wurden die Brillouin-Streuung [92, 93], die Ultraschall-Interferometrie [94], das dynamische Nanoindentationsverfahren [95, 96] und die Oberflächenwellenspektroskopie [97] eingesetzt.

An c-BN-Schichten, erzeugt durch Magnetron-Zerstäubung [38], wurde mittels Brillouin-Streuung ein Elastizitätsmodul im Bereich von 600 bis 700 GPa und mittels dynamischen Nanoindentationsverfahren eine Vickersmikrohärte von 35 GPa, jedoch bei einem E-Modul von 390 GPa, gemessen. Im Gegensatz zum E-Modul lagen die erhaltenen Werte für den Schermodul mit 266 – 322 GPa und den Bulkmodul B mit 200 GPa deutlich unterhalb der Werte für den c-BN-Kristall [92].

An c-BN-Schichten, erzeugt durch ionengestützte Laserpulsablation [39], wurde mittels dynamischem Nanoindentationsverfahren eine Vickersmikrohärte von 40 – 45 GPa und ein E-

Modul von 420 – 590 GPa gemessen [98]. Weiterhin wurde an diesen Schichten mittels Oberflächenwellenspektroskopie (SAWS) eine Dichte im Bereich zwischen  $3,0 \pm 0,35 \text{ g/cm}^3$  und  $3,35 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$  und ein E-Modul zwischen  $420 \pm 40 \text{ GPa}$  und  $480 \pm 30 \text{ GPa}$  bestimmt [97].

Die bisher ausführlichsten Untersuchungen der Schichteigenschaften führte Bewilogua an seinen, durch reaktives HF-Sputtern [36] erzeugten, bis zu 2  $\mu\text{m}$  dicken c-BN-Schichten durch. Diese Schichten besaßen eine mittels dynamischen Nanoindentationsverfahren gemessene Vickersmikrohärte von 55 – 60 GPa und einen E-Modul von 450 – 550 GPa, wiesen einen Reibungskoeffizienten von 0,4 gegenüber Stahl auf. Der abrasive Verschleiß betrug  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  und war somit deutlich geringer als z.B. bei TiN mit  $\approx 60 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  [99].

Alle nanokristallinen kubischen Bornitridschichten wurden auf Zwischenschichten, die in den meisten Fällen aus hexagonalem Bornitrid bestehen, abgeschieden. Diese Schichten fungieren als Haftvermittlerschichten, ohne die die c-BN-Schichten aufgrund ihrer hohen mechanischen Spannungen nicht auf den Substraten haften würden. Bei dünnen c-BN-Schichten nehmen die Haftvermittlerzwischenschichten jedoch Einfluss auf die Messergebnisse bei der Bestimmung der mechanischen und elastischen Eigenschaften, was bei den jeweiligen Untersuchungen beachtet werden sollte.

Generell stimmen die Ergebnisse der c-BN-Schichten mit den Untersuchungen, die am Diamantsystem durchgeführt wurden, überein, nach denen sowohl der Elastizitätsmodul als auch die Dichte der nanokristallinen Schichten beträchtlich geringer waren als die Einkristallwerte. Dort wurden Untersuchungen an polykristallinen Schichten [100] und Platten [101] durchgeführt. Der Diamant-Einkristall besitzt einen E-Modul von 1143 GPa und eine Dichte von  $3,52 \text{ g/cm}^3$ . Bei den polykristallinen Schichten variieren die Werte für den E-Modul zwischen 400 und 750 GPa und für die Dichte zwischen 2,9 und  $3,3 \text{ g/cm}^3$  [102].

### 3 Grundlagen der Laserpulsablation

Für die Laserpulsablation werden vorwiegend Excimerlaser eingesetzt. Excimerlaser sind gepulste Laserstrahlquellen, deren aktives Medium sich aus einem Gasgemisch, bestehend aus einem Edelgas, einem Halogen und einem Puffergas, zusammensetzt. Sie erzeugen in Abhängigkeit von der Gasgemischzusammensetzung Laserstrahlung im UV-Bereich, die von den meisten Materialien, auch von denen, die im sichtbaren Spektralbereich transparent sind, absorbiert wird (Tab.: 3-1).

XeF - Excimerlaser	351 nm
XeCl - Excimerlaser	308 nm
KrF - Excimerlaser	248 nm
ArF - Excimerlaser	193 nm
F <sub>2</sub> - Excimerlaser	157 nm

Tab.: 3-1 Wellenlängen von Excimerlaserstrahlen.

Weiterhin besitzen die Excimerlaser sowohl eine hohe Laserleistung als auch eine hohe Pulsenergie, wie sie von anderen Lasertypen, wie zum Beispiel dem frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ), in diesem Wellenlängenbereich nicht erreicht werden.

Bei der Laserpulsablation wird der gepulste Laserstrahl unter einem bestimmten Einfallswinkel auf das Target fokussiert. Die Eigenschaften des Laserstrahles auf der Targetoberfläche sind dabei durch folgende Parameter gekennzeichnet:

in diesem Wellenlängenbereich nicht erreicht werden.

Bei der Laserpulsablation wird der gepulste Laserstrahl unter einem bestimmten Einfallswinkel auf das Target fokussiert. Die Eigenschaften des Laserstrahles auf der Targetoberfläche sind dabei durch folgende Parameter gekennzeichnet:

➤ Wellenlänge  $\lambda$ :

Sie wird vom verwendeten Excimerlasertyp bestimmt (siehe Tabelle 3-1).

➤ Pulsfolgefrequenz  $f_p$ :

Anzahl der Laserpulse pro Zeiteinheit

➤ Laserpulsanzahl  $z_p$ :

Gesamtanzahl der verwendeten Laserpulse

➤ Pulsdauer  $\tau$ :

Sie beträgt je nach Excimerlasertyp zwischen 20 und 30 ns.

➤ Pulsenergie  $E_p$ :

Sie wird durch die maximale Pulsenergie des Lasers und die Verluste im Strahlengang vom Laserauskoppelfenster bis zum Target bestimmt. Sie kann bis zu etwa 0,7 J auf der Targetoberfläche betragen.

➤ Fokusquerschnitt  $A_F$ :

Er wird hauptsächlich durch die Laserwellenlänge, die Laserstrahlqualität und durch die Brennweite der Fokussieroptik bestimmt und wird durch Länge und Breite charakterisiert.

➤ Laserpulsfluenz  $H_0$ :

Sie berechnet sich als Quotient aus der Pulsenergie und dem Fokusquerschnitt und wird vor-

zugsweise in  $J/cm^2$  angegeben.

$$H_0 = \frac{E_P}{A_F} \quad \text{Gl.: 3-1}$$

➤ Laserpulsintensität  $I_p$ :

Sie berechnet sich als Quotient aus der Laserpulsfluenz und der Pulsdauer.

$$I_p = \frac{H_0}{\tau} = \frac{E_P}{A_F \cdot \tau} \quad \text{Gl.: 3-2}$$

Durch die Fokussierung des Laserstrahles auf eine kleine Fläche des Targets werden hohe Laserpulsfluenzen erreicht. Die Eindringtiefe der Laserstrahlung in das Material ist auf Grund

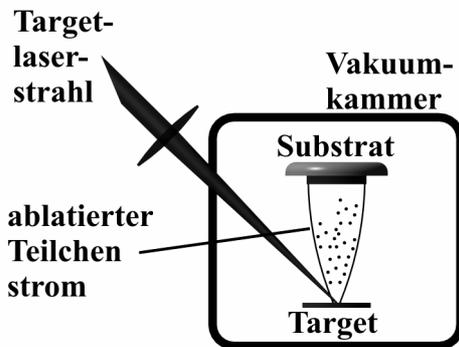


Abb.: 3-2 Prinzipskizze der Laserpulsablation.

der kurzen Wellenlänge bzw. der hohen Photonenenergie sehr gering, so dass sie in einem sehr kleinen Gebiet an der Targetoberfläche absorbiert wird (Abb.: 3-3 a). Durch die sehr kurze Pulsdauer wird in dieser Zeit nur ein geringer Energieanteil durch Wärmeleitung in umliegendes Targetmaterial abgeleitet. Infolge des hohen Energieeintrages in ein verhältnismäßig kleines Volumen kommt es zu

einer sehr starken Erwärmung weit über die Schmelz- und Verdampfungstemperatur hinaus. Die Bindungen zwischen den Targetteilchen werden aufgebrochen und es bildet sich ein hoch

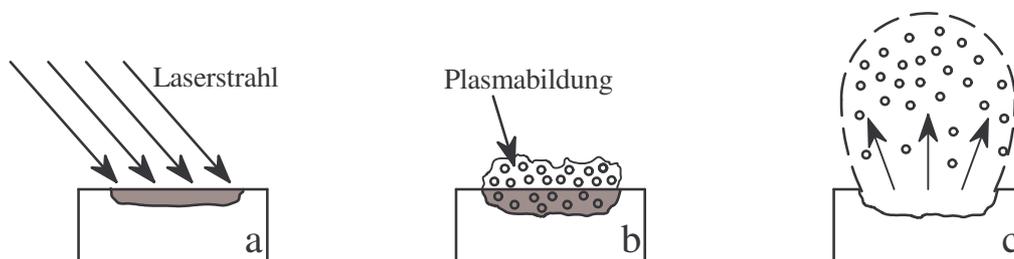


Abb.: 3-3 Ablationsprozess schematisch  
 a.) Absorption des Laserstrahles in einem kleinen Volumen  
 b.) hoch dichtes Plasma  
 c.) ablatierte Teilchen entfernen sich von der Targetoberfläche.

dichtes Plasma mit hohen kinetischen Energien der Teilchen heraus (Abb.: 3-3 b), welches durch den hohen Druck explosionsartig expandiert. Die so ablatierten bzw. explosionsartig verdampften Teilchen entfernen sich vorzugsweise senkrecht gerichtet von der Targetoberfläche (Abb.: 3-3 c). Wird ein Substrat in einem vorgegebenen Abstand gegenüber dem Target angeordnet, so wachsen die ablatierten Teilchen dort als Schicht auf (Abb. 3-2).

Daraus ergibt sich folgender Vorteil der Schichtabscheidung durch Laserpulsablation: Durch die Ablation bzw. explosionsartige Verdampfung ist es möglich, eine nahezu stöchiometrische Übertragung der Teilchen vom Target auf das Substrat zu erreichen, wenn das Target aus einem Stoffgemisch oder einer Stoffverbindung besteht. Weiterhin können Schichten hergestellt werden, die aus verschiedenen Stoffen und unterschiedlichen Stoffzusammensetzungen bestehen. Hierfür wird die Ablation von mehreren Targets, bestehend aus den einzelnen Stoffen für die gewünschte Zusammensetzung der zu erzeugenden Schicht, mit unterschiedlich vielen Laserpulsen durchgeführt.

Dabei wirken sich die Eigenschaften, insbesondere die Energie der ablatierten Teilchen auf den Schichtbildungsprozess und somit auf die Eigenschaften, z. B. die Struktur oder die Härte, der aufwachsenden Schicht aus.

Aus diesem Grunde wurden Untersuchungen und Berechnungen durchgeführt, um die für den Prozess der Schichtbildung wichtigsten Eigenschaften der ablatierten Teilchen zu bestimmen. Im Hinblick auf die Laserpulsabscheidung (PLD) von c-BN- und ta-C-Schichten erfolgten diese zunächst ausführlich an dem Ausgangsmaterial für die Erzeugung von c-BN Schichten. Hierzu wurden hochreine hexagonale Bornitridtargets verwendet, welche auf pyrolytischem Wege hergestellt worden sind. Diese Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

### **3.1 Ablationsverteilung**

Ein wesentliches Merkmal der Laserpulsablation fester Körper ist die stark gerichtete Bewegung der ablatierten Teilchen. Die ablatierten Teilchen besitzen des Weiteren hohe kinetische Energien. Zu Beginn kommt es innerhalb des hoch dichten Plasmas zu Stößen der Teilchen untereinander. Dies führt zur Redeposition von bereits ablatierten Teilchen auf der Targetoberfläche. Die ablatierten Teilchen sind über den gesamten Halbraum über dem Target in Abhängigkeit vom Ablationswinkel  $\phi$  (Winkel zur Targetnormale) nach einer Material und Fluenz abhängigen Verteilungsfunktion verteilt. Aus der Literatur sind Untersuchungen hinsichtlich dieser Verteilungsfunktionen bekannt. Generell wird eine Kosinusverteilung höherer Ordnung angegeben, wobei die Verteilung jeweils parallel und senkrecht zur Einfallsebene

des Laserstrahles betrachtet wird [103]. Allerdings variieren dabei die Angaben hinsichtlich der Ordnung. In verschiedenen Literaturziten werden Verteilungsfunktionen mit  $\cos^2\phi$  bis  $\cos^{20}\phi$  angegeben.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden ebene Siliziumsubstrate, welche in einem Abstand von jeweils 60 mm senkrecht über dem Target angeordnet waren, mit folgenden Ablationsparametern beschichtet.

$$\begin{array}{lll} \lambda = 248 \text{ nm (KrF)} & E_p = 0,74 \text{ J} & A_F = 2,4 \text{ mm}^2 (2,2 \text{ mm} \times 1,1 \text{ mm}) \\ H_0 = 31 \text{ J/cm}^2 & f_p = 10 \text{ Hz} & z_p = 2500 \end{array}$$

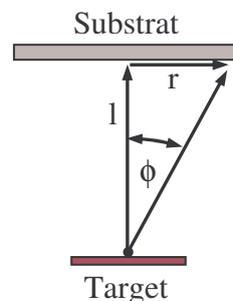
Der Laserstrahl wurde auf dem Target nicht bewegt und es erfolgte auch keine Relativbewegung zwischen Ablationsort und zu beschichtender Substratoberfläche. In den Versuchen zeigte sich, dass sich die Verteilung der ablatierten Teilchen rotationssymmetrisch um die Targetnormale ausbildet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Länge und die Breite des Laserstrahles auf der Targetoberfläche in einem Verhältnis von 2:1 standen. Wird dagegen die Form des Laserstrahles dahingehend geändert, dass sich das Verhältnis von Länge zu Breite vergrößert, so führt dies ab einem Verhältnis von 3:1 zu einer zunehmend elliptischen Verteilung.

In Abhängigkeit von der Ablationsverteilung nimmt die Schichtdicke auf dem Substrat vom Beschichtungszentrum senkrecht über dem Laserstrahlfokus radial nach außen ab. Um diese jeweils bestimmen zu können, wurde das Substrat während der Abscheidung halbseitig abgedeckt. Dadurch entstand eine Schichtkante, entlang der, vom Beschichtungszentrum ausgehend nach außen, in definierten Abständen mittels eines Oberflächenprofilometers der radiale Schichtdickenverlauf  $d(r)$  ausgemessen werden konnte.

Mittels Gleichung 3-3 kann der radiale Schichtdickenverlauf in Abhängigkeit vom Faktor  $a$ , welcher die Ordnung der Verteilungsfunktion bestimmt, simuliert werden.

$$\tan(\phi) = \frac{r}{l} \Rightarrow \phi = \arctan\left(\frac{r}{l}\right)$$

$$d(r) = d_0 \cdot \cos(\phi)^a$$



$$d(r) = d_0 \cdot \cos\left(\arctan\left(\frac{r}{l}\right)\right)^a$$

- r - Abstand vom Beschichtungszentrum
- l - Abstand von Target und Substrat
- a - Ordnung der Verteilungsfunktion
- $d_0$  - Schichtdicke im Zentrum

Gl.: 3-3

Die gemessenen Werte sind zusammen mit den simulierten Kurven für den Schichtdickenverlauf für verschiedene Ordnungen in Abbildung 3-4 (b) eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte des Schichtdickenverlaufes mit der Simulationskurve für eine Kosinusfunktion 10. Ordnung übereinstimmen. Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die ablatierten Teilchen bei den angegebenen Ablationsparametern eine rotationssymmetrische Kosinusverteilung 10. Ordnung um die Targetnormale besitzen. Diese Verteilung ist in Abbildung 3-4 (a) dargestellt

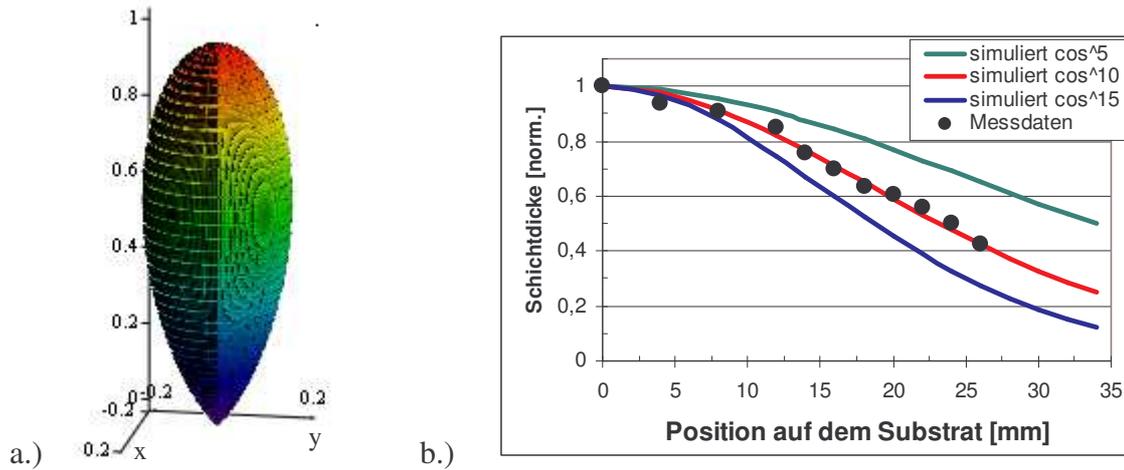


Abb.: 3-4 Darstellung einer rotationssymmetrischen  $\cos^{10}(\phi)$  Verteilungsfunktion (a) und Vergleich der gemessenen Werte für den Schichtdickenverlauf mit den simulierten Kurven für Funktionen verschiedener Ordnung (b).

### 3.2 Ablatierte Teilchenzahl in Abhängigkeit vom Ablationswinkel

Mit Hilfe der zuvor bestimmten Verteilungsfunktion konnte berechnet werden, welcher Anteil der ablatierten Teilchen sich in welche Raumrichtung bewegt und welcher Anteil sich innerhalb eines bestimmten Ablationswinkels ausbreitet. Dies ist in sofern von Bedeutung, da die Schichtdickenverteilung auf dem jeweiligen Substrat durch die Verteilung der ablatierten Teilchen bestimmt wird. Ist die Verteilung bekannt, kann zum Beispiel die Relativbewegung zwischen Target und Substrat so berechnet werden, dass zum einen auf dem Substrat eine homogene Beschichtung und zum anderen eine größtmögliche Ausnutzung der Teilchen zur Schichtbildung erzielt wird. Der vom Ablationswinkel abhängige, vom Target ablatierte Teilchenstrom, bzw. der Fluss an Teilchen kann über das Oberflächenintegral berechnet werden.

$$\iint_A \vec{F} \cdot d\vec{A} \quad \text{mit} \quad \vec{F} = \cos(\phi)^{10} \cdot N_0 \quad \begin{array}{l} N_0 - \text{Teilchenstrom in} \\ \text{Richtung Targetnormale} \end{array} \quad \text{Gl.: 3-4}$$

Als Oberfläche für die Modellrechnung wurde eine Halbkugel verwendet. Der Radius der Kugel wurde mit  $r = 0,06$  m konstant gehalten und entspricht etwa dem Abstand zwischen Target und Substrat während der Abscheidung. Durch das Einsetzen der Verteilungsfunktion der Ablation und der Transformation von kartesischen in Kugelkoordinaten ergibt sich die Gleichung 3-5.

$$N(\phi, \theta) = \int_0^{2\pi} \int_0^\phi \cos(\phi)^{10} \cdot N_0 \cdot r^2 \cdot \sin(\phi) \cdot d\phi \cdot d\theta \quad \text{Gl.: 3-5}$$

Die gesamte ablatierte Teilchenzahl erhält man, wenn über den Winkel  $\phi$  von 0 bis  $90^\circ$  und  $\theta$  von 0 bis  $2\pi$  integriert wird. Integriert man nun bis zu einem Winkel  $\phi < 90^\circ$

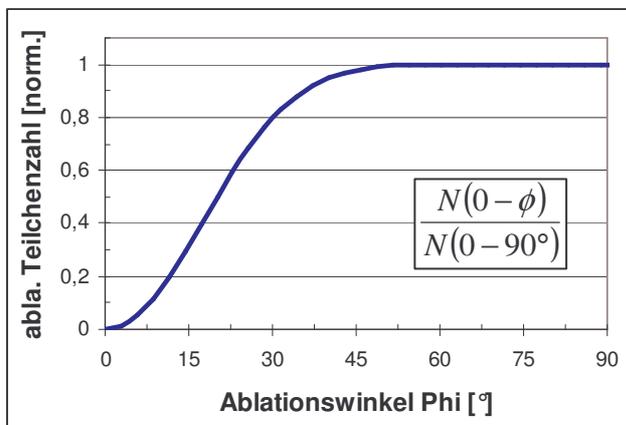


Abb.: 3-5 Anteil der innerhalb eines bestimmten Winkels ablatierten Teilchen.

und dividiert den erhaltenen Wert durch die Gesamtteilchenzahl, so erhält man den Anteil der Teilchen, die innerhalb dieses Winkels ablatiert werden. Wie in der Abbildung 3-5 zu sehen, werden bereits etwa 50 % der gesamten Teilchen innerhalb eines Winkels von  $\phi = 20^\circ$  ablatiert, bei einem Winkel von  $\phi = 45^\circ$  wird bereits ein Wert von nahezu 100 % erreicht.

### 3.3 Ablationstiefe und Gesamtanzahl der pro Laserpuls ablatierten Teilchen

Die Absorption bzw. die Abnahme der Intensität einer elektromagnetischen Welle innerhalb eines Materials wird durch das Lambert'sche Gesetz (Gl.: 3-6) beschrieben und durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  als wellenlängen- und temperaturabhängige Materialkonstante bestimmt. Die Eindringtiefe D ist dabei mit  $1/\alpha$  definiert.

$$I(d) = I_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot d)} \quad \text{Gl.: 3-6}$$

Die Ablationstiefe, d. h. die Tiefe des Materialabtrages wird außer von den Absorptionseigenschaften des jeweiligen Targetmaterials weitestgehend durch die Laserpulsfluenz  $H_0$  bestimmt. Damit Targetmaterial ablatiert werden kann, darf die Laserpulsfluenz  $H_0$  einen bestimmten Wert nicht unterschreiten. Dieser Wert wird als Grenzfluenz bzw. Ablationsschwel-

le  $H_g$  bezeichnet. Je höher die Laserpulsfluenz  $H_0$  auf der Targetoberfläche ist, desto tiefer im Material liegt die Ablationsschwelle und desto tiefer wird das Targetmaterial abgetragen.

Um die Ablationstiefe  $h$  zu ermitteln, wurden jeweils 150 Pulse bei verschiedenen Laserpulsfluenzen auf jeweils eine Stelle des Targets gerichtet und anschließend die Tiefe des Materialabtrags mittels eines Oberflächenprofilometers ausgemessen. Die erhaltenen Werte wurden durch die Pulsanzahl dividiert und in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz in ein Diagramm eingetragen. Wird in Gl.: 3-6  $I_0$  durch  $H_0$ ,  $I$  durch  $H_g$  und  $d$  durch  $h$  ersetzt, so entsteht folgende Gleichung:

$$H_g = H_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot h)} \quad \text{Gl.: 3-7}$$

Diese Gleichung wird nach der Ablationstiefe  $h$  umgestellt.

$$h = -\frac{\ln\left(\frac{H_g}{H_0}\right)}{\alpha} = -\frac{\ln\left(\frac{H_0}{H_g}\right)}{\alpha} \quad \text{Gl.: 3-8}$$

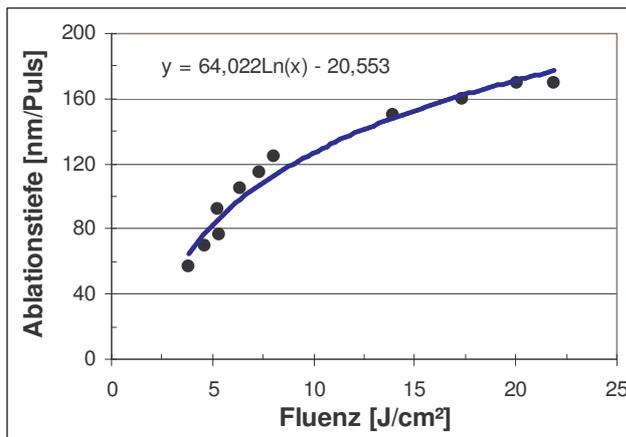


Abb.: 3-6 Ablationstiefe in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz an einem hexagonalen Bornitridtarget.

Der Absorptionskoeffizient und die Ablationsschwelle stellen Konstanten dar, da die Untersuchungen mit einer festen Wellenlänge von 248 nm und bei konstanter Targettemperatur durchgeführt wurden. Demnach ist die Ablationstiefe, wie auch in Gl.: 3-8 zu erkennen, nur von der Laserpulsfluenz abhängig. Sie steigt mit wachsender Laserpulsfluenz logarithmisch an. Die erhaltenen Werte für die Ablationstiefe sowie deren Verlauf als Funktion der Laserpulsfluenz bei der

Ablation vom hexagonalen Bornitridtarget sind in der Abbildung 3-6 dargestellt.

Im Gegensatz zur Ablationstiefe ist die gesamte ablatierte Teilchenzahl  $N$  pro Laserpuls nicht nur von der Laserpulsfluenz, sondern auch noch von dem Laserstrahlquerschnitt auf der Targetoberfläche abhängig. Sie kann mit Hilfe der Gleichung 3-9 bestimmt werden, wenn das abgetragene Volumen  $V_T$  an Targetmaterial ermittelt wird.

$$N = \frac{\rho \cdot V_T}{m_T}$$

N -	gesamte ablatierte Teilchenzahl	
$\rho$ -	Dichte von h-BN = $2,24 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	
$V_T$ -	abgetragenes Targetvolumen	
$m_B$ -	Masse Bor = $1,795 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$	Gl.: 3-9
$m_N$ -	Masse Stickstoff = $2,326 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$	
$m_T$ -	mittlere Teilchenmasse	
	$m_T = (m_B + m_N) / 2$	
	$m_T = 2,0605 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$	

Das abgetragene Volumen setzt sich aus der Ablationstiefe und der Fläche zusammen. Die Abtragstiefe wird weitestgehend durch die Laserpulsfluenz bestimmt. Die abgetragene Fläche ist von mehreren Faktoren abhängig und in die Tiefe des Materials nicht konstant. So besitzen die Fokusslänge der Abbildungsoptik, die Laserpulsfluenz und auch die Fluenzverteilung innerhalb des Targetlaserstrahlquerschnittes einen wesentlichen Einfluss. Untersuchungen zur Ermittlung der gesamten ablatierten Teilchenzahl wurden bereits in einer früheren Arbeit ausführlich dargestellt [104].

Die gesamte ablatierte Teilchenzahl liegt, bei den zur PLD-Schichtabscheidung typischerweise verwendeten Parametern von  $H_0 = 10 - 40 \text{ J/cm}^2$  und  $A_F = 1-3 \text{ mm}^2$ , zwischen  $10^{15}$  und  $10^{16}$  Teilchen pro Laserpuls.

### 3.4 Bestimmung der Ablationsschwelle und des Absorptionskoeffizienten

Den Ansatz zur Bestimmung der Ablationsschwelle und des Absorptionskoeffizienten bietet das in Abbildung 3-6 dargestellte Diagramm, in dem die Ablationstiefe in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz aufgetragen ist. Das Diagramm wurde mit einem Programm erstellt, welches die Möglichkeit bietet, die logarithmische Funktion für den Verlauf der Kurve zu erstellen.

$$h = 64,022 \cdot \ln(H_0) - 20,533 \quad \text{Gl.: 3-10}$$

Wenn der Wert für die Laserpulsfluenz  $H_0$  dem der Ablationsschwelle  $H_g$  entspricht, findet gerade noch kein Abtrag von Targetmaterial statt. Demzufolge kann an dieser Stelle die Ablationstiefe  $h$  gleich Null gesetzt und die Gleichung 3-10 nach der Laserpulsfluenz umgestellt werden.

$$H_0 = H_g = e^{\left(\frac{20,533}{64,022}\right)} \quad \text{Gl.: 3-11}$$

Somit ergibt sich ein Wert für die Ablationsschwelle von  $H_g = 1,4 \text{ J/cm}^2$ .

Nachdem der Wert für die Ablationsschwelle  $H_g$  ermittelt wurde, lässt sich durch Umstellung der Gleichung 3-7 nach dem Absorptionskoeffizienten dieser auch rechnerisch bestimmen.

$$\alpha = -\frac{\ln\left(\frac{H_g}{H_0}\right)}{h} = \frac{\ln\left(\frac{H_0}{H_g}\right)}{h} \quad \text{Gl.: 3-12}$$

Für die Ablationstiefe  $h$  und die dazugehörige Laserpulsfluenz  $H_0$  wurden jeweils die Koordinatenpunkte aus der Abbildung 3-6 in die Gleichung 3-12 eingesetzt und aus den erhaltenen Werten für den Absorptionskoeffizienten der Mittelwert gebildet. Es ergab sich ein Wert für den Absorptionskoeffizienten von  $\alpha = 1,56 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

Dieser Wert ist relativ hoch und liegt im Bereich, den metallische Materialien aufweisen. Hexagonales Bornitrid besitzt jedoch ein Bandgap von  $E_g = 5,2 \text{ eV}$  und sollte somit für die Laserwellenlänge von 248 nm, deren Photonenenergie 4,99 eV beträgt, einen kleineren Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  aufweisen. Dieser Unterschied ist dadurch zu begründen, dass durch die ersten Targetlaserpulse eine Stöchiometrieänderung, d. h. eine Verarmung des Stickstoffs im Ablationsgebiet eintritt und sich in Folge dessen der Absorptionskoeffizient erhöht. Somit ist für die ersten Laserpulse ein geringerer Abtrag zu erwarten, jedoch hat dies in den hier durchgeführten Untersuchungen mit 150 Laserpulsen keine gravierenden Auswirkungen auf den Wert der ermittelten Größen  $H_0$  und  $\alpha$ .

### 3.5 Kinetische Energie der ablatierten Teilchen

Die kinetische Energie der ablatierten Teilchen wird abweichend von der Si-Einheit für die Energie „Joule“ üblicherweise in Elektronenvolt angegeben. Sie besitzt einen sehr großen Einfluss auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten wie zum Beispiel die Struktur, die Härte oder die Dichte. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, die Energie in Abhängigkeit von den Abscheideparametern zu bestimmen, so dass die Prozessparameter während der Abscheidung entsprechend eingestellt werden können, damit die Schichten dann auch die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

In den hier durchgeführten Untersuchungen erfolgte die Messung der mittleren kinetischen Energie der ablatierten Teilchen kalorimetrisch. Dazu wurden unter Verwendung von unterschiedlichen Laserpulsfluenzen isoliert angeordnete Siliziumsubstrate mit hexagonalem Bornitrid beschichtet und während der Abscheidung die Temperaturerhöhung des zu beschichtenden Substrats mittels eines Thermoelements in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Durch die Ableitung der Temperaturverlaufskurve nach der Zeit konnte der Wärmestrom für die Aufheizung des Substrates zu festgelegten Zeiten berechnet werden (Gleichung 3-13).

$$\dot{Q} = c \cdot m \cdot \frac{dT}{dt}$$

$\dot{Q}$	-	Wärmestrom	
$c$	-	spezif. Wärmekapazität des Substrates	Gl.: 3-13
$m$	-	Masse des Substrates	
$dT$	-	Temperaturänderung	
$dt$	-	Zeitänderung	

Da vom Substrat während der Beschichtung auch Wärme abgegeben wird, wurde nach der Abscheidung auf die gleiche Weise der Temperaturverlauf des Substrates während der Abkühlungszeit gemessen und der abgegebene Wärmestrom für die Temperaturen an den festgelegten Zeiten wie zuvor bestimmt.

Der gesamte durch die ablatierten Teilchen eingebrachte Wärmestrom ergibt sich durch die Addition der beiden Wärmeströme während der Aufheizung und Abkühlung.

$$\dot{Q}_{ges} = \dot{Q}_{auf} + \dot{Q}_{ab}$$

Gl.: 3-14

Im Anschluss daran wurde das Volumen der auf dem Substrat abgeschiedenen Schicht bestimmt. Sie berechnet sich aus der Länge und der Breite des beschichteten Substrates und der Schichtdicke, die mittels eines Oberflächenprofilometers DEKTAK 3010 nach der Abscheidung bestimmt wurde. Die Division durch die Beschichtungszeit ergibt die Volumenänderung pro Zeiteinheit, aus der mittels Gleichung 3-15 der Teilchenstrom, d. h. die Teilchenzahl, die pro Zeiteinheit auf dem Substrat abgeschieden wurde, berechnet werden kann.

$$\dot{N} = \frac{\rho \cdot N_A}{M} \cdot \frac{V}{t_b}$$

$\rho$	-	Dichte h-BN = $2,24 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	Gl.: 3-15
$N_A$	-	Avogadro-Konstante = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
$M$	-	Molare Masse h-BN = $0,0248 \text{ kg/mol}$	
$V$	-	Schichtvolumen	
$t_b$	-	Beschichtungszeit	

Die mittlere kinetische Energie der ablatierten Teilchen ergibt sich dann aus dem Quotienten des gesamten Wärmestromes und dem Teilchenstrom (siehe Gl. 3-16).

$$E_{kin} = \frac{\dot{Q}_{ges}}{\dot{N}}$$

Gl.: 3-16

Die Messungen der mittleren kinetischen Energien sind für unterschiedliche Laserpulsfluenzen durchgeführt worden. Wie Abbildung 3-7 (a) zeigt, steigt die mittlere kinetische Energie der ablatierten Teilchen mit wachsender Laserpulsfluenz an. Bemerkenswert ist, dass die

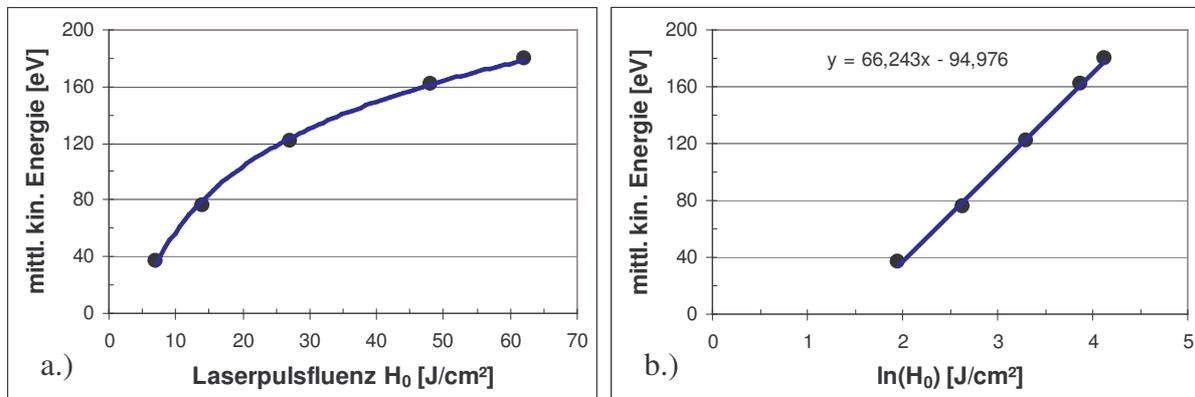


Abb.: 3-7 Mittlere kinetische Energie der ablatierten Teilchen in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz (a) und in halblogarithmischer Darstellung (b).

Teilchen bereits bei niedrigen Laserpulsfluenzen schon relativ hohe kinetische Energien besitzen. So erstrecken sich die Werte für die mittlere kinetische Energie innerhalb des zur Beschichtung genutzten Fluenzbereiches (10 – 40  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) von 60 – 150 eV. Der Anstieg verhält sich jedoch nicht linear gegenüber der Laserpulsfluenz, sondern beschreibt in dem hier untersuchten Bereich einen logarithmischen Verlauf. Ein Grund hierfür besteht darin, dass bei zunehmender Laserpulsfluenz die ablatierten Teilchen in einen höher angeregten Zustand versetzt, bzw. eine größere Anzahl von ihnen ionisiert werden.

In halblogarithmischer Darstellung entsteht als Bild der Funktion für die mittlere kinetische Energie eine Gerade (siehe Abbildung 3-7 (b)). Durch lineare Regression kann der Punkt berechnet werden, an dem die mittlere kinetische Energie der ablatierten Teilchen gleich Null ist. An diesem Punkt ist die Laserpulsfluenz gleich der Ablationsschwelle  $H_g$ . Der errechnete Wert für die Ablationsschwelle beträgt  $H_g = 1,43 \text{ J}/\text{cm}^2$  und bestätigt den Wert, der zuvor bei der Betrachtung der Ablationstiefe mit  $H_g = 1,4 \text{ J}/\text{cm}^2$  erhalten wurde.

### 3.6 Verteilung der kinetischen Energie im ablatierten Teilchenstrom

Die Bewegung der Teilchen eines Gases basiert auf statistischen Gesetzen. Die Verteilung der Geschwindigkeit der Teilchen eines Gases bei einer bestimmten Temperatur wird durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung beschrieben (Gl.: 3-17).

$$f(v)dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{k_B \cdot T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}} dv \quad (\text{Gl.: 3-17})$$

Sie gibt an, wie viele Teilchen (dN/N) eine Geschwindigkeit innerhalb eines bestimmten Geschwindigkeitsintervalls (v + dv) besitzen. Die Kurve der Verteilungsfunktion ist unsymmetrisch, wobei das Maximum die häufigste bzw. die wahrscheinlichste Geschwindigkeit kennzeichnet. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum hin zu größeren Geschwindigkeiten, wobei die Kurve breiter und flacher wird. Die Fläche unter der Kurve bleibt dabei jedoch konstant, da sich die Gesamtanzahl der gesamten Teilchen nicht ändert.

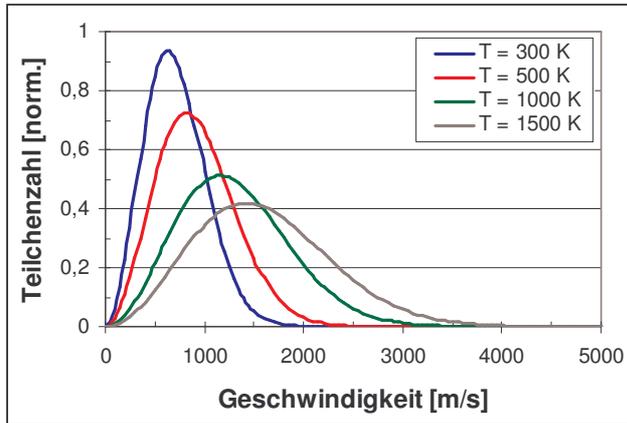


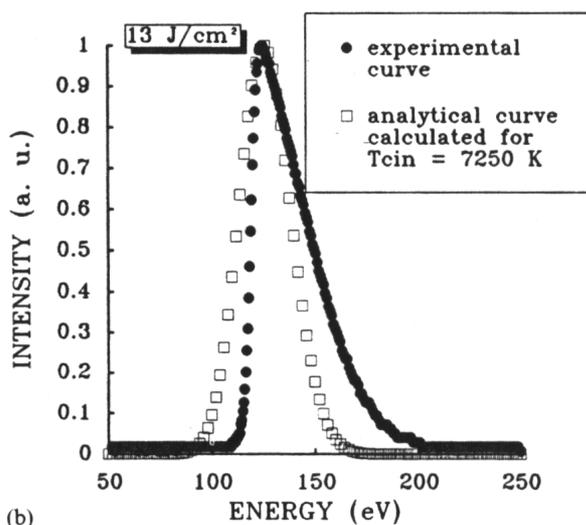
Abb.: 3-8 Maxwellische Geschwindigkeitsverteilung für unterschiedliche Temperaturen des Gases.

risch, wobei das Maximum die häufigste bzw. die wahrscheinlichste Geschwindigkeit kennzeichnet. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum hin zu größeren Geschwindigkeiten, wobei die Kurve breiter und flacher wird. Die Fläche unter der Kurve bleibt dabei jedoch konstant, da sich die Gesamtanzahl der gesamten Teilchen nicht ändert.

Zur Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung der ablatierten Teilchen

wird jedoch die Maxwellshiftverteilung (Gl.: 3-18) von Germain verwendet [105].

$$f_s(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{k_B \cdot T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot (v-ver)^2}{2 \cdot k_B \cdot T}} \quad (\text{Gl.: 3-18})$$



(b)

Abb.: 3-9 Vergleich einer theoretisch berechneten und einer praktisch gemessenen Kurve für die Energieverteilung von ablatierten Teilchen [105].

Er ablatierte ebenfalls mittels Excimerlaser Teilchen von einem Graphittarget und führte an ihnen TOF-Messungen (time of flight - Flugzeit) durch.

Dabei passte er seine Gleichung so an, dass die damit berechneten Werte mit seinen experimentell bestimmten Werten korrelierten (Abbildung 3-9).

Die Geschwindigkeitsfunktion der ablatierten Teilchen ist, wie Experimente zeigen, zum einen eine relativ schmale Verteilungsfunktion, d. h. die Geschwindigkeit vieler Teilchen liegt innerhalb eines kleinen Intervalls und zum anderen ist die mittlere Geschwindigkeit wesentlich höher. Das durch die Laserpulsablation entstehende Plasma besitzt Temperaturen bis zu einigen 1000 Kelvin. Diese Temperatur wird in die Verteilungsfunktion eingesetzt und bestimmt die Breite der Kurve bzw. den Bereich, in dem die Geschwindigkeiten der Teilchen liegen. Weiterhin wird in der Exponentialfunktion ein Verschiebungsfaktor ( $\text{ver}$ ) eingesetzt. Dieser Faktor verschiebt die Kurve zu höheren Werten für die Geschwindigkeiten und besitzt einen Betrag, der der wahrscheinlichen Geschwindigkeit der Teilchen entspricht. Durch die schmale Verteilungsfunktion, die nahezu symmetrisch zur wahrscheinlichen Geschwindigkeit ist, entspricht die mittlere Geschwindigkeit gleich der wahrscheinlichen. Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  kann aus der mittleren kinetischen Energie  $\bar{E}_{kin}$  der ablatierten Teilchen, die üblicherweise in der Einheit Elektronenvolt angegeben wird, mit der Gleichung 3-19 berechnet werden.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2 \cdot \bar{E}_{kin} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{m_T}} \quad (\text{Gl.: 3-19})$$

$\bar{v}$ [m/s]	$\bar{E}_{kin}$ [eV]	$H_0$ [J/cm <sup>2</sup> ] (aus Kapitel 3.5)
40000	100	20
45000	130	30
50000	160	47

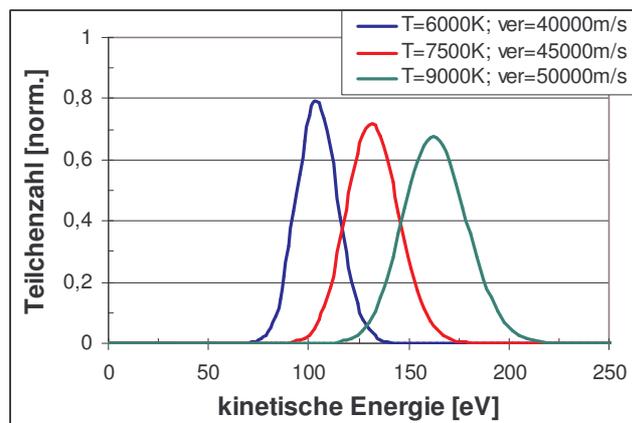


Abb.: 3-10 Kurven von berechneten Maxwellshiftverteilungen mit unterschiedlichen Werten für die Temperatur und den Verschiebungsfaktor.

Der Verlauf der Kurve für die Verteilungsfunktion ist von der Laserpulsfluenz abhängig. Je höher die Laserpulsfluenz ist, desto höher sind zum einen auch die Temperatur des Plasmas und damit verbunden die Breite der Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten und zum anderen auch die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen. In der Abbildung 3-10 sind drei Kurven für die Geschwindigkeitsverteilung dargestellt, die unter Verwendung

von verschiedenen Werten für die Temperatur und den Verschiebungsfaktor berechnet wurden und die die zuvor getroffenen Aussagen verdeutlichen.

### **3.7 Ionenanteil im ablatierten Teilchenstrom**

Der ablatierte Teilchenstrom besteht aus Neutralteilchen, Ionen und Elektronen. Dabei bilden die Ionen einen relativ großen Anteil. So konnte durch eigene Untersuchungen mittels Langmuirsondenmessungen bei einer Laserpulsfluenz von  $30 \text{ J/cm}^2$  ein Anteil von 50 % Ionen im ablatierten Teilchenstrom von einem h-BN-Target gemessen werden [106]. Mit zunehmender Laserpulsfluenz nimmt auch der Anteil an Ionen im ablatierten Teilchenstrom zu. Dies folgt daraus, dass sich die Anzahl der ablatierten Teilchen nicht proportional mit steigender Laserpulsfluenz erhöht und die Energie der ablatierten Teilchen logarithmisch ansteigt. Dabei wird auch ein höherer Anteil der ablatierten Teilchen ionisiert.

Da das hexagonale Bornitrid ein Isolator ist und während der Abscheidung keine elektrische Aufladung des Targets und der Schicht beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass in dem ablatierten Teilchenstrom annähernd genau so viele Elektronen wie Ionen enthalten sind. Diese Elektronen tragen durch Zusammenstöße mit den ablatierten Atomen zu deren Ionisation bei. Dabei steigt die Anzahl der Zusammenstöße mit wachsender kinetischer Energie der Elektronen, d.h. bei größeren Laserpulsfluenzen, an.

Verstärkt wird dieser Effekt, wenn die Ablation unter dem Einfluss eines starken Magnetfeldes erfolgt. Die Elektronen im ablatierten Teilchenstrom werden auf gekrümmte Bahnen mit einem sehr kleinen Radius gelenkt. Somit verlängern sich der Weg, den die Elektronen zurücklegen und infolgedessen auch die Anzahl der Zusammenstöße mit den Atomen im ablatierten Teilchenstrom, dessen Ionisationsgrad ansteigt. In den durchgeführten Untersuchungen, die im Kapitel 7 dargestellt sind, hat sich gezeigt, dass der ablatierte Teilchenstrom einen Ionisationsgrad von nahezu 100 % aufweisen kann.

### **3.8 Eigenschaften der vom Graphittarget ablatierten Teilchen**

Die in den Kapiteln 3.1 – 3.7 dargestellten Untersuchungen wurden zunächst an hexagonalen Bornitridtargets durchgeführt. Einzelne Untersuchungen hinsichtlich der Ablationsverteilung und der pro Laserpuls ablatierten Anzahl an Teilchen, bei denen ein Graphittarget eingesetzt wurde, haben gezeigt, dass sich hierbei nahezu identische Werte ergeben, wie sie zuvor für die Ablation vom Bornitridtarget ermittelt wurden. Aus diesem Grund kann davon ausgegan-

gen werden, dass sich die Eigenschaften (z.B.  $H_g = 1,4 \text{ J/cm}^2$ , kinetische Energie der ablatierten Teilchen in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz usw.) der vom Bornitridtarget ablatierten Teilchen auf die vom Graphittarget ablatierten Teilchen übertragen lassen.

Diese Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Verwendung der mittleren Teilchenmasse  $m_T$  in den Kapiteln 3.1 – 3.7 gerechtfertigt ist, da der Wert für  $m_T$  etwa dem Wert für die Masse von Kohlenstoff entspricht ( $m_T = 2,0605 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ ;  $m_C = 1,9945 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ ).

### 3.9 Berechnungen zur Bewegung der Teilchen im ablatierten Teilchenstrom

Im folgenden Teil sind die Ergebnisse der Berechnungen hinsichtlich der Bewegung der Teilchen im ablatierten Teilchenstrom dargestellt. Dabei werden sowohl die Art der Teilchen, aus denen sich der ablatierte Teilchenstrom zusammensetzt, als auch die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander berücksichtigt. Für die Berechnungen wurden folgende in den vorangegangenen Abschnitten ermittelten Parameter verwendet:

- Die Anzahl der ablatierten atomaren Teilchen pro Laserpuls wurde durch die Auswertung der Schichtdickenverteilung auf den Substraten unter Berücksichtigung der Laserpulszahl abgeschätzt und liegt bei Fluenzen von  $10 - 40 \text{ J/cm}^2$  und einer Ablationsfläche von  $1 - 3 \text{ mm}^2$  im Bereich von  $10^{15}$  bis  $10^{16}$  (siehe Kapitel 3.3).
- Der vom hexagonalen Bornitridtarget und auch der vom Graphittarget ablatierte Teilchenstrom besitzt eine experimentell durch Auswertung der Schichtdickenverteilung nachgewiesene rotationssymmetrische Kosinusverteilung 10-ter Ordnung ( $\cos^{10}$ -Verteilung).
- Der Anteil an Ionen im ablatierten Teilchenstrom beträgt 50 % (Langmuirsondenmessung bei einer Laserpulsfluenz von  $30 \text{ J/cm}^2$ ) und nimmt mit steigender Laserpulsfluenz zu.
- Es wird davon ausgegangen, dass eben so viele Elektronen wie Ionen im ablatierten Teilchenstrom enthalten sind.
- Die Pulsdauer des Targetlaserstrahles beträgt  $\tau = 30 \text{ ns}$ .
- Die Pulsdauer des ablatierten Teilchenstromes auf einem Substrat, welches in einem Abstand von  $70 \text{ mm}$  über der Targetoberfläche angeordnet ist, beträgt bei einer Targetlaserpulsfluenz von  $20 \text{ J/cm}^2$  etwa  $300 \text{ ns}$ . Dies konnte durch die Auswertung der Strompulsdauer eines Detektors bestimmt werden, der an Stelle eines Substrates eingesetzt wurde.
- Da die PLD-Schichtabscheidung unter Hochvakuumbedingungen erfolgt, ist die mittlere freie Weglänge der ablatierten Teilchen größer, als die Abmessungen der Beschichtungskammer, so dass Teilchenstöße nicht zu berücksichtigen sind.

### 3.9.1 Geschwindigkeitsangleich von Ionen und Elektronen durch Coulombwechselwirkungen

Durch den vorwiegend thermischen Ablationsmechanismus kann davon ausgegangen werden, dass die ablatierten Teilchen, die Neutralteilchen, die Ionen und auch die Elektronen, die gleichen kinetischen Energien sowie vergleichbare maxwellsche Energieverteilungsfunktionen besitzen. Aufgrund der unterschiedlichen Masse von Elektronen und Ionen unterscheiden sich deren Geschwindigkeiten sehr stark voneinander. Die Elektronen entfernen sich zunächst sehr viel schneller von der Targetoberfläche als die Ionen. Durch die von den elektrischen Ladungen der Elektronen und Ionen hervorgerufenen Coulombwechselwirkungen erfolgt nach einer gewissen Wegstrecke ein Geschwindigkeitsangleich. Um die Wegstrecke bis zu diesem Geschwindigkeitsangleich abschätzen zu können, wurde unter Vernachlässigung von Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilungsfunktionen von einem stark vereinfachten „Kondensatorplattenmodell“ mit folgender Aufgabenstellung ausgegangen:

Eine mit der Anzahl  $N$  Elektronen der Masse  $m_e$  homogen besetzte "Fläche" der Größe  $F$  und eine mit  $N$  Ionen der Masse  $m_i$  homogen besetzte Fläche der gleichen Größe  $F$  starten gleichzeitig vom selben Ort (Ablationsfläche auf dem Target) mit der gleichen kinetischen Energie, d. h. mit den Geschwindigkeiten  $v_{0e}$  und  $v_{0i}$ . Nach welchen Wegstrecken  $s_e$  und  $s_i$  besitzen die Elektronen und die Ionen infolge der Coulombwechselwirkung die gleiche Geschwindigkeit und bewegen sich als quasineutraler Teilchenstrom zum Substrat?

Folgende Festlegungen wurden für die Berechnung getroffen:

- Die kinetische Energie beträgt  $E_0 = 100$  eV und entspricht der gemessenen mittleren kinetischen Energie der ablatierten Teilchen bei einer Laserpulsfluenz von  $H_0 = 20$  J/cm<sup>2</sup>.
- Die Ablationsfläche beträgt  $F = 1$  mm<sup>2</sup> und damit eine Größe, wie sie auch zur Abscheidung der Schichten verwendet wird.
- Die Masse eines Ions beträgt:  $m_i = 2,0605 \cdot 10^{-26}$  kg. Dies ist der Mittelwert der Massen der Bor- und der Stickstoffionen, welche in einem Verhältnis von 1:1 im ablatierten Teilchenstrom enthalten sind.
- Die Masse eines Elektrons beträgt  $m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31}$  kg.
- Die Anzahl der Ionen und Elektronen wird mit jeweils  $N = 5 \cdot 10^{15}$  festgelegt.

Zur Berechnung wurden folgende Konstanten verwendet:

Elementarladung :  $q = 1,60217733 \cdot 10^{-19}$  C

Elektrische Feldkonstante:  $\epsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12} \frac{A \cdot s}{V \cdot m}$

Die Anfangsgeschwindigkeiten von Elektronen und Ionen können mit den folgenden Gleichungen berechnet werden und betragen:

$$v_{0_e} = \sqrt{\frac{2E_0 \cdot q}{m_e}} = 5930968 \frac{m}{s} \quad \text{Gl.: 3-20}$$

$$v_{0_i} = \sqrt{\frac{2E_0 \cdot q}{m_i}} = 39434 \frac{m}{s} \quad \text{Gl.: 3-21}$$

Die elektrische Feldstärke  $E_f$  zwischen den Ladungsträgerschichten mit dem Abstand  $d$  wird als homogen angenommen, kann mittels Gleichung 3-22 berechnet werden und beträgt:

$$E_f = \frac{U}{d} = \frac{Q}{C} \cdot \frac{1}{d} = \left[ N \cdot q \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{F} \right) \cdot \frac{1}{d} \right] = N \cdot \frac{q}{\epsilon_0 \cdot F} = 9,05 \cdot 10^{13} \frac{V}{m} \quad \text{Gl.: 3-22}$$

Durch das wirkende sehr starke elektrische Feld wird die Geschwindigkeit der Elektronen verringert und die der Ionen erhöht. Die zeitabhängige Geschwindigkeitsdifferenz  $\Delta v(t)$  zwischen den Elektronen und den Ionen ergibt sich zu:

$$\Delta v(t) = v_{0_e} - v_{0_i} - (v_e(t) + v_i(t)) \quad \text{Gl.: 3-23}$$

$v_{0_e}$  – Anfangsgeschwindigkeit Elektronen  
 $v_{0_i}$  – Anfangsgeschwindigkeit Ionen  
 $v_e(t)$  – Geschwindigkeitsabnahme Elektronen  
 $v_i(t)$  – Geschwindigkeitszunahme Ionen

mit:

$$v_e(t) = \frac{q \cdot E_f}{m_e} \cdot t \quad \text{und} \quad v_i(t) = \frac{q \cdot E_f}{m_i} \cdot t \quad \text{Gl.: 3-24}$$

ergibt sich:

$$\Delta v(t) = \sqrt{2E_0 \cdot q} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{m_e}} - \frac{1}{\sqrt{m_i}} \right) - \frac{q^2 \cdot N}{\epsilon_0 \cdot F} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_i} \right) \cdot t \quad \text{Gl.: 3-25}$$

setzt man:

$$a = \sqrt{2E_0} \cdot q \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{m_e}} - \frac{1}{\sqrt{m_i}} \right) \quad \text{und} \quad b = \frac{q^2 \cdot N}{\epsilon_0 \cdot F} \cdot \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_i} \right) \quad \text{Gl.: 3-26}$$

erhält man aus Gleichung 3-25 folgenden vereinfachten Zusammenhang:

$$\Delta v(t) = a - b \cdot t \quad \text{Gl.: 3-27}$$

Die Zeit  $t_1$  für den Geschwindigkeitsangleich kann berechnet werden, indem die Geschwindigkeitsdifferenz  $\Delta v(t) = 0$  gesetzt wird. Es ergibt sich:

$$t_1 = \frac{a}{b} \quad \text{Gl.: 3-28}$$

Die Zeit für den Geschwindigkeitsangleich beträgt  $t_1 = 3,7 \cdot 10^{-19}$  s.

Die Geschwindigkeit der Elektronen und Ionen zum Zeitpunkt des Geschwindigkeitsangleiches kann wie folgt berechnet werden:

$$v_e = v_{0_e} - v_e(t_1) \quad \text{und} \quad v_i = v_{0_i} - v_i(t_1) \quad \text{Gl.: 3-29}$$

Der Wert für die angegliche Geschwindigkeit beträgt  $v_e = v_i = 39695$  m/s.

Durch die Integration von  $\Delta v(t)$  (Gleichung 3-25) erhält man den Abstand  $r(t)$  der Ladungsträgerschichten in Abhängigkeit von der Zeit.

$$r(t) = \int_0^t \Delta v(t) dt = \left( a \cdot t - b \cdot \frac{t^2}{2} \right) = \left( a - \frac{b}{2} \cdot t \right) \cdot t \quad \text{Gl.: 3-30}$$

Ebenfalls durch die Integration der Gleichungen 3-29 erhält man die Gleichungen für die zurückgelegten Wege der Elektronen-  $s_e(t)$  und Ionenschichten  $s_i(t)$  in Abhängigkeit von der Zeit.

$$s_e(t) = v_{0_e} \cdot t - \frac{q \cdot E_f}{2 \cdot m_e} \cdot t^2 \quad \text{und} \quad s_i(t) = v_{0_i} \cdot t - \frac{q \cdot E_f}{2 \cdot m_i} \cdot t^2 \quad \text{Gl.: 3-31}$$

In der Abbildung 3-11 sind die Kurven für die zurückgelegten Wege der Elektronen- und Ionenschichten und der Abstand der Ladungsträgerschichten in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Ionen werden dabei nur sehr gering beschleunigt. Die Elektronen, deren Anfangsgeschwindigkeit viel größer ist als die der Ionen, werden dagegen sehr stark abgebremst,

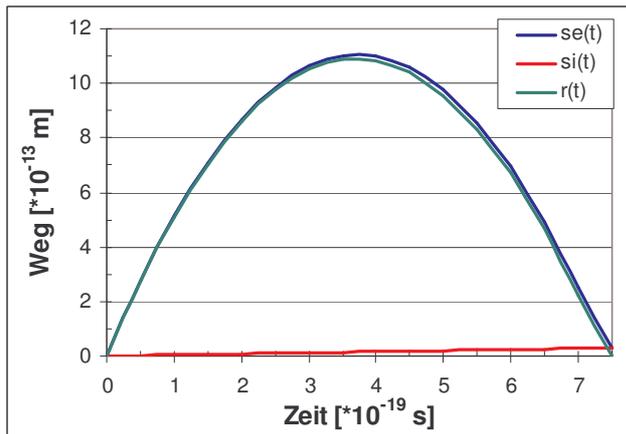


Abb.: 3-11 Weg der Elektronen- und Ionenschichten und der Abstand der Ladungsträgerschichten in Abhängigkeit von der Zeit.

erfahren dann eine Beschleunigung in die umgekehrte Richtung und bewegen sich auf die Ionen zu, bis sie wieder mit ihnen zusammentreffen. Der Zeitpunkt  $t_2$ , an dem die Elektronen- und Ionenschichten wieder zusammentreffen, kann mittels der Gleichung 3-30 berechnet werden, indem  $r(t) = 0$  gesetzt wird.

Der Abstand der Ladungsträgerschichten  $r(t)$  ist Null bei  $t_2 = 0$  und bei:

$$t_2 = 2 \cdot \frac{a}{b} \quad \text{Gl. 3-31}$$

Die Zeit für das Zusammentreffen der Ladungsträgerschichten beträgt  $t_2 = 7,4 \cdot 10^{-19}$  s.

Durch Einsetzen der Zeit  $t_2$  in die Weggleichungen der Ladungsträgerschichten erhält man den Weg, den die Schichten bis dahin zurückgelegt haben. Er beträgt  $s_e = s_i = 3,193 \cdot 10^{-14}$  m.

Zum Zeitpunkt des Zusammentreffens besitzen die Elektronen eine etwas geringere Geschwindigkeit als zu Beginn, die der Ionen hat hingegen etwas zugenommen. Danach entfernt sich die Elektronenschicht wieder von der der Ionen, jedoch in entgegengesetzter Richtung. Dabei wird die Ionenschicht wieder leicht abgebremst, bis sie erneut von der Elektronenschicht erreicht wird. Die Elektronenschicht schwingt um die der Ionen.

Die Berechnungen nach diesem groben Modell zeigen, dass sich die Elektronen und Ionen durch die Coulombwechselwirkungen nicht voneinander entfernen. Da sich dieses System in einem elektrischen Feld bewegt und somit ein Potentialfeld durchläuft, wird die Amplitude der Schwingung der Elektronenschicht geringer, d.h. nach dem Durchlaufen einer gewissen Anzahl an Schwingungen bewegen sich die Elektronen zusammen mit den Ionen als quasi-neutraler Teilchenstrom weiter bis zum Erreichen des Substrates. Die Geschwindigkeiten der Teilchen, bzw. deren Verteilung ist gleich. Die Elektronen haben dabei fast ihre gesamte kinetische Energie abgegeben, die von den Ionen aufgenommen wurde. Da die Elektronen zu Beginn die gleiche kinetische Energie wie die Ionen besaßen, bedeutet dies, dass sich die kinetischen Energien der Ionen etwa verdoppelt haben müssen.

Die Bestätigung dieser Berechnungen findet sich in den Untersuchungen, die Akhsakhalyan [107, 108] durchgeführt hat. Er konnte durch TOF-Messungen experimentell nachweisen, dass die Ionen gegenüber den Neutralteilchen im ablatierten Teilchenstrom die doppelte kinetische Energie besitzen.

### 3.9.2 Dauer und Länge des ionisierten Teilchenstromes vom Target zum Substrat

Die Länge und die Dauer des ablatierten ionisierten Teilchenstromes vom Target zum Substrat sind nicht konstant. Sie werden zunächst während der Ablation selbst durch die Teilchenemissionsdauer und die Geschwindigkeit der schnellsten Teilchen bestimmt, die zu Beginn der Teilchenemission vom Target ablatiert werden. Auf dem Weg vom Target zum Substrat vergrößern sich die Teilchenpulsdauer und die Teilchenpulslänge infolge der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der ablatierten Teilchen auf Grund der maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung.

Die Berechnung der Teilchenpulsdauer und Teilchenpulslänge vom Target zum Substrat erfolgt unter folgenden Annahmen:

- Die Teilchenemissionsdauer vom Target ist gleich der Laserpulsdauer und beträgt für die Elektronen und die Ionen  $\tau_{ep} = 30$  ns.
- Die vom Target emittierten Teilchen besitzen die gleichen kinetischen Energien und die gleiche maxwellsche Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilung. Dabei sind die Energieverteilungen identisch.
- In Folge der sehr starken Coulombwechselwirkungen zwischen den schnelleren Elektronen und den langsameren Ionen mit einer hohen Teilchendichte besitzen beide Teilchenarten bereits nach einer sehr kurzen Wegstrecke die gleichen Geschwindigkeiten und die gleichen maxwellschen Verteilungsfunktionen für die Geschwindigkeit (Kapitel 3.9.1).
- Als wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v_w$  wird die gemeinsame Geschwindigkeit der Elektronen und Ionen, hervorgerufen durch die Coulombwechselwirkungen nach der Ablation, angenommen, die bei der Maxwellshiftverteilung etwa dem Wert für den Verschiebungsfaktor entspricht (Kapitel 3.6).
- Als Temperatur wird der Wert aus Kapitel 3.6 eingesetzt, wie er zur Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung für den entsprechenden Verschiebungsfaktor verwendet wurde.

Teilchenemissionsdauer:  $\tau_{ep} = 30$  ns

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit :	$v_w = v_{er} = 40000 \text{ m/s } (\cong 100 \text{ eV})$
Mittlere Masse Bor-/Stickstoffion:	$m_i = 2,0605 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$
Temperatur:	$T = 6000 \text{ K}$

Die maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung zur Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich zu (aus Kapitel 3.6):

$$f_s(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left( \frac{m}{k_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot (v-v_{er})^2}{2 \cdot k_B \cdot T}} \quad \text{Gl.: 3-32}$$

Als Grenze für die niedrigste und die höchste Geschwindigkeit der Ionen für die Berechnung der Teilchenpulsdauer und der Teilchenpulslänge vom Target zum Substrat wurden die Geschwindigkeiten angenommen, bei denen sich der Wert der Verteilungsfunktion für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit auf das 1/e-fache reduziert hat ( $f_s(v_w)/e$ ). Diese Geschwindigkeiten betragen:

$$v_{1e} = 37100 \frac{\text{m}}{\text{s}} \qquad v_{2e} = 43300 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Die zeitabhängige Gleichung für die Teilchenpulslänge  $\Delta l$  ergibt sich zu:

$$\Delta l(t) = \Delta l_0 + v_{2e} \cdot t - v_{1e} \cdot t = \Delta l_0 + (v_{2e} - v_{1e}) \cdot t \quad \text{Gl.: 3-33}$$

Dabei bildet  $\Delta l_0 = v_{2e} \cdot \tau_{ep}$  die Teilchenpulslänge direkt nach dem Abschluss der Ablation mit der Dauer  $\tau_{ep} = 30 \text{ ns}$  und wird durch die Geschwindigkeit der schnellsten Teilchen bestimmt. Die Teilchenpulsdauer ist zu diesem Zeitpunkt gleich der Emissionsdauer. Die Zeit  $t$  beginnt nach dem Ablauf von  $\tau_{ep}$ .

Wird  $v_{2e} \cdot t = x$  und  $v_{1e} \cdot t = x_1$  gesetzt, ergibt sich die ortsabhängige Teilchenpulslänge  $\Delta l(x)$  zu:

$$\Delta l(x) = \Delta l_0 + x - x_1 = \Delta l_0 + \left( 1 - \frac{v_{1e}}{v_{2e}} \right) \cdot x \quad \text{Gl.: 3-34}$$

Der Wert für  $x$  bildet dabei die Koordinate für den Teilchenpulsanfang und der für  $x_1$  die für das Teilchenpulsende.

Die ortsabhängige Teilchenpulsdauer  $\Delta\tau(x)$  ergibt sich aus der Teilchenpulslänge dividiert durch die Geschwindigkeit der langsamsten Teilchen  $v_{le}$ .

$$\Delta\tau(x) = \frac{\Delta l(x)}{v_{le}}$$

Gl.: 3-35

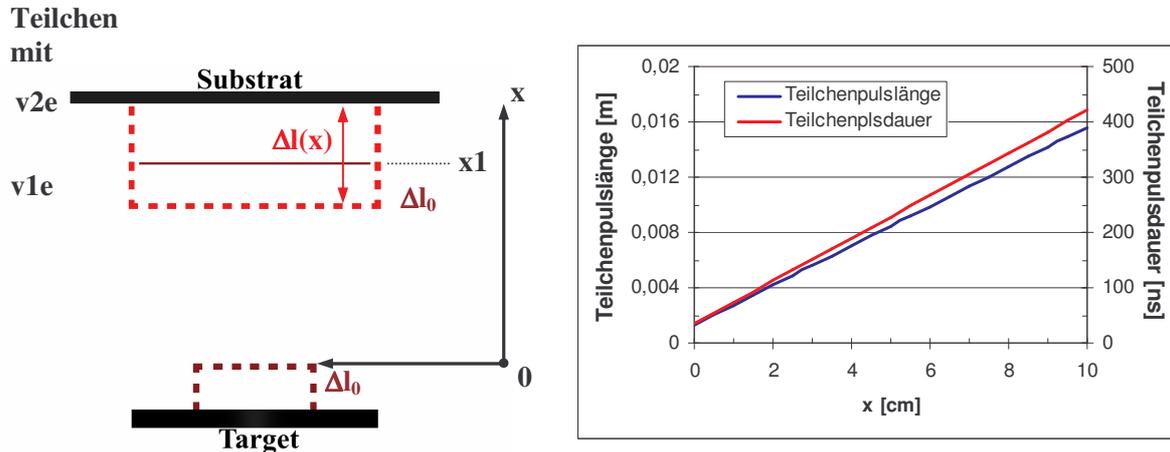


Abb.: 3-12 Prinzipskizze für die Teilchenpulslänge (links) und berechnete Teilchenpulslänge und Teilchenpulsdauer in Abhängigkeit von der Koordinate  $x$  (rechts).

Für diese Berechnungen ergaben sich im Einzelnen folgende Werte:

- Nach Abschluss der Ablation bzw. der Teilchenemission:

$$\Delta l_0 = 1,3 \text{ mm} \quad \Delta\tau = \tau_{ep} = 30 \text{ ns}$$

- Am Substrat in einem Abstand von  $x = 50 \text{ mm}$ :

$$\Delta l(x) = 8,5 \text{ mm} \quad \Delta\tau(x) = 228 \text{ ns}$$

- Am Substrat in einem Abstand von  $x = 70 \text{ mm}$ :

$$\Delta l(x) = 11,3 \text{ mm} \quad \Delta\tau(x) = 305 \text{ ns}$$

Vergleich der ermittelten Teilchenpulsdauer mit experimentellen Werten:

Die Teilchenpulsdauer wurde experimentell bestimmt. Zu diesem Zweck wurde ein Detektor, mit dessen Hilfe der zeitliche Intensitätsverlauf eines ionisierten Teilchenpulses gemessen werden konnte, an Stelle eines Substrates in einem Abstand von 70 mm über dem Target angeordnet. Die Targetlaserpulsfluenz betrug dabei  $20 \text{ J/cm}^2$  und infolgedessen besaßen die ablatierten Teilchen eine mittlere kinetische Energie von etwa 100 eV und damit einen Wert, wie er für das berechnete Beispiel verwendet worden ist. Der experimentell gemessene Intensitätsverlauf eines Teilchenpulses ist in der Abbildung 3-13 dargestellt. Es zeigt sich eine gute

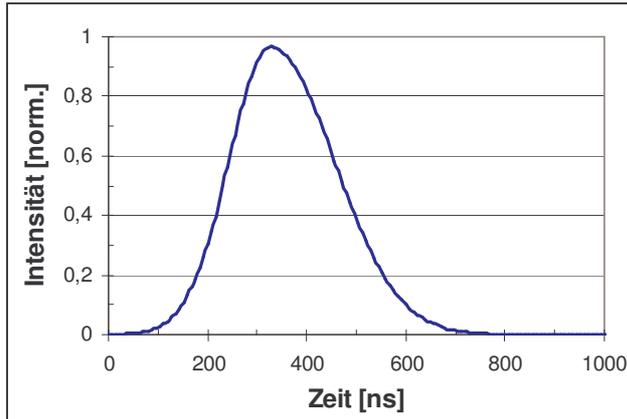


Abb.: 3-13 Detektorsignal, hervorgerufen durch einen ionisierten Teilchenpuls, in Abhängigkeit von der Zeit.

Übereinstimmung des gemessenen zeitlichen Verlaufes mit dem Verlauf, wie er infolge der maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der einzelnen Teilchen zu erwarten ist (siehe Abbildung 3-10). Weiterhin ergibt der Vergleich des berechneten Wertes für die Teilchenpulsdauer von 305 ns in einer Entfernung von 70 mm vom Target mit dem experimentell am gleichen Ort ermittelten Wert von etwa 300 ns ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

### 3.9.3 Berechnung der Teilchenstromstärkepulse vom Target zum Substrat

Aus den im vorherigen Kapitel 3.9.2 errechneten Werten für die Teilchenpulsdauer  $\Delta\tau(x)$  und der Anzahl der Ionen  $N$  können die dazugehörigen mittleren Ionen- und Elektronenstromstärkepulse vom Target zum Substrat abgeschätzt werden. Die Anzahl der Ionen und Elektronen wird dabei wieder mit jeweils  $N = 5 \cdot 10^{15}$  festgelegt. Die Stromstärke für den Teilchenpuls am Target nach Abschluss der Ablation bzw. der Teilchenemission errechnet sich wie folgt:

$$I_T = \frac{N \cdot q}{\tau_{ep}} = \frac{5 \cdot 10^{15} \cdot 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ As}}{30 \cdot 10^{-9} \text{ s}} = 26703 \text{ A} \quad \text{Gl.: 3-36}$$

Die Stromstärke für den Teilchenpuls am Substrat in einem Abstand von  $x = 70$  mm errechnet sich wie folgt:

$$I_T = \frac{N \cdot q}{\Delta\tau(x)} = \frac{5 \cdot 10^{15} \cdot 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ As}}{305 \cdot 10^{-9} \text{ s}} = 2627 \text{ A} \quad \text{Gl.: 3-37}$$

Diese Stromstärkepulse der Ionen und Elektronen kompensieren sich, da beide Ladungsträgerarten in annähernd gleicher Anzahl im Teilchenstrom enthalten sind und sich mit der gleichen Geschwindigkeit bzw. Geschwindigkeitsverteilung in die gleiche Richtung ausbreiten. Beim Versuch zur Trennung der beiden Ladungsträgerströme voneinander mit Hilfe elektrischer oder magnetischer Felder werden diese Ströme jedoch wirksam (siehe Kapitel 7).



rolytischem Weg hergestellt und lagen in reiner Form vor (BN-Target von der Firma Kurt J. Lesker Company und C-Target von der Firma Goodfellow Cambridge Limited). Bei einer Größe des Brennflecks des Laserstrahles auf dem Target im Bereich von 1 bis 3 mm<sup>2</sup> können Fluenzen bis in den Bereich von einigen 10 J/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Die durch den Laserstrahl ablatierten Teilchen (5) bewegen sich vorzugsweise senkrecht gerichtet von der Targetoberfläche weg (siehe Kapitel 3.1). Die Substrate werden an einem entsprechenden Substrathalter (6) in einem Abstand von 50 bis 70 Millimetern senkrecht über dem Target angeordnet, so dass die ablatierten Partikel dort die Schichtbildung bewirken. Durch einen in den Substrathalter integrierten und regelbaren Heizer ist es möglich, die Abscheidung der einzelnen Schichten bei gezielt einstellbaren Substrattemperaturen durchzuführen. Die Kontrolle der Temperatur erfolgt über ein zusätzliches Mantelthermoelement, welches mit seiner Messspitze auf der jeweiligen Substratoberfläche aufgeklemt wird. In die Apparaturen ist weiterhin jeweils eine Ionenquelle (7) implementiert, deren Ionenstrahl auf die Substratoberfläche bzw. auf die Oberfläche der aufwachsenden Schicht gerichtet werden kann. Dadurch kann ein zusätzlicher Energieeintrag in die aufwachsenden Schichten realisiert und zur Stöchiometrie-einstellung eine Schichtkomponente zusätzlich angeliefert werden, wie es bei der Erzeugung von c-BN Schichten erforderlich ist. Als Ionenquelle werden hierbei sowohl eine Kaufmann- als auch eine HF-Ionenquelle verwendet. Durch die in das Gasversorgungssystem (8) integrierten Massenflussregler kann durch die gezielte Einstellung der beiden Flüsse der verwendeten Arbeitsgase Argon und Stickstoff ein Ionenstrahl aus Argon- oder Stickstoff-Ionen oder einem vorgegebenen Gemisch aus beiden erzeugt werden. Weiterhin wird der Ionenstrahl vor der Schichtabscheidung zur Abstäubung von Verunreinigungen, wie z.B. Oxidschichten, von den Substratoberflächen genutzt, um die Haftfestigkeit der Schichten zu erhöhen. Um zu vermeiden, dass sich auf Schichten aus isolierenden Materialien, wie z.B. dem c-BN, Oberflächenladungen ausbilden können, ist in die Apparaturen zusätzlich eine Elektronenquelle zur Ladungskompensation (9) integriert.

Durch das Herausklappen des Klappspiegels (10) aus dem Strahlengang kann der bereits zur Ablation verwendete Laserstrahl durch ein zweites Strahlführungs- und Formungssystem (11) auch auf das Substrat bzw. auf die aufgewachsene Schicht gerichtet und gezielt über dessen Oberfläche gescannt werden. Da die Substratoberflächen durch den Laserstrahl zur Spannungsreduzierung (siehe Kapitel 5.2.4) nur erwärmt und kein Material abgetragen werden soll, werden Querschnitte des Laserstrahles auf der Substratoberfläche von 1 – 2 cm<sup>2</sup> und damit Fluenzen von nur einigen 100 mJ/cm<sup>2</sup> verwendet.

Zur Analyse und Kontrolle der Prozesse während der Schichtabscheidung stehen eine in-situ-

Ellipsometer- und eine in-situ- Spannungsmesseinrichtung zur Verfügung (**12, 13**).

Die Abscheidung der Schichten wird im Hoch- bzw. Ultrahochvakuum im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  Pa durchgeführt. Die Erzeugung des Vakuums erfolgt durch das Vakuumsystem (**14**), in dem jeweils eine Turbomolekularpumpe und eine davor in Reihe geschaltete Vorvakuum-pumpe verwendet werden. Die Kontrolle des Druckes erfolgte mittels eines Ionisationsvaku-ummers (**15**). Durch ein zusätzliches Massenspektrometer (**16**) kann die Arbeitsgasatmo-sphäre kontrolliert werden.

## 4.2 Bestimmung der mechanischen Spannungen in dünnen Schichten

Zur Bestimmung der mechanischen Spannungen in den Schichten werden in dieser Arbeit Substrate aus Silizium verwendet, auf denen die Schichtabscheidung erfolgt. Durch die Ver-wendung von entsprechend dünnen Substraten werden diese durch die mechanischen Span-nungen in den abgeschiedenen Schichten gebogen. Der Biegeradius der Substrate ist dabei von folgenden Faktoren abhängig:

Substrateigenschaften:	Elastizitätsmodul des Substrates
	Poisson-Zahl des Substrates
	Substratdicke
Schichteigenschaften:	Schichtdicke
	mechanischen Spannungen

Die Substrateigenschaften von Silizium sind bekannt. Der Elastizitätsmodul beträgt für Silizi-um mit [100]-Orientierung 169 GPa und mit [111]-Orientierung 220 GPa. Die Poisson-Zahl besitzt einen Wert von 0,3 und die Abscheidung erfolgte auf Substraten mit einer Dicke von 340  $\mu\text{m}$  und 660  $\mu\text{m}$ .

Wird nun die Schichtdicke und der Biegeradius des Substrates bestimmt, kann mit Hilfe der Stoney-Gleichung die mechanische Spannung der jeweiligen Schicht berechnet werden.

$$\sigma = \frac{E_s \cdot d_s^2}{6 \cdot (1 - \nu_s) \cdot d_f} \cdot \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \quad \text{Gl.: 4-1: (Stoney-Gleichung)}$$

$\sigma$	- mechanische Spannung
$E_s$	- Elastizitätsmodul der Substrate (Silizium)
$d_s$	- Substratdicke
$\nu_s$	- Poisson-Zahl der Substrate
$d_f$	- Schichtdicke
$r$	- Biegeradius des Substrates nach der Abscheidung
$r_0$	- Biegeradius des Substrates vor der Abscheidung

Die Ermittlung des Biegeradius und der Schichtdicke kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen, der ex-situ- und der in-situ-Methode.

Bei der ex-situ-Methode erfolgt die Bestimmung des Biegeradius außerhalb der Beschichtungsapparatur. Dabei wird die Krümmung des Substrats mittels eines Oberflächenprofilometers DEKTAK 3010 aufgenommen (Abb.: 4-2 links). Aus der erhaltenen Messkurve für die Substratkrümmung (Abb.: 4-2 rechts) kann mit Hilfe der Gleichung (Gl.: 4-2) aus dem horizontalen Verfahrensweg  $l$  und der sich ergebenden Höhendifferenz  $h$  der Biegeradius berechnet werden.

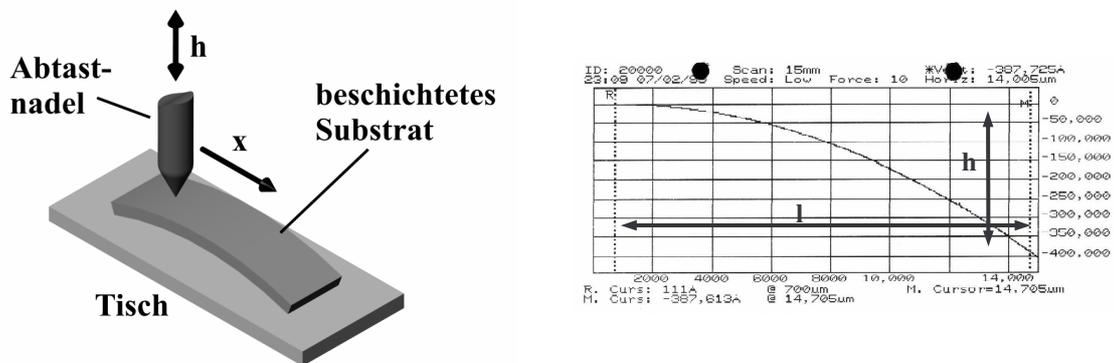


Abb.: 4-2 Prinzip Abtastung mittels Oberflächenprofilometers (links) und Messkurve der Substratkrümmung (rechts).

$$r = \frac{l^2 + h^2}{2 \cdot h} \quad \text{Gl.: 4-2}$$

Auf den zu beschichtenden Substraten wird während der Abscheidung ein Teil der Oberfläche, zum Beispiel an der Einspannstelle, abgedeckt, wodurch sich bei der Beschichtung eine Stufe zwischen beschichteter und unbeschichteter Oberfläche ausbildet. Die Höhe dieser Stufe, welche die Schichtdicke darstellt, kann ebenfalls mittels des Oberflächenprofilometers gemessen werden.

Die auf diese Weise ermittelten Werte für den Biegeradius und die Schichtdicke werden anschließend in die Stoney-Gleichung eingesetzt und man errechnet die mittlere Spannung der gesamten abgeschiedenen Schichtdicke.

Im Gegensatz dazu ist es bei der in-situ-Methode möglich, den Biegeradius des Substrates innerhalb der Beschichtungsapparatur, d. h. auch während der Abscheidung zu messen. Eine dünne Substratzunge (Cantilever) wird nur auf einer Seite fest in den Substrathalter einge-

spannt, was eine freie Verbiegung sowohl nach oben als auch nach unten zulässt. Ein in die Apparatur eingekoppelter Strahl einer Laserdiode mit einer Wellenlänge von 670 nm (rot) wird so auf die frei stehende Seite des Substrates gerichtet, dass der am Substrat reflektierte Strahl auf einen positionsempfindlichen Detektor (PSD) fällt. Verbiegt sich das Substrat infolge der mechanischen Spannungen in den abgeschiedenen Schichten, so ändert der reflektierte Strahl seine Richtung und somit auch seine Position auf dem Detektor. Der Strahl einer zweiten Laserdiode wird auf den Substrathalter gerichtet, wobei sein reflektierter Strahl auf einen zweiten PSD fällt. Dies wird genutzt, um externe Einflüsse, die nicht auf die Verbiegung der Substrate durch mechanische Spannungen zurückzuführen sind, wie etwa die thermische Ausdehnung des Substrathalters, zu kompensieren.

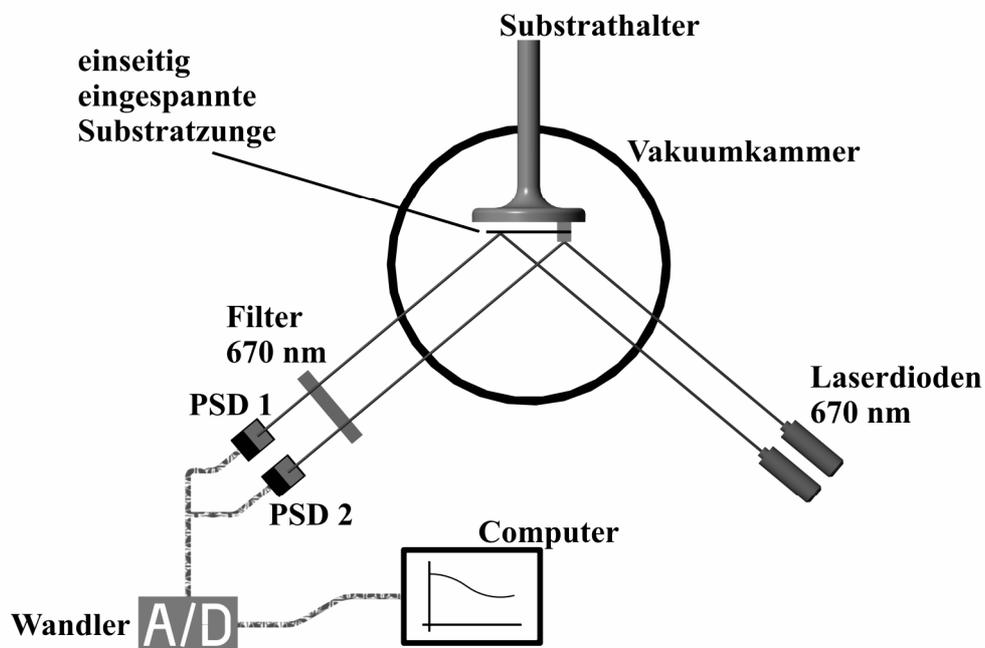


Abb.: 4-3 Prinzipskizze des Aufbaus zur Bestimmung der mechanischen Spannungen mittels in-situ-Methode.

Die Signale der Detektoren werden über eine elektronische Schaltung und einen A/D Wandler auf einen Computer übertragen, in dem die Position der Laserstrahlen auf dem jeweiligen Detektor berechnet wird. Aus der Differenz der Position des Laserstrahles vor der Beschichtung  $p_0$  und die zu einem bestimmten Zeitpunkt ermittelte Position  $p_i$  wird die Verschiebung  $\Delta v$  berechnet.

$$\Delta v = p_i - p_0 \quad \text{Gl.: 4-3}$$

Aus dem bekannten geometrischen Aufbau der Beschichtungsapparatur, dem Aufbau der in-situ-Messeinrichtung und der berechneten Verschiebung des Laserstrahles kann der Biegeradius  $r$  des Substrates in einer ersten Näherung mittels der folgenden Gleichung (Gl.: 4-4) [109] berechnet werden.

$$r = (l_0^2 \cdot \cos \alpha_0 + 2a \cdot l_0) \cdot \frac{1}{\Delta v} \quad \text{Gl.: 4-4}$$

Dabei sind  $l_0 = 0,01 \dots 0,025$  m der Abstand der Messstelle auf dem Substrat zur Einspannstelle im Halter,  $a = 0,4$  m der Abstand der Messstelle vom positionsempfindlichen Detektor und  $\alpha_0 = 30^\circ$  der Winkel zwischen dem einfallenden Laserstrahl und der Substratoberfläche.

Die Stärke der Ausgangssignale der positionsempfindlichen Detektoren ist abhängig von der eingestrahnten Intensität der am Substrat reflektierten Diodenlaserstrahlen und diese ist wiederum interferenzbedingt abhängig von der abgeschiedenen Schichtdicke. Mit Hilfe bekannter Gleichungen kann die Reflexion in Abhängigkeit von der Schichtdicke und den optischen Eigenschaften, wie dem Brechungsindex der Schichten, an einem Mehrschicht-Substrat-System unter einem bestimmten Einfallswinkel berechnet werden. Somit lässt sich die Schichtdicke zum Zeitpunkt der Messung sowie die Schichtaufwachsrates in-situ bestimmen. Durch das Einsetzen der erhaltenen Werte für die Schichtdicke und den Biegeradius in die Stoney-Gleichung (Gl.: 4-1) kann die Gesamtspannung der bis zu diesem Zeitpunkt abgeschiedenen Schicht berechnet werden. Durch das Wiederholen der Messung in bestimmten Zeitabständen ist es möglich, die Entwicklung und den Verlauf der mechanischen Spannungen in den Schichten während der Abscheidung zu untersuchen.

Die Messeinrichtung erlaubt es, alle 5 Sekunden eine Messung der mechanischen Gesamtspannung vorzunehmen. In dieser Zeit wird eine Einzelschicht mit der Dicke  $d'$  und der Einzelschichtspannung  $\sigma'$  abgeschieden. Die mechanische Spannung dieser Einzelschicht kann aus den Werten der Gesamtspannung für die gesamte Schicht und für die Schicht ohne diese Einzelschicht berechnet werden. Der Weg zur Berechnung erfolgt über den Kraftansatz und ist im Folgenden dargestellt.

Es gilt:

$$\sigma = \frac{F}{A} \Rightarrow F = \sigma \cdot A$$

$$F_2 = F_1 + F'$$

$$\sigma_2 \cdot A_2 = \sigma_1 \cdot A_1 + \sigma' \cdot A'$$

mit

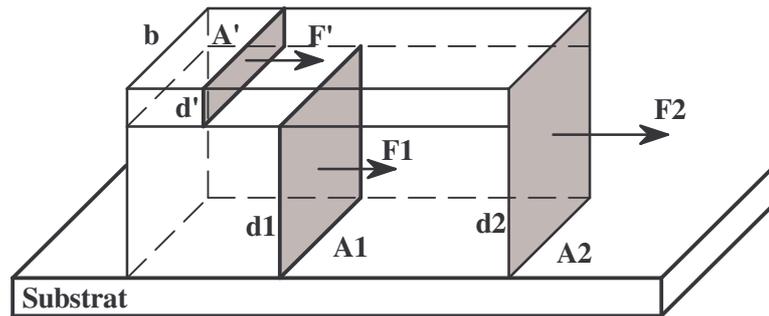
$$A = b \cdot d$$

ergibt sich

$$\sigma_2 \cdot d_2 \cdot b = \sigma_1 \cdot d_1 \cdot b + \sigma' \cdot d' \cdot b$$

$$\sigma_2 \cdot d_2 = \sigma_1 \cdot d_1 + \sigma' \cdot d'$$

$$\sigma' = \frac{\sigma_2 \cdot d_2 - \sigma_1 \cdot d_1}{d'}$$



Indizierung:

1 – vor der Abscheidung der Einzelschicht

2 – nach der Abscheidung der Einzelschicht

' - Einzelschicht

Gl.: 4-5

### 4.3 Kontrolle durch in-situ Ellipsometrie

Mit einem Ellipsometer stand eine weitere in-situ Analyseinrichtung zur Abscheidung der Schichten zur Verfügung. Das Gerät LPS-02 der Firma DünnschichtTechnik Prof. Dr. H. Schwiecker GmbH arbeitete bei einer festen Wellenlänge im sichtbaren Bereich von 678,3 nm und einem Einfallswinkel von 70° zur Substratnormalen. Bei der Messung mittels Ellipsometrie wird die zu beschichtende Probe mit linear polarisiertem Licht unter einem definierten Winkel bestrahlt. Der an der Probe reflektierte Strahl ist im Allgemeinen elliptisch polarisiert. Durch die Analyse der Elliptizität dieses reflektierten Strahles können Informationen über die optischen Eigenschaften von Oberflächen und dünnen Schichten gewonnen werden, die eine Bestimmung des Brechungsindex und des Absorptionsindex sowie der Schichtdicke gestatten [110].

Durch das Einsetzen von bekannten Werten für den Brechungs- und den Absorptionsindex in das zum Ellipsometer gehörende Computerprogramm ist es möglich, den Verlauf der Elliptizität für die jeweilige abzuschneidende Schicht im Vorfeld zu simulieren. Während der Abscheidung selbst kann dann ein ständiger Vergleich zwischen simuliertem und tatsächlichem Verlauf durchgeführt werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit, bereits während des Beschichtungsprozesses folgende Parameter der aufwachsenden Schicht zu bestimmen:

- Schichtaufwachsrate: Sie ist besonders wichtig bei der Abscheidung von ionengestützten Prozessen wie dem des kubischen Bornitrids, bei dem die Schichtaufwachsrate insbesondere während der Nukleation in einem bestimmten Verhältnis zur Ionenstromdichte der Ionenquelle stehen muss.
- Schichtphase: Am Verlauf der Messkurve kann beurteilt werden, welche Schichtphase, hexagonales oder kubisches Bornitrid bzw. graphit- oder diamantartiger Kohlenstoff, gerade abgeschieden wird.
- Schichtdicke: Es können Schichten oder auch Subschichten mit einer definierten Dicke abgeschieden werden, so zum Beispiel eine 40 nm dicke h-BN Haftschrift und danach eine 200 nm dicke c-BN Schicht.

Somit ist es möglich, bereits während der Abscheidung gezielt in den Beschichtungsprozess einzugreifen und gegebenenfalls die Parameter entsprechend zu verändern.

#### 4.4 Nachweis von c-BN mittels Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie bietet die Möglichkeit zum Nachweis von kubischen und hexagonalen Bornitridphasen in den abgeschiedenen Schichten. Die Untersuchungen wurden mit dem zur Verfügung stehenden Infrarotspektrometer SPECORT M80 der Firma Carl Zeiss Jena

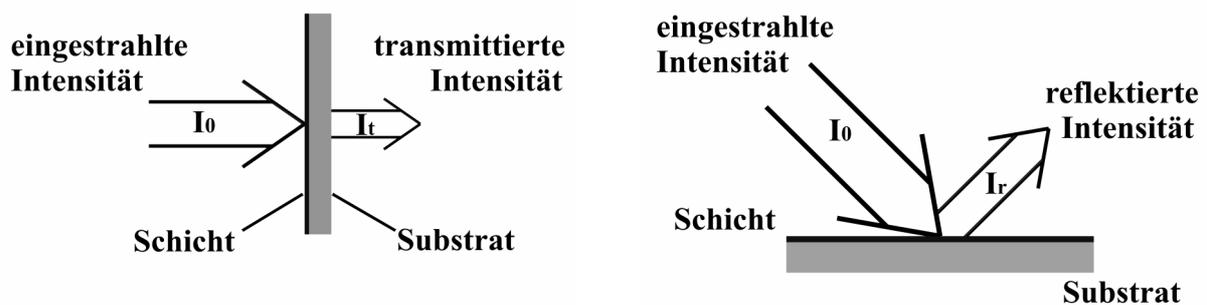


Abb.: 4-4 Infrarotspektroskopie-Messung in Transmission (links) und Infrarotspektroskopie-Messung in Reflexion (rechts).

durchgeführt. Die Messungen können dabei in Transmission oder in Reflexion erfolgen. Bei der Messung in Transmission wird die Probe senkrecht mit einem Wellenlängenspektrum von 1700 bis  $600\text{ cm}^{-1}$  bestrahlt und die transmittierte Intensität mittels eines Detektors registriert (Abb.: 4-4 links). Voraussetzung dafür ist die Verwendung von Substraten, die selbst eine genügende Transmission in diesem Wellenlängenbereich aufweisen, wie z. B. dünne Substra-

te aus Silizium mit Dicken von maximal 1 Millimeter. Im Gegensatz dazu erfolgt die Bestrahlung bei der Messung in Reflexion an nicht transmittiven Substraten wie z.B. WC-Hartmetall je nach Einstellung unter einem Winkel von  $20^\circ$  oder  $70^\circ$  und die reflektierte Intensität wird mittels eines weiteren Detektors registriert (Abb.: 4-4 rechts).

Der Absorptionsgrad  $I(d)/I_0$  eines Stoffes ist abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge  $\lambda$  und des wellenlängen- und temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\alpha = f(\lambda, T)$  und wird mittels des Lambert'schen Gesetzes (Gl.: 3-6) bestimmt. Insbesondere mit elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich können material- und phasencharakteristische Gitterschwingungen angeregt werden. Dabei erfolgt die Anregung solcher Gitterschwingungen eines Stoffes nur bei der Einstrahlung von bestimmten Wellenlängen und ist für jeden Stoff bzw. jede Phase eines Stoffes charakteristisch. Durch die Erhöhung der Absorption infolge der Anregung verringert sich jedoch der transmittierte bzw. der reflektierte Anteil der Strahlung, der mit dem Detektor registriert wird. In Abb.: 4-5 ist der typische Verlauf eines Infrarotspektrums,

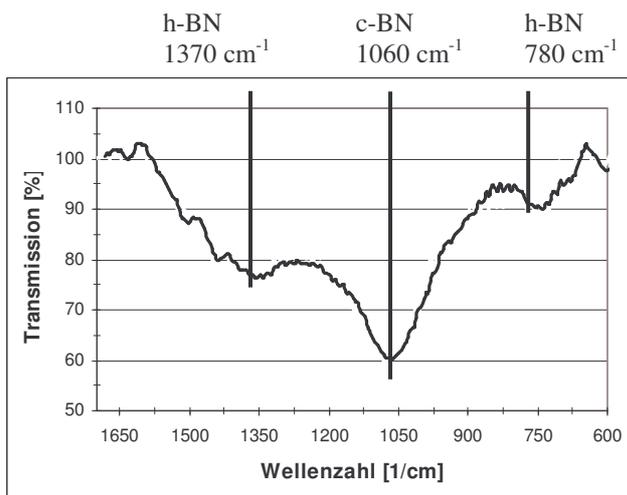


Abb.: 4-5 Infrarotspektrum einer Schicht aus h-BN und c-BN gemessen in Transmission.

gemessen in Transmission, dargestellt, wie es bei der Bestrahlung von Schichten bestehend aus h-BN und c-BN entsteht. So weist die hexagonale Bornitridphase jeweils einen Absorptionspeak bei einer Wellenzahl von  $1370\text{ cm}^{-1}$  und  $780\text{ cm}^{-1}$  und die kubische Phase bei einer Wellenzahl von  $1060\text{ cm}^{-1}$  auf. Des Weiteren kann durch den prozentualen Wert der einzelnen Transmissionspeaks die Schichtdicke der einzelnen Bor-

nitridphasen abgeschätzt werden, dass heißt, je dicker die einzelnen Phasen sind, desto geringer ist der prozentuale Wert der reflektierten bzw. transmittierten Intensität. Die Zuordnung der Schichtdicke der Phasen zu dem jeweiligen prozentualen Wert erfolgt durch Vergleichen mit Messungen von Schichten, bei denen die Dicken der Schichtphasen bekannt sind. Die beobachtete Verschiebung der Peaks relativ zu den exakten Werten ist eine Folge der inneren mechanischen Schichtspannungen. Bei den Messungen in Transmission ist die Absorption durch das Substratmaterial berücksichtigt und herausgerechnet worden.

#### 4.5 Bestimmung der Haftfestigkeit mittels Ritztest nach DIN V ENV 1071 Teil 3

Die Untersuchungen zur Haftfestigkeit der abgeschiedenen Schichten auf den verschiedenen Substratmaterialien erfolgte mittels dem Ritztest an einem IPA-Scratchtester (Gerät hergestellt vom Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung Stuttgart) nach DIN V ENV 1071 Teil 3.

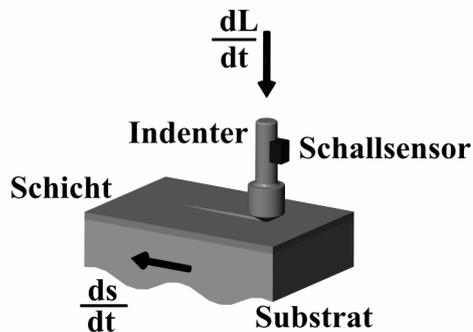


Abb.: 4-6 Prinzipieller Aufbau der Ritzapparatur.

Als Ritzindenter wurde dabei ein Diamantkegel mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$  und einem Spitzenradius von  $0,2\text{ mm}$  verwendet, wie er auch zur Messung der Härte nach Rockwell eingesetzt wird. Die Messungen erfolgten dynamisch, das heißt, der Indenter wurde gleichförmig über die zu messenden Proben gefahren und dabei die Last  $L$  (Kraft mit der der Indenter auf

die Probe drückt) kontinuierlich erhöht. Die erforderlichen Parameter, wie die Lastzuwachsrate und die Verfahrgeschwindigkeit, wurden vor der Messung eingestellt und während der Messung selbst bis zum Erreichen der ebenfalls eingestellten Maximallast konstant gehalten. Während der Messung zeichnete das Gerät sowohl die Reibungskraft  $F_R$  als auch die Schallemission als Funktion der Last auf. Aus dem Quotienten von Reibungskraft und Last (Normalkraft) wurde der Reibungskoeffizient ( $\mu = F_R/L$ ) berechnet. Die Auswertung erfolgte dabei durch die Betrachtung des Kurvenverlaufes der Reibungskraft, da die Kurve bei einem Versagen der Schicht einen deutlichen Anstieg aufweist. Auch die aufgezeichnete Schallemission konnte für die Auswertung genutzt werden, da diese auch durch Rissbildungen in der Schicht hervorgerufen wird ohne dass die Haftfestigkeit der Schicht selbst versagt. Diese Beobachtungen wurden durch die Betrachtung der Ritzspur unter dem optischen Mikroskop unterstützt.

Die Last, bei der eine Schädigung der Schicht eintritt wird als „Kritische Last“  $L_C$  bezeichnet. Für die Beurteilung des Verbundes zwischen Schicht und Substrat ist die genaue Kenntnis des Schichtversagensmechanismus erforderlich. Jeder aufgetretene Fehler besitzt dabei sein eigenes typisches Erscheinungsbild. Aus diesem Grund wird generell zwischen 3 Lasten ( $L_{C1}$ ,  $L_{C2}$ ,  $L_{C3}$ ) unterschieden.

- $L_{C1}$ : Bildung erster Risse innerhalb der Ritzspur durch Zugspannungen hinter dem Inden-

ter oder durch Druckspannungen davor.

- $L_C2$ : Bildung von Rissen oder erste punktuelle Ausplatzungen am seitlichen Rand der Ritzspur durch die Biegebeanspruchung der Schicht, wenn der Indenter tiefer in das Material hineindrückt (besonders bei weicheren Substraten).
- $L_C3$ : Vollständiges Abplatzen der Schicht durch das Versagen der Haftfestigkeit infolge der hohen Scherkräfte am Schicht-Substrat-Interface.

In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Haftfestigkeit mit Hinblick auf den Einsatz der erzeugten Schichten als Verschleißschutzschichten als Kritische Last der Wert von  $L_C3$  verwendet. Der Wert für die Haftfestigkeit wurde nach dem Modell von Benjamin und Weaver (1959) (aus DIN V ENV 1071 Teil 3) bestimmt. In diesem Modell werden die Werte für die

$$\sigma_A = K \cdot \sqrt{\frac{L_C \cdot H}{\pi \cdot R^2}}$$

$\sigma_A$	- Haftfestigkeit	
$L_C$	- Kritische Last	
$H$	- Substrathärte	
$R$	- Radius Ritzkörper	
$K$	- Korrekturfaktor (0,2 – 1)	

Gl.: 4-6

Substrathärte und die Geometrie des Prüfkörpers berücksichtigt. Dagegen fließen die Größen Oberflächenrauigkeit, Morphologie und Schichtdicke nicht in die Berechnung ein.

In der Praxis hat sich die Angabe der Kritischen Last in Newton zur Beurteilung der Haftfestigkeit durchgesetzt und wird auch in dieser Arbeit verwendet. Die Abscheidung der Schichten zur Bestimmung der Haftfestigkeit erfolgte überwiegend auf ebenen polierten Substraten, um einerseits die Einflüsse durch raue Oberflächen zu minimieren und andererseits die Haftfestigkeit der Schichten untereinander vergleichen zu können. Das Hauptaugenmerk liegt dabei nicht bei den Absolutwerten für die Kritische Last, sondern in dem Vergleich derselben für die jeweiligen Schichten untereinander, um entscheiden zu können, welche Schicht eine höhere Haftfestigkeit aufweist. Welcher Absolutwert für die Haftfestigkeit einer Schicht für einen Einsatz als Verschleißschutzschicht ausreichend ist, muss immer erst in einem Praxistest ermittelt werden.

#### 4.6 Elektronenmikroskopie

Die Untersuchungen zur Mikrostruktur der mittels Laserpulsablation abgeschiedenen Kohlenstoff- und Bornitridschichten wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und -beugung (TED) im Strukturlabor der TU Chemnitz an dem dort vorhandenen Gerät „Philips CM 20 FEG 200 keV“ durchgeführt.

Die Analyse der Oberflächenstruktur der Schichten erfolgte ebenfalls im Strukturlabor der TU Chemnitz mittels Rasterelektronenmikroskopie an einem „SEM 515“ der Firma Philips und einem „Nova Nano SEM“ der Firma FEI.

#### **4.7 Elektronenverlustspektroskopie (EELS)**

Die Elektronenverlustspektroskopie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Struktur von dünnen Schichten. Von den zu messenden Proben wird jeweils ein dünner Querschnitt präpariert und mit einem Elektronenstrahl innerhalb eines definierten Energiespektrums der Elektronen durchstrahlt. Durch Wechselwirkungen mit den Elektronen der Atome im Schichtmaterial werden die eingestrahlten Elektronen inelastisch gestreut und geben einen Teil Ihrer Energie ab. Die entstehenden Energieverlustspektren sind dabei in erster Linie von der Struktur abhängig und für jedes Material charakteristisch. Die Messungen wurden ebenfalls im Strukturlabor der TU Chemnitz an dem Transmissionselektronenmikroskop „Philips CM 20 FEG 200 keV“ durchgeführt.

#### **4.8 Bestimmung der optischen Eigenschaften von ta-C-Schichten**

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften der ta-C-Schichten erfolgte mittels Photospektroskopie unter Verwendung eines „SPECORD M40“ der Firma Carl-Zeiss-Jena. Die Abscheidung der zu messenden Schichten erfolgte hierbei auf beidseitig polierten Quarzglassubstraten. Die Messungen wurden in Transmission und in Reflexion (Einfallswinkel  $20^\circ$  zur Substratnormalen) durchgeführt und im Anschluss daraus der Brechungs- und der Absorptionsindex berechnet. Als Grundlage für die Berechnungen dienten die bekannten Gleichungen für absorbierende Schichten auf transparenten Substraten [111]. Die Bestimmung der optischen Bandlücke erfolgte nach der Methode von Tauc, die für amorphe Halbleiter gilt [112].

#### **4.9 Bestimmung der Härte und des E-Moduls von ta-C- und c-BN-Schichten mittels Nanoindentation**

Die Bestimmung der Härte der ta-C- und der c-BN-Schichten erfolgte im Labor der Professur Festkörperphysik der TU Chemnitz und in der ASMEC GmbH Rossendorf mittels des dynamischen Nanoindentations-Verfahrens. Dabei wurde mit dem verwendeten Gerät „UMIS 2000“ ein Berkovich-Indenter in die jeweilige Schicht eingedrückt und die Last-

Eindringkurve ermittelt, aus der mittels der Oliver-Pharr-Methode [113] nach dem ISO14577 Standard die Vickersmikrohärte und der E-Modul berechnet werden konnte. An jeder Probe wurden 10 Messungen durchgeführt und der arithmetische Mittelwert gebildet.

#### **4.10 Bestimmung der Dichte und des E-Moduls von c-BN-Schichten mittels Oberflächenwellenspektroskopie (SAWS)**

Die Bestimmung des E-Moduls und der Dichte erfolgte im Institut Physikalische Chemie der Universität Heidelberg mittels der Oberflächenwellenspektroskopie (SAWS). Die Anregung der Oberflächenwellen erfolgte dabei mittels eines frequenzverdreifachten Nd:YAG-Lasers ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ). Die Bestimmung des E-Moduls und der Dichte erfolgte durch die Fouriertransformation von 2 SAW-Pulsen, die bei unterschiedlichen Distanzen zwischen Anregung und Detektion gemessen wurden und durch einen Vergleich der gemessenen mit der theoretisch berechneten Dispersionskurve für die Phasengeschwindigkeit [97].

#### **4.11 Chemischer Reinigungsprozess**

Die chemische Reinigung der Proben wurde in einer Apparatur bei der Firma IONBOND in Wüstenbrand durchgeführt. Der Reinigungsprozess, der von Mitarbeitern der Firma Roth & Rau AG unter Berücksichtigung jahrelanger Erfahrungen entwickelt wurde, besteht aus den folgenden 8 Schritten:

1. Reinigung in einem stark basischen Reiniger im Tauchbad bei einer Temperatur von 80 °C (kommerzieller Reiniger der Firma Stockmeier Group Germany: Loeffler 1039).
2. Reinigung mit dem gleichen Reiniger im Ultraschalltauchbad bei 70 °C.
3. Spülung mit destilliertem Wasser
4. Reinigung in einem Neutralreiniger im Tauchbad bei 60 °C (kommerzieller Reiniger der Firma Bandelin: Tickopur)
5. Reinigung mit destilliertem Wasser im Tauchbad
6. Reinigung mit destilliertem Wasser im Ultraschalltauchbad
7. Spülung mit destilliertem Wasser
8. Trocknung

Die Zeit der einzelnen Schritte ist abhängig vom Grad der Probenverunreinigung. Bei den verwendeten Proben wurde eine Zeit für die einzelnen Schritte von 2 bis 5 Minuten angewandt.

## 5 Abscheidung von wasserstofffreien tetragonal gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C) mittels Laserpulsablation (PLD)

Für die Abscheidung von tetragonal gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten mit überwiegend  $sp^3$ -Bindungsanteilen (ta-C-Schichten) mittels Laserpulsablation wurden Targets, bestehend aus Graphit, eingesetzt. Diese kommerziell erhältlichen Targets werden auf pyrolytischem Weg hergestellt und besitzen eine Reinheit von 99,9%. Dadurch wird ein Einbau von Fremdstoffen, z. B. Wasserstoff, in die Schichten verhindert, wie es zum Beispiel bei der Schichtabscheidung mittels CVD-Verfahren der Fall ist. Somit ist es bei Einsatz des PLD-Verfahrens möglich, nahezu reine, wasserstofffreie Kohlenstoffschichten abzuscheiden.

### 5.1 Abscheidung von ta-C-Schichten mit hohem $sp^3$ -Bindungsanteil

Wie bereits im Kapitel 2.1.5 beschrieben, ist die Härte der ta-C-Schichten vom  $sp^3$ -Bindungsanteil (diamantartiger Bindungsanteil) abhängig. Je höher der Anteil an  $sp^3$ -Bindungen ist, desto höher ist auch die Härte. In den folgenden Kapiteln ist der jeweilige Einfluss der wichtigsten Schichtabscheideparameter auf den  $sp^3$ -Bindungsanteil in den abgeschiedenen Schichten untersucht worden. Die Bestimmung der  $sp^2$ - (graphitartigen) und der  $sp^3$ - (diamantartigen) Bindungsanteile in den Schichten wurde mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie durchgeführt. Die Bestimmung des Verhältnisses von  $sp^2$ - zu  $sp^3$ -Bindungsanteilen konnte dabei insbesondere mit dem Maximum in den K-Kanten-Spektren bei einer Energie von 286 eV erfolgen, welches ausschließlich durch die  $sp^2$ - $\pi^*$ -Bindungen hervorgerufen wird. Dazu wurde die Intensität dieses Maximums ( $I_\pi$ ) ins Verhältnis zu der Intensität des Maximums ( $I_\sigma$ ) gesetzt, welches bei einer Energie von 296 eV von den  $sp^2$ - und den  $sp^3$ - $\sigma^*$ -Bindungen hervorgerufen wird und mit dem entsprechenden Verhältnis einer rein  $sp^2$ -gebundenen (graphitisch) amorphen Kohlenstoffschicht verglichen [114]. Unter der Voraussetzung, dass nur  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Bindungsanteile in den Schichten enthalten sind, kann der  $sp^3$ -Bindungsanteil ( $c_{sp^3}$ ) mit der Gleichung 5-1 berechnet werden [115].

$$c_{sp^3} = \frac{1-q}{1+\frac{q}{3}} \quad \text{mit} \quad q = \frac{(I_\pi / I_\sigma)}{(I_\pi / I_\sigma)_{graph.}} \quad \text{Gl.: 5-1}$$

Als Graphitstandard wurde eine amorphe graphitische Kohlenstoffschicht verwendet, welche mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurde.

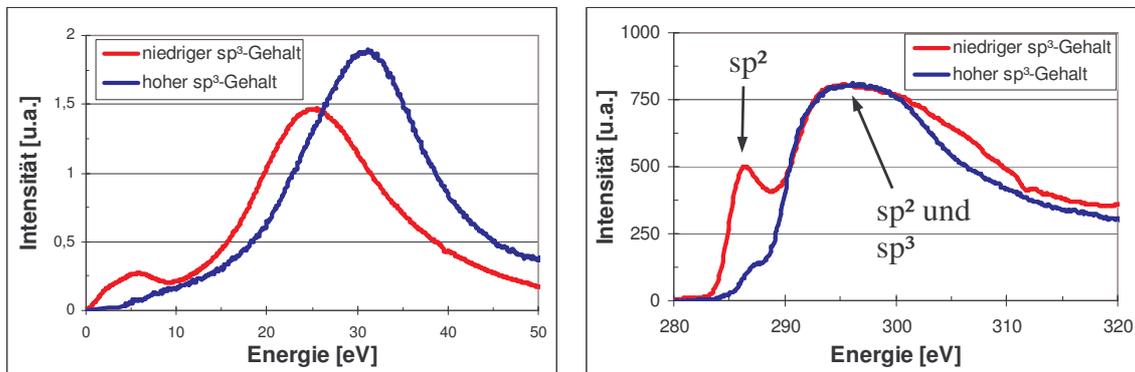
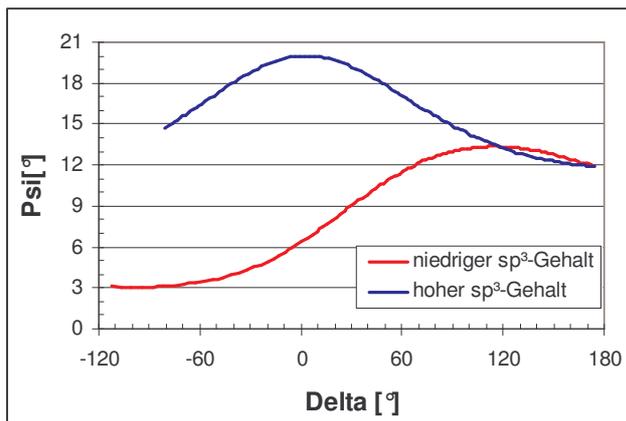


Abb.: 5-1 EELS-Spektren von Kohlenstoffschichten abgeschieden mittels Laserpulsablation, gemessen bei niedrigen Energien und in der K-Kante des Kohlenstoffs.

Zusätzlich kam während der Schichtabscheidung das Ellipsometrieverfahren (siehe Kapitel 4.3) zum Einsatz. Auf Grund der unterschiedlichen Werte für den Brechungs- sowie den Absorptionsindex in Abhängigkeit vom  $sp^3$ -Gehalt (siehe Abbildung 5-2) kann durch den Vergleich der in-situ gemessenen mit der entsprechend simulierten Kurve schon während der Abscheidung eine Aussage getroffen werden, ob sich der  $sp^3$ -Gehalt in den Schichten geändert hat.



Werte für die Simulation:

Siliziumsubstrat:  $n = 4,06$   $k = 0,016$

hoher  $sp^3$ -Gehalt:  $n = 2,59$   $k = 0,02$

niedriger  $sp^3$ -Gehalt:  $n = 2,8$   $k = 0,32$

( $n$  – Brechzahl;  $k$  – Absorptionsindex)

Abb.: 5-2 Simulierte Ellipsometerkurven von 100 nm dicken ta-C-Schichten mit unterschiedlichem  $sp^3$ -Gehalt auf einem Siliziumsubstrat.

### 5.1.1 Einfluss der Laserpulsfluenz auf den $sp^3$ -Bindungsanteil

Der  $sp^3$ -Bindungsanteil und damit verbunden auch die Schichteigenschaften werden wesentlich von der Laserpulsfluenz auf dem Target bestimmt. Aus dem Kapitel 3.5 ist bekannt, dass die mittleren kinetischen Energien der ablatierten Teilchen weitestgehend durch die Laserpulsfluenz bestimmt werden. Durch die veränderbare Pulsenergie des Lasers und durch die Veränderung der Fokusfläche des Laserstrahles auf dem Target kann die Laserpulsfluenz auf dem Target in einem sehr weiten Bereich variiert werden. In den hier dargestellten Untersuchungen wurden Kohlenstoffschichten mit sonst gleichen Prozessparametern hergestellt und nur jeweils die Laserpulsfluenz verändert. Die Ablationsschwelle für Kohlenstoff liegt bei der Laserwellenlänge von  $\lambda = 248$  nm und einer Laserpulsdauer von  $\tau = 30$  ns bei  $1,4$  J/cm<sup>2</sup> (siehe Kapitel 3.8) und bildet die untere Grenze des untersuchten Fluenzbereiches. Bei Laserpulsfluenzen kleiner  $6$  J/cm<sup>2</sup> besitzen die Schichten noch einen sehr geringen Anteil an  $sp^3$ -Bindungen. So beträgt zum Beispiel der  $sp^3$ -Bindungsanteil bei einer Fluenz von  $3,3$  J/cm<sup>2</sup> nur etwa  $20$  %, wobei die mittleren kinetischen Energien der Targetteilchen einen Wert von  $20$  eV besitzen. Die experimentell ermittelte Abhängigkeit des  $sp^3$ -Bindungsanteiles von der Laserpulsfluenz sowie die entsprechenden mittleren kinetischen Energien der ablatierten Teilchen sind in Abbildung 5-3 dargestellt. Ab einer Laserpulsfluenz von  $6$  J/cm<sup>2</sup> steigt der Anteil an  $sp^3$ -Bindungen sehr stark auf  $70$  % an. Bei diesen Fluenzen besitzen die vom Target ablatierten Teilchen bereits mittlere kinetische Energien von  $35$  eV (siehe Abbildung 3-7 (a)). Bei weiterer Erhöhung der Laserpulsfluenz steigt der  $sp^3$ -Bindungsanteil auf einen Maximalwert von  $85$  % im Fluenzbereich zwischen  $12$  und  $20$  J/cm<sup>2</sup>. Demnach bildet sich ein hoher  $sp^3$ -

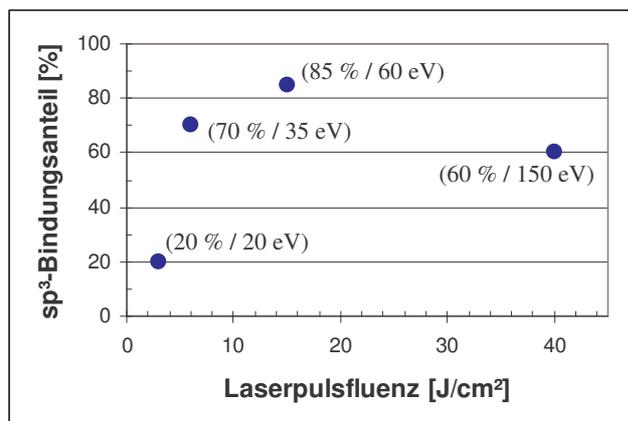


Abb.: 5-3  $Sp^3$ -Bindungsanteil in ta-C-Schichten in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz.

Bindungsanteil dann heraus, wenn die auf dem Substrat auftreffenden Targetteilchen eine genügend hohe kinetische Energie besitzen, was bei genügend hohen Laserpulsfluenzen der Fall ist. Diese hohen kinetischen Energien bewirken, dass sich die schichtbildenden Teilchen nicht nur an der Oberfläche anlagern, sondern auch zum Teil in die Schichtoberfläche implantiert werden. Bei der Verwendung von höheren Fluenzen im Bereich von  $25$  bis  $30$  J/cm<sup>2</sup> beginnt der Gehalt an  $sp^3$ -

Bindungen jedoch wieder abzusinken. Dies konnte aus der Auswertung der Ellipsometerkurven geschlossen werden, die während der Abscheidung der Schichten aufgezeichnet wurden. Ein Grund hierfür liegt in dem bei höheren Laserpulsfluenzen zunehmend ungleichmäßigeren Abtrag des Targetmaterials durch den Targetlaserstrahl, dessen Strahlprofil in diesen Bereichen inhomogener wird. So werden bei weiter steigender Laserpulsfluenz zunehmend größere graphitartige Partikel bzw. Partikulate erzeugt, die mit in die aufwachsenden Schichten eingebaut werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Größe und Dichte der Partikulate, sowie die Auswirkungen ihres Einbaus in die Schichten auf die Schichteigenschaften und Möglichkeiten ihrer Reduzierung sind in Kapitel 7 ausführlich dargestellt.

Einen weiteren Grund für die Verringerung des  $sp^3$ -Bindungsanteiles bei höheren Laserpulsfluenzen stellen die steigenden mittleren kinetischen Energien der ablatierten Teilchen dar. Bei größeren kinetischen Energien kommt es zunehmend zur Ausbildung von „thermal spikes“ durch die auf der Schicht auftreffenden Teilchen und somit zu einer lokalen Temperaturerhöhung, wodurch die Bildung von  $sp^3$ -Bindungen in diesem Gebiet verhindert wird.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Abscheidung von ta-C-Schichten mit überwiegendem  $sp^3$ -Bindungsanteil bei Targetlaserpulsfluenzen von größer  $6 \text{ J/cm}^2$  erfolgt, woraus eine mittlere kinetische Energie der schichtbildenden Teilchen von wenigstens  $35 \text{ eV}$  resultiert. Da der maximale  $sp^3$ -Bindungsanteil bei Fluenzen im Bereich von  $12$  bis  $20 \text{ J/cm}^2$  erreicht wird, kann ein Prozessfenster von  $8 \text{ J/cm}^2$  Fluenzdifferenz genutzt werden. Bei den für die folgenden Untersuchungen abgeschiedenen Schichten wurden während der Ablation diese Werte für die Laserpulsfluenz eingestellt.

### **5.1.2 Einfluss der Substrattemperatur auf den $sp^3$ -Bindungsanteil**

Nach der Laserpulsfluenz ist der Einfluss der Substrattemperatur auf den  $sp^3$ -Bindungsanteil untersucht worden. Dabei wurden Schichten mit sonst gleichen Abscheideparametern hergestellt und nur jeweils die Substrattemperatur variiert. Es ergab sich, dass die Substrattemperatur während der Abscheidung unterhalb  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen muss. Nur dann kommt es zur Ausbildung des hohen  $sp^3$ -Bindungsanteiles von  $85 \%$  in den ta-C Schichten. Steigt die Substrattemperatur über diesen Wert, nimmt der Anteil an  $sp^3$ -Bindungen zuerst langsam, bei weiterer Temperaturerhöhung jedoch schnell ab (siehe Abbildung 5-4) und die Schichten besitzen dann einen zunehmend graphitartigen  $sp^2$ -Bindungsanteil. Bei einer Substrattemperatur von  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt der  $sp^3$ -Bindungsanteil nur noch etwa  $40 \%$  und bei Substrattemperaturen von

oberhalb 150 °C sinkt dieser Anteil bereits auf nahezu 0 % ab. Das bedeutet, dass bei dieser Substrattemperatur nur noch graphitartige Schichten abgeschieden werden können. In Abbildung 5-4 ist der prinzipielle Verlauf des  $sp^3$ -Bindungsanteiles in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt.

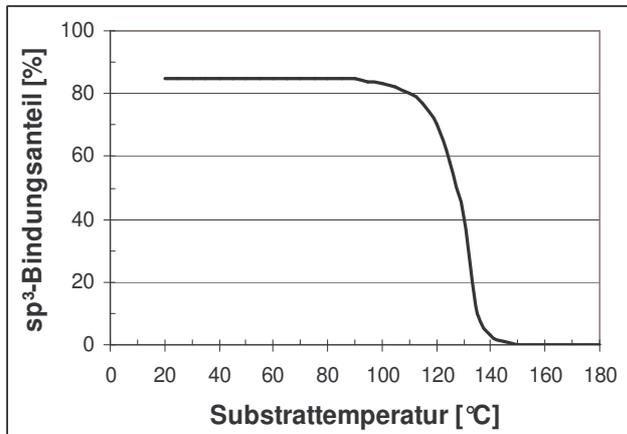


Abb.: 5-4 prinzipieller Verlauf des  $sp^3$ -Bindungsanteiles in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, generiert aus den während der Abscheidung gemessenen Ellipsometerkurven.

strattemperatur dargestellt.

Durch Variation der Substrattemperatur kann somit bei sonst gleichen Abscheidparametern das Verhältnis von  $sp^2/sp^3$ -Bindungsanteilen variiert und damit die Härte von ta-C-Schichten eingestellt werden. Das ist neben der Variation der Laserpulsfluenz eine zweite Möglichkeit den  $sp^3$ -Bindungsanteil einzustellen, wenn die verwendete Laserpulsfluenz größer als 6 J/cm<sup>2</sup> ist.

Die Schichtabscheidetemperatur von maximal 90 °C erfordert bei der Abschei-

dung dicker Schichten mit hohen Abscheideraten einen guten Wärmekontakt des Substrates mit dem Substrathalter, der eine genügend hohe Wärmekapazität besitzen oder gekühlt werden muss. Andererseits ergibt sich die Möglichkeit, ta-C-Schichten mit einer hohen Härte auch auf temperaturempfindlichen Substraten oder solchen, die keinen weiteren Wärmeeintrag erfahren dürfen wie z. B. wärmebehandelte Stähle, abzuscheiden.

### 5.1.3 Einfluss eines zusätzlichen Argonionenbeschusses der aufwachsenden Schichten auf den $sp^3$ -Bindungsanteil

Hier ist untersucht worden, ob eine Verbesserung der Schichteigenschaften durch Energiezufuhr in Form eines zusätzlichen Argonionenbeschusses der aufwachsenden Schichten erreicht werden kann. Die Versuche zur weiteren Erhöhung des  $sp^3$ -Bindungsanteils durch zusätzliche Energiezufuhr mit Hilfe von Ionenstrahlen führten zu einem negativen Ergebnis. Ein Argonionenbeschuss, selbst bei einer geringen Ionenenergie von 400 eV und einer Ionenstromdichten von nur 40  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, hatte zur Folge, dass nur graphitartige Schichten mit vernachlässigbarem  $sp^3$ -Bindungsanteil abgeschieden werden konnten. Dies wurde ebenfalls an Schichten beobachtet, die subschichtweise abgeschieden wurden, d. h. durch alternierende Abscheidung (ohne Ionenbeschuss) und anschließendem Ionenbeschuss der abgeschiedenen etwa 10 nm

dicken Subschichten. Ein möglicher Grund ist die lokale Erwärmung durch die Ausbildung von „thermal spikes“ im Ioneneinschussgebiet (bei Temperaturen von über 600 °C wandelt sich Diamant in Graphit um). Folglich werden die  $sp^3$ -Bindungen der dünnen Subschicht durch den Ionenbeschuss in  $sp^2$ -Bindungen umgewandelt.

## 5.2 Bestimmung der mechanischen Spannungen in den ta-C-Schichten und Untersuchung von Möglichkeiten zur Spannungsreduzierung

In diesem Kapitel sind die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der mechanischen Spannungen in den ta-C-Schichten dargestellt. Im ersten Teil werden die Entwicklung der mechanischen Spannungen während des Schichtwachstums und deren Auswirkungen auf die Haftfestigkeiten der Schichten auf den Substraten untersucht. Im zweiten Teil wird die Spannungsreduzierung durch thermisches Tempern beschrieben. Danach wird die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Reduzierung der mechanischen Spannungen durch Laserpuls tempern dargestellt. Zur Charakterisierung der Spannungen wurde vorzugsweise das in-situ-Spannungsmessverfahren aber auch die ex-situ-Messmethode eingesetzt (siehe Kapitel 4.2).

### 5.2.1 Entwicklung der kompressiven mechanischen Spannungen während des Schichtwachstums und deren Auswirkung auf die Haftfestigkeit

Die durch Laserpulsablation erzeugten ta-C-Schichten mit einem  $sp^3$ -Bindungsanteil von über

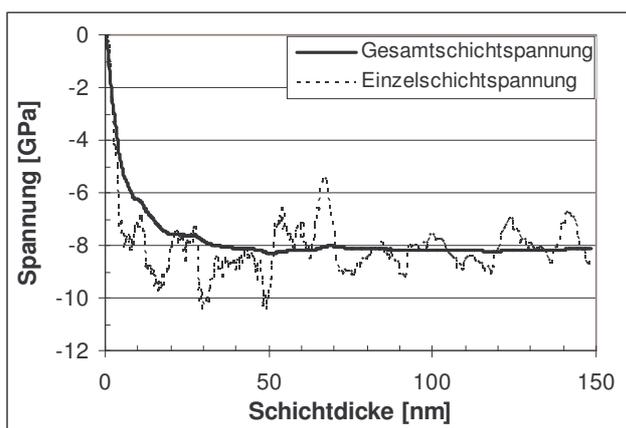


Abb.: 5-5 Typischer Verlauf der Gesamtschicht- und der Einzelschichtspannungen einer ta-C-Schicht als Funktion der Schichtdicke.

80 % besitzen nach der Abscheidung sehr hohe kompressive mechanische Spannungen im Bereich von 8 bis 10 GPa. In Abbildung 5-5 ist der typische Verlauf der während der Schichtabscheidung ermittelten mechanischen Spannungen einer ta-C-Schicht in Abhängigkeit von der aufgewachsenen Schichtdicke dargestellt. Die Werte für die Spannungen steigen hier zu Beginn des Beschichtungsprozesses sehr schnell auf ein Maximum von etwa 8 GPa an, wie an dem Verlauf der Einzelschicht-

spannungen deutlich zu erkennen ist, und bleiben danach während der weiteren Schichtdickenzunahme konstant.

Durch die mechanischen Spannungen in den Schichten entstehen hohe Scherkräfte an der Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat, die mit wachsender Schichtdicke zunehmen. Dies führt dazu, dass die Schichten in Abhängigkeit von den verwendeten Substraten ab einer bestimmten Schichtdicke abplatzen. Die erreichbaren Schichtdicken ohne Abplatzererscheinungen lagen bei der ta-C-Abscheidung auf Substraten aus Germanium bei 90 nm, aus Silizium bei 250 nm und aus Wolframcarbid bei etwa 500 nm. Weiterhin besitzen diese Schichten durch die hohen inneren Spannungen eine geringe Haftfestigkeit und platzen, bereits bei geringen äußeren Krafteinwirkungen, schon bei geringeren Schichtdicken von den Substraten ab.

Die Herstellung von dickeren Schichten mit hoher Haftfestigkeit erfordert deshalb eine Reduzierung bzw. Beseitigung der mechanischen Spannungen mittels geeigneter Methoden. Dabei muss eine Entspannung jeweils nach der Abscheidung von Subschichten, Schichten mit definierter Dicke, bei der die Schichten noch nicht abplatzen, erfolgen.

### **5.2.2 Reduzierung der mechanischen Spannungen durch thermisches Tempern**

Seit einigen Jahren ist aus der Literatur bekannt, dass eine Reduzierung der mechanischen Spannungen in ta-C Schichten durch thermisches Tempern erreicht werden kann. Dabei werden die Schichten nach der Abscheidung auf eine definierte Temperatur erwärmt und diese Temperatur dann eine bestimmte Zeit gehalten. Bei einer Temperatur von 600 °C und einer Zeit von 10 Minuten konnten die Spannungen von ta-C-Schichten nahezu vollständig beseitigt werden [23]. Dieses Literaturergebnis bildete den Ausgangspunkt für die im Folgenden dargestellten Untersuchungen zur Reduzierung der Spannungen von unseren ta-C-Schichten, hergestellt mittels Laserpulsablation.

Zunächst wurde der Einfluss der Tempertemperatur auf die Beträge der mechanischen Spannungen untersucht. Dazu wurden Schichten mit jeweils identischen Abscheideparametern und einer Schichtdicke von 150 nm hergestellt. Die Spannungen besaßen nach der Abscheidung einen Wert von 8,5 GPa. Nach der Abscheidung wurden die einzelnen Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen 10 Minuten lang im Vakuum getempert. Abbildung 5-6 zeigt, dass bereits bei einer Temperatur von 200 °C eine Reduzierung der Spannung auf 5,6 GPa eingetreten ist. Danach wurde die Temperatur während des Temperns weiter erhöht, wodurch die Beträge der Restspannungen weiter abnahmen und bei 600 °C nur noch 0,8 GPa betragen.

Dies zeigt deutlich, wie die mechanischen Spannungen in ta-C-Schichten durch thermisches Tempern reduziert werden können. An dieser Stelle muss jedoch beachtet werden, dass Temperaturen von 500 °C und 600 °C für viele Substratmaterialien bereits schon zu hoch sind und deshalb das Verfahren des thermischen Temprens nicht angewendet werden kann.

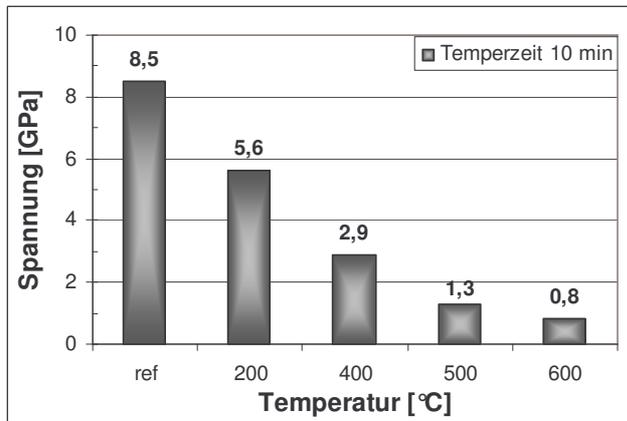


Abb.: 5-6 Reduzierung der mechanischen Spannungen durch thermisches Tempern in Abhängigkeit von der Temperatur.

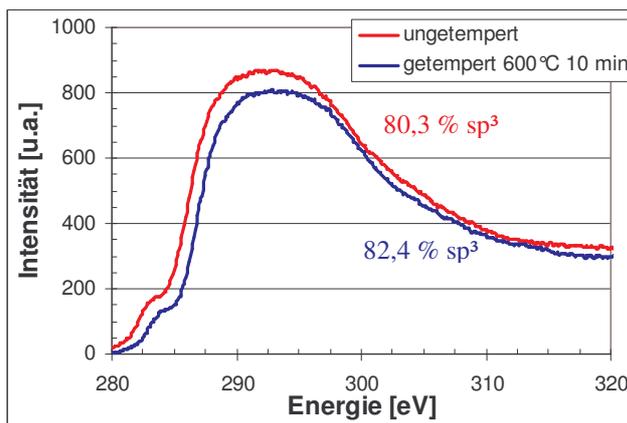


Abb.: 5-7 EELS-Spektren von ta-C-Schichten mit hohem sp<sup>3</sup>-Bindungsanteil.

während des thermischen Temprens bei den hier verwendeten Tempertemperaturen nicht verändert hat. Der Einfluss einer noch höheren Temperatur auf den sp<sup>3</sup>-Bindungsanteil ist nicht untersucht worden, da die verwendeten Temperaturen für eine Reduzierung der mechanischen Spannungen ausreichend sind, nur wenige Substratmaterialien auf noch höhere Temperaturen erhitzt werden können und der Temperprozess keine direkte Aussage über die generelle thermische Beständigkeit der ta-C-Schichten zulässt, da das Tempern unter Vakuumbedingungen stattfand.

Weiterhin ist untersucht worden, welche Auswirkungen die Temperzeit auf die Beträge der mechanischen Spannungen besitzt. Dazu wurde die ta-C-Schicht, die zuvor schon einmal 10

Temperaturen von 500 °C und 600 °C für viele Substratmaterialien bereits schon zu hoch sind und deshalb das Verfahren des thermischen Temprens nicht angewendet werden kann.

Weiterhin ist untersucht worden, ob der Temperprozess einen Einfluss auf den sp<sup>3</sup>-Bindungsanteil besitzt. Dazu wurden zwei ta-C-Schichten mit identischen Parametern abgeschieden, aber nur eine der beiden Schichten nach der Abscheidung bei 600 °C 10 Minuten lang im Vakuum getempert. Die Schichtdicke wurde mit jeweils 55 nm relativ dünn gewählt, um eine Querschnittspräparation für die Untersuchung mittels EELS-Verfahren zu ermöglichen. Die EELS-Spektren der beiden Schichten sind in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Auswertung dieser Kurven ergibt, dass beide Schichten nahezu den gleichen sp<sup>3</sup>-Gehalt von etwa 80 % besitzen. Somit kann darauf geschlossen werden, dass sich der sp<sup>3</sup>-Bindungsanteil

Minuten bei 400 °C getempert wurde, noch einmal 20 Minuten bei ebenfalls 400 °C getempert, so dass sich eine Gesamttemperaturzeit von 30 Minuten ergibt. Abbildung 5-8 zeigt, dass sich durch die Erhöhung der Temperaturzeit nur noch ein geringer weiterer Rückgang der Spannungen von 2,9 auf 2,5 GPa ergibt und somit längere Zeiten für das thermische Tempern nicht notwendig sind.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass sich die mechanischen Spannungen der ta-C-

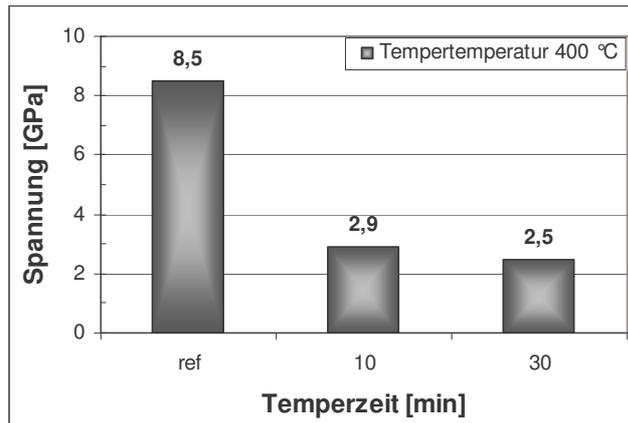


Abb.: 5-8 Reduzierung der mechanischen Spannungen durch thermisches Tempern in Abhängigkeit von der Temperaturzeit.

Schichten, die mittels Laserpulsablation abgeschieden werden, durch thermisches Tempern reduzieren lassen. So ist es möglich, die Spannungen bei einer Temperaturzeit von 10 Minuten nahezu vollständig zu reduzieren. Es zeigte sich, dass bei einer Temperaturzeit von 10 Minuten die verwendete Temperatur den Wert bestimmt, auf den sich die Spannungen reduzieren lassen. Eine Verlängerung der Temperaturzeit bewirkt nur noch eine geringe Spannungsreduzierung.

### 5.2.3 Abscheidung von ta-C-Schichten mit Dicken im $\mu\text{m}$ -Bereich durch sukzessives Abscheiden und thermisches Tempern von Subschichten

Ta-C-Schichten mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich können ohne Spannungsreduzierung nicht abgeschieden werden, da sie infolge der hohen mechanischen Spannungen schon bei Schichtdicken von 150 bis 200 nm von den Substraten abplatzen.

Da die mechanischen Spannungen durch thermisches Tempern reduziert werden können, eröffnet sich die Möglichkeit, durch sukzessives Abscheiden und thermisches Tempern von Subschichten nahezu spannungsfreie ta-C-Schichten mit Dicken im Bereich von einigen Mikrometern herzustellen. Bei diesem Verfahren wird zunächst eine Subschicht mit einer Dicke von 150 bis 200 nm abgeschieden und danach wird diese Subschicht thermisch getempert um deren mechanische Spannungen zu reduzieren. Durch die Wiederholung dieses alternierenden Vorganges der Abscheidung von Subschichten und des Temprens können dicke ta-C-Schichten erzeugt werden.

Mit diesem Verfahren wurden spannungsfreie ta-C-Schichten mit einer Dicke von bis zu 2  $\mu\text{m}$  auf Silizium- und Wolframcarbid Hartmetallsubstraten abgeschieden. Zur Abscheidung dieser Schichten wurde der Laserstrahl auf dem Target auf eine Fläche von 3  $\text{mm}^2$  fokussiert, die Laserpulsfluenzen lagen im Bereich von 15 bis 18  $\text{J}/\text{cm}^2$  und die Temperaturen während der Abscheidung lagen unterhalb 90  $^\circ\text{C}$ . Bei einer Pulsfolgefrequenz des Ablationslasers von 20 Hz wurden Schichtaufwachsraten von etwa 40  $\text{nm}/\text{min}$ , bei 50 Hz bis zu 100  $\text{nm}/\text{min}$  erreicht. Die unterschiedlichen Aufwachsraten innerhalb des hier untersuchten Bereiches ergaben keinen Einfluss auf die Eigenschaften, insbesondere den  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteil der Schichten. Die einzelnen Subschichten wurden bei Temperaturen von 400, 500 und 600  $^\circ\text{C}$  getempert. Die Schichten, die mit 400  $^\circ\text{C}$  getempert wurden, besaßen eine Restspannung von etwa 3 GPa, bei 500  $^\circ\text{C}$  getemperten eine Restspannung von etwa 1,3 GPa und in den Schichten, die mit 600  $^\circ\text{C}$  getempert wurden, betrug der Wert für die Restspannung nur noch 0,8 GPa.

Durch die Erwärmung der gesamten Schicht und des Substrates während des Temperns werden die bereits darunter liegenden Subschichten entsprechend immer wieder mit getempert. Dies kann dazu genutzt werden, um während des Temperns der einzelnen Subschichten eine geringere Temperatur zu verwenden, bei der die Spannungen nur so weit reduziert werden, dass die Schicht bis zum Ende der Abscheidung nicht abplatzt. So konnte die Tempertemperatur auf 400  $^\circ\text{C}$  reduziert werden, was einerseits einen zeitlichen Vorteil darstellt, da eine Erwärmung auf 600  $^\circ\text{C}$  sowie die Abkühlung des Substrates für die nächste Subschichtabscheidung mit  $T_S < 90$   $^\circ\text{C}$  deutlich mehr Zeit in Anspruch nimmt und andererseits lässt sich so der Gesamtenergieverbrauch senken. Zum Abschluss des Abscheideprozesses wurde dann nur während des Temperns der letzten Subschicht eine Temperatur von 600  $^\circ\text{C}$  eingestellt und somit die Restspannung der gesamten Schicht, bestehend aus einer vorgegebenen Anzahl von Subschichten, nahezu vollständig beseitigt.

Dieses Verfahren besitzt jedoch mehrere Nachteile. Für das Tempern müssen die Schichten mit den Substraten und den dazugehörigen Substrathaltern zunächst auf die entsprechenden Temperaturen erwärmt und dann 10 Minuten lang gehalten werden. Für die Abscheidung der jeweils nächsten Subschicht ist es jedoch erforderlich, all diese Komponenten wieder auf Temperaturen von unterhalb 90  $^\circ\text{C}$  abzukühlen, da ansonst eine Abscheidung von ta-C-Schichten mit einem hohen Anteil an  $\text{sp}^3$ -Bindungen nicht möglich ist. Dieser Prozess nimmt jedoch ein sehr großes Maß an Zeit in Anspruch. So wurden in der zur Verfügung stehenden Laboranlage für die reine Abscheidung einer 200 nm dicken Subschicht etwa 2 Minuten benötigt. Die anschließenden Prozesse der Erwärmung und des Temperns nahmen 15 Minuten in Anspruch. Danach musste noch einmal 100 Minuten gewartet werden, bis sich die Kompo-

menten abgekühlt hatten und mit der Abscheidung der nächsten Schicht begonnen werden konnte. Selbst wenn zur Abkühlung eine entsprechende Komponente, wie etwa ein gekühlter

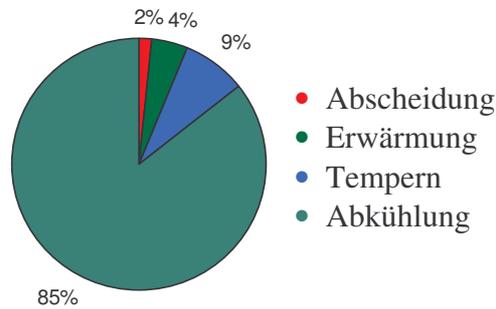


Abb.: 5-9 Zeitlicher Anteil der Einzelnen Prozesse bei der Abscheidung von ta-C Schichten mittels alternierender Abscheidung und thermischen Temperns in der Laboranlage.

ren bei der Abscheidung von ta-C-Schichten auf temperaturempfindlichen Stoffen, wie zum Beispiel auf Kunststoffen, magnetischen Materialien oder besonders wärmebehandelten Stählen, nicht oder nur teilweise eingesetzt werden.

#### 5.2.4 Reduzierung der mechanischen Spannungen durch Laserpulstempnen

Da bei der im Kapitel 5.2.3 beschriebenen Spannungsreduzierung durch konventionelles thermisches Tempern sowohl die Temper- und die Abkühlzeiten als auch die notwendigen relativ hohen Substrattemperaturen für eine effektive Abscheidung von ta-C-Schichten mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich nicht akzeptabel sind, musste ein neues Verfahren zur Spannungsreduzierung entwickelt werden. Für eine effektive Reduzierung der mechanischen Spannungen in den ta-C-Schichten ist von uns das Laserpulstempnen als neuartiges Verfahren entwickelt und zum Patent angemeldet worden [116]. Bei diesem Verfahren werden die Schichten mit Laserpulsen bestrahlt, um die für die Spannungsreduzierung erforderliche Temperatur zu erreichen, ohne das Substrat thermisch zu belasten. Dies kann sowohl während der Schichtabscheidung mittels eines zweiten Lasers, sowohl in den Pausen zwischen den schichtbildenden Targetteilchenpulsen, als auch alternierend zum Schichtabscheideprozess erfolgen.

In den Untersuchungen zu dieser Arbeit wurde der KrF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  und einer Pulsdauer von  $\tau = 30 \text{ ns}$ , der zur Targetablation verwendet wird, auch zur Spannungsreduzierung eingesetzt. Die Bestrahlung der Schichten erfolgte alternierend zum Schichtabscheideprozess. Während des Laserpulstempnens wird eine Schicht vorge-

Substrathalter, eingesetzt wird, beansprucht der Prozess der thermischen Entspannung immer noch ein Vielfaches der Zeit, die für die Abscheidung der Schichten benötigt wird.

Einen weiteren Nachteil stellt die erforderliche Erwärmung auf die entsprechenden Tempertemperaturen dar. Da hierbei nicht nur die Schichten sondern auch die Substrate mit erwärmt werden, kann dieses Verfah-

gebener Dicke (Subschicht), die von der Absorptionstiefe des Laserstrahles bestimmt wird, bis auf die erforderliche Temperatur von 600 °C kurzfristig erwärmt. Hierfür sind deutlich geringere Laserpulsfluenzen notwendig als bei der Ablation. Somit konnte mit Laserstrahlquerschnitten auf der Schichtoberfläche von 1,5 bis 2 cm<sup>2</sup> gearbeitet werden. Der Einfallwinkel des Laserstrahles auf die Schichten betrug 45 °.

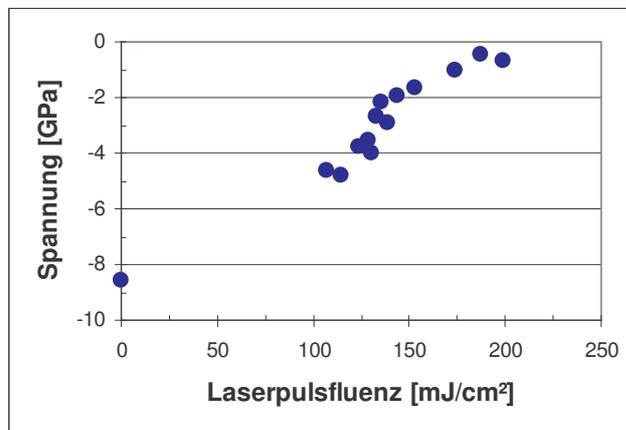


Abb.: 5-10 Ex-situ gemessene Restspannung in 150 nm dicken ta-C Schichten in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz nach der Bestrahlung mit 5000 Laserpulsen und einer Laserpulswiederholhzfrequenz von 50 Hz.

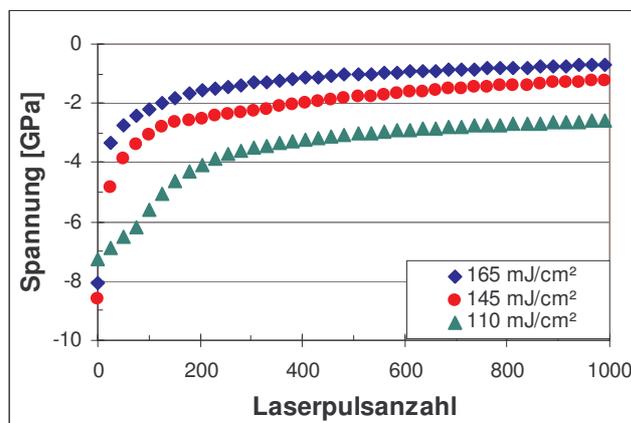


Abb.: 5-11 In-situ gemessene Beträge der Spannungen in ta-C Schichten in Abhängigkeit der Laserpulsanzahl bei unterschiedlichen Laserpulsfluenzen.

In den ersten Experimenten wurde untersucht, ob sich die mechanischen Spannungen prinzipiell durch Laserpulstempern reduzieren lassen. Dazu wurden 150 nm dicke ta-C-Schichten auf Siliziumsubstraten erzeugt und nach deren Abscheidung mit jeweils 5000 Laserpulsen bei unterschiedlichen Laserpulsfluenzen bestrahlt. Die Bestrahlung wurde bei einer Laserpulsfluenz von 100 mJ/cm<sup>2</sup> begonnen, im Folgenden immer weiter erhöht und die mechanischen Spannungen jeweils mittels der ex-situ-Spannungsmessmethode (siehe Kapitel 4.2) ermittelt. Wie Abbildung 5-10 zeigt, lassen sich die mechanischen Spannungen durch die Bestrahlung mit geeigneten Laserpulsfluenzen in kürzester Zeit vollständig reduzieren. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit der Beträge der Restspannungen von der verwendeten Laserpulsfluenz. Bei etwa 100 mJ/cm<sup>2</sup> reduzierten sich die Spannungen bereits von 8,5 GPa auf Werte von kleiner 5 GPa. Eine nahezu vollständige Reduzierung wurde bei Werten zwischen 170 bis 200 mJ/cm<sup>2</sup> erreicht.

In den darauf folgenden Experimenten wurde zur Ermittlung der mechanischen Spannungen in den Schichten die in-situ-Methode (siehe Kapitel 4.2) eingesetzt. Es wurde die Abhängigkeit der Beträge der Restspannungen von der Anzahl der verwendeten Laserpulse untersucht. Hierfür wurden wieder ta-C-Schichten mit einer Dicke von 150 nm auf Siliziumsubstraten

abgeschieden und diese danach mit jeweils 1000 Laserpulsen bestrahlt, wobei die Pulsfolgefrequenz mit 5 Hz bewusst niedrig gewählt wurde, um eine korrekte Messung des Spannungsverlaufes über die Pulsanzahl realisieren zu können. Dies wurde für verschiedene Laserpulsfluenzen durchgeführt. In der Abbildung 5-11 ist zu sehen, wie sich die Beträge der Spannungen mit zunehmender Pulszahl verringern. Es zeigt sich, dass die Spannungen bereits durch die Bestrahlung mit 200 Laserpulsen wesentlich reduziert werden. Die Restspannungen, die sich nach 1000 Laserpulsen einstellen sind dabei abhängig von der verwendeten Laserpulsfluenz. So ergibt sich bei einer Fluenz von  $110 \text{ mJ/cm}^2$  eine Restspannung von etwa 3 GPa, bei  $145 \text{ mJ/cm}^2$  beträgt der Wert nur noch etwa 1 GPa und bei der Verwendung von  $180 \text{ mJ/cm}^2$  können die Spannungen nahezu vollständig reduziert werden. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Abbildung 5-10.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Laserpulsanzahl während des Laserpulstempens ab einer maximalen Anzahl von 1000 Pulsen keinen Einfluss auf die Beträge der sich einstellenden Restspannungen besitzt. Dagegen konnte keine merkliche Abhängigkeit der erreichbaren Restspannungen von der Laserpulswiederholfrequenz ermittelt werden. Im untersuchten Bereich von 5 Hz bis zur maximalen Repetitionsrate des Lasers von 50 Hz wurden die Beträge der Restspannungen nur durch die verwendete Laserpulsfluenz und die verwendeten Laserpulsanzahlen bestimmt. Mit einer Pulsfolgefrequenz von 50 Hz und 200 Laserpulsen konnte eine Reduzierung der mechanischen Spannungen in den 150 nm dicken ta-C-Schichten innerhalb von nur 4 Sekunden erreicht werden. Das Laserpulstempen stellt somit ein sehr effektives Verfahren zur Reduzierung der mechanischen Spannungen in ta-C-Schichten dar, ohne die Substrate thermisch zu belasten.

### **5.2.5 Berechnung von Temperaturfeldern in ta-C-Schichten während der Bestrahlung mit Laserpulsen**

Zur Unterstützung der Interpretation der erzielten Ergebnisse und um den Prozess des Laserpulstempens zur Spannungsreduzierung optimieren zu können, wurden die Temperaturfelder berechnet, die durch die Laserpulsbestrahlung in den ta-C-Schicht- / Substrat-Systemen hervorgerufen werden. Die Berechnungen erfolgten mittels eines im Fachbereich Physik der Hochschule Mittweida entwickelten numerischen Rechenprogramms [117]. Die für die Berechnungen erforderlichen Stoffgrößen für die Siliziumsubstrate wurden der Literatur entnommen und dabei deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt [117]. An einer mittels Laserpulsablation und einer Laserpulsfluenz von  $16 \text{ J/cm}^2$  erzeugten ta-C-Schicht wurden die

optischen Parameter für die Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  (siehe Kapitel 5.3.2) und die Dichte (siehe Kapitel 5.3.3) für die Berechnungen mit folgenden Werten selbst bestimmt.

Brechungsindex:	$n = 3,0$
Absorptionsindex:	$\kappa = 0,35$
Absorptionskoeffizient:	$\alpha = 1,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$
Eindringtiefe:	$D = 1/\alpha = 55 \text{ nm}$
Dichte:	$\rho = 3,3 \text{ g/cm}^3$

Die spezifische Wärmekapazität wurde gemäß der Debye-Theorie mit einer Debye-Temperatur von 1770 K berechnet und temperaturabhängig verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit von 9,2 W/(m·K) wurde der Literatur entnommen und als konstant verwendet. Dieser Wert wurde von Morath an ta-C-Schichten gemessen, die ebenfalls durch Laserpulsablation erzeugt worden sind [118]. Für die Berechnungen wurde des Weiteren eine gaußförmige Zeitabhängigkeit der Laserpulsfluenz während eines Laserpulses angenommen.

Zuerst wurde die Maximaltemperatur, die während eines Laserpulses in einer 150 nm dicken, auf Silizium abgeschiedenen ta-C-Schicht entsteht, in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz

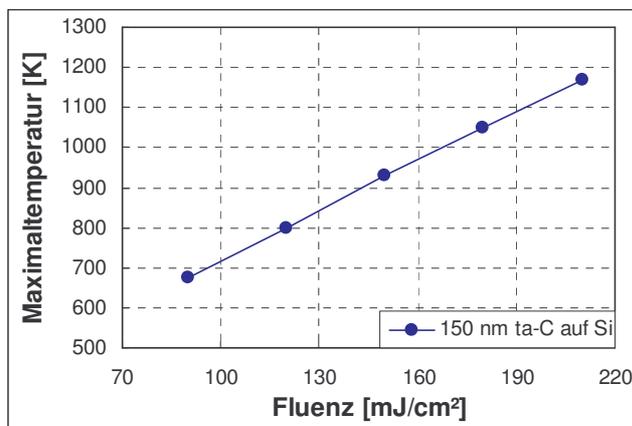


Abb.: 5-12 Berechnete Maximaltemperatur in einer 150 nm dicken ta-C-Schicht auf Silizium infolge der Laserpulsbestrahlung in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz.

berechnet (siehe Abbildung 5-12): Bei einer Fluenz von 120 mJ/cm<sup>2</sup> werden 800 K (527 °C) und bei einer Fluenz von 180 mJ/cm<sup>2</sup>, bei der eine nahezu vollständige Spannungsreduzierung dieser Schicht erzielt wird (Kapitel 5.2.4), werden 1050 K (777 °C) erreicht. Die Temperaturen liegen dabei etwas höher, als die Temperaturen, die beim konventionellen thermischen Tempern für den Spannungsabbau erforderlich sind. Dies deutet darauf hin, dass der Abbau der inneren Span-

nungen beim Laserpulstempen ebenfalls im Wesentlichen durch thermische Prozesse hervorgerufen wird.

Danach wurden Berechnungen der Temperaturfelder in Abhängigkeit von der Zeit und von der Eindringtiefe in das Schicht- und Substratmaterial durchgeführt. Die entstehenden Temperaturfelder wurden dabei hauptsächlich vom zeitlichen Fluenzverlauf des Laserpulses, von den Absorptionseigenschaften des Schichtmaterials sowie von den Wärmeleiteigenschaften

der Schicht und des verwendeten Siliziumsubstrates bestimmt. In den Abbildungen 5-13 und 5-14 sind beispielhaft die Temperaturfelder dargestellt, welche sich in einer 100 nm bzw. 1000 nm dicken ta-C-Schicht auf Siliziumsubstraten durch Bestrahlung mit einem Laserpuls mit einer Fluenz von 180 mJ/cm<sup>2</sup> bzw. 150 mJ/cm<sup>2</sup> ausbilden.

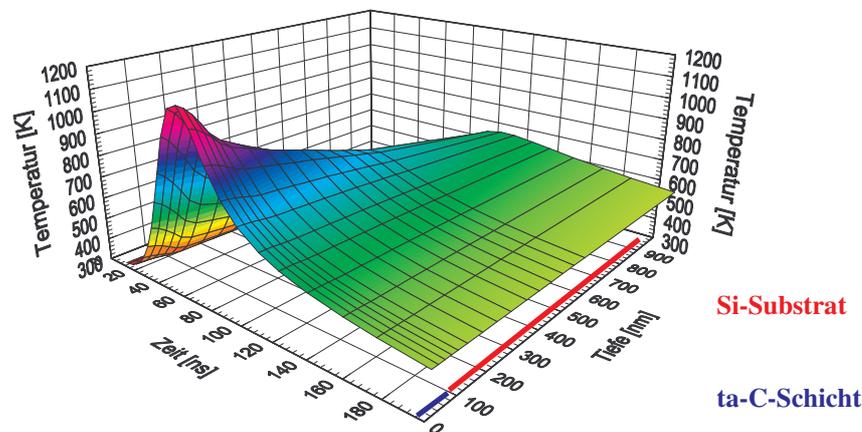


Abb.: 5-13 Durch die Bestrahlung mit einem Laserpuls hervorgerufenen Temperaturfeld in einem ta-C-/Si-System; ta-C-Schichtdicke 100 nm; Laserwellenlänge 248 nm, Laserpulsfluenz 180 mJ/cm<sup>2</sup>, Pulsdauer 30 ns.

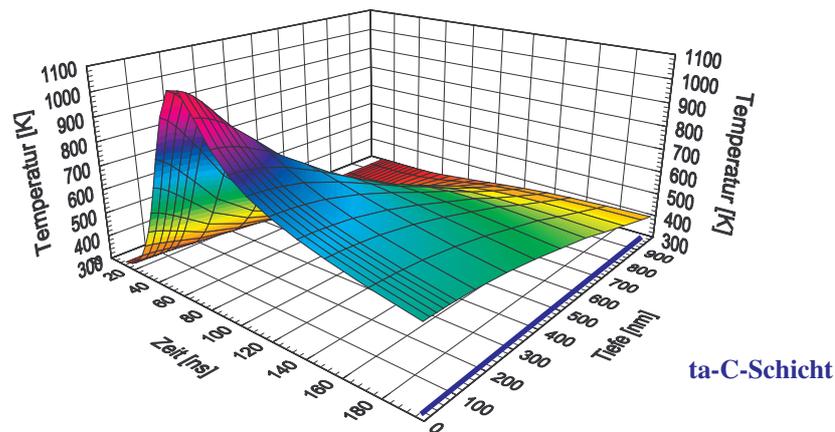


Abb.: 5-14 Durch die Bestrahlung mit einem Laserpuls hervorgerufenen Temperaturfeld in einem ta-C-/Si-System; ta-C-Schichtdicke 1000 nm; Laserwellenlänge 248 nm, Laserpulsfluenz 150 mJ/cm<sup>2</sup>, Pulsdauer 30 ns.

Der zeitliche Verlauf der entstandenen Temperaturfelder entspricht in etwa dem zeitlichen Verlauf der Laserpulsfluenz. Wie in den Abbildungen zu sehen, liegt die Schichttemperatur bei einer Fluenz von 180 mJ/cm<sup>2</sup> pro Laserpuls nur etwa 40 ns lang über 400 °C und etwa 230 ns lang über 100 °C, unterhalb der durch konventionelles thermisches Tempern kein Spannungsabbau erfolgen kann (siehe Kapitel 5.2.2). In Abhängigkeit von der verwendeten Laserpulsanzahl findet der Prozess der Spannungsreduzierung somit innerhalb einiger 10 bis 100 µs statt. Im Unterschied zum Laserpulstempen sind beim konventionellen thermischen Tempern

im thermodynamischen Gleichgewicht für die Spannungsreduzierung mehrere Minuten erforderlich. Der Laserpulstemperprozess stellt wegen der kurzen Aufheiz- und Abkühlzeiten einen extremen Nichtgleichgewichtsprozess dar. Vermutlich werden während des Laserpulstempens die für die Spannungsreduzierung erforderlichen Umordnungs- und Platzwechselfvorgänge durch die sehr hohen Auf- und Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von  $10^{10}$  K/s und die gleichzeitige Ausbildung von Stoßwellen wesentlich beschleunigt.

Die Maximaltemperatur wird bis in eine Tiefe von etwa 50 bis 60 nm erreicht und entspricht somit annähernd der Eindringtiefe ( $D = 55$  nm) der Laserstrahlung. Danach verringert sich die Temperatur mit zunehmender Eindringtiefe in das Material in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit. Bei dünnen ta-C-Schichten spielt die Wärmeleitfähigkeit des Substrates eine größere Rolle als bei dickeren Schichten aus folgendem Grund: Die ta-C-Schichten besitzen mit  $9,2$  W/(m·K) eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit als das Siliziumsubstrat mit  $148$  W/(m·K). Das heißt, bei dünnen ta-C-Schichten wird mehr Wärmeenergie pro Zeiteinheit in das Substratmaterial abgeleitet und der Temperaturgradient in die Tiefe des Material ist nicht so stark ausgebildet, wie bei dickeren Schichten (Vergleich Abbildungen 5-13 und 5-14). Weiterhin wird bei dünneren Schichten bei gleicher Laserpulsfluenz auch eine geringere Maximaltemperatur pro Laserpuls erreicht. In Abbildung 5-15 ist die Abhängigkeit der berechneten Maximaltemperatur von der Schichtdicke bei unterschiedlichen Laserpulsfluenzen dargestellt.

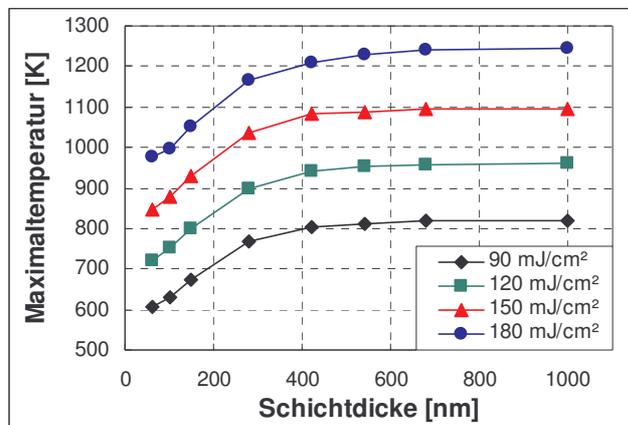


Abb.: 5-15 Abhängigkeit der entstehenden Maximaltemperatur in den Schichten abgeschieden auf Silizium während eines Laserpulses in Abhängigkeit von der Schichtdicke für unterschiedliche Laserpulsfluenzen.

Die Maximaltemperatur von der Schichtdicke bei unterschiedlichen Laserpulsfluenzen dargestellt. Dabei ist deutlich zu sehen, wie die Maximaltemperatur mit wachsender Schichtdicke zunächst ansteigt. Ab einer Schichtdicke von etwa 300 nm verringert sich der Anstieg und ab einer Schichtdicke von etwa 500 nm bleibt sie dann konstant. Die Maximaltemperatur sowie der Verlauf des Temperaturfeldes wird dann nur noch durch die Eigenschaften der ta-C-Schicht bestimmt.

Der Verlauf der Restspannung innerhalb einer Schicht nach der Entspannung wird durch den Temperaturverlauf während der Laserpulsspannungsreduzierung bestimmt. Dicke ta-C-Schichten können nur durch alternierende Abscheidung und Laserpulsentspannung von Subschichten abgeschieden werden, da die für die Spannungsreduzierung erforderlichen Tempe-

peraturen nur in einer Oberflächenschicht erzeugt werden, die in etwa der Eindringtiefe der Laserstrahlung entspricht. Dickere Schichten würden auf Grund der hohen Restspannungen von den Substraten abplatzen.

Um eine optimale Spannungsreduzierung zu erreichen, sollten die Subschichten eine Dicke von 50 bis 60 nm aufweisen, da innerhalb dieses Dickenbereiches die Temperatur während der Spannungsreduzierung ausreichend hohe Werte erreicht. Weiterhin muss die Laserpulsfluenz in Abhängigkeit von den Wärmeleiteigenschaften des Schicht- und des Substratmaterials sowie der bereits abgeschiedenen Gesamtschichtdicke entsprechend angepasst werden, um die erforderlichen Temperaturen zu erreichen. Bei Substraten mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit als die ta-C-Schichten, wie z. B. Silizium, müssen bei der Abscheidung der ersten Subschichten entsprechend höhere Laserpulsfluenzen verwendet werden, um die erforderlichen Temperaturen für eine optimale Spannungsreduzierung in den Schichten zu erzeugen. Bei der Abscheidung auf Substraten, die annähernd die gleiche Wärmeleitfähigkeit wie die ta-C-Schichten aufweisen, kann mit einer konstanten Laserpulsfluenz gearbeitet werden und bei Substraten mit einer geringeren Wärmeleitfähigkeit müssen die Laserpulsfluenzen bei der Abscheidung der ersten Subschichten entsprechend reduziert werden.

### **5.2.6 Abscheidung dicker ta-C-Schichten durch alternierende Abscheidung von Subschichten und Laserpulsspannungsreduzierung sowie in-situ-Kontrolle des Beschichtungsprozesses**

Mittels alternierender Laserpulsabscheidung und Laserpulsspannungsreduzierung von Subschichten ist es möglich, spannungsfreie ta-C-Schichten mit einer Dicke bis in den Bereich von einigen Mikrometern abzuscheiden. Durch Einsatz dieser Verfahren wurden spannungsfreie ta-C-Schichten auf Silizium-, WC-Hartmetall- und verschiedenen Stahlsubstraten abgeschieden. Als ein Beispiel ist in der Abbildung 5-16 die in-situ gemessene Gesamtspannung während der Erzeugung einer 1  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht auf Silizium in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Diese Schicht wurde mit optimalen Abscheideparametern erzeugt und besitzt einen  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteil von 80 %. Die Subschichtdicke betrug dabei jeweils 50 nm. Der Kurvenverlauf zeigt die sukzessive Spannungserhöhung während der Abscheidung und Spannungsreduzierung während des Laserpulstempens. Die Gesamtspannung nach der Abscheidung beträgt noch etwa 0,2 GPa. Betrachtet man jedoch die Spannung nach der Abscheidung der ersten Subschicht, so wird deutlich, dass diese nach der Spannungsreduzierung noch etwa 1 GPa aufweist. Bei der Spannungsreduzierung dieser Schicht war die Laser-

pulsfluenz (begrenzt durch die maximale Pulsenergie des Lasers) noch nicht hoch genug, um eine vollständige Entspannung zu erreichen. Das Laserpulstempen der nachfolgenden Subschichten führte dagegen zu einem nahezu vollständigen Abbau der mechanischen Spannungen in den Subschichten, was durch den sukzessiven Rückgang der Gesamtspannung nach der jeweiligen Laserpulsbestrahlung zum Ausdruck kommt.

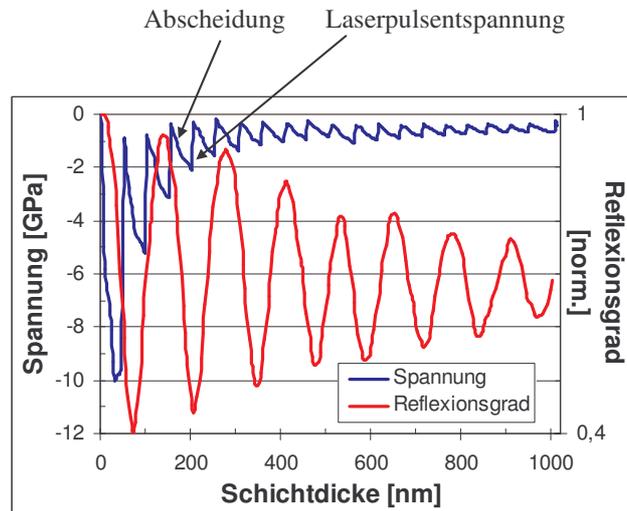


Abb.: 5-16 Verlauf der Gesamtspannung und der reflektierten Intensität des in-situ-Messstrahls gegenüber der Schichtdicke, gemessen während der Erzeugung einer 1  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht durch alternierender Abscheidung und Laserpulstempenung.

Die Gesamtspannung der Schicht kann mit folgender Gleichung aus den Subschichtspannungen berechnet werde.

$$\sigma_{ges} = \frac{1}{d_{ges}} \cdot \sum_1^n (d_i \cdot \sigma_i)$$

Gl.: 5-2

$i = 1 \dots n$   
 $n = \text{Anzahl der Subschichten}$   
 $\sigma_{ges} = \text{Gesamtschichtspannung}$   
 $d_{ges} = \text{Gesamtschichtdicke}$   
 $\sigma_i = \text{Subschichtspannung}$   
 $d_i = \text{Subschichtdicke}$

Demzufolge kann darauf geschlossen werden, dass die Gesamtspannung dieser Schicht weitestgehend durch die Restspannung der ersten Subschicht bestimmt wird.

Durch gleichzeitige Messung der Intensitätsschwankungen des Reflexionsgrades, die infolge der Interferenz der reflektierten Messlaserstrahlen an der Schichtoberfläche und an der Schicht-Substratgrenzfläche entstehen, kann sowohl die Dicke der aufwachsenden Schicht in-situ während des Abscheideprozesses bestimmt und die Schichtqualität kontrolliert werden

(siehe Kurve des Reflexionsgrades in Abbildung 5-16). Bei ta-C-Schichten mit hohem  $sp^3$ -Bindungsanteil und daraus resultierenden geringen Absorptionskoeffizienten können die Interferenzerscheinungen bis zu einer Schichtdicke von  $2\ \mu\text{m}$  beobachtet werden. Die Abnahme der Interferenz-Maxima und -Minima mit zunehmender Schichtdicke resultiert aus dem mit der Schichtdicke zunehmenden Absorptionsgrad der Schicht. Mit wachsendem  $sp^2$ -Bindungsanteil erhöht sich der Absorptionskoeffizient und die Interferenz-Maxima und -Minima nehmen mit zunehmender Schichtdicke sehr schnell ab. Mit dem Verfahren der in-situ-Spannungsmessung ist es möglich, neben den mechanischen Spannungen auch die Qualität der Schichten während der Abscheidung zu bestimmen. Somit kann dieses Verfahren zur Prozesskontrolle bzw. Schichtkontrolle während der Schichtabscheidung auf nahezu allen Substratmaterialien, wenn die optischen Eigenschaften des Substrats bekannt sind, eingesetzt werden.

Aus dem in-situ gemessenen, auf den Reflexionsgrad des Substrats normierten Reflexionsgrad des Schicht-Substratsystems wurde für diese ta-C-Schicht ein Brechungsindex von  $n = 2,65$  und ein Absorptionsindex von  $k = 0,045$  und daraus eine optische Energiebandlücke von  $2,1\ \text{eV}$  (Bestimmung der optischen Eigenschaften von ta-C-Schichten siehe Kapitel 5.3.2) ermittelt (Wellenlänge des Messstrahles  $\lambda = 670\ \text{nm}$  und Einfallswinkel  $\alpha_0 = 60^\circ$  zur Substratnormalen, siehe Kapitel 4.2). Diese Werte sind typisch für ta-C-Schichten, die mittels Laserpulsablation erzeugt werden. Die Laserpulsspannungsreduzierung bei optimalen Entspannungsparametern führte hier zu einem nahezu vollständigen Abbau der mechanischen Spannungen, jedoch nicht zu einer Umwandlung des ta-C in graphitartigen Kohlenstoff und damit verbunden zu einer Änderung der mechanischen und optischen Eigenschaften.

Werden dagegen bei der Laserpulsspannungsreduzierung zu hohe Fluenzen verwendet und infolgedessen zu hohe Temperaturen in den Schichten erzeugt, findet eine Umwandlung in graphitartiges Material und folglich auch eine Änderung der mechanischen und optischen Eigenschaften statt. In Abbildung 5-17 sind die in-situ gemessenen Reflexionskurven für ta-C-Schicht, die bei unterschiedlichen Spannungsreduzierungsparametern erzeugt wurden, dargestellt und mit der theoretisch berechneten Kurve verglichen. Dabei ist sehr deutlich zu sehen, dass der gemessene Verlauf der reflektierten Intensität nur dann sehr gut mit dem berechneten übereinstimmt, wenn optimale Entspannungsparameter eingestellt wurden. Der Verlauf des Reflexionsgrades bei zu hohen Entspannungsparametern zeigt hier eine deutliche Abweichung, hervorgerufen durch die Erhöhung des Absorptionsgrades.

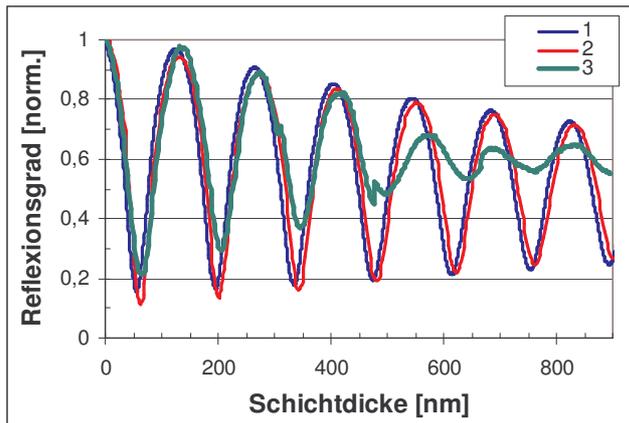


Abb.: 5-17 Theoretisch berechnete und gemessene Reflexionskurven von ta-C-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf Stahlsubstraten erzeugt mit unterschiedlichen Entspannungsparametern.

- 1 theoretisch berechnete Kurve mit  $n = 2,55$  und  $k = 0,04$  für die ta-C-Schicht auf Silizium.
- 2 gemessene Kurve bei Verwendung von optimalen Abscheidungsparametern und optimale Laserpulsfluenzen während der Laserpulsentspannung.
- 3 gemessene Kurve bei Verwendung von optimalen Abscheidungsparametern jedoch zu hohen Laserpulsfluenzen während der Laserpulsentspannung → Umwandlung von  $sp^3$ - in  $sp^2$ - Bindungsanteile sowie Erhöhung des Absorptionskoeffizienten.

Mittels alternierender Abscheidung und Laserpulsentspannung wurden spannungsfreie ta-C-Schichten auf Silizium-, Germanium-, WC-Hartmetall- und Stahlsubstraten mit Schichtdicken vorwiegend im Bereich von 100 nm bis 2  $\mu\text{m}$ , in einzelnen Untersuchungen auch bis zu 10  $\mu\text{m}$  erzeugt. Neben ebenen Substraten wurden auch Werkzeuge wie Bohrer, Fräser, Wende-schneidplatten und walzenförmige Bauteile beschichtet. Dabei konnte sofort nach der Abscheidung einer Subschicht zur Laserpulsspannungsreduzierung dieser Subschicht und danach sofort zur Abscheidung der nächsten Subschicht übergegangen werden, da die mittlere Substrattemperatur während der Abscheidung einer Subschicht und des Laserpulstempens bei optimalen Entspannungsparametern und einem ausreichenden Wärmekontakt zum Substrathalter nicht über 90 °C ansteigt und somit keine Wartezeit zur Abkühlung des Substrates erforderlich ist.

In der zur Verfügung stehenden Laboranlage konnte mit einer Schichtaufwachrate von 100 nm/min eine ebene Substratfläche von etwa 20  $\text{cm}^2$  mit 50 nm ta-C in einer halben Minute beschichtet werden. Bei einem Laserstrahlquerschnitt des Laserstrahles zur Spannungsreduzierung von 2  $\text{cm}^2$  auf der Substratoberfläche, einer Laserpulsanzahl von 200 Pulsen pro Flächeneinheit und einer Pulsfolgefrequenz des Lasers von 50 Hz wurden für die Entspannung einer Subschicht 40 Sekunden benötigt. Somit konnte eine aus 20 Subschichten bestehende ta-C-Schicht mit einer Dicke von 2  $\mu\text{m}$  in 46 Minuten erzeugt werden.

Dies stellt einen großen zeitlichen Vorteil im Vergleich zum rein konventionellen thermischen Tempern dar. Weiterhin eröffnet sich auf Grund der geringen Eindringtiefe der Temperaturfelder die Möglichkeit, auch temperaturempfindliche Substrate mit spannungsfreien ta-C-Schichten zu beschichten. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass bei der Abscheidung der

ersten Subschicht die an der Grenzfläche zwischen Subschicht und Substrat auftretende Temperatur für das jeweilige Substratmaterial einen noch geeigneten Maximalwert nicht überschreitet. Dies kann durch den Einsatz von entsprechend dimensionierten Zwischenschichten, die gleichzeitig als Haftvermittlerschichten wirken können, realisiert werden.

Das Laserpulstempnern stellt ein sehr schnelles Tempverfahren zur Spannungsreduzierung dar und mit dem in-situ-Spannungsmessverfahren kann die mechanische Spannung, die Schichtdicke und die Schichtqualität während der Schichtabscheidung kontrolliert werden.

### 5.3      Eigenschaften der ta-C-Schichten

#### 5.3.1    Mikrostruktur der ta-C-Schichten

Die Mikrostruktur der mittels Laserpulsablation abgeschiedenen ta-C-Schichten wurde mittels TEM, TED und EELS im Institut für Physik der TU-Chemnitz untersucht. Es zeigte sich, dass Schichten, unabhängig von der verwendeten Laserpulsfluenz bei der Abscheidung und dem damit verbundenen  $sp^3$ -Bindungsanteil, eine vollständig amorphe Struktur besitzen. Wie in

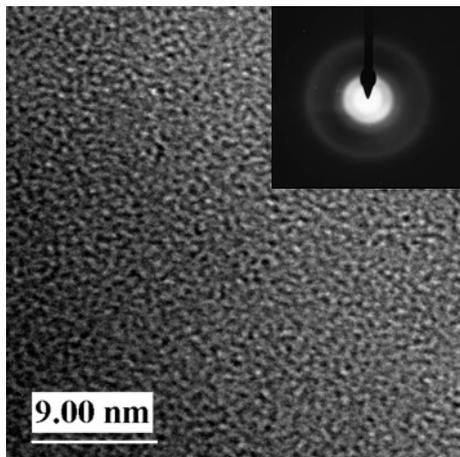


Abb.: 5-18    HRTEM-Aufnahme mit eingebledetem Beugungsdiagramm einer ta-C-Schicht mit hohem  $sp^3$ -Bindungsanteil, die nach der Abscheidung 10 min bei 600 °C getempert wurde.

Abbildung 5-18 beispielhaft zu sehen, konnten selbst in den durchgeführten hochauflösenden TEM-Untersuchungen keine kristallinen Anteile in den Schichten beobachtet werden. Dies änderte sich auch nicht durch das konventionell thermische sowie durch das Laserpulstempnern bei Bedingungen, bei denen eine nahezu vollständige Spannungsreduzierung ohne eine Änderung der optischen und mechanischen Eigenschaften der Schichten auftritt. Aus diesem Grund bestehen die Beugungsdiagramme entsprechend aus diffusen sehr breiten Reflexen, aus denen jedoch nach Deutschmann [119] die Radialen Verteilungsfunktionen (RDF) und die Streukurven berechnet werden können, die jeweils Aussagen über die mittleren Ab-

stände nächster, übernächster, usw. Nachbaratome zulassen. In Abbildung 5-19 sind die erhaltenen Streukurven von zwei ta-C-Schichten, welchen bei einer Laserpulsfluenz von 16 J/cm<sup>2</sup> abgeschieden wurden, mit den theoretisch berechnen Streukurven für Graphit und Diamant verglichen. Es wird deutlich, dass die ta-C-Schichten hierbei strukturell deutlich näher am

Diamant liegen, was besonders durch die sehr gute Übereinstimmung der Lage der Kurvenmaxima, welche im Wesentlichen durch die Atomabstände bestimmt werden, zum Ausdruck kommt. Weiterhin ist zu erkennen, dass kein signifikanter Unterschied der Kurvenverläufe zwischen der bei optimalen Entspannungsparametern konventionell thermisch getemperten und der ungetemperten ta-C-Schicht besteht, was wiederum den Schluss zulässt, dass durch das Tempern keine strukturellen Veränderungen eingetreten sind. Um die geringfügigen Unterschiede zwischen den Intensitäten der Maxima in den Streukurven von getemperten und ungetemperten ta-C-Schicht erklären zu können, müssen noch weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden.

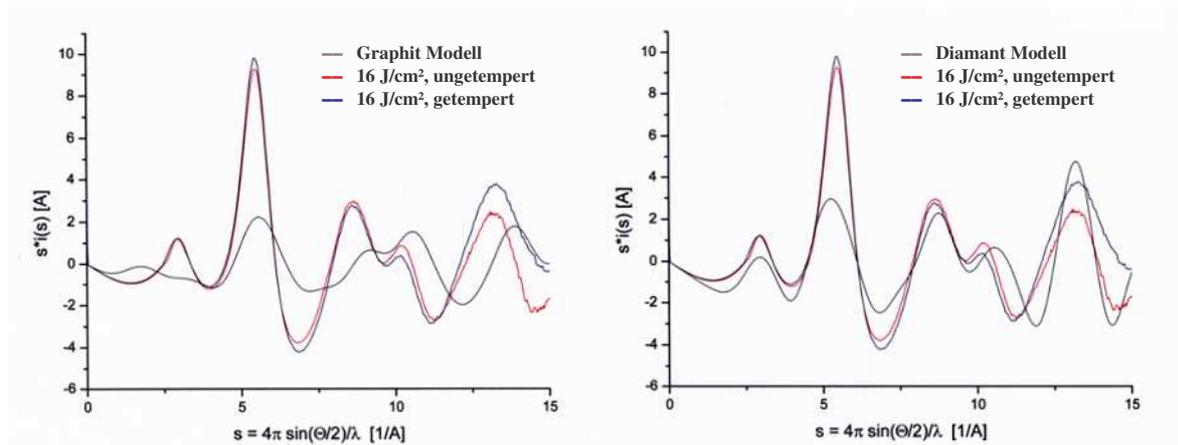


Abb.: 5-19 Vergleich der aus den Beugungsdiagrammen einer ungetemperten und einer bei 600 °C 10 min lang getemperten ta-C-Schicht, die jeweils mit einer Laserpulsfluenz von 16 J/cm<sup>2</sup> und mit einer Dicke von 100 nm abgeschieden wurden, ermittelten Streukurven mit den theoretisch berechneten Streukurven von Graphit (links) und Diamant (rechts).

Der diamantartige Charakter der Schichten stellt sich auch in den erstellten EELS-Spektren dar. Es wurden ta-C-Schichten untersucht, die bei unterschiedlichen Laserpulsfluenzen erzeugt worden sind. Die Abhängigkeit des sp<sup>3</sup>-Bindungsanteiles von der Laserpulsfluenz ist bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben worden. In Abbildung 5-20 sind die EELS-Spektren von ta-C-Schichten dargestellt, die mit unterschiedlichen Laserpulsfluenzen erzeugt und eine ta-C-Schicht konventionell thermisch bei 600 °C 10 Minuten lang getempert wurden. Die Auswertung dieser EELS-Spektren gemäß Kapitel 5.1 ergab, dass die Schichten, die bei einer Laserpulsfluenz von 16 J/cm<sup>2</sup> erzeugt wurden, einen hohen Anteil an sp<sup>3</sup>-Bindungen von 80,3 % (ungetempert) und 82,4 % (getempert) aufweisen und sich auch hierbei keine Änderung durch das Tempern bei optimalen Entspannungsparametern eingestellt hat. Bei geringeren Laserpulsfluenzen sinkt der sp<sup>3</sup>-Bindungsanteil in den Schichten ab, wie an dem Spektrum für die Schicht, erzeugt bei 3,3 J/cm<sup>2</sup>, zu sehen, bei der der Wert nur noch 20,3 % betrug.

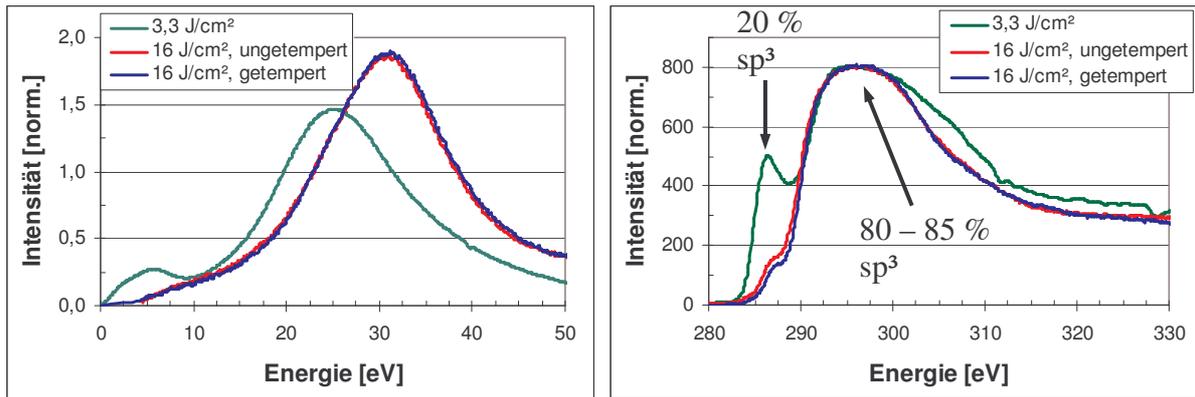


Abb.: 5-20 EELS-Spektren von verschiedenartig erzeugten Kohlenstoffschichten.

EELS-Untersuchungen an laserpulsgetemperten ta-C-Schichten wurden nicht durchgeführt. Dass eine Verringerung des  $sp^3$ -Bindungsanteils durch das Laserpulstempeln bei optimalen Spannungsreduzierungsparametern nicht eintritt wurde bereits im Kapitel 5.2.6 mittels der in-situ-Prozesskontrolle nachgewiesen.

### 5.3.2 Optische Eigenschaften der ta-C-Schichten

Für die mittels Photospektrometrie im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm ermittelten

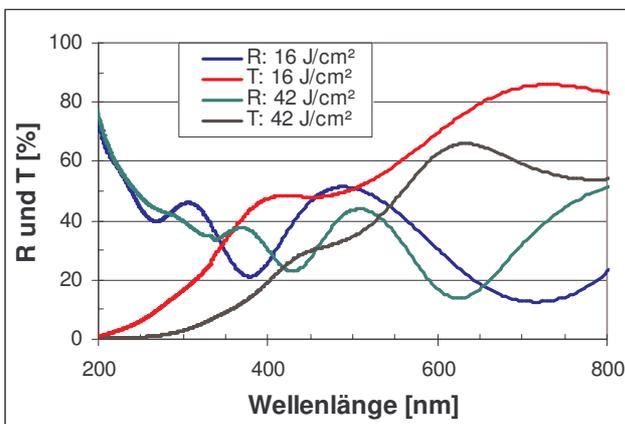


Abb.: 5-21 Reflexion- und Transmissionspektren von zwei bei unterschiedlichen Laserpulsfluenzen abgeschiedenen ta-C-Schichten mit hohem  $sp^3$ -Bindungsanteil.

Reflexions- und Transmissionspektren sind in Abbildung 5-21 beispielhaft Spektren von 150 nm dicken ta-C-Schichten, die bei unterschiedlichen Laserpulsfluenzen abgeschieden wurden und einen hohen  $sp^3$ -Bindungsanteil von 85 % ( $16 \text{ J/cm}^2$ ) bzw. 60 % ( $42 \text{ J/cm}^2$ ) aufweisen, dargestellt. Der daraus berechnete spektrale Verlauf für den Brechungs- und den Absorptionsindex (siehe Kapitel 4.8) ist in Abbildung 5-22 dargestellt. Wie zu erwarten war, besitzen die

bei Laserpulsfluenzen von  $12 \text{ J/cm}^2$  bis  $20 \text{ J/cm}^2$  abgeschiedenen ta-C-Schichten, die einen hohen Anteil an  $sp^3$ -Bindungen von  $> 80 \%$  aufweisen, eine entsprechende Dispersion, die mit der des Diamants vergleichbar ist. Mit Werten für den Brechungsindex im Bereich zwischen 2,55 und 2,65 im sichtbaren Wellenlängenspektrum wurden jedoch höhere Werte im Ver-

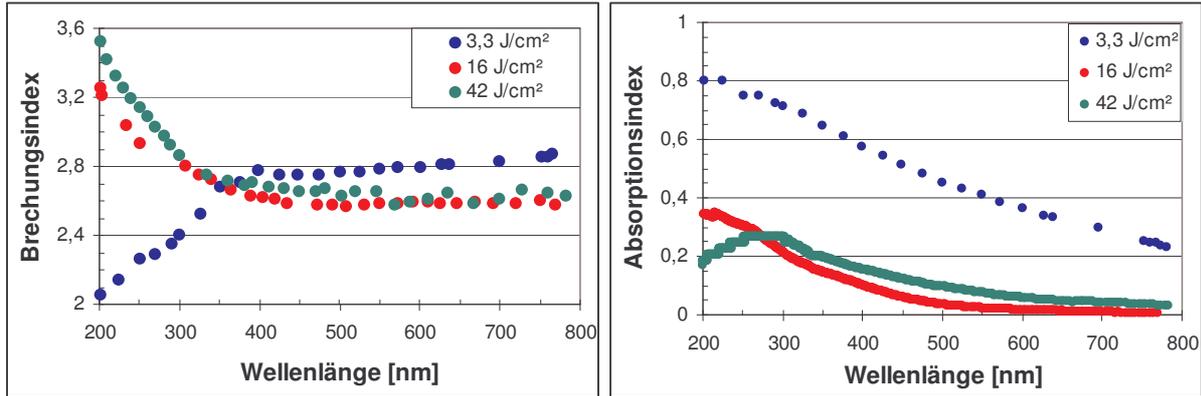


Abb.: 5-22 Spektrale Abhängigkeit des Brechungsindex (links) und des Absorptionsindex (rechts) von ta-C-Schichten, die bei verschiedenen Laserpulsfluenzen erzeugt wurden.

gleich zum Diamant, der einen Wert von 2,42 besitzt, erhalten. Dies kann vermutlich auf den in den Schichten noch enthaltenen niedrigen Anteil an  $sp^2$ -Bindungen zurückgeführt werden. Dagegen weisen Schichten, die bei niedrigen Laserpulsfluenzen von unter  $6 \text{ J/cm}^2$  abgeschieden wurden, im gleichen Wellenlängenbereich eine Dispersion auf, die mehr der von Graphit ähnelt, jedoch nicht so stark ausgeprägt ist, wie das Spektrum einer Schicht (siehe Abb.: 5-22), die mit einer Laserpulsfluenz von  $3,3 \text{ J/cm}^2$  abgeschieden wurde und ebenfalls eine Dicke von  $150 \text{ nm}$  besaß, zeigt. Dies kann zum einen auf die amorphe Struktur und zum anderen auf den geringen  $sp^3$ -Bindungsanteil zurückgeführt werden, der in diesem Beispiel etwa  $20 \%$  betrug.

Aus dem spektralen Verlauf des Absorptionsindex wurde unter Verwendung des Tauc-Plots (siehe Abbildung 5-23 rechts), der für amorphe Halbleiter Anwendung findet [112], die optische Energiebandlücke der ta-C-Schichten bestimmt (siehe Abbildung 5-23 links).

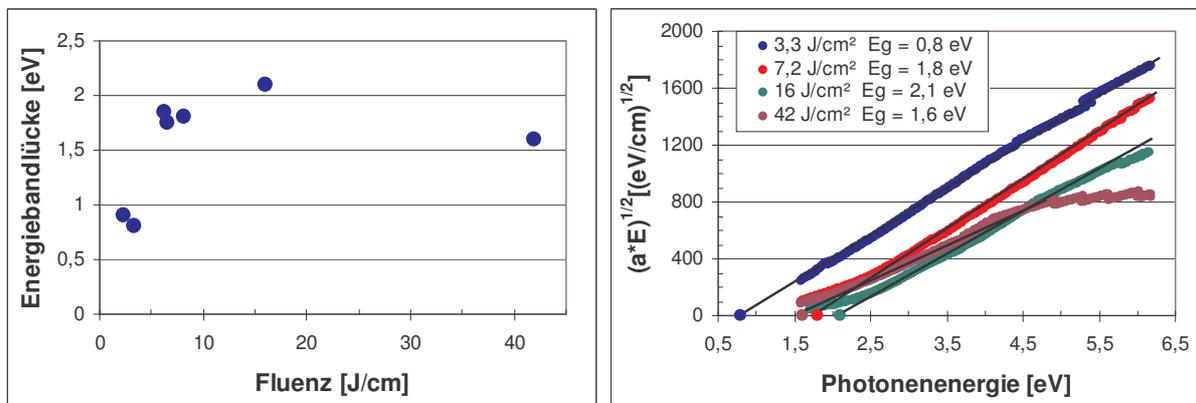


Abb.: 5-23 Optische Energiebandlücke der ta-C-Schichten in Abhängigkeit von der verwendeten Laserpulsfluenz (links). Die Werte wurden unter Verwendung des Tauc-Plots bestimmt (rechts); [ $\alpha$ -Absorptionskoeffizient, E-Photonenergie].

Vergleicht man die erhaltenen Werte für die optische Energiebandlücke mit den im Kapitel 5.1.1 dargestellten Werten für den  $sp^3$ -Bindungsanteil, wird deutlich, dass die Bandlücke weitestgehend durch den  $sp^3$ -Bindungsanteil bestimmt wird und bei etwa  $16 \text{ J/cm}^2$  einen maximalen Wert von 2,1 eV aufweist, der für wasserstofffrei Kohlenstoffschichten als hoch zu bezeichnen ist. Ta-C-Schichten, die bei niedrigen Laserpulsfluenzen abgeschieden wurden, zeigen einen entsprechend niedrigeren Wert und auch bei höheren Fluenzen sinken die Werte für die Bandlücke wieder ab. Der Maximalwert von 2,1 eV ist im Vergleich zu Diamant mit einem Wert von 5,5 eV jedoch noch sehr niedrig. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die optische Energiebandlücke und damit verbunden die Absorption der ta-C-Schichten im UV- und im sichtbaren Wellenlängenbereich sehr stark durch bereits geringe Anteile an  $sp^2$ -Bindungen von 10 – 15 % bestimmt werden. Dies ist besonders bei der Spannungsreduzierung der Schichten mittels Laserpulsbestrahlung von Bedeutung, da die Schichten für die dabei verwendeten Laserwellenlänge von 248 nm bereits einen hohen Absorptionskoeffizienten von  $1,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  besitzen und die auf die Schichtoberflächen einfallende Laserstrahlung innerhalb einer Schichtdicke von 55 nm vollständig absorbiert wird.

### 5.3.3 Mechanische Eigenschaften der ta-C-Schichten

- Härte, E-Modul, Dichte:

Die mechanischen Eigenschaften, die durch das dynamische Nanoindenterverfahren (siehe Kapitel 4.9) und die Oberflächenwellenspektroskopie (SAWS) (siehe Kapitel 4.10) an  $1 \mu\text{m}$  dicken, mittels alternierender Laserpulsablation und Laserpulsspannungsreduzierung bzw. konventionellen thermischen Tempers auf standardisierten WC-Hartmetall von der Firma Widia abgeschieden ta-C-Schichten gemessen wurden, sind in Abbildung 5-24 zusammenfassend dargestellt.

Die Ergebnisse stellen besonders hohe Werte für die Härte und den E-Modul dar, was die Schichten in erster Linie für einen Einsatz als Verschleißschutzschichten interessant erscheinen lässt. Im Vergleich zu Schichten, die bisher im industriellen Einsatz stehen, liegen hier die Werte insbesondere für die Härte um den Faktor 2 bis 3 höher. Dabei erscheint die Härte im Vergleich mit dem E-Modul noch zu gering, da diese Werte für DLC- und ta-C-Schichten zumeist in einem Verhältnis von Härte : E-Modul = 1 : 10 stehen. Dies kann vermutlich auf das bei der Laserpulsablation prinzipielle Problem der Entstehung von Partikulaten (siehe

Kapitel 7) zurückgeführt werden. Bei der Ablation vom Graphittarget entstehen Graphitpartikel mit einer Größe von bis zu mehreren 100 nm, die mit in die Schichten eingebaut werden.

Probe	Schichtabscheideparameter		Härte [GPa]	E-Modul [GPa]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Verfahren
	(Fluenz)	(Aufwachsrate)				
1	18 J/cm <sup>2</sup> ;	20 nm/min	55	690		Nanoindenter
2	18 J/cm <sup>2</sup> ;	50 nm/min	49	705		Nanoindenter
3	12 J/cm <sup>2</sup> ;	25 nm/min	62	878		Nanoindenter
4	12 J/cm <sup>2</sup> ;	50 nm/min	56	915		Nanoindenter
5	18 J/cm <sup>2</sup> ;	20 nm/min		630	3,08	SAWS
6	18 J/cm <sup>2</sup> ;	50 nm/min		690	3,17	SAWS
7	12 J/cm <sup>2</sup> ;	20 nm/min		750	3,26	SAWS
8	12 J/cm <sup>2</sup> ;	50 nm/min		770	3,28	SAWS
9	WC-Hartmetall		26	600		Nanoindenter

Abb.: 5-24 Eigenschaften der ta-C-Schichten bestimmt mittels dynamischen Nanoindenterverfahren und Oberflächenwellenspektroskopie (SAWS).

Dies wird durch die Betrachtung der Abbildung 5-25 unterstützt, in der die an einer Probe an

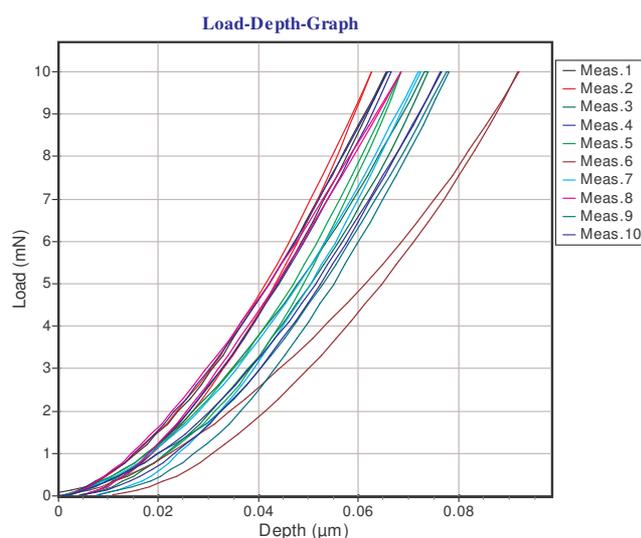


Abb.: 5-25 Last-Eindringtiefe-Kurven, gemessen an einer 1 µm dicken ta-C-Schicht abgeschieden auf WC-Hartmetall.

10 verschiedenen Orten durchgeführten Härtemessungen dargestellt sind. Für jede Einzelmessung wurde der Wert für die Härte und den E-Modul berechnet. Dabei wird eine sehr starke Streuung der einzelnen Werte deutlich. Es ist anzunehmen, dass die niedrigeren Werte dann gemessen wurden, wenn die jeweilige Messung auf einem Gebiet durchgeführt wurde, in dem Partikulate (an der Oberfläche oder auch darunter) enthalten waren. Im Gegensatz dazu konnten demnach die höchsten Werte, die hier bei 80 bis 95 GPa lagen, nur an partikulatfreien

Orten auf den Proben gemessene werden. Durch die Mittelwertbildung aus den Einzelmessungen wurde deshalb an den Schichten eine etwas niedrigere Härte bestimmt.

Die ermittelten Werte für den E-Modul der ta-C-Schichten liegen bei beiden Verfahren (Nanoindenter und SAWS) im selben Bereich, sind generell außerordentlich hoch und kommen denen von Diamant mit 1050 GPa nahe. Die höchsten Werte für die Härte bzw. den E-Modul wurden an ta-C-Schichten bestimmt, die zum einen mittels Laserpulstempeln und zum anderen bei einer Laserpulsfluenz von  $12 \text{ J/cm}^2$  abgeschieden wurden und demnach auch den höchsten  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteil aufweisen. Jedoch konnte der Grund, warum die Werte bei konventionell thermisch getemperten Schichten etwas niedriger lagen, noch nicht geklärt werden. Diese Schichten, die mit einer Laserpulsfluenz von  $18 \text{ J/cm}^2$  abgeschieden wurden, sollten einen ebenso hohen  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteil aufweisen.

Die mittels SAWS gemessenen Dichtewerte von  $3,1$  bis  $3,3 \text{ g/cm}^3$ , die sehr nahe an dem Wert des Diamants von  $3,51 \text{ g/cm}^3$  liegen, verdeutlicht den hohen Anteil an  $\text{sp}^3$ -Bindungen. (Vergleich Dichte von Graphit  $2,25 \text{ g/cm}^3$ )

- Haftfestigkeit:

Die hohe Härte lässt die Schichten für den Einsatz als Verschleißschutzschichten interessant erscheinen. Dafür müssen die Schichten eine gute Haftfestigkeit auf den Substraten aufweisen, welche ein entscheidendes Kriterium für den technischen Einsatz der Schichten darstellt. Zur Bestimmung der Haftfestigkeit wurde der Ritztest eingesetzt (siehe Kapitel 4.5). Es wurden ebene Substrate mit polierter Oberfläche und einer mittleren Rauigkeit von  $R_a < 50 \text{ nm}$  verwendet, um Fehler bei den Messungen durch eine zu hohe Oberflächenrauigkeit zu minimieren. Die Substrate wurden weiterhin vor dem Einbau in die Beschichtungskammer einem chemischen Reinigungsprozess (siehe Kapitel 4.11) und direkt vor der Abscheidung noch einmal einem Argonionenbeschuss unterzogen, damit eine Verringerung der zu messenden Haftfestigkeitswerte durch Verunreinigungen an der Oberfläche ausgeschlossen werden konnte. Als Dicke der ta-C-Schichten wurde bei diesen Untersuchungen  $1 \mu\text{m}$  gewählt. Für alle an den ta-C-Schichten durchgeführten Messungen wurde eine Lastzuwachsrate von  $L_R = 30 \text{ N/min}$ , eine maximale Last von  $L_{\text{max}} = 60 \text{ N}$  und eine Verfahrgeschwindigkeit von  $v = 5 \text{ mm/min}$  eingestellt. In ersten Untersuchungen wurde die Haftfestigkeit an ta-C-Schichten gemessen, die auf WC-Hartmetallsubstraten abgeschieden worden waren und an denen auch die Härtemessungen durchgeführt wurden.

Die dabei erreichten Werte für die Haftfestigkeit mit über 50 N (Abbildung 5-26 rechts) sind für diamantartige Kohlenstoffschichten sehr hoch, da in der Literatur DLC-Schichten, die mit

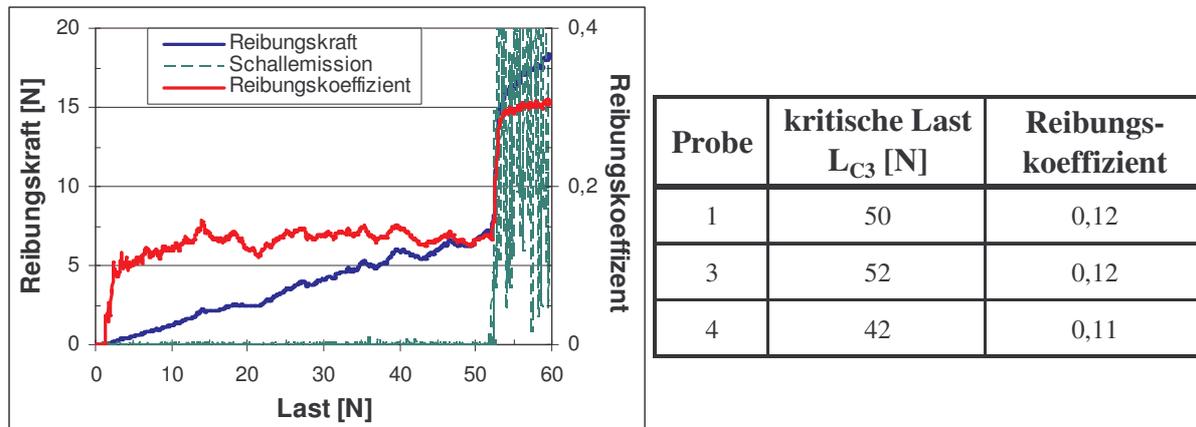


Abb.: 5-26 Reibungskraft, Reibungskoeffizient und Schallemission in Abhängigkeit von der Last während des Ritztests an der ta-C-Schicht Probe 3 mit einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$ , abgeschieden auf WC-Hartmetall mit einer Laserpulsfluenz von 12  $\text{J}/\text{cm}^2$  und 10 minütiges konventionelles thermisches Tempern von 150 nm dicken Subschichten (links) und Beispieltabelle für Messwerte für die kritische Last und den Reibungskoeffizient an den ta-C-Schichten (rechts).

anderen Verfahren erzeugt wurden, im Vergleich dazu Werte zwischen 20 und 30 N aufweisen [120]. Die Abbildung 5-26 links zeigt das Versagen der Schicht von Probe 3 bei 52 N durch den steilen Anstieg der Reibungskraft und des Reibungskoeffizienten sowie durch das Einsetzen der Schallemission. Dabei war bis zum Versagen der Schicht an diesem Punkt keinerlei Schichtschädigung zu beobachten. Außerdem zeichneten sich die Schichten in den durchgeführten Messungen durch einen niedrigen Reibungskoeffizienten während des schädigungsfreien Ritzens bei einer Geschwindigkeit von 5  $\text{mm}/\text{min}$  mit Werten von etwa  $\mu \approx 0,1$  aus. Dabei wirkte sich vermutlich neben der Substratreinigung vor allem die Spannungsfreiheit der Schichten durch die eingesetzten Spannungsreduzierungsverfahren positiv aus, ohne die so hohe Werte für die Haftfestigkeit nicht hätten erzielt werden können.

Außer auf WC-Hartmetall als Substratmaterial wurde die Haftfestigkeit der ta-C-Schichten auch auf Materialien untersucht, die in der Praxis als Werkzeuge oder Bauteile eingesetzt werden. Diese Substrate wurden vor der Schichtabscheidung auf die gleich Weise wie die WC-Hartmetallsubstrate gereinigt und wiesen ebenfalls eine Rauigkeit von  $R_a < 50$  nm auf. Es zeigte sich jedoch, dass sich wahrscheinlich durch die Karbidbildung während der ta-C-Abscheidung oder während des Temperns auf eisenhaltigen Substraten eine deutlich geringere Haftfestigkeit der Schichten mit einer kritischen Last von etwa 10 N einstellt. Noch geringere Werte von etwa 5 N sind für ta-C-Schichten auf Substraten beobachtet worden, deren Oberfläche zur Erhöhung der Oberflächenhärte vor der ta-C-Abscheidung aufnitriert worden war.

Um die Haftfestigkeit auf Stahlsubstraten zu erhöhen, wurden unmittelbar vor der ta-C-Abscheidung, ohne Unterbrechung des Vakuums, verschiedenartige Haftvermittlerzwischen-schichten ebenfalls durch Laserpulsablation abgeschieden. Als Dicke der Haftvermittlerzwi-schichten wurden 50 bis 60 nm gewählt. Zunächst wurden Chrom und Titan als Schicht-materialien eingesetzt, die generell als gute Haftvermittler bekannt sind. Beide Materialien bewirken jedoch nur eine geringe Erhöhung der Haftfestigkeit im Bereich von einigen weni-gen N. Wie Abbildung 5-27 zeigt, kann der Wert für die kritische Last durch den Einsatz ei-ner Chromhaftschiicht auf nitrierten X32-Stahl von 5 auf 9 N und auf 100Cr6-Stahl nur von 9 auf 10 N erhöht werden.

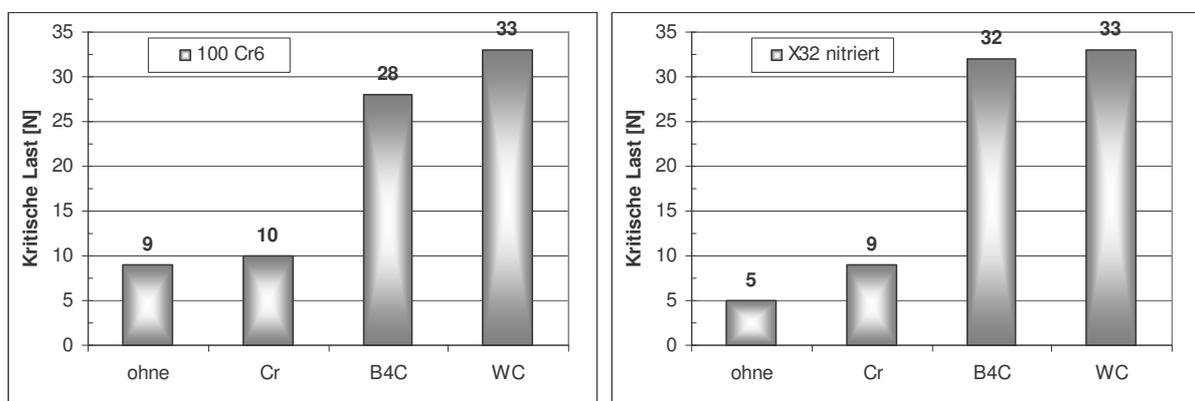


Abb.: 5-27 Werte für die kritische Last, gemessen an 1  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schichten, die ohne und mit Verwendung von 60 nm dicken Haftschiichten aus verschiedenen Materialien auf 100Cr6-Stahl (links) und nitriertem X32-Stahl (rechts) abgeschieden wurden.

Deutlich höhere Werte für die Haftfestigkeit der ta-C-Schichten konnten durch den Einsatz von Haftschiichten aus Borkarbid (B<sub>4</sub>C) und Wolframkarbid (WC) erzielt werden. Wie eben-falls in Abbildung 5-27 zu sehen ist, werden Werte auf beiden Substratmaterialien von 28 bis 33 N erreicht. Dabei wirkt sich neben der relativ hohen Härte von B<sub>4</sub>C und WC auch die bes-sere Bindungsbildung der Haftschiichtmaterialien einerseits mit dem Substratmaterial (z.B. Bildung von Bornitrid mit dem Bor von der Haftvermittlerschiicht und dem Stickstoff der auf-nitrierten Stähle) und andererseits mit den ta-C-Schichten (Karbidbildung B<sub>4</sub>C und WC) aus. Weiterhin wurde untersucht, welche Dicke die Haftvermittlerschichten besitzen müssen. Dazu wurde die Dicke dieser Schichten in einem Bereich von 50 bis 500 nm variiert und darauf die ta-C-Schichten abgeschieden. Auf den polierten Substraten mit einer Oberflächenrauigkeit von  $R_a < 50$  nm ist eine Dicke der Haftschiichten von 60 nm ausreichend. Bei Substraten, die eine höhere Rauigkeit von 100 nm aufweisen, sind Dicken der Haftschiichten von 250 nm er-forderlich.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass sich die Haftfestigkeit von ta-C-Schichten auf Stählen durch den Einsatz von Haftvermittlerschichten aus Borkarbid und Wolframkarbid

verbessern lässt. Die erforderliche Dicke der Haftsichten ist dabei von der Oberflächenrauigkeit der Substrate abhängig. Dagegen sind Titan und Chrom zur Verbesserung der Haftfestigkeit von ta-C-Schichten auf Stählen weniger geeignet.

- Reibung und Verschleiß:

Erste Untersuchungen zur Ermittlung der tribologischen Eigenschaften der ta-C-Schichten wurden mit Hilfe eines Tribometers der Firma CMS Instruments durchgeführt, welches nach der Methode Ball-on-disk arbeitete. Während der Messungen wurde eine Normalkraft von 1 und 5 N verwendet, die Geschwindigkeit betrug 0,1 m/s, der Gleitradius 2 mm und die Länge der Gleitspur 1000 und 2000 m. Die Messungen fanden an Luft bei einer Temperatur zwischen 23 - 24 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 40 % statt. Die verwendeten Messkugeln aus 100Cr6-Stahl besaßen einen Durchmesser von 3 mm und wurden entweder unbeschichtet oder mit einer 1 µm dicken ta-C-Schicht beschichtet eingesetzt. Der Reibungskoeffizient wird von dem Gerät während der Messung aufgezeichnet. Die Verschleißrate errechnet sich aus dem abgetragenen Schichtvolumen (welches nach der Messung mittels Oberflächenprofilometers bestimmt wird) geteilt durch die verwendete Normalkraft und die Länge der zurückgelegten Gleitspur und wird typischerweise in  $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$  angegeben. Die für diese Messungen erzeugten 1 µm dicken ta-C-Schichten wurden auf polierten Stahl- und Hartmetallsubstraten mit einer mittleren Rauigkeit von  $R_a < 50$  nm durch alternierende Abscheidung und Laserpulsentspannung bei optimalen Spannungsreduzierungsparametern auf einer 60 nm dicken WC-Haftsichtvermittlerschicht erzeugt.

Die Untersuchungen ergaben einen deutlichen Unterschied für den Reibungskoeffizienten und die Verschleißrate beim Vergleich eines unbeschichteten und eines mit einem ta-C beschichteten Substrats. Wie in Abbildung 5-28 zu erkennen ist, reduziert sich der Reibungskoeffizient von 0,6 für ein unbeschichtetes 100Cr6-Substrat auf 0,26, wenn dieses mit einer 1 µm dicke ta-C-Schicht beschichtet wurde. Das gleiche zeigt sich für die Verschleißrate durch eine Verringerung von  $6,5 \cdot 10^{-5}$  auf  $1,15 \cdot 10^{-6}$   $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ . Durch die ta-C-Beschichtung der Testkugel reduziert sich der Reibungskoeffizient nicht noch einmal signifikant, die Verschleißrate verringerte sich jedoch noch einmal auf ein fünftel des vorherigen Wertes und beträgt nur  $3,0 \cdot 10^{-7}$   $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ . Dieses Ergebnis kann vermutlich auf folgenden Effekt zurückgeführt werden: In Abbildung 5-29 ist der Verlauf des Reibungskoeffizienten als Funktion der von der Testkugel zurückgelegten Distanz aufgezeichnet. Die untersuchten ta-C-Schichten wurden dabei auf 100Cr6-Stahl abgeschieden. Man erkennt, dass der Reibungskoeffizient beim Test mit

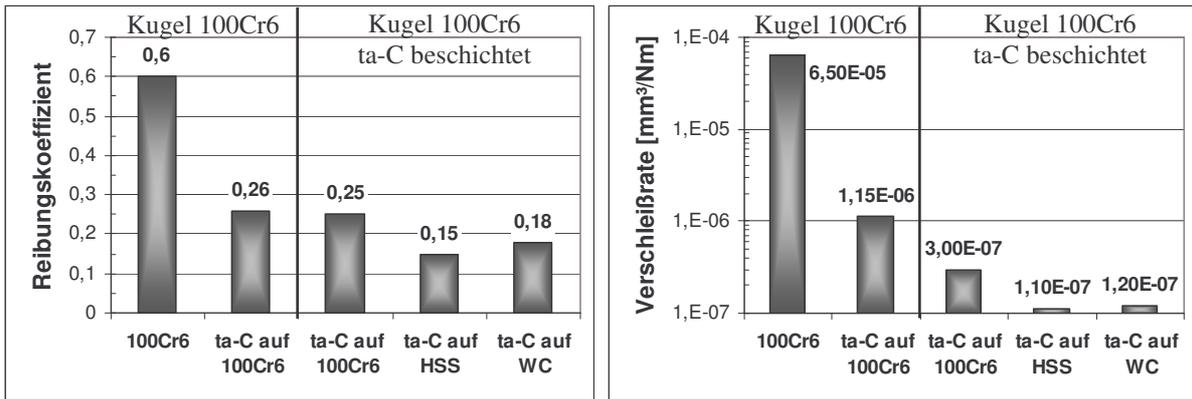


Abb.: 5-28 Reibungskoeffizient (links) und Verschleißrate von 1  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schichten im Vergleich zu einem unbeschichteten 100Cr6-Stahlsubstrat bestimmt mittels Tribotest mit einer Last von 5 N und 1000 m Gleitspurlänge.

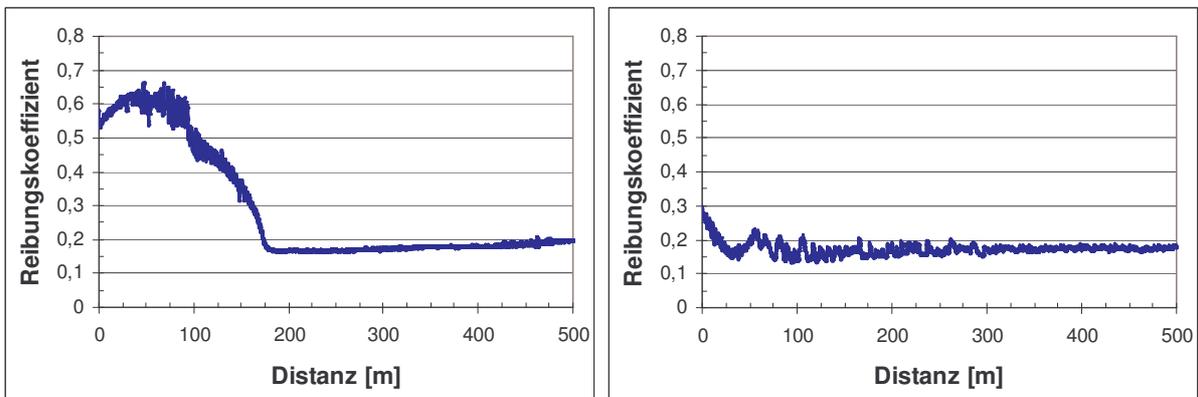


Abb.: 5-29 Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der zurückgelegten Distanz während des Tests einer 1  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht mit einer Last von 1 N und einer unbeschichteten (links) und einer ta-C beschichteten (rechts) Testkugel.

einer unbeschichteten Testkugel zu Beginn Werte um 0,6 besitzt. Erst nach einer Distanz von etwa 100 m verringert sich dieser Wert und erreicht die niedrigsten Werte ab einer Distanz von etwa 180 m. Beim Test mit der beschichteten Kugel ergab sich ein Maximalwert für den Reibungskoeffizienten von 0,28 wobei dieser dann bereits nach etwa 25 m seinen niedrigsten Wert erreicht. An der beschichteten Testkugel zeigten sich bei der anschließenden Betrachtung unter dem Mikroskop deutlich weniger Verschleißspuren als bei der unbeschichteten. Ab einer Distanz von 200 m zeigten beide Tests bis zum Versuchsende in etwa das gleiche Verhalten. Bei der in diesen Messungen verwendeten geringeren Last von nur 1 N wurde ein Reibungskoeffizient von etwa 0,15 erreicht.

Diese Ergebnisse beweisen, dass der Reibungskoeffizient und die Verschleißrate durch den Einsatz von ta-C-Schichten signifikant reduziert werden kann. Durch die Beschichtung von beiden Reibpartnern kann vor allem der Materialverschleiß auch zu Belastungsbeginn erheb-

lich gesenkt werden, was speziell für das „Einlaufen“ von Maschinen oder Motoren von großer Bedeutung ist, um deren Lebens- bzw. Einsatzdauer zu erhöhen.

Für 1  $\mu\text{m}$  dicke ta-C-Schichten, die auf CrNi-Stahl-, HSS- und WC-Substraten mit gleicher Oberflächenrauigkeit abgeschieden wurden ergaben sich Werte für den Reibungskoeffizienten von 0,10 und 0,2. Bemerkenswert sind auch die sehr niedrigen Verschleißraten von etwa  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  und der konstante Verlauf des Reibungskoeffizienten auch über eine relativ lange Distanz von 2000 m (Abbildung 5-30).

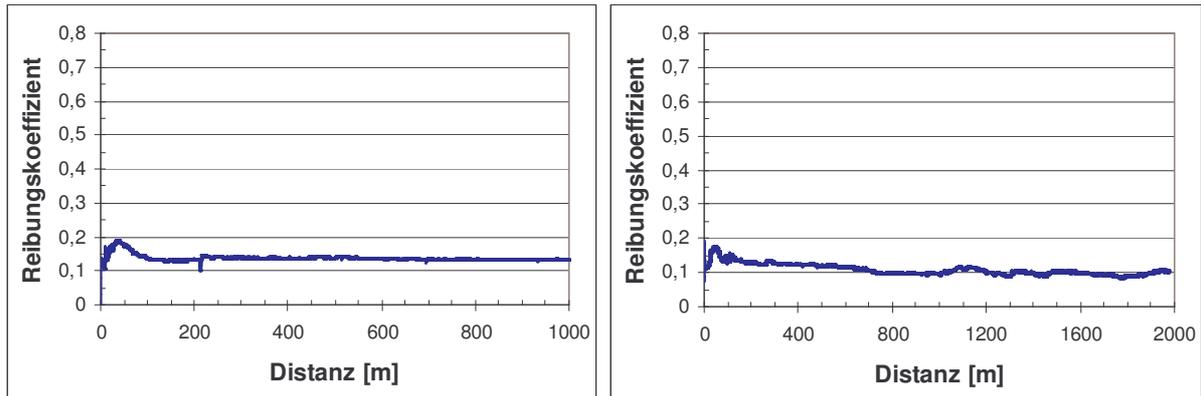


Abb.: 5-30 Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der zurückgelegten Distanz während des Tests einer 1  $\mu\text{m}$  dicke ta-C-Schicht abgeschieden auf WC-Hartmetall (links) und CrNi-Stahl (rechts).

In weiterführenden Untersuchungen sollte die Optimierung der ta-C-Schichtdicke auf den Reibpartnern im Vordergrund stehen. Weiterhin sollte untersucht werden, ob durch den Einsatz einer graphitartigen Schicht an der Oberfläche oder eines Wechselschichtsystems bestehend aus wechselnden graphit- und diamantartigen Subschichten die Reibung bzw. der Verschleiß weiter reduziert werden kann.

#### ○ Oberflächenrauigkeit

Die Oberflächenrauigkeit der ta-C-Schichten wurde mittels des Oberflächenprofilometers DEKTAK 3010 gemessen, welches bereits zur Messung der Substratverbiegung zur Spannungsberechnung eingesetzt wurde. An den gemessenen Proben wurde die Oberflächenrauigkeit der Schichten weitestgehend durch die Rauigkeit des Substrats bestimmt. Auf Grund der amorphen Struktur der Schichten und des Auftreffens des ablatierten Teilchenstromes auf dem Substrat in atomarer Form wurde auf polierten Siliziumsubstraten, die selbst eine mittlere Rauigkeit von 2 nm besitzen, an 2  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schichten ein Wert für die mittlere Rauigkeit von  $R_a = 2 \text{ nm}$  erreicht. Auf polierten Stahl- und Hartmetallsubstraten mit einer mittleren

Rauigkeit von  $R_a < 50$  nm lagen die Werte für die Oberflächenrauigkeit der ta-C-Schichten zwischen 5 und 40 nm.

Die geringen Werte für die mittlere Rauigkeit sind mit ein Grund dafür, dass in den vorherigen Untersuchungen so niedrige Werte für den Reibungskoeffizienten gemessen werden konnten. Weiterhin stellt die geringe Oberflächenrauigkeit einen Vorteil für den Einsatz der Schichten auf Werkzeugen gegenüber den kristallinen Diamantschichten dar, da diese nach der Abscheidung sehr rau sind und sehr aufwendig poliert werden müssen um sie einsetzbar zu machen. Die geringe Oberflächenrauigkeit ist in Abbildung 5-31 und Abbildung 5-32 deutlich zu erkennen.

Die Abbildung 5-31 zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche (links) und die REM-Aufnahme an einer Bruchkante (rechts) abgeschieden auf Silizium. In Abbildung 5-32 sind die REM-Aufnahmen der Oberfläche eines unbeschichteten (a) und eines mit einer 2,5  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht beschichteten Stahlsubstrates gegenübergestellt.

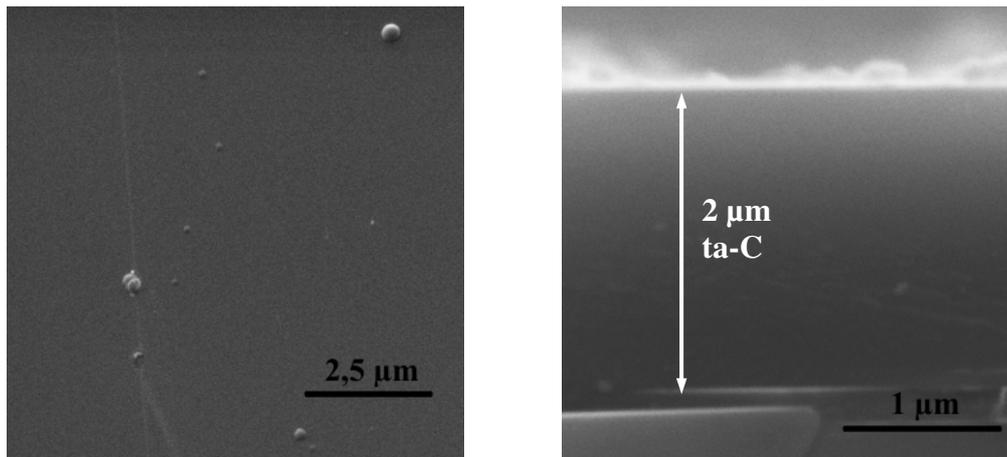


Abb.: 5-31      REM-Aufnahmen der Oberfläche (links) und an der Bruchfläche (rechts) einer 2  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht abgeschieden auf Silizium.

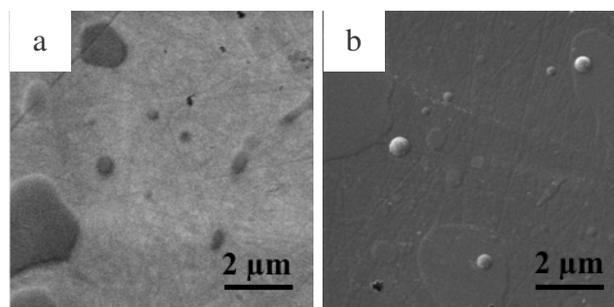


Abb.: 5-32      REM-Aufnahmen der Oberfläche von Stahlsubstraten a.) unbeschichtet und b.) beschichtet mit 2,5  $\mu\text{m}$  ta-C.

Die Schichten, deren mechanische Eigenschaften anhand von Beispielen in diesem Kapitel dargestellt sind, wurden bei unterschiedlichen Schichtaufwachsraten im Bereich von 20 bis 100 nm/min abgeschieden. Die Schichtaufwachsrates wurde durch die maximale Pulsfolgefrequenz des Lasers von  $f_p = 50$  Hz begrenzt. Es war jedoch innerhalb dieses Bereiches keine Abhängigkeit der optischen und mechanischen Eigenschaften von der Schichtaufwachsrates zu beobachten. Da die Dauer der auf das Substrat auftreffenden vom Target ablatierten Teilchenstrompulse (siehe Kapitel 3.9.2) bei einer Pulsfolgefrequenz von  $f_p = 50$  Hz um ein Vielfaches kürzer ist, als die Zeit zwischen zwei Laserpulsen, war dies zu erwarten, so lange die mittlere Substrattemperatur unter  $90$  °C liegt (siehe Kapitel 5.1.2). Interessant wäre es hinsichtlich eines späteren industriellen Einsatzes des Verfahrens zu untersuchen, wie sich die Schichtaufwachsrates auf die Schichteigenschaften auswirkt, wenn diese durch den Einsatz von Industrielasern (SX-Laser von LAMBDA-Physik) mit einer 6-fachen Leistung sehr stark erhöht wird. Wenn die gleiche Targetlaserpulsfluenz beibehalten wird und die Substrattemperatur während der Abscheidung durch eine genügend hohe Wärmekapazität oder Kühlung des Substrathalters kleiner  $90$  °C bleibt, dürfte sich an den Schichteigenschaften nichts ändern.

#### 5.4 Erste Praxistests des Verschleißverhaltens von ta-C beschichteten Bohrern

Für diese ersten praktischen Untersuchungen hinsichtlich des Verschleißverhaltens wurden ta-C-Schichten mit Dicken von  $2$  und  $4$   $\mu\text{m}$  auf Hartmetallbohrern mit einem Schaftdurchmesser von  $8$  mm abgeschieden. Um einen direkten Vergleich zu erhalten, wurden Bohrversuche mit beschichteten und unbeschichteten Bohrern im Fachbereich Maschinenbau der Hochschule

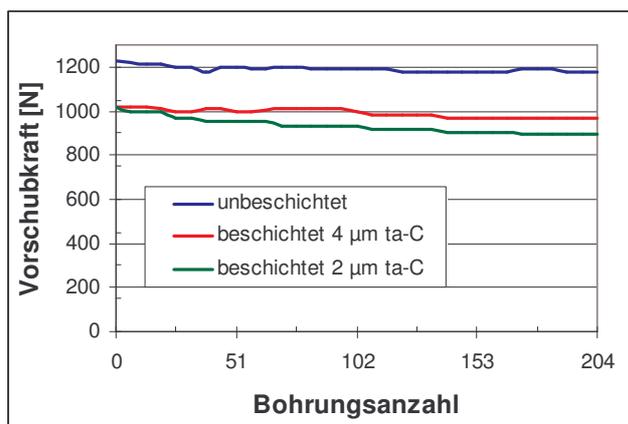


Abb.: 5-33 Vorschubkraft während des Bohrens von 204 Bohrungen mit ta-C beschichteten und unbeschichteten Bohrern in G-AlSi12.

Mittweida bei Prof. Wißuwa durchgeführt. Mit jedem Bohrer wurden 204 Grundbohrungen mit einer Tiefe von  $20$  mm in G-AlSi12 gebohrt. Die Drehzahl betrug dabei  $504$  U/min, der Vorschub  $0,25$  mm/U und demzufolge die Vorschubgeschwindigkeit  $126$  mm/min. Während des Bohrvorganges wurde die Vorschubkraft mit einer Messeinrichtung gemessen, die an der Bohrspindel angebracht war. Wie Abbildung 5-33 zeigt, konnte mit den ta-C beschichteten Boh-

ren im Vergleich zu unbeschichteten eine deutliche Reduzierung der Vorschubkraft erreicht werden. Bei einer ta-C-Schichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  betrug die Reduzierung 18 % und bei einer Schichtdicke von 2  $\mu\text{m}$  sogar 24 %. Die etwas höhere Vorschubkraft bei der größeren Schichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  lässt sich wahrscheinlich auf die zunehmende Verrundung der Schneidkanten des Bohrers mit zunehmender Schichtdicke zurückführen. Auch auf das Schwingungsverhalten der Vorschubkraft während der Bearbeitung wirkt sich die ta-C-Beschichtung positiven aus. Im Vergleich zur Bearbeitung mit dem unbeschichteten Bohrer reduziert sich die Amplitude der Schwingung durch den Einsatz der ta-C beschichteten Bohrer auf ein Drittel (siehe Abbildung 5-34).

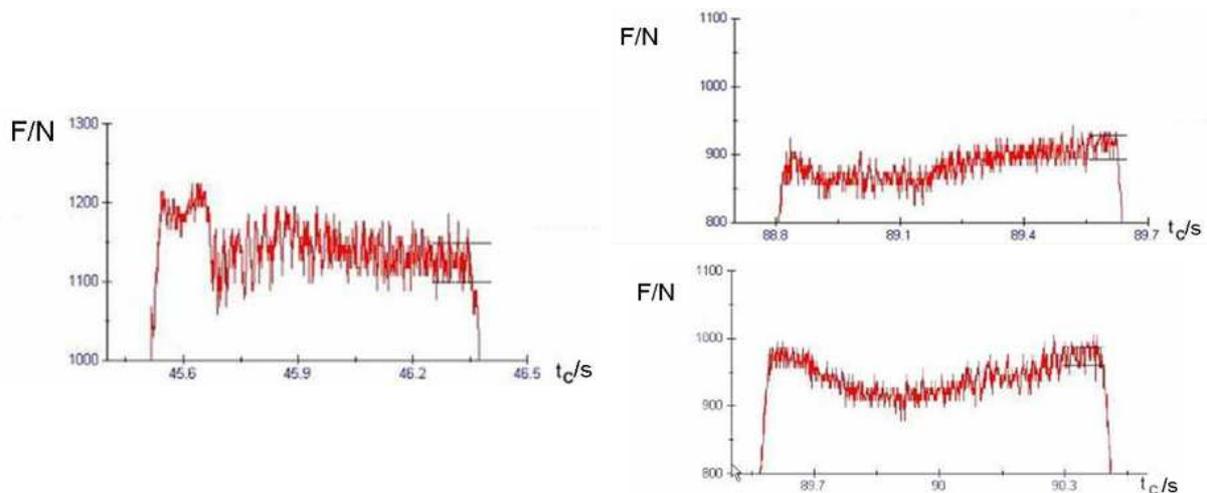


Abb.: 5-34 Schwingungsamplitude der Vorschubkraft während des Bohrens mit unbeschichteten Hartmetallbohrer (links) und beschichteten Hartmetallbohrern mit 2  $\mu\text{m}$  ta-C (rechts oben) sowie 4  $\mu\text{m}$  ta-C (rechts unten).

Durch die Reduzierung der Vorschubkraft wird zum einen der Energieverbrauch beim Bohren gesenkt sowie die Lebensdauer der Bohrmaschine durch die verringerte Belastung verlängert und zum anderen ist es infolge der Reduzierung der Schwingungsamplitude möglich, eine genauere Bearbeitung der Werkstücke mit geringeren Toleranzen zu erzielen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Bohrer nach den Bohrversuchen zeigten, dass sich durch den Einsatz der ta-C-Schichten der Werkzeugverschleiß verringern bzw. die Standzeit erhöhen lässt. In der REM-Aufnahme eines unbeschichteten Bohrers in Abbildung 5-35 links sind ein deutlicher Verschleiß und die sehr starke Ausbildung einer Aufbauschneide zu erkennen. Dieser Bohrer konnte so nicht für eine weitere Bearbeitung eingesetzt werden. Dagegen zeigte sich bei dem mit einer 2  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht beschichteten Bohrer in Abbildung 5-35 rechts nach der Bearbeitung nur leichte Abplatzungen der Schicht und kleine Ausplatzungen an der Schneidkante. Die Abplatzungen der Schicht könnte auf eine noch nicht

ausreichende Haftfestigkeit der Schicht zurückgeführt werden, da diese ta-C-Schicht direkt auf dem Bohrer abgeschieden wurde und keine Haftvermittlerzwischenschicht zum Einsatz kam.

Durch die Verwendung von Haftvermittlerzwischenschichten und durch gezielte Untersuchungen hinsichtlich der Optimierung der Dicke der ta-C-Schichten sollte es möglich sein, die bisher erreichten Ergebnisse noch weiter zu verbessern.

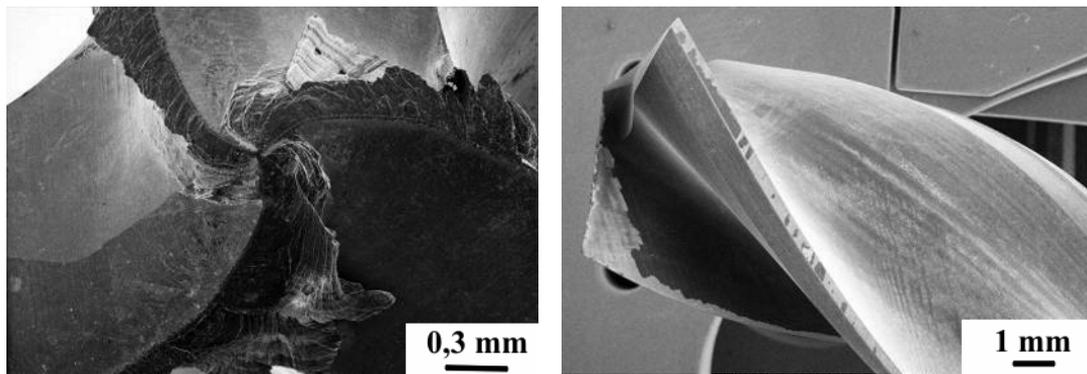


Abb.: 5-35 REM-Aufnahmen des unbeschichteten (links) und des mit 2 µm ta-C beschichteten (rechts) Hartmetallbohrers nach dem Bohren von 204 Bohrungen in G-AlSi12.

## **6 Abscheidung von hexagonalen und kubischen Bornitridschichten mittels ionengestützter Laserpulsablation**

### **6.1 Abscheidung von hexagonalen Bornitridschichten (h-BN-Schichten)**

In diesem Abschnitt wird auf die Abscheidung und die Eigenschaften der durch Laserpulsablation erzeugten hexagonalen Bornitridschichten eingegangen. Diese Schichten sind deshalb von Bedeutung, da sie als Haftvermittlerzwischen-schichten zwischen dem Substrat und der kubischen Bornitridschicht verwendet werden können und bei entsprechend eingestellten Eigenschaften deren Haftfestigkeit deutlich erhöhen. Die hexagonalen Bornitridschichten werden bei Prozessparametern abgeschieden, bei denen keine Nukleation bzw. kein Wachstum von kubischem Bornitrid stattfindet. Dabei besitzen die Abscheideparameter insbesondere die Substrattemperatur und ein zusätzlicher Ionenbeschuss einen signifikanten Einfluss auf die Schichteigenschaften. Generell besitzen die mittels Laserpulsablation abgeschiedenen h-BN-Schichten eine nanokristalline Struktur, wobei die Kristallite bevorzugt mit der c-Achse parallel zur Substratoberfläche aufwachsen und um die Substratnormale willkürlich orientiert sind. Die Größe der Kristallite liegt im Bereich von einigen 10 Nanometern.

Hexagonale Bornitridschichten, die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss und ohne Substratheizung abgeschieden werden, besitzen eine relativ hohe Härte. Die Vickersmikrohärte dieser Schichten liegt im Bereich von 20 – 25 GPa. Hexagonales Bornitrid besitzt eine ähnliche Struktur wie Graphit (siehe Kapitel 2.2.1), mit einer großen Bindungslänge entlang der c-Achse. Es bilden sich jedoch bei der Abscheidung mittels Laserpulsablation ein hoher Anteil an interplanaren Querverbindungen zwischen den Kristallitebenen, so genannte „crosslinkings“, heraus. Diese verhindern ein leichtes Abgleiten der Kristallitebenen aufeinander, wodurch die hohen Werte für die Härte erreicht werden.

Der Brechungsindex wurde mittels Ellipsometrie bestimmt. Dabei ist es durch die Größe des Messflecks auf der Probe von etwa 1 mm<sup>2</sup> nicht möglich, die einzelnen Kristallite, deren Größe sowie deren Orientierung zu berücksichtigen. Es wird ein Mittelwert für den Brechungsindex gemessen, der im Folgenden als „effektiver Brechungsindex“ bezeichnet wird. Für den effektiven Brechungsindex konnte für die h-BN-Schichten, die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss und ohne Substratheizung abgeschieden wurden, mittels Ellipsometrie ein Wert von 1,95 ermittelt werden. Diese Art von h-BN-Schichten wird im Folgenden als h-BN1 bezeichnet.

Werden die h-BN-Schichten dagegen mit einem zusätzlichen Ionenbeschuss der aufwachsen-

den Schicht abgeschieden, verringern sich die Werte für die Härte und den effektiven Brechungsindex. Der Ionenbeschuss wird mittels der an der Apparatur angeflanschten Ionenquelle realisiert, wobei sich der Ionenstrahl aus Argon- und Stickstoffionen im Verhältnis  $Ar^+ : N^+ = 1 : 2$  zusammensetzt, die kinetische Energie der Ionen  $E_i = 700$  eV und die Ionenstromdichte  $j_s = 570$   $\mu A/cm^2$  beträgt (Diese Parameter stellen die optimalen Betriebsparameter der Ionenquelle dar und können nicht weiter variiert werden, da ansonst die Funktion der Ionenquelle nicht gegeben ist). Die Vickersmikrohärte verringert sich auf 5 GPa und der effektive Brechungsindex bis auf etwa 1,75. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass durch den zusätzlichen Ionenbeschuss der aufwachsenden Schichten der Anteil an interplanaren Querverbindungen reduziert wird.

Der versuchte Nachweis der crosslinkings mittels TEM-Untersuchungen führte zu keinem Ergebnis, da die Konzentration der crosslinkings das Beugungsbild nicht merklich verändert. Aus diesem Grund konnten bislang über die genaue Natur der Querverbindungen keine experimentellen Informationen erhalten werden. Jedoch können aus der Härte der h-BN-Schichten Rückschlüsse auf die Konzentration der Querverbindungen gezogen werden: Die Härte und damit auch die Konzentration der Querverbindungen in den Schichten verringert sich, wenn die Ionenstromdichte erhöht wird. Eine Abhängigkeit der Konzentration der Querverbindungen von der Ionenstromdichte konnte auf Grund der eingeschränkten Variation der Ionenquellenparameter nicht ermittelt werden. Einen weiteren Hinweis hierfür lieferte auch die Messung des effektiven Brechungsindex, der dabei lediglich noch einen Wert von 1,70 – 1,75 aufweist.

Einen ähnlichen aber weniger ausgeprägten Einfluss auf die Eigenschaften der h-BN-Schichten wie der Ionenbeschuss besitzt die Substrattemperatur während der Abscheidung. Die Werte für die Härte und den effektiven Brechungsindex verringern sich mit steigender Substrattemperatur. Dies kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass sich die crosslinkings bei höheren Substrattemperaturen nicht so stark ausbilden. So geht der Wert für den effektiven Brechungsindex bei einer Erhöhung der Substrattemperatur von 40 auf 250 °C von 1,95 auf 1,9 zurück. Diese Art von h-BN-Schichten, die mit einem zusätzlichen Ionenbeschuss der aufwachsenden Schicht und mit Substratheizung abgeschieden werden, werden im Folgenden als h-BN2 bezeichnet.

## 6.2 Bedingungen für die Nukleation und die Abscheidung von kubischen Bornitridschichten (c-BN-Schichten)

Bei der Abscheidung von kubischen Bornitridschichten mittels ionengestützter Laserpulsablation müssen eine Reihe von Prozessparametern genau eingehalten werden. Um eine c-BN-Nukleation, d.h. eine Transformation von der  $sp^2$ -gebundenen hexagonalen in die  $sp^3$ -gebundene kubische Phase des Bornitrids, sowie danach ein Wachstum der kubischen Bornitridphase zu erreichen, ist ein zusätzlicher Energieeintrag und die Anlieferung von zusätzlichem Stickstoff für die Einstellung der Stöchiometrie in die aufwachsende Schicht erforderlich. In den hier durchgeführten Untersuchungen erfolgte dies durch einen auf die aufwachsenden Schichten gerichteten Ionenstrahl (der gleiche, wie zuvor bei der Abscheidung der h-BN-Schichten in Kapitel 6.1) aus einem Gemisch aus Argon- und Stickstoffionen im Verhältnis von  $Ar^+ : N^+ = 1 : 2$ . Die Energie der Ionen betrug  $E_i = 700 \text{ eV}$  und die Ionenstromdichte  $j_s = 570 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die kinetische Energie der Ionen des Ionenstrahles wird dabei durch Stöße an die schichtbildenden Teilchen übertragen. Die Argonionen tragen dabei nur zum Energieeintrag bei. Die Stickstoffionen bewirken zusätzlich eine Einstellung der Stöchiometrie, da die vom Target ablatierten Stickstoffatome bzw. -ionen als leicht flüchtige Komponente des Bornitrids nicht vollzählig das Substrat erreichen. Es ist bekannt [121], dass schon bei Stöchiometrieabweichungen von einigen wenigen Prozent die Herausbildung der kubischen Bornitridphase nicht mehr erfolgt. Die Ionen des Ionenstrahles bilden zusammen mit den ablatierten Targetteilchen das  $I/A$ -Verhältnis  $\varphi$  und stellen neben der kinetischen Energie der ablatierten Teilchen einen der wichtigsten Parameter für den Abscheideprozess dar.

$$\varphi = \frac{I}{A} = \frac{\text{Anzahl der Ionen des Ionenstrahles}}{\text{Anzahl der ablatierten Teilchen}} \quad \text{Gl.: 6-1}$$

Damit die c-BN-Nukleation erfolgen kann, muss eine Mindestmenge an Energie durch die Ionen des Ionenstrahles zugeführt werden, d. h. für eine bestimmte Anzahl an ablatierten Teilchen, die pro Zeiteinheit auf dem Substrat abgeschieden werden, ist eine Mindestanzahl an zusätzlich auftreffenden Ionen des Ionenstrahles erforderlich. Aus diesem Grund darf das  $I/A$ -Verhältnis während der Nukleationsphase einen gewissen Wert nicht unterschreiten. Wie hoch der Wert für das  $I/A$ -Verhältnis sein muss, hängt zusätzlich von der mittleren kinetischen Energie der schichtbildenden Teilchen ab. Je höher deren mittlere kinetische Energie ist, desto weniger Energie muss durch den Ionenbeschuss zugeführt werden. Der erforderliche Wert für das  $I/A$ -Verhältnis verringert sich mit zunehmender Energie der ablatierten Teilchen. Für die

c-BN-Nukleation ist bei einer mittleren kinetischen Energie der ablatierten Teilchen von 115 eV ein I/A-Verhältnis von 0,6 erforderlich. Bei einer höheren mittleren kinetischen Energie

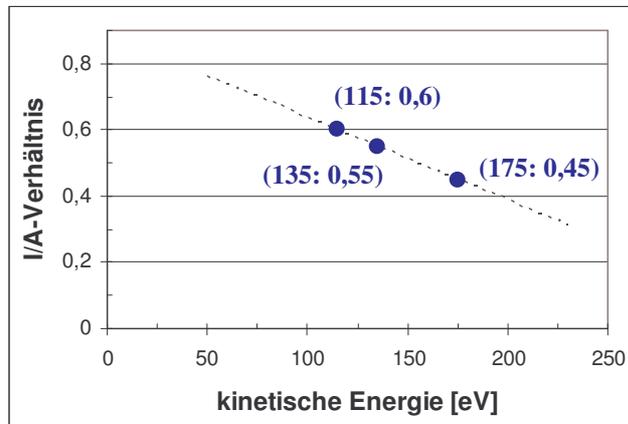


Abb.: 6-1 für die c-BN Nukleation notwendiges I/A-Verhältnis in Abhängigkeit von der mittleren kinetischen Energie der ablatierten Teilchen.

von 175 eV reduzierte sich dieses auf einen Wert von 0,45. Dabei besteht, wie in Abbildung 6-1 zu sehen ist, in dem hier untersuchten Bereich ein linearer Zusammenhang. Bei einer weiteren Erhöhung der kinetischen Energie der ablatierten Teilchen wäre es denkbar, dass für die c-BN-Nukleation oder aber zumindest für das c-BN Wachstum kein zusätzlicher Ionenbeschuss mehr erforderlich ist, wenn genügend Stickstoff vom Target oder Hintergrundgas angeliefert wird.

Da die Ionenquelle mit konstanten Parametern betrieben wird, erfolgte die Variation des I/A-Verhältnisses über die Veränderung der Anzahl der ablatierten Teilchen durch Variation der Pulsfolgefrequenz des Targetlaserstrahles. Da die c-BN-Nukleation mit zunehmender kinetischer Energie der schichtbildenden Teilchen bei geringeren I/A-Verhältnissen erfolgt und die kinetische Energie der schichtbildenden Teilchen sich mit zunehmender Targetlaserpulsfluenz erhöht (Kapitel 3.5), kann bei konstanten Ionenstrahlparametern und größeren Laserpulsfolgefrequenzen die Nukleation der c-BN-Phase bei höheren Schichtaufwachsraten realisiert werden. Die Laserpulsfluenz auf der Targetoberfläche stellt somit neben den Ionenstrahlparametern den zweiten wichtigen Abscheideparameter dar. Als günstiger Fluenzbereich für die Nukleation wurden Fluenzen von 25 bis 45 J/cm<sup>2</sup> ermittelt.

Der dritte wichtige Abscheideparameter ist die Pulsfolgefrequenz des Targetlaserstrahles. Mit zunehmender Pulsfolgefrequenz erhöhen sich der pro Zeiteinheit ablatierte Targetteilchenstrom und damit die Schichtaufwachsraten.

Eine niedrigere Targetlaserpulsfluenz kann prinzipiell durch ein höheres I/A-Verhältnis (kleinere Pulsfolgefrequenz bzw. geringere Schichtaufwachsraten), ausgeglichen werden, dabei wird jedoch durch die zunehmende Rückspatterung von Schichtmaterial infolge des notwendigen stärkeren Ionenbeschusses die c-BN-Nukleation erschwert bzw. sogar verhindert.

In den durchgeführten Untersuchungen konnte eine maximale Schichtaufwachsraten während der c-BN-Nukleation von 15 nm/min erreicht werden. Nach erfolgter Nukleation kann das I/A-Verhältnis reduziert werden, beispielsweise von 0,55 während der c-BN-Nukleation auf

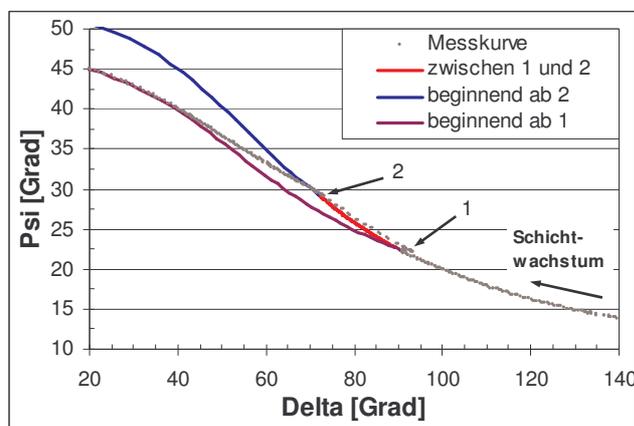
0,22 für das weitere c-BN-Wachstum. Dies erlaubt es, das kubische Wachstum der Schichten mit deutlich größeren Schichtaufwachsraten als während der Nukleation durchzuführen. Aus diesem Grund wird bei der Abscheidung von kubischen Bornitridschichten zwischen Nukleations- und Wachstumsparametern unterschieden. Die höchste erreichte Schichtaufwachsrates für das kubische Wachstum beträgt 55 nm/min und wird durch die maximale Pulsfolgefrequenz von 50 Hz des zur Verfügung stehenden Lasers begrenzt.

Einen weiteren sehr wichtigen Prozessparameter stellt die Substrattemperatur dar. Es hat sich gezeigt, dass der Energieeintrag durch den Ionenbeschuss und die schichtbildenden Targetteilchen allein nicht ausreicht, um eine Nukleation, bzw. ein kubisches Schichtwachstum zu erreichen. Ohne den Einsatz einer Substratheizung müsste das I/A-Verhältnis so hoch gewählt werden, dass durch den Rücksputtereffekt des Ionenstrahles kein Schichtwachstum mehr möglich ist. In den Untersuchungen zeigte sich, dass eine minimale Substrattemperatur von 250 °C erforderlich ist, um die c-BN-Nukleation zu erreichen.

### **6.3 Nukleation und Abscheidung von c-BN-Schichten auf h-BN-Haftsichten**

Wie bereits im Kapitel 6.1 dargestellt, werden auf den Substraten zunächst h-BN-Schichten abgeschieden. Diese dienen als Haftvermittlerzwischenschichten, auf denen dann die Abscheidung der c-BN-Schichten erfolgt. Der Verlauf der c-BN-Nukleation hängt in erster Linie von den Eigenschaften der zuvor abgeschiedenen h-BN-Schicht ab. Dies zeigte sich bereits am Verlauf der in-situ-Ellipsometerkurven, die während der Nukleation und des Wachstums der c-BN-Schichten aufgenommen wurden. Wird die c-BN-Nukleation auf einer h-BN2-Schicht, d. h. einer h-BN-Schicht, die mit einem zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschieden wurde, durchgeführt, so ist unmittelbar nach dem Umschalten auf Nukleationsparameter ein Knick bzw. eine Unstetigkeitsstelle in den Ellipsometerkurven zu beobachten. Erfolgt die Nukleation jedoch auf h-BN1-Schichten, d.h. Schichten, die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschieden wurden, zeigt sich in den Ellipsometerkurven kein Knick, sondern vielmehr ein allmählicher Übergang zum Kurvenverlauf des c-BN. Wird dagegen nach der Abscheidung einer h-BN1-Schicht zunächst noch eine h-BN2-Schicht abgeschieden, so ergibt sich dann nach dem Umschalten auf Nukleationsparameter wiederum ein Knick in der Ellipsometerkurve. Der typische Verlauf einer solchen Ellipsometerkurve ist in Abbildung 6-2 dargestellt. Der Verlauf der Kurven, der während der Abscheidung der h-BN1- und h-BN2-Schichten gemessen wird, kann sehr gut simuliert werden. Für die Simulation werden dabei die Werte für die effektiven Brechungsindizes verwendet, die an entsprechenden h-BN-Schichten zu einem

früheren Zeitpunkt bestimmt wurden. Für c-BN wurde in vorhergehenden Untersuchungen stets ein effektiver Brechungsindex von 2,1 gemessen. Wird dieser Wert in die hier durchgeführte Simulation eingesetzt, ergibt sich jedoch eine relativ große Abweichung des Verlaufes der simulierten von dem der gemessenen Kurve für die c-BN-Nukleation und das c-BN-Wachstum. Eine bessere Übereinstimmung ließe sich z.B. nur erzielen, wenn für den Brechungsindex für c-BN ein Wert von 2,6 eingesetzt würde. Dagegen lässt sich mit dem gemessenen effektiven Brechungsindex von 2,1 eine gute Übereinstimmung der Kurve für die Nukleation und das c-BN-Wachstum erreichen, wenn dieser Wert direkt nach der h-BN1-Schicht zur Simulation verwendet wird, d. h. wenn die h-BN2-Schicht vernachlässigt wird. Dies bedeutet, dass die simulierte Kurve nur gemessen wird, wenn man annimmt, dass das c-BN direkt auf dem h-BN1 aufwächst.



Effektive Brechungsindizes für die Simulation:

- zwischen 1 und 2:  
20 nm  $n = 1,8$  nach 40 nm mit  $n = 1,9$
- beginnend ab 2:  
 $n = 2,1$  nach 40 nm mit  $n = 1,9$   
und 20 nm mit  $n = 1,8$
- beginnend ab 1:  
 $n = 2,1$  nach 40 nm mit  $n = 1,9$

Abb.: 6-2 Gemessene und simulierte in-situ Ellipsometerkurven für die Abscheidung eines h-BN1  $\rightarrow$  h-BN2  $\rightarrow$  c-BN-Schichtsystems. (Bis zu Punkt 1 wurden 40 nm h-BN1 abgeschieden, dann auf 200 °C geheizt und die Abscheidung von h-BN2 begonnen. An Punkt 2 wurde auf c-BN-Nukleationsparameter umgeschaltet.)

Hieraus und aus den TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 6-3), die ebenfalls an diesen Schichten durchgeführt wurden, ist zu erkennen, dass zunächst im Anschluss an die h-BN1-Schicht eine h-BN2-Schicht aufgewachsen ist. Diese wurde jedoch nach dem Umschalten auf Nukleationsparameter nachträglich wenigstens zum Teil in c-BN umgewandelt. Dieser Effekt konnte generell beobachtet werden, wenn die c-BN-Nukleation auf h-BN2-Schichten erfolgte, die mittels genügend starkem Ionenbeschuss erzeugt wurden, auch dann, wenn zuvor keine h-BN1-Schicht sondern die h-BN2-Schicht direkt auf dem Substrat abgeschieden wurde. Ist die Dicke der h-BN2-Schicht, wenn sie direkt auf dem Substrat abgeschieden wird, kleiner als 40 nm, können die c-BN Kristallite infolge der nachträglichen h-BN2-c-BN-Umwandlung an

manchen Stellen sogar bis zur amorphen Zwischenschicht, die sich stets an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der h-BN-Schicht mit einer Dicke von bis zu 5 nm ausbildet, hinab reichen (siehe Abbildung 6-4).

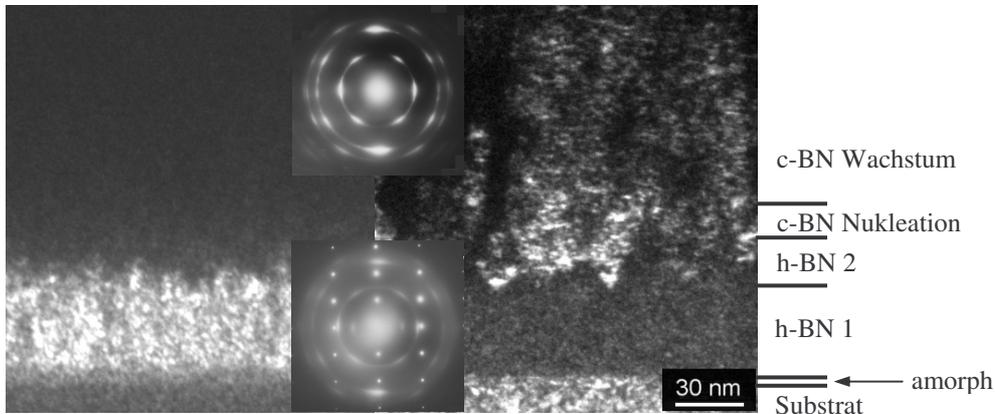


Abb.: 6-3 TEM-Dunkelfeld- und TED-Aufnahmen eines h-BN/c-BN-Schichtsystems unter Verwendung eines h-BN-(002)-Reflexes (links) und eines c-BN-(111)-Reflexes (rechts). Reihenfolge der Abscheidung: 40 nm h-BN1 → 20nm h-BN2 → 15 nm c-BN-Nukleationsparameter → c-BN-Wachstum.

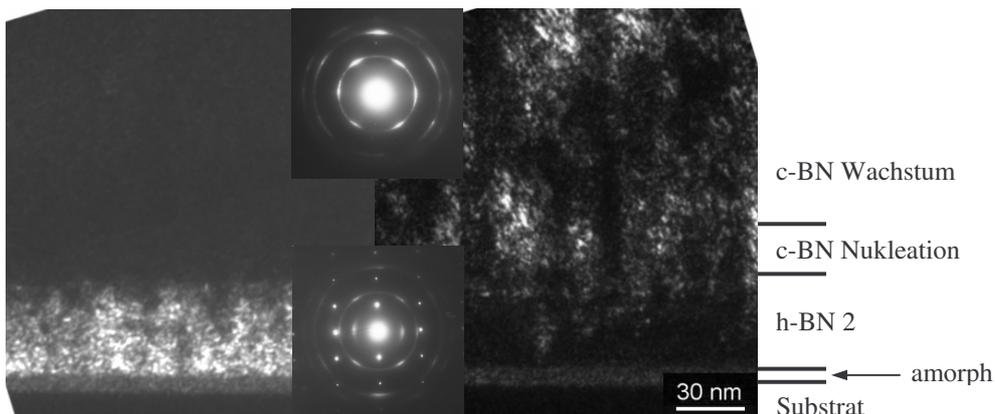


Abb.: 6-4 TEM-Dunkelfeld- und TED-Aufnahmen eines h-BN/c-BN-Schichtsystems unter Verwendung eines h-BN-(002)-Reflexes (links) und eines c-BN-(111)-Reflexes (rechts). Reihenfolge der Abscheidung: 40 nm h-BN2 → 20 nm c-BN-Nukleationsparameter → c-BN-Wachstum.

Abscheideparameter für die in diesem Beispiel untersuchten Schichten:

$H_0 = 25 \text{ J/cm}^2$	$E_I = 700 \text{ eV}$	$j_s = 570 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$
h-BN 1:	ohne Substratheizung; ohne Ionenbeschuss; $r = 15 \text{ nm/min}$	
h-BN 2:	mit Substratheizung $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; mit Ionenbeschuss $I/A = 0,4$ (zu gering für eine c-BN-Nukleation); $r = 80 \text{ nm/min}$	
c-BN-Nukleation:	$T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	$I/A = 1$ $r = 10 \text{ nm/min}$
c-BN-Wachstum:	$T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	$I/A = 0,25$ $r = 45 \text{ nm/min}$

Dabei tritt in den gemessenen Ellipsometerkurven der Schicht nach dem Umschalten auf c-BN-Nukleationsparameter ebenfalls wieder ein Knick auf. Die Kurven können mit einem Wert für den effektiven c-BN-Brechungsindex von 2,1 nur dann sinnvoll simuliert werden, wenn dieser bereits ab Beginn der Schichtabscheidung für die Simulation verwendet wird.

Daraus folgt, dass h-BN2-Schichten, die mit einem zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschieden wurden, nach dem Umschalten auf Nukleationsparameter zu einem großen Teil in c-BN umgewandelt werden. Wie groß dabei die Tiefe der Umwandlung ist, hängt vorwiegend von der Stärke des Ionenbeschusses während der h-BN2-Abscheidung, sowie von der Targetlaserpulsfluenz und der Aufwachsrate während der c-BN-Nukleation ab. Je stärker der Ionenbeschuss während der h-BN2-Abscheidung und je größer die Targetlaserpulsfluenz während der Nukleation und damit verbunden die kinetische Energie der vom Target ablatierten schichtbildenden Teilchen sind, desto größer ist auch die Umwandlungstiefe. Die Umwandlung von h-BN2 in c-BN bedeutet eine Dichteerhöhung. Daher verringert sich die Schichtaufwachsrate während der h-BN2-c-BN-Umwandlung, da mindestens ein Teil der vom Target ablatierten schichtbildenden Teilchen in die Schicht implantiert werden. Die Implantationstiefe ist dabei von der kinetischen Energie der ablatierten Teilchen abhängig und nimmt mit größer werdenden kinetischen Energien zu. Der zusätzliche auf die Schicht gerichtete Ionenbeschuss liefert den für den Stöchiometrieausgleich erforderlichen Stickstoff und Energie im Umwandlungsgebiet.

Dagegen konnte eine nachträgliche Umwandlung von h-BN1-Schichten, d.h. harte h-BN-Schichten die ohne zusätzlichen Ionenbeschuss abgeschieden wurden und einen hohen Anteil an Querverbindungen aufweisen, nicht beobachtet werden. Im Gegenteil, in Abbildung 6-3 ist zu erkennen, dass die „nachträgliche“ Nukleation (Umwandlung von h-BN in c-BN) bis maximal an die Grenzfläche zwischen den unterschiedlichen h-BN-Schichttypen heranreicht.

Bei der direkten Abscheidung von c-BN auf einer h-BN1-Schicht bildet sich nach dem Einstellen der c-BN-Nukleationsparameter zunächst eine h-BN-Nukleationsschicht heraus. Diese Nukleationsschicht wird genau wie die h-BN2-Schichten mit zusätzlichem Ionenbeschuss und Substratheizung abgeschieden und besitzt die gleichen Eigenschaften, nur das I/A-Verhältnis ist so eingestellt, dass eine c-BN-Nukleation erfolgen kann. Die Dicke einer solchen Nukleationsschicht liegt in diesem Fall zwischen 10 und 20 nm.

Bei einer direkten Abscheidung von c-BN auf dem Substrat wird diese h-BN-Nukleationsschicht ebenfalls gebildet, dabei liegt jedoch deren Dicke in einem etwas größeren Bereich von 20 bis 40 nm.

Die hier dargestellten Ergebnisse weisen darauf hin, dass gerade der geringere Anteil an

Querverbindungen zwischen den (002)-h-BN-Netzebenen in Verbindung mit der speziellen Orientierung der h-BN-Schichten mit der c-Achse parallel zur Substratoberfläche ein weiteres Erfordernis für die c-BN-Nukleation darstellt. Der Grund hierfür könnte darin bestehen, dass durch die fehlenden Querverbindungen eine relativ freie Bewegung zwischen den h-BN-Netzebenen (Schwingungen) möglich ist und genau dies insbesondere für die Gitteranpassung zwischen h-BN und c-BN erforderlich ist.

Es muss jedoch die Frage gestellt werden, ob die c-BN-Nukleation entweder an der Oberfläche der aufwachsenden Schicht beginnt und die c-BN-Kristallite in die Schicht hineinwachsen oder ob die c-BN-Nukleation innerhalb der abgeschiedenen h-BN-Schicht beginnt und die c-BN-Kristallite dann von dort aus beginnen zu wachsen. Da c-BN eine höhere Dichte aufweist als das h-BN, müssen für den Anstieg der Dichte während der Umwandlung in beiden Fällen zusätzliche Bor- und Stickstoffatome in das Innere der Schicht eingebracht werden. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass, wenn die Nukleation von der Oberfläche aus beginnt, die Atome die dort soeben gebildete, dicht gepackte c-BN-Schicht durchdringen müssten, um die darunter liegenden Gebiete erreichen zu können. Deshalb erscheint es eher unwahrscheinlich, dass die c-BN-Nukleation von der Oberfläche aus stattfindet.

Aufgrund der geringeren Atomdichte senkrecht zu den (002)-h-BN-Netzebenen und insbesondere durch den geringen Anteil an Querverbindungen zwischen ihnen ist das Eindringen der Targetatome bis in eine größere Tiefe möglich. Somit ist eher anzunehmen, dass die c-BN-Nukleation innerhalb der Nukleationsschicht stattfindet.

#### **6.4 Anteil an $sp^3$ -Bindungen in c-BN-Schichten**

Zur Untersuchung des  $sp^3$ -Bindungsanteiles in den c-BN-Schichten wurde das bereits zuvor bei den Kohlenstoffschichten verwendete EELS-Verfahren eingesetzt. Diese Methode ist hierbei sehr sensitiv in Bezug auf die Gewinnung von Informationen zur Bindungskonfiguration und ist gleichzeitig weniger abhängig von der Kristallstruktur des Materials. Zur Auswertung wird der für h-BN-Schichten charakteristische  $\pi^*$ -Peak im Bor-K-Kantenspektrum verwendet, der durch die Anregung der Elektronen in der K-Schale bei  $sp^2$ -Bindungen hervorgerufen wird [130]. In rein  $sp^3$ -gebundenen c-BN-Schichten fehlt dieser Peak vollständig. Ebenso wird im low-loss-Spektrum ein Peak bei etwa 8 eV durch die  $sp^2$ -Bindungen des h-BN angeregt und bei 24 eV durch die Plasmonen-Energie des h-BN. Der Peak für die  $sp^2$ -Bindungen fehlt bei rein  $sp^3$ -gebunden c-BN Schichten und der Peak für die Plasmonen-Energie verschiebt sich zu 29 eV.

Aus den Auswertungen [130] der aufgenommenen EELS-Spektren hat sich bei den untersuchten c-BN-Schichten ein Gehalt an  $sp^3$ -Bindungen von 95 % ergeben. In allen Proben wurde in den K-Kanten-Spektren ein kleiner  $\pi^*$ -Peak beobachtet, der auf einen Anteil an  $sp^2$ -Bindungen von einigen wenigen Prozent schließen lässt. Es ist anzunehmen, dass diese Bindungen hauptsächlich in den Korngrenzen zwischen den c-BN-Kristalliten liegen.

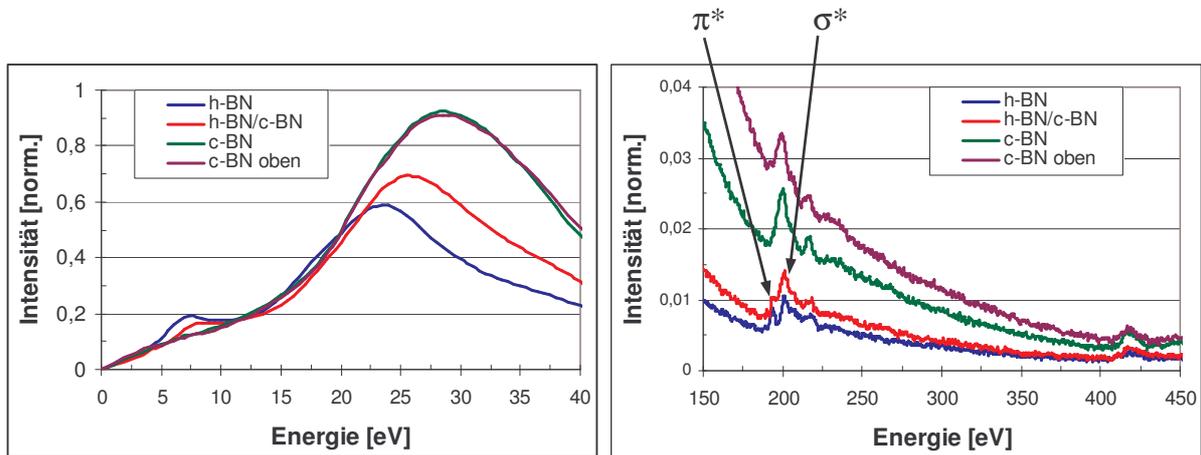


Abb. 6-5 EELS-Spektren von Bornitridschichten im low-loss-Bereich (links) und der Bor-K-Kante (rechts).

### 6.5 Analyse von Bornitridschichten mittels Infrarotspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit zur Analyse der abgeschiedenen Bornitridschichten stellt die Infrarotspektroskopie dar (siehe Kapitel 4.4). Dieses Verfahren kann sehr einfach an jeder Probe durchgeführt werden, ohne diese selbst zu verändern, wie es z.B. bei der Querschnittspräpara-

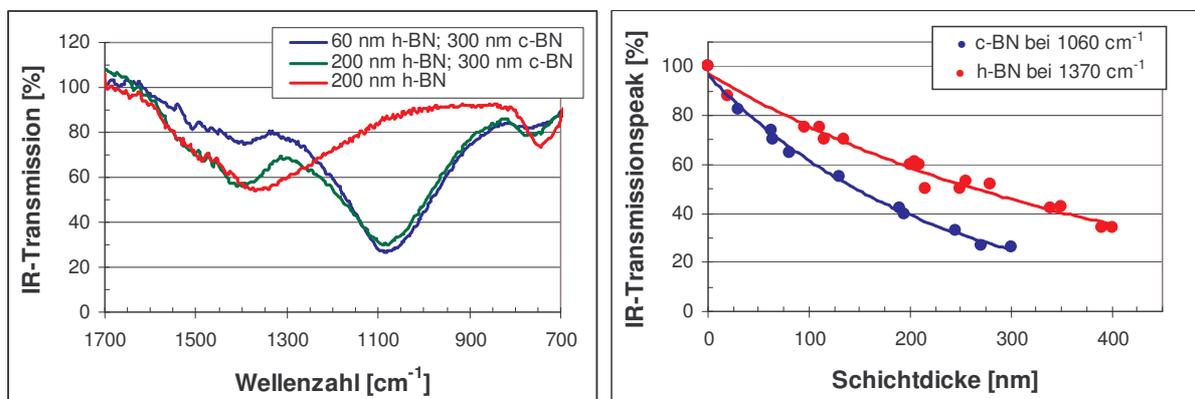


Abb.: 6-6 IR-Transmissionspektren von BN-Schichten (links) und Intensität des Transmissionspeaks von h-BN (bei  $\nu = 1370 \text{ cm}^{-1}$ ) und c-BN (bei  $\nu = 1060 \text{ cm}^{-1}$ ) als Funktion von der Schichtdicke (rechts), auf 660  $\mu m$  dicken Siliziumsubstraten.

tion für das EELS-Verfahren erforderlich ist. Die Intensitäten der Peaks für h-BN und c-BN (Abbildung 6-6 links) sind dabei von der jeweiligen Gesamtschichtdicke der beiden abgeschiedenen Schichtphasen abhängig. Welche Dicke dabei welcher Peakintensität entspricht wurde an h-BN-Schichten und h-BN/c-BN-Schichten ermittelt, bei denen die Dicke der einzelnen Schichtphasen bekannt war (Abbildung 6-6 rechts). Durch Vergleichen kann an den abgeschiedenen Schichten ermittelt werden, wie viel h-BN bzw. c-BN abgeschieden wurde. Somit kann eine einfache und schnelle qualitative Einschätzung der jeweils abgeschiedenen Schicht vorgenommen werden. So wurde zum Beispiel an einer BN-Schicht, deren IR-Transmissionsspektrum in Abbildung 6-6 links als blaue Kurve dargestellt ist, eine Gesamtschichtdicke für h-BN von 60 nm und für c-BN von 300 nm gemessen. Bei dieser Schicht wurde zunächst eine h-BN1-Haftschrift mit einer Dicke von 40 nm abgeschieden, auf der dann die Nukleation durchgeführt wurde. Aus Kapitel 6.3 ist bekannt, dass sich in diesem Fall eine h-BN-Nukleationsschicht mit einer Dicke von bis zu 20 nm ausbildet. Daraus und aus der Gesamtschichtdicke von 60 nm für h-BN kann geschlossen werden, dass das Wachstum von c-BN nahezu phasenrein stattgefunden hat.

## 6.6 Orientierung der Kristallite

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt, die hinsichtlich der Kristallite in den h-BN- und den c-BN-Schichten, deren Orientierung sowie deren Anwachsverhalten untereinander während der Nukleation durchgeführt wurden. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, erfolgt die Nukleation des c-BN auf h-BN-Schichten. Auf h-BN1-Schichten weisen die h-BN-Nukleationsschichten eine Dicke von 20 – 40 nm auf. Auf h-BN2-Schichten bildet sich eine dünnere h-BN-Nukleationsschicht von nur 10 – 20 nm Dicke heraus oder, bei genügend intensiven Ionenbeschuss und genügend hoher Targetteilchenenergie wandelt sich h-BN2 wenigstens zum Teil in c-BN um. Die Kristallite in den h-BN1, h-BN2 und in den h-BN-Nukleationsschichten weisen eine Vorzugsorientierung der c-Achse parallel zur Substratoberfläche auf. Dabei sind sie jedoch um die Substratnormale willkürlich orientiert und weisen eine laterale Ausdehnung auf, die im Bereich von einigen Nanometern liegt.

Für die c-BN-Kristallite wurde generell eine  $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierung in Wachstumsrichtung ermittelt. Durch hochauflösende TEM-Untersuchungen an Schichtquerschnitten konnte zunächst gezeigt werden, dass im Bereich der Nukleation die  $\{111\}$ -c-BN-Netzebenen parallel zu den  $(002)$ -h-BN-Netzebenen wachsen, welche, wie im vorherigen Abschnitt dargestellt,

senkrecht auf der Substratoberfläche stehen und dabei um die Substratnormale willkürlich orientiert sind. Diese Orientierung von c-BN ist auch aus der Literatur bekannt [49].

Von uns konnte ein zweiter Nukleationstyp beobachtet werden. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die  $\{100\}$ -c-BN-Netzebenen parallel zu den (002)-h-BN-Netzebenen aufwachsen. In Abbildung 6-7 sind hochauflösende TEM-Aufnahmen von Schichtquerschnitten dargestellt, in denen beide Nukleationstypen zu erkennen sind. Dabei wurden die Aufnahmen in unterschiedlichen Nukleationsbereichen, jedoch an ein und derselben Schicht erstellt.

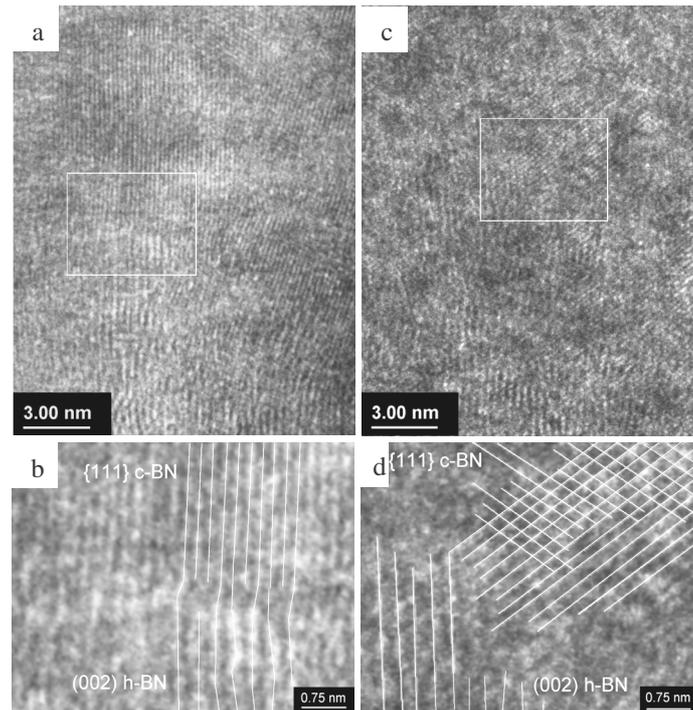


Abb.: 6-7      Querschnitts-HRTEM-Aufnahmen zweier verschiedener c-BN-Nukleationsbereiche derselben c-BN-Schicht. Zwei unterschiedliche Nukleationstypen werden sichtbar, die charakterisiert sind durch das Wachstum von 1.  $\{111\}$ -c-BN Netzebenen (a und b) und 2.  $\{100\}$ -c-BN-Netzebenen (c und d) parallel zu den (002)-h-BN-Netzebenen.

In den Teilbildern a und b der Abbildung 6-7 ist der erste Nukleationstyp dargestellt. Dabei ist zum einen das parallele Wachstum der  $\{111\}$ -c-BN-Netzebenen zu den (002)-h-BN-Netzebenen (a) und zum anderen die für den Übergang notwendige Gitteranpassung von 3:2 (durch Striche angedeutet) (b) zu sehen. Weiterhin ist in dieser Aufnahme ein zweiter Nukleationsbereich desselben Typs zu beobachten. Dessen Netzebenen sind zunächst um etwa  $10^\circ$  gegenüber des ersten Bereichs verkippt. Infolge des gebogenen Wachstums der c-BN-Netzebenen verringert sich der Winkel jedoch nach einem Schichtwachstum von etwa 15 nm auf annähernd  $5^\circ$ .

Der zweite Nukleationstyp ist in den Teilbildern c und d der Abbildung 6-7 dargestellt. Auch hier stehen die (002)-h-BN-Netzebenen senkrecht auf der Substratoberfläche. Darüber sind

zwei sich kreuzende  $\{111\}$ -c-BN-Netzebenenscharen zu erkennen. Diese beiden Scharen befinden sich nur dann in Bragg-Lage, d. h. sind gleichzeitig in einer hochauflösenden TEM-Aufnahme sichtbar, wenn der Einfallswinkel des Elektronenstrahles entlang einer  $\langle 110 \rangle$ -Richtung erfolgt, wie zum Beispiel entlang  $[\bar{1}10]$  bei einer  $[110]$ -Orientierung der Kristallite. Die  $\{100\}$ -c-BN-Netzebenen selbst sind im TEM nicht sichtbar. Aus der Orientierung der  $\{111\}$ -c-BN-Netzebenen resultiert jedoch, dass die  $\{100\}$ -c-BN-Netzebenen senkrecht auf der Substratoberfläche stehen und somit parallel zu den  $(002)$ -h-BN-Netzebenen liegen. In diesen Darstellungen muss jedoch beachtet werden, dass die Dicke des abgedünnten Probequerschnittes nur etwa 20 bis 30 nm beträgt. Dies ist erforderlich, um eine Durchstrahlung mit Elektronen zu ermöglichen. Die Größen der h-BN- und auch der c-BN-Kristallite sind jedoch geringer. Aus diesem Grund könnten die h-BN- und c-BN-Kristallite, deren Netzebenen in den TEM-Aufnahmen zu sehen sind, auch hintereinander liegen. Dieses würde bedeuten, dass der h-BN-Kristallit, der sich in der Abbildung unter dem c-BN-Kristallit befindet, eine andere Orientierung senkrecht um die Substratnormale aufweist. Daher kann aus den Querschnittsaufnahmen nicht eindeutig auf diesen zweiten Nukleationstyp geschlossen werden.

Unabhängig von der Orientierung der c-BN-Kristallite um die Substratnormale, stehen bei deren  $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierung in Wachstumsrichtung offensichtlich stets  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{113\}$ -Netzebenen gleichzeitig senkrecht zur Substratoberfläche und den h-BN-Nukleationsschichten.

Um zu klären, welche Netzebenen des c-BN parallel zu den  $(002)$ -Netzebenen des h-BN anwachsen und wie sich die Orientierung der Kristallite um die Substratnormale verhält, sind weitere hochauflösende TEM-Untersuchungen in Durchstrahlung durchgeführt worden. Zu diesem Zweck wurden Schichten abgeschieden, bei denen die c-BN-Schichtdicke nur zwischen 20 und 40 nm lag. Die Schichten wurden von den Substraten abgelöst und in Durchstrahlung entlang der Wachstumsrichtung (plan-view) untersucht.

Wie in Abbildung 6-8 zu erkennen ist, konnten in diesen Untersuchungen wieder beide Nukleationstypen beobachtet werden. Für den zweiten Nukleationstyp ist wieder zu beachten, dass die  $\{100\}$ -c-BN-Netzebenen im hochauflösenden TEM nicht sichtbar sind. Es kann aber auf den zweiten Nukleationstyp geschlossen werden, wenn die  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung und die Lage der  $\{111\}$ -c-BN-Netzebenen berücksichtigt wird. Der Einfallswinkel des Elektronenstrahles verläuft hier entlang der  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung des c-BN.

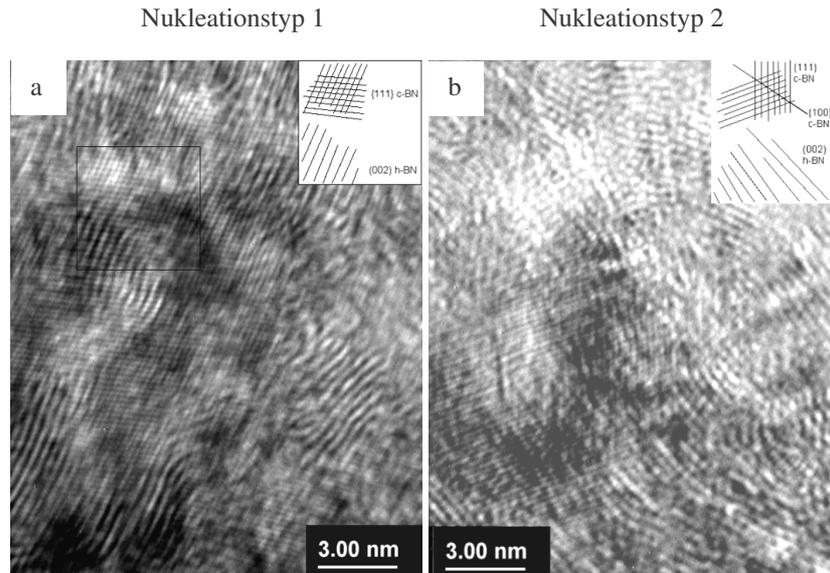


Abb.: 6-8      Laterale HRTEM-Aufnahmen zweier verschiedener Bereiche einer 30 nm dicken c-BN-Schicht auf einer 20 nm dicken h-BN-Nukleationsschicht. In beiden Aufnahmen sind h-BN-(002)- und c-BN-(111)-Netzebenenscharen zu erkennen. Es können wieder die beiden Nukleationstypen unterschieden werden.

Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse wurden Computer-Simulationen hinsichtlich der geometrischen Anordnung der Atome an den Übergängen von h-BN zu c-BN durchgeführt. Es erfolgte ein Vergleich der Netzebenenabstände in den h-BN und in den c-BN-Kristalliten. Hiermit und unter Berücksichtigung der möglichen Orientierung der h-BN-Kristallite um ihre c-Achse, die parallel zur Substratoberfläche gerichtet ist, konnten nur zwei Konfigurationen ermittelt werden, die eine c-BN-Nukleation auf dem h-BN ermöglichen. Die erste Konfiguration ist in Abbildung 6-9 (a) dargestellt. Hier nukleiert das c-BN auf den parallel zur Substratoberfläche orientierten (110)-h-BN-Netzebenen. Die (002)-h-BN-Netzebenen verlaufen parallel zu den {111}-c-BN-Netzebenen entsprechend dem Nukleationstyp 1. Die Gitter von h-BN und c-BN können in einem Verhältnis von 2:3 angepasst werden.

In der zweiten Konfiguration, die in Abbildung 6-9 (b) dargestellt ist, nukleiert das c-BN auf den parallel zur Substratoberfläche orientierten (100)-h-BN-Netzebenen. Die (002)-h-BN-Netzebenen verlaufen parallel zu den {100}-c-BN-Netzebenen entsprechend dem Nukleationstyp 2 mit einer Gitteranpassung zwischen h-BN und c-BN von 1:1.

Wie aus den in der Abbildung 6-9 angegebenen Werten für die jeweiligen Gitterabstände ersichtlich, kann keine exakte 2:3 bzw. 1:1 Anpassung der beiden Gittertypen erfolgen. Aus diesem Grund müssen beim 1. Nukleationstyp die (002)-h-BN-Netzebenen lateral kleinere und/oder die (111)-c-BN-Netzebenen größere und beim 2. Nukleationstyp die (002)-h-BN-

Netzebenen größere und/oder die (100)-c-BN-Netzebenen kleinere Abstände im Nukleationsbereich aufweisen. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Kristallite nur eine geringe Größe aufweisen, da sich die Differenzen zwischen den Netzebenenabständen aufsummieren und sich infolgedessen die Fehlanpassung mit zunehmender Kristallitgröße vergrößert.

Die Abstände gleicher Atomarten, der Bor- bzw. der Stickstoffatome, stimmen innerhalb der Netzebenen im h-BN und c-BN nahezu exakt miteinander überein, so dass in beiden Konfigurationen komplette Atomreihen innerhalb der (110)- und (100)-h-BN-Netzebenen durch identische Atomreihen an {110}-c-BN-Netzebenen ersetzt werden können, wenn diese entsprechend um ihre  $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert sind. Dies ist ein Grund dafür, dass die c-BN-Nukleation stattfindet und beide Nukleationstypen beobachtet werden.

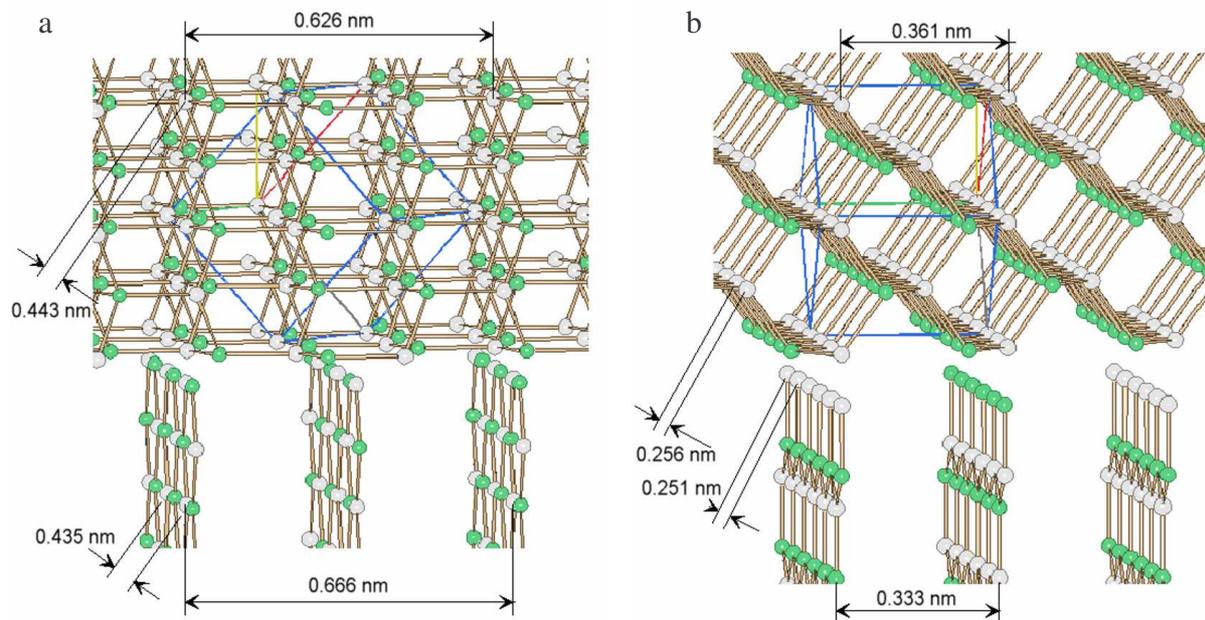


Abb.: 6-9      Atomanordnung für die zwei beobachteten c-BN-Nukleationstypen bei Annahme idealer Kristalle. a) Wachstum von c-BN-{111}-Netzebenen parallel zu h-BN-(002)-Netzebenen. b) Wachstum von c-BN-{100}-Netzebenen parallel zu h-BN-(002)-Netzebenen.

Innerhalb der c-BN-Schicht besitzen die Kristallite eine Größe von bis zu 30 nm, wie in Abbildung 6-10 zu erkennen ist.

Damit die genauen Konfigurationen der Bindungen an den Grenzflächen geklärt werden können, sollten molekulardynamische Simulationen durchgeführt werden. Dabei müssen insbesondere das Aufbrechen der h-BN-Bindungen ( $\pi$ -Bindungen), die Bildung von „dangling

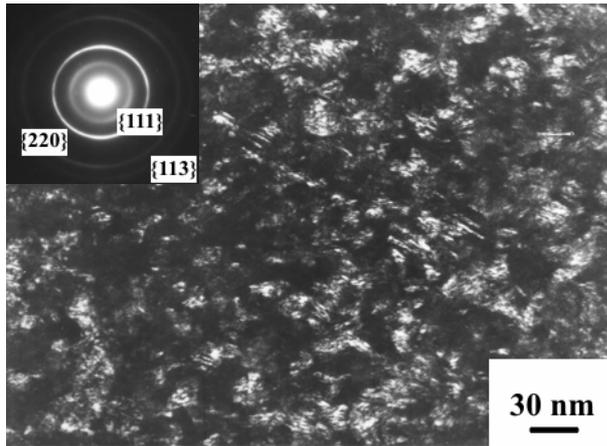


Abb.: 6-10 HRTEM-Dunkelfeldaufnahme einer c-BN-Schicht.

## 6.7 Mechanische Spannungen in den BN-Schichten

Die mittels ionengestützter Laserpulsablation erzeugten c-BN-Schichten weisen, wie die ta-C Schichten, ebenfalls sehr hohe mechanische Spannungen auf, die zu einer verminderten Haftfestigkeit auf den Substraten bei größeren Schichtdicken führen. In den durchgeführten Untersuchungen wurden neben den Beträgen für die mechanischen Spannungen auch deren Entwicklung und Verlauf während des Schichtwachstums von h-BN- und c-BN-Schichten sowie insbesondere während der c-BN-Nukleation beobachtet und die Abhängigkeit von den Prozessparametern bestimmt. Die Bestimmung der mechanischen Spannungen erfolgte hierbei mittels der in-situ Methode (siehe Kapitel 4.2). In der Abbildung 6-11 ist der Verlauf der mechanischen Spannung einer c-BN-Schicht

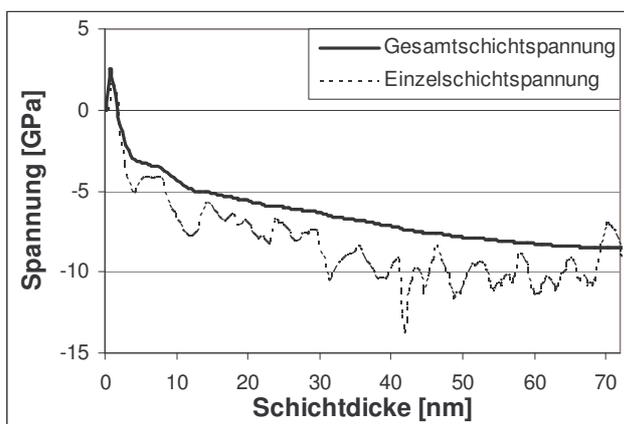


Abb.: 6-11 Verlauf der mechanischen Spannung in Abhängigkeit von der Schicht während des Wachstums einer direkt auf dem Substrat abgeschiedenen c-BN-Schicht.

bonds“, mögliche Abweichungen der Bindungswinkel von denen im idealen Kristall sowie der Einfluss der Substrattemperatur berücksichtigt werden.

dargestellt, die ohne h-BN-Haftzwischen-schicht auf dem Substrat abgeschieden wurde. Folglich wurden bereits zu Beginn der Abscheidung die Prozessparameter so eingestellt, dass eine c-BN-Nukleation erfolgen kann. Zu Beginn der Abscheidung, insbesondere im amorphen Schichtbereich an der Substratoberfläche (siehe Abbildung 6-3) besitzen die Spannungen einen tensilen Charakter. Danach geht die Spannung

jedoch mit der Herausbildung der nanokristallinen Struktur schnell in den kompressiven Bereich über. Aus den vorangegangenen Kapiteln ist bereits bekannt, dass die c-BN-Nukleation nicht sofort erfolgt, sondern sich zunächst eine spezielle h-BN-Nukleationsschicht bildet. Diese weist neben den bereits beschriebenen Eigenschaften auch einen anderen Wert für die Spannung auf als die c-BN-Schichten. Die Nukleationsschicht besitzt den Charakter einer Gradientenschicht. Dabei findet die Nukleation lateral bei unterschiedlichen Dicken der wachsenden Schicht statt. Der laterale Nukleationsgrad steigt mit wachsender Schichtdicke an, bis eine vollständige Nukleation erreicht ist. Die mechanischen Spannungen steigen proportional mit dem Nukleationsgrad an und erreichen mit der vollständigen Nukleation auch ihren Maximalwert von etwa 10 GPa, wie an dem Verlauf der Einzelschichtspannung (Spannung der Subschicht, die zwischen zwei Messungen abgeschieden wurde) in Abbildung 6-11 zu erkennen ist. Der Wert für die Gesamtspannung läuft dem der Einzelschichtspannung nach und nähert sich bei einem weiteren Wachstum dem Maximalwert asymptotisch an, da er den Mittelwert der Spannung der bis zum jeweiligen Zeitpunkt abgeschiedenen Schicht darstellt. Die Dicke bis zur vollständigen Nukleation beträgt hier etwa 40 nm und bestätigt die bereits im Punkt 6.3 getroffene Aussage über die Dicke der Nukleationsschicht bei einer direkten Abscheidung der c-BN-Schichten auf dem Substrat.

Der Maximalwert für die Spannung in c-BN-Schichten liegt im Bereich von 8 bis 12 GPa und ist abhängig von den eingestellten Abscheideparametern.

Davis zeigte bereits Anfang der 90er Jahre an einem einfachen Modell für die Abscheidung von DLC-Schichten mittels des Arc-Verfahrens die Abhängigkeit der mechanischen Spannung von der kinetischen Energie der auf der Schichtoberfläche auftreffenden Teilchen [122]. In Abbildung 6-12 ist der prinzipielle Verlauf dieser Abhängigkeit dargestellt. Man erkennt

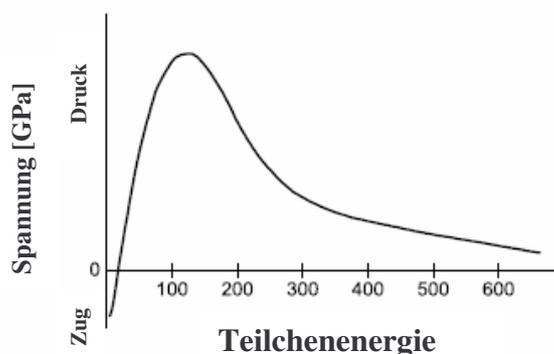


Abb.: 6-12 Prinzipieller Verlauf der mechanischen Spannungen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der auf der Substratoberfläche auftreffenden Teilchen [122].

deutlich ein Maximum der Spannungen im Bereich der Teilchenenergie zwischen 100 und 200 eV. Genau in diesem Bereich liegen jedoch die kinetischen Energien der schichtbildenden Teilchen bei der Laserpulsablation. Bezüglich der Abscheidung muss jedoch noch die Energie der Ionen des zusätzlichen Ionenstrahlbeschusses beachtet werden. Sie liegt in unserem Fall bei 700 eV. Findet die Abschei-

dung bei hohen Aufwachsrate und somit bei einem relativ geringen Ionenstrahlbeschluss (geringes I/A-Verhältnis) statt, so überwiegt die Anzahl der ablatierten Teilchen und die Spannung der abgeschiedenen Schicht wird weitestgehend durch deren kinetische Energie bestimmt. Dies bedeutet einen höheren Wert von bis zu 12 GPa. Wird die Aufwachsrate verringert, d. h. das I/A-Verhältnis erhöht, beeinflussen die Ionen des Ionenstrahlbeschlusses zunehmend die Spannung, deren Wert dann bis auf 8 GPa zurückgeht. In der Abbildung 6-13 ist der Verlauf der mechanischen Spannung eines h-BN1 → h-BN2 → c-BN-Schichtsystems dargestellt. Zu Beginn wurde eine h-BN1-Schicht ohne zusätzlichen Ionenbeschluss abgeschieden. Die Spannungen besitzen zunächst wieder tensilen Charakter und gehen dann schnell in den kompressiven Bereich über. Die Werte für die Spannungen der h-BN1-Schichten liegen im Bereich zwischen 5 und 7 GPa. In diesem Fall lag der Wert noch etwas unterhalb von 5 GPa, da die Abscheidung auf einem geheizten Substrat stattfand. Am Punkt 1 wurde ein zusätzlicher Ionenstrahlbeschluss auf die aufwachsende Schicht gerichtet, die Parameter wurden jedoch so gewählt, dass noch keine c-BN-Nukleation erfolgte. Die Einzelschichtspannungen gehen dabei auf einen Wert von etwa 2 GPa zurück, wie er für die h-BN2-Schichten typisch ist, die einen geringen Anteil an interplanaren Querverbindungen innerhalb der Kristallite aufweisen. Danach wurde am Punkt 2 auf Nukleationsparameter umgeschaltet. Innerhalb eines Schichtdickenzuwachses von etwa 10 nm findet dabei die vollständige Nukleation statt. Dies kann aus den Werten für die Einzelschichtspannung geschlossen werden, die dabei auf den Maximalwert von 10 GPa ansteigt.

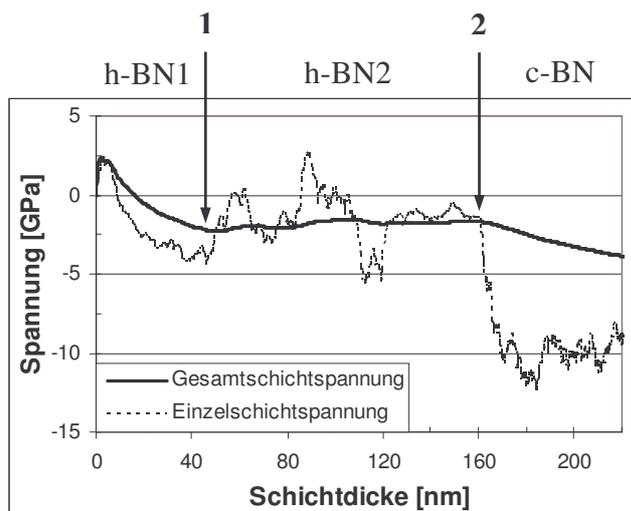


Abb.: 6-13 Verlauf der mechanischen Spannung in Abhängigkeit von der Schichtdicke während des Wachstums eines h-BN1 → h-BN2 → c-BN-Schichtsystems.

In den durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mittels der in-situ Spannungsmessung neben der Bestimmung der Werte für die Gesamtspannung in h-BN- und c-BN-Schichten insbesondere durch die Auswertung der Einzelschichtspannungen Informationen über die aktuelle Struktur bzw. den Verlauf der Nukleation gewonnen werden können. Dabei wurden die in Kapitel 6.3 getroffenen Aussagen hinsichtlich des Nukleationsverlaufes und der Dicke der Nukleationsschichten noch einmal bestätigt.

## 6.8 Reduzierung der mechanischen Spannungen in den c-BN-Schichten

Aus dem vorangegangenen Kapitel wird deutlich, wie hoch die Beträge der kompressiven mechanischen Spannungen in den c-BN-Schichten sind, wenn diese bei optimalen Prozessparametern abgeschieden werden. Unter Verwendung von h-BN-Schichten als Haftzwischen-schichten können die c-BN-Schichten zwar relativ haftfest auf die Substrate aufgebracht werden, die Haftfestigkeit selbst ist jedoch besonders bei größeren Schichtdicken im Bereich von einigen Mikrometern noch nicht hoch genug, um ein Ablösen der Schichten zu verhindern. Um diese Schichten, zum Beispiel als Verschleißschutzschichten auf Werkzeugen, einsetzen zu können, ist eine Reduzierung der Spannungen somit unabdingbar. Aus diesem Grund sind Untersuchungen hinsichtlich einer möglichen Reduzierung der mechanischen Spannungen in c-BN-Schichten durchgeführt worden.

### 6.8.1 Reduzierung der mechanischen Spannungen durch thermisches Tempern

Die ersten Untersuchungen galten der Reduzierung der Spannungen durch thermisches Tempern. Dabei wurden c-BN-Schichten bei jeweils gleichen Prozessparametern abgeschieden

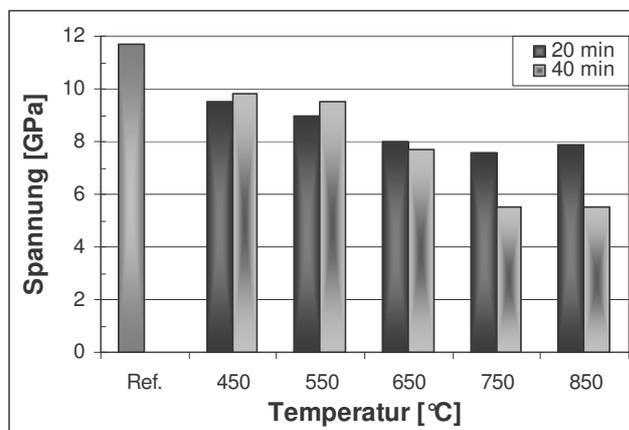


Abb.: 6-14 Mechanische Spannungen von c-BN-Schichten nach dem thermischen Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen und bei zwei verschiedenen Temperzeiten.

und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 450 und 850 °C im Vakuum getempert, sowie der Einfluss der Temperzeit durch die Verwendung von zwei verschiedenen Zeiten, 20 bzw. 40 Minuten, untersucht. Die Bestimmung der Werte für die Spannung erfolgte mittels der ex-situ Methode (siehe Kapitel 4.2). Prinzipiell ist eine Reduzierung der Spannungen zu erreichen. Die Auswirkungen sind bei Temperaturen von unter 550 °C jedoch noch zu gering und auch die Verdoppelung der Zeit von 20 auf 40 Minuten ergab keine signifikante Veränderung. Erst ab Temperaturen von über 750 °C gehen die Beträge der Spannungen zunehmend zurück. Durch die Verwendung einer Temperatur von 850 °C und einer Zeit von 40 Minuten konnte hier eine Reduzierung der Spannung auf einen Restwert von etwa 5,5 GPa erzielt werden.

Die Anwendung so hoher Temperaturen und so langer Temperzeiten ist jedoch in der Praxis nicht durchführbar, insbesondere da die meisten Substratmaterialien, auf denen die Schichten üblicherweise abgeschieden werden, eine geringere Temperaturbeständigkeit aufweisen. So würden wärmebehandelte Stähle ihre Härte oder ihr Gefüge verändern oder aber, wie am Beispiel von WC-Hartmetallsubstraten, der Kohlenstoff durch Diffusion in die Schicht gelangen und deren Eigenschaften beeinflussen. Aus diesem Grund ist das thermische Tempern zur Reduzierung der mechanischen Spannungen in c-BN-Schichten nicht geeignet und es musste nach alternativen Verfahren gesucht werden.

### 6.8.2 Reduzierung der mechanischen Spannungen durch Laserpulstempen mittels Fluorlaserpulsen

Um die mechanischen Spannungen in den abgeschiedenen c-BN-Schichten effektiv zu reduzieren, wurde das für die Spannungsreduzierung von ta-C-Schichten von uns entwickelte Laserpulstempverfahren erprobt. Das Laserpulstempverfahren basiert auf der Absorption bzw. der Deponierung der Pulsenergie des Laserstrahles in dem zu entspannenden Subschichtmaterial (siehe Kapitel 5.2.5). Damit die Laserstrahlung vom Subschichtmaterial absorbiert werden kann, muss die Photonenenergie der Laserstrahlung größer oder gleich dem Bandgap des Schichtmaterials sein. Die Photonenenergie kann mit der Gleichung 6-2 berechnet werden.

$$c = \lambda \cdot f \Rightarrow f = \frac{c}{\lambda}$$

c	- Lichtgeschwindigkeit [ms <sup>-1</sup> ]
λ	- Wellenlänge [m]
f	- Frequenz [Hz]
h	- PLANKsches Wirkungsquantum [Js]
q	- Elementarladung [C]
E <sub>Photon</sub>	- Photonenenergie [eV]

$$E_{\text{Photon}} = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad \text{Gl.: 6-2}$$

Durch das Einsetzen der Werte errechnet sich für die Laserwellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  eine Photonenenergie von 4,99 eV (siehe Gleichung 6-3).

$$E_{\text{Photon}} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{248 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 8,01 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{mit } 1 \text{ J} = \frac{1 \text{ eV}}{1,602 \cdot 10^{-19}} \quad \rightarrow \quad E_{\text{Photon}} = 4,99 \text{ eV} \quad \text{Gl.: 6-3}$$

Das kubische Bornitrid besitzt jedoch ein Bandgap von 6,4 eV. Somit ist die Wellenlänge von 248 nm für die Spannungsreduzierung nicht geeignet, da das c-BN für diese Wellenlänge transparent ist und die Photonen nicht absorbiert.

Aus diesem Grund kam in den durchgeführten Untersuchungen ein Fluorlaser zum Einsatz. Dieser besitzt eine Wellenlänge von 157 nm, was einer Photonenenergie von 7,9 eV entspricht, die größer als das Bandgap von c-BN ist. Dies sollte eine Reduzierung der Spannungen in den c-BN-Schichten durch Laserpulstempem ermöglichen.

Die Untersuchungen wurden in einer Fluorlaser-Mikrobearbeitungsanlage durchgeführt. In diese Anlage ist ein Fluorlaser LPF 220i – 157 nm der Firma Coherent AG Göttingen integriert, der eine maximale Pulswiederholfrequenz von 200 Hz, eine Pulsdauer von 25 ns und eine maximale Pulsenergie von 30 J besitzt. Die pro Laserpuls bestrahlte Substratoberfläche besitzt eine Größe von nur 250 x 250  $\mu\text{m}^2$ , welche durch das in die Anlage integrierte Maskenprojektionssystem mit einem homogenen Laserstrahlquerschnitt von 6 x 6  $\text{mm}^2$  und einem Abbildungsmaßstab von 1:26 festgelegt wird. Da der Absorptionskoeffizient von c-BN für die Wellenlänge von  $\lambda = 157 \text{ nm}$  nicht bekannt war und zu diesem Zeitpunkt auch kein geeignetes Messsystem dafür zur Verfügung stand, wurde im ersten Teil der Untersuchungen die Ablationsschwelle von c-BN für diese Wellenlänge ermittelt. Die Untersuchungen zur Bestimmung der Ablationsschwelle erfolgten dabei an c-BN-Schichten, welche mit unterschiedlichen Abscheideparametern erzeugt wurden. Dabei unterschieden sich die Schichten in den für den Absorptionsprozess wichtigen Eigenschaften hauptsächlich in der Anzahl der hexagonalen Partikulate, die während der Ablation in Abhängigkeit von den verwendeten Prozessparametern entstehen und mit in die Schichten eingebaut werden (siehe Kapitel 7).

Zur Bestimmung der Ablationsschwelle wurde eine Stelle des Substrats mit einer bestimmten Anzahl von Laserpulsen und einer definierten Laserpulsfluenz bestrahlt. Danach wurde die Probe verfahren und der gleiche Prozess, jedoch mit einer etwas höheren Laserpulsfluenz, wiederholt. Dies wurde so lange durchgeführt, bis ein Abtrag von Schichtmaterial erkennbar war. Die Auswertung, ob ein Abtrag stattgefunden hatte oder noch nicht, erfolgte mittels der optischen Mikroskopie (Änderung der Interferenzfarbe) und durch das Abtasten der Oberflä-

che mittels eines Oberflächenprofilometers. Auf diesem Wege wurde für die Ablationsschwelle ein Bereich von 130 bis 150 mJ/cm<sup>2</sup> bestimmt.

Da während der Laserpulsentspannung kein Schichtabtrag erfolgen soll, stellte der untere Wert für die Ablationsschwelle von 130 mJ/cm<sup>2</sup> die maximale Laserpulsfluenz dar, mit der die nachfolgenden Untersuchungen zur Spannungsreduzierung der c-BN-Schichten durchgeführt wurden. Somit setzte sich das Parameterfeld für die Untersuchungen zur Spannungsreduzierung aus folgenden Werten zusammen:

Pulswiederholfrequenz:	200 Hz
Pulsdauer:	25 ns
Fluenz:	0,075 - 0,13 J/cm <sup>2</sup>
Laserstrahlquerschnitt:	250 x 250 μm <sup>2</sup>
Pulsanzahl:	4 - 500

Während der Durchführung der Versuche wurde der Laserstrahl mit seinem relativ kleinen Laserstrahlquerschnitt von 250 x 250 μm über die zu entspannende Probe gescannt. Dabei wurde im zeitsynchronen Betriebsmode der Positioniersysteme gearbeitet, in dem die Beschleunigungsstrecken vor und hinter der Probe zurückgelegt wurden und somit diese keinen Einfluss auf den Entspannungsprozess ausübten. Die Gesamtfläche auf der Probe, die durch den Laserstrahl bestrahlt wurde, besaß eine Breite von 5 mm und eine Länge von 15 mm, d. h. bei diesen Versuchen wurde nicht die gesamte Schichtoberfläche vom Laserstrahl überstrichen.

Aufgrund der fehlenden Werte für den Absorptionskoeffizient  $\alpha$  von c-BN für die Wellenlänge von  $\lambda = 157$  nm konnte die Eindringtiefe ( $D = 1/\alpha$ ) der Laserstrahlung nicht bestimmt werden. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die optimale Dicke der zu entspannenden c-BN-Schicht einzustellen. Aus den Untersuchungen zur Entspannung der ta-C-Schichten mit der Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm ist bekannt, dass dort die Subschichten eine Dicke von etwa 100 nm aufweisen müssen, um eine optimale Spannungsreduzierung zu erzielen (siehe Kapitel 5.2.5). Darauf basierend wurde für die Untersuchungen zur Spannungsreduzierung der c-BN-Schichten eine Dicke von ebenfalls 100 nm gewählt. Die Abscheidung der c-BN-Schichten für diese Untersuchungen erfolgt auf einer 40 nm dicken h-BN-Haftschrift, einkristallinen (111)-orientierten Siliziumsubstraten mit einer Dicke von 650 μm. Zur Bestimmung der mechanischen Spannungen in den c-BN-Schichten wurde die ex-situ Methode verwendet (siehe Kapitel 4.2).

Da kubisches Bornitrid bis etwa 1300 Kelvin temperaturstabil ist, sollten die kurzzeitig durch die Laserpulsbestrahlung entstehenden maximalen Schichttemperaturen während des Laserpulsentspannungsprozesses in etwa diesem Größenbereich liegen. Zum Vergleich: Diamant verhält sich bis zu einer Temperatur von 600 °C stabil. Die Temperaturfeldberechnungen aus Kapitel 5.2.5 ergaben, dass die Spitzentemperaturen in den Schichten während eines Laserpulses, bei der eine optimale Spannungsreduzierung erreicht wird, diesem Wert entsprechen. Die Durchführung der Spannungsreduzierungsversuche erfolgte nach zwei unterschiedlichen Vorgehensweisen. Zum einen wurde die Probenoberfläche durch einmaliges Abscannen mit einer Pulsflächenüberlappung von 50 bis 97 % und zum anderen durch mehrmaliges Abscannen ohne Pulsflächenüberlappung bestrahlt. Dabei war die Pulsanzahl pro Flächenelement auf der Probe in beiden Fällen jeweils identisch.

In den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, dass eine Reduzierung der mechanischen Spannungen in c-BN-Schichten durch das Laserpulstempeln mittels Fluorlaser möglich ist. Der erreichbare Wert der Restspannung ist dabei von der verwendeten Laserpulsfluenz und der Anzahl der pro Flächenelement der Schicht verwendeten Anzahl an Laserpulsen abhängig. Es konnte jedoch keine Abhängigkeit von der Vorgehensweise ermittelt werden. Die bisher besten Ergebnisse für die Spannungsreduzierung von den 100 nm dicken c-BN-Schichten wurden bei einer Laserpulsfluenz von 0,090 J/cm<sup>2</sup> und einer Pulsanzahl pro Flächenelement von 300 Pulsen erreicht und ist im Folgenden beispielhaft dargestellt.

Eine 100 nm dicke c-BN-Schicht ist auf einem 650 µm dicken (111) Siliziumsubstrat abgeschieden worden. In Abbildung 6-15 ist der Krümmungsverlauf des Substrates mit der abgeschiedenen Schicht vor der Laserpulsentspannung und in Abbildung 6-16 nach der Laserpulsentspannung dargestellt. Die Laserpulsspannungsreduzierung erfolgte auf 3 Bereichen des

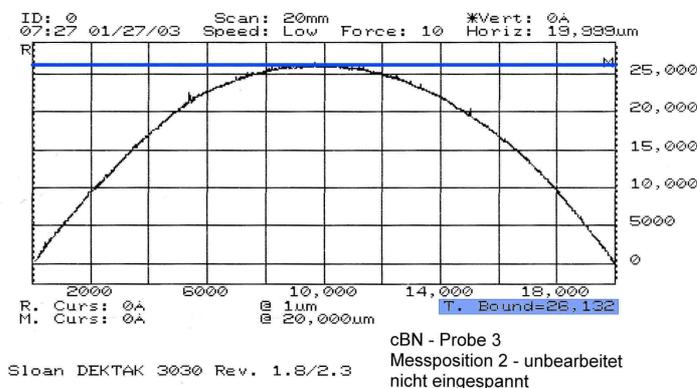


Abb.: 6-15 Krümmungsverlauf des Substrates nach der Schichtabscheidung vor der Laserpulsentspannung.

Substrates, die in der Abb. 6-16 rot hinterlegt sind. Wie aus Kapitel 4.2 bekannt ist, kennzeichnet die Ordinate jeweils die Substratverbiegung, gemessen in Ångström, als Funktion der gewählten Messstrecke als Abszisse, in diesem Fall 20 mm. Die Messstrecke wurde senkrecht über die 3 spannungsreduzierten Schichtbereiche geführt.

Beim Vergleich der Ordinatenwerte ist deutlich zu erkennen, dass der Wert für die Gesamtkrümmung des Substrates von 2,6  $\mu\text{m}$  vor der Spannungsreduzierung auf 1,5  $\mu\text{m}$  nach der Laserpulsspannungsreduzierung zurückgegangen ist. Dies entspricht einer Reduzierung der

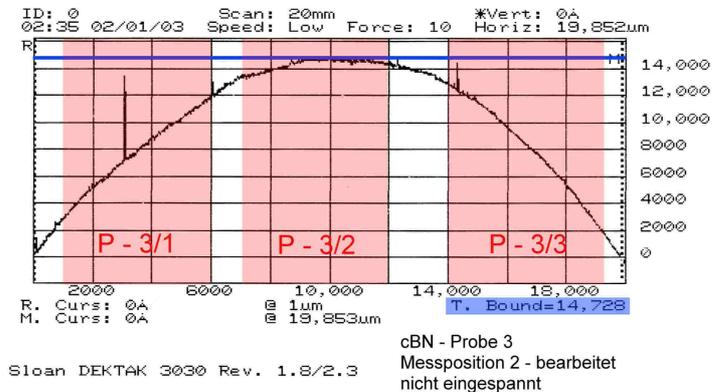


Abb.: 6-16 Krümmungsverlauf des Substrates nach der Schichtabscheidung und nach der Laserpulsentspannung.

mittleren Schichtspannung über den gemessenen Bereich von 11 GPa auf 6 GPa. Weiterhin ist insbesondere in den spannungsreduzierten, in Abb. 6-16 rot hinterlegten Bereichen zu erkennen, dass die Krümmung des Substrates dort geringer ist als in den dazwischen liegenden nicht spannungsreduzierten Bereichen. Da in den Bereichen, die mit Laserpulsen bestrahlt wurden,

keine Änderungen der Interferenzfarben zu erkennen waren, kann geschlossen werden, dass zum einen kein Schichtmaterial abgetragen wurde und zum anderen auch keine Änderung der Schichteigenschaften durch die Bestrahlung erfolgt ist. In den durchgeführten IR-Spektroskopiemessungen an den Schichten vor und nach der Laserpulsspannungsreduzierung zeigte sich, dass sich die h-BN- und die c-BN-Schichtanteile nicht verändert haben und somit keine Umwandlung von c-BN in h-BN durch die Laserpulsentspannung stattgefunden hat.

Die hier dargestellten Ergebnisse stellen jedoch nur erste grundlegende Untersuchungen dar, in denen gezeigt wurde, dass das kubische Bornitrid einen genügend hohen Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge von  $\lambda = 157 \text{ nm}$  besitzt und dass eine Reduzierung der mechanischen Spannungen durch die Laserpulsbestrahlung mit dieser Wellenlänge prinzipiell möglich ist.

Um den Prozess der Laserpulsentspannung für das c-BN zu optimieren, müssen in einem nächsten Schritt die Werte für den Absorptionskoeffizienten für die Wellenlänge von  $\lambda = 157 \text{ nm}$ , das Wärmeleitvermögen und die spezifische Wärmekapazität bestimmt werden. Danach wird es möglich sein, durch Berechnung der, durch die Laserpulsbestrahlung hervorgerufenen, Temperaturfelder und den dabei auftretenden Spitzentemperaturen die optimalen Entspannungparameter für die Laserpulsfluenz, die Subschichtdicke und die Anzahl der erforderlichen Laserpulse pro Flächenelement zu bestimmen um eine möglichst vollständige Reduzierung der Schichtspannungen zu erzielen.

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen war der kleine Laserstrahlquerschnitt von  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  auf der Schichtoberfläche ungünstig und von Nachteil. Dieser kleine temporär entspannte Bereich ist während des Spannungsreduzierungsprozesses durch Laserstrahlscannen über die Probenoberfläche von noch nicht spannungsreduzierten Schichtbereichen mit noch hohen Druckspannungen umgeben. Der sehr hohe Gradient für die mechanischen Spannungen in diesem Übergangsbereich zwischen spannungsreduziertem und noch nicht spannungsreduziertem Gebiet kann zu einer deutlichen Verringerung der Haftfestigkeit führen. Ausgehend von den umfangreichen Untersuchungen zur Spannungsreduzierung von ta-C-Schichten sollten für den Spannungsreduzierungsprozess Laserstrahlquerschnitte größer  $0,5 \text{ cm}^2$  gewählt werden, um diese Effekte auszuschließen, da dann die vom benachbarten Schichtmaterial beeinflussten Randbereiche zum einen klein sind im Vergleich zur gerade entspannten Schichtfläche und zum anderen der Gradient für die Spannungen deutlich geringer ist.

Die durchgeführten Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass der Fluorlaser für die Laserpulsentspannung von c-BN-Schichten prinzipiell geeignet ist. Dieses Ergebnis ist von wesentlicher Bedeutung, da das Problem der zu hohen Schichtspannungen, welches den Praxiseinsatz dieser neuartigen superharten Schichtphase bislang verhindert hat, damit gelöst werden kann.

Die Abscheidung von c-BN-Schichten mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich kann dann, ähnlich wie bei der Abscheidung von ta-C-Schichten, durch die alternierende Abscheidung und Laserpulsspannungsreduzierung von Subschichten erfolgen. Durch eine Variation der Laserpulsfluenz und der Laserpulsanzahl während der Spannungsreduzierung eröffnet sich auch hier die Möglichkeit, vorgegebene Spannungsverläufe über die Schichtdicke einzustellen und somit die Schicht den Belastungen während des Einsatzes optimal anzupassen [123].

## **6.9 Haftfestigkeit der c-BN-Schichten**

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Haftfestigkeit der c-BN-Schichten auf verschiedenen Substraten dargestellt. Die Haftfestigkeit wurde mittels Ritztest bestimmt (siehe Kapitel 4.5). Es hat sich gezeigt, dass die erreichten Werte für die kritische Last beim Ritztest in erster Linie von der Art der verwendeten Haftschrift abhängen. Für die Untersuchungen wurden jeweils 200 nm dicke c-BN-Schichten zunächst auf Siliziumsubstraten unter Verwendung gleicher Prozessparameter, jedoch auf unterschiedlichen h-BN-Schichttypen abgeschieden. Die höchsten Werte für die kritische Last wurden dabei durch den Einsatz einer 40 nm dicken h-BN1-Schicht als Haftschrift erreicht. Diese h-BN-Schichten

wurden ohne Ionenbeschuss und ohne Substratheizung abgeschieden und weisen auf Grund des hohen Gehaltes an interplanaren Querverbindungen bereits ein hohe Vickersmikrohärte von bis zu 20 GPa auf, wodurch sie den hohen Belastungen während des Ritztests besser standhalten können.

In Abbildung 6-17 ist der typische Verlauf für die Reibungskraft und den Reibungskoeffizienten während des Ritzens einer c-BN-

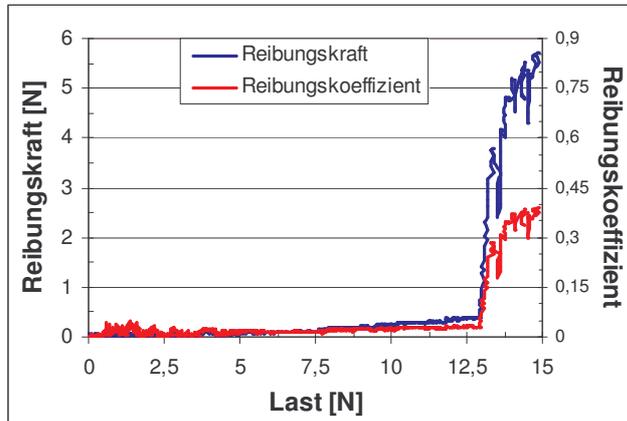


Abb.: 6-17 Reibungskraft und Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der Last während des Ritztests an einer 200 nm dicken c-BN-Schicht, abgeschieden auf einer 40 nm dicken h-BN1-Haftschrift auf Silizium.

ten während des Ritzens einer c-BN-Schicht dargestellt. Während des Ritzens gleitet der Indenter zunächst über die Probenoberfläche und hinterlässt eine deutlich sichtbare Schleifspur, jedoch ohne eine Schädigung der Schicht hervorzurufen. Der Reibungskoeffizient bleibt in diesem Bereich nahezu konstant und weist besonders auf den Siliziumsubstraten, die eine Rauigkeit von 2 nm besitzen, sehr niedrige Werte von etwa 0,05 auf. In Folge der steigenden Last während des Ritztests nimmt die Reibungskraft kontinuierlich zu. Beim Erreichen der kritischen Last versagt die Schicht und der Indenter dringt in sie ein. Das ist am sprunghaften Anstieg der Reibungskraft und des Reibungskoeffizienten zu erkennen. In dem dargestellten Beispiel beträgt die erreichte kritisch Last etwa 13 N. Bei einer genaueren Betrachtung der Ritzspur unter dem Elektronenmikroskop wird deutlich, dass das Versagen nicht nur durch die Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat, sondern auch

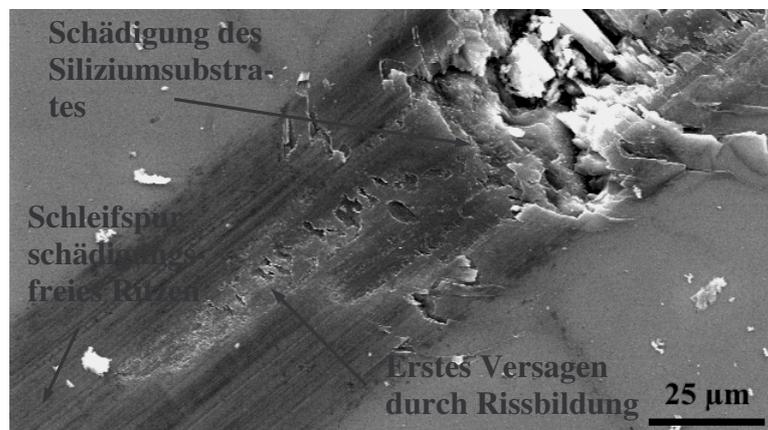


Abb.: 6-18 REM-Aufnahme der Ritzspur einer c-BN-Schicht auf einem Siliziumsubstrat am Ort des Versagens.

durch die Festigkeit des Siliziumsubstrates begrenzt wird (Abbildung 6-18). Die Rissbildung im Bereich des Versagens deutet auf hohe Zugspannungen während des Ritzens in der Schicht hinter dem Indenter hin. Die Schicht wird dabei gestreckt und besonders bei der relativ geringen Schichtdicke von einigen 100 nm werden die Zugspannungen auch auf das Substrat übertragen. Das Silizium hält den Belastungen dort nicht mehr stand und es kommt zum Herausreißen von Substratmaterial und somit zum Versagen der Schicht. Auf Grund der anisotropen Eigenschaften des Siliziums wurden bei Substraten mit einer  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung maximale Werte für die kritische Last von 17 N und mit einer  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung von 27 N erreicht.

Die Verwendung einer 20 nm dicken h-BN<sub>2</sub>-Schicht auf der h-BN<sub>1</sub>-Schicht hat eine Reduzierung der Haftfestigkeit der Schichten zur Folge. Bei der Betrachtung unter dem optischen Mikroskop war zu erkennen, dass dabei deutliche Schichtrückstände in der Ritzspur mit einer Dicke zurückbleiben, die etwa der Dicke der zuerst abgeschiedenen h-BN<sub>1</sub>-Schicht entspricht. Dies lässt den Schluss zu, dass ein Versagen der Schicht innerhalb der h-BN<sub>2</sub>-Schicht selbst oder an der Grenzfläche zwischen der h-BN<sub>1</sub>- und der h-BN<sub>2</sub>-Schicht stattgefunden hat, was auf die geringere Festigkeit bzw. Stabilität der h-BN<sub>2</sub>-Schichten infolge des niedrigen Anteils an interplanaren Querverbindungen zurückgeführt werden kann. Die erreichten Werte für die kritische Last lagen hierbei in einem Bereich von 10 bis 12 N.

Es zeigte sich, dass sich der Einsatz einer h-BN<sub>2</sub>-Schicht als Zwischenschicht negativ auf die Haftfestigkeit des Schichtensystems auswirkt. Noch deutlicher trat dies hervor, als nur eine h-BN<sub>2</sub>-Schicht als Haftvermittlerzwischenschicht verwendet wurde. Die erreichten Werte betragen maximal 5 N.

Für weitere Untersuchungen wurden die Schichten auf WC-Hartmetallsubstraten abgeschieden. Aufbauend auf den Erkenntnissen der Untersuchungen auf Siliziumsubstraten erfolgte die Abscheidung unter Verwendung einer h-BN<sub>1</sub>-Schicht als Haftvermittlerzwischenschicht. Wie Abbildung 6-19 zeigt, erfolgt auch hier der typische Ritzverlauf mit einem deutlichen Anstieg der Reibungskraft und des Reibungskoeffizienten während des Versagens. Der Reibungskoeffizient bleibt zunächst nahezu konstant, steigt aber dann bei größer werdenden Lasten leicht bis auf Werte von 0,1 an. Dabei konnten maximale Werte für die kritische Last von bis zu 50 N erreicht werden, wenn die Dicke der Haftschicht etwa 250 nm betrug. Durch die mit  $R_A = 100$  nm höhere Rauigkeit der WC-Hartmetall- gegenüber den Silizium-Substraten reduzierte sich die Haftfestigkeit bei geringeren Haftschichtdicken. Bei einer Dicke der Haftschichten von 200 nm ergaben sich nur noch maximale Werte zwischen 30 und 35 N für die kritische Last.

Eine Reduzierung der kritischen Last auf unter 40 N zeigt sich auch, wenn die Dicke der

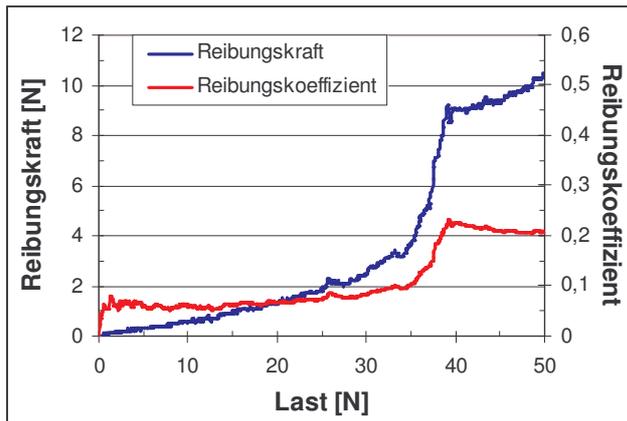


Abb.: 6-19 Reibungskraft und Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der Last während des Ritztests an einer 300 nm dicken c-BN Schicht abgeschieden auf einer 240 nm dicken h-BN1 Haftschicht auf WC-Hartmetall.

Haftschichten auf über 300 nm erhöht wird. Dieser scheinbare Widerspruch kann auf die Dicke der Haftschicht zurückgeführt werden. Der Indenter übt während des Ritzens über die c-BN-Schicht auch eine Kraft auf die Haftschicht aus. Ist diese „weichere“ Schicht dicker, so drückt der Indenter auch stärker in sie hinein und verursacht somit einen höheren Reibungskoeffizienten bereits beim schadungsfreien Ritzens.

In den durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass durch den Einsatz von h-BN1-Schichten mit einer, der Sub-

stratraugigkeit angepassten Dicke ausreichend hohe Werte für die Haftfestigkeit der c-BN-Schichten auf praxisrelevanten Materialien, wie dem WC-Hartmetall erreicht werden können. Im Anhang A ist die optische Mikroskopaufnahme der Ritzspur vom Beginn bis zum Schichtversagen der in Abbildung 6-19 dargestellten Schicht abgebildet. In dieser Abbildung ist der Beginn der Ritzspur, die durch die zunehmende Last breiter werdende Schleifspur während des schadungsfreien Ritzens, die Bildung von ersten Rissen sowie das Versagen der Schicht deutlich zu erkennen.

## 6.10 Härte, E-Modul und Dichte der c-BN-Schichten

An den durch ionengestützte Laserpulsabscheidung erzeugten c-BN-Schichten konnte mittels des Nanoindentation-Verfahrens (siehe Kapitel 4.9) eine Vickersmikrohärte von 40 bis 45 GPa ermittelt werden. Der theoretische Wert für c-BN wird mit 70 GPa angegeben. Es muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei den erzeugten Schichten um sehr dünne Schichten mit bis zu maximal 500 nm Dicke handelt, die eine nanokristalline Struktur aufweisen. So ist anzunehmen, dass durch die Bereiche zwischen den c-BN-Kristalliten, in denen auch  $sp^2$ -Bindungen vorhanden sind, der Wert für die Härte reduziert ist. Ein weiteres Problem stellen die durch die, Laserpulsablation entstehenden und mit in die Schichten eingebauten, Partikulate dar. Sie bestehen aus hexagonalem Bornitrid und somit ergibt sich in den Messungen ein geringerer Wert für die Härte, wenn eine der 10 Einzelmessungen gerade auf einem solchen

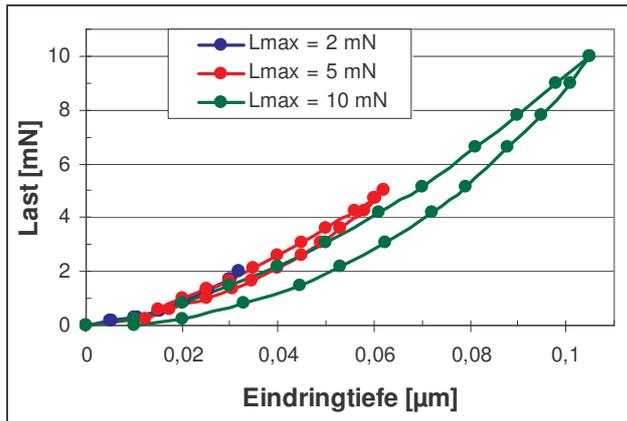


Abb.: 6-20 Last-Eindringkurven gemessen an einer c-BN-Schicht für drei verschiedene Maximallasten.

bemerkenswert, dass diese Werte sowohl mit dem Nanoindenter-Verfahren als auch mittels der Oberflächenwellenspektroskopie (SAWS siehe Kapitel 4.10), also zwei voneinander unabhängigen Verfahren, gemessen wurden. Die mittels SAWS ermittelte Dichte der untersuchten Proben lag zwischen 3,05 und 3,4 g/cm<sup>3</sup> und somit nahe am theoretischen Wert von 3,47 g/cm<sup>3</sup> für c-BN. Die geringen Abweichungen können dabei wiederum auf die in den Schichten enthaltenen Bereiche zurückgeführt werden, in denen noch sp<sup>2</sup>-Bindungen vorhanden sind, d. h. hexagonale Schichtanteile vorliegen. Da hexagonales Bornitrid eine geringere Dichte von 2,24 g/cm<sup>3</sup> besitzt, reduziert sich der Wert für die mittlere Dichte der untersuchten c-BN-Proben entsprechend des enthaltenen Anteils.

Partikulat durchgeführt wird. Weiterhin müssen insbesondere bei der Auswertung der Messungen an diesen harten und gleichzeitig sehr dünnen Schichten die Eigenschaften der Substrate in einem stärkeren Maße berücksichtigt werden. Bei dickeren c-BN-Schichten und wenn die Partikulate in den Schichten beseitigt werden kann ein höherer Wert für die Härte erwartet werden.

Die Messung des E-Moduls ergab Werte im Bereich von 480 – 520 GPa. Dabei ist

## 7. Reduzierung bzw. Beseitigung der Partikulate in dünnen Schichten

Die bei dem Prozess der Laserpulsablation vom Festkörpertarget entstehenden Partikulate stellen insbesondere bei der Laserpulsabscheidung von kubischen Bornitridschichten durch Ablation von h-BN-Targets (siehe Kapitel 4.1) ein großes Problem dar. Sie behindern den Prozess der Nukleation und des c-BN-Wachstums und wirken sich durch den Einbau von Partikulaten in die aufwachsenden Schichten negativ auf deren Eigenschaften aus. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen durchgeführt, um eine Reduzierung bzw. Beseitigung der Partikulate in den Schichten zu erreichen.

### 7.1 Problem der Partikulate und deren Auswirkung auf die Schichteigenschaften

#### 7.1.1 Entstehung der Partikulate

Die Gründe für die Entstehung der Partikulate während der Laserpulsablation können verschieden sein. So wird zum einen die Laserstrahlung nicht sofort vollständig an der Targetoberfläche absorbiert, sondern dringt auch in tiefer liegende Schichtbereiche ein, die stark erwärmt werden, wobei die Bindungen der Teilchen untereinander aufgebrochen werden. Insbesondere in den Randbereichen des Laserstrahlquerschnittes auf dem Target und in tiefer liegenden Bereichen des Target-

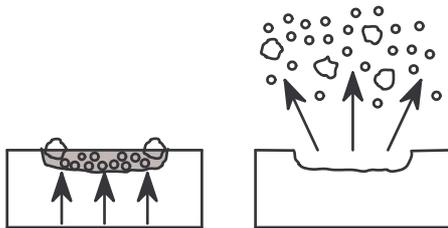


Abb.: 7-1 Partikulatbildung (links) und Expansion mit Partikulaten (rechts).

gels, in die die Laserstrahlung eindringt, liegen Laserpulsfluenzen vor, deren Intensität zunehmend geringer und inhomogener ist. Dies führt dazu, dass nicht alle Bindungen zwischen den Teilchen aufgespalten werden können, sondern größere Atomanhäufungen, so genannte Partikulate, entstehen. Diese werden bei der explosionsartigen Expansion des ablatierten Teilchengebietes mit herausgerissen, erreichen zum Teil das Substrat und werden somit in die aufwachsenden Schichten mit eingebaut. Zum anderen können sich durch Redeposition bereits ablatierte Teilchen wieder auf der Targetoberfläche anlagern und Konglomerate bilden. Diese werden durch die Targetlaserpulse, die nachfolgend auf dieses Gebiet auftreffen, abgesprengt und können ebenfalls das Substrat erreichen.

### 7.1.2 Größe, Dichte und Verteilung der Partikulate in den Schichten

Zur Bestimmung der Eigenschaften der Partikulate wurden kubische Bornitridschichten durch Ablation eines auf pyrolytischem Wege erzeugten h-BN-Targets auf Siliziumsubstraten mit einer Größe von 30 x 20 mm<sup>2</sup> erzeugt und anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Dabei wurde die Gesamtdicke der Schichten mit 240 nm (40 nm h-BN-Haftschrift und 200 nm c-BN-Schicht) bewusst dünn gewählt, um eine Abdeckung der Partikulate durch atomare Schichtteilchen bei größeren Dicken zu verhindern. Die Schichten für diese Untersuchungen wurden mit den folgenden Prozessparametern hergestellt, die hauptsächlich für die Abscheidung von c-BN genutzt werden.

Haftschrift:	$T_S = 250 \text{ }^\circ\text{C}$	$A = 2,1 \text{ mm}^2$	$H_0 = 21 \text{ J/cm}^2$
	$f_p = 50 \text{ Hz}$	Ionenbeschuss $E_i = 600 \text{ eV}$	
c-BN-Schicht:	$T_S = 250 \text{ }^\circ\text{C}$	$A = 1,3 \text{ mm}^2$	$H_0 = 35 \text{ J/cm}^2$
	$f_p = 25 / 50 \text{ Hz}$	Ionenbeschuss $E_i = 600 \text{ eV}$	
Druck:	$p_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$		
	$p_a = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$		

In Abbildung 7-2 ist die REM-Aufnahme einer solchen Schichtoberfläche beispielhaft dargestellt. Je Schichtprobe wurden 3 Aufnahmen erstellt, um die Partikulatdichte auch über einen etwas größeren Schichtbereich erfassen zu können. Auf diesen Aufnahmen wurden je 2 Flächenbereiche mit einer Größe von 2 x 2  $\mu\text{m}^2$  ausgewählt und in deren

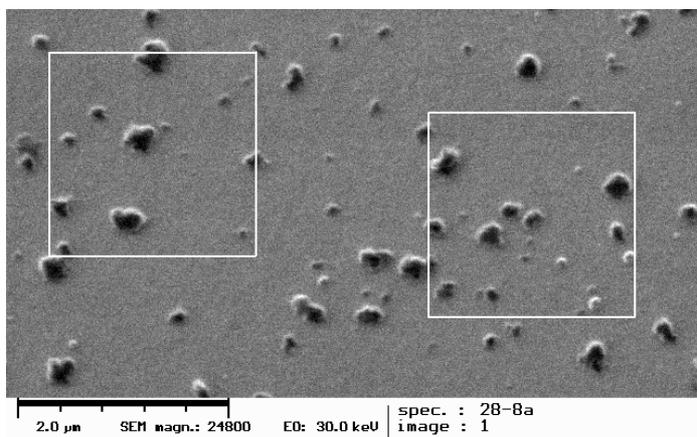


Abb.: 7-2 REM-Aufnahme einer 200 nm dicken c-BN-Schicht abgeschieden auf einer 40 nm dicken h-BN-Haftschrift.

Inneren die Anzahl und die Größe der Partikulate bestimmt. Für die hier untersuchten Proben ergab sich eine Größe der Partikulate im Bereich von 100 bis 350 nm. Es zeigte sich, dass die Partikulate sowohl in der Größe als auch in ihrer Anzahl nahezu gleichmäßig über die untersuchte Probenoberfläche verteilt sind. Dabei besitzt die Partikulatflä-

chendichte einen Mittelwert von  $3,5 \text{ Partikulate}/\mu\text{m}^2$ , dies entspricht einem Flächenanteil von etwa 20 %. Eine genaue Bestimmung des Volumenanteils der Partikulate in der Schicht war nicht möglich, da Partikulate, deren Größe geringer ist als die Schichtdicke, zum Teil bereits verdeckt sein können, bzw. größere Partikulate aus der Schichtoberfläche herausragen. Der geschätzte Volumenanteil der Partikulate am Schichtvolumen sollte jedoch nicht größer als 20 % sein.

Durch Änderung der Abscheideparameter können sich diese Werte für die Partikulatgröße, die Partikulatdichte und den Partikulatanteil jedoch verändern. So stieg zum Beispiel die Größe der Partikulate auf einen Wert von bis zu einem Mikrometer an, als die Targetlaserpulsfluenz während der Abscheidung auf einen Wert von  $15 \text{ J}/\text{cm}^2$  reduziert wurde.

### 7.1.3 Einfluss der Partikulate auf das Schichtwachstum

Die Laserpulsablation findet vom hexagonalen Bornitridtarget im Hochvakuum statt. Demzufolge bestehen die Partikulate ebenfalls aus hexagonalem Bornitrid. Die Anzahl der Teilchen, aus denen die Partikulate bestehen, kann mit Gleichung 7-1 berechnet werden.

$$N_T = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \frac{1}{m_T} \quad \begin{array}{l} \rho - 2,24 \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ (h-BN)} \\ m_T - 2,0605 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\ r - \text{Radius Partikulat} \end{array} \quad \text{Gl.: 7-1}$$

Bei einem Partikulatdurchmesser von 100 nm beträgt die Teilchenanzahl  $N_T = 56,92 \cdot 10^6$  und bei einem Durchmesser von 500 nm  $N_T = 7115,15 \cdot 10^6$  Teilchen. Die Partikulate durchsetzen auf Grund ihrer Größe auch größere Schichtdickenbereiche. Infolge dessen steigen die Anzahl, die Flächendichte und der Volumenanteil der Partikulate im Schichtmaterial mit wachsender Schichtdicke an.

Für die Nukleation und das Wachstum von c-BN ist ein definierter Ionenstrahlbeschuss auf

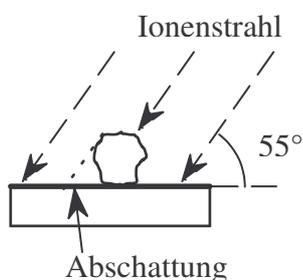


Abb.: 7-3 Bereichsweise Abschattung der Schichtoberflächen vom Ionenbeschuss durch die Partikulate.

die Oberflächen der aufwachsenden Schichten erforderlich. Das heißt, auf den hexagonalen Partikulaten kann kein weiteres kubisches Schichtwachstum erreicht werden, wenn Wachstumsparameter mit einem geringeren I/A-Verhältnis, als für die c-BN-Nukleation erforderlich ist, eingestellt sind (siehe Kapitel 6.2). Dies hat zur Folge, dass ab einer bestimmten Dichte an Partikulaten die Schicht nur noch als h-BN-

Schicht weiter wachsen kann. Dies ist auch in den in-situ-Ellipsometerkurven zu sehen, die während der Schichtabscheidung aufgezeichnet werden (siehe Kapitel 4.3). Ab einer bestimmten Partikulatdichte „läuft“ die Ellipsometerkurve aus dem c-BN-Bereich heraus in den h-BN-Bereich hinein. Verstärkt wird dieser Effekt noch dadurch, dass es durch die Form der Partikulate zu einer Abschattung von Schichtbereichen vor dem schräg einfallenden Ionenstrahl kommt (Abbildung 7-3). Dort fehlt der notwendige Ionenstrahlbeschuss, wodurch ebenfalls nur ein h-BN-Wachstum erfolgen kann.

In der Abbildung 7-4 ist zu erkennen, dass die Dichte der Partikulate mit steigender Schichtdicke immer weiter zunimmt, so dass ab einer Dicke der Schicht von 500 nm c-BN nicht mehr von einem kubischen Wachstum gesprochen werden kann. Dies ist der Grund dafür, dass bisher bei der Abscheidung von kubischen Bornitridschichten mittels ionengestützter Laserpulsablation nur eine maximale Schichtdicke von etwa 500 nm c-BN erreicht werden konnte.

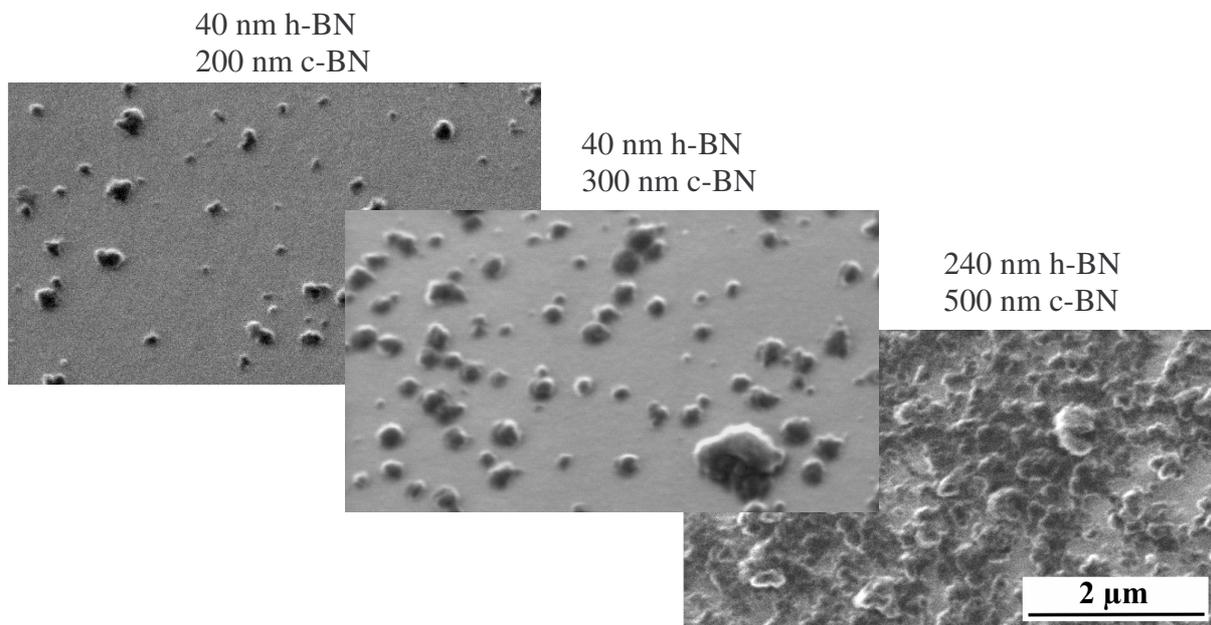


Abb.: 7-4 Optische Mikroskopaufnahmen der Oberflächen von c-BN-Schichten mit unterschiedlicher Dicke und daraus resultierender unterschiedlicher Partikulatdichte.

#### 7.1.4 Einfluss der Partikulate auf die Haftfestigkeit

Die Partikulate können sich auch störend auf die Haftfestigkeit der Schichten auswirken. So zeigte sich in den durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich der Haftfestigkeit, dass punktuelle Schädigungen oder ein Versagen von Schichten durch die Partikulate hervorgerufen wurden. Dabei weisen die Partikulate eine geringere Härte auf, stören den Aufbau bzw. die Struktur der aufwachsenden Schicht und ragen durch ihre Größe über die Schichtoberfläche

hinaus, wodurch die Oberflächenrauigkeit erhöht wird. Trifft der Indenter während des Ritzens auf ein Partikulat, kann dies dazu führen, dass es herausgerissen wird. Der Indenter dringt unter die Schichtoberfläche und reißt während des weiteren Ritzverlaufes den nachfolgenden Schichtbereich auf. Es tritt ein vorzeitiges Versagen der Schicht ein (siehe Abbildung 7-5 rechts). Des Weiteren können auch Partikulate infolge des Spannungseintrages durch das Ritzen in die Schicht neben der Ritzspur herausgelöst werden und somit zu punktuellen Schädigungen der Schichten führen. Bei einer lokalen Anhäufung von Partikulaten können sogar größere Bereiche abplatzen (siehe Abbildung 7-5 links). Dies ist insofern von Bedeutung, da solche Schädigungen bei einem Einsatz der Schichten in der Praxis zu einem vorzeitigem Verschleiß führen würden.

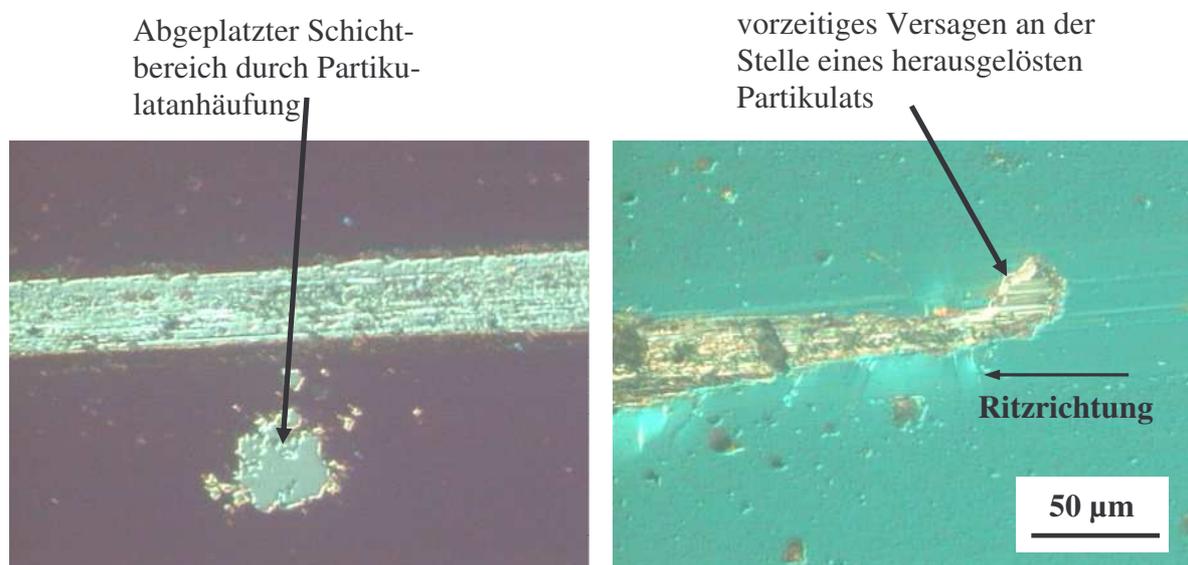


Abb.: 7-5 Schädigung von c-BN-Schichten durch Partikulate während des Ritztests.

## 7.2 Reduzierung der Partikulatdichte in den Schichten

Um die erläuterten Partikulatprobleme zu beseitigen und c-BN-Schichten mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich erzeugen zu können, sind Untersuchungen durchgeführt worden, die Dichte der Partikulate zu reduzieren bzw. den Einbau von Partikulaten in die c-BN-Schichten vollständig zu vermeiden.

Der bei hohen Laserpulsfluenzen ablatierte Targetteilchenstrom zum Substrat besitzt einen hohen Ionisierungsgrad. Von uns durchgeführte Langmuir-Sonden-Messungen haben ergeben, dass der Anteil an Ionen im Teilchenstrom bei einer Laserpulsfluenz auf dem Target von  $30 \text{ J/cm}^2$  mindestens 50 % beträgt. Durch eine gezielte Ablenkung der ionisierten atomaren

Teilchen mittels elektrischer und magnetischer Felder und unter Nutzung nur dieser Teilchen für die c-BN-Schichtabscheidung kann die Partikulatdichte in den Schichten wesentlich reduziert bzw. vollständig beseitigt werden. Weiterhin kann durch eine gleichzeitige Konzentrierung des seitwärts vom Target emittierten ionisierten atomaren Teilchenstromes die lokale Schichtaufwachsrates und die Anzahl der zur Beschichtung genutzten Teilchen auf einer bestimmten Substratfläche erhöht werden.

### 7.2.1 Einsatz von elektrischen Feldern zur Reduzierung der Partikulate in den abgedehnten Schichten

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob eine Reduzierung der Partikulate in den Schichten durch eine Ablenkung der ionisierten atomaren Teilchen durch den Einsatz von elektrischen Feldern erreicht werden kann. An zwei sich gegenüberliegenden Kondensatorplatten wird dazu eine elektrische Spannung  $U_B$  angelegt. Somit bildet sich zwischen den Platten ein elektrisches Feld mit der Feldstärke  $E_K = U_B / d$  aus. Dieses elektrische Feld übt auf ein Ion, welches sich zunächst in x-Richtung innerhalb des Feldes mit der Geschwindigkeit  $v_x$  bewegt, eine Kraft aus, wodurch die Bahn des Ions in y-Richtung abgelenkt wird (siehe Abb. 7-6 links). Die Bahn des Ions kann mit Hilfe der Gleichung 7-2 berechnet werden.

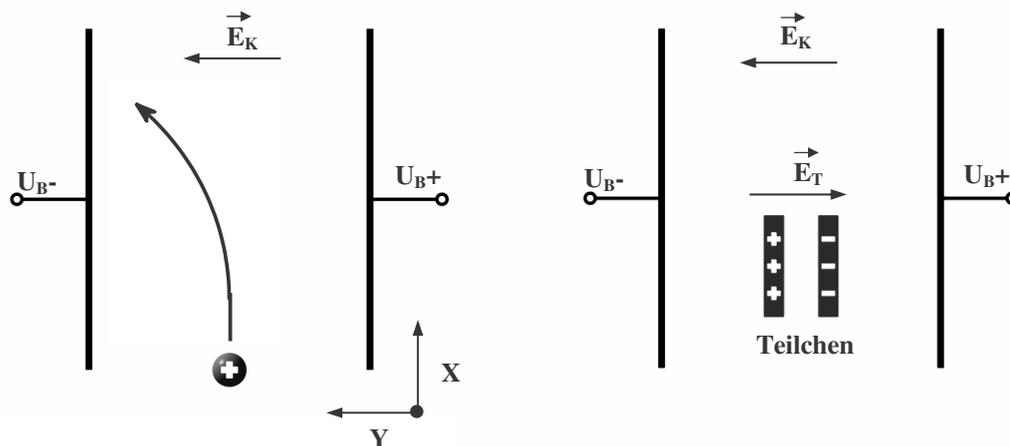


Abb.: 7-6 Prinzipskizzen für: Bahnablenkung eines Ions im elektrischen Feld zwischen zwei Kondensatorplatten (links); Kondensatorplattenmodell elektrisch geladener Teilchen zwischen zwei äußeren Kondensatorplatten (rechts).

$$y = \frac{1}{2} \cdot x^2 \cdot \frac{q}{v_x^2 \cdot m_I} \cdot E_K$$

q - Elementarladung  
 $v_x$  - Geschwindigkeit in x-Richtung  
 $m_I$  - Masse des Ions  
 $E_K$  - Elektrische Feldstärke

Gl.: 7-2

Bei einer angenommenen elektrischen Feldstärke von  $E_K = 1000 \text{ V/m}$  ( $U_B = 100 \text{ V}$  und Abstand der Platten von  $d = 0,1 \text{ m}$ ), einer Geschwindigkeit von  $v_x = 39435 \text{ m/s}$  und einer Masse von  $m_I = 2,0605 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$  ( $m_I = m_T$ ) würde die Bahn des Ions auf eine Länge  $x = 0,1 \text{ m}$  etwa  $0,025 \text{ m}$  in y-Richtung abgelenkt.

Wie bereits aus Kapitel 3.3 bekannt ist, werden pro Laserpuls vom Target je nach Fluenz zwischen  $10^{15}$  und  $10^{16}$  Teilchen ablatiert, wobei der Ionisationsgrad mindestens 50 % beträgt. In diesem ablatierten Teilchenstrom sind jedoch außer den positiv geladenen Ionen auch negativ geladene Elektronen mit etwa der gleichen Anzahl vorhanden. Bewegen sich nun die ablatierten Teilchen durch das Feld eines Plattenkondensators, so werden die Ionen zur negativ geladenen Kondensatorplatte und die Elektronen zur positiven Kondensatorplatte hin abgelenkt. Es erfolgt eine Ladungstrennung, die wiederum ein elektrisches Feld zwischen den geladenen Teilchen  $E_T$  erzeugt, was zur Folge hat, dass sich die Ionen und Elektronen anziehen. Um eine Ablenkung der Ionen und damit verbunden eine Trennung von den Elektronen zu erreichen, muss die elektrische Feldstärke des Plattenkondensators  $E_K$  größer sein als die durch die Teilchen hervorgerufene elektrische Feldstärke  $E_T$  ( $E_K > E_T$ ). Zur Abschätzung der elektrischen Feldstärke zwischen den Teilchen wird, wie bereits im Kapitel 3.9.1 beschrieben, das Kondensatorplattenmodell mit folgenden Parametern angesetzt.

- Die Anzahl der ablatierten Ionen und Elektronen beträgt  $N = 5 \cdot 10^{15}$
- Die Fläche ergibt sich aus der Teilchenpulslänge direkt nach der Ablation und der Länge der Ablationsfläche auf dem Target mit  $A = 2,26 \times 1 \text{ mm}^2$ .
- $\epsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$
- $q = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Mit diesen Parametern ergibt sich beim Einsetzen in Gleichung 3-22 folgende elektrische Feldstärke zwischen den Ionen und Elektronen.

$$E_T = 5 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{8,854187817 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}} \cdot 2,26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2} = 4 \cdot 10^{13} \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

Um eine Ablenkung der ionisierten Teilchen realisieren zu können, müsste die elektrische Feldstärke des Kondensators größer als  $4 \cdot 10^{13}$  V/m sein. Dazu müssten die Kondensatorplatten bei einem Abstand von 0,1 m mit einer Spannung von  $U_B = 4 \cdot 10^{12}$  V beschalten werden. Beachtet man zusätzlich, dass der Teilchenpulsstrom direkt nach der Ablation  $I_T = 26703$  A beträgt (siehe Kapitel 3.9.3), muss die Stromversorgung eine Leistung während des Teilchenpulses von rund  $P \approx 10^{17}$  Watt besitzen. Da dies technisch nicht realisiert werden kann, ist die Ablenkung der ablatierten, ionisierten atomaren Teilchen zur Reduzierung der Partikulatdichte in den Schichten durch Einsatz von elektrischen Feldern nicht durchführbar.

### 7.2.2 Einsatz von Magnetfeldern zur Reduzierung der Partikulatdichte

Erfolgversprechender stellt sich dagegen der Einsatz von Magnetfeldern zur Ablenkung des ionisierten atomaren Teilchenstromes dar. So wird zum Beispiel bei einigen Anwendungen des Arc-Verfahrens ein Magnetfilter verwendet (siehe Kapitel 2.1.3 filtered arc). Die prinzipielle Möglichkeit der Ablenkung von ionisierten Teilchen unter Einwirkung des Magnetfeldes eines U-Magneten bei der Abscheidung mittels Laserpulsablation wurde von Radhakrishnan [124] untersucht. Dabei wurde eine partikulatfreie TiC-Schicht abgeschieden. Eine Prinzipskizze der dabei verwendeten experimentellen Anordnung ist im Anhang B abgebildet.

Die Ablenkung der ionisierten Teilchen basiert dabei auf folgender Grundlage: Auf ein sich bewegendes geladenes Teilchen wird in einem Magnetfeld eine Kraft, die Lorentzkraft  $F_L$ , ausgeübt, die dessen Bewegung auf eine gekrümmte Bahn lenkt.

$$\vec{F}_L = Q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad \text{Gl.: 7-3}$$

Der Kraftvektor steht dabei immer senkrecht auf dem der Geschwindigkeit und führt infolgedessen nicht zu einer Beeinflussung der kinetischen Energie des geladenen Teilchens. Im homogenen Magnetfeld beschreibt ein sich senkrecht zu den Feldlinien bewegendes geladenes Teilchen eine Kreisbahn. Bewegt sich das geladene Teilchen unter einem bestimmten Winkel  $\alpha$  zu den Magnetfeldlinien, beschreibt das Teilchen eine Spiralbahn. Durch das Gleichsetzen der Lorentzkraft mit der Radialkraft  $F_R$ ,

$$F_R = m_T \cdot \frac{v^2 \cdot \sin^2 \alpha}{r} \quad \text{Gl.: 7-4}$$

kann der Radius der Kreisbahn bzw. der Spiralbahn wie folgt berechnet werden.

$$r = \frac{m_T \cdot v \cdot \sin \alpha}{q \cdot B} \quad \text{Gl.: 7-5}$$

- q - Ladung des Teilchens  
v - Geschwindigkeit des Teilchens  
B - magnetische Flussdichte  
 $\alpha$  - eingeschlossener Winkel zwischen Bewegungsrichtung des Teilchens und der Richtung der Magnetfeldlinien  
 $m_T$  - Masse des Teilchens

Dies stellt jedoch nur einen Sonderfall dar. Die meisten Magnetfelder sind inhomogen. In inhomogenen Feldern ändern sich die magnetische Flussdichte und die Richtung der Magnetfeldlinien in Abhängigkeit vom Ort. Infolgedessen ist die Berechnung der Bahnbewegung bzw. der Bahntrajektorien eines geladenen Teilchens nur noch mit Hilfe von numerischen Programmen möglich.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde ein numerisches Programm eingesetzt, mit dem es möglich ist, die Bahntrajektorien der ionisierten ablatierten Teilchen in den eingesetzten Magnetfeldanordnungen zu bestimmen. Dieses basierte auf der Differenzenmethode, d. h. die Berechnung der Teilchenbahn wird in viele kleine einzelne Wegschritte zerlegt. Das Programm bestimmte am Anfangspunkt jeder Teilrechnung über ein Gleichungssystem den Betrag und die Richtung des Magnetfeldes in Abhängigkeit vom Ort, an dem sich das Teilchen gerade befand, und errechnete in Verbindung mit den Geschwindigkeitsparametern des Teilchens dessen neuen Ort sowie seine Richtungsänderung infolge der einwirkenden Kraft nach Durchlaufen eines definierten Zeitintervalls. Die Beschreibung des Magnetfeldes erfolgte mittels 3 Gleichungen und muss entsprechend der verwendeten Magnetanordnung in das Gleichungssystem implementiert werden. Dabei bildet das Ergebnis der vorherigen Teilrechnung immer den Ausgangspunkt für die nächste. Durch das Zusammen setzen der einzelnen Teilrechnungen ergibt sich die resultierende Bahnkurve des Teilchens. [104].

Zur Berechnungen der magnetischen Flussdichte für die verwendeten Magnetanordnungen stand ein FEM-Programm [125] zur Verfügung, welches es erlaubt, die Verteilung der magnetischen Flussdichte in einem 2-dimensionalen Schnitt zu berechnen. Hierzu konnten die verwendeten Magnetanordnungen als 2d-Modell skizziert werden. Unter Verwendung der definierten Eigenschaften, d. h. bei Spulen der Spulendurchmesser, die Windungszahl und der Spulenstrom, bzw. bei Permanentmagneten deren Geometrie, Material sowie deren Rema-

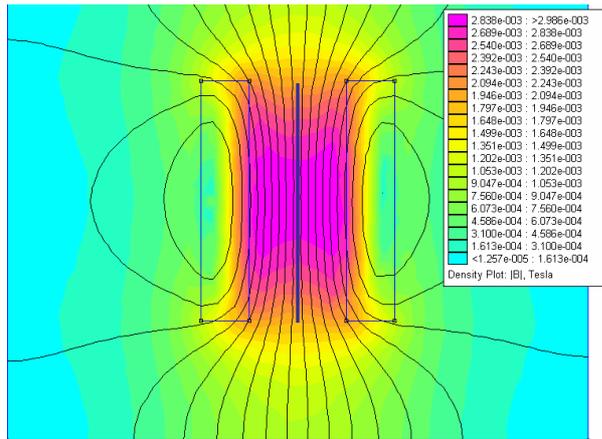


Abb.: 7-7 Mittels FEM-Programm berechnetes Flussdichtediagramm am Beispiel einer Zylinderspule  $I_S = 50 \text{ A}$ ,  $N = 80$ ,  $d_i = 20 \text{ mm}$

nenz, wird dabei ein Diagramm mit der Flussdichteverteilung berechnet und als Bild dargestellt, in dem die entsprechenden Werte abgelesen werden können (Abbildung 7-7). Das Programm erlaubt es zusätzlich, entlang einer vordefinierten Linie die Werte für die magnetische Flussdichte auch direkt zu berechnen. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Rechenwerte mit den Werten, die mittels Magnetfeldsonde an den entsprechenden realen Aufbauten gemessen wurden. Dieses Programm ist für den Einsatz zur Berechnung von statischen Magnetfeld-

dern oder Wechselfeldern mit niedriger Frequenz geeignet.

In den durchgeführten Untersuchungen kamen verschiedene Magnetfeldanordnungen zum Einsatz. Diese Anordnungen unterschieden sich dabei im geometrischen Aufbau sowie in der Orientierung des Verlaufes der Magnetfeldlinien zur Richtung des ablatierten Teilchenstromes. Weiterhin wurden zur Erzeugung der Magnetfelder sowohl Permanentmagnete als auch Elektromagnete eingesetzt. In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen in Abhängigkeit von der jeweiligen verwendeten Magnetfeldanordnung dargestellt, deren Vor- und Nachteile werden diskutiert und aufbauend auf den erzielten Erkenntnissen wird ein Konzept für den Aufbau einer geeigneten Magnetfeldablenkung zur Abscheidung partikulatfreier c-BN-Schichten beschrieben.

### 7.2.3 Magnetfeldanordnungen mit quer zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien

Bei diesen Anordnungen verlaufen die Magnetfeldlinien quer zur Bewegungsrichtung des ablatierten Teilchenstromes, d. h. der Winkel  $\alpha$  zwischen ihnen beträgt  $90^\circ$ . Die durchgeführten Berechnungen der Teilchenbahnen von einzelnen Ionen in derartigen Magnetfeldern haben gezeigt, dass eine gezielte Ablenkung der ionisierten atomaren Teilchen und damit verbunden eine Trennung von den Partikulaten möglich sein sollte. Jedoch muss zusätzlich beachtet werden, dass es sich bei dem ablatierten Teilchenstrom um ionisierte und neutrale atomare Teilchen, ionisierte und neutrale Atomcluster, ionisierte und neutrale Partikulate und

Elektronen in gleicher Anzahl wie ionisierte Teilchen handelt.

Diese Magnetfeldanordnungen wurden zum einen mittels zwei Permanentmagnetplatten realisiert, die sich mit Nord- und Südpol in einem Abstand von 50 mm gegenüberstanden (siehe 7-8 links). Zum anderen wurde hierfür ein magnetischer Ring mit Spalt eingesetzt (siehe 7-8 rechts). Die magnetischen und geometrischen Eigenschaften sowie der berechnete Verlauf für

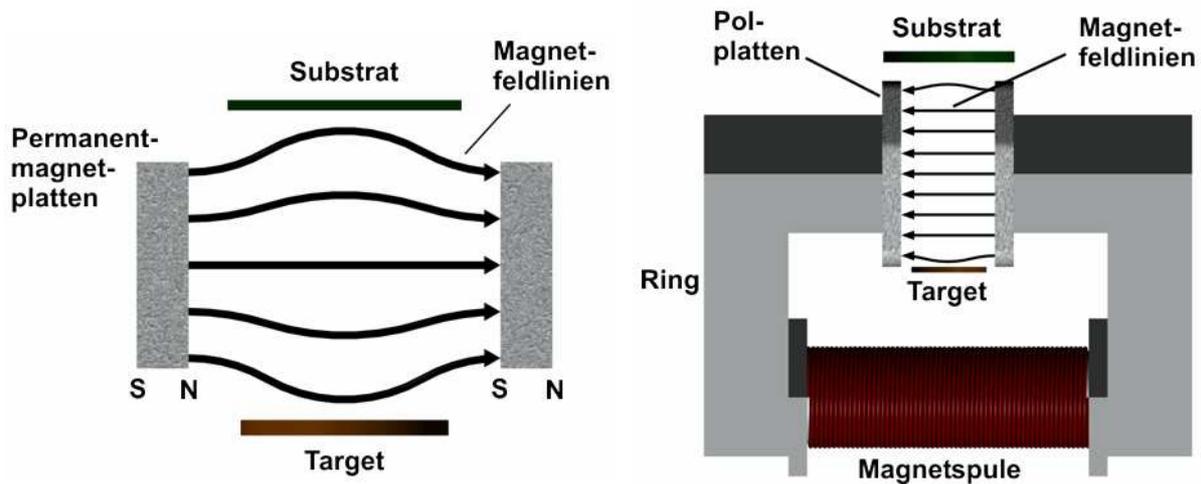


Abb.: 7-8 Prinzipieller Aufbau der Magnetfeldanordnungen mit quer zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, erzeugt mittels Permanentmagnetplatten (links) und magnetischem Ring mit Spalt (rechts).

die magnetische Flussdichte sind für die Anordnung mit Permanentmagnetplatten im Anhang C und mit magnetischem Ring mit Spalt im Anhang D dargestellt. Bei der Betrachtung der berechneten magnetischen Flussdichte für die beiden Anordnungen in den Anhängen C und D ist zu erkennen, dass das Magnetfeld in der Ausführung des magnetischen Ringes mit Spalt deutlich homogener ist, als das der Permanentmagnetplatten. Des Weiteren lässt sich durch den elektrischen Strom der Spule die magnetische Flussdichte in der Ringanordnung variieren. Aus diesem Grund sind die Untersuchungen vorwiegend mit der Ringanordnung durchgeführt worden. Die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

In den durchgeführten Untersuchungen wurde zunächst eine Referenzschicht ohne einwirkendes Magnetfeld erzeugt ( $B = 0 \text{ T}$ ). Auf dem Substrat 1, welches senkrecht über dem Target oberhalb der Polplatten angeordnet war (siehe Abbildung 7-9), wurde dabei eine Schicht mit einer der Ablationsverteilung entsprechenden rotationssymmetrischen Schichtdickenverteilung und einer maximalen Schichtdicke von etwa 80 nm abgeschieden (Abbildung 7-10 links). Die Polplatten besaßen einen Abstand von 50 mm zueinander, so dass die Beschichtung auf dem Substrat seitlich begrenzt wurde. Durch die Einwirkung des Magnetfeldes sollten die ablatierten ionisierten Teilchen auf einer Kreisbahn geführt werden und sich dann auf dem seitlich

angeordneten Substrat 2 abscheiden. Es zeigte sich jedoch, dass nur eine geringe Ablenkung der schichtbildenden Teilchen erreicht wurde. So ergab sich ein ovales Beschichtungsbild auf dem Substrat 1 (Abbildung 7-10 rechts), wobei die Längsseite von einer Polplatte zur anderen, d. h. von  $x = -25$  bis  $x = 25$ , gerichtet ist. Die größte Ablenkung von etwa 40 mm, vom senkrechten Punkt über der Ablationsstelle auf dem Substrat ausgehend, konnte dabei unter Verwendung einer magnetischen Flussdichte von 0,02 T erreicht werden. Bei größer werdender Flussdichte verringerte sich der Betrag für die Ablenkung und die ovale Schichtdickenverteilung wurde schmaler. Bei Flussdichten von größer 0,08 T kam es nur noch zu sehr geringen Ablenkungen der ionisierten atomaren Teilchen. Die Schichtdicke betrug im Maximum 150 nm und hatte sich fast verdoppelt. Dieser Effekt lässt sich auf folgende Weise erklären. Wie in der Abbildung 7-9 dargestellt ist, werden die vom Target ablatierten Ionen und Elektronen durch das Magnetfeld in unterschiedliche Richtungen und auf unterschiedliche Bahnradien abgelenkt ( $r_{\text{Ion}} = 0,064 \text{ m}$ ,  $r_{\text{Elektron}} = -2,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$  bei  $v = 4 \cdot 10^5 \text{ m/s}$  und  $B = 0,08 \text{ T}$ ). Dies würde zu einer Trennung der ge-

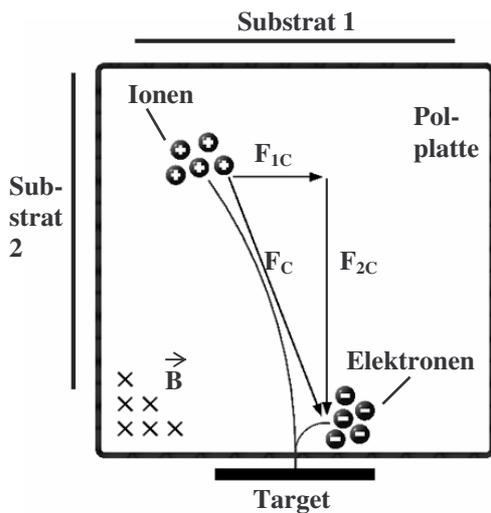


Abb.: 7-9 Querschnittsskizze der Ringanordnung zwischen den Polplatten.

teilung wurde schmaler. Bei Flussdichten von größer 0,08 T kam es nur noch zu sehr geringen Ablenkungen der ionisierten atomaren Teilchen. Die Schichtdicke betrug im Maximum 150 nm und hatte sich fast verdoppelt.

Dieser Effekt lässt sich auf folgende Weise erklären. Wie in der Abbildung 7-9 dargestellt ist, werden die vom Target ablatierten Ionen und Elektronen durch das Magnetfeld in unterschiedliche Richtungen und auf unterschiedliche Bahnradien abgelenkt ( $r_{\text{Ion}} = 0,064 \text{ m}$ ,  $r_{\text{Elektron}} = -2,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$  bei  $v = 4 \cdot 10^5 \text{ m/s}$  und  $B = 0,08 \text{ T}$ ). Dies würde zu einer Trennung der ge-

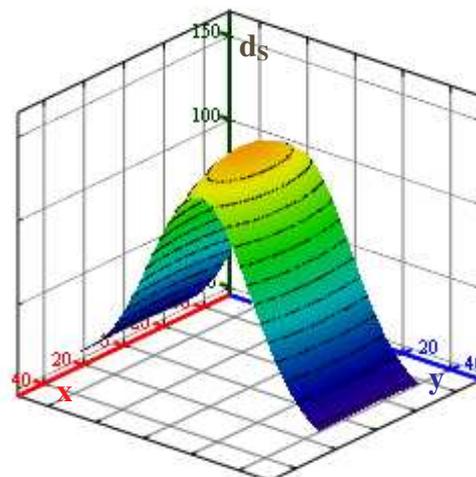
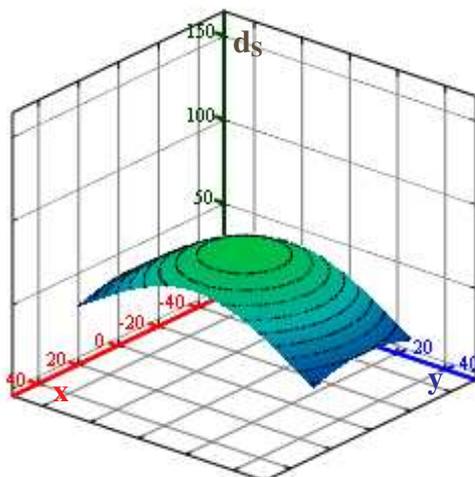


Abb.: 7-10 Schichtdickenverteilung auf den senkrecht über dem Target angeordneten Substraten ohne die Einwirkung des Magnetfeldes,  $B = 0 \text{ T}$  (links) und unter Einwirkung des Magnetfeldes,  $B = 0,08 \text{ T}$  (rechts). Der Spalt zwischen den Polplatten erstreckt sich von  $x = -25$  bis  $x = 25$ .

ladenen Teilchen innerhalb des Magnetfeldes führen. Aufgrund der hohen Teilchendichte und der starken Coulombkräfte ( $F_C$ ) zwischen Ionen und Elektronen bleibt das Plasma erhalten. Durch die wirkenden Coulombkräfte wird einerseits die Ablenkung der ionisierten atomaren Teilchen behindert (durch  $F_{1C}$ ) und andererseits ihre Vorwärtsbewegung gebremst (durch  $F_{2C}$ ), d. h. die ionisierten atomaren Teilchen verringern ihre kinetische Energie. Die Verringerung der kinetischen Energie konnte durch kalorimetrische Messungen bestätigt werden. Die mittlere kinetische Energie der auf dem Substrat auftreffenden Teilchen verringerte sich von 130 eV ohne Magnetfeldeinfluss auf einen Wert von 40 eV bei einer verwendeten Flussdichte von 0,08 T. Bei einer Umpolung des magnetischen Feldes blieben die Effekte erhalten und nur die Richtung der Ablenkung änderte sich entsprechend.

Die Verringerung der kinetischen Energie der schichtbildenden Teilchen besitzt jedoch einen negativen Einfluss auf die Abscheidung von kubischem Bornitrid, da besonders bei der Abscheidung mit hohen Schichtaufwachsraten bei unverändertem Ionenstrahlbeschuss hohe mittlere kinetische Energien der schichtbildenden Teilchen erforderlich sind (siehe Kapitel 6.2). Aus diesem Grund sind derartige Magnetfelder nur bedingt für die c-BN-Abscheidung geeignet.

#### **7.2.4 Magnetfelder mit Magnetfeldlinien längs zur Teilchenbewegungsrichtung**

Bei diesen Anordnungen verlaufen die Magnetfeldlinien überwiegend längs zur Bewegungsrichtung des ablatierten Teilchenstromes, d. h. der Winkel  $\alpha$  zwischen ihnen beträgt  $0^\circ$  oder besitzt nur sehr kleine Werte. In den ersten Versuchen standen sich Target und Substrat in einem definierten Abstand direkt gegenüber. Die ablatierten ionisierten Teilchen und die Elektronen werden dabei auf gegenläufigen Schraubenbahnen zum Substrat geführt. Durch das einwirkende Magnetfeld kann es dabei in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte zu einer sehr starken Konzentration des ionisierten Teilchenstromes auf das Substrat kommen. Durch die Konzentration der ionisierten atomaren Teilchen erhöht sich auf dem Substrat lokal die Schichtaufwachsrates. Da die „Partikulateinlagerungsrate“ durch das Magnetfeld jedoch nicht beeinflusst wird, verringert sich folglich die Partikulatdichte.

Eine zunächst sehr einfache Anordnung wurde mittels der bereits zuvor verwendeten Permanentmagnetplatten realisiert, wobei deren Südpole zueinander zeigten (siehe Abbildung 7-11). Das Target lag unterhalb der Mitte zwischen den beiden Platten und das Substrat war mit einem Abstand von 60 mm senkrecht darüber angebracht. Diese Anordnung stellt die Längsausrichtung des Magnetfeldes nur näherungsweise und im Bereich der Mitte dar, da sich das tat-

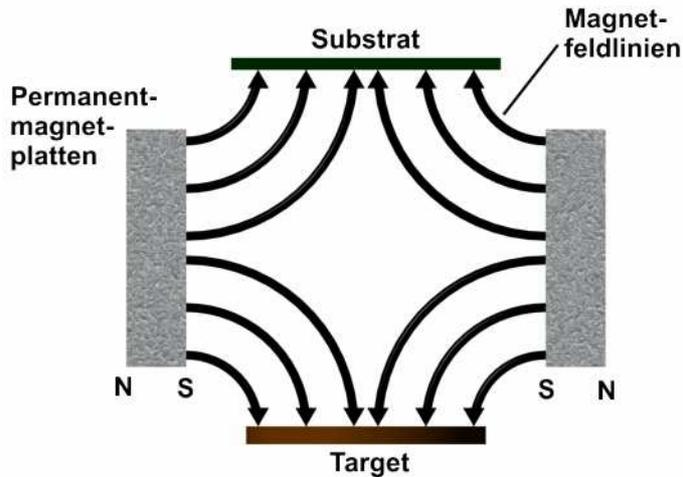


Abb.: 7-11 Prinzipieller Aufbau der Magnetfeldanordnungen mit längs zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, die mittels Permanentmagnetplatten erzeugt werden.

jeweils 60 x 60 mm<sup>2</sup>. Dabei erhöht sich die Schichtdicke im Maximum von 260 nm ohne Magnetfeld auf etwa 800 nm mit Magnetfeld und die Schichtaufwachsrate entsprechend von 130 nm/min auf 400 nm/min. Dabei ist zu bemerken, dass sich das Schichtmaximum als parallel zwischen den Magnetplatten verlaufender Streifen ausbildet, wobei die Magnetplatten parallel zur y-Achse bei x = 0 mm und y = 60 mm angeordnet waren. Im Vergleich zur Referenzschicht wurden auf der dargestellten Substratfläche etwa doppelt so viele Teilchen für die Schichtabscheidung genutzt.

sächliche Magnetfeld zwischen den Platten sehr inhomogen ausbildet. Die magnetischen und geometrischen Eigenschaften sowie der berechnete Verlauf für die magnetische Flussdichte sind für diese Anordnung im Anhang E dargestellt. Wie in der Abbildung 7-12 zu erkennen ist, kommt es durch die Einwirkung des Magnetfeldes zu einer vollkommen anderen Verteilung der Schichtdicke auf dem Substrat als bei der Referenzbeschichtung ohne Magnetfeldeinfluss. Die betrachtete Substratfläche in dieser Abbildung beträgt

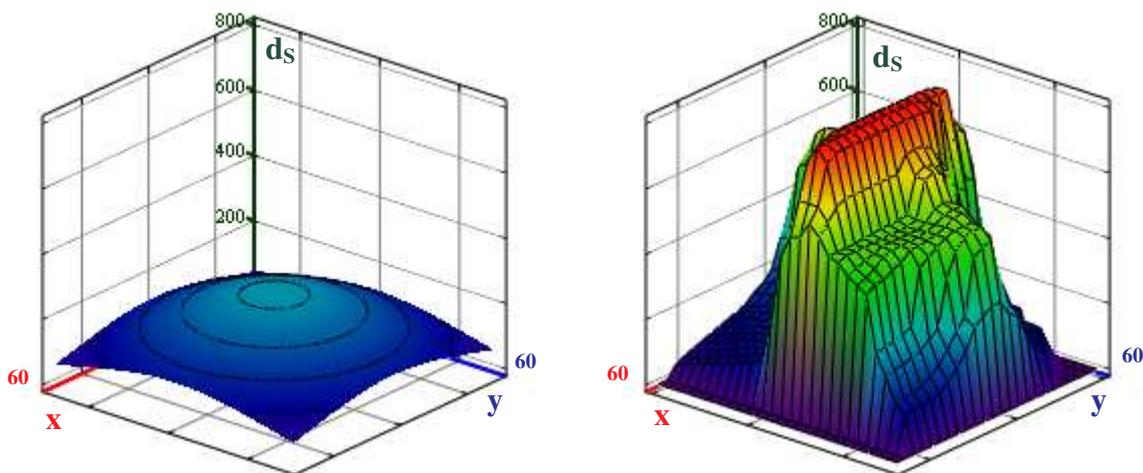


Abb.: 7-12 Schichtdickenverteilung auf den senkrecht über dem Target angeordneten Substraten ohne die Einwirkung des Magnetfeldes (links) und unter Einwirkung des Magnetfeldes (rechts) erzeugt mittels Permanentmagnetplatten in gegenpoliger Anordnung.

Mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.2 und unter Berücksichtigung der spiralförmigen Laserstrahlbewegung über die Targetoberfläche während des Ablationsprozesses (siehe Kapitel 4.1) ergibt sich, dass auf dem dargestellten Substratbereich für die Bildung der Referenzschicht etwa 50 % der gesamten ablatierten Teilchen genutzt wurden. Dies bedeutet, dass durch den Einsatz dieser Magnetfeldanordnung eine nahezu vollständige Ausnutzung der ablatierten Teilchen zur Schichtabscheidung erfolgte.

Die durchgeführten Berechnungen der Teilchentrajektorien innerhalb des verwendeten Magnetfeldes konnten die experimentell erhaltenen Ergebnisse bestätigen. Es zeigte sich, dass alle ionisierten atomaren Teilchen, die innerhalb eines Winkels von  $\varphi < 45^\circ$  zur Targetnormalen ablatiert werden, durch die Einwirkung des Magnetfeldes auf die betrachtete Substratfläche gelenkt werden. Bei einer idealen Ablationsverteilung von  $\cos^{10}$  stellt dies 99% aller ablatierten Teilchen dar. Zusätzlich konnte durch die Berechnung der Teilchentrajektorien die Verteilung der Schichtdicke in Abbildung 7-12 erklärt werden.

In Abbildung 7-13 ist eine weitere Magnetfeldanordnung dargestellt, mit der eine Konzentrierung des ionisierten Teilchenstromes auf das Substrat realisiert werden konnte. Für diesen Aufbau wurden axial polarisierte ringförmige Permanentmagnetringe verwendet. Diese wurden zu Blöcken, bestehend aus einer jeweils unterschiedlichen Anzahl von Ringen, zusammengesetzt. Durch eine unterschiedliche Anordnung von Blöcken zueinander, die wiederum aus einer unterschiedlichen Anzahl an Magnetringen bestanden, war es möglich, auch entsprechend unterschiedliche Magnetflussdichten zu erzeugen. Die magnetischen und geometrischen Eigenschaften sowie der berechnete Verlauf für die magnetische Flussdichte sind für diese Anordnung im Anhang F dargestellt.

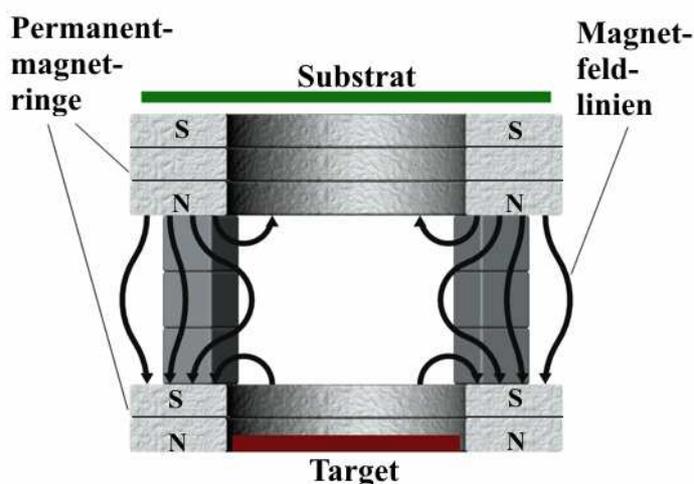


Abb.: 7-13 Prinzipieller Aufbau der Magnetfeldanordnung mit längs zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, die mittels axial polarisierter Permanentmagnetringen erzeugt wurden.

Die magnetischen und geometrischen Eigenschaften sowie der berechnete Verlauf für die magnetische Flussdichte sind für diese Anordnung im Anhang F dargestellt.

In den zu dieser Anordnung durchgeführten Untersuchungen lag das Target zentrisch im ersten der beiden unteren Magnetringe ein. Das Si-Substrat lag direkt auf den oberen 3 Magnetringen auf. Zwischen den beiden Magnetringblöcken wurde ein Abstand von 30 mm eingestellt, der es erlaubte, den Laserstrahl für die Ablation auf das Tar-

get zu richten. Nur im Bereich des Abstandes zwischen den Ringblöcken zeigte sich ein inhomogener Verlauf mit entsprechend geringerer Dichte der Magnetfeldlinien. In Folge der spiralförmigen Bewegung der ionisierten Teilchen, die in verschiedene Raumrichtungen ablatiert werden, um die Magnetfeldlinien wird eine Konzentration dieser Teilchen auf das Substrat erreicht.

Wie in der Abbildung 7-14 zu erkennen ist, zeigte sich im Ergebnis dieser Untersuchung, dass sich im Vergleich zur Referenzprobe ohne Magnetfeld die Dicke im Schichtdickenmaximum auf der Symmetrieachse von 120 nm um das 8-fache auf etwa 1000 nm auf der Probe mit Magnetfeld erhöht hat, woraus sich bei einer Dauer der Abscheidung von 2 Minuten eine maximale Schichtaufwachsrates von 500 nm/min ergibt.

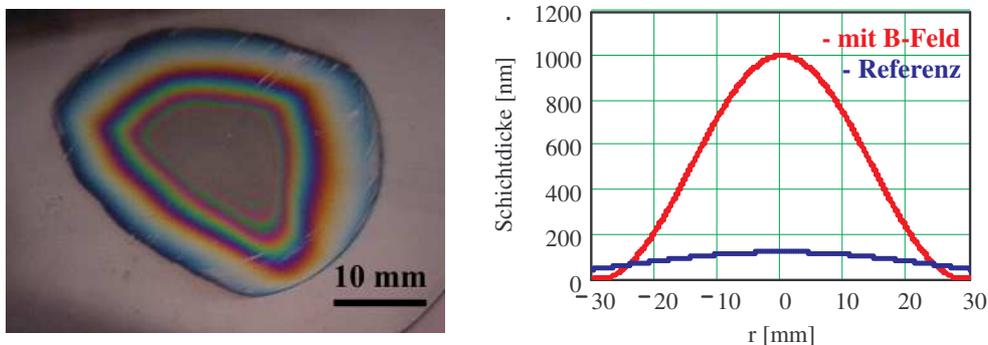


Abb.: 7-14 Optische Aufnahme der Schichtdickenverteilung auf dem Substrat, die mittels der in Abbildung 7-13 dargestellten Magnetfeldanordnung erzeugt wurde (links) und schematische Darstellung der Schichtdicke im Vergleich zur Referenzschicht (rechts).

In der Abbildung 7-15 sind die simulierten Teilchentrajektorien für eine Abscheidung mit und ohne die Einwirkung des Magnetfeldes dargestellt. Obwohl für die Simulation ein vereinfachter Verlauf für die Magnetfeldparameter verwendet wurde, konnten die experimentellen Ergebnisse bestätigt und die Konzentration

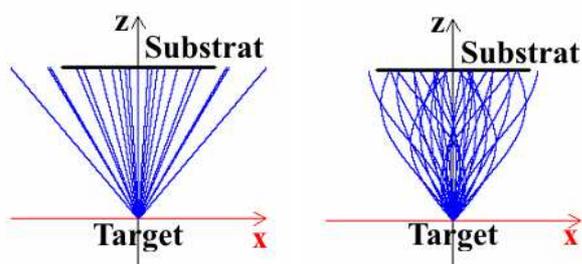


Abb.: 7-15 Simulation der Teilchentrajektorien ohne Einwirkung des Magnetfeldes (links) und mit Einwirkung des Magnetfeldes (rechts).

der ionisierten schichtbildenden Teilchen auf das Substrat verdeutlicht werden.

Dies bedeutet jedoch gleichzeitig, dass mit der gleichen Anzahl an Laserpulsen durch den Einsatz einer solchen Magnetanordnung eine größere Schichtdicke auf dem Substrat abgeschieden werden kann. Da die Anzahl der durch die Ablation entstehenden

Partikulate aber in erster Linie von der Anzahl der verwendeten Laserpulse abhängig ist, sinkt die Dichte der Partikulate in den abgeschiedenen Schichten (siehe Abbildung 7-16). Für eine Vielzahl von Anwendungen, bei denen Schichten zum Verschleißschutz eingesetzt werden, ist es oft nicht notwendig, die hexagonalen Partikulate vollständig zu entfernen, sondern vielmehr eine bestimmte Anzahl gezielt mit einzubringen, die dann die Funktion eines Schmier- oder Gleitmittels übernehmen können. Wird zum Beispiel anstatt der Ringmagnete eine Magnetspule eingesetzt, kann über die Stromstärke die Magnetflussdichte und mit ihr die Aufwachsrate eingestellt und variiert werden. Dies würde die gezielte Einstellung einer bestimmten Dichte an Partikulaten in den Schichten entsprechend den gewünschten Eigenschaften erlauben.

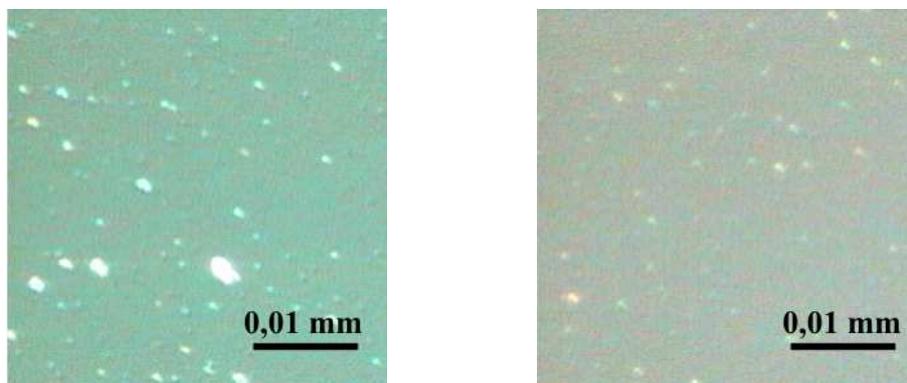


Abb.: 7-16 Optische Mikroskopaufnahmen von Schichten erzeugt mit jeweils 4000 Laserpulsen ohne Magnetfeldeinwirkung (links) und mit Magnetfeldeinwirkung (rechts).

Da in den durchgeführten Untersuchungen das Substrat auf dem oberen Magnetringblock auflag, konnte der für die c-BN-Nukleation erforderliche Ionenstrahlbeschuss nicht realisiert und somit nur hexagonales Bornitrid abgeschieden werden. Um den Ionenstrahlbeschuss der aufwachsenden Schicht zu ermöglichen, muss das Substrat in einem bestimmten Mindestabstand

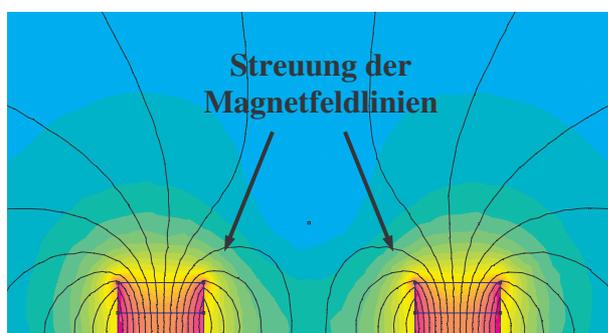


Abb.: 7-17 Berechneter Verlauf der Magnetfeldlinien am Ausgang der Ringanordnung.

oberhalb des oberen Magnetblockes angeordnet werden. In der verwendeten Magnetfeldanordnung kam es jedoch unmittelbar oberhalb des oberen Magnetblocks zu einer sehr starken Streuung der Magnetfeldlinien (siehe Abbildung 7-17) und damit verbunden auch der schichtbildenden Teilchen, die infolgedessen nicht zum Substrat gelangen, wenn dieses in einem bestimmten Mindestabstand zu den

Magnetringen angeordnet ist. Somit besteht die Notwendigkeit, zusätzliche Magnetoanordnungen einzusetzen, die die Magnetfeldlinien bis hin zum Substrat führen.

Für eine weitere Anwendung der Längsmagnetfelder zur Partikulatreduzierung wurden die bereits zuvor verwendeten Permanentmagnetringe entlang eines Bogens angeordnet (siehe Abbildung 7-18). Dabei werden die ablatierten ionisierten atomaren Teilchen auf schraubenförmigen Bahnen auf ein seitlich zum Target angeordnetes Substrat gelenkt. Dies führt bei

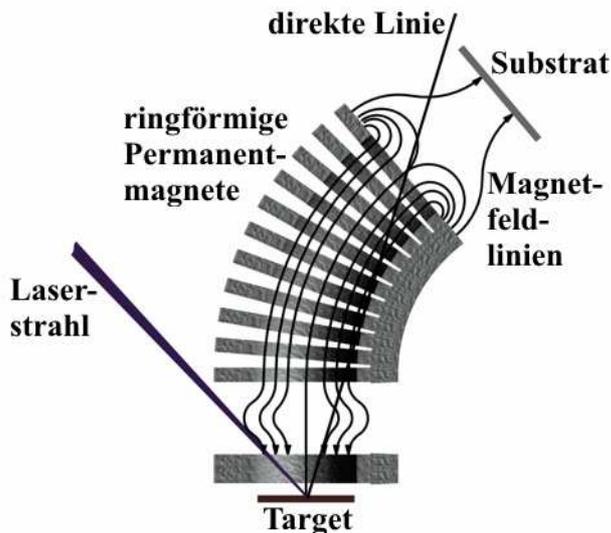


Abb.: 7-18 Prinzipieller Aufbau der Magnetfeldanordnung bestehend aus bogenförmig angeordneten axial polarisierten Permanentmagnetringen.

einem entsprechenden Aufbau zu einer vollständigen Trennung der ionisierten atomaren Teilchen von den neutralen und ionisierten Partikulaten, die auf Grund ihrer höheren Masse und ihres geringen Verhältnisses von Ladung zu Masse nicht oder nur sehr wenig abgelenkt werden. Die Grundvoraussetzung für eine vollständige Trennung ist dabei, dass die Partikulate das Substrat nicht auf direktem Wege erreichen können, d. h. dass das Target vom Substrat aus geometrisch-optisch nicht sichtbar ist. Ist dies durch den geometrischen Aufbau der Magnetoanordnung noch nicht gegeben, so ist der Einsatz einer zusätzlichen Blende erforder-

lich. Da die im ablatierten Teilchenstrom enthaltenen Neutralteilchen durch das Magnetfeld nicht beeinflusst werden, erfolgt die Schichtbildung ausschließlich aus ionisierten Teilchen. Eine elektrostatische Aufladung des Substrates wird jedoch durch die Elektronen, die im ablatierten Teilchenstrom enthalten sind und durch das Magnetfeld ebenfalls auf das Substrat gelenkt werden, vermieden. Zusätzlich kann hinter dem Substrat eine Permanentmagnetplatte angeordnet werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, das Substrat in einem bestimmten Abstand vom oberen Magnetring anzubringen, wobei die Magnetfeldlinien bis zum Substrat geführt werden und somit ein für die c-BN-Nukleation notwendiger Ionenstrahlbeschuss auf die aufwachsende Schicht realisiert werden kann. Der berechnete Verlauf für die magnetische Flussdichte ist für diese Anordnung im Anhang G dargestellt.

In den zunächst durchgeführten Versuchen, bei denen h-BN-Schichten abgeschieden wurden, konnte eine maximale Schichtaufwachsrates von 195 nm/min erreicht werden. Wie in der Ab-

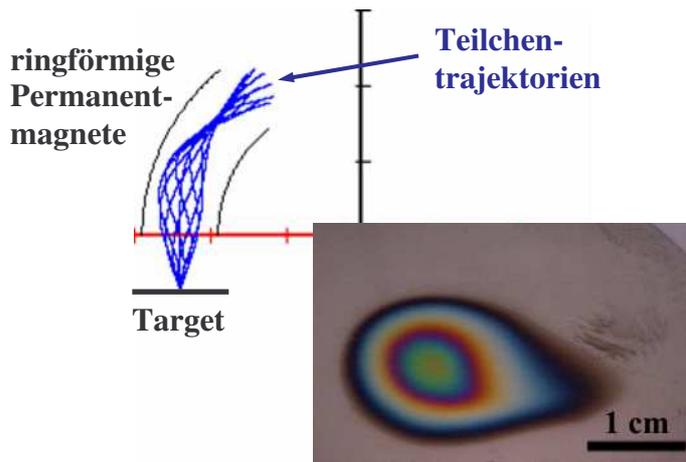


Abb.: 7-19 Simulierte Teilchentrajektorien für die bogenförmige Ringmagnetanordnung und optische Aufnahme des erzeugten h-BN-Schichtbildes.

bildung 7-19 zu erkennen ist, war einerseits die beschichtete Fläche jedoch relativ klein und die Schichtdickenverteilung besaß einen sehr starken Gradienten, andererseits zeigten die durchgeführten Simulationen der Teilchentrajektorien für diese Magnetfeldanordnung, dass die ionisierten Teilchen dem gekrümmten Feldlinienverlauf folgen. Damit die ablatierten ionisierten Teilchen durch die Ringe geführt werden können, darf der

Ablationswinkel  $\varphi$  einen bestimmten Wert nicht überschreiten, da sonst der Radius der Spiralbahn um die Magnetfeldlinien größer ist als der Innenradius der Magnetringe. Wie groß der maximale Ablationswinkel sein darf hängt dabei bei konstantem Innenradius der Ringe von der kinetischen Energie der ablatierten ionisierten Teilchen und von der magnetischen Flussdichte ab. Je größer die Flussdichte ist, desto kleiner wird der Radius der Spiralbahnen der Teilchen um die Magnetfeldlinien und desto größer wird der erfasste Ablationswinkel und damit verbunden auch die Anzahl der Teilchen, die innerhalb der Ringe zum Substrat hin gelenkt werden.

In den optischen Mikroskopaufnahmen in Abbildung 7-20 ist zu sehen, dass durch die Ablenkung des ionisierten Teilchenstromes mit dieser Magnetfeldanordnung eine ausreichende Trennung der schichtbildenden ionisierten Teilchen von den Partikulaten erfolgte. In der auf

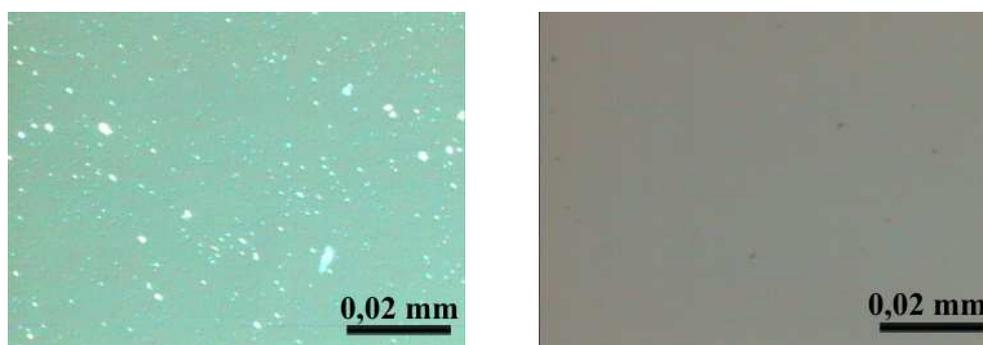


Abb.: 7-20 Optische Mikroskopaufnahmen einer 300 nm dicken Schicht, erzeugt ohne Magnetfeldeinwirkung (links) und einer 1000 nm dicken Schicht, erzeugt mit Magnetfeldeinwirkung der bogenförmigen Ringanordnung (rechts).

diese Weise erzeugten Schicht befanden sich nur noch sehr wenige und auch nur sehr kleine Partikulate. Das dennoch Partikulate in der Schicht enthalten waren liegt darin begründet, dass zum einen die kleineren ionisierten Partikulate zum Teil durch den Magnetfeldeinfluss geringfügig abgelenkt werden und, besonders wenn die Ablationsrichtung bereits in Richtung Substrat zeigt, dieses erreichen können. Zum anderen können diese kleineren Partikulate auch an den Innenwänden der Magnetringe reflektiert worden sein und auf das Substrat gelangen. Darüber hinaus war die Schicht im Maximum mit etwa 1000 nm noch wesentlich dicker als das Maximum der Vergleichsschicht mit 300 nm Schichtdicke, die ohne die Einwirkung des Magnetfeldes abgeschieden wurde.

Der Aufbau einer solchen bogenförmigen Permanentmagnetringanordnung besitzt jedoch einige Nachteile, die einer Optimierung entgegenstehen. So lässt sich die magnetische Flussdichte nicht gezielt einstellen und auch deren Verlauf innerhalb und besonders außerhalb der Ringe ist sehr inhomogen (siehe Anhang G). Derartige Inhomogenitäten führen zu einer Verringerung der Anzahl der zur Beschichtung genutzten Teilchen.

Erfolgversprechender ist deshalb der Einsatz von Magnetanordnungen, bei denen Magnetspulen zur Erzeugung des Magnetfeldes verwendet werden. Das Prinzip der Ablenkung der ionisierten Teilchen im Inneren der Spulen ist analog zu dem vorherigen Aufbau mit Permanentmagnetringen. Dabei können höhere Werte für die magnetische Flussdichte erzielt werden

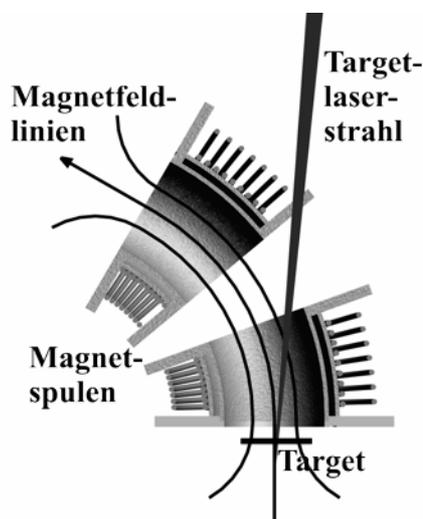


Abb.: 7-21 Prinzipieller Aufbau der verwendeten Magnetanordnung, bestehend aus zwei torussektorförmigen Magnetspulen.

und diese ist durch die Variation des Spulenstromes in weiten Bereichen einstellbar. Weiterhin ist die magnetische Flussdichte entlang der Achse der Magnetspulen am größten und über den Spulenquerschnitt wesentlich homogener, als in der Anordnung bestehend aus Permanentmagnetringen, wie die Anhänge G und H zeigen. Aus diesem Grund ist eine Magnetfeldanordnung bestehend aus Magnetspulen zur Ablenkung der ionisierten Teilchen besser geeignet.

Der Prinzipielle Aufbau der verwendeten Magnetanordnung mit Magnetspulen ist

in der Abbildung 7-21 dargestellt. Sie besteht aus zwei torussektorförmigen Magnetspulen mit einem Winkel von je  $20^\circ$ , die auch  $20^\circ$  zueinander verkippt angeordnet sind und somit eine

Ablenkung von insgesamt  $60^\circ$  ermöglichen. Der Ausschnitt zwischen den Spulen ist erforderlich, um den Laserstrahl auf das Target richten zu können, welches direkt unterhalb der unteren Magnetspule angebracht ist. In Anhang H ist der berechnete Verlauf für die magnetische Flussdichte dargestellt. Die magnetische Flussdichte besitzt einen relativ homogenen Verlauf innerhalb der Spulen mit Werten von mindestens  $0,24\text{ T}$ . In den zunächst durchgeführten Versuchen lag das Substrat während der Abscheidung direkt auf dem Ausgang der oberen Ablenkspule auf. Die beschichtete Fläche auf dem Substrat entspricht etwa dem inneren Spulenquerschnitt mit einem Durchmesser von  $40\text{ mm}$ . Die maximale Schichtdicke bzw. die Schichtaufwachsrate ist dabei abhängig von der verwendeten magnetischen Flussdichte. Bei sonst gleichen Abscheideparametern wurden bei einer magnetischen Flussdichte von  $0,12\text{ T}$  eine Schichtaufwachsrate von  $72\text{ nm/min}$  und bei einer Flussdichte von  $0,24\text{ T}$  etwa  $130\text{ nm/min}$  erreicht. Dies bedeutet, je stärker das Magnetfeld ist, desto mehr Teilchen werden durch die Magnetanordnung auf das Substrat gelenkt und zur Schichtbildung genutzt, da sich der Ablationswinkel vergrößert, bei dem die Teilchen noch durch die Anordnung geführt werden.

Die Abbildung 7-22 zeigt die Teilchentrajektorien der ionisierten atomaren Teilchen im Inneren der Magnetspulenordnung und die Abbildung 7-23 offenbart, dass bei der verwendeten Anordnung ausschließlich ionisierte atomare Teilchen das Substrat erreichen und keine Partikulate mehr in der Schicht enthalten sind. Um den für die c-BN-Nukleation erforderlichen Ionenstrahlbeschuss auf das Substrat richten zu können, muss das Substrat in einem vorgegebenen Abstand zur oberen Magnetspule

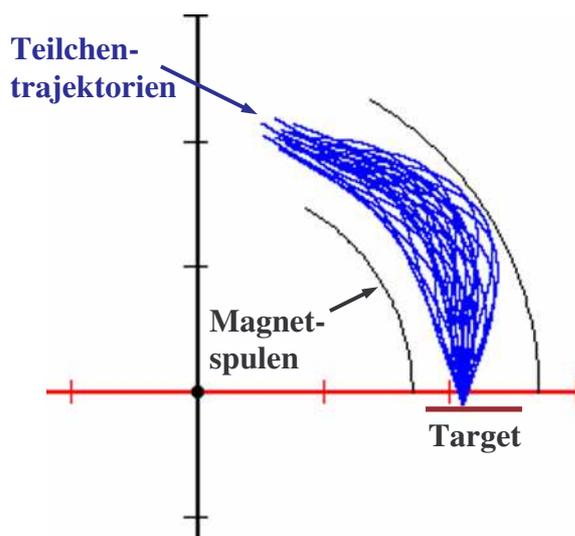


Abb.: 7-22 Simulierte Teilchentrajektorien für die Spulenordnung.

angeordnet werden. Dabei sinkt jedoch die Schichtaufwachsrate bei größer werdendem Abstand des Substrates vom oberen Spulenausgang sehr schnell ab, was auf den stark gestreuten Verlauf der Magnetfeldlinien nach dem Spulenausgang zurückzuführen ist. Um dem entgegen zu wirken, muss hinter und/oder um das Substrat eine Magnetanordnung angebracht werden, die es ermöglicht, die Magnetfeldlinien senkrecht und dadurch die schichtbildenden Teilchen zum Substrat zu führen.

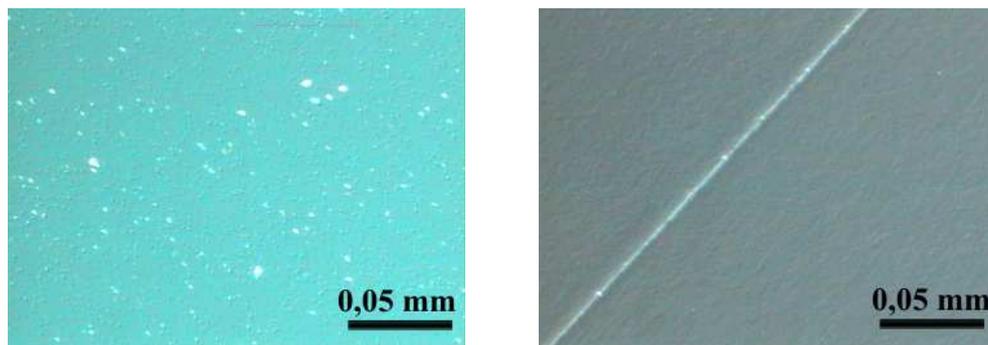


Abb.: 7-23 Optische Mikroskopaufnahmen einer 95 nm dicken h-BN-Schicht, erzeugt ohne Magnetfeldeinwirkung (links) und einer 105 nm dicken h-BN-Schicht, erzeugt mittels Teilchenablenkung durch die Magnetspulen (rechts).

Das gleiche gilt für das Target, wenn dieses in einem Abstand zur ablenkenden Magnetanordnung angeordnet ist. Generell muss die gesamte Magnetanordnung so aufgebaut sein, dass die Magnetfeldlinien senkrecht vom Target durch die Ablenkeinheit bis senkrecht zum Substrat geführt werden, wie anhand eines in der Abbildung 7-24 dargestellten beispielhaften Aufbaus zu sehen. Die Berechnung der magnetischen Flussdichte für diesen Aufbau ist in Anhang I

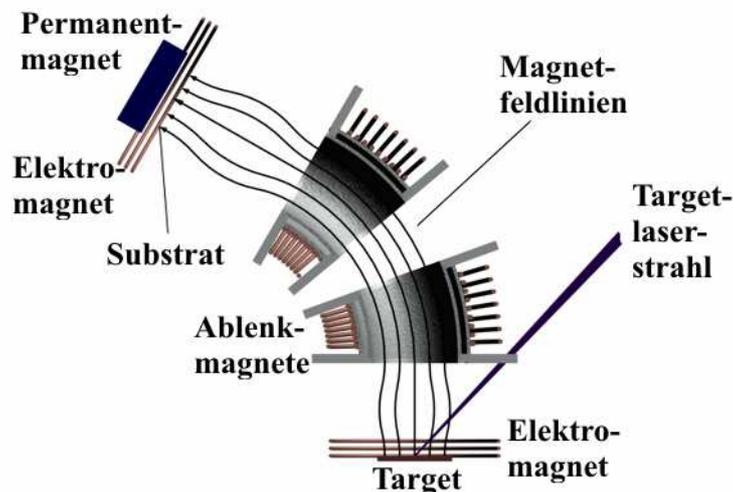


Abb.: 7-24 Prinzipieller Aufbau einer Magnetanordnung, bei der die Magnetfeldlinien vom Target bis hin zum Substrat geführt werden.

dargestellt. Dabei können die Anordnungen um das Substrat und um das Target sowohl aus Permanentmagneten als auch aus Elektromagneten oder aus einer Kombination von beiden aufgebaut sein. Auch eine Anordnung, bei der die Einrichtungen von Substrat und Target mittels eines magnetischen Ringes verbunden sind, wäre denkbar, da sich hierdurch die magneti-

sche Flussdichte innerhalb der Spulen erhöhen lässt, bzw. der Spulenstrom reduziert werden kann. Dies würde auch vakuumtechnisch einige Vorteile mit sich bringen, da dieser Ring auch außerhalb des Vakuums geführt werden kann.

Die hier aufgeführten Ergebnisse stellen die Grundlage für zukünftige Untersuchungen zur Optimierung der Magnetfeldanwendungen zur Reduzierung und Beseitigung der Partikulate bis hin zum industriellen Einsatz solcher Anordnungen dar.

### 7.3 Reduzierung der Partikulate durch den Einsatz eines zweiten Targetlaserstrahles

Neben dem KrF-Laser können für die Ablation von Festkörpertargets auch andere Laser mit geeigneten Parametern eingesetzt werden. So wurde von anderen Forschungsgruppen, die sich

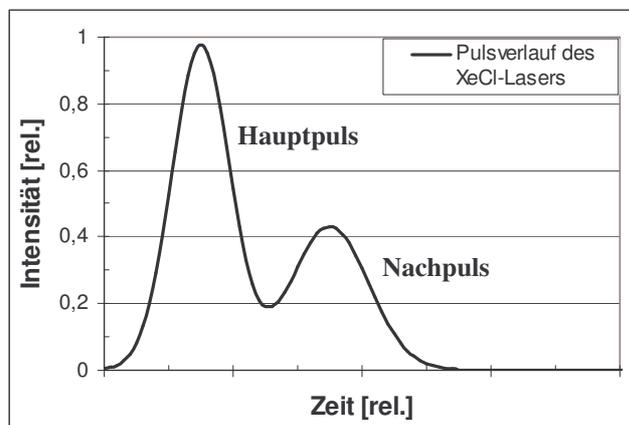


Abb.: 7-25 Prinzipieller Pulsverlauf eines XeCl-Lasers.

mit der Laserpulsabscheidung beschäftigen, unter anderem ein XeCl-Laser mit einer Wellenlänge von 308 nm für die Ablation verwendet [126, 127, 128]. Bei der Verwendung dieses Lasers ist beobachtet worden, dass deutlich weniger Partikulate in den Schichten enthalten sind, als in vergleichbaren Schichten, bei denen zur Ablation ein KrF-Laser eingesetzt wurde. Der XeCl-Laser besitzt im Unterschied zu anderen Lasern einen

Pulsverlauf, der sich aus einem Hauptpuls und einem „Nachpuls“ mit einer geringeren Intensität zusammensetzt, wie in Abbildung 7-25 dargestellt ist. Es wurde vermutet, dass dieser Nachpuls die durch die Ablation entstehenden Partikulate direkt nach der Ablation verdampft und somit für die Reduzierung der Partikulate verantwortlich ist [129]. Diese Ergebnisse bildeten den Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

In den von uns durchgeführten Untersuchungen wurden zwei KrF-Laser verwendet. Neben dem bereits bekannten LPX 305i (Laser 1) für die Ablation wurde der Excimerlaser EMG 201 der Firma LAMDA PHYSIK (Laser 2) eingesetzt.

Dieser Laser arbeitete ebenfalls mit einer Wellenlänge von 248 nm, die Pulsdauer beträgt 30 ns und die maximale Pulsenergie 400 mJ. In Abbildung 7-26 ist der prinzipielle Versuchsaufbau dargestellt. Die Strahlen der beiden Laser wurden so in die Beschichtungsapparatur eingekoppelt, dass sie sich auf der Targetoberfläche überdecken. Der Winkel zwischen den bei-

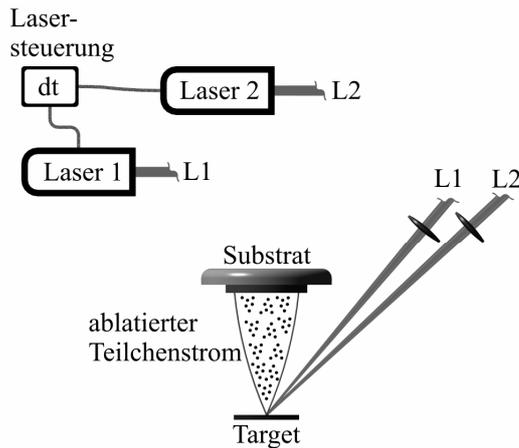


Abb.: 7-26 Prinzipieller Versuchsaufbau für die Untersuchungen zur Partikulatreduzierung mittels zwei Targetlaserstrahlen.

den Laserstrahlen betrug 7 Grad, wobei jeder einzelne Laserstrahl durch eine separate Linse fokussiert wurde. Der Betrieb der beiden Laser erfolgte über eine hierzu entwickelte Steuereinheit, die es ermöglicht, neben den allgemeinen Laserparametern auch die zeitliche Verschiebung der Laserstrahlen zu regeln, mit der sie nacheinander auf dem Target auftreffen. Dieser Aufbau besitzt gegenüber dem Einsatz des XeCl-Lasers mit seinem „Nachpuls“ folgende Vorteile:

- Die Fluenzen des ersten und des zweiten Targetlaserstrahles können unabhängig voneinander variiert werden.
- Die Fleckgrößen des ersten und des zweiten Targetlaserstrahles können unabhängig voneinander variiert werden.
- Die zeitliche Verschiebung  $\Delta t$  der beiden Laserstrahlpulse zueinander kann variiert werden.
- Ein gezielter Einbau von Partikulaten, bzw. die gezielte Einstellung der Partikulatdichte in den Schichten, wäre durch das Verhältnis der Pulsanzahlen der beiden Laser  $P1/P2$  mit  $P1 \geq P2$  realisierbar.

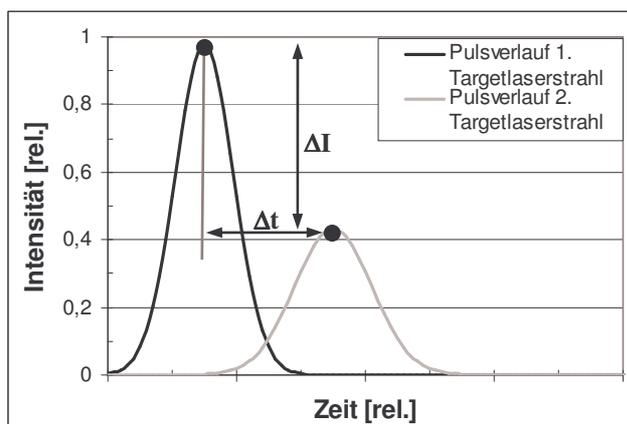


Abb.: 7-27 Pulsverläufe zwei aufeinander folgender Targetlaserstrahlen mit unabhängig voneinander einstellbarer Fluenz und einstellbarer zeitlichen Verzögerung des Auftreffens.

Im Vorfeld der Untersuchungen sind zur gezielten Durchführung der Versuche und der Festlegung des zu untersuchenden Parameterbereiches einige Vorüberlegungen angestellt worden:

- Es wurde zunächst davon ausgegangen, dass bei einer Pulsdauer des ablatierenden Lasers von 30 ns die Emission der ersten Teilchen nach einigen ns beginnt und dass die Dauer der Emission etwa der der Laserpulsdauer entspricht. Der Puls des zweiten La-

sers, der die Partikulate zerstören soll, muss dann innerhalb dieser Zeitspanne nach dem ersten Laserpuls auf der Targetoberfläche auftreffen.

- Der Brennfleck des zweiten Laserstrahles muss den des ersten auf dem Target überdecken. Ist der Fleck des zweiten Laserstrahles zu klein, gibt es um ihn herum Bereiche, in denen die Partikulate nicht zerstört werden.
- Einen weiteren sehr wichtigen Parameter stellt die Fluenz des zweiten Laserstrahles dar. Sie muss zum einen hoch genug sein, um die entstandenen Partikulate verdampfen zu können. Zu anderen darf jedoch die Ablationsschwelle des Targetmaterials nicht überschritten werden, da dies zu einer zusätzlichen Ablation auf dem Target und der Entstehung neuer Partikulate führen würde.

In den hier durchgeführten Untersuchungen ist mit der gleichen Fokussfläche für beide Laserstrahlen gearbeitet worden. Sie lag bei  $1,6 \text{ mm}^2$  auf der Targetoberfläche. Ebenfalls konstant gehalten wurden die Fluenz des ersten Targetlaserstrahles mit etwa  $25 \text{ J/cm}^2$ , die Pulsfrequenz von  $20 \text{ Hz}$  für beide Laser und die pro Versuch verwendete Pulsanzahl von  $15000$  Laserpulsen.

Zunächst ist der Einfluss der zeitlichen Verschiebung  $\Delta t$  der beiden Laserpulse, mit der sie auf der Targetoberfläche auftreffen, untersucht worden. Die zeitliche Verschiebung wurde dabei in Schritten von  $5 \text{ ns}$  variiert. Die Fluenz des zweiten Laserstrahles wurde zunächst auf  $2 \text{ J/cm}^2$  eingestellt, da die ermittelte Ablationsschwelle der verwendeten pyrolytisch hergestellten, hexagonalen Bornitridtargets bei etwa  $2 \text{ J/cm}^2$  liegt. Somit konnte der zweite Targetlaserstrahl nicht mit zur Ablation beitragen. In Abbildung 7-28 sind ausgewählte optische Mikroskopaufnahmen von Schichten dargestellt, die mittels der zwei Targetlaserstrahlen bei Variation von  $\Delta t$  bei sonst gleichen Abscheidebedingungen erzeugt wurden. Als Referenzprobe diente hierbei eine Schicht, die ohne den Einsatz des zweiten Targetlaserstrahls mit sonst gleichen Parametern erzeugt wurde. Es zeigte sich, dass die geringste Partikulatdichte bei einer zeitlichen Verschiebung von  $\Delta t = 30 \text{ ns}$  erreicht wird. Bei einer Verschiebung von  $\Delta t = 20 \text{ ns}$  sind noch und bei einer Verschiebung von  $\Delta t = 50 \text{ ns}$  wieder Partikulate in den optischen Mikroskopaufnahmen der Schichten zu erkennen.

Dieses Optimum von  $\Delta t$  für die Reduzierung der Partikulatdichte bei einer zeitlichen Verschiebung der beiden Targetlaserstrahlen von  $30 \text{ ns}$  zueinander kann mit den ebenfalls durchgeführten Temperaturfeldberechnungen erklärt werden. Diese Berechnungen haben gezeigt, dass die Ablation des Targetmaterials etwa  $10 \text{ ns}$  nach dem Pulsbeginn des ablatierenden Targetlaserstrahles einsetzt. Weiterhin ergaben diese Berechnungen, dass die Gesamtemissions-

dauer des Targetteilchenpulses in einem Bereich von 40 – 50 ns liegt. Die experimentell ermittelte zeitliche Verschiebung von 30 ns liegt somit etwa in der Mitte der Pulsdauer der ablatierten Targetteilchen und ist der Zeitpunkt, wo auf Grund der dann vorherrschenden maximalen Targetoberflächentemperatur die Ablationsrate bzw. die Teilchenemissionsrate am größten ist.

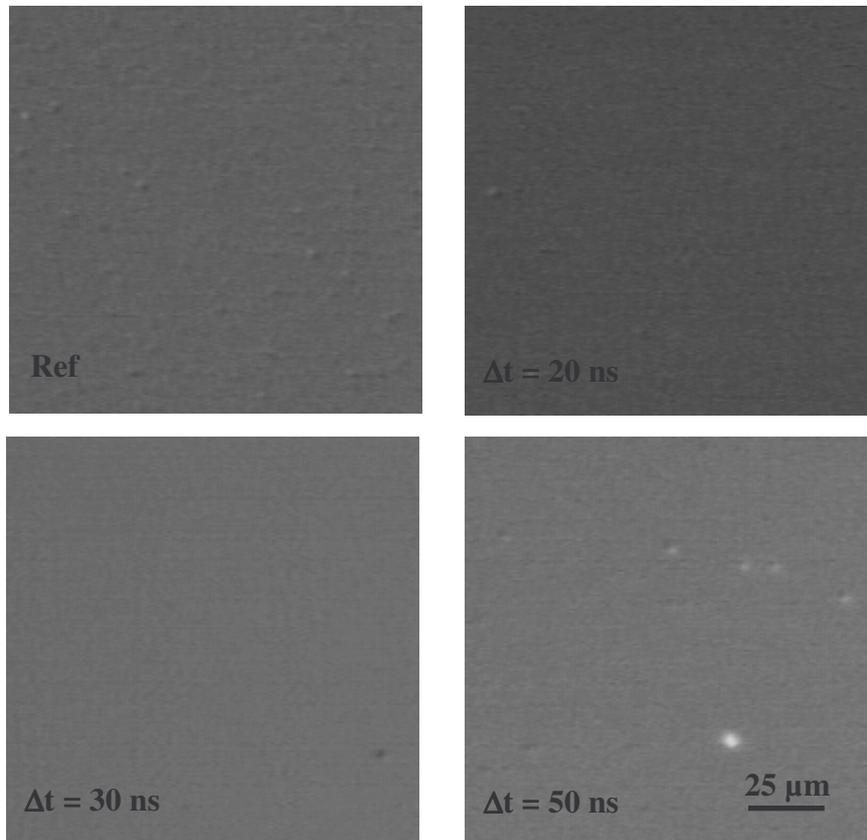


Abb.: 7-28 Optische Mikroskopaufnahmen der Oberflächen von Schichten, die mittels zwei aufeinander folgender Targetlaserpulse mit unterschiedlicher zeitlicher Verzögerung erzeugt wurden.

Danach wurde untersucht, bei welcher Laserpulsfluenz des zweiten Targetlaserstrahles sich eine optimale Reduzierung der Partikulatdichte in den Schichten erreichen lässt. In diesen Untersuchungen ist die zeitliche Verschiebung der zwei Targetlaserstrahlen fest auf 30 ns eingestellt und die Fluenz des zweiten Targetlaserstrahles variiert worden.

Es zeigte sich, dass bei einer Laserpulsfluenz des zweiten Targetlaserstrahles von 2,5 J/cm<sup>2</sup> die Partikulatdichte am geringsten ist. Dieses Ergebnis lässt sich mit Hilfe des ermittelten Wertes für die Ablationsschwelle erklären. Bei sehr niedrigen Fluenzen können die Partikulate nicht oder nur eine sehr geringe Anzahl verdampft werden. Mit steigender Fluenz bis zu einem Wert von 2,5 J/cm<sup>2</sup> wird immer mehr Energie in die ablatierten und thermisch isolierten Teilchen eingetragen und somit eine immer größere Anzahl an Partikulaten verdampft. Steigt jedoch die Fluenz über einen Wert von 2,5 J/cm<sup>2</sup>, so findet durch das Überschreiten der

Ablationsschwelle eine weitere Ablation von Targetmaterial und damit verbunden die Bildung von neuen Partikulaten statt.

Die Reduzierung der Partikulatdichte in den Schichten ist in den folgenden Abbildungen deutlich zu erkennen. In Abbildung 7-29 sind die optischen Mikroskopaufnahmen von zwei h-BN-Schichten gleicher Schichtdicke dargestellt. Die Aufnahme auf der linken Seite zeigt die Schicht, welche durch den Einsatz von nur einem Targetlaserstrahl abgeschieden wurde. Dabei sind die in der Schicht enthaltenen Partikulate deutlich zu erkennen. In der Aufnahme auf der rechten Seite, die die Schicht zeigt, die durch Einsatz beider Targetlaserstrahlen erzeugt wurde, sind nahezu keine Partikulate mehr zu erkennen.

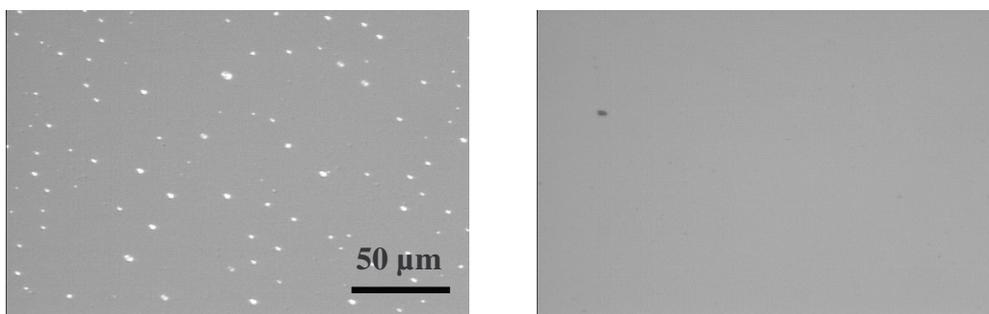


Abb.: 7-29 Optische Mikroskopaufnahmen von BN-Schichten abgeschieden mit nur einem Targetlaserstrahl (links) und mittel zwei Targetlaserstrahlen (rechts).

Aus den in der Abbildung 7-30 dargestellten in-situ-Ellipsometerkurven, die während der Abscheidung der in Abb. 7-29 dargestellten Schichten registriert wurden, lässt sich ein weiterer Beweis für eine Reduzierung der Partikulatdichte bei Einsatz eines zweiten Targetlaserstrahles ableiten: Wie in Kapitel 4.3 bereits dargestellt wurde, können mit der in-situ-Ellipsometrie Aussagen über die optischen Eigenschaften der Schichten, wie z. B. den Brechungs- und den Absorptionsindex, bereits während des Wachstums getroffen werden. Sind in den Schichten zunehmend Partikulate enthalten, so verändern sich auch die gemessenen Werte für den Brechungsindex und die Absorption.

Das rechte Bild zeigt die Ellipsometerkurve der hexagonalen Bornitridschicht, die mittels zwei aufeinander folgenden Targetlaserstrahlen abgeschieden wurde. An dieser Schicht wurde ein Brechungsindex von  $n = 1,94$  und ein Absorptionsindex von  $k = 0,00$  bei einer Wellenlänge von  $678,3 \text{ nm}$  (Arbeitswellenlänge des in-situ-Ellipsometers) bestimmt.

Beide Werte stimmen mit den theoretischen Werten von reinem hexagonalem Bornitrid ( $n = 1,95$  ;  $k = 0,00$ ) sehr gut überein, was die Schlussfolgerung zulässt, dass nur sehr wenige Partikulate in der Schicht enthalten sind.

Im Gegensatz dazu ergibt die in-situ-Ellipsometrie-Kurve der hexagonalen Bornitridschicht, die nur unter Einsatz des ablatierenden Targetlaserstrahl abgeschieden wurde, einen geringeren Brechungsindex von nur  $n = 1,8$  und einen höheren Absorptionsindex von  $k = 0,01$ . Diese Abweichung von den Werten des hexagonalen Festkörpermaterials kann auf den Einbau von Partikulaten zurückgeführt werden. Diese Partikulate erzeugen Korngrenzen, besitzen möglicherweise eine veränderte Kristallstruktur und sind regellos in die h-BN-Schicht eingebaut. Dadurch wird die Massendichte verringert und der Absorptionsgrad sowie die Photonenstreuung erhöht.

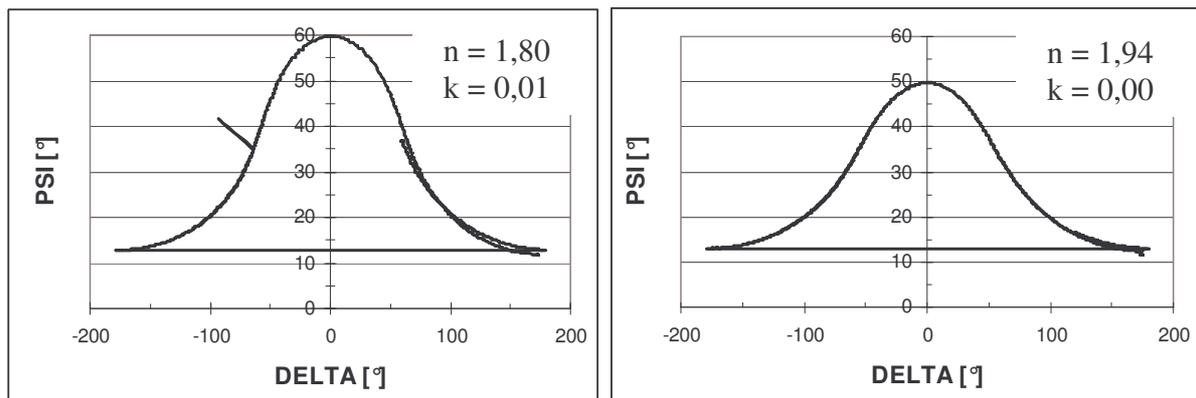


Abb.: 7-30 In-situ-Ellipsometrie-Kurven von BN-Schichten abgeschieden mittels nur einem Targetlaserstrahl (links) und mittels zwei aufeinander folgenden Targetlaserstrahlen (rechts).

An diesen beiden h-BN-Schichten ist des Weiteren mittels eines Oberflächenprofilometers auch die Oberflächenrauigkeit untersucht worden. Abbildung 7-31 zeigt die Oberflächenprofile. Auf der rechten Seite ist das Oberflächenprofil der Schicht dargestellt, die mittels zwei Targetlaserstrahlen abgeschieden wurde. Sie besitzt eine sehr glatte Oberfläche mit einer sehr geringen Rauigkeit. Die Schicht, die nur mit dem ablatierenden ersten Targetlaserstrahl abge-

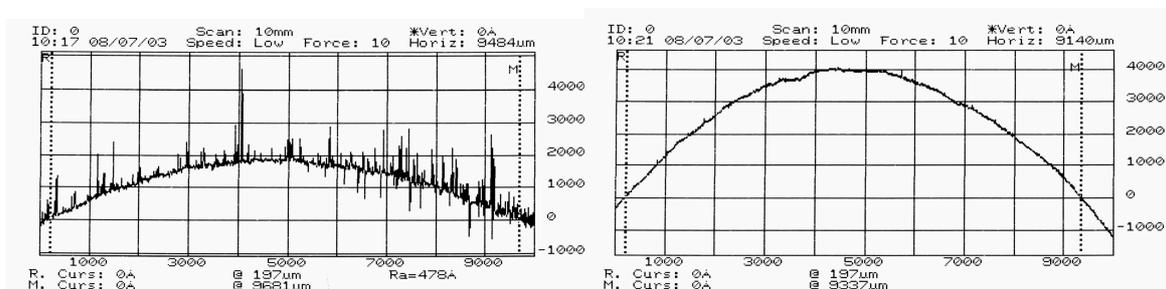


Abb.: 7-31 Oberflächenprofile von BN-Schichten abgeschieden mittels nur einem Targetlaserstrahl (links) und mittels zwei aufeinander folgenden Targetlaserstrahlen (rechts).

schieden wurde und deren Bild des Oberflächenprofils auf der linken Seite dargestellt ist, weist infolge der enthaltenen Partikulate eine deutlich höhere Oberflächenrauigkeit auf.

Die generelle Krümmung der Messkurven ist auf die Verbiegung der Substrate durch die mechanischen Spannungen in den Schichten zurückzuführen.

Durch die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wird neben den im vorangegangenen Kapitel untersuchten Magnetfeldanordnungen eine weitere Möglichkeit aufgezeigt, wie die verfahrensbedingt während der Targetablation entstehenden Partikulate reduziert werden können. Eine weitestgehende Reduzierung bzw. Vermeidung der Partikulate in den abgeschiedenen Schichten könnte auch eine Kombination von Magnetfeldanordnung und Einsatz eines zweiten Targetlaserstrahles ermöglichen oder erfordern.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Abscheidung von wasserstofffreien tetragonal gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten mittels Laserpulsabscheidung und die Abscheidung von kubischen Bornitridschichten mittels ionengestützter Laserpulsabscheidung untersucht.

Zu Beginn steht eine kurze Einleitung zu den beiden Schichtmaterialien Kohlenstoff und Bornitrid, eine Darstellung der Verfahren zur Abscheidung dünner ta-C- und c-BN-Schichten sowie eine Zusammenfassung des bisher erreichten wissenschaftlichen und technischen Standes.

Im zweiten Teil erfolgt eine umfangreiche Darstellung der experimentellen und rechnerischen Ergebnisse der Untersuchungen des ablatierten schichtbildenden Teilchenstromes.

Im Hauptteil sind die durchgeführten Untersuchungen zur Abscheidung der ta-C- und c-BN-Schichten mittels Laserpulsabscheidung dargestellt. Dabei werden der experimentelle Aufbau, die Durchführung der Schichtabscheidungen und die optimalen Schichtabscheideparameter beschrieben sowie die erreichten Schichteigenschaften aufgezeigt und diskutiert.

Danach wird auf das Problem der bei der Laserpulsablation entstehenden Partikulate sowie deren Auswirkungen auf die Schichteigenschaften eingegangen und es werden Lösungen zur Reduzierung bzw. Beseitigung der Partikulate aufgezeigt.

Abschließend sind die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf weiterführende Arbeiten, aufbauend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, gegeben.

Die Untersuchungen zu den Eigenschaften des ablatierten Teilchenstromes wurden ausgehend von einem reinen hexagonalen Bornitridtarget durchgeführt. Der für den Ablationsprozess verwendete KrF-Laser besaß eine Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm, eine Laserpulsdauer von  $\tau = 30$  ns, eine maximale Pulsenergie von  $E_p = 1$  J und eine maximale Pulsfrequenz von  $f_p = 50$  Hz und wurde auf die Targetoberfläche fokussiert. Bei Laserstrahlquerschnittsflächen auf der Targetoberfläche im Bereich von 1 und 3 mm<sup>2</sup> wurden Laserpulsfluenzen bis einige 10 J/cm<sup>2</sup> erreicht.

Für den ablatierten Teilchenstrom konnte eine nahezu rotationssymmetrische Kosinusverteilung 10. Ordnung um die Targetnormale bestimmt werden, wenn die Seitenlängen des rechteckigen Laserstrahlquerschnittes ein Verhältnis von kleiner 2 : 1 aufweisen. Vergrößerte sich das Seitenverhältnis, so nahm die Ablationsverteilung ab einem Verhältnis von 3 : 1 eine zunehmend elliptische Form an. Ausgehend von dieser Ablationsverteilung konnte der Anteil

der Teilchen berechnet werden, der innerhalb eines definierten Ablationswinkels  $\varphi$  ablatiert wird, wobei insgesamt in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz zwischen  $10^{15}$  und  $10^{16}$  Teilchen pro Laserpuls ablatiert werden. Die Ablationsschwelle, d.h. die Laserpulsfluenz oberhalb der das Targetmaterial ablatiert wird, lag bei  $H_g = 1,4 \text{ J/cm}^2$ . Auf Grund der Verarmung an Stickstoff im Ablationsgebiet wurde für den Absorptionskoeffizienten mit  $\alpha = 1,56 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  ein Wert ermittelt, der im Bereich von metallischen Stoffen liegt.

Die mittlere kinetische Energie der ablatierten Teilchen wurde mittels kalorimetrischer Messungen bestimmt. Sie steigt mit der Laserpulsfluenz logarithmisch an und besitzt Werte in einem Laserpulsfluenzbereich zwischen  $10 - 40 \text{ J/cm}^2$  von 60 bis 150 eV. Die kinetische Energie der Teilchen innerhalb des ablatierten Teilchenstromes ist über einen schmalen Energiebereich verteilt und kann mittels der Maxwellshiftverteilung beschrieben werden. Weiterhin wurde durch Langmuirsondenmessungen ein hoher Anteil an Ionen im ablatierten Teilchenstrom gemessen, der bei einer Laserpulsfluenz von  $30 \text{ J/cm}^2$  über 50 % betrug.

In den Berechnungen zur Bewegung der ablatierten ionisierten Teilchen konnte nachgewiesen werden, dass sich die Elektronen, die nach der Ablation zunächst die gleiche kinetische Energie wie die Ionen jedoch auf Grund ihrer geringeren Masse eine deutlich höhere Geschwindigkeit besitzen, sich nicht von den Ionen infolge der starken Coulombkräfte entfernen können. Vielmehr kommt es zwischen den Elektronen und den Ionen zu einem Angleich der Geschwindigkeiten, wobei fast die gesamte Energie der Elektronen an die Ionen übertragen wird. Somit konnte auch erstmals ein Modell erstellt werden, welches die experimentellen Ergebnisse von TOF-Messungen aus der Literatur erklärt, dass im ablatierten Teilchenstrom die Ionen etwa die doppelte kinetische Energie wie die atomaren Neutralteilchen aufweisen.

Die Teilchenemissionsdauer vom Target während der Ablation beträgt ca. 30 ns und entspricht in etwa der Pulsdauer des verwendeten Excimerlasers. Bei einer wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der ablatierten Teilchen von  $40000 \text{ m/s}$  ( $E_i \approx 100 \text{ eV}$  bei einer Laserpulsfluenz von  $20 \text{ J/cm}^2$ ) beträgt direkt nach Ende des Ablationsprozesses die Teilchenpulslänge, die durch die schnellsten Teilchen bestimmt wird, 1,3 mm und die Teilchenpulsdauer ist gleich der Teilchenemissionsdauer von 30 ns. Bei einer Anzahl an ionisierten Teilchen im ablatierten Teilchenstrom von  $5 \cdot 10^{15}$  ergibt sich ein Teilchenpulsstrom von 26703 A. Entfernt sich der ablatierte Teilchenstrom von der Targetoberfläche, so vergrößern sich die Teilchenpulslänge und die Teilchenpulsdauer infolge der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der ablatierten Teilchen, der Teilchenpulsstrom verringert sich. In einem Abstand vom Target von 7 cm (entspricht dem Abstand von Target und Substrat während der Abscheidung) beträgt die Teilchenpulslänge 11,3 mm, die Teilchenpulsdauer 305 ns und der Pulsstrom 2627 A.

Mittels Laserpulsablation wurden, ausgehend von einem reinen Graphittarget (siehe Kapitel 3.1), wasserstofffreie, überwiegend tetragonal gebundene, amorphe Kohlenstoffschichten (ta-C) mit einem  $sp^3$ -Bindungsanteil von bis zu 85 % und einer Härte von bis zu 65 GPa bei Substrattemperaturen kleiner  $90\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Laserpulsfluenz im Bereich von 12 bis  $20\text{ J/cm}^2$  abgeschieden. Substrattemperaturen von größer  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , eine Laserpulsfluenz kleiner  $6\text{ J/cm}^2$  und ein zusätzlich auf die aufwachsende Schicht gerichteter Ionenbeschuss führten zu einer Verringerung des Anteils an diamantartigen  $sp^3$ -Bindungen und zur Abscheidung von mehr graphitartigen Schichten. Die bei optimalen Bedingungen abgeschiedenen ta-C-Schichten weisen nach der Abscheidung innere mechanische Druckspannungen mit Beträgen zwischen 8 und 12 GPa auf, die ein Abplatzen der Schichten von den Substraten bei Schichtdicken von einigen 100 nm zur Folge haben. Diese Spannungen konnten durch 10-minütiges konventionelles thermisches Tempern bei einer Temperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  nahezu vollständig reduziert werden. Ta-C-Schichten mit Dicken im Mikrometerbereich konnten durch alternierende Laserpulsabscheidung und konventionelles thermisches Tempern von Subschichten erzeugt werden. Dieses Verfahren nimmt jedoch relativ viel Zeit in Anspruch und ist auf temperaturempfindlichen Substraten nicht oder nur begrenzt einsetzbar.

Durch die Entwicklung des Laserpulsstempverfahrens ist es möglich, die mechanischen Schichtspannungen mittels weniger 100 Laserpulse innerhalb kürzester Zeit nahezu vollständig zu reduzieren. Die für eine optimale Spannungsreduzierung erforderlichen Laserpulsfluenzen wurden mittels Temperaturfeldberechnung unter Beachtung der Materialeigenschaften der Schichten und der verwendeten Substrate ermittelt und experimentell erprobt.

Darauf aufbauend konnten ta-C-Schichten durch alternierende Abscheidung und Laserpulsspannungsreduzierung von Subschichten auf verschiedenen Materialien mit einer Dicke von bis zu  $10\text{ }\mu\text{m}$  abgeschieden werden. Zusätzlich eröffnet das Laserpulsstempverfahren die Möglichkeit, unter bestimmten Bedingungen eine ta-C-Abscheidung auch auf temperaturempfindlichen Substraten durchzuführen.

Auf Grund der hohen Werte für die Härte und den E-Modul verbunden mit der geringen Oberflächenrauigkeit und eines niedrigen Reibungskoeffizienten und der geringen Verschleißrate sind diese Schichten besonders für den Einsatz als Verschleißschutzschichten auf Werkzeugen geeignet. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Werkzeuge, wie zum Beispiel Bohrer, beschichtet und getestet. Durch den Einsatz von speziellen Haftvermittlerzwischen-schichten konnte dabei auf den verwendeten Substratmaterialien eine ausreichend hohe Haftfestigkeit erzielt werden.

Die durchgeführten Bohrtests zeigten, dass sich durch den Einsatz der ta-C-Schichten die Standzeit des Werkzeuges und die Bearbeitungsgenauigkeit erhöhen lässt, bei gleichzeitiger Verringerung des Energieverbrauches und der Verschleißrate.

Im Folgenden sind die wichtigsten Eigenschaften der ta-C-Schichten, die mittels Laserpulsablation erzeugt wurden, zusammengestellt.

maximale Schichtdicke	10 $\mu\text{m}$ [bisher]
Schichtaufwachsrates	$\rightarrow$ 100 nm/min
Struktur	amorph
$\text{sp}^3$ -Bindungsanteil	80 – 85 %
Optische Energiebandlücke	1,8 – 2,2 eV
Dichte	3,2 – 3,2 g/cm <sup>3</sup>
Spannung nach der Abscheidung	8 – 12 GPa
Spannung nach dem Laserpulstempnern	nahezu gegen 0
Härte	60 – 65 GPa
E-Modul	880 – 920 GPa
Kritische Last auf Hartmetall	$\rightarrow$ 55 N
Kritische Last auf Stahl	$\rightarrow$ 33 N
Reibungskoeffizient	0,08 – 0,2
Verschleißrate	$1 \cdot 10^{-7}$ mm <sup>3</sup> /(N·m)

Die im Rahmen dieser Arbeit erreichten Ergebnisse stellen die Grundlage für den industriellen Einsatz der ta-C-Schichten dar. Als nächster Schritt sollte die Umsetzung des Verfahrens der Laserpulsabscheidung und Laserpulsspannungsreduzierung zur Abscheidung von spannungsfreien ta-C-Schichten in ein industriell einsetzbares Verfahren im Vordergrund stehen. Die Hauptaufgabe bildet dabei die Hochskalierung des Abscheideprozesses ohne eine Verschlechterung der mit den Laboranlagen erreichten Schichteigenschaften.

Weiterhin sollten folgende Punkte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden:

- Optimierung der Dicke von der Haftvermittler- und der ta-C-Schicht für die jeweilige Anwendung.
- Einstellung von Härtegradienten bzw. bestimmte Härteverläufe über die Dicke in den ta-C-Schichten durch die Variation des  $\text{sp}^3$ -Bindungsanteiles über die Targetlaserpulsfluenz während der Abscheidung, um so eine optimale Verteilung der Belastung in der Schicht zu erreichen.

- Einstellung von Spannungsgradienten über die Dicke der Schichten und lateral durch Variation der Substratlaserpulsfluenz während der Laserpulsentspannung, um eine Spannungsfreiheit der Schicht unter Belastung zu erreichen.

Diese Untersuchungen sollen dazu dienen, die ta-C-Schichten an besondere mechanische Beanspruchungen anzupassen und somit auch neue Anwendungsgebiete zu eröffnen.

Die in dieser Arbeit beschriebenen ta-C-Schichten besitzen Eigenschaften, die von DLC-Schichten und anderen Verschleißschutzschichten, die sich derzeit im industriellen Einsatz befinden, nicht erreicht werden und besitzen ein großes Potential für industrielle Anwendungen und neuartige Technologien.

Mit dem in-situ-Spannungsmesssystem war es möglich, die Entwicklung und den Verlauf der inneren mechanischen Spannungen der ta-C- und c-BN-Schichten während des Schichtabscheideprozesses zu erfassen. Besonders die Entwicklung des Laserpulsentemperverfahrens sowie die Abscheidung von dicken spannungsfreien ta-C-Schichten durch alternierende Laserpulsabscheidung und Laserpulsentspannung von Subschichten wäre ohne dieses Verfahren nicht möglich gewesen. Weiterhin eröffnet sich mit diesem in-situ-Messverfahren die Möglichkeit, die jeweilige Dicke und die Qualität der aufwachsenden Schichten während des Abscheideprozesses zu kontrollieren, da das detektierte Signal des Messsystems durch die Schichtdicke und durch die optischen Eigenschaften der Schichten bestimmt wird.

Mittels ionengestützter Laserpulsabscheidung wurden, ausgehend von einem reinen hexagonalen Bornitridtarget, nahezu phasenreine kubische Bornitridschichten (c-BN) mit einer Härte von bis zu 45 GPa bei Substrattemperaturen von 250 °C und bei Laserpulsfluenzen von größer 25 J/cm<sup>2</sup> abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte auf hexagonalen Bornitridschichten, durch die eine hohe Haftfestigkeit der c-BN-Schichten auf den verwendeten Substratmaterialien erzielt werden konnte. Die Schichten besaßen einen nanokristallinen Charakter mit Kristallitgrößen von bis zu 30 nm. Der Anteil an sp<sup>3</sup>-Bindungen lag bei den untersuchten Schichten bei 95 %. Die sp<sup>2</sup>-Bindungen, die einen Anteil von 5 % einnehmen, befinden sich vermutlich entlang der Korngrenzen zwischen den Kristalliten. Die maximale Schichtaufwachsrate lag bei den hier durchgeführten Abscheidungen bei 50 nm/min und wurde durch die maximale Pulsfolgefrequenz des Lasers von 50 Hz begrenzt. Die c-BN-Schichten besaßen nach der Abscheidung mechanische Spannungen im Bereich von 10 – 12 GPa. Eine Reduzierung dieser Spannungen auf einen Wert von 5,5 GPa war durch thermisches Tempern erst bei einer Temperatur von 850 °C und einer Zeit von 40 Minuten möglich. Dies ist jedoch in der

Praxis auf Grund der hohen erforderlichen Temperaturen und der hohen Temperzeiten nur begrenzt durchführbar. In ersten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich die mechanischen Spannungen der c-BN-Schichten durch Laserpulstempen mittels Fluorlaser prinzipiell reduzieren lassen. Im Folgenden sind die wichtigsten Eigenschaften der c-BN-Schichten, die mittels ionengestützter Laserpulsablation erzeugt wurden, in Tabellenform zusammengestellt.

Schichtaufwachsrate:	50 nm/min
Maximale Schichtdicke:	0,5 $\mu\text{m}$
Struktur:	nanokristallin (Kristallitgröße $\leq 30$ nm)
Dichte:	3,05 – 3,4 g/cm <sup>3</sup>
Maximale Schichtspannung:	10 – 12 GPa
Minimale Schichtspannung:	4 – 6 GPa
Härte:	40 – 45 GPa
E-Modul:	480 – 520 GPa
Kritische Last beim Ritztest:	35 – 50 N
Reibungskoeffizient:	0,05 - 0,12

Die maximale c-BN-Schichtdicke, die bisher durch die Abscheidung mittels ionengestützter Laserpulsabscheidung erreicht wurde, lag bei 0,5  $\mu\text{m}$ . Begrenzt wurde diese durch den Einbau von so genannten Partikulaten in die Schichten. Diese Partikulate, bestehend aus hexagonalem Bornitrid, entstehen während des Ablationsvorgangs, werden in die aufwachsenden Schichten mit eingebaut und durchsetzen auf Grund ihrer Größe von einigen 100 nm größere Schichtdickenbereiche. Infolgedessen steigt die Flächendichte sowie der Volumenanteil den die Partikulate in den Schichten einnehmen mit wachsender Schichtdicke an. Dies und die Abschattung von Schichtoberflächenbereichen vor dem für das c-BN-Wachstum erforderlichen Ionenstrahlbeschuss führt dazu, dass ab einer bestimmten Dicke nur noch das Wachstum von hexagonalen Bornitridschichten erfolgen kann.

Der hohe Ionisationsgrad des ablatierten Teilchenstromes eröffnet die Möglichkeit, die Bahnen der ionisierten atomaren Teilchen durch den Einsatz von Magnetfeldern (der Einsatz von elektrischen Feldern ist auf Grund der hohen Ladungsträgerdichte des ablatierten Teilchenstromes nicht möglich) so zu beeinflussen, dass eine Reduzierung bzw. sogar eine vollständige Beseitigung der Partikulate erfolgen kann.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass Magnetfeldanordnungen, deren

Magnetfeldlinien längs zum ablatierten Teilchenstrom verlaufen, zur Ablenkung des ablatierten ionisierten Teilchenstromes verwendet werden können. Bei geraden Anordnungen ist es durch die konzentrierende Wirkung des Magnetfeldes auf den Teilchenstrom möglich, die Schichtaufwachsrates durch Teilchenkonzentration auf einem bestimmten Substratbereich zu erhöhen und dadurch die Dichte der Partikulate zu reduzieren. Zusätzlich besteht bei der Verwendung von Magnetspulen die Möglichkeit, durch die Variation von Spulenstrom und daraus folgend der magnetischen Flussdichte, die Dichte der Partikulate für einzelne praktische Anwendungen in bestimmten Bereichen gezielt einzustellen.

Auf der anderen Seite können die Partikulate durch den Einsatz von gekrümmten Magnetfeldanordnungen vollständig von den ionisierten schichtbildenden Teilchen getrennt werden, wenn die geometrische Anordnung eine direkte Linie zwischen Target und Substrat versperrt. Für diesen Anwendungsfall hat es sich als günstig erwiesen, Magnetspulen zur Erzeugung des ablenkenden Magnetfeldes einzusetzen, da diese in ihrem Inneren ein homogeneres Magnetfeld erzeugen als die Permanentmagnetringe. Wenn eine Beschichtung mit einem zusätzlichen auf das Substrat zu richtenden Ionenstrahlbeschuss durchgeführt und das Substrat in einem bestimmten Abstand zur ablenkenden Magnetfeldanordnung angeordnet werden muss, ist der Einsatz einer zusätzlichen, das Substrat umgebenden Magnetanordnung erforderlich.

Weiterhin konnte durch den Einsatz eines zweiten Targetlaserstrahles erstmals eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung der Partikulate in den Schichten aufgezeigt werden. Dabei konnte die Partikulatdichte nahezu vollständig reduziert werden, als ein zweiter Laserstrahl mit einer zeitlichen Verzögerung von 30 ns nach dem ersten ablatierenden Laserstrahl auf die Targetoberfläche gerichtet wurde. Die Querschnittsflächen der beiden Laserstrahlen überdeckten sich dabei und die Laserpulsfluenz des zweiten Targetlaserstrahles lag bei 2,5 J/cm<sup>2</sup>. Kleinere oder größere Verzögerungszeiten sowie Laserpulsfluenzen führten zu einem Anstieg der Partikulatdichte.

Die im Rahmen dieser Arbeit erreichten Ergebnisse stellen die Grundlage für weiterführende Untersuchungen zur Lösung der derzeit größten Probleme der c-BN-Abscheidung dar, der Partikulateinbau und die mechanischen Spannungen. Darauf aufbauend sollte als nächster Schritt die Umsetzung der gekrümmten Magnetfeldanordnung, bei der die Magnetfeldlinien vom Target bis hin zum Substrat geführt werden, stehen, um partikulatfreie c-BN-Schichten zunächst auf ebenen Substraten erzeugen zu können. Weiterhin sollte die Möglichkeit der

Reduzierung der Partikulatdichte durch den Einsatz eines zweiten Targetlaserstrahles weitergeführt bzw. eine Kombination beider Verfahren untersucht werden.

Danach sollte die Reduzierung der mechanischen Spannungen mittels des Laserpulstemperaturverfahrens unter Verwendung des Fluorlasers weitergeführt werden.

Wenn diese Probleme gelöst werden können, so stellt dies dann die Grundlage für die Beschichtung von 3-dimensionalen Bauteilen sowie einen großen Schritt in Richtung eines industriellen Einsatzes dieses Verfahrens dar.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] [http://www.chemievorlesung.uni-kiel.de/grund/20\\_Kohlenst\\_1.pdf](http://www.chemievorlesung.uni-kiel.de/grund/20_Kohlenst_1.pdf).
- [2] Steffen Haag; Ionenstrahlgestützte Abscheidung dünner Funktionsschichtsysteme im System Ti-B-C-N und deren Charakterisierung; Dissertation Universität Heidelberg (2003).
- [3] D. A. LaVan et. al.; In vivo evaluation of tetrahedral amorphous carbon; *Biomaterials* 26 (2005) 465 – 473.
- [4] Xu Zhang et. al.; Wear performance of tetrahedral amorphous carbon films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique; *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 120 – 124.
- [5] S. Aisenberg, R. Chabot; Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon; *J. Appl. Phys.* Vol . 42-7 (1971) 2953 – 2958.
- [6] D. R. McKenzie et. al.; *Diam. Relat. Mater.* 1, (1991) 51 – 59.
- [7] P. J. Fallon et. al; *Phys. Rev.* B48 (1993) 4777 – 4782.
- [8] K. Yamamoto et. al; The  $sp^3$  bond fraction in carbon films prepared by mass-separated ion beam deposition; *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 895 – 899.
- [9] H. Schulz, M. Leonhardt, H.-J. Scheibe, B. Schultrich; Ultra hydrophobic wetting behaviour of amorphous carbon films; *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1123 – 1126.
- [10] Xu Zhang et. al.; Wear performance of tetrahedral amorphous carbon films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique; *Surface & Coatings Technology* 161 (2002) 120 – 124.
- [11] H.-J. Scheibe, D. Schneider, B. Schultrich, C.-F. Meyer, H. Ziegele; Mechanical properties of laser-assisted deposited amorphous carbon films; in: S.R.P. Silva, J. Robertson, W.I. Milne, G. A. J. Amaratunga (Eds.); *Amorphous Carbon: State of the Art*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, (2005) 261.
- [12] Xu Zhang et. al.; Structure and wear resistance of tetrahedral amorphous carbon films; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 206 (2003) 215 – 218.
- [13] Esa Alakoski et. al.; Adhesion and quality test for tetrahedral amorphous carbon coating process; *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 2115 – 2118.
- [14] Xiang Yu et. al.; Structural, mechanical and frictional properties of tetrahedral amorphous carbon film by filtered cathodic vacuum arc system; *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4995 – 4998.

- [15] Fan-Xin Liu, Kai-Lun Yao, Zu-Li Liu; Substrate bias effect on structure of tetrahedral amorphous carbon films by Raman spectroscopy; *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 1746 – 1751.
- [16] A. M. Wu et. al.; Diamond-like carbon thin films prepared by ECR argon plasma assisted pulsed laser deposition; *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 1235 – 1241.
- [17] A. Hu, I. Alkhesho, H. Zhou, W. W. Duley; Optical and microstructural properties of diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition; *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 149 – 154.
- [18] G. Reisse, B. Keiper, S. Weissmantel, U. Falke; Pulsed laser deposition and modification of diamondlike carbon films; *Applied Surface Science* 127 – 129 (1998) 500 – 506.
- [19] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. E. Jellison Jr, M. M. McGibbon; Comparative diagnostics of ArF- and KrF-laser generated carbon plumes used for amorphous diamond-like carbon film deposition; *Applied Surface Science* 96 – 98 (1996) 859 – 865.
- [20] P. M. Ossi, C. E. Bottani, A. Miotello; Pulsed-laser deposition of carbon: from DLC to cluster-assembled films; *Thin Solid Films* 482 (2005) 2 – 8.
- [21] Tae-Young Kim et. al.; Reduction of the residual compressive stress of tetrahedral amorphous carbon film by Ar background gas during the filtered vacuum arc process; *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 023504.
- [22] Y. B. Zhang, S. P. Lau, D. Sheeja, B. K. Tay; Study of mechanical properties and stress of tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulsed biasing; *Surface & Coatings Technology* 195 (2005) 338 – 343.
- [23] T.A. Friedmann, J.P. Sullivan, J.A. Knapp, D.R. Tallant, D.M. Follstaedt, D.L. Medlin, P.B. Mirikarimi; *Appl. Phys. Lett.* 71,26 (1997) 3820.
- [24] Lars Ulrich; Untersuchung der Abscheidung von Bornitrid auf metallischen Substraten; Dissertation Universität Stuttgart (2004).
- [25] M. Grimsditch, E.S. Zouboulis, and A. Polian; *J. Appl. Phys.* 76, 832 (1994).
- [26] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall; *Phys. Rev. B* 53, 16310 (1996).
- [27] S. Reinke; Modellierung der Dünnschichtabscheidung von c-BN; Dissertation Universität Kassel (1996).
- [28] R. H. Wentorf; *J. Chem. Phys.* 26, (1957) 956.
- [29] R. H. Wentorf; *J. Chem. Phys.* 63, (1959) 1934 – 1941.
- [30] M. Kagamida, et. al; *J. Cryst. Growth* (Netherlands), Vol. 94 (1989) 261.
- [31] D. Kester, R. Messier; *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 504.

- [32] R. Heil, C. Aita; *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1997) 93.
- [33] G. Cardinale et. al.; *Thin Solid Films* 253 (1994) 130.
- [34] O.Tsuda, Y.Yamada, T.Fujii, T.Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 6 (1995) 2843-2847.
- [35] K.Yamamoto, M.Keunecke, K.Bewilogua; *New Diamond and Carbon Frontier Technology*, Vol. 10, No. 4, (2000) 225-230.
- [36] M.Keunecke, K. Yamamoto, K. Bewilogua; *Thin Solid Films* 398 – 399 (2001) 142 – 149.
- [37] B. Abendroth; Ion-induced stress relaxation during the growth of cubic boron nitride thin films; *Dissertation Technische Universität Dresden* (2004).
- [38] A. Bonizzi et. al.; *Europhys. Lett.* 44, 5 (1998) 627-633.
- [39] S. Weissmantel, G. Reisse; Pulsed laser deposition of cubic boron nitride films at high growth rates; *Diam. Rel. Mater.* 10 (2001) 1973 – 1982.
- [40] G. Reisse, S. Weissmantel; Charakterisation of pulsed laser deposited h-BN films and h-BN/c-BN layer systems; *Thin Solid Films* 355 – 356 (1999) 105 – 111.
- [41] Y.K.Yap, T.Aoyama, Y.Wada, M.Yoshimura, Y.Mori, T.Sasaki; *Diamond & Related Materials* 9 (2000) 592-595.
- [42] M. Ye, M. P. Delplancke – Ogletree; *Diam. Rel. Mater.* 9 (2000) 1336 – 1341.
- [43] M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch; *Surf Coat Technol* 74/75 (1995) 806 – 812.
- [44] W.J.Zhang, S.Matsumoto; *Appl. Phys. A* 71 (2000) 469-472.
- [45] S.Matsumoto, W.J.Zhang; *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39, Part 2, No. 5B* (2000) L442-L444.
- [46] J. Yu, S. Matsumoto; *Diam. Rel. Mater.* 13 (2004) 1704 - 1708
- [47] C. Collazo-Davila, E. Bengu, L. D. Marks, M. Kirk; *Diam. Rel. Mater.* 8 (1999) 1091-1100.
- [48] J. Robertson; *Diam. Rel. Mater.* 5 (1996) 519.
- [49] H. Hofsäss; H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, C. Ronning; *Appl. Phys. A* 66 (1998) 153.
- [50] F. Seitz, J. Koehler, *Solid State Phys.* 3 (1965) 305.
- [51] S. Eyhusen, I. Gerhards, H. Hofsäss, C. Ronning, M. Blomenhofer, J. Zweck, M. Seibt; *Diam. Rel. Mater.* 12 (2003) 1877 – 1882.
- [52] G. Reisse, S. Weissmantel, D. Rost; *Diam. Rel. Mater.* 11 (2002) 1276 – 1280.
- [53] C. Fitz, W. Fukarek, A. Kolitsch, W. Möller; *Surf. Coat. Technol.* 128-129 (2000) 292-297.

- [54] A. Klett, A. Malave, R. Freudenstein, M. F. Plass, W. Kulisch; *Appl. Phys. A* 69 (1999) 653-656.
- [55] D. Litvinov, R. Clarke, C. A. Taylor II, D. Barlett; *Mater. Sci. Engin. B66* (1999) 79 - 82.
- [56] S. Fahy, C. A. Taylor II, R. Clarke; *Phys. Rev. B* 65, 19 (1997) 12573-12580.
- [57] S. Ilias, V. Stambouli, J. Pascallon, D. Bouchier, G. Nouet; *Diam. Rel. Mater.* 7 (1998) 391-396.
- [58] Djouadi; Vortrag auf dem c-BN-Expertentreffen in Saarbrücken, Oktober 2000.
- [59] D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis, R. E. Collins; *Diam. Rel. Mater.* 2 (1993) 970-976.
- [60] D. Litvinov, R. Clarke; *Appl. Phys. Lett.* 71, 14 (1997) 1969.
- [61] G. Reisse, S. Weissmantel, S. Schulze; *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 105-111.
- [62] S. Reinke, W. Kulisch; *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 23-32.
- [63] Kyoung-Bo Kim, Seon-Hyo Kim; *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, 3 (2000) 900-906.
- [64] Fukarek; Vortrag auf dem DACH-Abschlußtreffen der DFG in Neuhofen 2000.
- [65] H. G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwertberger, N. Deyneka, P. Ziemann; *Appl. Phys. Lett.* 76, 6 (2000) 709-711.
- [66] P. Widmayer, P. Ziemann, S. Ulrich, H. Ehrhardt; *Diam. Rel. Mater.* 6 (1997) 621.
- [67] J. Ullmann, J. E. E. Baglin, A. J. Kellock; *J. Appl. Phys.* 83, 6 (1998) 2980-2987.
- [68] X. A. Zhao, C. W. Ong, K. F. Chan, et.al.; *J. Vac. Sci. Technol., A* 15 (1997) 2297.
- [69] M. Lattemann, S. Ulrich, J. Ye; *Thin Solid Films* 515 (2006) 1058 – 1062.
- [70] D.J.Kester, K.S.Ailey, R.F.Davis, *Diam. Rel. Mater.* 3 (1994) 332.
- [71] D.L.Medlin, T.A.Friedmann, P.B.Mirkarimi, P.Rez, M.J.Mills, K.F.McCarty, *J. Appl. Phys.* 79, 7 (1996) 3567.
- [72] S. Weissmantel, G. Reisse, B. Keiper, A. Weber, U. Falke, M. Röder, *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 444.
- [73] G. Reisse, S. Weissmantel, *Applied Physics A* 69 (1999) 749.
- [74] A.K.Ballal, L.Salamanca-Riba, G.L.Doll, C.A.Taylor, R.Clarke, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1618.
- [75] D.Litvinov, R.Clarke, *Appl. Phys. Lett.* 74, 7 (1999) 955-957.
- [76] G.Reiße, S. Weißmantel, B. Keiper, A. Weber: "Properties of pulsed laser deposited boron nitride films", *Applied Surface Science*, Vol. 108, No. 1 (1997) 9.
- [77] J.Widany, F.Weich, Th.Köhler, D.Porezag, Th.Frauenheim, *Diam. Rel. Mater.* 5 (1996) 1031.

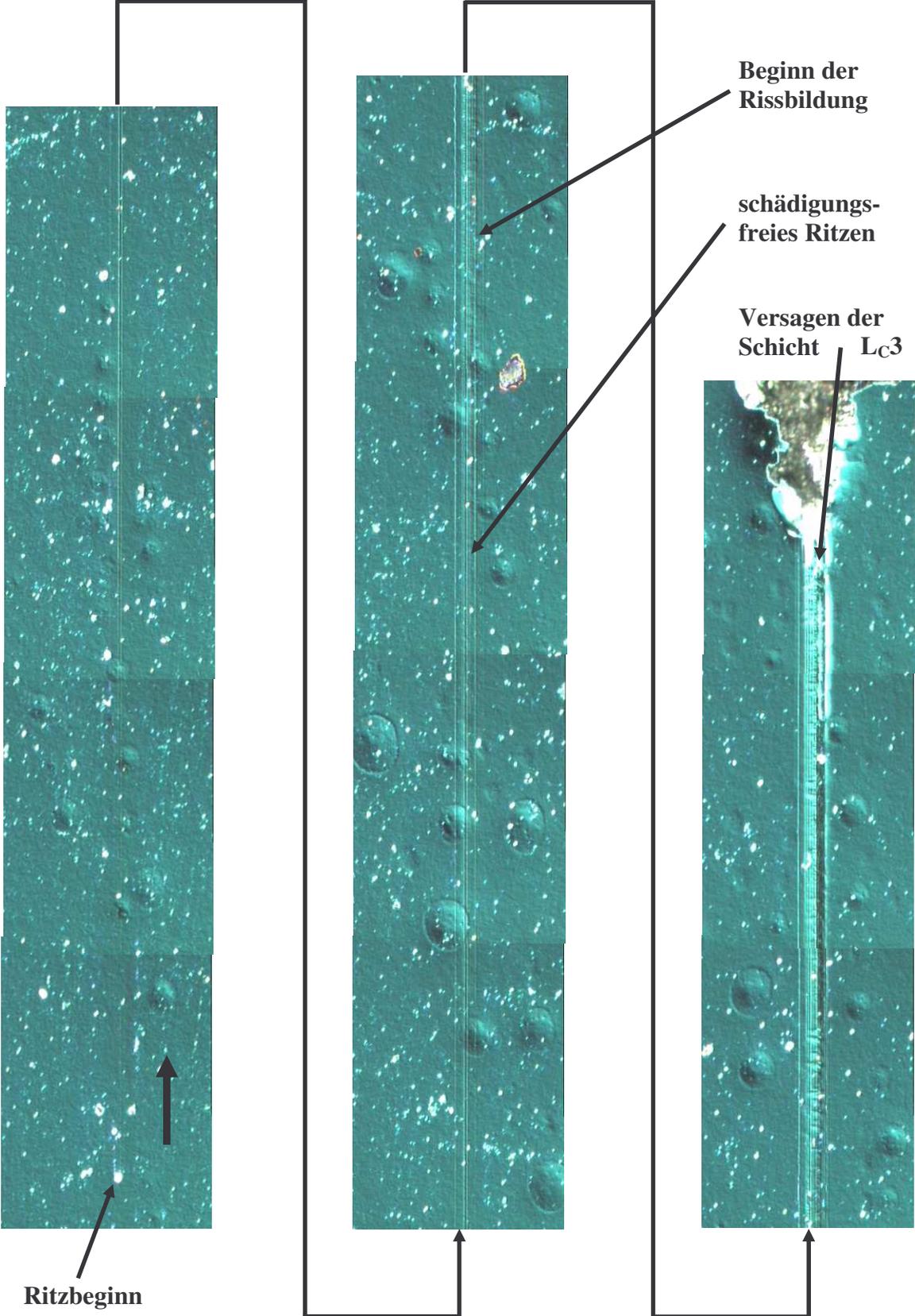
- [78] G.F.Cardinale, D.L.Medlin, P.B.Mirkarimi, K.F.McCarty, D.G.Howitt, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 196.
- [79] D.R.McKenzie, M.M.M.Bilek, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 4 (1998) 2733.
- [80] K.F.McCarty, J. Vac. Sci. Technol. A 17, 5 (1999) 2749.
- [81] D.L.Medlin, T.A.Friedmann, P.B.Mirkarimi, M.J.Mills, K.F.McCarty, Phys. Rev. B 50, 11 (1994) 7884.
- [82] Y.Yamada-Takamura, O.Tsuda, H.Ichinose, T.Yoshida, Phys. Rev. B 59, 15 (1999) 10351.
- [83] D.V.Shtansky, O.Tsuda, Y.Ikuhara, T.Yoshida, Acta Mater. 48 (2000) 3745.
- [84] D.V.Shtansky, Y.Yamada-Takamura, T.Yoshida, Y.Ikuhara, Sci. Technol. Adv. Mater. 1 (2000) 219.
- [85] A.V.Kurdyumov, V.F.Britun, I.A.Petrusha, Diam. Rel. Mater. 5 (1996) 1229.
- [86] H.G.Boyen, N.Deyneka, P.Ziemann, F.Banhart, Diam. Rel. Mater. 11 (2002) 38.
- [87] S. Weissmantel, G. Reisse, U. Falke, Thin Solid Films 355-356 (1999) 256-262
- [88] A.R.Merchant, D.G.McCulloch, R.Brydson, Diam. Rel. Mater. 7 (1998) 1303.
- [89] P. Widmayer, H.G.Boyen, P.Ziemann, P.Reinke, P.Oelhafen, Phys. Rev. B 59, 7 (1999) 5233.
- [90] D.R.McKenzie, W.D.McFall, W.G.Sainty, C.A.Davis, R.E.Collins, Diam. Rel. Mater. 2 (1993) 970-976.
- [91] M.P. D'Evelyn and T. Taniguchi: Diamond Relat. Mater. 8, 1522 (1999).
- [92] R. Pastorelli, P.M. Ossi, C.E. Bottani, R. Checchetto, and A. Miotello: Appl. Phys. Lett. 77, 2168 (2000).
- [93] T. Wittkowski, P. Cortina, J. Jorzick, K.Jung, and B. Hillebrands: Diamond Relat. Mater. 9, 1957 (2000).
- [94] M.H. Manghnani, X. Zhang, H. Feldermann, C. Ronning, H. Hofsäss, I.A. Trojan, A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin, and W. Rafaniello: Nondestr. Characterization Mater IX, 315, (1999).
- [95] P.B. Mirkarimi, D.L. Medlin, K.F. McCarty, D.C. Dibble, W.M. Clift, J.A. Knapp and J.C. Barbour: J. Appl. Phys. 82, 1617 (1997).
- [96] F. Richter, M. Herrmann, F. Molnar, T. Chudoba, N. Schwarzer, M. Keunecke, K. Bewilogua, X.W. Zhang, H.-G. Boyen, P. Ziemann: Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3577 – 3587.
- [97] G. Lehmann et. al.; Young's modulus and density of nanocrystalline cubic boron nitride films determined by surface acoustic wave spectroscopy; Appl. Phys. A (2001).

- [98] S. Weißmantel, G. Reiß; *Applied Surface Science* 197 – 198 (2002) 311 – 337
- [99] M. Keunecke, E. Wiemann, K. Weigel, S. T. Park, K. Bewilogua; *Thin Solid Films* 515 (2006) 967 – 972
- [100] R. Kuschnerit, P. Hess, D. Albert, W. Kulisch; *Thin Solid Films* 312 (1998) 66
- [101] G. Lehmann, M. Schreck, L. Hou, J. Lambers, P. Hess; *Diamond Relat. Materials* 10 (3) (2001) 686 – 692
- [102] R. Kuschnerit; Bestimmung der elastischen Konstanten von Halbleiter- und Diamantschichten mittels Oberflächenwellenspektroskopie; Ph. D. Dissertation Universität Heidelberg 1997
- [103] D.B. Chrisey, G. K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (1994) 200-201.
- [104] D. Rost; Laserpulsabscheidung und Charakterisierung mechanischer Eigenschaften von kubischen Bornitridschichten; Diplomarbeit Hochschule Mittweida (FH) University of Applied Sciences (2001).
- [105] C. Germain et. al.; *Diamond and Related Materials* 3 (1994) 598.
- [106] S. Weißmantel, D. Rost, G. Reiß, “Magnetic field assisted increase of growth rate and reduction of particulate incorporation in pulsed laser deposited boron nitride films”, *Applied Surface Science*, 197-198 (2002) 494.
- [107] A.D. Akhsakhalyan, B.A. Biryutin, S.V. Gaponov, A.A. Gudkov, V.I. Luchin, *Sov. Phys.-Techn. Phys.* 27 (1982) 969.
- [108] A.D. Akhsakhalyan, B.A. Biryutin, S.V. Gaponov, A.A. Gudkov, V.I. Luchin, *Sov. Phys.-Techn. Phys.* 27 (1982) 973.
- [109] Prof. Dr. Steffen Weißmantel; Fachbereich MPI an der Hochschule Mittweida (FH) University of Applied Sciences.
- [110] Ch. Weißmantel, C. Hamann; *Grundlagen der Festkörperphysik*; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1989); 719.
- [111] Prof. Dr. Steffen Weißmantel; Berechnung Brechungs- und Absorptionsindex für ta-C-Schichten; Fachbereich MPI an der Hochschule Mittweida (FH) University of Applied Sciences.
- [112] J. C. Tauc; *Optical Properties of Solids*; North-Holland, Amsterdam (1972) 270.
- [113] W. C. Oliver, G. M. Pharr; *J.Mater. Res.* 7 (1992) 1564-1583.
- [114] S. Weissmantel, G. Reisse, D. Rost; Preparation of superhard amorphous carbon films with low internal stress; *Surface & coating technology* 188-189 (2004) 268-273.
- [115] S. Deutschmann; Ph. D. Thesis 36017, TU Chemnitz (1994).
- [116] G. Reisse, S. Weissmantel, D. Rost: Patentanmeldung, Aktenzeichen 10319206.9,

Anmeldetag 25.04.03.

- [117] A. Fischer; Dissertation A, IH Mittweida (1984).
- [118] C. J. Morath et al.; J. Appl. Phys. 76, 5 (1994) 2636.
- [119] S. Deutschmann et.al., Optik, Suppl. 5, Vol. 94 (1993) 72.
- [120] Pi-Chuen Tsai, Kuei-Hsien Chen; Evaluatoin of mikrostruktures and mechanical properties of diamond like carbon films deposited ba filtered cathodic arc plasma; Thin Solid Films; Available online 13 July 2007.
- [121] C. Ronning, H. Feldermann, H. Hofsäss; Growth, doping and applications of c-BN thin films; Diam. Relat. Materials 9 (2000) 1767.
- [122] C. Davis; Thin Solid Films 226 (1993) 30.
- [123] G. Reißer, S. Weißmantel, D. Rost, Verfahren und Vorrichtung zur Einstellung vorgegebener Spannungsverläufe in einer Schicht, Aktenzeichen 10 2006 018 048.8, Anmeldetag: 20.04.2006.
- [124] G. Radhakrishnan, P. M. Adams; Pulsed laser deposition of particulate-free TiC coatings for tribological applications; Appl. Phys. A (1999).
- [125] David Mecker; Finite Element Methode Magnetics (FEMM); FEMM-Editor, Version 3.4.2; <http://femm.berlios.de>; (02.12.2005).
- [126] D. B. Chrisey, G. K. Hubler; Pulsed Laser Deposition of Thin Films; John Wiley & Sons Inc. (1994) 24.
- [127] M. Dinescu et. al.; Boron carbon nitride films deposited by sequential pulsed laser deposition; Applied Surface Science 127-129 (1998) 692-696.
- [128] S. M. Mominuzzaman et. al.; Diamond-like carbon by pulsed laser deposition from a camphoric carbon target; Diamond and Related Materials 10,9-10 (2001) 1839-1842.
- [129] Vortrag von Dr. Nikolaus der Firma LAMDAPHYSIK auf dem Fachsymposium für Laserpulsablation der Firma AXYNTEC März 2004 in Augsburg.
- [130] E. Weißmantel et. Al.; Electron microscopic analysis of cubic boron nitride films deposited on fused silica; Thin Solid Films 408 (2002) 1-5.

Anhang A



## Anhang B

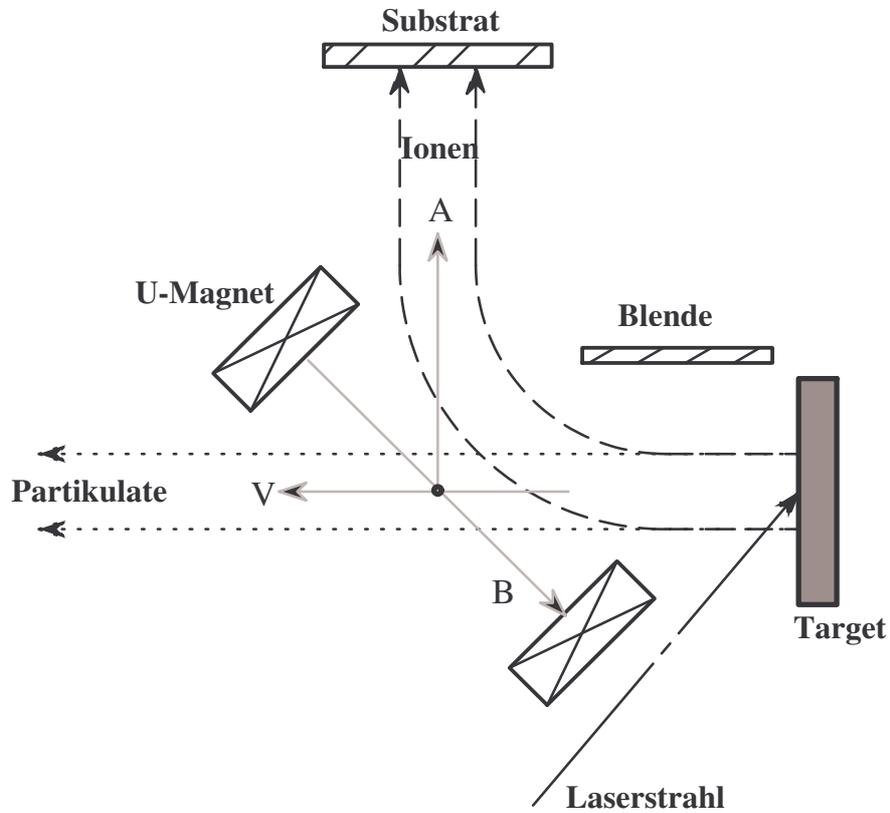


Abb.: Anhang B 1: Prinzipieller Aufbau der Anordnung zur Ablenkung der ablatierten ionisierten Teilchen mittels U-Magneten [124].

### Anhang C

Magnetfeldanordnungen mit quer zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, erzeugt mittels zwei Permanentmagnetplatten.

Maße der Platten: 70 x 50 x 10 mm bestehend aus: NdFeB

Remanenz der Platten: 1,15 T

Abstand der Platten: 50 mm

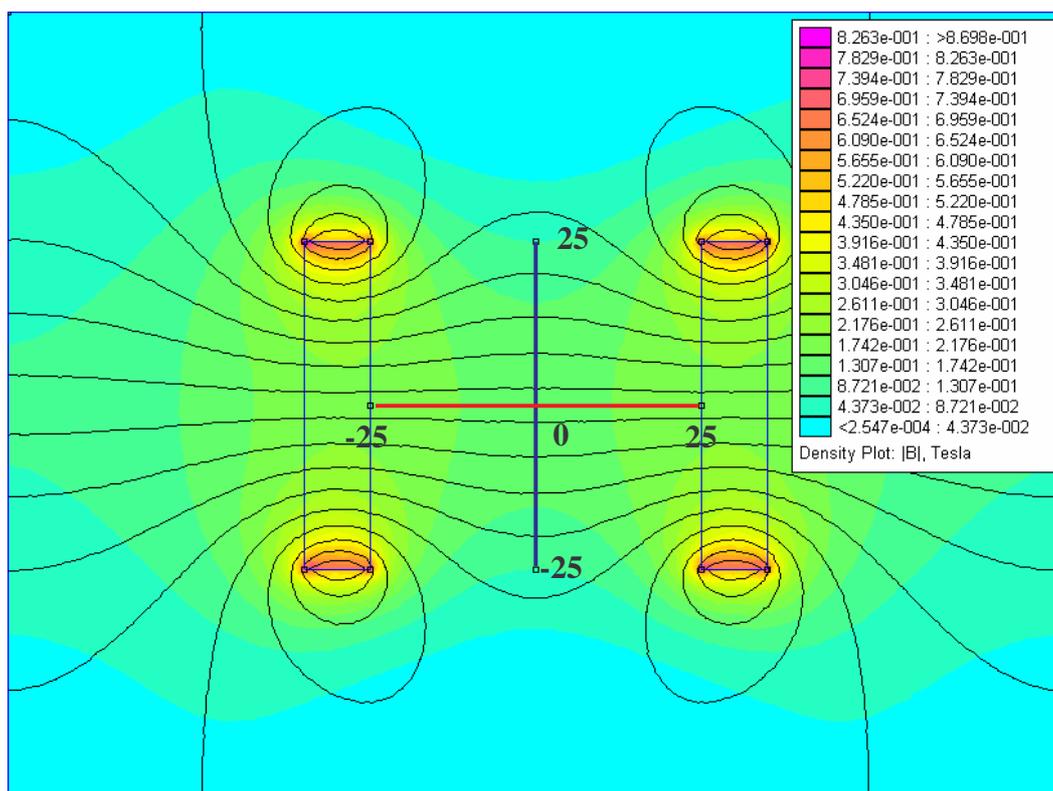


Abb.: Anhang C 1: Verteilung der berechneten magnetischen Flussdichte für diese Magnetfeldanordnung.

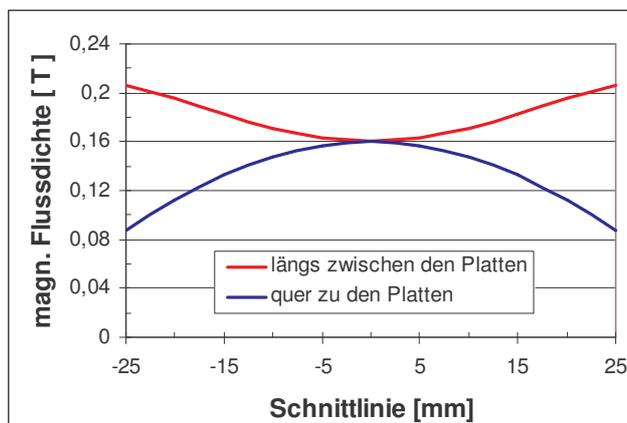


Abb.: Anhang C 2: Schnittlinien für die magnetische Flussdichte innerhalb der Permanentmagnetplatten längs zwischen und quer zu den Magnetplatten.

**Anhang D**

Magnetfeldanordnungen mit quer zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, erzeugt mittels Dipolring mit Spalt.

Maße der Polplatten: 100 x 100 mm

bestehend aus: ST 37

Abstand der Polplatten: 50 mm

Spulenstrom:

0 - 80 A

Windungszahl der Spule: 90 (2,5 mm Cu)

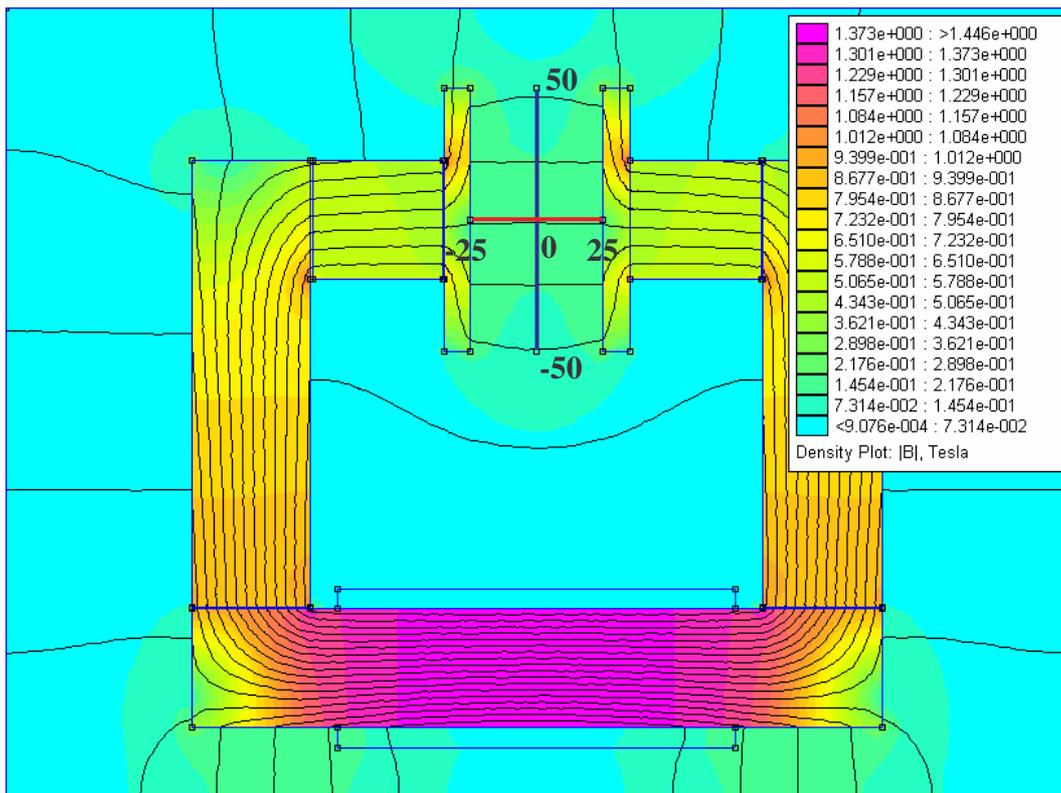


Abb.: Anhang D 1: Verteilung der berechneten magnetischen Flussdichte für diese Magnetfeldanordnung.

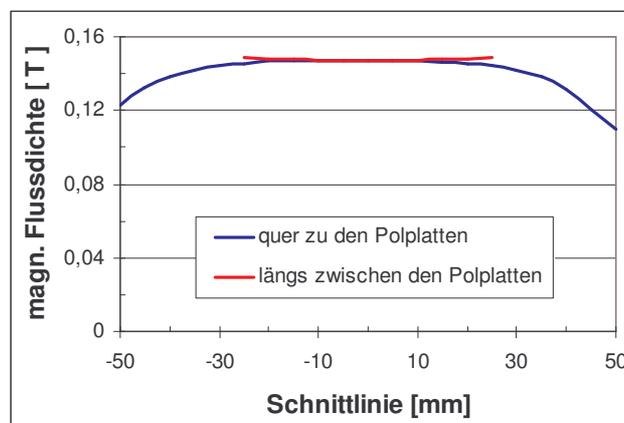


Abb.: Anhang D 2: Schnittlinien für die magnetische Flussdichte innerhalb der Permanentmagnetplatten längs zwischen und quer zu den Polplatten.

**Anhang E**

Magnetfeldanordnungen mit längs zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, erzeugt mittels zwei Permanentmagnetplatten (gegenpolig). Teilchenkonzentration

Maße der Platten: 70 x 50 x 10 mm bestehend aus: NdFeB

Remanenz der Platten: 1,15 T

Abstand der Platten: 50 mm

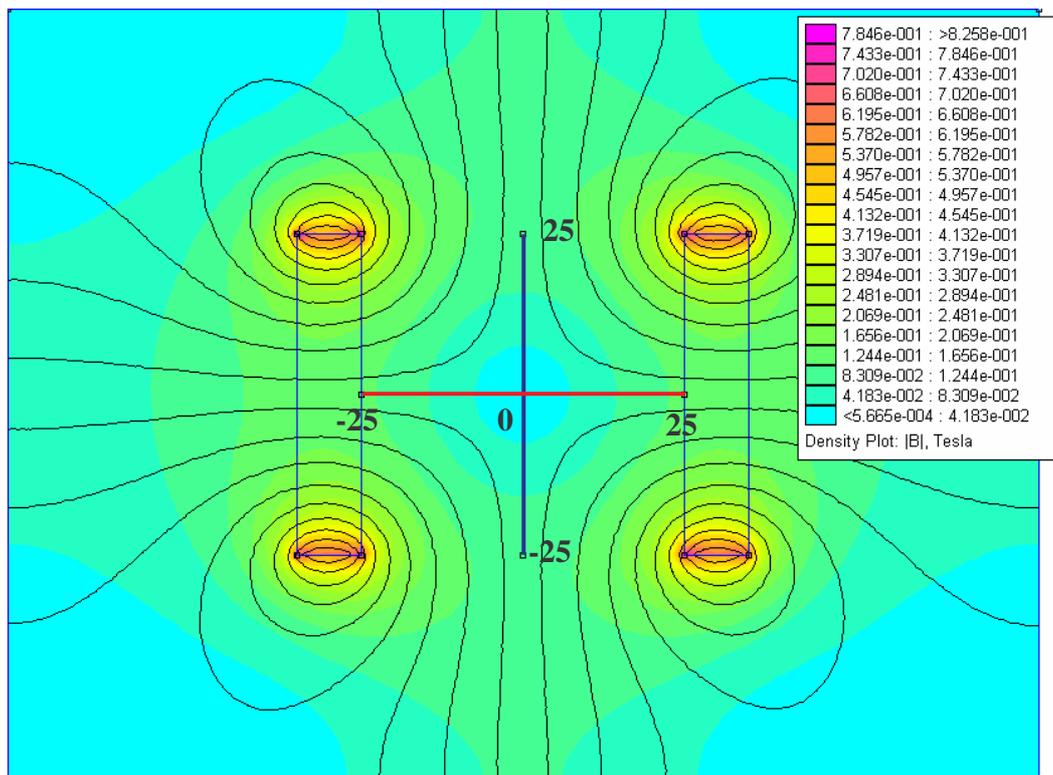


Abb.: Anhang E 1: Verteilung der berechneten magnetischen Flussdichte für diese Magnetfeldanordnung.

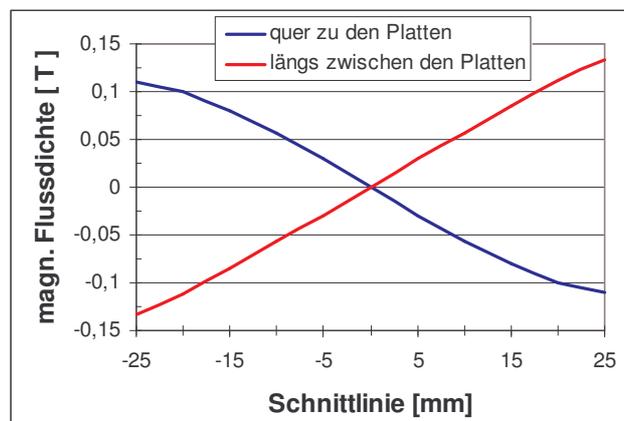


Abb.: Anhang E 2: Schnittlinien für die magnetische Flussdichte innerhalb der Permanentmagnetplatten längs zwischen und quer zu den Magnetplatten.

## Anhang F

Magnetfeldanordnungen mit längs zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, erzeugt mittels axial polarisierten Permanentmagnetringen. Teilchenkonzentration

Maße der Ringe:  $d_a = 76 \text{ mm}$   $d_i = 42 \text{ mm}$   $d = 6 \text{ mm}$  bestehend aus: NdFeB

Remanenz der Platten: 1,15 T

2-fach und 3-fach Ringe mit einem Abstand von 30 mm

Abstand erzeugt mittels 3 Säulen bestehend aus je 3 Magnetwürfeln mit 10 mm Kantenlänge

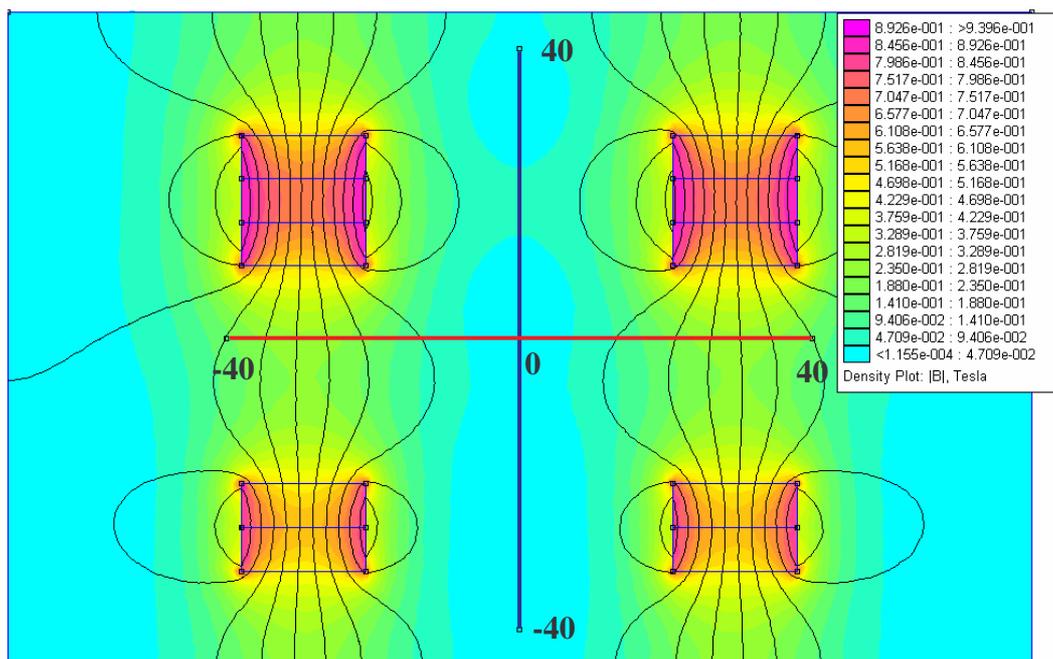


Abb.: Anhang F 1: Verteilung der berechneten magnetischen Flussdichte für diese Magnetfeldanordnung.

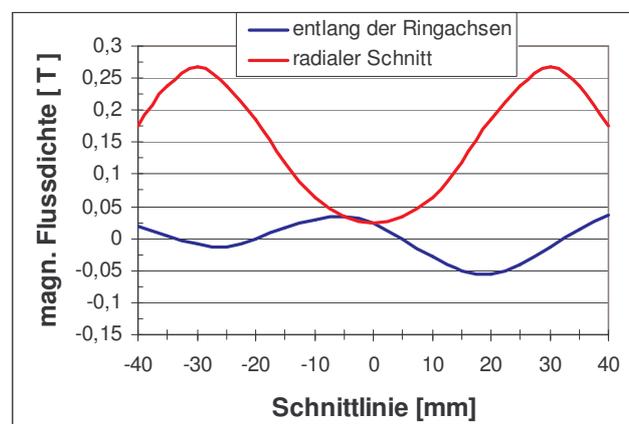


Abb.: Anhang F 2: Schnittlinien für die magnetische Flussdichte innerhalb der Permanentmagnetplatten entlang der Ringachsen und radial von der Achse ausgehend.

## Anhang G

Magnetfeldanordnungen mit längs zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, erzeugt mittels axial polarisierten Permanentmagnetringen. Teilchenablenkung

Maße der Ringe:  $d_a = 76 \text{ mm}$   $d_i = 42 \text{ mm}$   $d = 6 \text{ mm}$  bestehend aus: NdFeB

Remanenz der Platten: 1,15 T

11 Ringe jeweils  $5^\circ$  verkippt und ein Doppelringblock 30 mm unterhalb

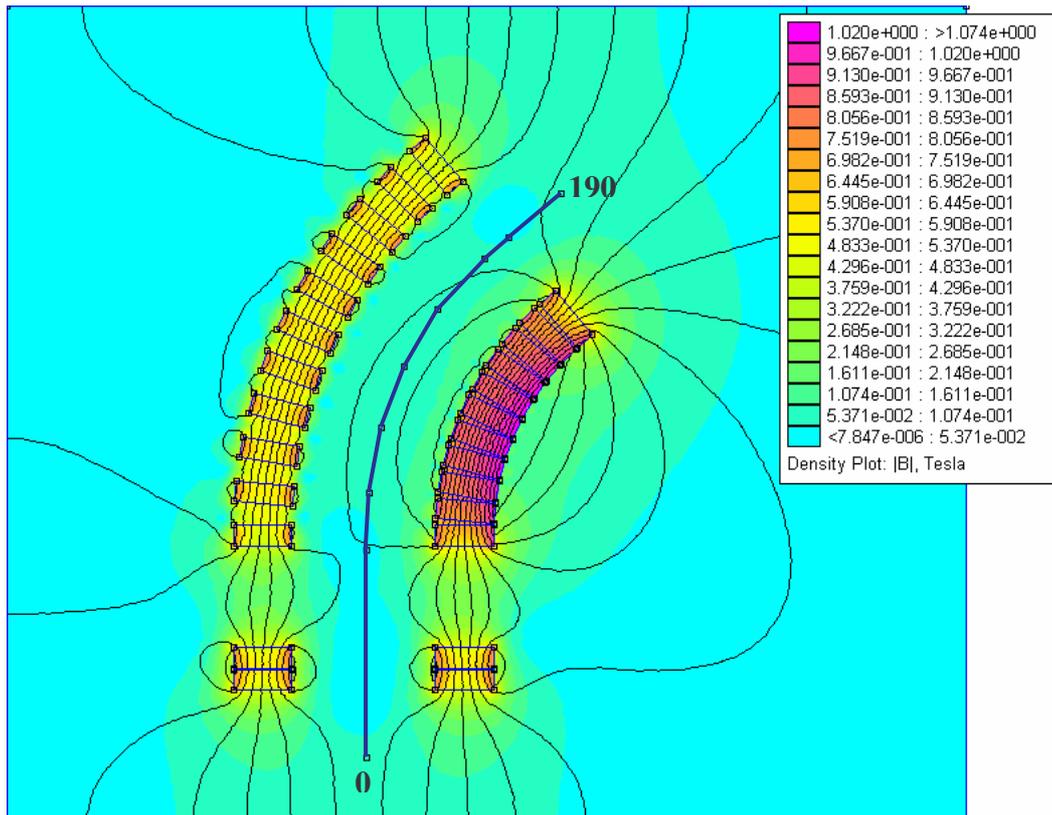


Abb.: Anhang G 1: Verteilung der berechneten magnetischen Flussdichte für diese Magnetfeldanordnung.

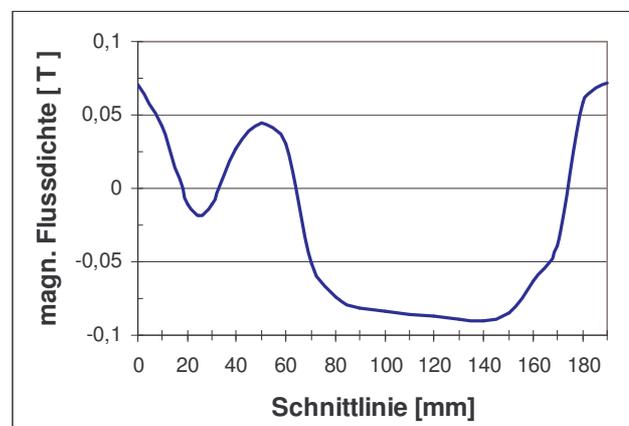


Abb.: Anhang G 2: Schnittlinien für die magnetische Flussdichte entlang der Symmetrieachse der Permanentmagnetringe.

## Anhang H

Magnetfeldanordnungen mit längs zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, erzeugt mittels axial polarisierten Permanentmagnetringen. Teilchenablenkung

Maße der Ablenkspulen:  $d_i = 60 \text{ mm}$ ; Windungen  $N = 144$  auf 12 Lagen

Drahtdurchmesser = 2,5 mm; Spulenstrom  $I_S = 120 \text{ A}$

2 torussektorförmige Spulen von je  $20^\circ$  und  $20^\circ$  zueinander verkippt.

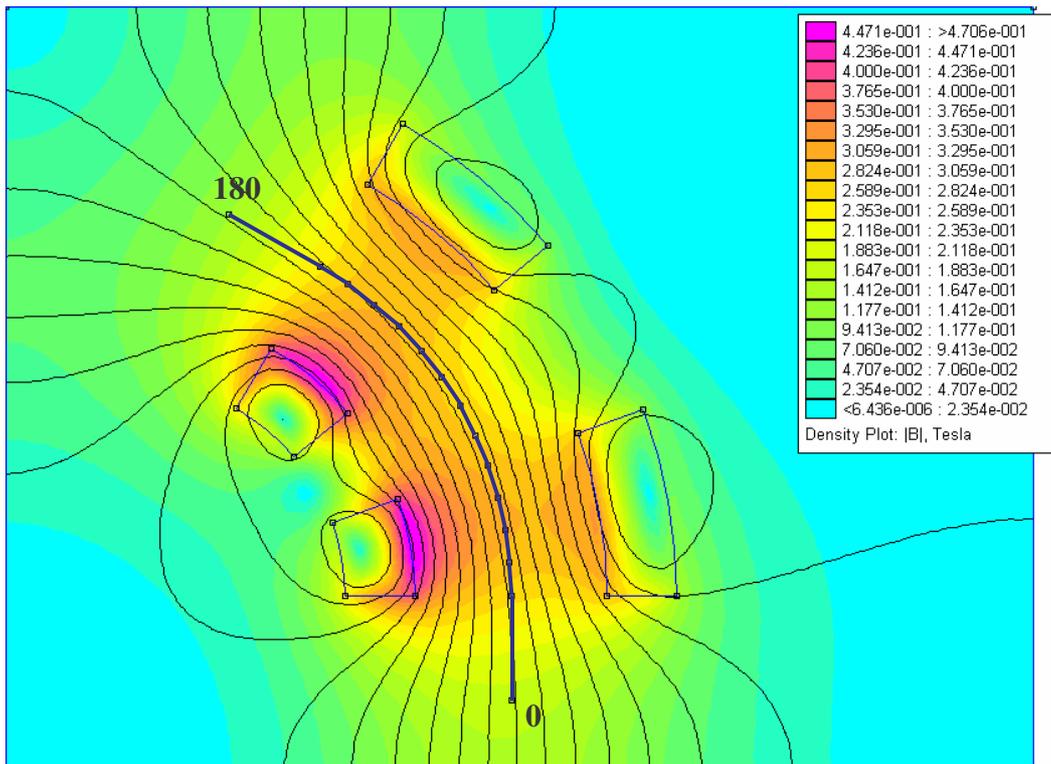


Abb.: Anhang H 1: Verteilung der berechneten magnetischen Flussdichte für diese Magnetfeldanordnung.

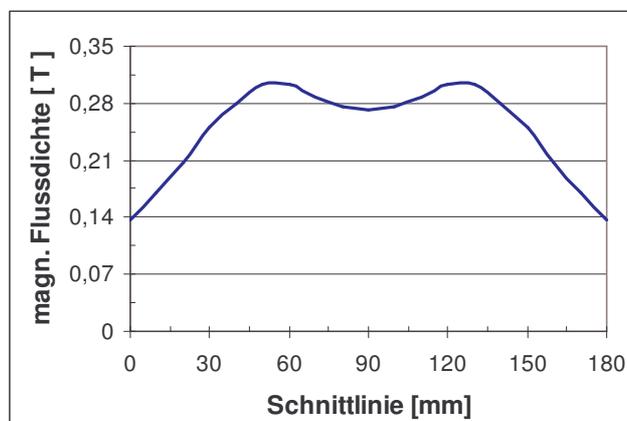


Abb.: Anhang H 2: Schnittlinien für die magnetische Flussdichte entlang der Symmetrieachse der Magnetspulen.

**Anhang I**

Magnetfeldanordnungen mit längs zum ablatierten Teilchenstrom gerichteten Magnetfeldlinien, erzeugt mittels axial polarisierten Permanentmagnetringen. Teilchenablenkung

Maße der Ablenkspulen:  $d_i = 60$  mm; Windungen  $N = 144$  auf 12 Lagen

Drahtdurchmesser = 2,5 mm; Spulenstrom  $I_S = 120$  A

2 torussektorförmige Spulen von je  $20^\circ$  und  $20^\circ$  zueinander verkippt.

Substrat- und Tragetspulen:  $d_i = 60$  mm; Windungen  $N = 96$  auf 12 Lagen

Drahtdurchmesser = 2,5 mm; Spulenstrom  $I_S = 120$  A

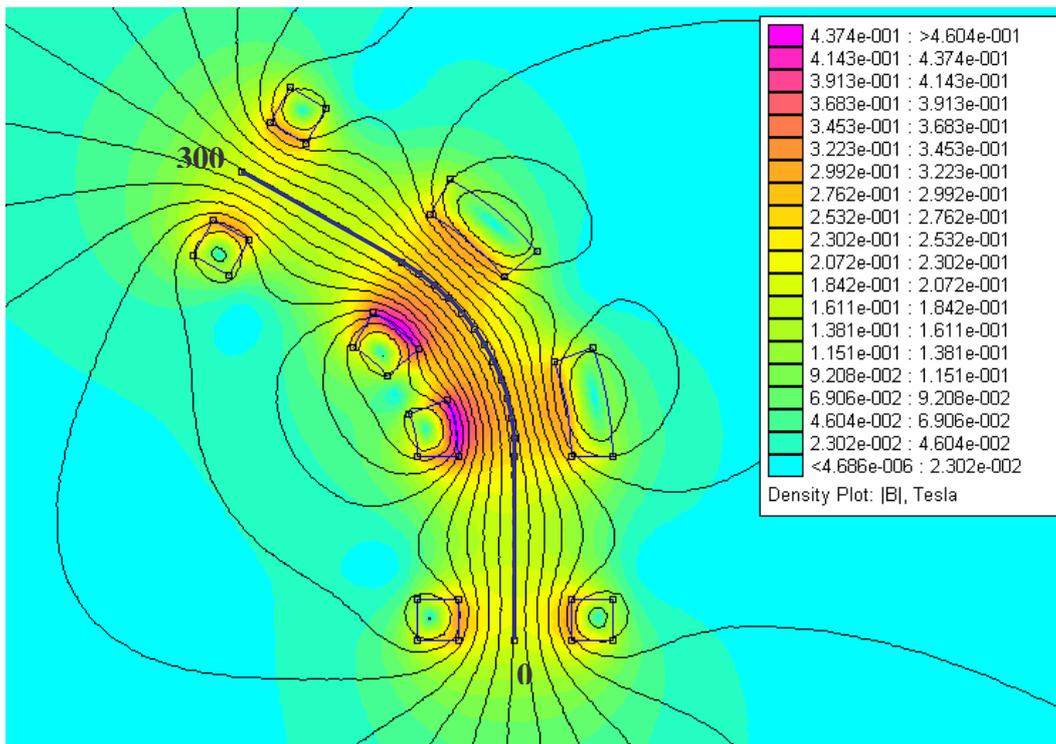


Abb.: Anhang I 1: Verteilung der berechneten magnetischen Flussdichte für diese Magnetfeldanordnung.

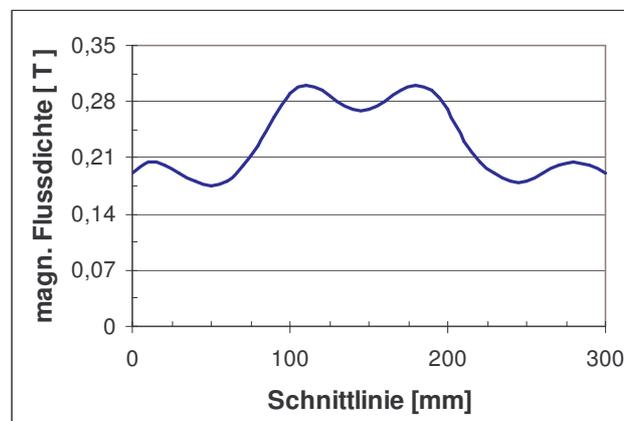
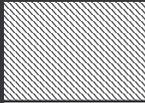


Abb.: Anhang I 2: Schnittlinien für die magnetische Flussdichte entlang der Symmetrieachse der Magnetspulen.

## Entwurf VDI 2840 : 2004-01 Kohlenstoffschichten

## Einteilung der Kohlenstoffschichten

Bezeichnung	Kohlenstoffschichten													
	1 Plasma-polymer-schichten	2 Amorphe Kohlenstoffschichten (DLC)							3 Kristalline Kohlenstoffschichten					
									Diamantschichten				Graphit-schichten	
Dünnschicht/ Dickschicht	Dünnschicht	Dünnschicht							Dünnschicht			Dickschicht (freitragend)		Dünn-schicht
Dotierung, Zusatzstoffe		wasserstofffrei			wasserstoffhaltig				undotiert		dotiert	undotiert	dotiert	undotiert
Kristallgröße auf der Wachstumsseite									1 bis 500 nm, nano-kristallin	0,5 bis 10 µm, mikro-kristallin	0,1 bis 5 µm	(5 µm bis) 80 bis 500 µm	80 bis 500 µm	
überwiegende C-C-Bindungsart	sp <sup>2</sup> oder sp <sup>3</sup> , lineare Bindung	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup> oder sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup>
Schicht-Nr.	1	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
Bezeichnung	Plasmapoly-merschicht	wasserstofffreie amorphe Kohlenstoff-schicht	tetraedrische wasserstofffreie amorphe Kohlenstoff-schicht	metallhaltige wasserstofffreie amorphe Kohlenstoff-schicht	wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoff-schicht	tetraedrische wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoff-schicht	metallhaltige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoff-schicht	modifizier-te wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoff-schicht	nano-kristalline CVD-Diamant-schicht	mikro-kristalline CVD-Diamant-schicht	dotierte CVD-Diamant-schicht	CVD-Diamant	dotierter CVD-Diamant	Graphit-schicht
empfohlene Abkürzung	-	a-C	ta-C	a-C:Me	a-C:H	ta-C:H	a-C:H:Me (Me = W, Ti, ...)	a-C:H:X (X = Si, O, N, F, B, ...)	-	-	-	-	-	-

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als den angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und der Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dr. Steffen Schulze und Gisela Baumann von der Fachgruppe Physik im Strukturlabor der TU Chemnitz waren an folgenden Untersuchungen wie folgt beteiligt:
  - Querschnittspräparation von c-BN- und ta-C-Schichten.
  - Durchführung der in der Arbeit dargestellten REM-Aufnahmen
  - Durchführung der in der Arbeit dargestellten TEM-Aufnahmen
  - Durchführung der in der Arbeit dargestellten EELS-Untersuchungen.
  
2. Dr. Maxim Kurnichuk vom Lehrstuhl Festkörperphysik der TU Chemnitz und Dr. Chudoba von der ASMEC GmbH Rossendorf waren an folgenden Untersuchungen wie folgt beteiligt:
  - Bestimmung der Härte und des E-Moduls der in der Arbeit dargestellten Schichten mittels Nanoindentationmessungen.
  
3. Dr. Lehmann vom Institut Physikalische Chemie der Universität Heidelberg war an folgenden Untersuchungen wie folgt beteiligt:
  - Bestimmung der Dichte und des E-Moduls der in der Arbeit dargestellten Schichten mittels Oberflächenwellenspektroskopie.
  
4. Prof. Wißuwa, Fachbereich Maschinenbau an der Hochschule Mittweida (FH) University of Applied Sciences war an folgenden Untersuchungen wie folgt beteiligt:
  - Durchführung der Bohrversuche mit den ta-C beschichteten Bohrern.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Callenberg, November 2007

## Thesen

1. In dieser Arbeit wurden die Abscheidung von wasserstofffreien tetragonal gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten mittels Laserpulsablation und die Abscheidung von kubischen Bornitridschichten mittels ionengestützter Laserpulsablation untersucht. Zu Beginn erfolgt eine kurze Einleitung zu den beiden Materialien Kohlenstoff und Bornitrid und eine Analyse des wissenschaftlichen und technischen Standes.
2. Der Prozess der Laserpulsablation sowie die Eigenschaften des ablatierten Teilchenstromes wurden an einem hexagonalen Bornitridtarget bei einer Laserwellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  und einer Pulsdauer von  $\tau = 30 \text{ ns}$  untersucht. In einem Fluenzbereich von 10 bis 40  $\text{J/cm}^2$  werden dabei zwischen  $10^{15}$  und  $10^{16}$  Teilchen mit einer rotationssymmetrischen Kosinusverteilung 10-ter Ordnung um die Targetnormale und einer mittleren kinetischen Energie von 60 bis 150 eV ablatiert. Die Ablationsschwelle lag bei  $H_g = 1,4 \text{ J/cm}^2$  und der Absorptionskoeffizient mit einem Wert von  $\alpha = 1,56 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich von metallischen Stoffen.
3. Die kinetische Energie der Teilchen im ablatierten Teilchenstrom ist über einen schmalen Energiebereich verteilt und kann mittels der Maxwellshiftverteilung beschrieben werden.
4. Der ablatierte Teilchenstrom besteht aus atomaren Neutralteilchen aber auch aus Ionen und Elektronen mit jeweils etwa gleicher Anzahl. Mittels Langmuirsondenmessungen wurde bei einer Laserpulsfluenz von 30  $\text{J/cm}^2$  ein Anteil an Ionen von 50 % bestimmt.
5. In Berechnungen zur Bewegung des ablatierten Teilchenstromes konnte nachgewiesen werden, dass sich die Elektronen und Ionen durch die hohen Coulombwechselwirkungen nicht voneinander entfernen können und die Elektronen fast ihre gesamte Energie auf die Ionen übertragen, wodurch sich deren Energie in etwa verdoppelt und sich beide Teilchenarten als quasineutraler Teilchenstrom zum Substrat bewegen.
6. Die Teilchenemissionsdauer vom Target beträgt ca. 30 ns und entspricht in etwa der Pulsdauer des verwendeten Lasers. Durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Teilchen innerhalb der Maxwellshiftverteilung ändern sich die Teilchenpulslänge, die Teilchenpulsdauer und die Teilchenpulsstromstärke während sich der ablatierte Teilchenstrom

vom Target entfernt. Direkt nach der Ablation wurde bei einer mittleren kinetischen Energie der Teilchen von 100 eV und einer Anzahl an ionisierten Teilchen von  $5 \cdot 10^{15}$  eine Teilchenpulslänge von 1,3 mm, eine Teilchenpulsdauer von 30 ns und eine Teilchenpulsstromstärke von 26703 A berechnet. Bei einer Entfernung des Teilchenstromes von 7 cm vom Target, was etwa dem Abstand von Target und Substrat während der Abscheidung entspricht, betragen die Teilchenpulslänge 11,3 mm, die Teilchenpulsdauer 305 ns und die Teilchenpulsstromstärke 2627 A.

7. Wasserstofffreie überwiegend tetragonal gebundene amorphe Kohlenstoffschichten mit einem  $sp^3$ -Bindungsanteil von bis zu 85 % und einer Vickersmikrohärte von 65 GPa wurden mittels Laserpulsabscheidung bei Laserpulsfluenzen größer  $6 \text{ J/cm}^2$  und Substrattemperaturen unter  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  erzeugt. Die hohen mechanischen Spannungen konnten mittels konventionellen thermischen Temperns reduziert werden. Durch die Entwicklung des Laserpulstempverfahrens wurde erstmals eine neue Möglichkeit gezeigt, wie die mechanischen Spannungen in den Schichten ohne thermische Belastung des Substrates selbst schnell und nahezu vollständig reduziert und ta-C-Schichten mit dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich durch alternierende Abscheidung und Laserpulsentspannung von Subschichten abgeschieden werden können.
8. Die abgeschiedenen ta-C-Schichten zeigen mechanische und optische Eigenschaften, die denen von Diamant ähneln. Sie besitzen hohe Werte für die Härte (60 – 65 GPa), den E-Modul (880 – 920 GPa) verbunden mit einer geringen Oberflächenrauigkeit, einem niedrigen Reibungskoeffizienten (0,08 – 0,2) sowie eine geringe Verschleißrate ( $1 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ). Durch den Einsatz von Haftvermittlerzwischenschichten auf der Basis von Borkarbid und Wolframkarbid wurde eine hohe Haftfestigkeit der ta-C-Schichten auf verschieden Substratmaterialien (Kritische Last 55 N auf Hartmetall und 33 N auf Stahl) erreicht. Dass sich ta-C-Schichten hervorragend für den Einsatz als Verschleißschutzschichten eignen, konnte durch Bohrversuche nachgewiesen werden. So zeigte ein Bohrer, der mit einer  $2 \mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht versehen wahr, eine um 24 % geringere erforderliche Vorschubkraft, eine Amplitude der Vorschubkraft von einem Drittel und nur einen sehr geringen Verschleiß gegenüber eines unbeschichteten Bohrers.
9. Auf der Basis der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zur Abscheidung der ta-C-Schichten sollte das Ziel für weiterführenden Arbeiten in der Optimierung der Haftfestig-

keit, die gezielte Einstellung zum einen von Härteverläufen durch Variation der Laserpulsfluenz und zum anderen von Spannungsverläufen durch Variation der Laserpulsentspannungsparameter lateral und über die Dicke der Schichten liegen, um die Schichte der jeweiligen Anwendung genau anpassen zu können.

10. Nahezu phasenreine kubische Bornitridschichten mit einem  $sp^3$ -Bindungsanteil von bis zu 95 % und einer Vickersmikrohärte von bis zu 45 GPa wurden mittels ionengestützter Laserpulsabscheidung bei Laserpulsfluenzen größer  $25 \text{ J/cm}^2$  und Substrattemperaturen von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  erzeugt. Eine hohe Haftfestigkeit der c-BN-Schichten auf den Substraten wurde erreicht, wenn diese auf hexagonalen Bornitridschichten abgeschieden werden. Die c-BN-Schichten besitzen eine nanokristalline Struktur mit Kristallitgrößen von bis zu 30 nm. Eine Reduzierung der mechanischen Spannungen in den c-BN-Schichten von 10 – 12 GPa nach der Abscheidung auf einen Wert von 5,5 GPa konnte durch 40 minütiges konventionelles thermisches Tempern bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden. In ersten Untersuchungen hat sich gezeigt, wie sich die mechanischen Spannungen von c-BN-Schicht durch Laserpulstempen mittels Fluorlaser prinzipiell reduzieren lassen.
11. Die Abscheidung von dicken c-BN-Schichten wurde durch den Einbau der während des Ablationsprozesses entstehenden hexagonalen Partikulate in die Schichten, die eine Größe von einigen 100 nm besitzen, verhindert. Der hohe Ionisationsgrad des ablatierten Teilchenstromes eröffnet die Möglichkeit, durch den Einsatz von Magnetfeldern eine Reduzierung bzw. Beseitigung der Partikulate in den Schichten zu erreichen. Der Einsatz von elektrischen Feldern ist auf Grund der hohen Konzentration an geladen Teilchen im ablatierten Teilchenstrom nicht möglich.
12. Eine Reduzierung der Partikulatdichte in den Schichten wurde durch die Verwendung von geraden Magnetfeldanordnungen, die eine Konzentrierung des ionisierten Teilchenstromes hervorrufen, erreicht. Eine vollständige Beseitigung der Partikulate ergab sich, als gekrümmte Magnetfeldanordnungen eingesetzt wurden, bei denen die direkte Linie zwischen Target und Substrat versperrt ist. Dabei werden die ionisierten Teilchen des ablatierten Teilchenstromes abgelenkt und nur diese zu Schichtbildung genutzt. Durch den Einsatz von Magnetfeldern erhöhte sich der Ionisationsgrad des ablatierten Teilchenstromes auf nahezu 100 %, wodurch fast alle ablatierten Teilchen zur Schichtbildung genutzt werden konnten.

13. Durch den Einsatz eines zweiten Targetlaserstrahles konnte eine weitere Möglichkeit gefunden werden, die Partikulatdichte in den Schichten zu reduzieren. Das beste Ergebnis wurde erreicht, wenn der zweite Laserstrahl mit einer Laserpulsfluenz von  $2,5 \text{ J/cm}^2$  30 ns nach dem ersten auf das Target auftraf und sich die Flächen beider Laserstrahlen überdeckten.