

Institut für Chemie Anorganischer Materialien
der Technischen Universität München

**Vergleichende Untersuchungen der Darstellung und Eigenschaften von
superharten Nanokompositen dargestellt durch Plasma CVD und reaktive Zerstäubung**

Hans-Dieter Männling

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H.J. Neusser

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. St. Veprek
2. Univ.-Prof. Dr. A. Türler

Die Dissertation wurde am 22.09.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 13.10.2003 angenommen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken ohne deren Mithilfe diese Dissertation nicht entstanden wäre.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Stan Veprek für das entgegengebrachte Vertrauen und für die interessante Themenstellung herzlichst bedanken.

Des weiteren bedanke ich mich bei meinen Kollegen/innen Pavla Karvankova und Jan Prochazka, für die zahlreichen Fachgespräche.

Ein besonderer Dank gebührt meinen ständigen festangestellten Kollegen/innen Ulla Madan-Sing, Helen Lemmermöhle, Albert Englert und Gerhard Stohwasser für die aufmunternden Worte, wie auch für die sofortige und korrekte Ausführung in Auftrag gegebener Arbeiten.

Vielen Dank an Frau Maritza Veprek-Heijman für die tatkräftige Unterstützung durch die vorgenommenen XPS-Messungen.

Ebenso ein Dankeschön an das Team von Prof. Dr. Dollinger, insbesondere Herrn Dr. Bergmaier, für die schnelle und gewissenhafte Ausführung der ERD-Messungen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie Karin, Lena und Kai Baunacher für die Geduld und Unterstützung, auch in schwierigen Zeiten.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
1. Einleitung und Problemstellung	3
2. Konzept für superharte Materialien	5
2.1 Ideale und praktische Festigkeit und Härte von Materialien	5
2.2 Konzept für das Design superharter Materialien	8
2.3 Plasmachemische Abscheidung aus der Gasphase (P CVD).....	11
2.4 Physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD).....	13
3.1 Aufbau der Apparatur für die plasmachemische Abscheidung aus der Gasphase (P CVD)	18
3.1.1 Durchführung der Abscheidung	20
3.2 Aufbau der Anlage für plasmaphysikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD)	22
3.3 Härtemessung	28
3.3.1 Härtemessung nach Vickers	29
3.3.2 Messungen der Härte und des Elastizitätsmoduls an den Schichten nach dem Last- Eindringtiefen-Verfahren.....	29
3.3.3 Bestimmung der biaxialen Spannung in den Schichten	36
3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)	38
3.4.1 Röntgenbeugung	38
3.4.2 Linieverbreiterung aufgrund geringer Kristallitgröße	39
3.4.3 Linienverbreiterung durch heterogene Spannungen	40
3.4.4 Bestimmung der Vorzugsorientierung.....	42
3.5 XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)	42
3.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive-Röntgenspektren-Analyse (EDX)	44
3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	44
3.6.2 Energiedispersive-Röntgenspektren-Analyse (EDX).....	45
3.7 Elastische Rückstreuungsspektroskopie (ERD).....	46
4.1 Ergebnisse der P CVD Abscheidung.....	48
4.1.1 Abhängigkeit des E-Moduls von der plastischen Härte	51
4.1.2 Einfluss von Sauerstoff und Chlor auf die Schichteigenschaften.....	53

4.1.3 Langzeitstabilität der ultraharten Schichten	68
4.2 Ergebnisse der PVD Abscheidungen.....	72
4.2.1 Optimierung für die TiN Abscheidung.....	72
4.3 Abscheidung und Charakterisierung von nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ Nanokompositen.....	85
4.3.1 Abscheidung mit SiH ₄ als Siliciumquelle.....	85
4.3.1.1 Die a-Si ₃ N ₄ zu TiSi ₂ -Phasenzusammensetzung als Funktion der Temperatur.....	85
4.3.1.2 Siliciumeinbau in den Schichten in Abhängigkeit vom Druck	88
4.3.2 Einbringen des Siliciums in die Schichten in Form eines festen Siliciumtargets.....	99
4.3.3 Veränderung der Schichtmorphologie in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen	106
4.4 Thermische Stabilität von nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ /a-nc-TiSi _x	111
4.4.1 Thermische Stabilität von nc-Cr ₂ N/Ni im Vergleich zu nc-(Ti _{1-x} Al _x)N/a-Si ₃ N ₄ ... und nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ /a-nc-TiSi _x	115
4.5 Thermische Stabilität von nc-(Ti _{1-x} Al _x)N/a-Si ₃ N ₄	117
5. Zusammenfassung	131
6. Literatur	133

1. Einleitung und Problemstellung

Werkstoffe und Materialien erfahren stetige Verbesserungen und Optimierungen. Um die Effizienz von Maschinen, insbesondere CNC-Maschinen („Computerized Numerical Controlled“), zu erhöhen, sind Werkzeuge notwendig, die bei einer hohen Schnittgeschwindigkeit eine lange Standzeit besitzen. Das bedeutet, dass sowohl die thermische Stabilität wie auch die Härte des Werkzeugs gegenüber dem Werkstück sehr groß sein muss. Nur so ist eine Erhöhung des Durchsatzes zu gewährleisten. Während für den anfänglichen Werkzeugeinsatz Hartmetallplatten aus gesintertem Wolframcarbid genügten („WIDIA“¹), müssen für die heutige Fertigung diese Wendschneideplatten zusätzlich oberflächenveredelt werden, um den steigenden Ansprüchen der Oberflächengüte und der Steigerung des Durchsatzes gerecht zu werden. Deshalb sind seit den frühen Siebziger Jahren Versuche unternommen worden die Werkzeuge mit weiteren Schutzschichten zu versehen. Hierzu kamen zunächst Übergangsmetallcarbide zum Einsatz wie z.B. TiC, ZrC, TaC etc.. Diese Schutzschichten zeichneten sich durch einen sehr hohen Schmelzpunkt und eine hohe plastische Härte aus. Die Schichten zeigten nur einen entscheidenden Nachteil für die Stahlbearbeitung: Der Kohlenstoff in den Schichten wurde bei der Bearbeitung im Stahl gelöst, woraufhin die Schicht ihre Funktion verlor. Ebenso ist der Reibungskoeffizient von Schutzschichten, die auf Carbidbasis beruhen, für die moderne Stahlbearbeitung zu hoch, was einen erheblichen Verbrauch an Kühlmittel nach sich zieht. Deshalb werden moderne Schutzschichten nicht auf Carbidbasis hergestellt, sondern mehr und mehr auf Übergangsmetallnitridbasis. Hierbei fand zunächst Titannitrid (TiN) seine Anwendung. Reine TiN Beschichtungen konnten die Standzeit eines Werkzeugs um den Faktor zwei verbessern. Diese Verbesserung wurde sowohl der relativ hohen Härte der Schichten zugeschrieben (18-20 GPa) wie auch der Erniedrigung des Reibungskoeffizienten zwischen Werkzeug und Werkstück. Diese Erniedrigung des Reibungskoeffizienten hat zudem den Vorteil, dass weniger Kühlmittel für die Kühlung des Werkzeuges benötigt wird. Hierdurch können erhebliche Kosten eingespart werden. Da reines TiN eine zu niedrige thermische Stabilität (die Oxidation beginnt bei

¹ Der Begriff WIDIA leitet sich von „Wie Diamant“ her. Der Begriff wurde 1923 von der Firma Krupp eingeführt.

ca. 550°C [Münz 1986]) besitzt, ist diese Funktionsschicht nicht für alle Anwendungen nutzbar. Aus diesem Grund werden Werkstoffkombinationen eingesetzt wie Titanaluminiumnitrid ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$) oder Titanaluminiumsiliciumnitrid $\text{nc}-(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ um diesen Nachteil einzuschränken. Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten aus nanokristallinem Titannitrid mit amorphen Siliciumnitrid ($\text{nc-TiN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$) ist eine neue Generation von Beschichtung, die auf der Basis der Nanokomposite beruhen. Dies sind Werkstoffe, die erst seit jüngster Zeit ihren Einzug in die Beschichtungsindustrie halten.

Der Vorteil einer solchen Funktionsschicht ist nicht nur der geringe Preis für die Herstellung, sondern auch die erheblichen Verbesserungen der tribologischen Eigenschaften des Werkzeuges bedingt durch die neuartige Beschichtung. Es wird gezeigt, dass diese Nanokomposite eine extrem hohe thermische Stabilität besitzen.

Diese Schichten werden meist durch PVD („Physical Vapour Deposition“) Techniken hergestellt. Hierzu wird ein Metalltarget durch Ionenzerstäubung oder Vakuumbogen-Verdampfung abgetragen und in einer Reaktivgasatmosphäre zum Substrat transportiert. Auf dem Substrat wird so eine Schicht abgeschieden, deren Struktur und Zusammensetzung durch die Abscheideparameter geregelt wird. Eine solche Apparatur wurde in dieser Arbeit für die Darstellung von $\text{nc-TiN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach einem neuen Konzept aufgebaut und in Betrieb genommen.

Für die Abscheidung auf Hartmetallschneideplatten kommen gelegentlich noch CVD („Chemical Vapour Deposition“) Prozesse zur Anwendung. Dieser Prozesstyp wird zunehmend von PVD Prozessen verdrängt, da in den entstehenden Schichten häufig noch reaktive Komponenten der verwendeten Reaktanden vorhanden sind, welche im Regelfall, die tribologischen Eigenschaften verschlechtern. Zudem müssen für die Darstellung der Schichten sehr hohe Temperaturen (teilweise über 1000°C) verwendet werden wodurch nur refraktäre Materialien beschichtbar sind.

Ziel dieser Arbeit ist es mit einer neuen PVD-Apparatur harte $\text{nc-TiN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ Schichten darzustellen, und diese mit über P CVD dargestellte Schichten zu vergleichen. Daneben wurde noch die thermische Stabilität von $\text{nc}-(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ Schichten untersucht, die in einer Industrieanlage dargestellt wurden.

2. Konzept für superharte Materialien

2.1 Ideale und praktische Festigkeit und Härte von Materialien

Die Härte eines Festkörpers ist charakterisiert durch den Widerstand des Festkörpers gegen das Eindringen eines anderen Körpers. Je höher die Härte desto geringer ist auch die plastische Deformation des Festkörpers [Tabor 1951]. Die obere Grenze für die Härte eines Materials wird durch die Festigkeit der Bindungen im Material bestimmt. Gehen wir von der Potentialkurve einer Bindung (Abb. 2.1.1) aus, ist die erste Ableitung der Bindungsenergie nach der Bindungslänge die Kraft, die man aufbringen muss, um die Bindung in der gegebenen Länge zu halten. Die zweite Ableitung bei dem Gleichgewichtsabstand ist dann die Widerstandsfähigkeit der Bindung gegen reversible (elastische) Verformung - der Elastizitätsmodul:

$$E_{\text{mod}} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \left[\frac{d^2 E_b}{da^2} \right]_{a_0} \cdot a_0^2 \quad (2.1.1)$$

mit

E_{mod} : Elastizitätsmodul (GPa)

σ : Spannung (GPa)

ε : Verformung

a_0 : Bindungslänge im Gleichgewichtszustand (m)

E_b : Bindungsenergie (GPa)

a : Bindungslänge im verformten Zustand (m)

wobei für die Verformung folgender Zusammenhang gilt:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (2.1.2)$$

Ein Material mit hoher Härte muss also eine interatomare Potentialkurve mit hoher Krümmung haben, in anderen Worten, eine hohe Bindungsenergie bei geringer Bindungslänge. Die Anzahl solcher Bindungen im Material sollte möglichst hoch sein, also muss die Koordinationszahl hoch sein.

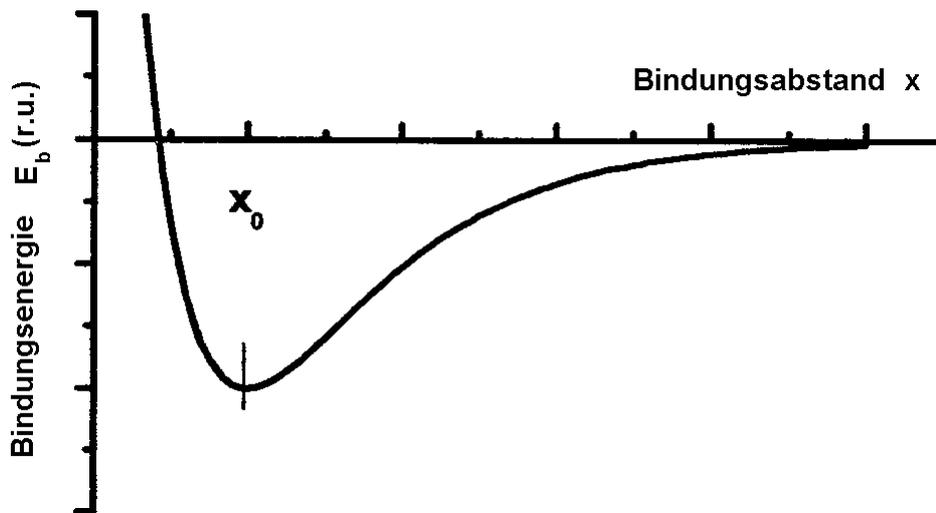


Abbildung 2.1.1: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Bindungsabstand

Aus den vorher genannten Gründen folgt, dass kovalente Verbindungen der ersten Periode mit hohen Koordinationszahlen und kleinen Atomradien die härtesten uns bekannten Materialien bilden. Hierbei steht Diamant (Bindungslänge: 1,54 Å [Kleber 1990]) an erster Position gefolgt von kubischem Bornitrid (c-BN) [Sung 1996].

Aufgrund der vorher genannten Gründe wurde von Cohen folgende Formel entwickelt, die das Bulkmodul vieler Materialien aufgrund ihrer Kristallchemie vorhersagbar macht [Cohen 1985, 1989, 1994, 1996].

$$B = \frac{(N_c) (1971 - 220\lambda)}{4 a_0^{3,5}} \quad (2.1.3)$$

mit

B : Bulkmodul (GPa)

N_c : mittlere Koordinationszahl

λ : Ionizität der Bindung

a_0 : Bindungslänge (Å)

Aus der Formel ist klar zu ersehen, dass Verbindungen mit einem geringen Bindungsabstand, einer hohen Koordinationszahl und einer minimalen Polarität der Bindung, einen großen Bulkmodul erwarten lassen und demzufolge eine große Härte.

Aus diesem Grund wurde ebenfalls eine hohe Härte für C_3N_4 erwartet. Dies lies sich allerdings nicht durch experimentell erzielte Resultate bestätigen [Veprek 1995]. Die gemessenen plastischen Härten für das hergestellte amorphe C_3N_4 betragen lediglich 30 GPa.

Für einen Festkörper zählt folgender Zusammenhang zwischen Schubmodul, Youngscher Modul und Bulkmodul:

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.1.4)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.1.5)$$

mit

B : Bulkmodul (GPa)

ν : Poisson Zahl

E : Youngscher Modul (GPa)

G : Schubmodul (GPa)

Bei bekanntem Elastizitätsmodul kann das Schubmodul berechnet werden. Die plastische Deformation eines Einkristalls wird am leichtesten durch Scherung ausgelöst. Die für das Abgleiten von Netzebenen benötigte kritische Schubspannung entspricht der idealen Festigkeit eines Kristalls [Kelly 1986]:

$$\sigma_c^{(\text{Kristall})} \approx 0,1 G \quad (2.1.6)$$

mit

$\sigma_c^{(\text{Kristall})}$: Schubspannung (GPa)

Ebenso kann die maximale Festigkeit eines idealen Glases aus der „universalen Dekohesionskurve“ wie folgt ermittelt werden:

$$\sigma_C^{(Glas)} = \frac{1}{2,72} \sqrt{\frac{2E\gamma}{a_0}} \quad (2.1.7)$$

mit

$\sigma_C^{(Glas)}$: Zugspannung (GPa)

γ : Oberflächenenergie (J/m²)

a_0 : Bindungsabstand (m)

E : Youngscher Modul (GPa)

Für reale Festkörper müssen zu den bereits getroffenen Überlegungen noch die Makrokristallinen Eigenschaften einbezogen werden. Aus der folgenden Beziehung lässt sich entnehmen, welche Faktoren die reale Festigkeit eines Materials beeinflussen:

$$\sigma_C \propto \sigma_P + k_{SOL} \sqrt{C} + (\sigma_0 + k_{GB} d^{-1/2})_{GB} + \alpha Gb \sqrt{\rho} + k_{RISS} \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}} \quad (2.1.8)$$

Der erste Term der Gleichung [Herzberg 1989] [Kelly 1986] gibt die Peierls-Nabarro Spannung wieder, welche die Fortpflanzung von Versetzungen bestimmt. Der zweite Term charakterisiert die Festigkeitsbeeinflussung durch gelöste Fremdatome („solution hardening“) wobei der Term C die Konzentration der Fremdatome angibt. Der dritte Term beschreibt die Auswirkung von Korngrenzenverfestigung durch veränderte Korngrößen. Diese nach den Autoren benannte Hall-Petch-Beziehung [Herzberg 1989] [Hall 1951] beschreibt die Korngrenzenverfestigung („grain boundary hardening“). Der vierte Term zeigt die Auswirkungen von Spannungen durch die Vervielfältigung von Versetzungen. Der letzte Term bezieht die Abhängigkeit des Risswachstums von der Risslänge a ein. Aus der Beziehung kann geschlossen werden, welche Maßnahmen notwendig sind, um superharte Materialien zu erhalten.

2.2 Konzept für das Design superharter Materialien

Als superharte Materialien werden Werkstoffe bezeichnet, deren plastische Härte über 40 GPa liegt. Die Härte kann hierbei mit verschiedenen Härteprüfverfahren be-

stimmt werden. Diese Härte kann nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen erreicht werden.

Allgemein ist die häufigste Ursache der plastischen Verformung die Versetzungsmultiplikation und –bewegung was sich im entstehen von Rissen auswirkt, die sich durch das Material fortsetzen. Für die kritische Spannung eines planaren Risses gilt:

$$\sigma_c = k_{RISS} \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \propto \frac{1}{\sqrt{2a}} \quad (2.2.1)$$

mit

σ_c : kritische Spannung senkrecht zur Rissebene (GPa)

γ : Oberflächenenergie (J/m²)

$2a$: Rißgröße (m)

E : Youngscher Modul (GPa)

Hieraus folgt, dass mit einer Verringerung der Kristallitgröße die kritische Spannung zunimmt, um einen Riss zu vergrößern. Sind die Kristallite noch zusätzlich in einer amorphen Matrix eingebettet, ist ein entstehender Riss auf die Länge der Kristallite beschränkt. Falls der Riss in der amorphen Phase entstehen sollte ist dieser auf das Volumen zwischen der einzelnen Kristallite begrenzt.

In der Vergangenheit wurde z.B. für gesinterte Werkstoffe und Keramiken versucht durch die Verringerung der Korngröße der gesinterten Komponente eine Erhöhung der Härte zu erreichen. Dies geschah als logische Konsequenz der Hall-Petch Beziehung (siehe Gleichung 2.1.8) [Hall 1951] [Petch 1953]:

$$\sigma_k = \sigma_0 + k \cdot d^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.2)$$

mit

σ_k : minimale Spannung für plastische Verformung (Pa)

σ_0 : Reibungswiderstand der Versetzung an der Gleitebene (Pa)

k : Widerstand der Korngrenzen (N/m^{3/2})

d : Kristallitgröße (m)

Die Hall-Petch Beziehung beschreibt die Härtesteigerung von Metallen mit abnehmender Korngröße. Es wurde beobachtet, dass für Legierungen mit abnehmender Korngröße eine Erhöhung der Härte erzielt wird [Hahn 1997] [Siegel 1995]. Es zeigte sich jedoch, dass diese Beziehung nur für Kristallite größer als 20 nm gilt. Für kleinere Kristallite wird eine Erniedrigung der Härte als Folge des Korngrenzgleitens beobachtet [Veprek 1999] [Musil 1998]. Hierbei spricht man von der so genannten negativen Hall-Petch Beziehung. Um für geringe Korngrößen das Korngrenzgleiten zu verhindern, müssen scharfe Phasenübergänge vorhanden sein.

Von Koehler wurde folgender Schichtaufbau, die so genannte Heterostruktur, vorgeschlagen um die Härte der Schichten zu erhöhen [Koehler 1970]:

Zwei Materialien (A und B mit $G(A) < G(B)$) mit unterschiedlichen Schubmodulen sollten epiktaktisch abwechselnd auf ein Substrat aufgebracht werden. Die Schichtdicke der einzelnen Lagen sollte so dünn gewählt werden, dass keine Versetzungsquellen innerhalb der Schichten aktiv werden können. Wird nun eine äußere Spannung auf die Schicht angelegt, die eine Versetzung innerhalb der Schicht A auslöst, kann diese die Grenzfläche zwischen A und B nicht überwinden. Sie wird am wandern gehindert. Um die Versetzung voranzutreiben, ist eine sehr hohe äußere Spannung notwendig. Die plastische Härte des Materials steigt.

Viele Experimente und bereits dargestellte Schichten bestätigten diese Theorie. Problematisch bei der Darstellung der Heterostrukturen ist die scharfe Phasengrenze zwischen den einzelnen Schichten. Die beiden Materialien müssen abwechselnd auf dem Substrat aufgebracht werden, was für die Produktion einen erheblichen Aufwand bedeutet.

Das Konzept der superharten Nanokomposite von Veprek [Veprek 1995] [Veprek 1996] [Veprek 1999] [Veprek 2000] umgeht dieses Problem der Herstellung. Wenn man ein nicht mischbares binäres oder ternäres System durch thermodynamische Segregation in eine kristalline und eine amorphe Phase aufteilt, wobei die kristalline Phase eine Kristallitgröße im Nanometerbereich besitzt, ist ebenso eine Steigerung der Härte zu beobachten. Hierbei können alle am Aufbau der Schicht beteiligten Komponenten direkt in einem Arbeitsschritt eingebracht werden. Durch die spinodale Zersetzung bildet sich eine Nanostruktur, die neben einer hohen plastischen Härte eine hohe thermische Stabilität gegenüber Rekristallisation zeigt. Es ist ebenso zu

beobachten, dass für einen optimalen Bedeckungsgrad der kristallinen Phase durch die amorphe Phase eine maximale plastische Härte auftritt [Niederhofer 2000] [Nesladek 2000] [Veprek 2000] [Niederhofer 2001] [Karvankova 2003] [Prochazka 2003]. Die folgende Abbildung verdeutlicht dieses Konzept.

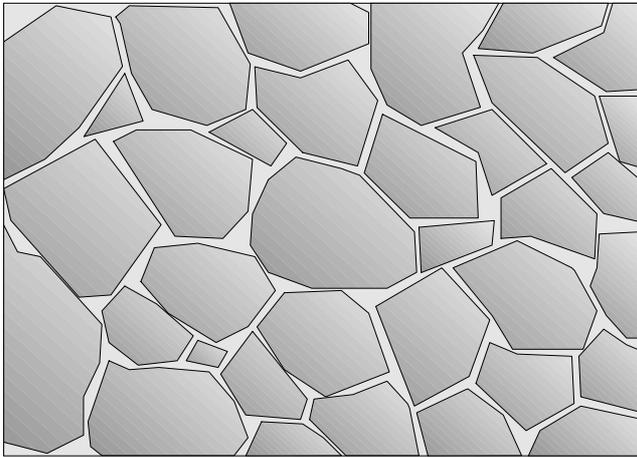


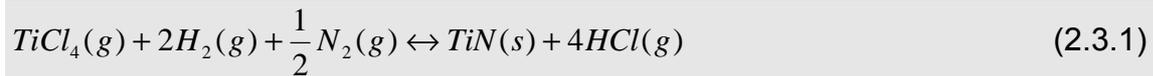
Abb. 2.2.1: Modell der zweiphasigen Nanokomposite. Die TiN Kristallite sind in einer amorphen Matrix aus Si_3N_4 eingebettet.

Ist zwischen den einzelnen Phasen eine optimale Bedeckung erzielt, so ist eine maximale Härte von bis zu 50 GPa zu beobachten.

Neben der großen Härte ist eine hohe Bruchzähigkeit des Systems zu beobachten. Durch die Mikrostruktur des Materials ist das Auftreten von Mikrorissen auf die Kristallitgröße der TiN-Kristallite beschränkt, was eine deutliche Härtesteigerung nach sich zieht.

2.3 Plasmachemische Abscheidung aus der Gasphase (P CVD)

Plasmaverfahren werden dort eingesetzt, wo die Produkte aus den Edukten unter Normalbedingungen nur schwer zugänglich sind. Hierzu bietet sich das P CVD („Plasma Chemical Vapour Deposition“) Verfahren an. Dies wird im folgendem am Beispiel TiN, näher erläutert. Bei folgender Reaktion liegt das Reaktionsgleichgewicht unter Normalbedingungen auf der linken Seite der Reaktionsgleichung:



Um rein thermisch Titannitrid aus verdampftem Titan-tetrachlorid, Wasserstoff und Stickstoff herzustellen wäre eine Temperatur von über 900°C notwendig. Um die Reaktion in Richtung der Produkte zu verschieben bestehen zwei Möglichkeiten: Durch eine nichtisotherme Niederdruckentladungen kann der Reaktionsablauf im Bezug auf die thermodynamischen Standardwerte umgekehrt werden [Veprek 1976] oder die Temperatur wird auf über 900°C erhöht. Diese Temperaturen wären allerdings für zu beschichtende Materialien wie z.B. rostfreiem Stahl oder Hochgeschwindigkeitsstahl („high speed steel“, HSS) etc. zu hoch. In diesen Temperaturbereichen können ausschließlich refraktäre Materialien wie Hartmetall etc. beschichtet werden. Um die hohen Temperaturen zu vermeiden und auch Bauteile aus Stahl beschichten zu können, wird mit Plasma unterstützten Prozessen gearbeitet. In einem Plasma werden die gasförmigen Edukte durch hochenergetische Elektronen dissoziiert, so dass Reaktionen, die rein thermisch erst bei sehr hohen Temperaturen stattfinden würden, bereits bei wesentlich niedrigeren erfolgen. So kann die Bildung von TiN, bei der in dieser Arbeit beschriebenen P CVD Apparatur, bereits bei Temperaturen von 300 °C beobachtet werden [Reiprich 1995] [Veprek 1993] [Patscheider 1996]. CVD Prozesse sind ungerichtet, das heißt, die gesamte Oberfläche der Elektrode wird die Reaktion mit einbezogen wodurch auch Werkstücke, die eine komplizierte Form besitzen, von allen Seiten beschichtet werden.

Deshalb befinden sich nach wie vor einige der hier aufgeführten CVD Verfahren in der industriellen Anwendung trotz ihrer Nachteile durch Verunreinigungen. Folgende CVD Verfahren werden in der heutigen Industrie noch angetroffen:

- thermisches CVD
- Metallorganisches bzw. organometallisches CVD (MOCVD bzw. OMCVD)
- Plasma CVD (P CVD)

Der Nachteil von CVD liegt in dem Entstehen oder dem Vorhandensein von reaktiven Komponenten, die von den Edukten stammen und in der entstehenden Schicht eingebaut werden. Dies wirkt sich im Regelfall negativ auf die Schichteigenschaften aus (Abschnitt 4.1).

2.4 Physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD)

Unter dem Begriff PVD werden heutzutage viele verschiedene Prozesse zusammengefasst, bei denen physikalisch Feststoffe in die Gasphase überführt und auf einem Substrat wieder abgeschieden werden. Folgende Verfahren finden hierbei ihre Anwendung:

- thermisches Aufdampfen
- Ionenzerstäubung („Sputtering“)
- Ionenplattieren
- Vakuumlichtbogen-Verdampfung („Vacuum-Arc-Evaporation“)
- Laserverdampfung

Bei einem PVD Prozess wird das aufzubringende Material vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand überführt und dann auf einem Substrat abgeschieden. Je nach Art der Überführung vom festen in den gasförmigen Zustand werden die folgenden Methoden unterschieden: Rein thermisch, das heißt, das zu verdampfende Material wird in einer Vakuumkammer mittels hoher Temperatur, welche z.B. durch einen Ofen, induktiv oder durch einen Elektronenstrahl, in die Gasphase überführt und auf dem Substrat abgeschieden. In der Hartstoffbeschichtungsindustrie finden ebenso Vakuumlichtbogen-Verdampfungsverfahren ihre Anwendung. Sie wird hauptsächlich für die Beschichtung von Schneidwerkzeugen wie Wendeschneideplatten verwendet [Holubar 2000] [Freller 1987].

Je nach Substratbeschaffenheit und erwünschten tribologischen Eigenschaften der Schichten muss entschieden werden, welcher Prozess für die Darstellung am geeignetsten ist, da die Schichteigenschaften sowohl über die Darstellungsmethode wie auch über die Prozessparameter gesteuert werden.

Über Ionenzerstäubung veredelte Oberflächen sind mittlerweile weitläufig verbreitet. Dieser Prozess ist einer der am häufigsten verwendete in der Beschichtungstechnologie. Wir benutzen in unserem alltäglichen Umgang ständig Artikel und Gegenstände, die über Ionenzerstäubung veredelt wurden. So ist ein Gegenstand wie eine Gabel oder ein Türgriff häufig nochmals über Ionenzerstäubung oberflächenveredelt. Für Ionenzerstäubungsprozesse wird das zu verdampfende Material als Festkörper und so genanntes „Target“ in die Vakuumapparatur eingebracht. Zwischen dem Sub-

strat und dem Target wird eine genügend hohe Spannung und genügend großer Strom angelegt. Durch dieses elektrische Feld wird das eingeleitete Gas ionisiert. Die Ionen werden durch die geeignete Wahl der Polarität, der angelegten Spannung in Richtung des Targets beschleunigt und zerstäuben bei ausreichender Energie das Targetmaterial. Als Zerstäubungsgas wird im Regelfall ein Edelgas verwendet. Dem Zerstäubungsgas können weitere reaktive Komponenten zugesetzt werden, welche dann mit dem zerstäubten Material reagieren. Man spricht dann auch von der reaktiven Zerstäubung. Der Vorteil dieses Prozesses liegt in seiner Universalität, die die Zerstäubung von praktisch allen Materialien erlaubt und der hohen Qualität der Oberfläche abgeschiedener Schichten bei ausreichend guter Prozesskontrolle. Deshalb findet diese Art der Prozessführung zunehmend Einzug in die Beschichtungsindustrie [Sproul 1996].

Seit Beginn der 70-er Jahre gewinnen in der industriellen Anwendung Zerstäubungssysteme mehr und mehr an Bedeutung. Während in den frühen 80-er Jahren Magnetronsysteme hauptsächlich nur in Forschungslabors vorzufinden waren, sind diese heutzutage als gängige Anlagen in der Industrie anzutreffen. Es ist hierbei ein Markt entstanden, der stetig wächst. Sie sind in der Beschichtungsindustrie für optische Beschichtungen (Reflexionsbeschichtungen), der Halbleiterindustrie (Leiterbahnen etc.), protektive Beschichtung (Werkzeuge, Oxidationsschutz, Kratzschutz etc.) usw. anzutreffen. Je nach Anwendung der Schicht, muss entschieden werden, aus welchen Materialien diese bestehen soll. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass für die Zerstäubung der Elemente eine Abhängigkeit zwischen der Ordnungszahl des Targetmaterials und der des verwendeten Gase besteht [Sigmund 1969]. Dies geht aus der Publikation von Sigmund hervor, wo die Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von der Ordnungszahl untersucht wurde. Neben der Ordnungszahl des zu zerstäubenden Elements ist auch die Energie der Ionen von Bedeutung. So ist stets eine Erhöhung der Ausbeute mit zunehmender Energie zu beobachten [Burnett]. Die Energie darf allerdings nicht zu groß werden, da sonst eine Implantation der Ionen tief in das Target stattfindet und die Zerstäubungsausbeute abnimmt [Rosenberg 1962] [Nenadovic 1990].

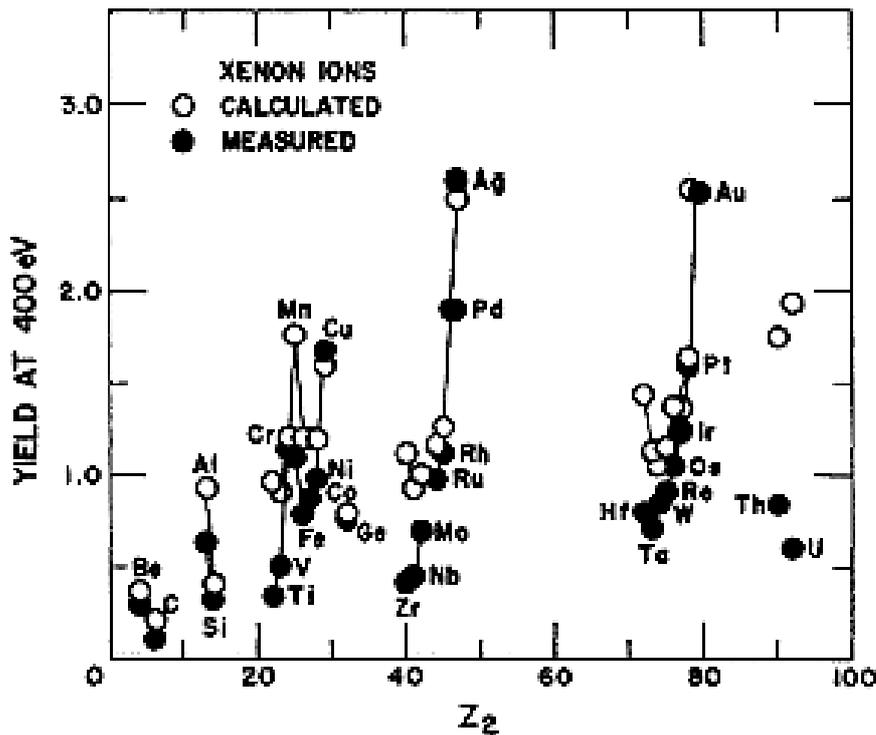


Abb. 2.4.1: Abhängigkeit der Ausbeute von der Ordnungszahl des zu zerstäubenden Targetmaterials [Sigmund 1969] von berechnetem (ausgefüllte Punkte) zu experimentell (offene Punkte) erhaltenen Wert. Als zerstäubendes Gas wurde Xe verwendet.

Im Bezug auf superharte Materialien werden zunehmend unterschiedliche PVD-Systeme zur Herstellung verwendet. Sie variieren in der Zusammensetzung der Targets, wie auch in der Zusammensetzung der eingeleiteten Gase. Ein heute gängiges System für die Ionenzerstäubung ist das „unbalanced Magnetron“ welches mit Gleichstrom (DC) oder gepulster Spannungsquelle betrieben wird. Es beruht auf den Arbeiten von Window et al. [Window 1986] [Window 1986a]. Das Target ist in allen Fällen als Kathode geschaltet [Elsinger 1992] [Sproul 1996]. Für die Darstellung von harten Materialien sind meistens die folgenden Beschichtungssysteme, unabhängig von der Targetzusammensetzung und der verwendeten Gasarten, im Einsatz:

- Niederspannungs-Elektronenstahl-Verdampfung („Low Voltage Electronbeam Evaporation“)
- Vakuum-Lichtbogenentladung („Cathodic Arc Deposition“)

- "Unbalanced Magnetron" [Münz 1991]

Jedes dieser Systeme besitzt seine Vor- und Nachteile, die für das jeweilige Einsatzgebiet der Schicht berücksichtigt werden müssen. Als eine der ersten industriellen Beschichtungen hat sich TiN durchgesetzt. Von der anfänglichen Darstellung mittels CVD geht man zunehmend zu PVD Techniken über. Diese Beschichtung lässt sich in einer PVD Anlage bei Temperaturen um 500°C herstellen, was bedeutet, dass auch Werkzeuge aus HSS beschichtet werden können [Sproul 1994].

Als Werkstoffkombination sind mittlerweile verschiedenste Elemente im Einsatz.

Während in den Anfängen für die Darstellung harter Materialien Carbidsysteme [Raghuram 1974] wie TiC und ZrC favorisiert wurden, sind heutzutage mehr die Übergangsmetallnitride anzutreffen. Um die Darstellung von superharten Materialien zu erreichen, wurden die Techniken zur Herstellung von harten Materialien übernommen und modifiziert. In der Gegenwart sind hierbei mannigfaltige Werkstoffkombinationen im Einsatz. Man ist von früheren Heterostrukturen abgekommen und versucht vermehrt Nanokompositschichten zum Einsatz zu bringen, welche auf dem von Veprek und seinen Mitarbeitern erstelltem Konzept begründet ist [Li 1992] [Veprek 1995a] [Veprek 1995b]. Dieses Konzept hat sich bereits für die Nanokomposite nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-W₂N/a-Si₃N₄ und nc-VN/a-Si₃N₄ bewährt. Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass dieses Konzept auch für das Nanokomposit nc-TiN/a-BN funktioniert [Karvankova 2003]. Diese Herstellungsmethode von superharten Beschichtungen hat eine erhebliche Zeit- und Energieersparnis zur Folge, was sich auf den Kostenfaktor, der zu beschichtenden Werkzeuge, auswirkt. Es kann mit einem Produktionsschritt die vollständige Schicht hergestellt werden ohne dass dieser unterbrochen werden muss, wie das für die Herstellung von Heterostrukturen notwendig ist.

Seit der jüngsten Vergangenheit fassen die Nanokomposite mehr und mehr Fuß in der industriellen Beschichtung wie z.B. für die Beschichtung von Wendeschneitplatten [Holubar 2000]. Die Schichten bestehen aus nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄, welche eine plastische Härte bis zu 45 GPa besitzen. Die thermische Stabilität der Schichten ist außerordentlich hoch.

In den Arbeiten von Musil sind verschiedenste superharte Schichten publiziert und beschrieben. Er verwendet für seine, über reaktive Magnetronzerstäubung hergestellte Schichten, hauptsächlich ein Übergangsmetallnitrid in Kombination mit einem

weichen Metall als Zwischenmaterial wie z.B. für (CrN)Ni oder (TiN)Mo [Regent 2001]. Die publizierten Schichten besitzen plastische Härten zwischen 40-50 GPa für (TiN)Mo und (CrN)Ni. Die gemessenen E-Module waren für nc-CrN/Ni um 250-350 GPa und für (TiN)Mo zwischen 100-450 GPa. Es wurde hierbei der Einfluss des Partialdrucks von N₂ auf die Schichteigenschaften untersucht. Ebenfalls von der Gruppe Musil stammen weitere Kombinationen wie (ZrN)Cu, (ZrN)Ni oder (AlN)Cu [Musil 1999] [Musil 2001] [Musil 2001a]. Für diese Schichten werden plastische Härten von bis zu 50 GPa berichtet. Die Angaben über die maximale Last während der Messung fehlen. Als Abscheideanlage wird in allen genannten Ausführungen von Musil at al. ein „unbalanced Magnetron“ verwendet. Allerdings handelt es sich bei den dargestellten Schichten um keine Nanokomposite.

Die Gruppe um Vaz und Rebouta verwendet ebenso als Grundbasis für superharte Schichten Nanokomposite. Auch sie stellten mit dem System nc-TiN/a-Si₃N₄ superharte Schichten mittels RF-Sputtern her. Es zeigte sich hierbei ein Zusammenhang zwischen der maximal erreichbare Härte und dem Si-Gehalt. Die maximalen Härte- werte von bis zu 40 GPa [Vaz 1998] wurden bei einem Siliciumgehalt um 5 At.% gemessen. Dieser Zusammenhang wurde ebenso in der Arbeit von Rebouta und seiner Gruppe beobachtet [Rebouta 2000].

Carvalho und seine Gruppe stellten Schichten auf der Basis (Ti,Al,Si)N mit einer industriellen Anlage von Alcatel her [Carvalho 2001]. Es handelt sich hierbei um Nanokomposite. In der Publikation sind allerdings nur die Härten erwähnt, welche sich um die 60 GPa belaufen. Angaben über Maximale Lasten fehlen abermals.

Patscheider et al. arbeitet ebenso auf dem Gebiet der Nanokomposite. Sie verwenden als Nanokristalline Phase TiC, welches in einer Matrix aus a-C:H eingebettet ist. Für einen Titangehalt von 45 At.% und einer Vorspannung von -240 V [Zehnder 2000] wurde eine maximale plastische Härte von bis zu 36 GPa beobachtet.

Die aufgeführten Literaturbeispiele stellen nur einen kleinen Teil der gesamten Publikationen über die Darstellung von „superharten“ Materialien mittels Zerstäubung dar. Seit der erstmaligen Beschreibung dieser Materialkombination durch Veprek et al. beschäftigen sich zunehmend mehr Gruppen mit dieser Problemstellung, was eine Flut an Publikationen nach sich zieht. Da es sich in den meisten Fällen nur um eine Wiederholung der früheren Resultate handelt werden sie hier nicht berücksichtigt.

3.1 Aufbau der Apparatur für die plasmachemische Abscheidung aus der Gasphase (P CVD)

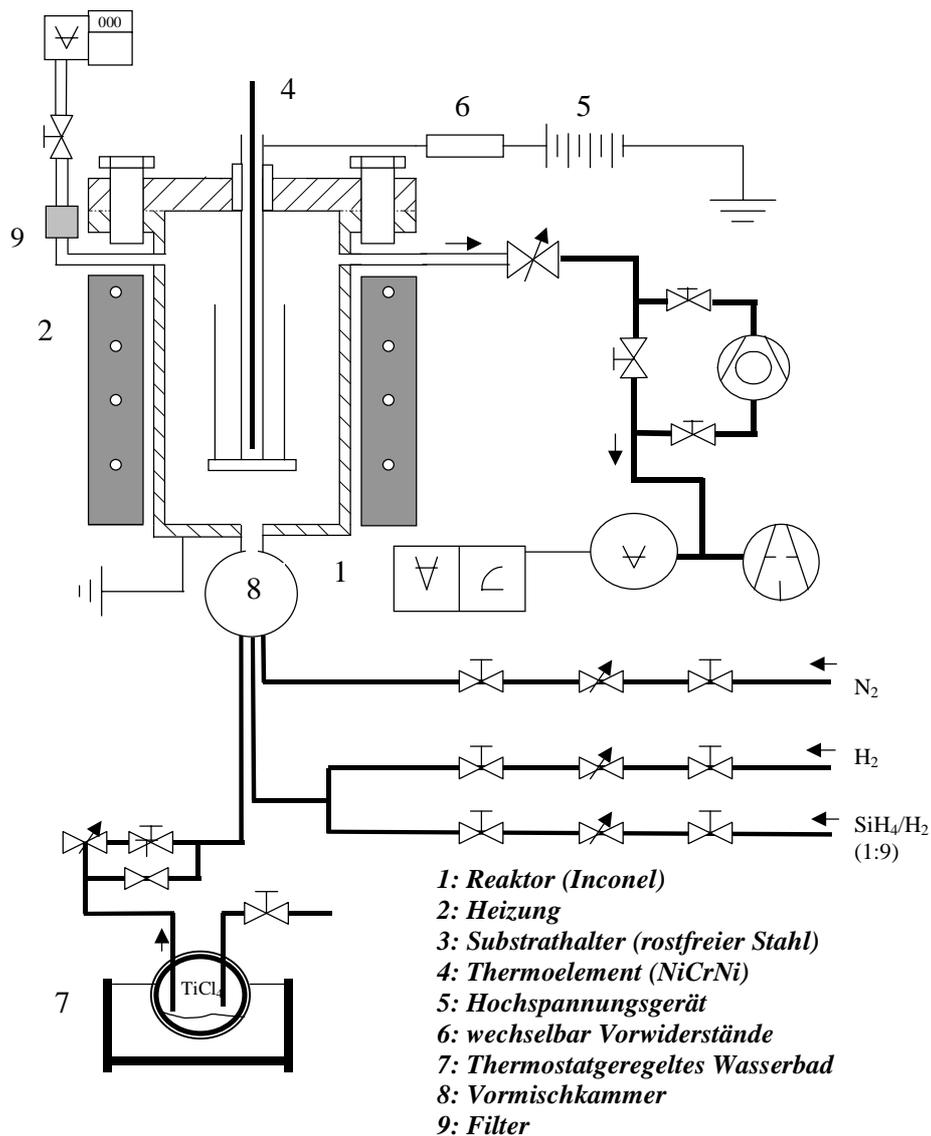


Abb. 3.1.1 Schema der DC-P CVD Apparatur [Veprek 1998]

Der Aufbau der P CVD Apparatur kann im Detail den Dissertationen von Andreas Niederhofer [Niederhofer 2000] und Pavel Nesladek [Nesladek 2000] entnommen werden. Das Kernstück der P CVD-Anlage für die Gleichstrom-Plasma Abscheidung (Abb. 3.1.1) ist ein Reaktor, der aus der hochtemperaturbeständigen Legierung Inco-loy 800 (2.4816 : Fe 6-10 %, Ni 72%, Cr 14-17 %) gefertigt ist. Diese Legierung ist besonders gegenüber thermischer und chemischer Beanspruchung resistent.

Die Reaktionsgase Stickstoff, Wasserstoff und ein Monosilan/Wasserstoff-Gemisch (SiH_4/H_2 , Zusammensetzung 1:9) werden über Balzers EVN 116 Nadelventile zunächst mit dem Titan-tetrachlorid (TiCl_4) in einer Vormischkammer zusammengeführt, bevor sie von unten in den Reaktor eingeleitet werden. Die Bubblerflasche aus Glas mit TiCl_4 befindet sich in einem Wasserbad. Die Temperaturregelung des Wasserbads erfolgt mit einem HUBER CC301 Thermostats. Das TiCl_4 wird über Edelstahlleitungen, die mit Heizbänder beheizt sind, mit einem korrosionsfesten Edelstahl-nadelventil NUPRO BMG (SS-6BMG-MM) reguliert, in die Vormischkammer eingeleitet. Zur Temperaturregelung und somit auch zur Regelung des Dampfdrucks von TiCl_4 wird der oben genannte Thermostat benutzt. Die Genauigkeit der Temperatureinstellung von ± 0.02 °C gewährleistet eine Genauigkeit der Kontrolle des TiCl_4 Dampfdrucks im Verdampfer von ± 0.02 mbar d.h. von ca. $\pm 0.1\%$.

Die Anlage wird bei der Abscheidung mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe Pfeiffer DUO 008 B evakuiert. Für die Reinigung des Reaktors kann zusätzlich eine Turbomolekularpumpe mit einer Hochdruck-Drage Vorstufe EDWARDS EXT 250W verwendet werden. Die Saugleistung wird mittels eines Faltenbalgventils geregelt. Der Substrathalter ist über einen Vorwiderstand von 5 bis 200 k Ω an eine Hochspannungsquelle als Kathode angeschlossen. Der Reaktor ist geerdet und dient als Anode. Zur Druckmessung ist neben einer kapazitiven Druckmesszelle (MKS BAX122 Baratron) für den Bereich von $1 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar auch eine Penning- und eine Pirani- Messröhre mit dem dazugehörigen Anzeigegerät (Leybold Combivac CM 31) angeschlossen.

Der Reaktor wird von außen mit einem 1.5 kW Ofen beheizt. Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe eines galvanisch getrennten EURO THERM 91 Reglers. Das Nickel-Chrom-Nickel Thermoelement wird innerhalb der Elektrischen Durchführung auf dem Substrathalter angebracht.

3.1.1 Durchführung der Abscheidung

Die Abscheidung von nc-TiN/a-Si₃N₄ Schichten in der Gleichstrom CVD Apparatur erfolgte auf den gleichen Substraten aus Edelstahl, die ebenfalls für die Abscheidung mittels reaktiver Zerstäubung (siehe Abschnitt 3.2) verwendet werden. Um eine optimale Haftung der Schicht auf den Substraten zu erreichen werden sie wie folgt vorbehandelt:

- Entfetten mit Aceton
- Beizen mit Edelstahlbeize (ANTOX 77A)
- Reinigen und neutralisieren mit DECONEX, 10% Lösung bei 60°C für 2h
- Waschen mit deionisiertem Wasser
- Reinigen in Isopropanol

Vor der eigentlichen Abscheidung

- Reinigung mit Isopropanol im Ultraschallbad
- Trocknen der Substrate mit ölfreier Pressluft

Für die Substrate aus Silicium wurde lediglich die Oberfläche mit Aceton entfettet und vor der Abscheidung mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt.

Vor der Abscheidung wurden die Substrate mit einer Ultramikrowaage Sartorius Supermikro S4, deren Genauigkeit $\pm 0.1 \mu\text{g}$ beträgt, gewogen. Vor der Befestigung des Substrats und dem Einstellen der Gasflüsse wurde der Reaktor zunächst mechanisch gereinigt, danach evakuiert und bei einem Stickstoffdruck von 1 mbar (Flussrate 20 sccm) auf 750°C aufgeheizt. Nach der Reinigung wurden die Substrate befestigt und der Reaktor über Nacht im Stickstoffstrom mit eingeschalteter Turbopumpe auf 300°C geheizt. Vor der Abscheidung fand die Einstellung der Gasflüsse statt. Der Reaktor wurde auf die Abscheidetemperatur von 550°C geheizt. Mit Erreichen der Prozesstemperatur wurde der Wasserstoff (H₂) zum Stickstoff (N₂) zugeleitet, der Prozessdruck auf 5 mbar eingestellt und das Plasma gezündet. Nach der Zündung des Plasmas wurde zunächst TiCl₄ und anschließend SiH₄ zugeleitet. Ab diesem Moment wird die Abscheidezeit gemessen. Während der Abscheidung wird der Druck in dem Reaktor kontrolliert und nachgeregelt. Am Ende der Abscheidung wurden zuerst die Leitungen für TiCl₄ und SiH₄ geschlossen und nach dem Abpumpen der reaktiven Gase die Entladung abgeschaltet. In einer N₂ Atmosphäre kühlte der

Reaktor auf 100°C ab. Der Reaktor konnte daraufhin mit N₂ belüftet werden. Es erfolgte der Ausbau der Proben die anschließend gewogen und charakterisiert wurden.

Bestimmung der Leckrate

Die Bestimmung der Leckrate ist für den hier beschriebenen Abscheideprozess von größter Notwendigkeit. Sie zeigt wie dicht eine Anlage ist. Die hier beschriebene einfache Methode für die Bestimmung der Leckrate berücksichtigt neben den Lecks auch die Entgasung aus den Reaktorwänden. Die Leckrate wird routinemäßig vor jeder Abscheidung bestimmt, um die Reinheit der abgeschiedenen Schichten zu sichern. Der Reaktor wird bei geschlossenen Absperrventilen in den Gasleitungen auf einen Enddruck von ca. 1×10^{-3} mbar abgepumpt. Danach wird das Ventil zur Vakuumpumpe geschlossen und der Druckanstieg Δp innerhalb einer Zeit t gemessen. Die gesamte Leckrate wird nach Gleichung (3.1.1) berechnet. Die in der CVD Apparatur erreichbaren Leckraten betragen etwa 5×10^{-5} mbar l/s.

$$L = \frac{\Delta p \cdot V_r}{t} \quad (3.1.1)$$

mit

L : Leckrate (mbar l/s)

Δp : Druckanstieg während der Leckratebestimmung (mbar)

t : Dauer der Messung (s)

V_r: Volumen des Reaktors (l)

Bestimmung der Gasflüsse

Anders als bei der Apparatur zur reaktiven Zerstäubung mussten die Gasflüsse für die verschiedenen Gase manuell eingestellt werden, da keine Gasflussregler vorhanden sind. Vor jeder Abscheidung werden die gewünschten Gasflüsse durch die Dosierventile eingestellt und ähnlich wie bei der Bestimmung der Leckrate aus dem Druckanstieg Δp innerhalb eines Zeitintervalls t nach Gleichung (3.1.1) berechnet.

3.2 Aufbau der Anlage für plasmaphysikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD)

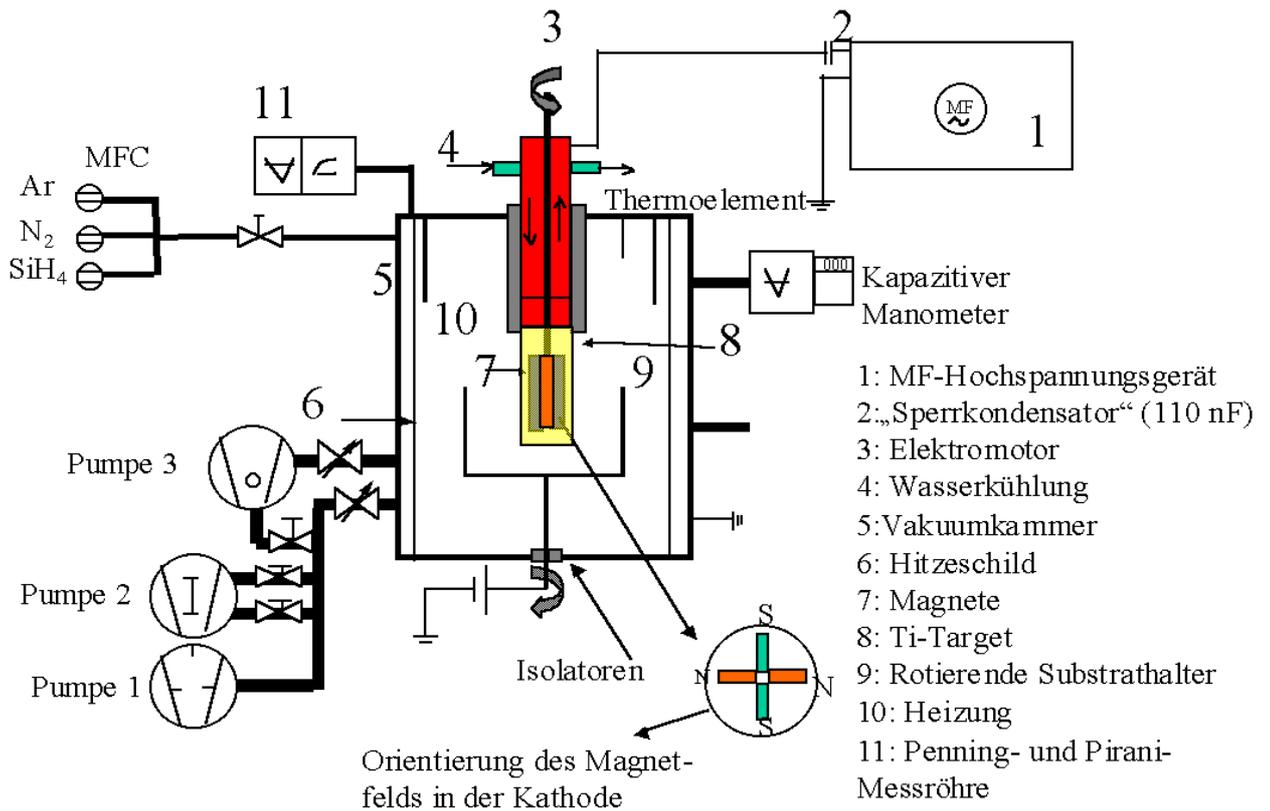


Abb. 3.2.1: Schema der verwendeten Anlage zur reaktiven Zerstäubung.

Die in dieser Dissertation aufgebaute Apparatur für die reaktive Zerstäubung ist als Zentralkathodensystem konzipiert. Die Anlage ist so aufgebaut, dass das Target, welches aus Titan besteht, sich im Zentrum der Abscheidkammer befindet und um dieses Target die Substrate planar rotieren. Zudem wird ein gleichmäßiger Abtrag des Targets erreicht, da das Plasma sich nicht nur auf die wenigen Stellen mit der höchsten Feldstärke des Magnetfeldes konzentriert. Dies wird durch ein sich bewegendes Magnetfeld innerhalb des Targets erreicht. Dieses Konzept der Zentralkathode wurde in den 70-er Jahren aufgegriffen, jedoch dann wieder schnell verworfen. In

der unmittelbaren Vergangenheit wurde das Konzept der Zentralkathode-Anlagen von der Firma SHM² mit großem Erfolg in Betrieb genommen [Holubar 2000] [Veprek 1999] [Veprek 1998].

Der Reaktor

Der Reaktor der Anlage besteht aus V2A Stahl (Edelstahl) mit einem Innendurchmesser von 390 mm. In der Außenhülle sind vier LF-Durchführungen mit einem Durchmesser von 63mm vorhanden. An zwei dieser Durchführungen sind Schaugläser angebracht, um das gezündete Plasma optisch kontrollieren zu können. Innerhalb der äußeren Reaktorhülle befinden sich zusätzlich drei weitere Hitzeschilder aus 0,5 mm starkem V2A Stahl. Diese verhindern ein Erhitzen der äußeren Reaktorwand. Wären diese Hitzeschilder nicht vorhanden, könnte bei einer dauerhaften Betriebstemperatur von über 500° C die Vitondichtungen (maximale Temperaturverträglichkeit bis 150 °C) an den Flanschen zerstört werden.

Die Temperatur wird mit einem Thermoelement (Micromega 2000) kontrolliert. Der Temperaturfühler ist elektrisch isoliert und im Deckel des Reaktors eingelassen. Die Heizwendeln sind direkt am Reaktordeckel befestigt und werden über das Thermoelement gesteuert.

Das benötigte Vakuum für die reaktive Zerstäubung wird von drei verschiedenen Vakuumpumpen erzeugt:

Pumpe 1: Eine Drehschieberpumpe (Pfeifer DUO 35 C)

Pumpe 2: Einer Wälzkolbenpumpe (Pfeifer WKP 250 A)

Pumpe 3: Einer Turbodrumpumpe (Pfeifer TPH 261 PE)

Der Prozessdruck in der Kammer ist mit einem elektronisch gesteuerten Regulierventil (MKS 600) einstellbar. Dieses ist der Turbopumpe vorgeschaltet und regelt den Abscheidedruck mit einer angesteuerten Drosselklappe. Das Einleiten der Prozessgase erfolgt über drei Gasflussreglern (MKS 247). Diese werden über die Kontrolleinheit MKS 600 angesteuert. Als Stromquelle für das Target wird ein Mittelfrequenzgenerator (Hüttinger TIG 5/300 P) verwendet. Um die Zerstäubung der Reaktorwand zu verhindern ist zwischen Target und Netzteil ein so genannter „Sperrkondensator“

²Anschrift: SHM, Ltd., Novy Malin 266, CZ-788 03 Novy Malin, Czech Republic

eingeschaltet, um eine negative Vorspannung am Target aufzubauen. Die Abscheidungen erfolgten bei verschiedenen Drücken, Gasflüssen und Temperaturen, um ein optimales Resultat bezüglich der Abscheiderate und der Härte zu erzielen.

Die Zentralkathode

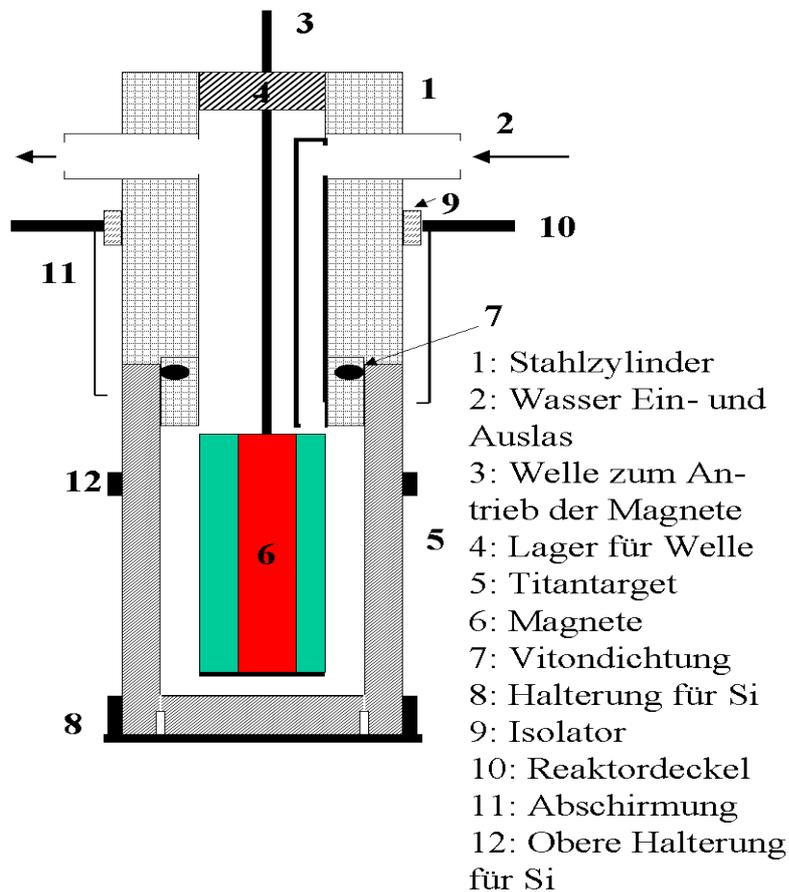


Abb. 3.2.2: Schema der Zentralkathode.

Die Zentralkathode (s. Abb. 3.2.2) wurde in Eigenkonstruktion entworfen. Sie besteht aus zwei verschiedenen Segmenten. Das erste Teil der Zentralkathode aus Stahl ist vakuumdicht und elektrisch isoliert am Reaktordeckel befestigt. An diesem Bauteil ist direkt das Titantarget angeschraubt. Das Target ist ein einseitig geschlossener Zylinder mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Höhe von 180 mm. Dieser ist mit einer Vitondichtung zur Vakuumkammer hin abgedichtet. Innerhalb des Targets befinden sich Neodym-Samarium Magnete, um eine intensive Entladung auf der Targetoberfläche zu erzielen. Die Magnetfelddichte muss so groß als möglich sein, um die zerstäubenden Ionen auf das Target hin zu beschleunigen und die Elektronendichte

im Magnetfeld zu erhöhen. Die Konsequenz daraus ist eine Erhöhung der Stromdichte um das Target herum.

Die Magnete sind auf einer Welle befestigt, die durch einen außenliegenden abgeschirmten Elektromotor angetrieben wird. Die Zentralkathode wird bis hin zum Titan-target durch ein Metallrohr abgeschirmt um den Abtrag des Materials an der Halterung zu verhindern. Um ein Überhitzen des Targets zu verhindern, wird es direkt mit Wasser gekühlt.

Die Gasversorgung

Die eingeleiteten Gase Argon, Stickstoff und Silan werden mit Gasflussreglern (MKS 1259C) kontrolliert. Hierbei sind die Gasflussregler für die jeweiligen Gasarten geeicht. Die maximalen Durchflüsse betragen für Stickstoff 100 sccm, für Argon 200 sccm und für Silan 100 sccm. Reguliert werden die Gasflussregler mittels eines Gasflussmonitors (MKS 247).

Die Druckkontrolle

Der Druck im Reaktor wird mit einem kapazitiven Manometer (MKS Baratron 626) gemessen, welches unabhängig von den eingebrachten Gasarten die Absolutdrücke bestimmt. Mit dieser Druckmesszelle wird unter anderem das Drosselventil während der Abscheidung nachgeregelt, was die eingestellten Drücke reguliert. Neben der Druckkontrolle über das Baratron-Manometer wurde der Druck über Balzers IKR 010 Kaltkathoden-Messröhren nach Penning, Messbereich $7 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-1}$ Pa, sowie über zwei Balzers TPR 010 Wärmeleit-Messröhren nach Pirani, Messbereich $8 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^5$ Pa, überprüft. Da diese Art von Messröhren den Druck gasartenabhängig überprüfen können dies nicht zur Bestimmung des Absolutdrucks verwendet werden. Als Restgasdruck konnte ein Maximalwert von $4 \cdot 10^{-6}$ mbar ermittelt werden.

Die Heizung

Die Temperatursteuerung des Reaktors erfolgt über Heizwendeln mit einer maximalen Leistung von 2,8 kW, die in den Reaktorraum hineinragen. Der gesamte Reaktorraum wird demzufolge auf die am Thermoregler (Micromega 2000) eingestellte Temperatur aufgeheizt.

Diese Heizung wird mittels eines abgeschirmten NiCrNi-Thermoelements geregelt und durch ein angepasstes Netzteil betrieben.

Der Mittelfrequenz-Hochspannungsgenerator

Die Stromversorgung erfolgt über ein Mittelfrequenz-Hochspannungsgenerator der Firma Hüttinger (TIG 5/300) mit einer Frequenz von 36 kHz. Um eine genügend hohe negative Vorspannung am Target zu erzeugen, ist in der Leitung zum Target ein sogenannter „Sperrkondensator“ mit einer Kapazität von 110 nF eingeschaltet was die Impedanz auf 40Ω senkte. Der Sperrkondensator gewährleistet den „asymmetrischen“ Aufbau der Vorspannung auf der Zentralkathode und somit ihre Ionenzerstäubung. Ohne diesen Kondensator würde auch der Stahl der Innenwand des Reaktors zerstäubt und folglich die abgeschiedenen Schichten mit Fe, Cr und Ni kontaminiert. Innerhalb des MF-Generators ist eine automatische Lichtbogen-Erkennung vorhanden, um das Gerät vor Überlastungen zu schützen. Um eine Erhöhung der Abscheiderate zu erzielen, müsste das vorhandene Netzteil gegen eines mit einer höheren Leistung ausgetauscht werden.

Das Netzteil zur Erzeugung einer negativen Vorspannung

Um an den Substraten eine negative Vorspannung zu erzeugen ist ein zusätzliches Netzteil notwendig. Die Substrathalter sind gegenüber der Reaktorwand elektrisch isoliert. Mit einem vakuumdichten elektrischen Kontakt werden die Substrathalter direkt an das Netzteil angeschlossen. Über ein Voltmeter wird die anliegende Spannung angezeigt und kontrolliert. Zwischen dem Netzteil und den Substrathalter ist ein Widerstand ($1 \text{ k}\Omega$) vorgeschaltet, um im Fall einer Bogenentladung eine Schädigung des Netzteils zu verhindern.

Die Substrathalter

Als Substrathalter sind sechs Stangen aus Stahl ($l = 170 \text{ mm}$, $\varnothing = 8 \text{ mm}$) im Reaktorraum angebracht. Diese Stangen befinden sich auf einem rotierbaren Teller, der gegenüber dem Reaktor elektrisch isoliert ist. Der Teller wie auch die Stangen lassen sich durch einen außen angebrachten Elektromotor rotieren. Diese Bewegung ist notwendig, da es sich beim Zerstäuben um einen richtungsbezogenen Prozess han-

delt. Ohne die Bewegung wäre nur eine einseitige Beschichtung der Substrate möglich.

Abscheidung der Schichten

Die Abscheidung der zu untersuchenden Schichten erfolgte auf folgenden Materialien:

1. Silicium
2. rostfreier Edelstahl (Kennnummer 1.4301) Blättchen (\varnothing 20mm, d= 0.5 mm)
3. rostfreier Edelstahl (Kennnummer 1.4301) Streifen (l=20 mm, b= 3 mm, d= 0,2 mm)
4. rostfreier Edelstahl (Kennnummer 1.4301) (l= 20mm, b= 15mm, d= 2mm)

Nach der Reinigung (siehe Abschnitt 3.1) konnten die Substrate an den Substrathaltern befestigt werden. Die Kammer wurde geschlossen und evakuiert. Der Reaktor wurde auf die angegebene Abscheidungstemperatur beheizt und ein Argon Reinigungsplasma zur Reinigung des Titantargets zwischen Zentralkathode und Reaktor gezündet. Dies war nötig, um eventuelle Adsorbate wie Sauerstoff, Wasser etc. von der Oberfläche der Kathode zu entfernen. Das Reinigungsplasma wurde für 15 Minuten auf einem Druck von 8 Pa gehalten. Nach der Reinigung der Zentralkathode fand die Reinigung der eingebrachten Substrate statt. Hierfür wurde eine Gleichstromglimmentladung im Argon zwischen der Reaktorwand und dem Substrathalter als Kathode gezündet (Druck: 8 Pa, Spannung: 1500 V, Strom: 1 A, Zeit: 5 min). Nach der Reinigung konnte die eigentliche Abscheidung stattfinden. Die Prozessgase bestehend aus Ar, N₂ und SiH₄ wurden über Gasflussreger in eine Vormischkammer geleitet und dann in den Reaktor eingebracht. Nach Regulierung des Abscheidedrucks konnte dann die Entladung auf den Target gezündet werden. Zwischen der geerdeten Reaktorwand und der Substrathalterung wurde eine Vorspannung angelegt um die entstehenden Titan- und Siliciumionen hin zum Substrat zu beschleunigen. Hieraus resultiert eine Verdichtung der entstehenden Schichten.

Nach erfolgter Abscheidung wurde der Reaktor mittels Luftkühlung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Stickstoff belüftet und die beschichteten Substrate entnommen. Es wurden die tribologischen Eigenschaften wie auch die chemische Zusammensetzung untersucht (siehe Abschnitte 3.3 bis 3.7).

3.3 Härtemessung

Die plastische Härte eines Stoffes ist definiert als der Widerstand eines Materials gegen plastische Deformation unter Einwirkung einer äußeren Belastung [Tabor 1951] [Sung 1996] [Rother 1994]. Hierbei werden für die Prüfung dieser Härte verschiedene Methoden verwendet. Während für Mineralien die Bestimmung der Ritzhärte nach der Mohsschen Härteskala angewendet wird, sind in der Metallurgie Prüfungsmethoden im Einsatz, die die Widerstandsfähigkeit des Prüflings gegenüber plastischer Deformation beim Eindringen eines definierten Prüfkörpers bestimmen. Die Verfahren unterscheiden sich in der Form der Indentoren. Je nach Verfahren wird der Indentor in verschiedenen Geometrien geschliffen. Die wichtigsten sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Indentor	Form	Geometrie
Brinell	Kugel	$r = 10 \text{ mm}$
Berkovich	Dreieckspyramide mit gleichseitigem Dreieck als Grundfläche	$\alpha = 65^\circ 2'$
Knoop	rhomboedrische Pyramide	$\alpha_1/2 = 86^\circ 15'$ $\alpha_2/2 = 65^\circ$
Vickers	Pyramide mit quadratischer Grundfläche	$\alpha/2 = 68^\circ$

Tab. 2.1.1: Wichtigsten Indentorformen für die Härtemessung.

Sie unterscheiden sich in verschiedenster Hinsicht voneinander:

- Material des Prüfkörpers (Diamant oder Stahl)
- Form des Prüfkörpers (Vickers, Knoop, Berkovich,...)
- maximal ausgeübte Kraft (Vickers-, Mikro- oder Nanoindentation).

In dem nun folgenden Abschnitt wird das klassische Vickersverfahren beschrieben, da es dem von uns verwendeten Verfahren am nächsten kommt.

3.3.1 Härtemessung nach Vickers

Für das klassische Vickersverfahren wird ein Indentor in pyramidalen Form in eine Oberfläche mit einer vorgegebenen Kraft und einer vorgegebenen Zeit eingedrückt. Der Prüfkörper besitzt einen Flächenöffnungswinkel von 136°. Für das klassische Vickersverfahren werden Kräfte zwischen 1 und 50 N verwendet (DIN 50133).

Nach der Entlastung wird die Länge der Eindrucksdiagonalen vermessen und in folgender Formel eingesetzt:

$$HV = \frac{1.854 \cdot F}{D^2} \quad (3.3.1)$$

mit

HV: Vickershärte (GPa)

F : Kraft die auf dem Indentor wirkt (N)

D : Länge der Eindrucksdiagonalen (m)

3.3.2 Messungen der Härte und des Elastizitätsmoduls an den Schichten nach dem Last-Eindringtiefen-Verfahren

In dieser Arbeit wurde das Last-Eindringtiefen-Verfahren [Behnke 1988] für die Ermittlung der plastischen Härte verwendet. Zur Überprüfung der ermittelten Härtewerte des Härtemessgeräts wurden einige der Eindrücke über Rasterelektronischen Aufnahmen vermessen und die dazugehörige Härte berechnet [Nesladek 2000].

Das in dieser Arbeit verwendete Last-Eindringtiefenverfahren zur Messung der plastischen Härte wurde mit einem computergestützten Mikrohärtemessgerät (Fischerscope® H100) durchgeführt [Behnke 1988] und die dort erhaltenen Werte wurden mit den Resultaten der REM Auswertung verglichen. Hierzu wurden mit abnehmender Last Indentationen in einer Schicht vorgenommen und im Rasterelektronenmikroskop vermessen. Die mit den Messwerten berechneten Werte wurden daraufhin mit den gemessenen Härtewerte des Mikrohärtemessgeräts verglichen.

Das Mikroindentationsverfahren hat gegenüber der optischen Auswertung folgende Vorteile:

- Mit einer Messung kann die plastische Härte, der E-modul und die Universalhärte und viele andere Kenngrößen ermittelt werden
- Die Messung ist automatisiert

- Der subjektive Einfluss durch den Beobachter wird auf ein Minimum reduziert

In das Härtemessgerät Fischerscope® H100 können verschiedene Indentoren eingebaut werden. Für die Vermessung wurde ein Diamantindentor mit Vickersgeometrie verwendet, der eine typischen Spitzenverrundung von 0,5 µm besaß [Behnke 1995].

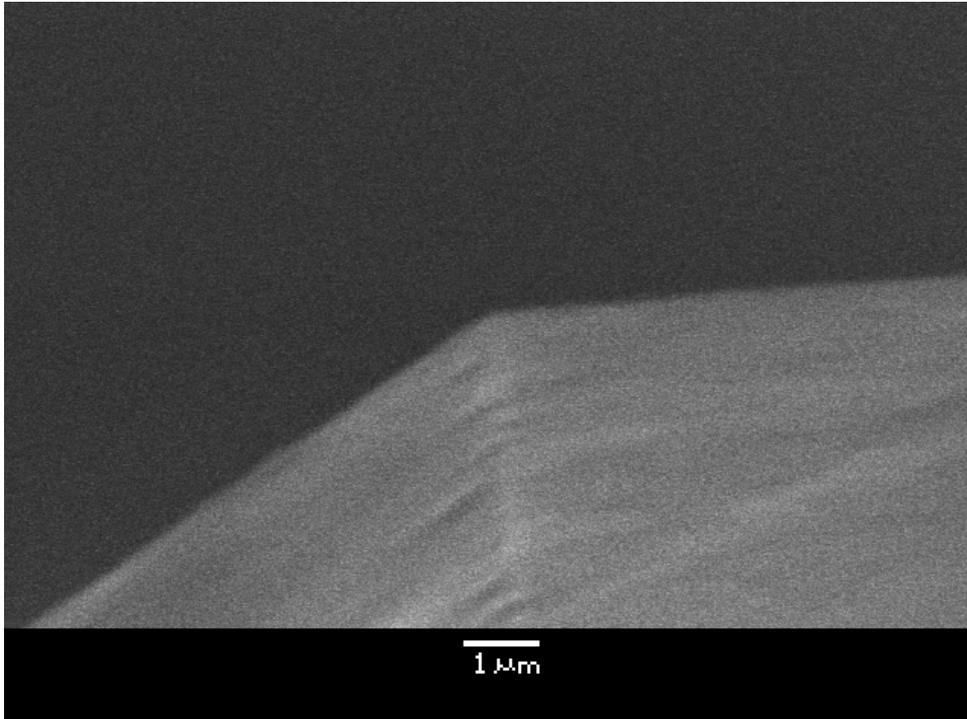


Abb. 3.3.1: Aufnahme der Spitze eines Diamantindentors nach ca. 5000 Indentationen. Die Spitzenverrundung beträgt ca. 0,5 µm. Die Schatten und Ungenauigkeiten im Bild sind durch Aufladungseffekte des Diamanten verursacht.

Der Ablauf der Härtemessung während der Mikroindentation gestaltet sich wie folgt:

- 1) Der Indentor wird auf die Probe aufgesetzt und der Nullpunkt wird in Lastbereichen zwischen 0.04 und 0.4 mN bestimmt.
- 2) Die Kraft wird jede Sekunde quadratisch erhöht. Durch diese Maßnahme bleibt die Eindringtiefenänderung pro Schritt nahezu konstant. Die Last wird innerhalb sechzig Sekunden bis zum maximalen eingegebenen Wert erhöht, und danach für 10 s konstant gehalten. Dadurch kann man eventuell auftretendes Kriechen in der Schicht beobachten.

3) Nach Ablauf der Kriechzeit wird die maximale Last in sechzig Sekunden wieder auf 0 mN reduziert und dabei die Eindringtiefe mit abnehmender Kraft aufgetragen. Eine typische Kurve ist in folgender Abbildung dargestellt:

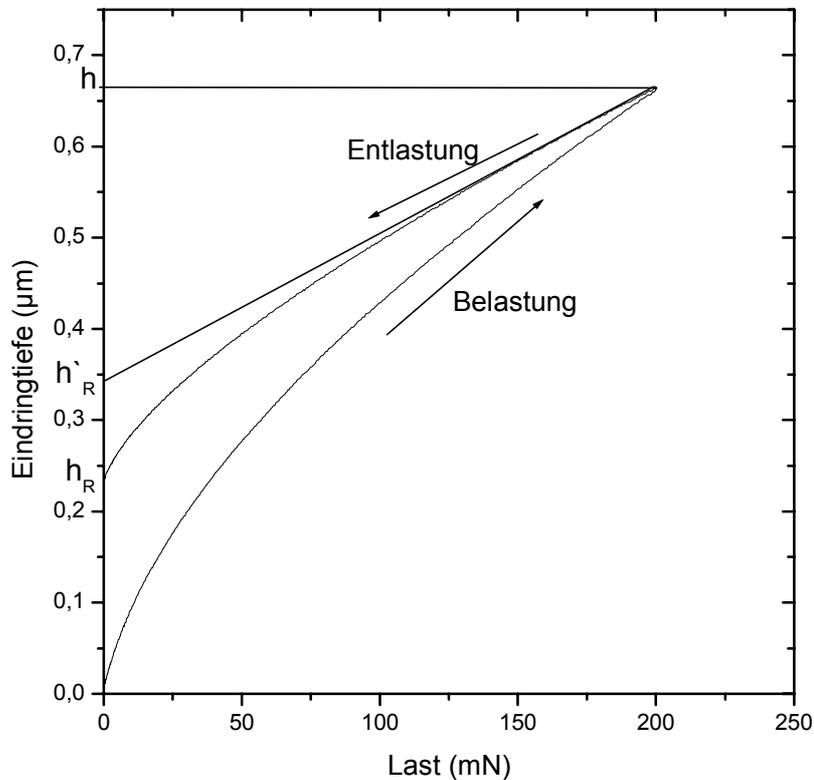


Abb. 3.3.2: Typische Last-Eindringtiefenkurve einer superharten Schicht (H_{pl} : 42 GPa)

Aus der resultierenden Kurve können dann plastische- und Universalhärte sowie der Elastizitätsmodul des zu untersuchenden Materials ermittelt werden. Die Universalhärte wird nach folgender Formel berechnet:

$$HU = \frac{F}{26.43 \cdot h^2} \quad (3.3.2)$$

mit

F : maximale Kraft (N)

h :maximale Eindringtiefe (m)

Die Universalhärte hat einen elastischen und einen plastischen Anteil. Für weiche plastische Materialien (z.B. Metallen) ist der elastische Anteil sehr gering, woraufhin die Universalhärte (HU) nahezu der plastischen Härte (H_{pl}) entspricht. Das Material wird alleinig plastisch deformiert [Heermant 1996]. Für harte Materialien ist dies allerdings nicht zutreffend, da zu dem plastischen Anteil der Deformation noch ein elastischer Anteil berücksichtigt werden muss.

Dies ist in der folgenden Härtemessung zu erkennen, bei der eine Messung der von uns hergestellten Schichten, mit der einer Indentation in Kupfer verglichen wird (Abb.3.3.3).

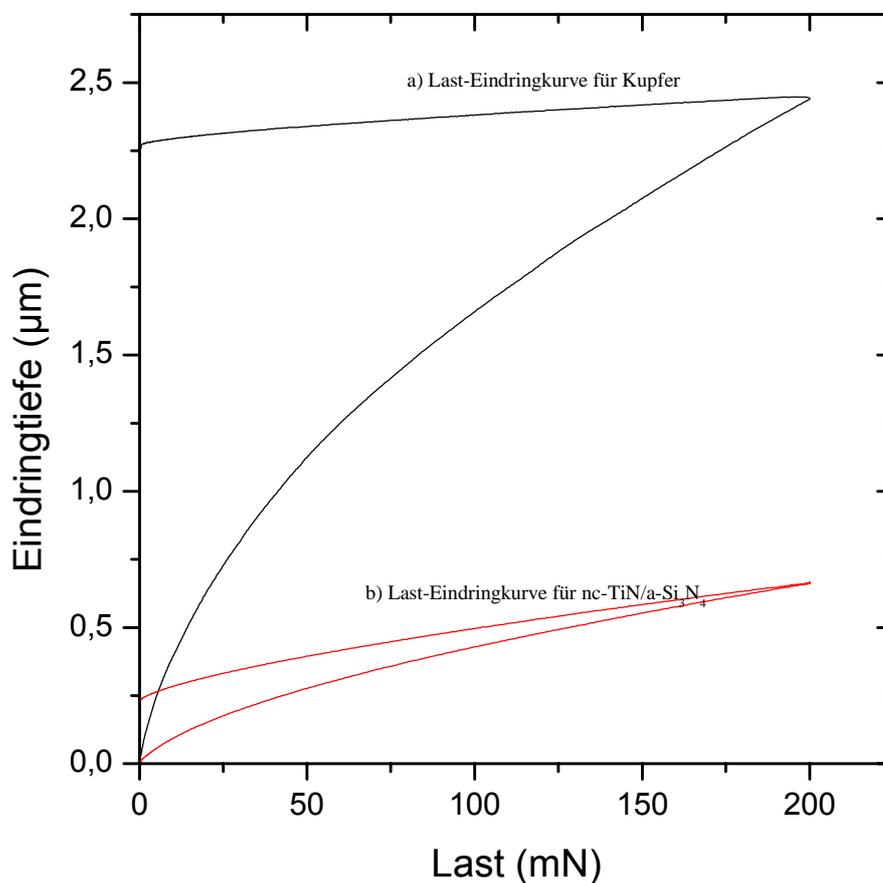


Abb. 3.3.3: Zwei Last Eindringtiefen Kurven: a) in Kupfer mit einer plastischen Härte von 1,2 GPa, b) in einer Schicht a-TiN/a-Si₃N₄ mit einer plastischen Härte von 40 GPa.

Abbildung 3.3.4 veranschaulicht die vollständige plastische (Abb. A), vollständig elastisch (Abb. b) und kombiniert plastische und elastische Verformung während der Indentation (Abb. c).

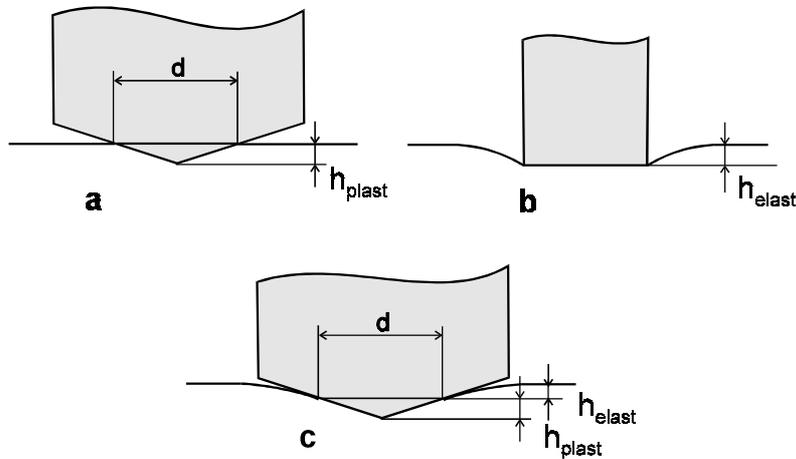


Abb. 3.3.4: Zusammensetzung des elastischen und des Plastischen Anteils während einer Indentation: a) vollkommene plastische Deformation, b) vollkommene elastische Deformation, c) plastisch und elastische Deformation während der Indentation

Zur Ermittlung der plastischen Härte wird eine Tangente an die Entlastungskurve der Indentationskurve (Abb.3.3.1) angelegt. Somit erhält man die korrigierte Eindringtiefe h_r .

Daraus ergibt sich für die plastische Härte folgende Formel [Behnke 1995] (3.3.6):

$$H_{pl} = \frac{F}{A_{\text{permanent}}} \quad (3.3.5)$$

daraus folgt

$$H_{pl} = \frac{F_{\text{max}}}{26,43 * h_r^2} \quad (3.3.6)$$

mit

H_{pl} : plastische Härte (GPa)

F_{max} : maximale Last (N)

h_r : korrigierte Eindringtiefe (m)

$A_{\text{permanent}}$: Kontaktfläche des Indentors (m^2)

Da für die Messmethode die Eindringtiefe von größter Genauigkeit sein muss, ist zu gewährleisten, dass sowohl die Spitzenverrundung, als auch die Idealform des Indentors in sehr engen Toleranzen liegen. Als typischer Wert für die Verrundung des Diamantindentors wird vom Hersteller ein Wert von $0,2 \mu\text{m}$ angegeben. Dies muß ebenfalls bei der Ermittlung der Härte berücksichtigt werden [Loubet 1985] [Doerner 1986] [Behnke 1988] [Behnke 1993]. Mit folgender Korrekturfunktion wird die ermittelte Eindringtiefe, und somit die Härte korrigiert:

$$\begin{aligned} f(h) &= 1 + a_1 + h^{a_2} \\ h_{\text{kor}} &= h \cdot f(h) \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

mit

$f(h)$: Korrekturfunktion

a_1, a_2 : Korrekturkoeffizienten

h : unkorrigierte Eindringtiefe (m)

h_{kor} : korrigierte Eindringtiefe (m)

Um eine korrekte Messung zu erhalten, ist aber nicht nur die Indentorverrundung zu berücksichtigen, sondern auch Verfälschungen, die durch eine erhöhte Oberflächenrauheit verursacht werden können. Deshalb muss die Probe vor dem Härtemessen poliert werden, um den Effekt der Verfälschung durch die Rauheit der Oberfläche zu vermeiden. Bei dünnen Schichten ist zudem das Problem des Substrateinflusses zu berücksichtigen. Wenn der Indentor über 10% der Gesamtschichtdicke durchdringt, sind im Regelfall starke Beeinflussungen durch das Substratmaterial zu beobachten [Pharr 1993] [Behnke 1993] [Rother 1994]. Aufgrund der Erkenntnisse und Resultate reduzieren wir die maximale Eindringtiefe auf 5 % der Gesamtschichtdicke [He 2002].

Neben der Härte wird der Elastizitätsmodul aus der Messung für die vermessene Schicht bestimmt. Das komplexe elastischen Modul berechnet man nach der Gleichung

chung (3.3.8) [Sneddon 1965] [Behnke 1988] [Loubet 1985] [Behnke 1993] [Doerner 1986].

$$\frac{E_{GEM}}{1-\nu^2} = \frac{F_{MAX}}{2(h-h'_R)} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (3.3.8)$$

mit

E_{Gem} : Youngscher Modul (GPa)

ν : Poissonsanzahl

A : Kontaktfläche (m²)

F_{max} : maximale Last (N)

h : Eindringtiefe unter maximaler Last (m)

h'_R : Schnittpunkt der Tangente der Entlastungskurve und der Eindringtiefenachse ($l = 0$) (m)

Um korrekte Werte für den Youngschen Modul der Schicht zu erhalten, muss berücksichtigt werden, dass der Diamantindenter sich bei plastischen Härten über 40 GPa deformiert woraufhin sich die Beziehung 3.3.8 wie folgt verändert:

$$\frac{1-\nu^2}{E_{GEM}} = \frac{1-\nu_{sch}^2}{E_{sch}} + \frac{1-\nu_{IN}^2}{E_{IN}} \quad (3.3.9)$$

mit

E_{IN} : Youngscher Modul des Indentors (GPa)

E_{Gem} : zusammengesetztes Youngsche Modul (GPa)

E_{sch} : Youngscher Modul der Schicht (GPa)

ν_{sch} : Poissonsanzahl der Schicht

ν : Poissonzahl

ν_{IN} : Poissonzahl des Indentors

Der bei der Belastung entstehende Abdruck der Vickerspyramide darf sich nicht mehr bei der Entlastung ändern, so dass sich die elastische Verformung zurückbilden kann [Behnke 1988]. Diese Bedingung ist nur in der Nähe der maximalen Last erfüllt. Darum muss man diesen Teil der Entlastungskurve mit einer Geraden extrapolieren (siehe Abb. 3.3.2). Bei der Messung an superharten Materialien muss zudem noch die elastische Verformung des Indentors berücksichtigt werden [He 2002].

3.3.3 Bestimmung der biaxialen Spannung in den Schichten

Aufgrund des Ionenbombardements bei der Abscheidung sowie der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht entstehen in der Schicht biaxiale Spannungen. Im Gegensatz zu der mit XRD bestimmten heterogenen Spannung führt die biaxiale Spannung der Schicht zu einer makroskopischen Spannung, was eine Verbiegung des Substrats zur Folge hat. Bei Schichten die auf dünnen Substraten abgeschieden werden führen diese Spannung zu Verbiegungen des Substrats. Diese werden optisch bestimmt. Abbildung 3.3.5 zeigt das zur Vermessung der Substratverbiegung verwendete Mikroskop:

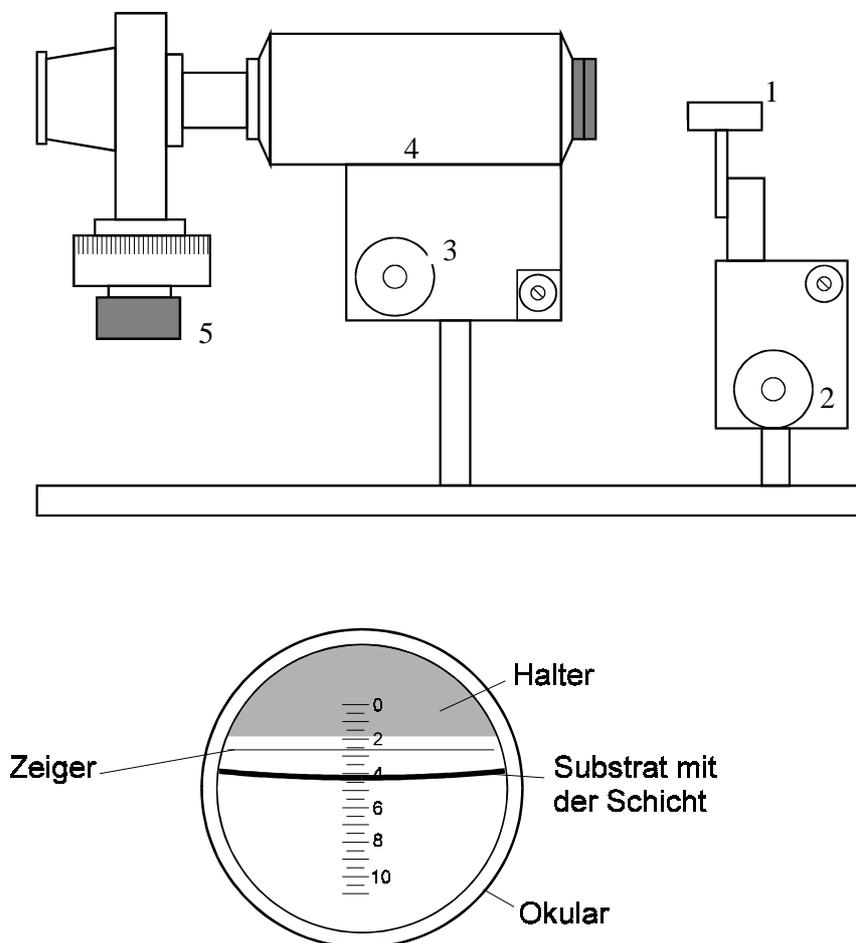


Abb. 3.3.5: Experimentelle Anordnung für Messung der Verbiegung der Probe: 1 - Probenhalter, 2 - Mikroschraube für Höhenverstellung des Probenhalters, 3 - Scharfstellung, 4 - Mikroskop, 5 - Mikroschraube des Zeigers

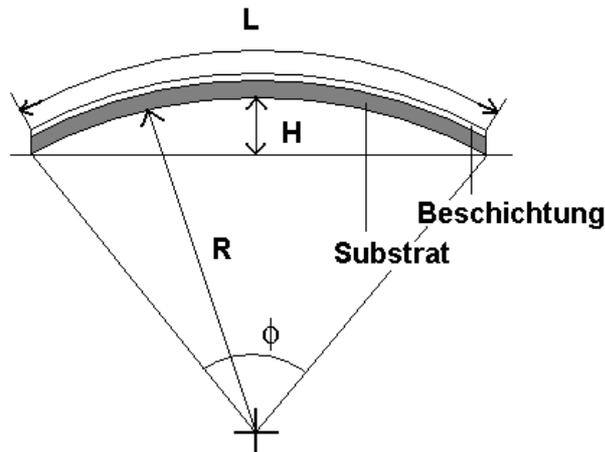


Abb. 3.3.6: Sichtbare Probe im Mikroskop und wichtige Parameter für die Berechnung der Krümmungsradien.

In Abbildung 3.3.6 ist eine Probe nach der Beschichtung schematisch abgebildet. Aus der Verbiegung der Probe wird der Krümmungsradius berechnet [Prochazka 2003].

$$\cos \frac{L}{2R} = \frac{R-H}{R} \quad (3.3.10)$$

mit

R : Krümmungsradius der Probe (m)

H : Höhe des Kreisbogens über der Kreisebene (m)

L : Streifenlänge (m)

Mit dem Youngschen Modul E, der Schichtdicke t, dem Radius der Krümmung vor und nach der Abscheidung (R_1 und R_2), und der Substratdicke D berechnet sich dann die Spannung zu [Stoney 1909]:

$$\sigma = \frac{E}{(1-\nu)} \cdot \frac{D^2}{6 \cdot t} \cdot \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.3.11)$$

mit

σ : Spannung in der Schicht (GPa)

E : Youngscher Modul des Substrats (GPa)

D : Substratdicke (m)

R_1 : Krümmungsradius der Probe vor der Abscheidung (m)

R_2 : Krümmungsradius der Probe nach der Abscheidung (m)

t : Schichtdicke (m)

3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

3.4.1 Röntgenbeugung

Die Röntgendiffraktometrie hat als zerstörungsfreie Analysemethode eine zentrale Stellung in der Materialforschung erlangt. Seit der ersten Beobachtung der Streuung von Röntgenstrahlung an Kristallen durch Max von Laue 1912, ist dieses Verfahren stets verändert und verbessert worden (Weißenberg-Kamera, Guinier-Kamera usw.). Im Rahmen dieser Arbeit stellt sie eine der wichtigsten Diagnosemethoden zur Bestimmung der Kristallitgröße, der entstehenden Spannungen und der Vorzugsorientierungen innerhalb der Schichten dar. Die hier verwendete Technik beruht auf Basis der Pulverdiffraktometrie. Die Messungen wurden sowohl im Bragg-Brentano-Modus (θ - 2θ Scan) als auch im „Detector scan“ Modus durchgeführt. Die Methode der Messung wurde durch die Schichtdicke vorgegeben. Die Beugungsbedingung wird durch die Braggsche Interferenzbedingung beschrieben [Bergmann 1992]:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (3.4.1)$$

mit

d : Netzebenenabstand (m)

θ : Braggscher Beugungswinkel (°)

n : Beugungsordnung (mit $n = 1, 2, 3, \dots$)

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung (m)

Die Lage der Netzebenen im dreidimensionalen Gitter wird durch die Millerschen Indizes (hkl) wiedergegeben, die bei der Berechnung von d berücksichtigt werden müssen. Für eine exakte Ermittlung der Millerschen Indizes muss neben dem Netzebenenabstand auch der Bravaisgittertyp der Elementarzelle bekannt sein. Dies wird

in der quadratischen Form der Braggschen Gleichung deutlich (für kubische Systeme) [Massa 1994]:

$$\sin^2\theta = (\lambda^2/4a^2) \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.4.2)$$

mit

θ : Beugungswinkel

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung(m)

a : Netzebenenabstand (m)

hkl : Millerschen Indizes

Durch diese Beugungsbedingung ergibt sich für jede Netzebene im Translationsgitter ein beobachtbarer dazugehöriger Reflex, außer er ist durch Auslöschungsgesetze verboten. So ergibt sich beim Falle von TiN, welches in einen flächenzentrierten Gitter (Na-Cl-Typ) kristallisiert, ein integrales Auslöschungsgesetz mit der Bedingung, dass alle gemischten Indizes keine Beugung zeigen. Das heißt, dass im Falle eines gemischten Zahlentripels (gerade und ungerade Zahlen) der Millerschen Indizes einer Netzebene kein Reflex auftreten können, da dieser durch das Auslöschungsgesetz ausgeschlossen wird.

3.4.2 Linieverbreiterung aufgrund geringer Kristallitgröße

Diese Verbreiterungen der gemessenen Braggschen Reflexe wird durch die folgende Faktoren verursacht [Klug 1974]:

- instrumentelle Verbreiterung, begründet durch den Aufbau und die Justierung des Diffraktometers
- Versetzungen und isotrope Verzerrungen in den Kristalliten
- Kristallite mit geringer Ausdehnung
- Gitterschwingungen durch hohe Temperaturen

Wenn man annimmt, dass die Faktoren der instrumentellen Verbreiterung und isotrope Verzerrung vernachlässigbar klein sind, kann mit Hilfe der Scherrerformel, aufgrund der Breite des Braggschen Reflexes, die Kristallitgröße ermittelt werden. Für die Ermittlung der Kristallitgröße wird die „**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum“ (FWHM) für

die einzelnen Peaks bestimmt. Diese wird in folgende Scherrer-Formel eingesetzt [Klug 1974] [Guinier 1963]:

$$\beta_s = \frac{k \cdot \lambda}{L_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (3.4.3)$$

mit

β_s : Breite des Bragg'schen Reflexes in Bogenmaß

K : Scherrer-Konstante

λ : Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung (m)

L_{hkl} : Ausdehnung der Kristallite in Richtung der entsprechenden hkl-Netzebene (m)

θ : Bragg'scher Beugungswinkel

Die Kristallitgröße kann nur dann mit dieser Formel berechnet werden, wenn die zu untersuchenden Kristallite einheitliche Größe besitzen und das Signalprofil Gaussian ist. Da dies bei realen Materialien nicht erfüllt ist, muss zur genaueren Ermittlung der Kristallitgröße mit der integralen Breite (Peakhöhe dividiert durch die Peakfläche) des Signals gearbeitet werden.

3.4.3 Linienverbreiterung durch heterogene Spannungen

Neben dem Beitrag von Kristalliten mit geringer Ausdehnung, führen sowohl Gitterverzerrungen als auch Defekte wie Versetzungen zur Verbreiterung der Reflexe. Die Gitterverzerrung wird durch das Verhältnis von verzerrtem zu relaxiertem Netzebenenabstand angegeben:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d_s}{d_0} \quad (3.4.4)$$

mit

ε : Verzerrung des Gitters

Δd_s : Differenz des Netzebenenabstandes im verzerrtem Gitter (m)

d_0 : Netzebenenabstand im relaxiertem Gitter (m)

Von Stokes und Wilson wurde die folgende Beziehung hergeleitet [Stokes 1944]:

$$\beta_d = 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta \quad (3.4.5)$$

mit

β_d : Verbreiterung aufgrund von Gitterfehlern

ε : Verzerrung des Gitters relativ zum ungestörtem Gitter mit $(d-d_0)/d$

θ : Bragg'scher Beugungswinkel

Eine Aufteilung der Verbreiterung aufgrund heterogener Verzerrungen und kleiner Kristallitgröße ist nach der Williamson-Hall Methode durch die unterschiedliche Abhängigkeit der Verbreiterungen β_s und β_d vom Beugungswinkel θ möglich [Klug 1974]. Unter der Annahme, dass β_d und β_s sich in der Peakbreite β addieren, können diese Beiträge aus den Daten von zwei Peaks derselben Netzebenenorientierung, allerdings verschiedener Ordnungen, getrennt werden. Zu diesem Zweck wird $\beta \cos(\theta)$ gegen $\sin(\theta)$ graphisch aufgetragen. Die Steigung der Kurve entspricht der Verzerrung 4ε in Richtung der Netzebene [hkl].

Diese Methode ist nicht allgemein gültig, da auch die Peakform durch die Art der Linienverbreiterung beeinflusst wird. Im Falle der Verbreiterung aufgrund von heterogenen Verzerrungen entstehen Gaußförmige Reflexe wohingegen bei Verbreiterung aufgrund kleiner Kristallite Lorenzförmige Reflexe anzutreffen sind [Keijser 1983]. Diese beiden Beiträge können nicht einfach addiert werden, wie es die Williamson-Hall Methode voraussetzt. Die Peakform muss in diesem Fall durch die integrale Konvolution der einzelnen Beiträge berechnet werden. Wenn aus dem gemessenen Diffraktogramm die beiden Beiträge voneinander getrennt, und somit die Kristallitgröße und die Gitterverzerrungen bestimmt werden sollen, muss die Dekonvolution mittels der Fouriertransformation durchgeführt werden.

Zur Berechnung der Kristallitgröße wurde das Programm WAXARD verwendet. Die Technischen Details für das Programm können in der Dissertation von Nesladek nachgelesen werden [Nesladek 2000]

3.4.4 Bestimmung der Vorzugsorientierung

Anhand der Integralen Intensitäten der Beugungsmaxima lässt sich mithilfe des JCPDS („Joint Crystallographic Powder Diffraction Standards“) Datenblattes die Orientierung der kristallinen Phase innerhalb der Schicht ermitteln. Wenn die Kristallite von TiN statistisch orientiert sind, wird folgende integrale Intensität für zugehörige Netzebenen beobachtet: Für den Reflex [111] eine Intensität von 75, für [200] eine von 100 und für [220] eine von 55 für die zugeordnete Relativwerte. Bildet man nun das Verhältnis, aus diesen Zahlenwerten, ergibt sich eine Konstante. Liegt eine Vorzugsorientierung der TiN Kristallite innerhalb der Schicht vor, so ergibt sich eine Abweichung von dieser Konstante. Aus den aufgenommenen Diffraktogrammen kann die Vorzugsorientierung ermittelt werden.

3.5 XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Ein hochenergetisches Photon trifft auf die Elektronenhüllen eines Atoms. Ist die Photonenergie größer als die Bindungsenergie eines Elektrons, kann dies zur Ionisation des Atoms führen. Hierbei berechnet sich die kinetische Energie des emittierten Elektrons (E_{kin}) aus der eingestrahlten Photonenenergie ($h\nu$), der elementspezifische Bindungsenergie (E_b) der Energieverschiebung durch die chemische Bindung (δE) und der Austrittsarbeit ($e\Phi$).

$$E_{kin} = h \cdot \nu - (E_b + \delta E) - e\Phi \quad (3.5.1)$$

mit

$h\nu$: Energie der eingestrahlten Strahlung (eV)

E_b : elementspezifische Bindungsenergie (eV)

δE : Energieverschiebung durch die chemische Bindung (eV)

$e\Phi$: Austrittsarbeit (eV)

Je nach eingestrahlter Photonenergie werden Elektronen aus den Rumpfniveaus oder aus dem Valenzband emittiert. Zum Freisetzen der Rumpfelektronen werden Anregungsenergien zwischen 1200 und 1500 eV verwendet [Bergmann 1992].

Nach dem Emittieren des Rumpfelektrons wird die entstandene Lücke von einem Elektron aus einer höher gelegenen Schale aufgefüllt. Es können daraufhin folgende Prozesse geschehen: Die freiwerdende Energie wird als Photon freigesetzt und als Röntgenstrahlung emittiert (Röntgenfluoreszenz, Abb. 3.5.1).

Es findet ein Energietransfer auf ein Elektron einer höheren Schale statt, welches daraufhin freigesetzt wird (Auger-Prozeß) (Abb. 3.5.1) [Brundle 1979] [Briggs 1992].

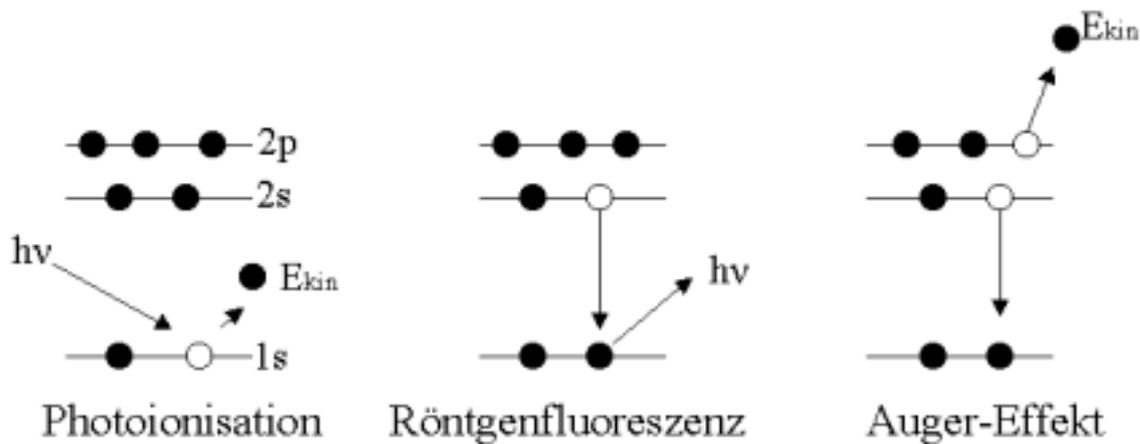


Abb. 3.5.1: Prozesse die bei der Photoelektronenspektroskopie auftreten.

Die Bindungsenergie eines Elektrons in der Rumpfschale wird durch die Bilanz zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften innerhalb eines Atoms gegeben. Geht das Atom eine chemische Bindung mit einem anderen Atom ein, welches eine andere Elektronegativität besitzt, verändert sich die Elektronendichte seiner Valenzschale, und somit auch die der Rumpfelektronen. Diese Änderung der Bindungsenergien wird auch als chemische Verschiebung bezeichnet („chemical shift“). Die chemische Verschiebung kann nach Gleichung (3.5.2) abgeschätzt werden:

$$\delta E = k_1 \cdot \delta q_A + k_2 \sum_{A \neq B} \frac{\delta q_B}{r_{AB}} \quad (3.5.2)$$

mit

δE : Energieverschiebung durch die chemische Bindung (eV)

δq_A : Ladungsdichte um Atom A die durch die Elektronegativität der Nachbaratome und Oxidationszustand von A beeinflusst wird

$\sum_{A \neq B} \frac{\delta q_B}{r_{AB}}$: Effekt der Ladungen des Nachbaratoms B, die um r_{AB} von A entfernt sind

$k_{1,2}$: Konstanten

Mit dieser Methode ist es möglich, Aussagen über die chemische Bindung eines Atoms zu machen. Die Informationstiefe der XPS-Messungen beträgt einige Monolagen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die verschiedenen Bindungszustände von Titan und Silicium in den Schichten zu bestimmen. Es war hierbei relevant, ob das Silicium vollständig zu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ reagierte oder daneben auch die Phase TiSi_x gebildet wurde.

Zur Prüfung, ob der auftretende Peaks durch Augerelektronen oder durch Rumpfelektronen ausgelöst wurden, ist neben einer Al-Anode zur Erzeugung von Röntgenstrahlung, auch eine Mg-Anode im Einsatz. Die Änderung der kinetische Energie der emittierten Elektronen beträgt dabei ca. 200 eV. Auf Augerelektronen zeigt die veränderte Energie der Röntgenstrahlung keinen Einfluss.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive-Röntgenspektren-Analyse (EDX)

3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Bestimmung der Schichtmorphologie, der optische Auswertung der Vickershärte und für Elementaranalyse wurde ein Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-35C mit einem Röntgenfluoreszenzanalysator HNO Systems Model 5000 und ein JEOL 5900L Elektronenmikroskop mit einem Röntec MSerie Röntgenfluoreszenzanalysator benutzt.

In einer Hochvakuumapparatur wird mit einer Wolfram-Glühkatode ein Elektronenstrahl erzeugt. Die Elektronen werden mit einer Hochspannung von bis zu 50 kV gegen die Probe beschleunigt, mit einem Kondensorlinsensystem auf einen Durchmesser von ca. 10 nm gebündelt und über die Probe gerastert. Die Primärelektronen werden in der Probe elastisch und unelastisch gestreut. Bei der Streuung treten aus einer ca. 10 nm dünnen Schicht langsame Sekundärelektronen mit kleinen Energien

aus. Die Auflösung ist durch die Tiefe, aus der die Sekundärelektronen austreten, und dem Durchmesser des Primärelektronenstrahls gegeben. Elastisch gestreute Elektronen können die Probe als rückgestreute Elektronen verlassen, wenn sie unter einem großen Winkel an dem Atomkern abgelenkt werden. Diese Rückstreuelektronen haben Energien von 50 eV bis zur Primärstrahlenergie. Die niederenergetischen Sekundärelektronen werden durch ein elektrisches Feld zu einem Szintillator beschleunigt, in dem sie Photonen erzeugen. Diese Photonen werden dann in einem Photonenelektronenvervielfacher in ein elektrisches Signal umgewandelt, das die Intensität des Strahls in einer Bildröhre bestimmt. Der Strahlfleck auf dem Bildschirm wird synchron mit der Bewegung des Primärstrahls im Elektronenmikroskop geführt. Für Proben mit einer niedrigen Leitfähigkeit ist eine niedrige Primärspannung geeignet, da diese eine kleinere Aufladung der Oberfläche verursacht.

3.6.2 Energiedispersive-Röntgenspektren-Analyse (EDX)

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX „Energy Dispersive X-Ray Analyses“) wird die Zusammensetzung der Probe aus der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung der Probe bestimmt. Beim Auftreffen der hochenergetischen Elektronen entsteht eine für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung. Nach dem Moseley Gesetz ergibt sich für die Wellenzahl (3.6.1)[Schaeffer 1992]:

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \quad (3.6.1)$$

mit

ν : Wellenzahl

Z : Ordnungszahl

a, b : Konstanten

Neben der charakteristischen Röntgenstrahlung des Elements entsteht auch eine kontinuierliche Bremsstrahlung. Diese muss bei der quantitativen Auswertung der Elemente abgezogen werden. Die Signalintensität eines Elementes hängt von der Energie des Primärstrahls, der Geometrie unter der die Analyse durchgeführt wird,

der Ordnungszahl, sowie von Absorptions- und Fluoreszenzverlusten innerhalb der Probe ab. Der EDX Detektor ist von der Probenkammer durch ein $7.5 \mu\text{m}$ dünnes Berylliumfenster und einer Polymerfolie getrennt, dessen energieabhängige Absorption zur Veränderung der Intensität der Röntgenstrahlung beiträgt, insbesondere bei niedrigeren Energien. Diese Veränderungen müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Zur Auswertung der in dieser Arbeit benutzten Analysen wurden die folgenden Einstellungen und Prozeduren benutzt: Als Anregungsenergie werden 25 keV gewählt. Bei ausreichender Schichtdicke (die ausreichende Schichtdicke ist hierbei abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Schicht, im Mittel liegt sie in dem untersichten System nc-TiN/a-Si₃N₄ bei $3 \mu\text{m}$) sind hierbei keine Einflüsse auf das Spektrum durch das Substrat vorhanden. Die Aufnahmezeit betrug 100 s bei ca. 1000 cps und der Arbeitsabstand (Probe zu Elektronenkanone) war 10 mm. Die Auflösung betrug 10 eV pro Kanal und Pulsdurchsatz 1.3 kcps. Für die Analyse wurden mit ERD analysierte Proben als Standard verwendet und die jeweiligen Parameter für den Standard entsprechend verändert.

3.7 Elastische Rückstreuungsspektroskopie (ERD)

Die Prüfung der EDX (Abschnitt. 3.6.2) Analysen erfolgten über ERD. Zudem ist es mit dieser Methode möglich auch leichte Elemente (Ordnungszahl ≤ 9) qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Für die ERD Analyse werden Ionen schwerer Elemente wie Xenon, Argon, Neon, Krypton, oder Chlor auf die zu untersuchenden Schichten mit Energien (E_0) von 0,5 bis zu 20 MeV hin beschleunigt. Die Ionen treffen unter einem kleinen Eintrittswinkel auf die Probe. Durch die Wechselwirkung des Projektils mit den Probenatomen und den Elektronen verliert es hierbei kontinuierlich Energie (ΔE_p). Trifft nun ein Projektil in einer Tiefe x auf den Kern eines Probenatoms, so überträgt dieses eine vom Streuwinkel abhängige Energie E_r .

Daraus folgt der Zusammenhang:

$$E_r = k(E_0 - \Delta E_p(x)) \quad (3.7.1)$$

mit

$$k = 4 \frac{M_p \cdot M_r}{(M_p + M_r)^2} \cos^2 \Theta \quad (3.7.2)$$

und

M_p : Masse des Projektils

M_r : Masse des Probenatoms

Θ : Streuwinkel

Bei genügend großer Masse des Projektils kann es ein getroffenes Atom zum Verlassen der Probenoberfläche zwingen. Der Detektor hat bei der ERD-Analyse zwei Aufgaben: Er muss die Energie der emittierten Atome und die Kernladungszahl der detektierten Atome messen. Neben der kinetischen Energie der detektierten Atome wird zusätzlich der Weg der gestreuten Atome berücksichtigt. Demzufolge ist die Energie des aus der Probe austretenden Atoms:

$$E_R(x) = k(E_0 - \Delta E_P(x)) - \Delta E_R(x') \quad (3.7.3)$$

mit

$\Delta E_R(x')$: Energieverlust des emittierten Atoms beim Durchwandern der Probe mit der Wegstrecke x .

Hierbei erhält man neben der Information über die elementare Zusammensetzung der Probe auch ein Tiefenprofil derselben [Blazevik 1999]. Die ERD-Analyse ist eine standartfreie Methode für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe. Besonders geeignet ist diese Technik um Elemente mit kleinen Ordnungszahlen nachzuweisen [Dollinger 1996].

4.1 Ergebnisse der P CVD Abscheidung

Ausgehend von den Arbeiten von Andreas Niederhofer [Niederhofer 2000] und Pavel Nesladek [Nesladek 2000] wurden in der vorliegenden Arbeit, neben dem Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur reaktiven Zerstäubung, die Darstellung von superharten und ultraharten Nanokompositen auf der Basis von nc-TiN/a-Si₃N₄/a-nc-TiSi₂ mittels P CVD fortgeführt. Die Darstellungsparameter wurden aus den bereits genannten Arbeiten übernommen. Die dazu verwendete Apparatur ist in Abschnitt 3.1 beschrieben. Ergänzend wurden Untersuchungen durchgeführt, inwieweit sich Sauerstoff- und Chlorverunreinigungen auf die Härte von Schichten nc-TiN/a-Si₃N₄ auswirken, die bei einer Stromdichte von 2,5 mA/cm² abgeschieden wurden.

Der Zusammenhang zwischen dem Siliciumgehalt und der plastischen Härte ist wie folgt [Nesladek 2000]:

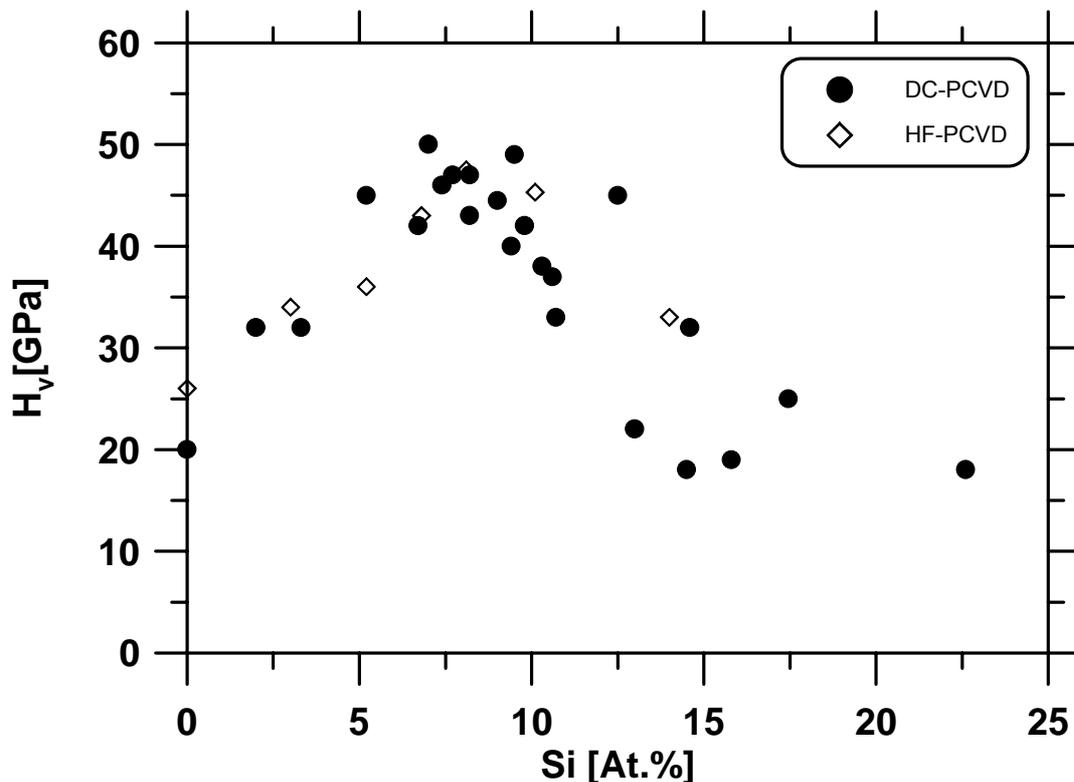


Abb. 4.1.1: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Siliciumgehalt in den Schichten für superharte Schichten die aus nc-TiN/a-Si₃N₄ aufgebaut sind [Nesladek 2000].

Mit zunehmendem Siliciumgehalt ist eine Steigerung der Härte zu beobachten. Bei einem Siliciumgehalt zwischen 6-8 At.% wird ein Härtemaximum beobachtet. Nach Erreichen des Maximums nimmt die Härte mit Erhöhung des Siliciumgehalts wieder ab.

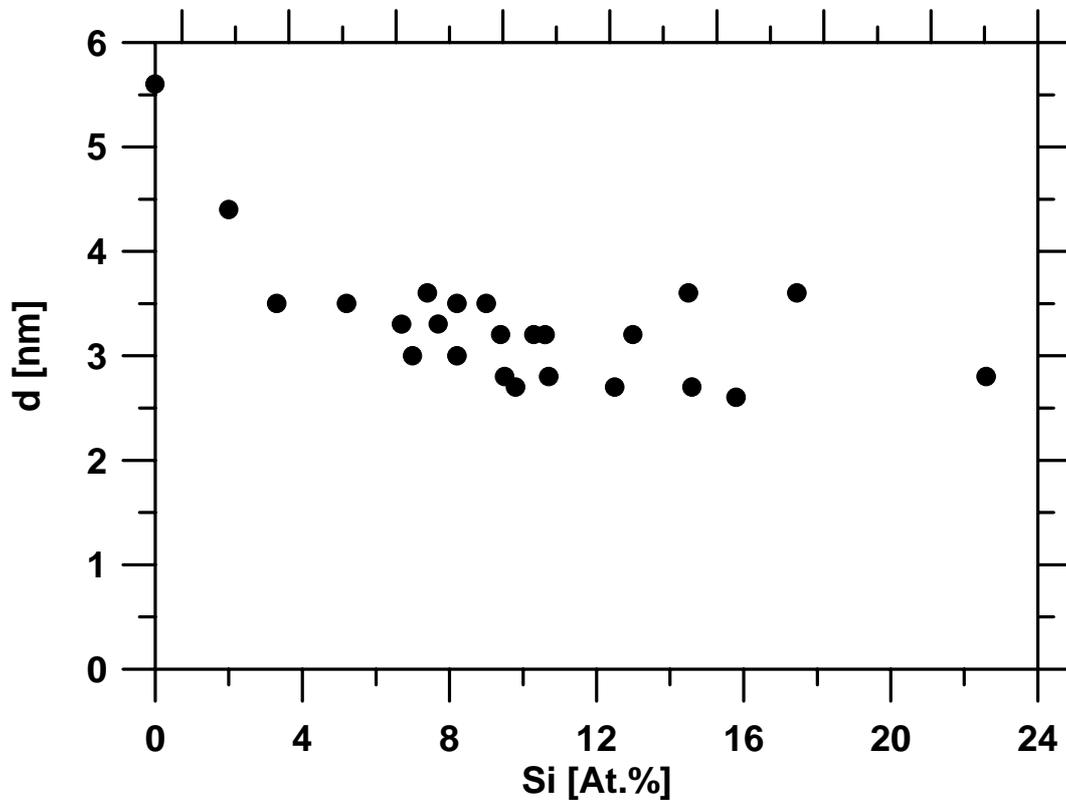


Abb. 4.1.2: Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Siliciumgehalt [Nesladek 2000] [Niederhofer 2001].

Aus Abb. 4.1.2 geht hervor, dass mit steigendem Siliciumgehalt eine Abnahme der Kristallitgröße zu beobachten ist. Aus beiden Beobachtungen ergibt sich folgendes Bild: Eine Erhöhung des Siliciumgehaltes führt zunächst zu einer Zunahme der plastischen Härte. Nach Erreichen des Maximums verursacht eine weitere Steigerung des Siliciumgehalts die Abnahme der plastischen Härte, was mit einer stetigen Abnahme der Kristallitgröße gekoppelt ist. Beide Resultate zusammen ergeben folgenden Zusammenhang.

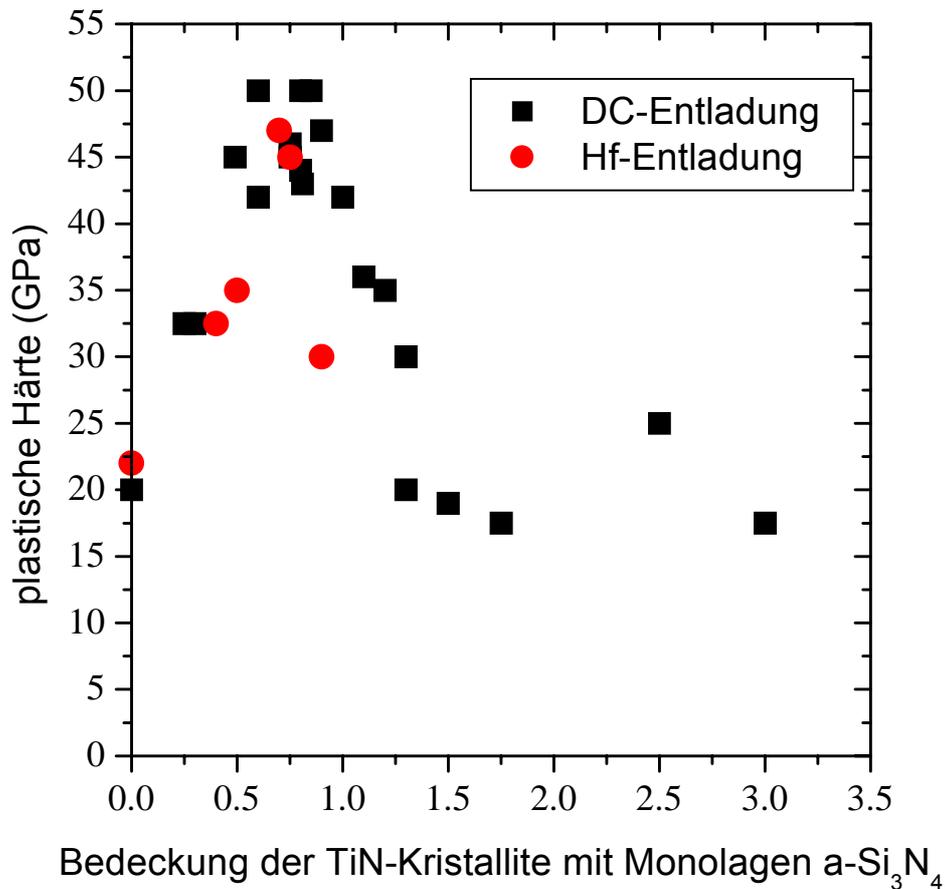


Abb. 4.1.3: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Bedeckungsgrad der einzelnen nc-TiN-Kristallite [Niederhofer 2001].

Für die optimale Bedeckung mit etwa einer Monolage Si_3N_4 zwischen den TiN-Kristalliten wird die maximale Härte beobachtet. Hierbei handelt es sich um ein äußerst sensibles System, welches auf den Einbau von geringsten Mengen von Sauerstoff und Chlor bereits einen deutlichen Abfall der plastischen Härte zeigt (Abschnitt 4.1.2). Ebenso ist eine Idealbenetzung der TiN-Kristallite mit $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nicht ohne weiteres zu erreichen, was die Reproduzierbarkeit der Resultate erschwert. Bis zu einem Siliciumgehalt von 10 At.% ist eine Vorzugsorientierung in Richtung der 200 Netzebene zu beobachten (Abb. 4.1.4). Wird dieser Siliciumgehalt überschritten sind die Kristallite normal verteilt.

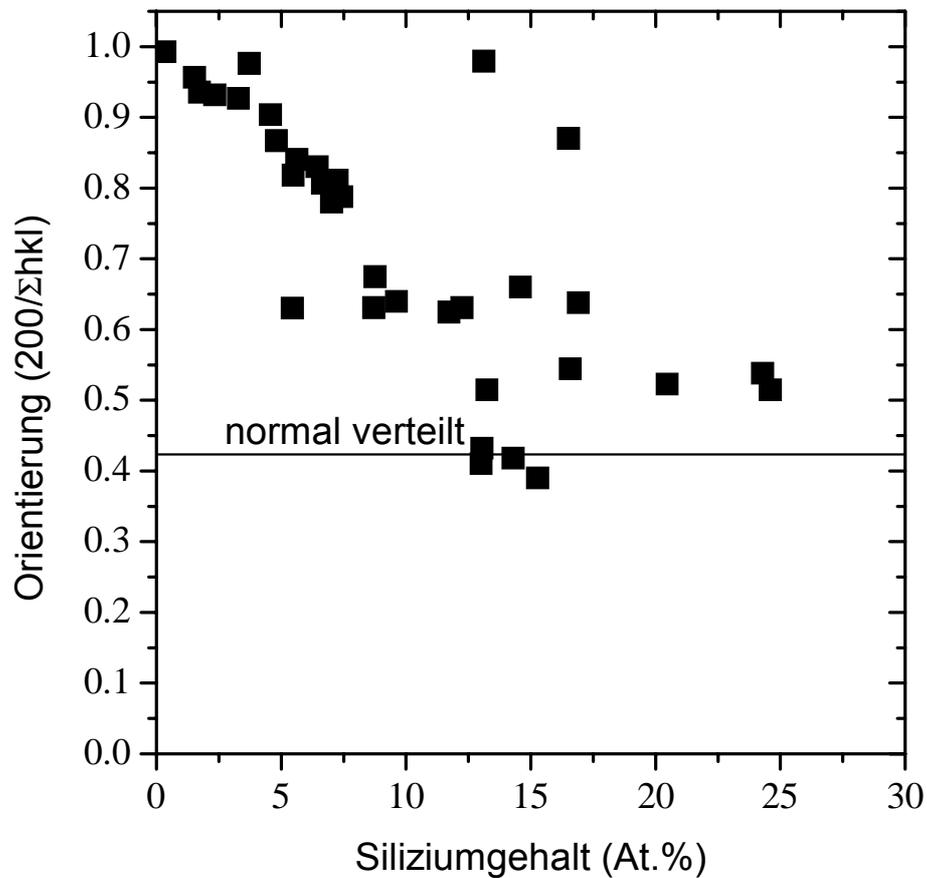


Abb. 4.1.4: Abhängigkeit der Vorzugsorientierung vom Siliziumgehalt.

4.1.1 Abhängigkeit des E-Moduls von der plastischen Härte

In folgender Graphik ist die Abhängigkeit des E-Moduls von der plastischen Härte dargestellt. Es sind ausschließlich ultraharte bis superharte Schichten abgebildet. Mit steigender plastischen Härte nimmt der E-Modul etwa linear zu.

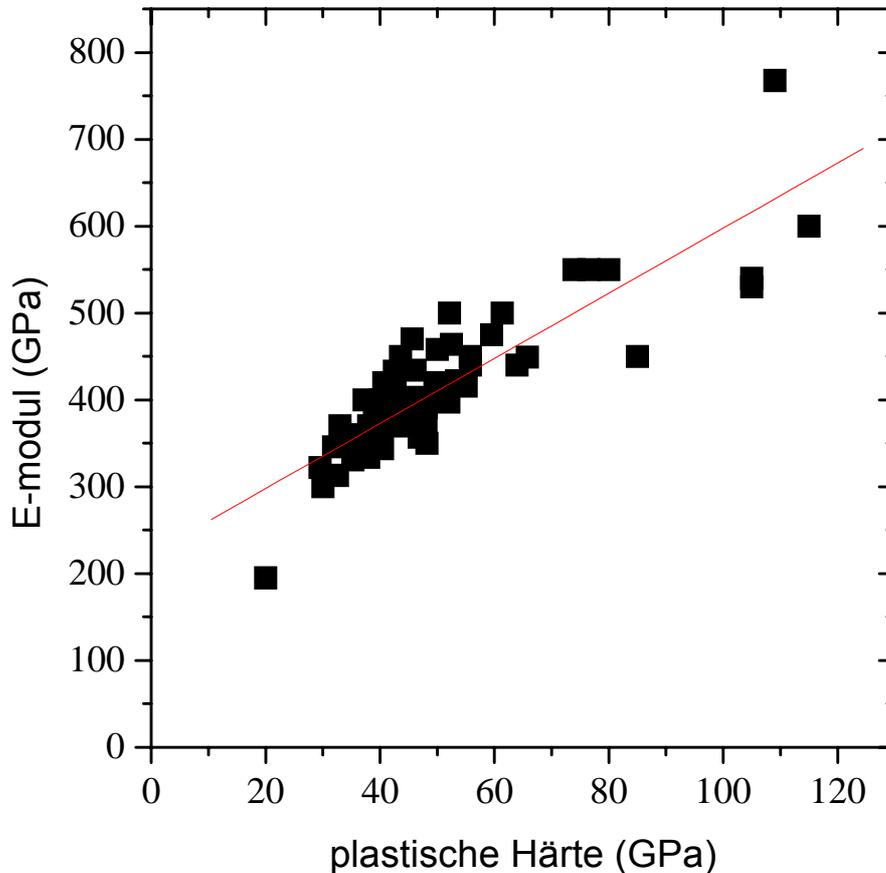


Abb. 4.1.5: Abhängigkeit des E-Moduls von der plastischen Härte.

Die Schichten unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung (der Siliciumanteil ist bis zu 20 At.%) und der Zusammensetzung der verschiedenen Phasen von α - Si_3N_4 und α -nc- TiSi_x . Für den Elastizitätsmodul der in Abb. 4.1.5 gezeigten Schichten gilt folgender Zusammenhang:

$$E = 223 \pm 14 + (3,75 \pm 0,27)H \quad (4.1.1)$$

mit

E: Elastizitätsmodul (GPa)

H: plastische Härte (GPa)

Der Proportionalitätsfaktor der gemessenen Elastizitätsmodule ist ca. 4, was auf die Druckerhöhung unter dem Indentor zurückzuführen ist. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die gegebenen Elastizitätsmodule mittels Last-Eindringtiefenverfahren nicht zutreffend sind.

4.1.2 Einfluss von Sauerstoff und Chlor auf die Schichteigenschaften

In den letzten Jahren hat sich wiederholt gezeigt, dass es oft schwierig war die von Reiprich [Reiprich 1995], Niederhofer [Niederhofer 2000] und Nesladek [Nesladek 2000] erzielten hohen Härtewerte zu reproduzieren. Deswegen wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersucht, inwieweit Verunreinigungen in den Schichten deren Härte beeinflussen. Hierzu wurden zwei Serien bei der hohen Entladungsstromdichte von $2,5 \text{ mA/cm}^2$ dargestellt. Diese Schichten, bestehend aus nc-TiN/a-Si₃N₄, wurden über ERD auf deren genauen chemischen Zusammensetzung hin untersucht. Die Schichten wurden unter identischen Abscheidebedingungen wie Entladungsstromstärke, Gaszusammensetzung, Abscheidetemperatur etc. abgeschieden und haben deswegen dieselbe Zusammensetzung bezüglich TiN und Si₃N₄. Die Konzentration der Sauerstoff- und Chlorverunreinigungen konnten nur empirisch über eine bessere oder weniger gute Reinigung der Apparatur variiert werden. Die Schichten besitzen ähnliche Siliciumgehalte und ähnliche Kristallitgrößen. Die chemische Zusammensetzung war im Rahmen der Reproduzierbarkeit ähnlich. Von insgesamt zwölf repräsentativen Schichten wurden zusätzlich ERD Untersuchungen vorgenommen um die Konzentration der Verunreinigungen zu bestimmen.

Schicht- nummer	Si (At.%)	Cl (At.%)	N (At.%)	O (At.%)	Ti (At.%)	plastische Härte	Datum
1	4,5	3,6	38,7	1,2	54,3	33	6/20/02
2	10,2	2,8	35,1	1,1	55,8	33	6/23/02
3	5,2	2,1	42,2	0,6	45,8	34	4/27/02
4	5,8	1,0	44,2	1,4	46,4	32.6	4/28/02
5	7,2	0,9	42,9	1,4	46,3	32	4/29/02
6	5,1	1,0	43,8	1,3	49,3	31	4/21/02
7	5,4	0,7	42,3	0,2	49,2	42.6	11/6/02
8	3,6	0,8	39,16	0,18	54,2	41.0	12/11/02
9	9,5	0,5	37,68	0,15	54,9	40	1/23/03
10	7,8	0,3	42,6	0,1	46,6	45	1/28/03
11	8,2	0,2	44,6	0,1	47,3	43	1/31/03
12	8,7	0,8	35,72	0,13	56,12	40	2/24/03

Tab. 4.1.1: Zuordnung der Schichtnummern zu Herstellungsdatum und plastischen Härten.

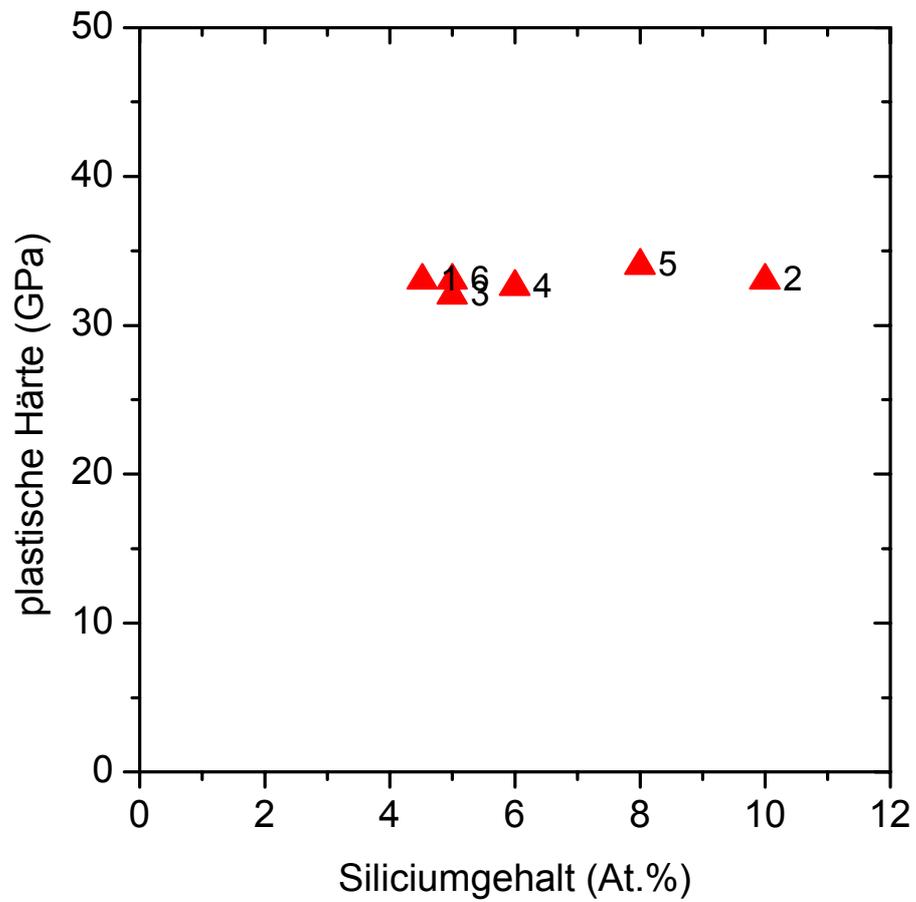


Abb. 4.1.6: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Siliciumgehalt der Schichten mit geringer Härte (Serie 1).

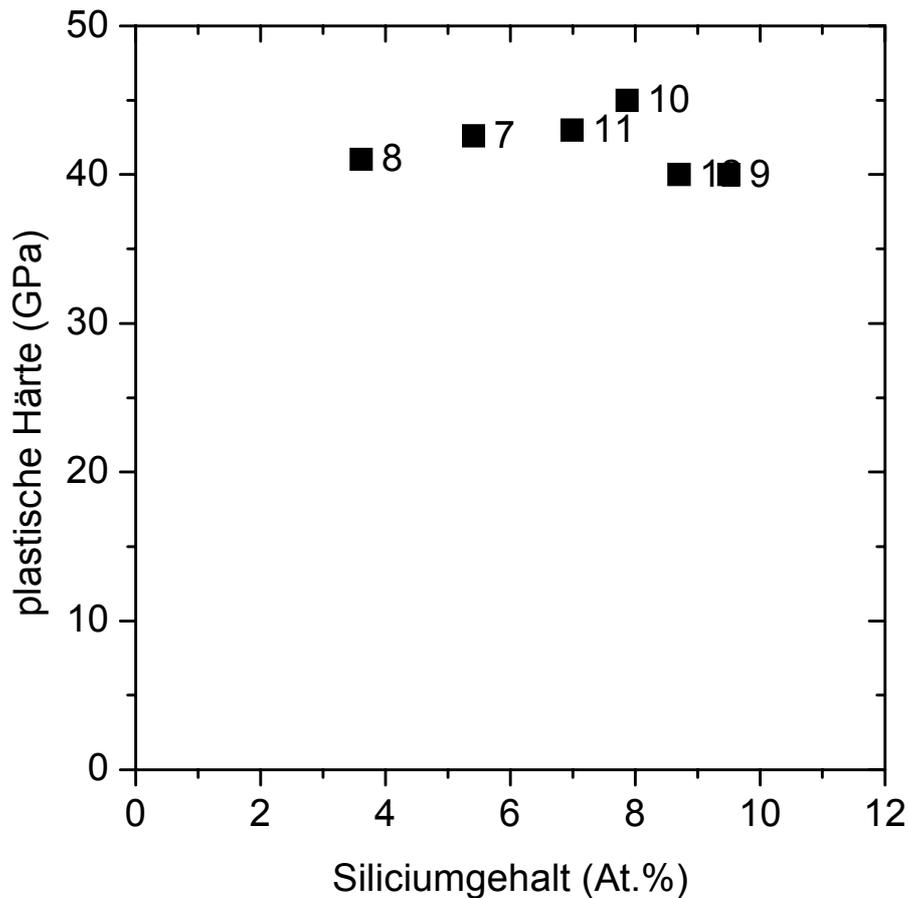


Abb. 4.1.7: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Siliciumgehalt für Schichten mit hoher plastischer Härte (Serie 2).

Um einen ersten Überblick zu bekommen wurden die Schichten in zwei Gruppen aufgeteilt. Schichten mit einem relativ hohen Sauerstoff- (0,6-1,4 At.%) und Chlorgehalt (1-3,7 At.%) haben eine niedrigere Härte, die vom Siliciumgehalt unabhängig ist (siehe Abb. 4.1.6). Schichten mit einem niedrigen Sauerstoff- (0,1-0,22 At.%) und Chlorgehalt (0,25-0,7 At.%) haben eine wesentlich höhere Härte, die in Übereinstimmung mit früheren Resultaten (siehe Abb 4.1.1), ein leichtes Maximum bei einem Siliciumgehalt von etwa 6 bis 8 At.% zeigt (s. Abb. 4.1.7).

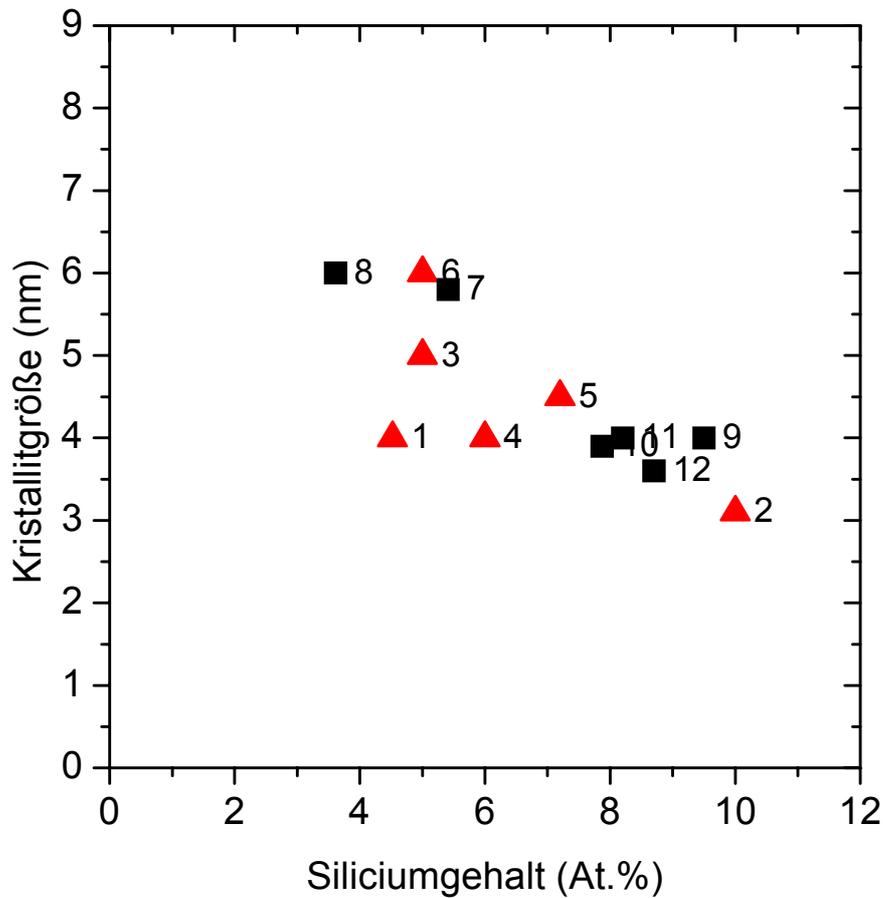


Abb. 4.1.8: Kristallitgröße in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt.

Nach Bestimmung der Kristallitgröße (Abb. 4.1.8) und Zusammensetzung bezüglich der Elemente mittels EDX und ERD (s. Abb. 4.1.11 bis 4.1.22) und Überprüfung mittel XPS, dass das Silicium als Si_3N_4 vorliegt (Abb. 4.1.9) konnte der Bedeckungsgrad der TiN-Kristallite mit Si_3N_4 berechnet werden.

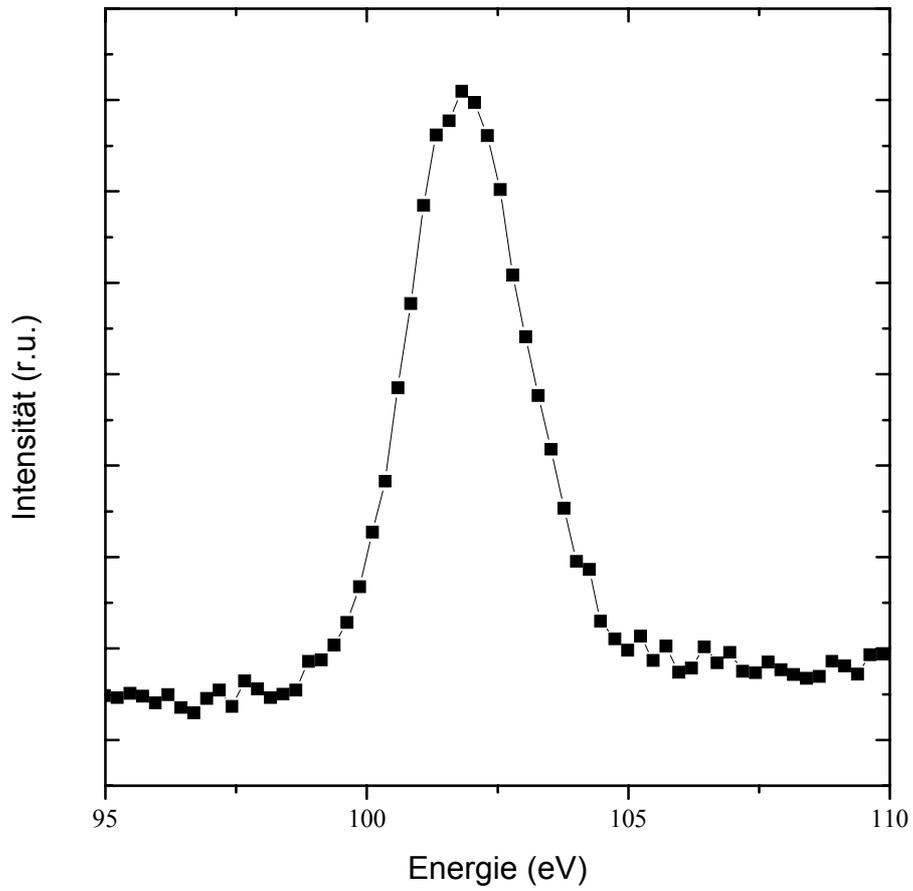
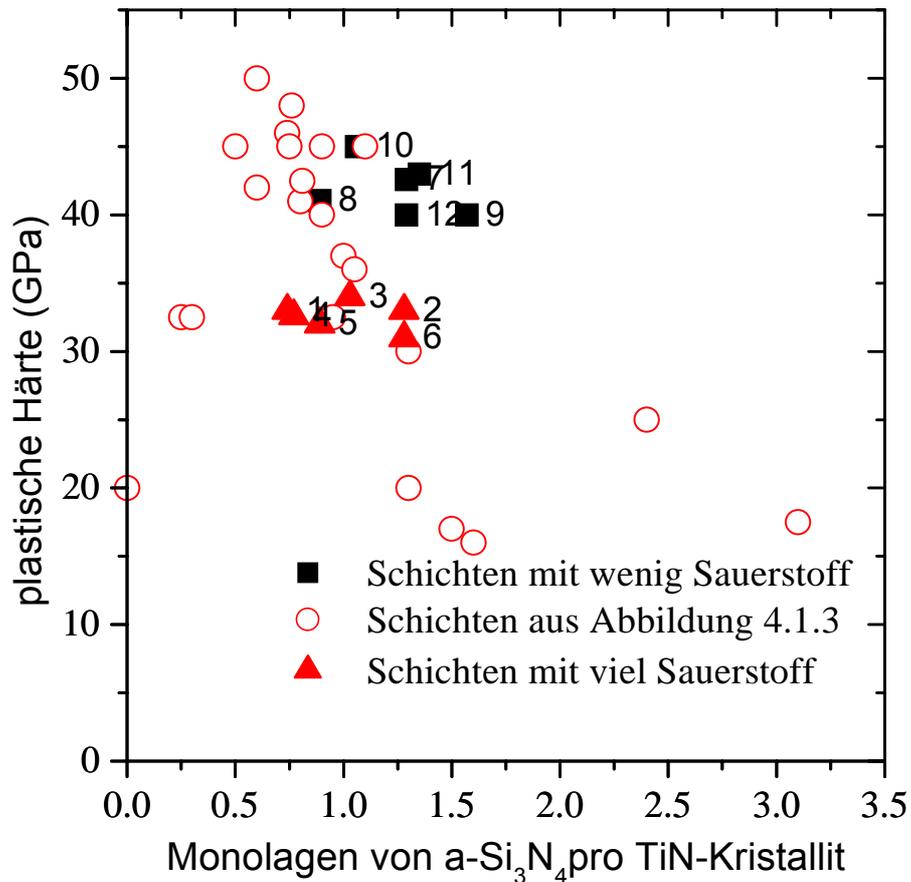


Abb. 4.1.9: repräsentatives XPS-Detailspektrum für Silicium für die Schicht Nr. 10. Das Silicium liegt in sämtlichen Schichten als $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ vor.



4.1.10: Bedeckungsgrad der TiN-Kristallite mit Si₃N₄ für die beiden Serien

In Abbildung 4.1.10 ist die Härte vs. den Bedeckungsgrad aufgetragen. Zum Vergleich ist auch diese Abhängigkeit für die reinsten Schichten aus Abb. 4.1.3 gezeigt. Man sieht deutlich das relativ kleine Konzentrationen der Sauerstoff- und Chlorverunreinigungen die Härte um fast 20 GPa vermindert und das für die reinsten Schichten deutlich ausgeprägte Maximum zum verschwinden bringt.

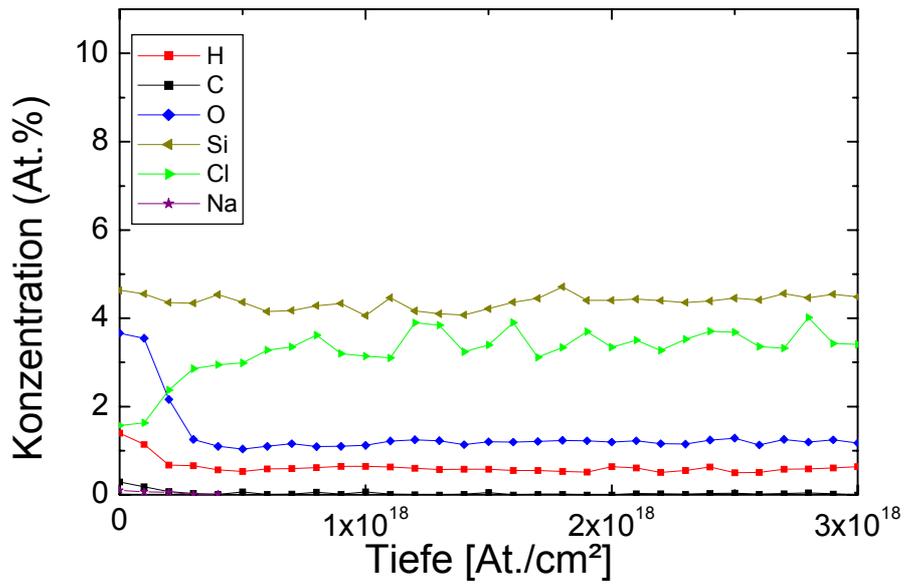


Abb. 4.1.11: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 1 mit maximaler Härte 33 GPa.

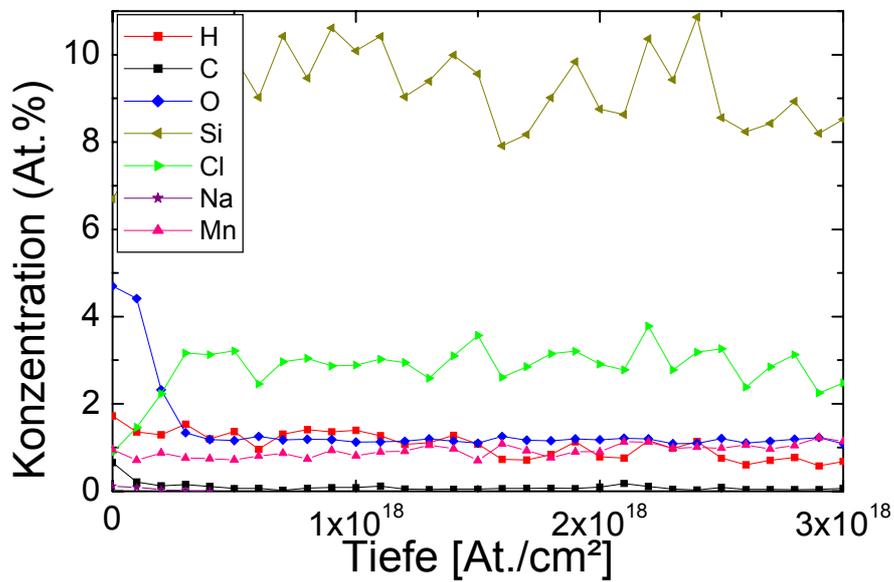


Abb. 4.1.12: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 2 mit maximaler Härte 33 GPa.

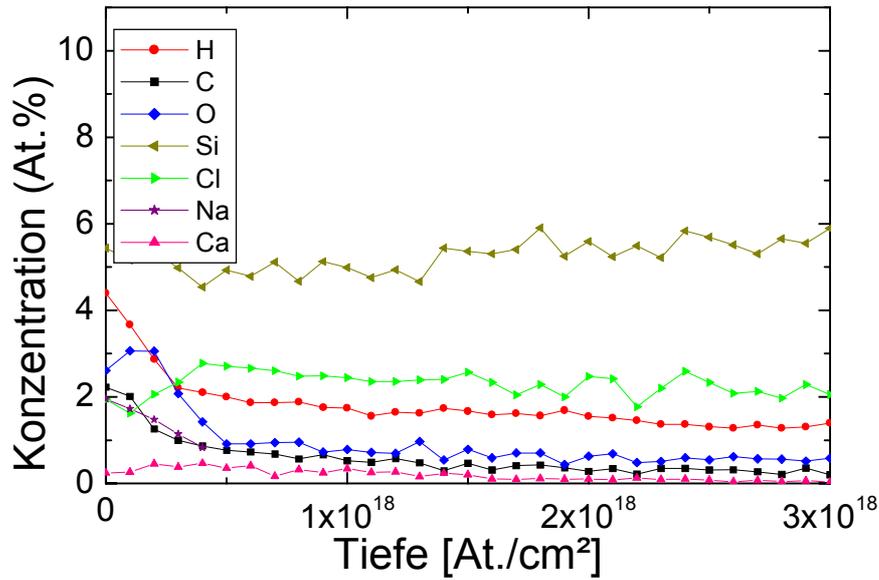


Abb. 4.1.13: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 3 mit maximaler Härte 34 GPa.

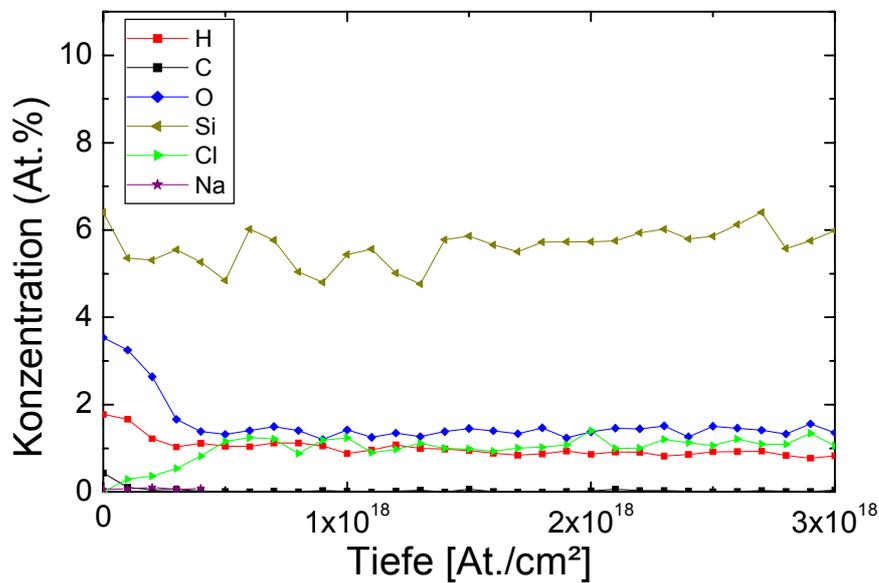


Abb. 4.1.14: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 4 mit maximaler Härte 32,6 GPa.

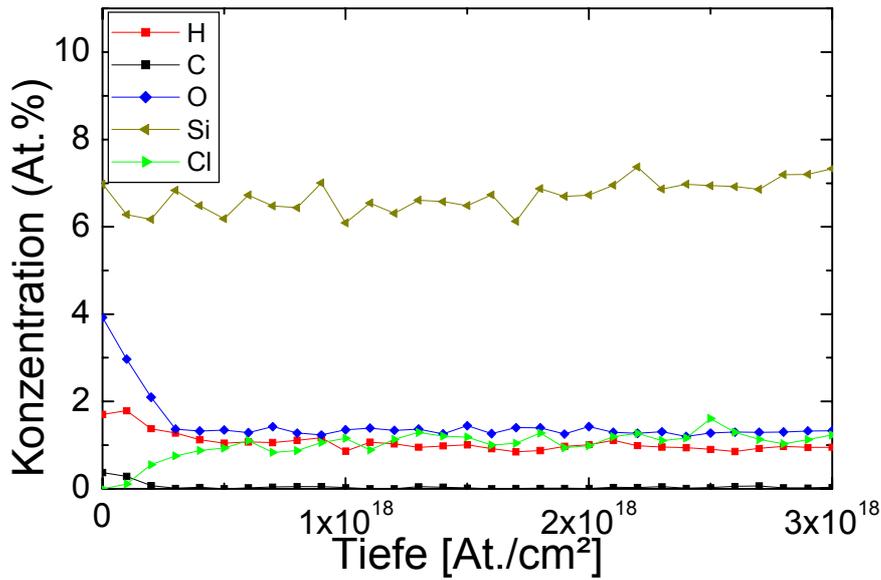


Abb. 4.1.15: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 5 mit maximaler Härte 32 GPa.

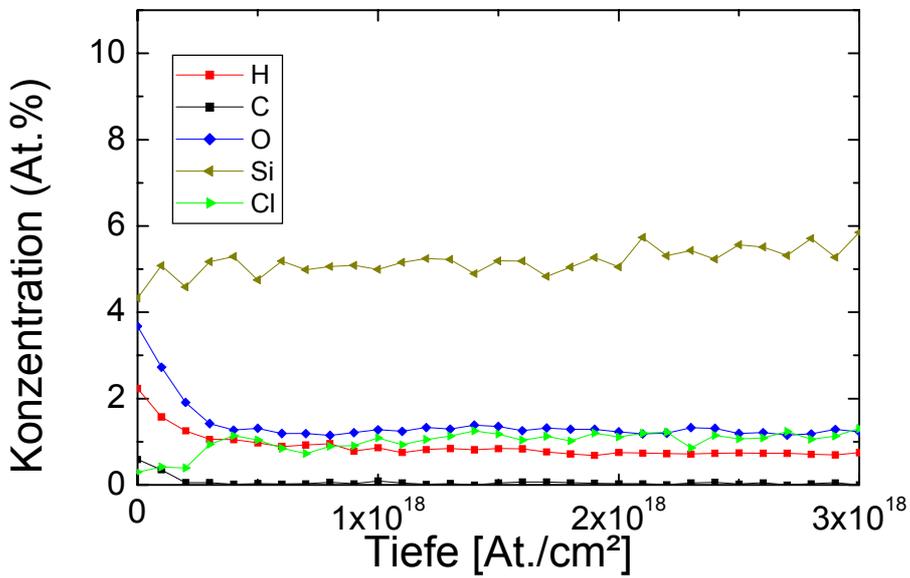


Abb. 4.1.16: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 6 mit maximaler Härte 31 GPa.

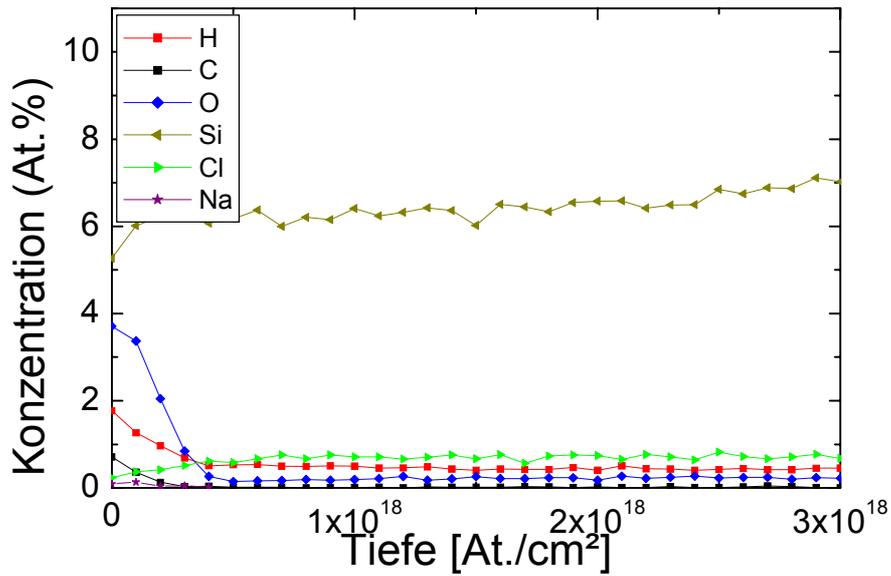


Abb. 4.1.17: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 7 mit maximaler Härte 42 GPa.

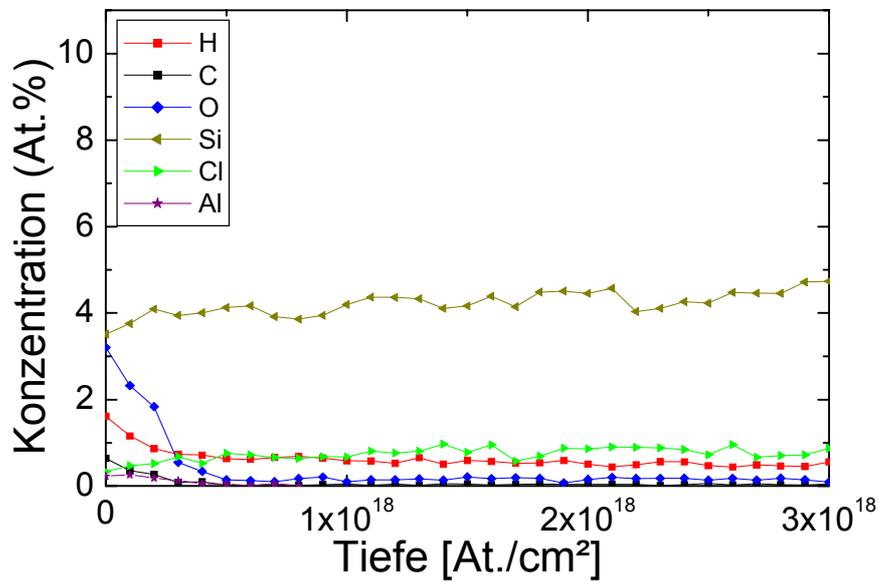


Abb. 4.1.18: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 8 mit maximaler Härte 41 GPa.

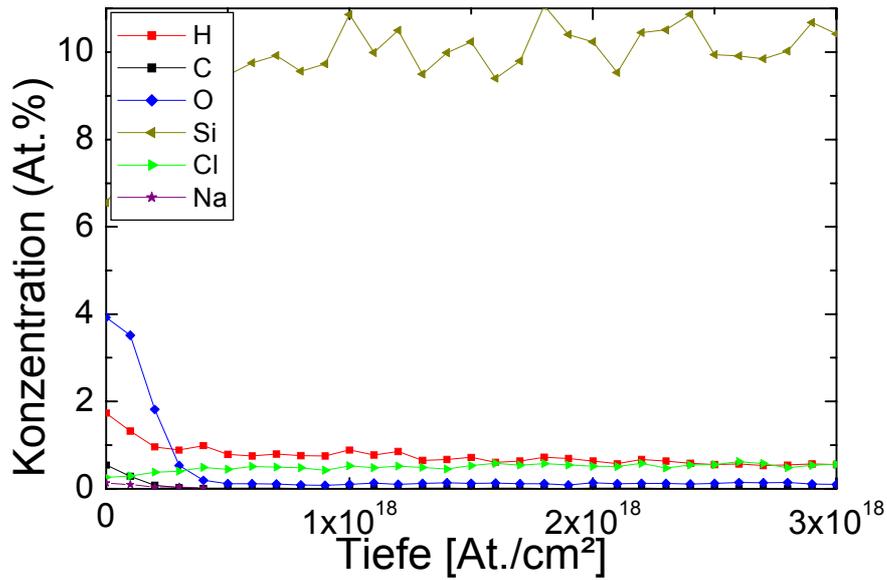


Abb. 4.1.19: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 9 mit maximaler Härte 40 GPa.

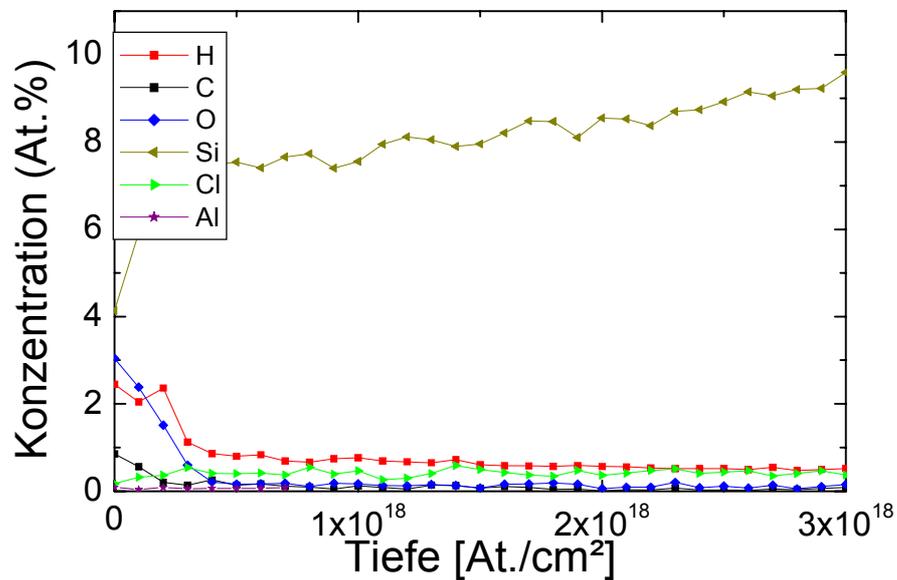


Abb. 4.1.20: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 10 mit maximaler Härte 45 GPa.

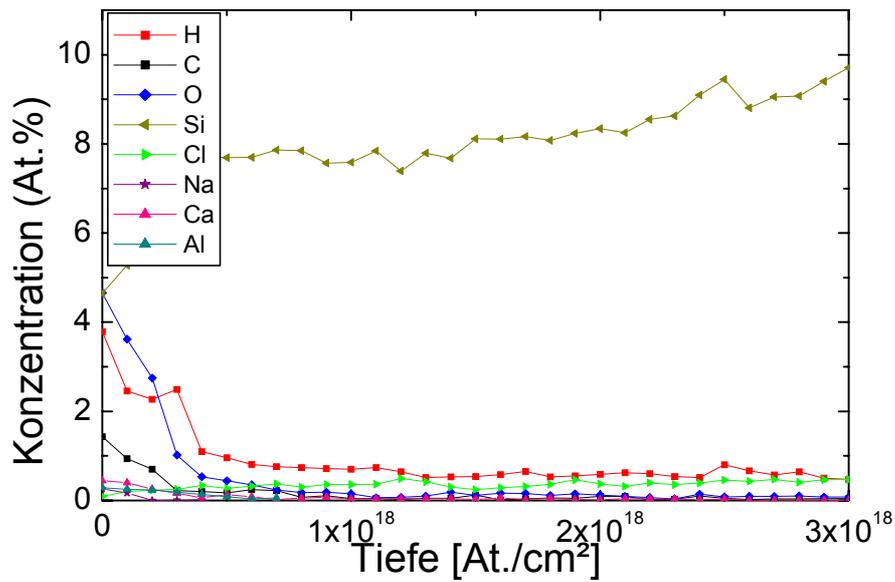


Abb. 4.1.21: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 11 mit maximaler Härte 43 GPa.

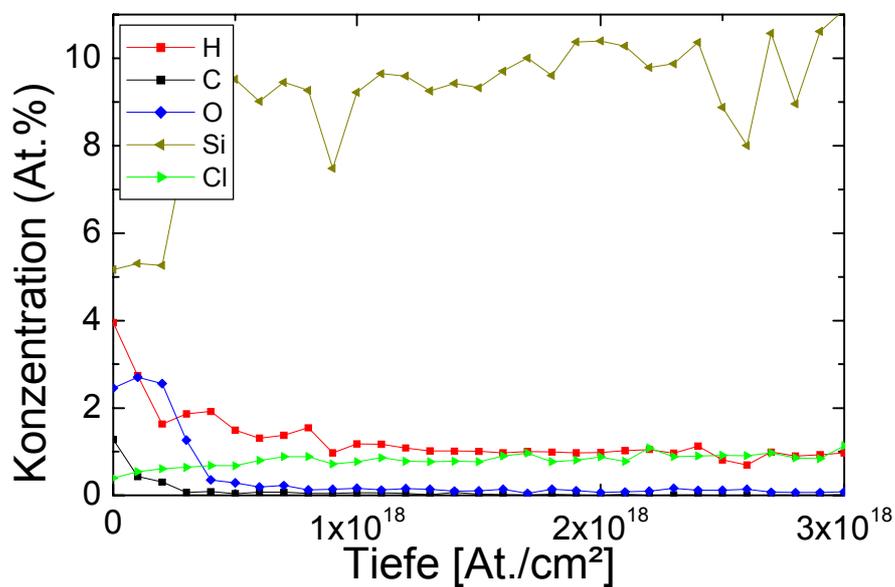


Abb. 4.1.22: Durch ERD bestimmte Zusammensetzung der Schicht Nr. 12 mit maximaler Härte 40 GPa.

Die maximale erreichbare Härte für die Schichten 1-6 war 33 GPa. In der Serie 2 der Schichten 7-12 war die maximale zu beobachtende Härte 45 GPa (Abb. 4.1.7). Die Ursache hierfür ist in den vorhandenen Verunreinigungen zu suchen. Während in den Schichten 1-6 bis zu 1,5 At.% Sauerstoff und bis zu 3.5 At.% Chlor vorhanden sind werden in den Schichten 7-12 nicht mehr als 0.3 At.% Sauerstoff und weniger als 0.8 At.% Chlor gefunden. Die in Abb. 4.1.1 und 4.1.3 gezeigten Schichten hatten einen Chlorgehalt von 0-0,5 At.% und einen Sauerstoffgehalt $\leq 0,06$ At.%.

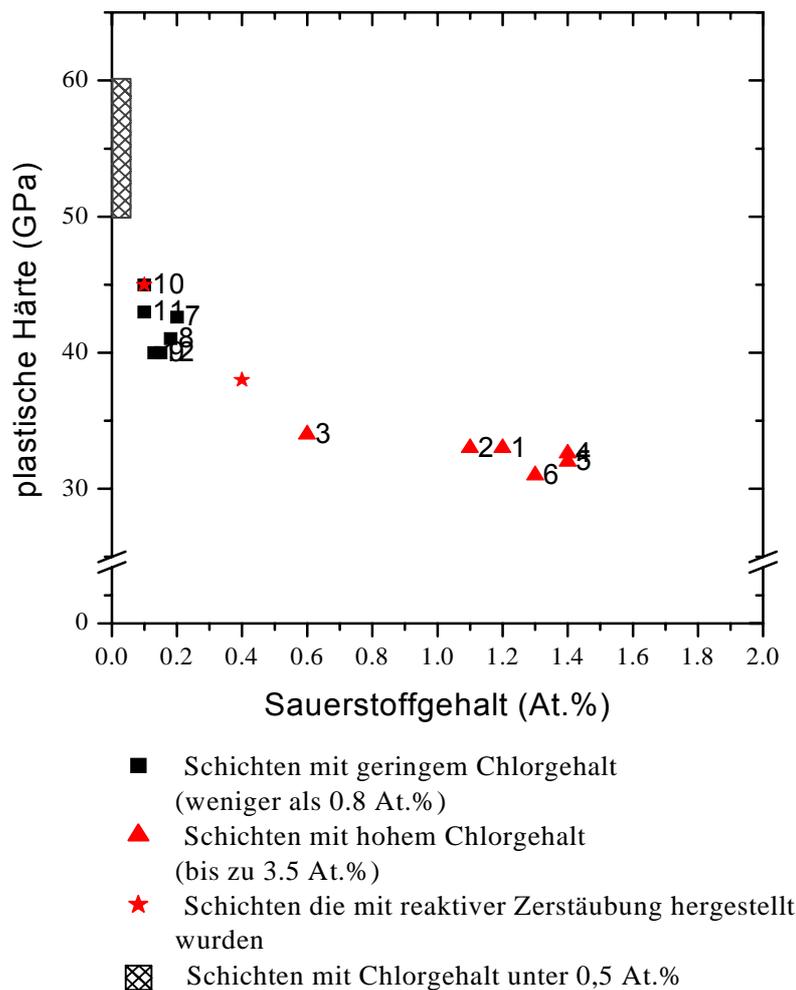


Abb. 4.1.23: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Sauerstoffgehalt in den Schichten. Als Sterne sind die Schichten eingetragen, die durch reaktive Zerstäubung dargestellt wurden (siehe Abschnitt 4.3.2 und Prochazka [2003]).

Es war sehr schwierig die Konzentration der Sauerstoff- und Chlorverunreinigungen unabhängig voneinander zu kontrollieren. Um zu bestimmen, ob Sauerstoff oder Chlor die Härte stärker beeinflussen ist diese in Abb. 4.1.23 gegen Sauerstoff- und in Abb. 4.1.24 gegen Chlorgehalt aufgetragen. Ein Vergleich beider Abhängigkeiten deutet an, dass der Einfluss von Sauerstoff größer als derjenige von Chlor ist. Dies ist insbesondere für die Schichten mit Sauerstoffgehalt $\leq 0,2$ At.% deutlich (siehe Abb. 4.1.23). Dies ist auch durch die früheren Resultate von Niederhofer und Nesladek unterstützt: Die Schichten mit dem optimalen Bedeckungsgrad und Sauerstoffgehalt von $\leq 0,06$ At.%, hatten eine hohe Härte von 50-55 GPa, obwohl der Chlorgehalt zwischen 0 und 0,5 At.% variierte [Niederhofer 2000].

Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ist eine Abnahme der plastischen Härte zu beobachten. Dies geschieht bereits bei einem Sauerstoffgehalt um die 0,5 At.%. Daraus kann gefolgert werden, dass superharte Beschichtungen, nur in einer absolut sauerstofffreien Atmosphäre hergestellt werden können. Die durch reaktive Zerstäubung dargestellten nc-TiN/a-Si₃N₄ Schichten bestätigen diese Schlussfolgerung. Prochazka hat in einer UHV-kompatiblen Anlage Schichten mit einem relativ niedrigen Sauerstoffgehalt von ca. 0,1 At.% und maximaler Härte von 45 GPa abgeschieden. In der vorliegenden Dissertation wurden in einer industriellen Prototypanlage Schichten mit einem Sauerstoffgehalt von etwa 0,4 At.% und maximaler Härte von 38 GPa dargestellt. Diese beiden Werte stimmen mit der in Abb. 4.1.23 gezeigten Abhängigkeit sehr gut überein.

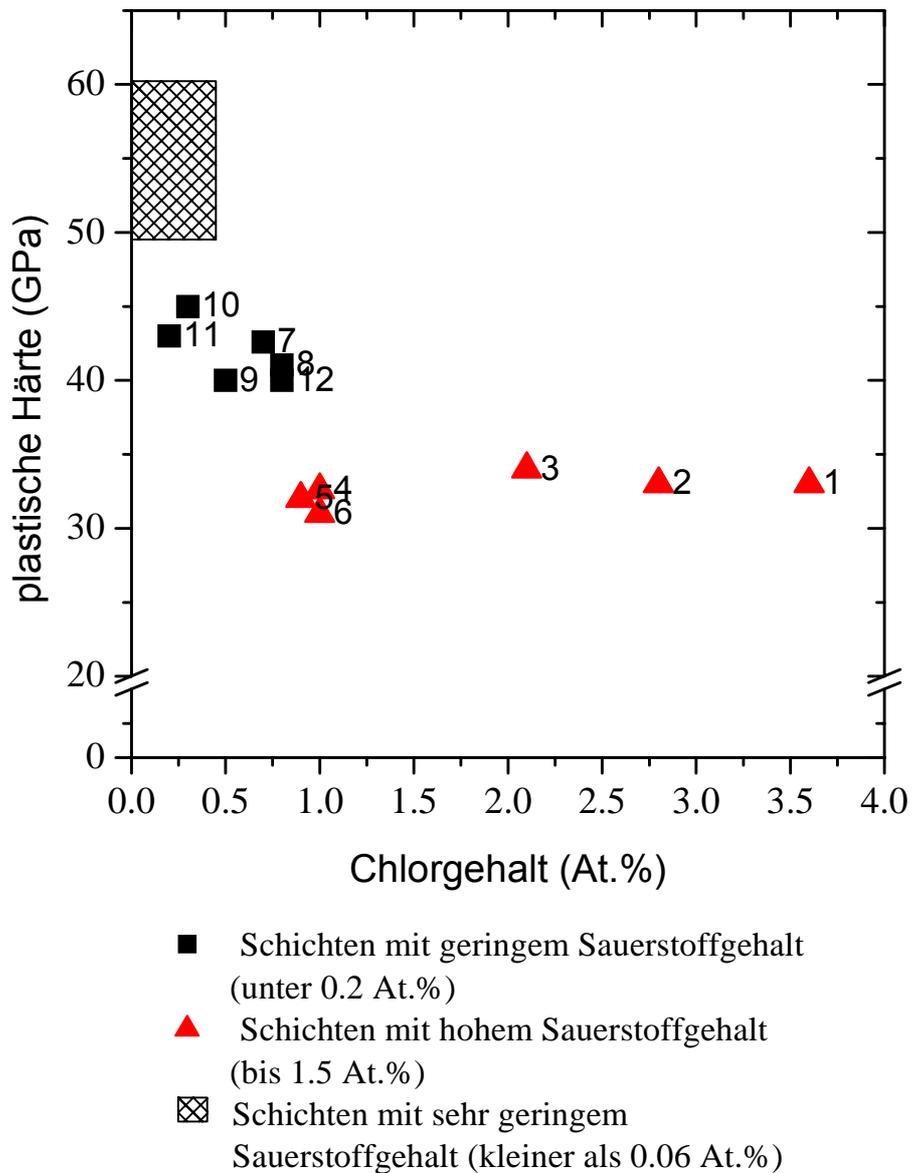


Abb.4.1.24: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Chlorgehalt in den Schichten.

4.1.3 Langzeitstabilität der ultraharten Schichten

Wie in den Arbeiten von Moto [Moto 2001] bereits erwähnt, wurde auch in der vorliegenden Dissertation die Langzeitstabilität der Ultraharten Schichten untersucht. Es

wurde beobachtet, dass bei Schichten die anfänglich eine plastische Härte von über 80 GPa besaßen, diese, mit der Zeit erheblich abnahm. Hierzu wurden drei Schichten über einen Zeitraum von 3 Jahre beobachtet. Es zeigte sich, dass innerhalb dieser Zeit eine Degradation der Härte von 80 auf 27 GPa stattfindet. Wie bereits erwähnt, wurden diese Schichten bei der niedrigen Entladungsstromdichte von 1 mA/cm^2 abgeschieden. Deswegen enthalten sie neben nc-TiN und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ auch $\alpha\text{-TiSi}_2$ und bei einem Si-Gehalt von mehr als 10 At.% auch nc-TiSi₂.

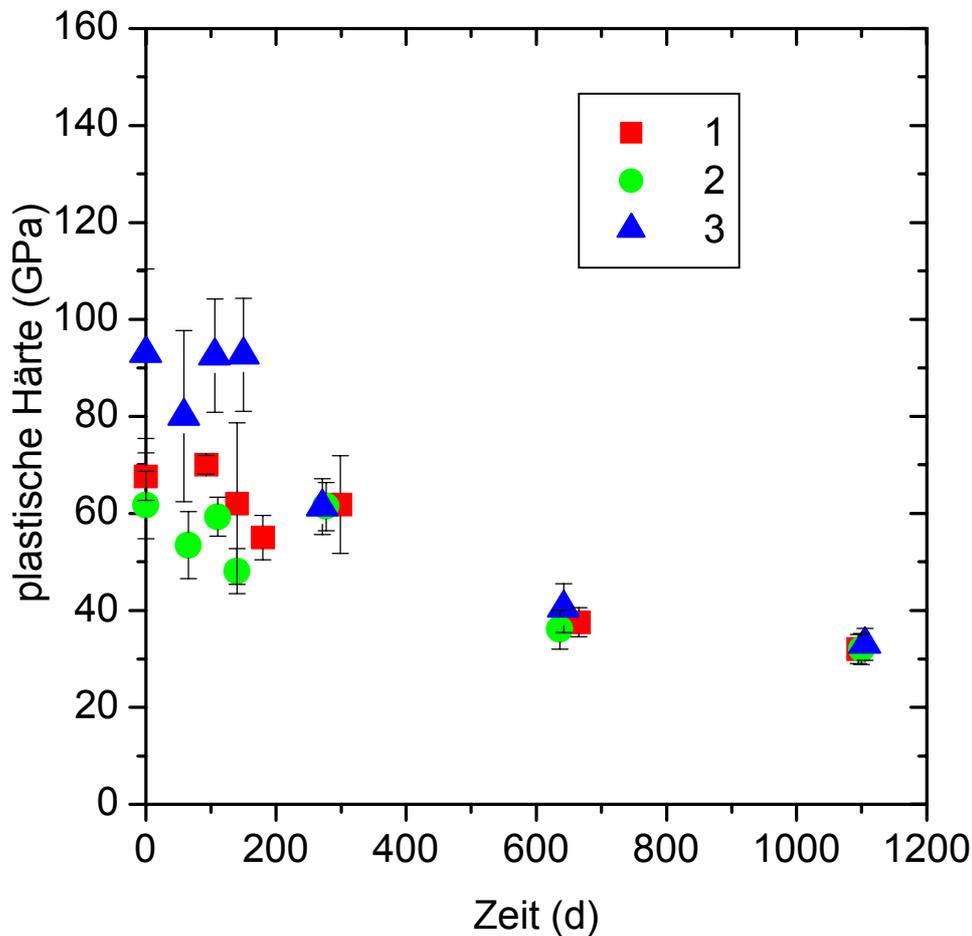


Abb. 4.1.25: Abhängigkeit der Härte von der Zeit. Siliciumgehalte und Kristallitgrößen der verschiedenen Schichten: Schicht 1: Si: 6,2 At. %, d: 9,8 nm; Schicht 2: Si: 8,1 At. %, d: 9,9 nm; Schicht 3: Si: 5.4 At. %, d: 6.9 nm.

Bei der Suche nach der Ursache dieser Degradation wurde nach möglichen strukturellen Veränderungen wie Rekristallisation und Relaxation der heterogenen Spannungen ("random stress") sowie nach Einbau von Verunreinigungen gesucht. Abbildung 4.1.26 zeigt ein Beispiel des Diffraktogramms der Schicht Nr. 2 (siehe Abb. 4.1.23) direkt nach der Abscheidung und nach der fast vollständigen Degradation etwa 3 Jahre später. Man kann keine Änderung des Diffraktogramms erkennen. Die Warren-Averbach Analyse zeigt, dass sowohl die Kristallitgröße als auch die heterogene Verzerrungen, die durch heterogene Spannungen verursacht sind, unverändert geblieben sind (siehe Tabelle 4.1.2). Die ERD Analysen haben ebenfalls keine Änderung der Zusammensetzung gezeigt (Tabelle 4.1.2).

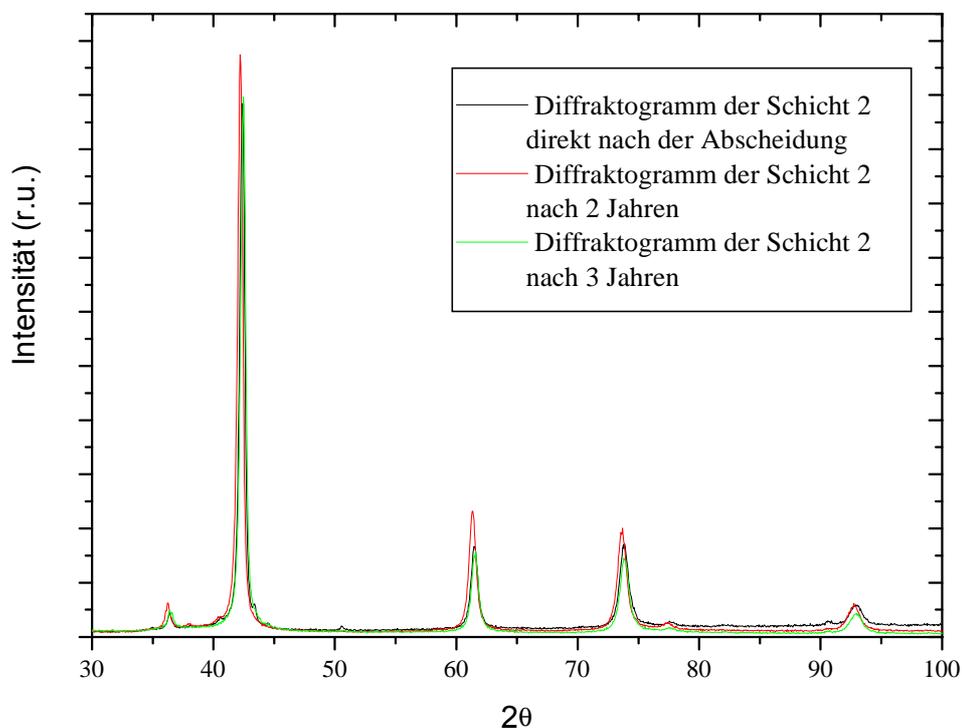


Abb. 4.1.26: Diffraktogramme der Schicht Nr. 2 direkt nach der Abscheidung und nach 3 Jahre. (verwendete Röntgenstrahlung Cu- k_{α} , $\lambda_{\alpha 1}$ = 1,541 Å und $\lambda_{\alpha 2}$ = 1,544 Å)

Schicht	Si (At.%)	Ti (At.%)	N (At.%)	O (At.%)	Heterogene Spannungen	Heterogene Spannungen (3 Jahre)
1	6,2	55,2	37,4	0.03	1,8	1,7
2	8,1	54,7	36,9	0.04	1,6	1,75
3	5,4	54,3	39,4	0.05	2	1,9

Tabelle 4.1.2 für Schichten die auf Langzeitstabilität untersucht wurden.

Die frisch abgeschiedenen Schichten zeigen eine hohe thermische Stabilität (siehe Abschnitt 4.4).

Die Härte der binären nc-TiN/a-Si₃N₄ [Nesladek 2000] sowie nc-TiN/a-BN [Karvankova 2003] superharter Nanokomposite blieb über 2-4 Jahre (Beobachtungszeit) stabil. Demzufolge ist die mögliche Ursache der Härteabnahme auf das in diesen Schichten vorhandene TiSi₂ zurückzuführen. Wie bekannt oxidiert TiSi₂ an der Luft relativ schnell [Beyers 1984], wahrscheinlich durch einen polaren Angriff der Wassermoleküle. Deswegen ist es wahrscheinlich, dass ähnlich wie bei den SiO₂-Fasern dieser Angriff durch Luftfeuchtigkeit zur Abnahme der mechanischen Festigkeit durch Rissbildung führt. Bereits im Jahr 1920 hat Griffith berichtet, dass frisch gezogene SiO₂-Fasern ihre Hohe Zugfestigkeit von ≥ 10 GPa an der Luft schnell verlieren [Griffith 1920]. Erst viel später wurde gezeigt, dass diese Abnahme der Festigkeit (bis auf 0,2-0,3 GPa nach einem Tag) durch den polaren Angriff des Wassers auf die Si-O-Bindungen verursacht ist:

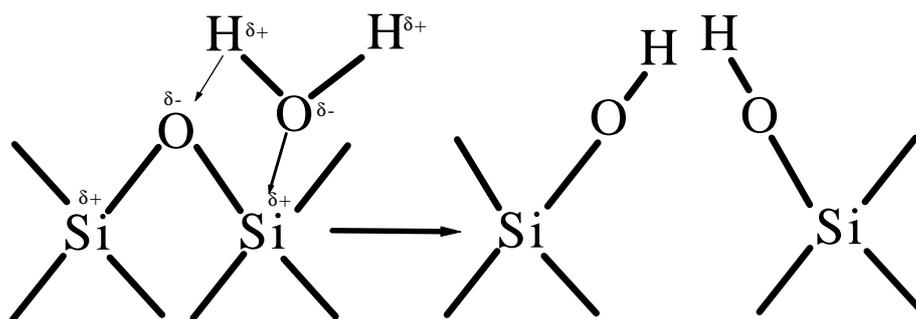


Abb. 4.1.27: Schematische Darstellung des Angriffs des Wassers auf die Si-O-Bindungen.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation war es nicht möglich die, für die Bestätigung der Hypothese über die Ursache der Härtegradation der nc-TiN/a-Si₃N₄/a- & nc-TiSi₂ Schichten notwendigen Untersuchungen durchzuführen.

4.2 Ergebnisse der PVD Abscheidungen

4.2.1 Optimierung für die TiN Abscheidung

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung der Nanokomposite nc-TiN/a-Si₃N₄ mittels reaktiver Zerstäubung. Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation aufgebaute Apparatur ist in Abschnitt 3.2 beschrieben. Zunächst musste die Darstellung von reinem nc-TiN gesichert sein. Dies erfolgte indem nur Argon und Stickstoff in der Reaktionskammer eingeleitet für die reaktive Zerstäubung Verwendung fand. Durch variieren des Drucks und der Gaszusammensetzung wurden die optimalen Bedingungen für die Abscheidung von reinem nc-TiN gesucht. Da es sich bei der hier verwendeten Apparatur um ein neues Konzept mit Zentralkathode handelt, konnte nicht auf gängige Literaturwerte für die Abscheidung zurückgegriffen werden. Die Anlage wurde deshalb empirisch und anwendungsorientiert in Betrieb genommen. Hierbei sollten die besten Parameter für die maximale Abscheiderate gekoppelt mit der Maximalen plastische Härte gefunden werden. Da sich zunächst ein zu schwaches Magnetfeld im Innern des Targets befand, und somit eine nicht

genügend große Plasmadichte um das Target herum geschaffen werden konnte, mussten die vorhandenen Ferrit Magnete gegen gesinterte Samarium-Neodym Magnete ausgewechselt werden. Diese besitzen eine mehr als zehnmal stärkere Feldstärke als die Ferrit-Magnete (Ferrit Feldstärke: 15 mT, Samarium-Neodym Feldstärke: 200 mT). Um eine Überführung der Titanatome in die Gasphase zu erreichen, ist eine genügend hohe Stromdichte, und demzufolge genügend hohe Leistungsdichte notwendig (siehe Abb. 4.2.2). Ebenso war die negative Vorspannung am Target zu gering. Deshalb wurde am Netzteil ein sogenannter Sperrkondensator angebracht. Ohne diesem Kondensator wurde neben dem Target auch die Reaktorwand abgetragen.

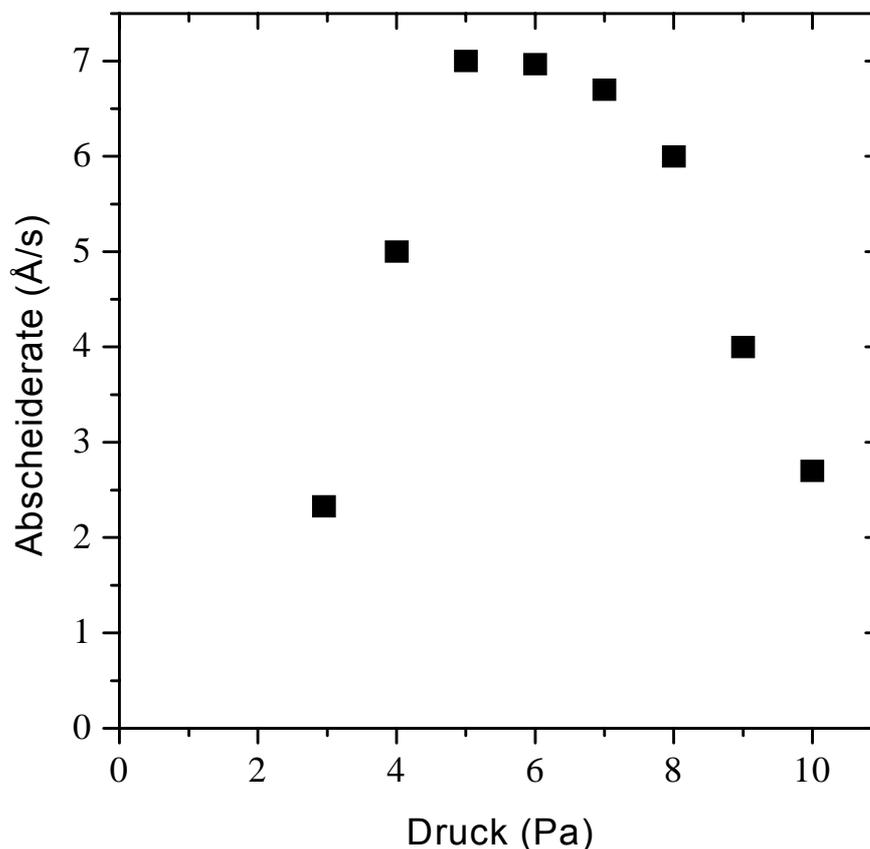


Abb. 4.2.1: Abhängigkeit der Abscheiderate für reines Ti vom Druck bei konstanter Leistungsdichte (4.7 W/cm^2) und konstantem Gasfluss für Argon (200 sccm).

Zunächst erfolgten die Abscheidungen von reinem Titan. Hierzu wurde reines Argon in den Reaktor eingeleitet und die Abscheiderate im Bezug auf den Druck untersucht. Es ist klar zu erkennen, dass mit steigendem Druck zunächst ein deutlicher Anstieg der Abscheiderate stattfindet. Wenn der Druck 8 Pa übersteigt sinkt die Abscheiderate. Bei einem Druck über 10 Pa sinkt die Abscheiderate auf das Niveau von 3 Pa. Die Stoßzahl zwischen den Atomen und Ionen in der Gasphase wird hierbei zu groß, so dass die Zerstäubungsrate stark abnimmt. Bei weiterer Steigerung des Drucks kommt es zu einer Plasmazündung zwischen Reaktorwand und Hitzschild [Veprek 1991]. Es wird eine so genannte Hohlkathode gezündet. Dieser Effekt wird durch die angelegte RF-Spannung (Frequenz 36 kHz) und dem Aufbau der Apparatur hervorgerufen. Der Targetstrom durfte nicht unter 0,7 A fallen, da sonst die Entladung erlischt und kein Targetmaterial mehr abgetragen wird. Nachdem reines Ti abgeschieden wurde, konnte dazu übergegangen werden TiN herzustellen.

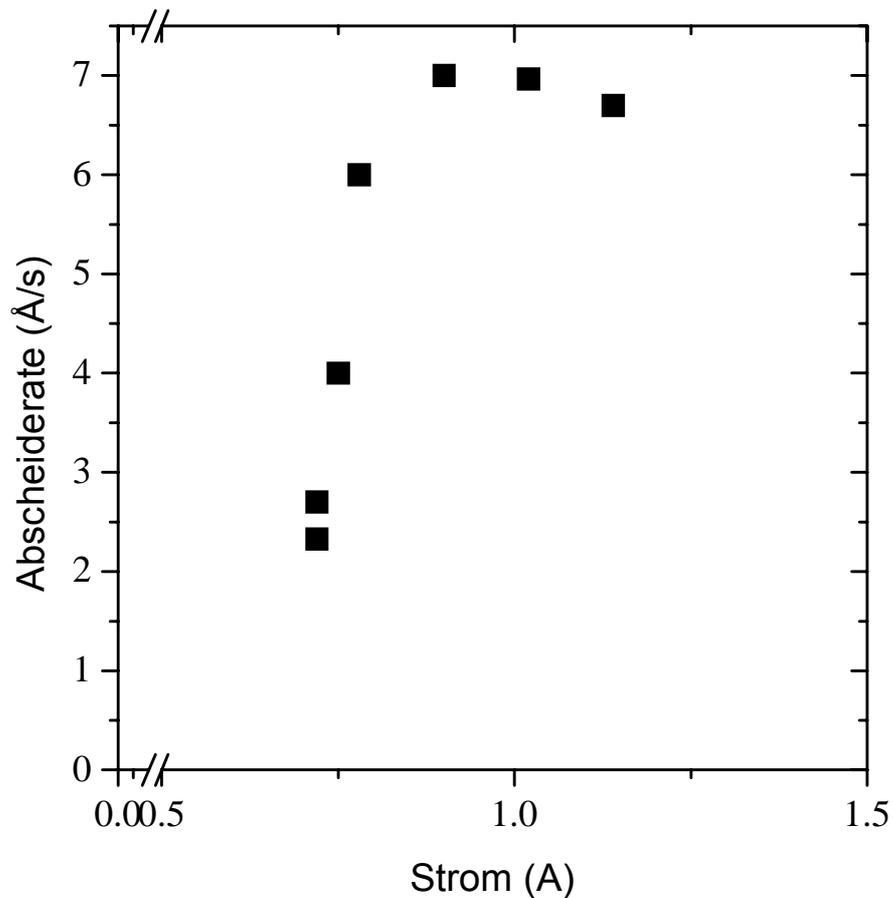


Abb. 4.2.2: Abhängigkeit der Abscheiderate von Ti vom Gesamtstrom. Abscheidedruck: 6 Pa, Argonfluss: 200 sccm.

Mit dem Einleiten von Stickstoff (N_2) wurde nc-TiN hergestellt. Die dargestellten Schichten konnten zweifelsfrei anhand der Diffraktogramme und der chemischen Zusammensetzung als TiN identifiziert werden. Für verschiedene Drücke während der Abscheidung ergaben sich hierbei Veränderungen im Bezug auf die Abscheiderate und die Härte.

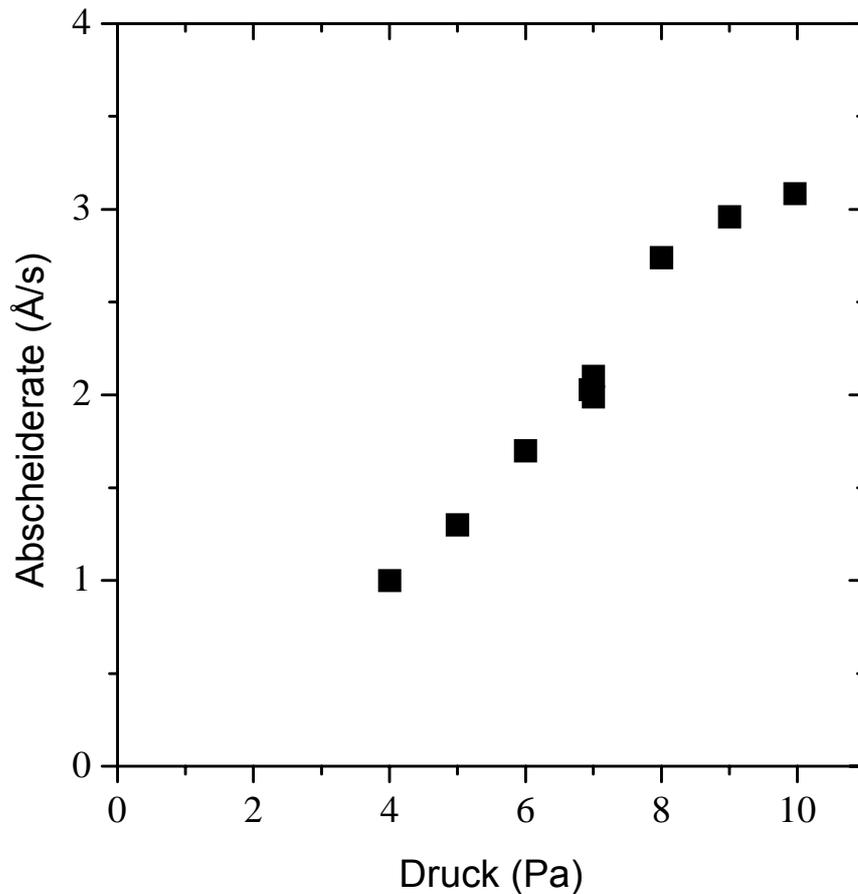


Abb. 4.2.3: Abhängigkeit der Abscheiderate vom Abscheidedruck für TiN. Verwendete Gasflüsse: Ar 250 sccm, N₂ 30 sccm. Die Leistungsdichte betrug 4.7 W/cm².

Abbildung 4.2.3 zeigt, dass bei gleichen Flussraten mit steigendem Druck ein Anstieg der Abscheiderate zu beobachten ist. Allerdings kann die Abscheiderate durch Druckerhöhung, systembedingt, nicht wesentlich erhöht werden, da sonst, wie bei der reinen Ti-Abscheidung schon beobachtet, ein Plasma zwischen der Reaktorwand und dem Hitzeschild gezündet wird. Die Druckerhöhung hat zudem negative Auswirkungen auf die plastische Härte und den Elastizitätsmodul (s. Abb. 4.2.4).

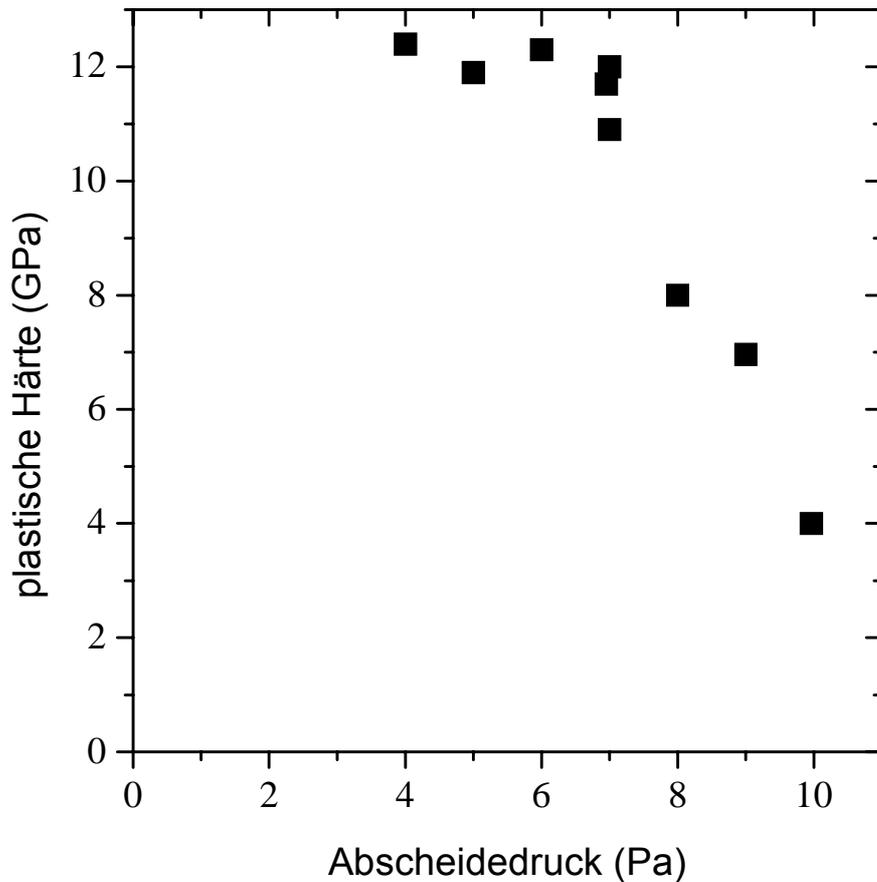


Abb. 4.2.4: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Abscheidedruck für TiN bei Gasflüssen von Ar 250 sccm und für N₂ 30 sccm, bei einer Leistungsdichte von 4.7 W/cm². Abscheidung ohne negative Vorspannung. Abscheidetemperatur: 350 °C. Die Schichten zeigen eine Vorzugsorientierung in Richtung der (111) Netzebene.

Aus der Abb. 4.2.4 geht hervor, dass die plastische Härte mit zunehmendem Druck abnimmt. Es muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass diese Schichten ohne negative Vorspannung abgeschieden wurden, was zu einer Verminderung der Schichtdichte führt und eine sehr niedrige plastische Härte nach sich zieht (die Härte von reinem TiN beträgt 20 GPa [Kieffer 1964]).

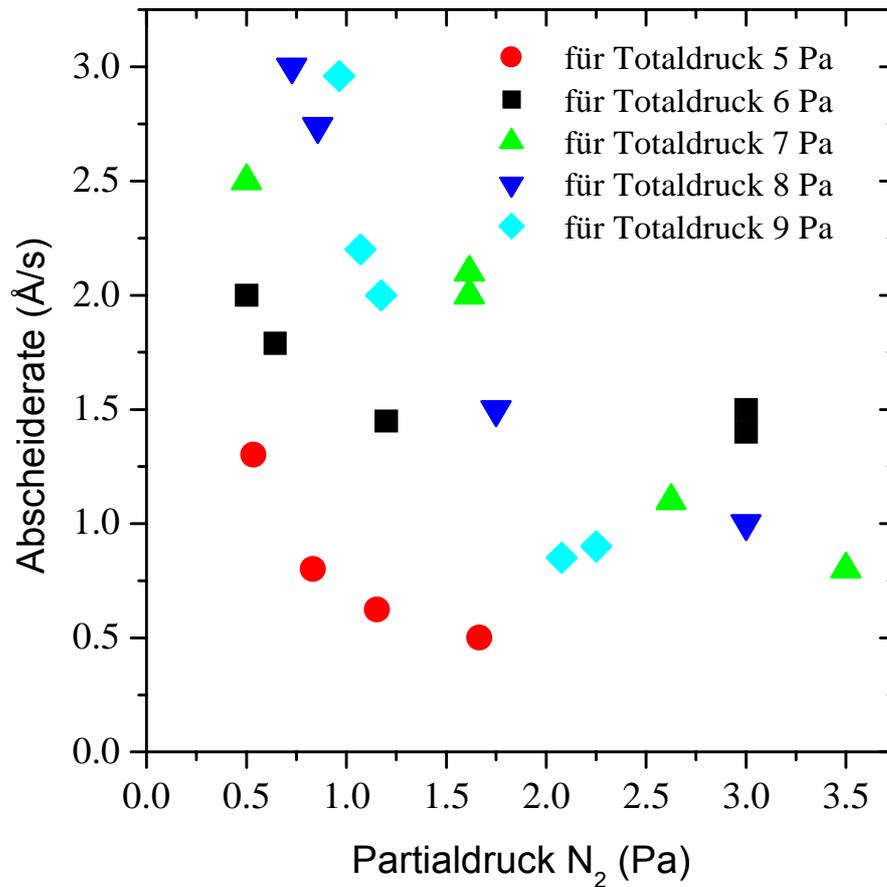


Abb. 4.2.5: Abhängigkeit der Abscheiderate vom Partialdruck von N₂ bei verschiedenen Totaldrücken.

Abbildung 4.2.5 zeigt, dass die Abscheiderate eng mit dem Gasfluss der verschiedenen Gase verknüpft ist. Es lässt sich eine klare Abhängigkeit der Abscheiderate vom Partialdruck von N₂ erkennen. Bei geringerem Partialdruck von N₂ und höherem Abscheidedruck ist auch eine Erhöhung der Abscheiderate zu beobachten, was allerdings mit einer Verminderung der plastischen Härte verbunden ist.

Um eine Optimierung der reinen TiN Abscheidung zu erreichen, wird eine negative Vorspannung an den Substraten angelegt. Dies führt zu einem erhöhten Ionenbombardement der Substrate. Durch dieses Bombardement wird eine Verdichtung der Beschichtung hervorgerufen. Bei optimalen Bedingungen ist dann auch die größte

Härte zu beobachten. Im folgendem Abschnitt werden die Abhängigkeiten der Schichteigenschaften hinsichtlich der Vorspannung untersucht. Mit zunehmender negativer Vorspannung ist eine Abnahme der Abscheiderate zu beobachten, da sich die Zerstäubungsrate an den Substraten erhöht [Petrov 1992].

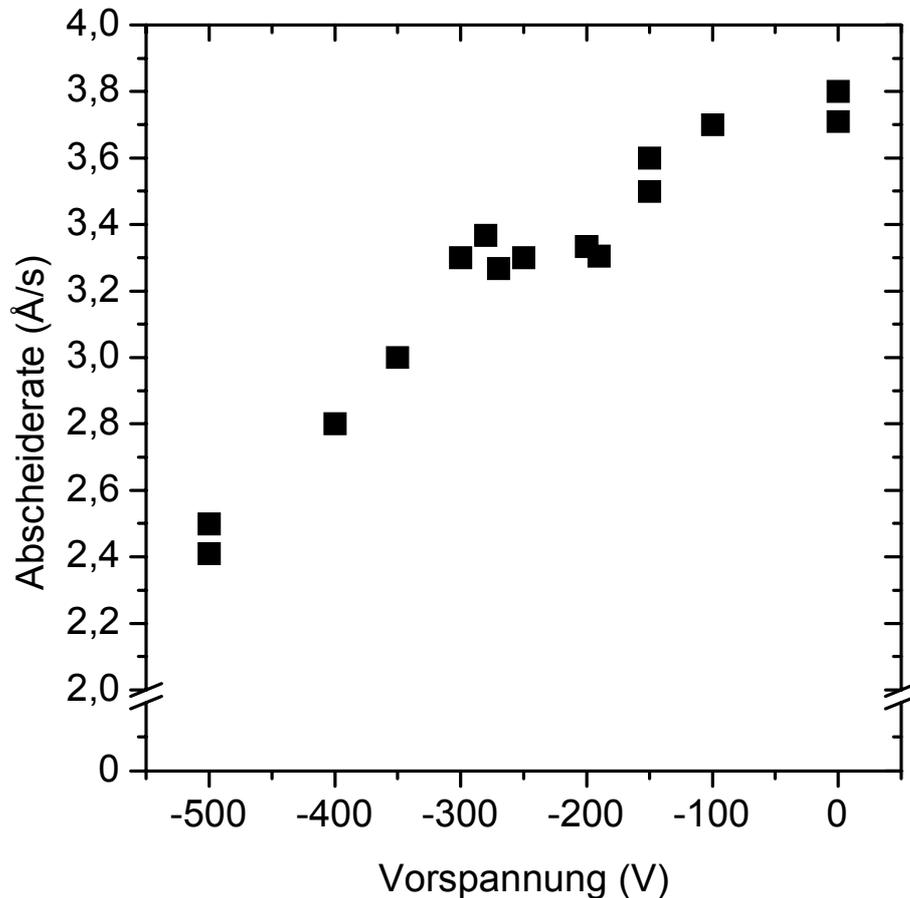


Abb. 4.2.6: Abhängigkeit der Abscheiderate von der Vorspannung. Die Abscheidungen erfolgten bei gleichen Abscheidebedingungen: Ar 200 sccm, N₂ 30 sccm, Druck 8 Pa, Leistungsdichte Target: 6 W/cm², Temperatur: 400°C.

Neben der Abscheiderate von nc-TiN wird ebenso die plastische Härte von reinem TiN durch die negative Vorspannung am Substrat beeinflusst. Das erhöhte Ionenbombardement kann sich wie folgt auf die Schicht auswirken:

- Erhöhung der Verdichtung der Schicht [Veprek 1987]

- Erhöhung der biaxialen Spannungen (kompressiv), was im Extremfall zum abplatzen der Schicht führt [Veprek 1987]
- Abnahme der Kristallitgröße [Veprek 1987]
- Bildung von Punktdefekten [Veprek 1987]

Wird die Härte nur durch das Ionenbombardement erhöht, kann dies schnell überprüft werden. Hierzu muss die Probe nur wenig über die Abscheidetemperatur erhitzt werden. Wenn biaxiale kompressive Spannungen die Härte erhöht haben relaxieren sie und die Härte nimmt ab [Veprek 2002].

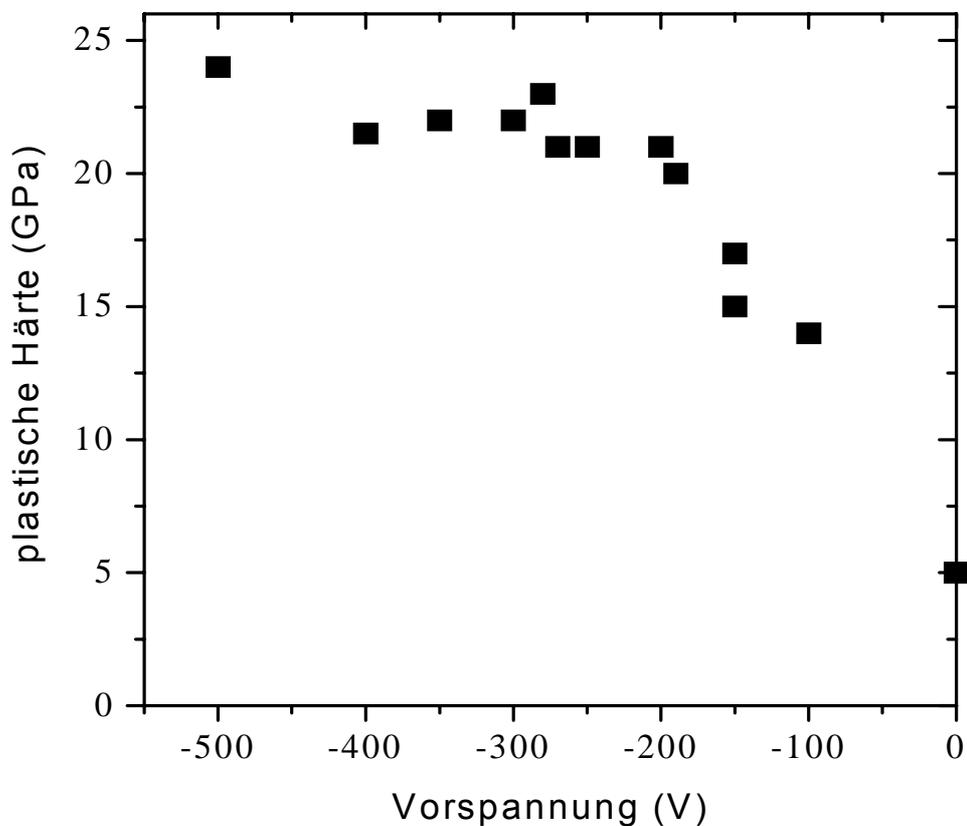


Abb. 4.2.7: Abhängigkeit der plastischen Härte von angelegtem Vorspannung an den Substraten. Abscheidebedingungen wie in Abb. 4.2.6.

Abbildung 4.2.7 zeigt, dass mit steigender negativer Vorspannung eine deutliche Erhöhung der Härte stattfindet.

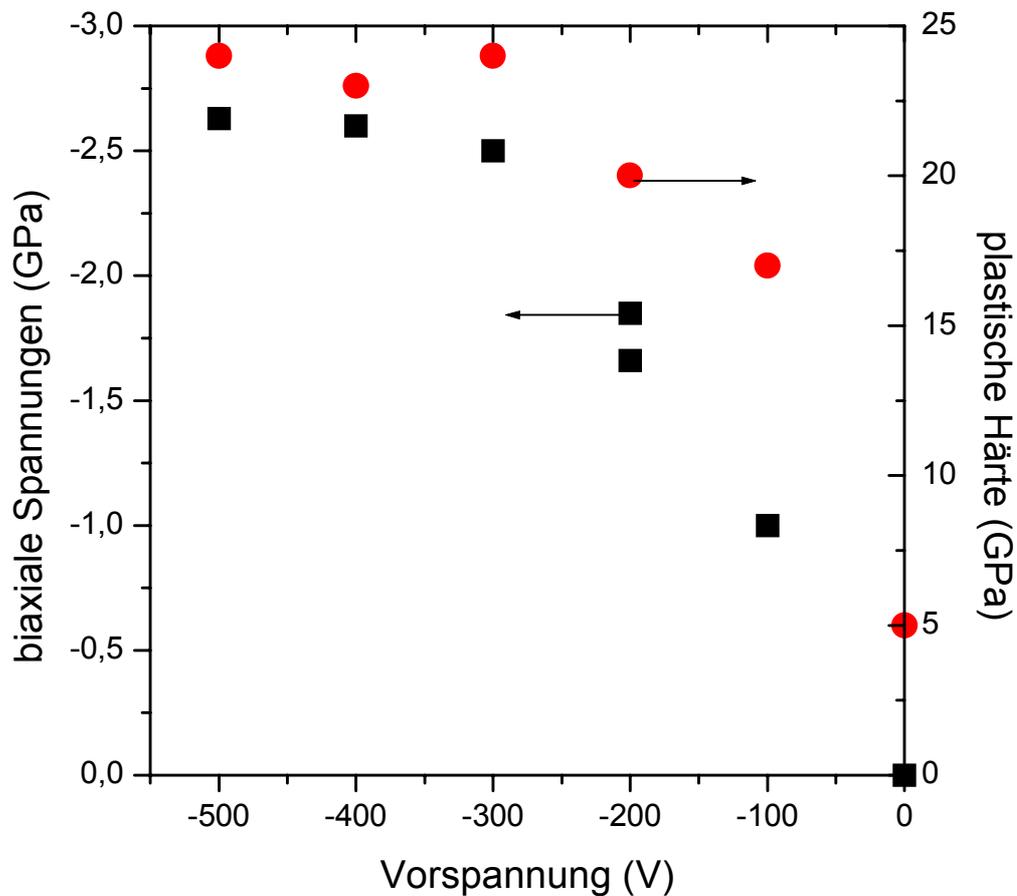


Abb. 4.2.8: Abhängigkeit der biaxialen Spannungen von der Vorspannung während der Abscheidung. Abscheidebedingungen: Druck 8 Pa, Ar: 200 sccm, N₂: 30 sccm, Temperatur 400°C, Leistungsdichte Target: 6 W/cm²

Die beobachteten kompressiven Spannungen innerhalb der Schichten (s. Abb. 4.2.8) bewegen sich weit unterhalb der Werte, bei der eine Erhöhung der Härte durch kompressive Spannungen beobachtet werden kann. Interessanterweise hat die Vorspannung keinerlei Einfluss auf die Kristallitgröße der TiN Kristallite. Es ist nahezu eine konstante Kristallitgrößenverteilung für alle Vorspannungen zu beobachten (Abb. 4.2.9).

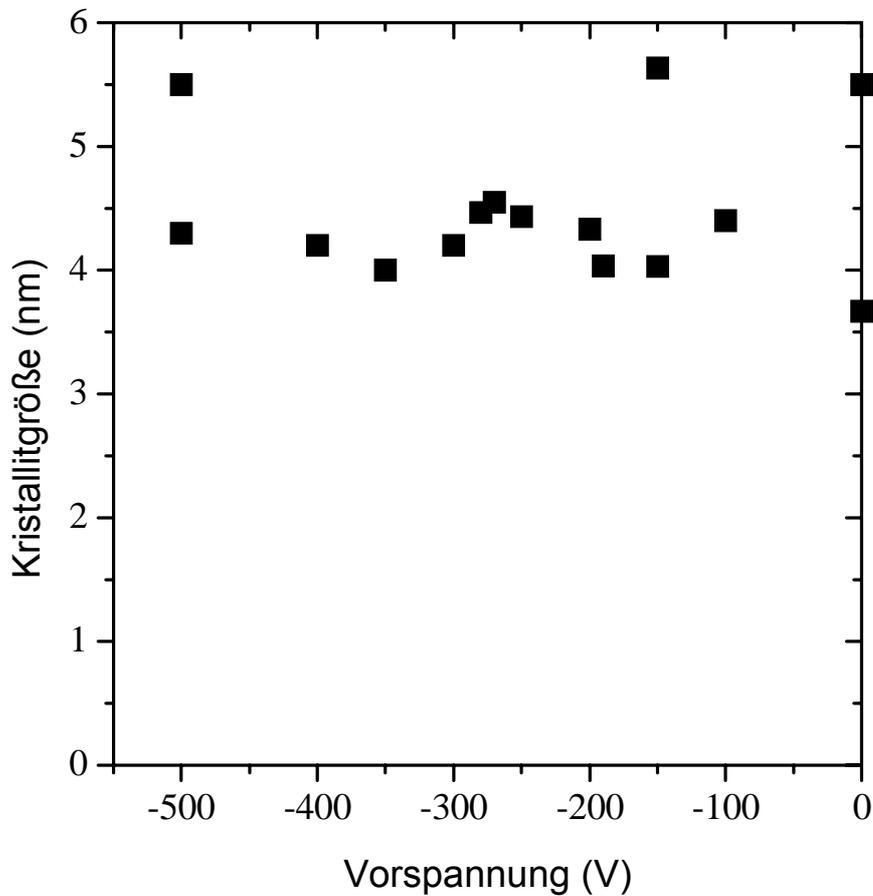


Abb. 4.2.9: Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Vorspannung. Abscheidebedingungen wie in Abb. 4.2.6.

In der Abb. 4.2.9 ist klar zu erkennen, dass die angelegte Vorspannung keinen Einfluss auf die Kristallitgröße hat. Die Schwankungen der Kristallitgrößen liegen innerhalb des Messfehlers.

Während die angelegten Vorspannungen keinen Einfluss auf die Kristallitgrößen zeigten, konnte ein deutlicher Einfluss auf die Vorzugsorientierung der TiN-Kristallite beobachtet werden (s. Abb. 4.2.10).

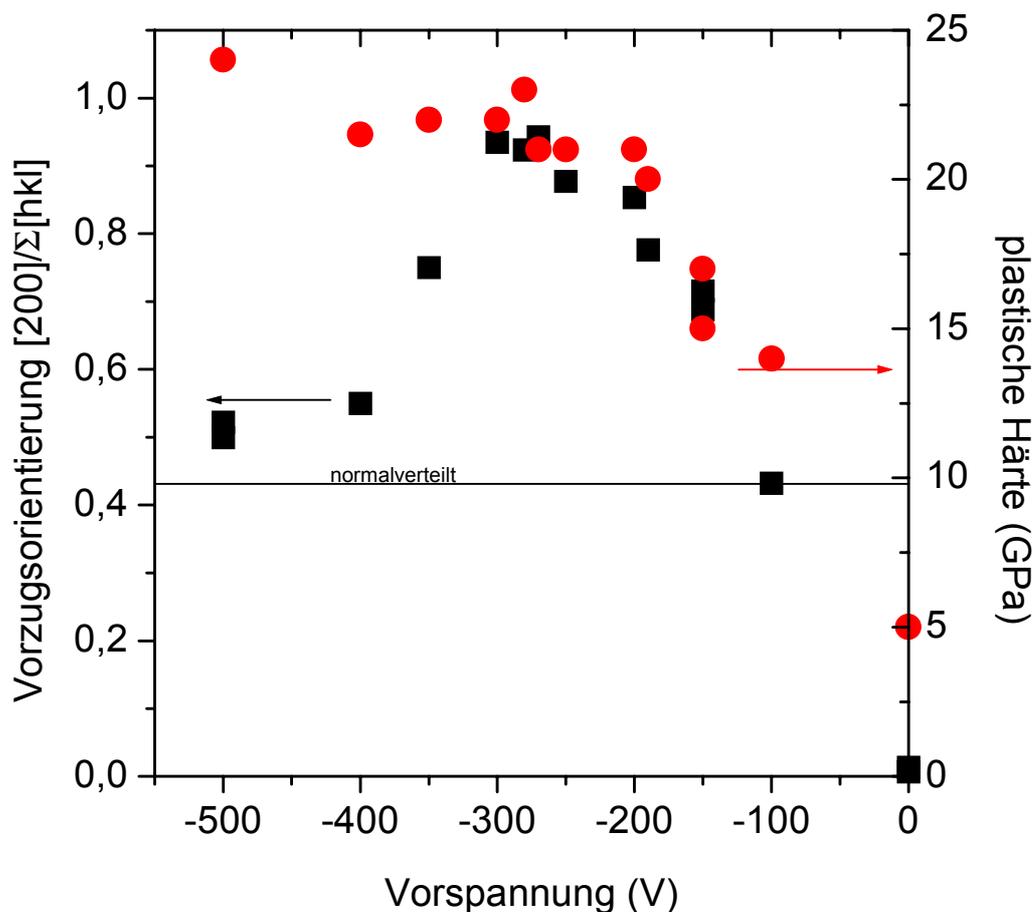


Abb. 4.2.10: Zusammenhang zwischen plastische Härte und Vorzugsorientierung abhängig von der angelegten Vorspannung.

Mit zunehmender negativer Vorspannung ist eine Steigerung der plastischen Härte zu beobachten welche nicht mit der Vorzugsorientierung der TiN-Kristallite korreliert (Abb. 4.2.10). Mit steigender Vorspannung wird eine Erhöhung der kompressiven Spannung innerhalb der TiN Schicht hervorgerufen. Diese führt wiederum zu einem Anstieg der plastischen Härte und zu einer zunehmenden Normalorientierung der nc-TiN Kristallite [Veprek 2002] [Oettel 1997]. Mit der Abnahme der Vorspannung (bis -250 V) wird die Vorzugsorientierung in Richtung [200] verschoben.

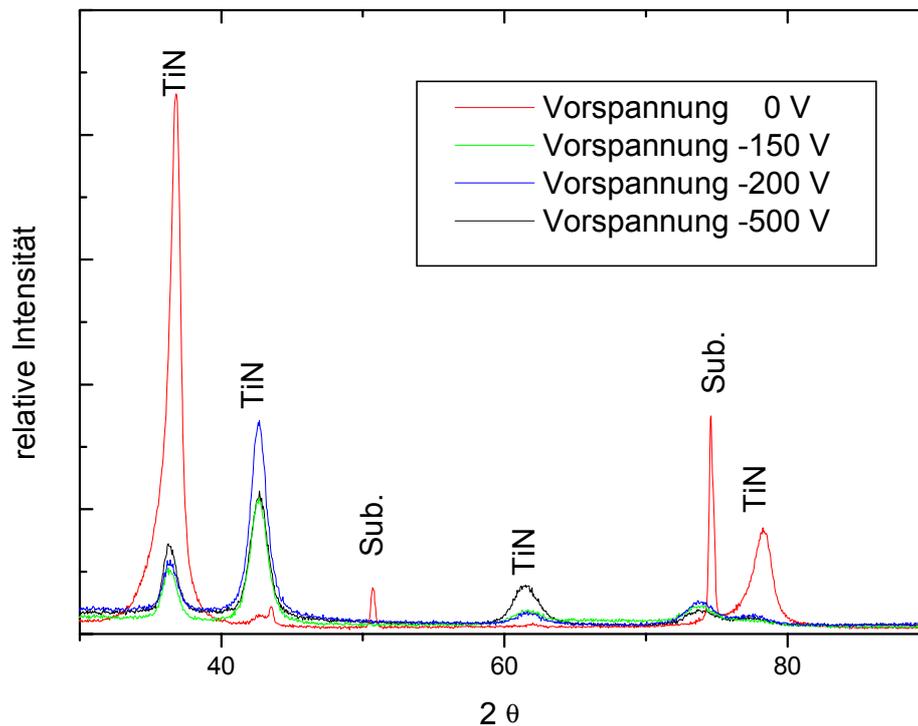


Abb. 4.2.11: Diffraktogramme von nc-TiN für verschiedene Vorspannungen. (verwendete Röntgenstrahlung Cu- k_{α} , $\lambda_{\alpha 1} = 1,541 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\alpha 2} = 1,544 \text{ \AA}$)

Mit zunehmender Substart-Vorspannung ist zunächst ein Wechsel der Vorzugsorientierung von der Netzeben [111] zu [200] zu beobachten bis eine Spannung von -200 V erreicht ist. Nach überschreiten dieser Spannung ist ein erneuter Wechsel der Vorzugsorientierung hin zur normalverteilten Orientierung zu beobachten. Die auftretenden Intensitäten verändern sich entsprechend. Zur Darstellung von reinem TiN ist folgendes anzumerken: Mit steigender Vorspannung ist eine Erhöhung der Härte zu beobachten. Es liegt eine Vorzugsorientierung in Richtung der [111]-Netzebene vor, wenn keine Vorspannung anliegt. Wird die Vorspannung auf -200 V erhöht ändert die Vorzugsorientierung auf [200]. Wird die Vorspannung noch mehr erhöht liegen die Kristallite normal verteilt vor.

4.3 Abscheidung und Charakterisierung von nc-TiN/a-Si₃N₄ Nanokompositen

4.3.1 Abscheidung mit SiH₄ als Siliciumquelle

Für die Darstellung der nc-TiN/a-Si₃N₄ Nanokomposite wird Argon, Stickstoff und Monosilan (SiH₄) der Reaktion zugeführt. Mit dem Einbringen von Monosilan in die Reaktion bildet sich ein Nanokomposit, welches im Idealfall aus nc-TiN/a-Si₃N₄ besteht. In dem folgenden Abschnitt werden die Veränderungen der Schichteigenschaften aufgrund des entstehenden Nanokomposits gezeigt.

4.3.1.1 Die a-Si₃N₄ zu TiSi₂-Phasenzusammensetzung als Funktion der Temperatur

Zunächst wurde beobachtet, dass mit dem Einleiten von SiH₄ die plastische Härte der Schichten sich verändert. Um den Bindungszustand vom Silicium zu bestimmen, wurden XPS-Messungen vorgenommen. Es zeigte sich das neben der Stromdichte [Niederhofer 2000] auch die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung von a-TiSi₂ hat. Je geringer die Temperatur während der Abscheidung, desto größer ist der zu beobachtende Anteil von a-TiSi₂, im Bezug auf a-Si₃N₄. Die XPS Messungen (Abb. 4.3.1) zeigen zwei getrennte Peaks für die aufgenommen Silicium 2p_{1/2+3/2}-Detailspektren der Schichten bei E_b 98.8 (TiSi₂) und 101.7 eV (Si₃N₄). Diese Bindungsenergien können eindeutig TiSi₂ [Bender 1989] bzw. Si₃N₄ [Wagner 1993] [Ruhl 1993] zugeordnet werden.

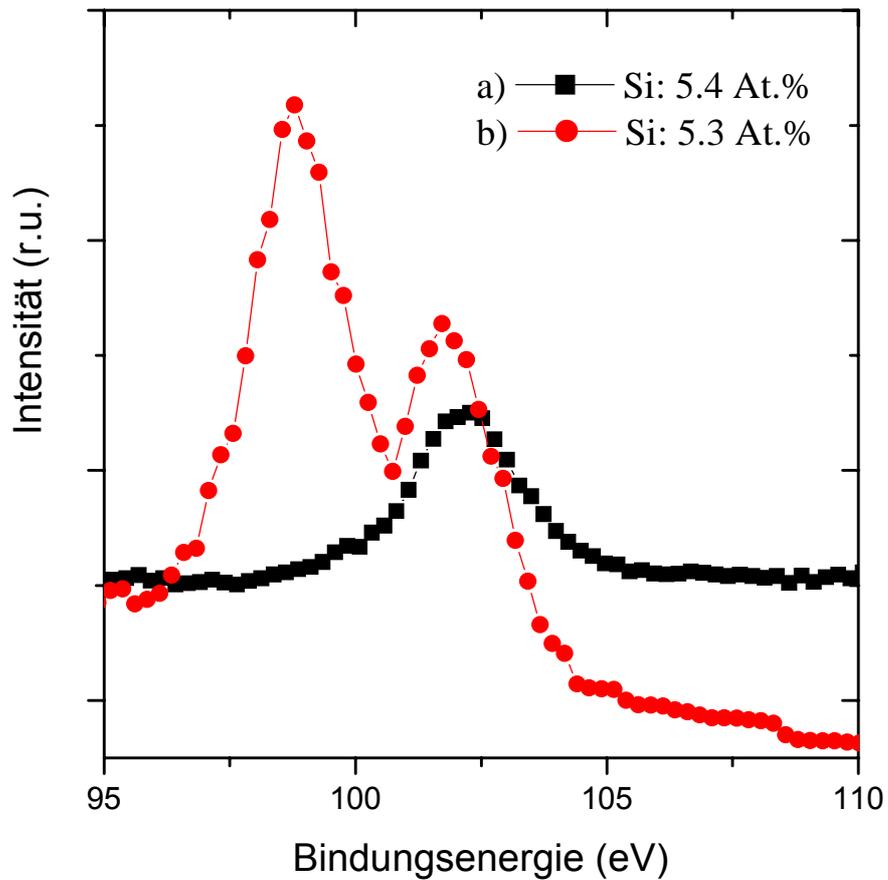
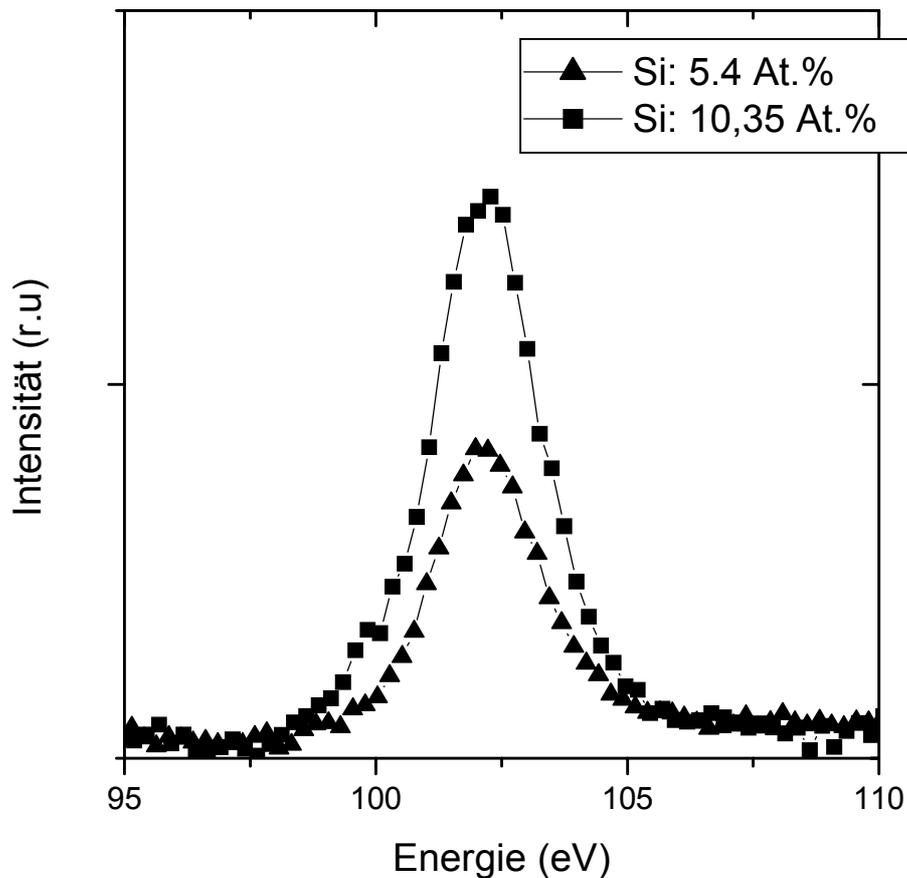


Abb. 4.3.1: XPS-Detailspektren des Si-2p Spektralbereichs für zwei verschiedene Schichten mit ähnlichen Siliciumgehalten. a) XPS-Spektrum einer Schicht, die bei hoher Temperatur (550°C) abgeschieden wurde. Es ist nur a-Si₃N₄ zu beobachten. b) Spektrum einer Schicht, die bei niedriger Temperatur (300°C) abgeschieden wurde. Es sind zwei getrennte Peaks zu beobachten, die jeweils a-TiSi₂ und a-Si₃N₄ zugeordnet werden können.



4.3.2: Zwei Siliciumdetailspektren für zwei verschiedene Schichten mit unterschiedlichen Siliciumgehalten die jeweils bei 550°C, Abscheidedruck: 8 Pa, Flussrate: N₂ 50 sccm und –200 V Vorspannung, abgeschieden wurden. Es ist keinerlei α -TiSi₂ mehr zu beobachten.

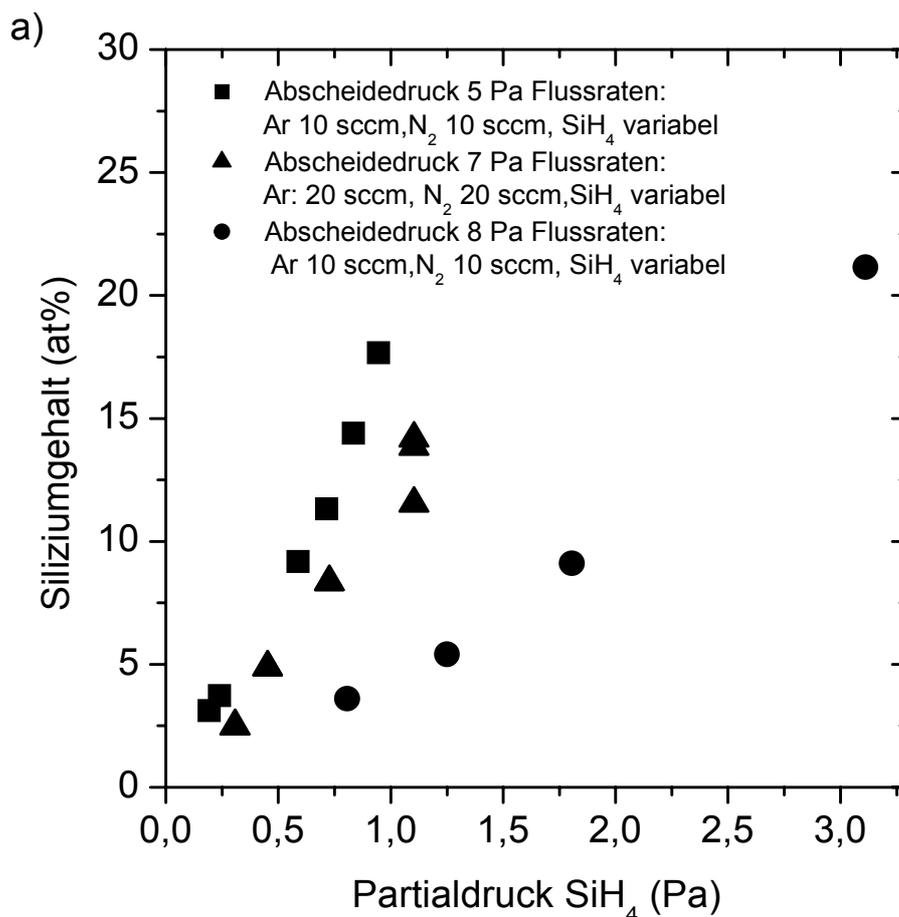
Aus Abbildung 4.3.1 geht hervor, dass die Bildung von Titandisilicid in dieser Apparatur nur von der Abscheidetemperatur geregelt wird. Ist die Abscheidetemperatur zu gering entsteht α -TiSi₂. Mit zunehmender Temperatur wird die Bildung von α -TiSi₂ auch bei einer höheren Si-Konzentration unterbunden (Abb. 4.3.2).

In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Niederhofer und Nesladek [Niederhofer 2000] [Nesladek 2000] wird bei der relativ niedrigen Si-Konzentration kein kristallines

TiSi₂ in den Diffraktogrammen beobachtet was bedeutet, dass diese Phase ausschließlich amorph vorliegt.

4.3.1.2 Siliciumeinbau in den Schichten in Abhängigkeit vom Druck

Die Schichteigenschaften des Systems nc-TiN/a-Si₃N₄ werden durch den Siliciumgehalt in den Schichten bestimmt [Veprek 1995] [Niederhofer2000] [Vaz1999] [Patscheider 1999]. Der Einbau von Silicium in die Schichten ist wiederum von den jeweiligen Abscheidebedingungen abhängig. In dem hier verwendeten System ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem Partialdruck von SiH₄ und dem Gehalt von Silicium in den Schichten zu erkennen. Die Steigungen der entstehenden Geraden sind jeweils nur von den Abscheidendrücken abhängig (Abb. 4.3.3).



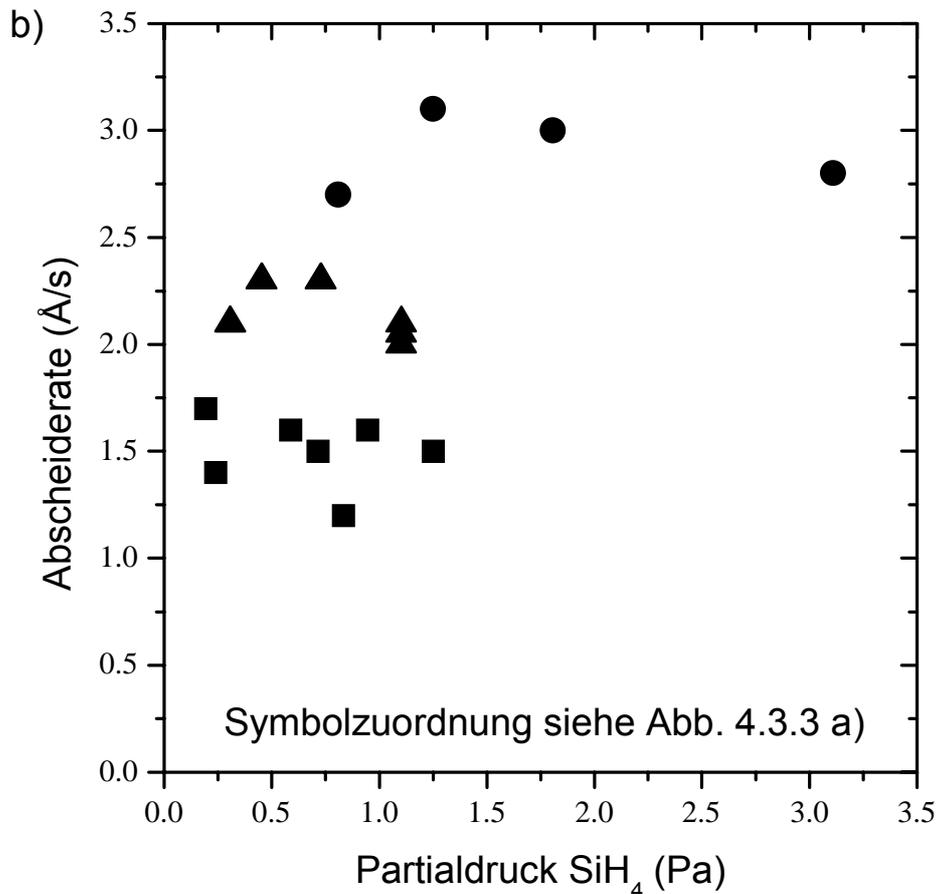


Abb. 4.3.3 a) Abhängigkeit des Siliciumgehalts und b) der Abscheiderate vom Partialdruck von SiH₄ und den verschiedenen Flowraten.

Mit zunehmendem Partialdruck, und somit auch mit steigender Flussrate von SiH₄ bei konstantem Abscheidedruck, ist ein Anstieg des Siliciumgehalts in den Schichten zu beobachten. Dieses Verhalten ändert sich jedoch mit Veränderung des Totaldrucks innerhalb des Systems. In Abb. 4.3.3 ist zu sehen, dass mit abnehmendem Abscheidedruck, die Steigung der Geraden für den Siliciumgehalt zu Partialdruck SiH₄ geringer wird. In den folgenden Abbildungen wurde jeweils mit konstanten Abscheideparametern gearbeitet. Der Silanfluss wurde als einziger Parameter verändert. Es wird die Abhängigkeit der Schichteigenschaften im Bezug auf dem Siliciumgehalt untersucht.

Druck	N ₂	Ar	SiH ₄	Leistungsdichte	Vorspannung	Temperatur
8 Pa	10 sccm	10 sccm	variabel	6W/cm ²	- 200 V	480 °C

Tab. 4.3.1: Abscheidebedingungen, die in Abbildungen 4.3.4 bis 4.3.12 verwendet wurden.

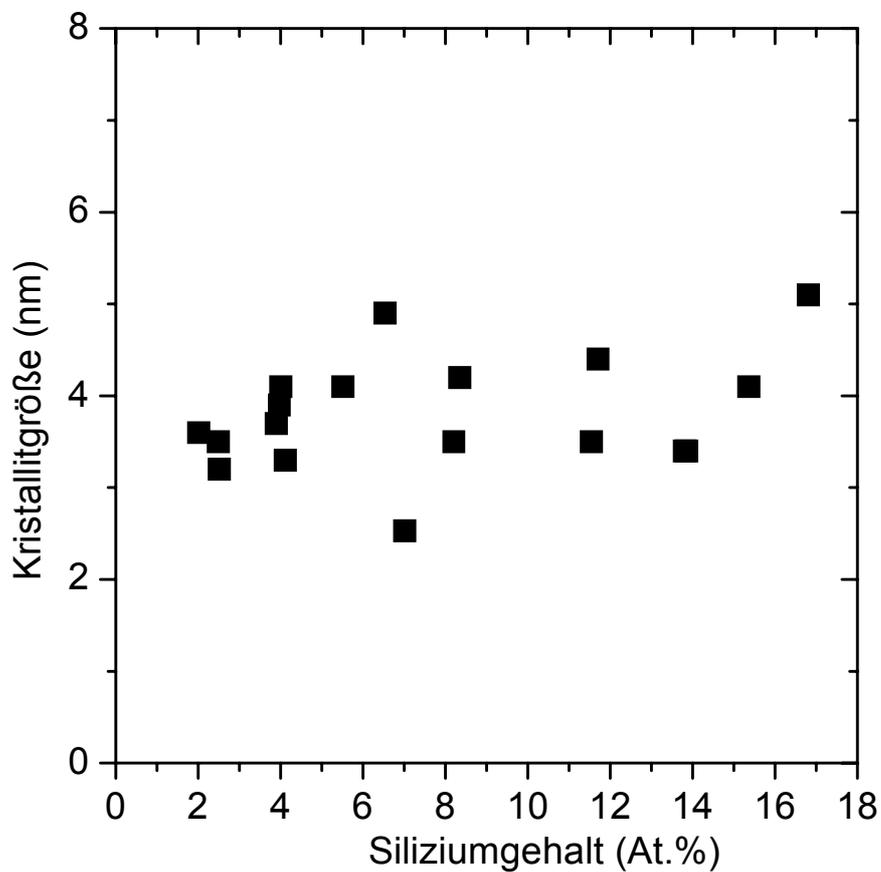


Abb. 4.3.4: Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Siliziumgehalt. (Abscheidebedingungen s. Tabelle 4.3.1)

Für verschiedene Siliciumgehalte werden keine wesentlichen Änderungen der Kristallitgrößen beobachtet. So wie die Vorspannung (s. Abb. 4.3.4) einen Einfluss auf die Vorzugsorientierung in den Schichten zeigt, wirkt sich auch der Siliciumgehalt auf die Orientierung in den Schichten aus (Abb. 4.3.5). Bis zu einem Siliciumgehalt von 8 At.% ist eine Vorzugsorientierung hin zu [200] zu beobachten. Mit zunehmendem Siliciumgehalt nimmt dann die Vorzugsorientierung in [200] ab und ändert auf [111].

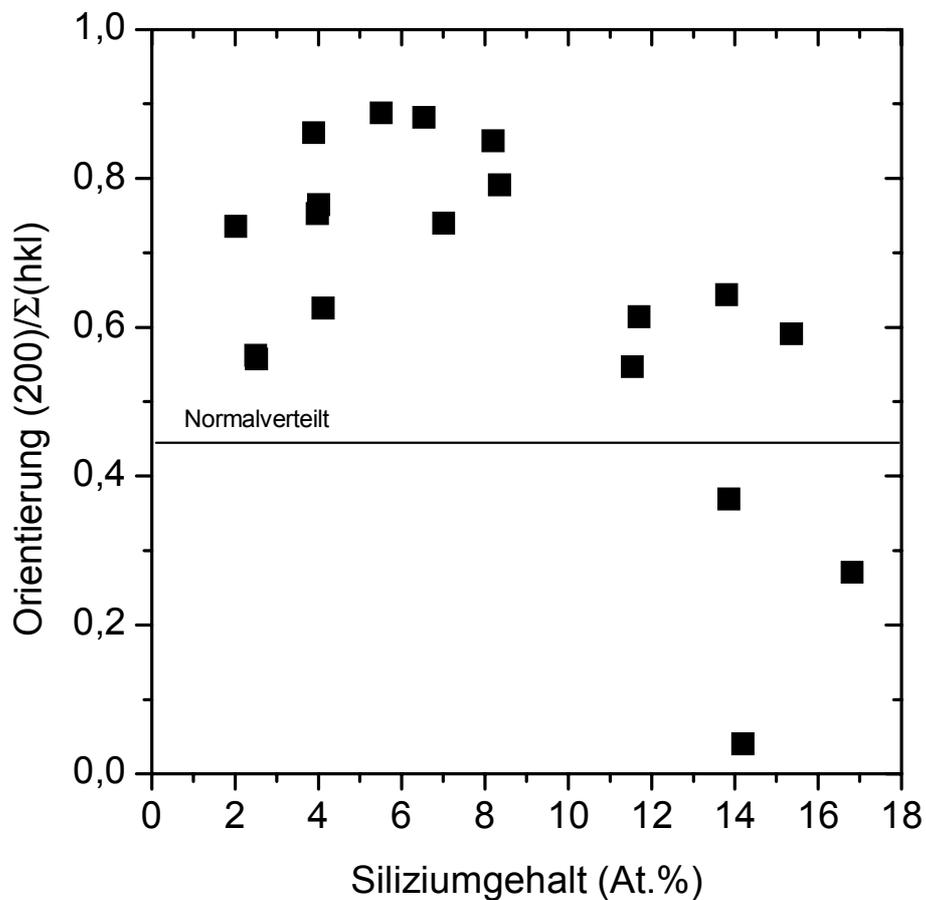


Abb. 4.3.5: Abhängigkeit der Vorzugsorientierung vom Siliciumgehalt in der Schicht. (Abscheidebedingungen s. Tabelle 4.3.1)

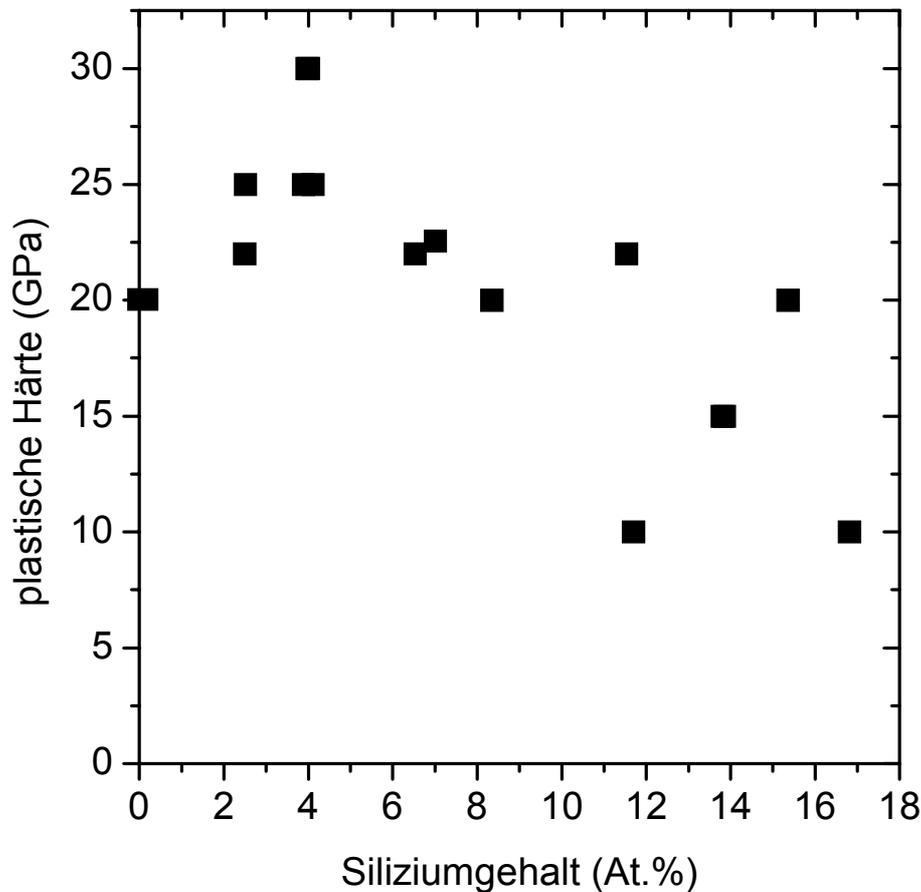


Abb. 4.3.6: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Siliciumgehalt. (Abscheidebedingungen s. Tabelle 4.3.1)

Die Abhängigkeit der Härte vom Siliciumgehalt (Abb. 4.3.6) zeigt, dass für diese Anordnung der Apparatur und die gewählte Gaszusammensetzung eine Maximalhärte von 25-30 GPa nur dann erreicht werden kann, wenn der Siliciumgehalt um 4-5 At.% liegt. Trotz vielseitiger Bemühungen die Härte mittels Änderung der Vorspannung, Erhöhung oder Erniedrigung des Drucks und Veränderungen der Gasflüsse zueinander konnte keine größere plastische Härte als 30 GPa erreicht werden. Verantwortlich hierfür ist der Einbau von Wasserstoff in die Schichten, welcher vom Monosilan stammt. ERD-Analysen (Abb. 4.3.7) belegen, dass bis zu 10 At % H_2 und erhebliche Verunreinigungen durch Sauerstoff in den Schichten zu finden sind.

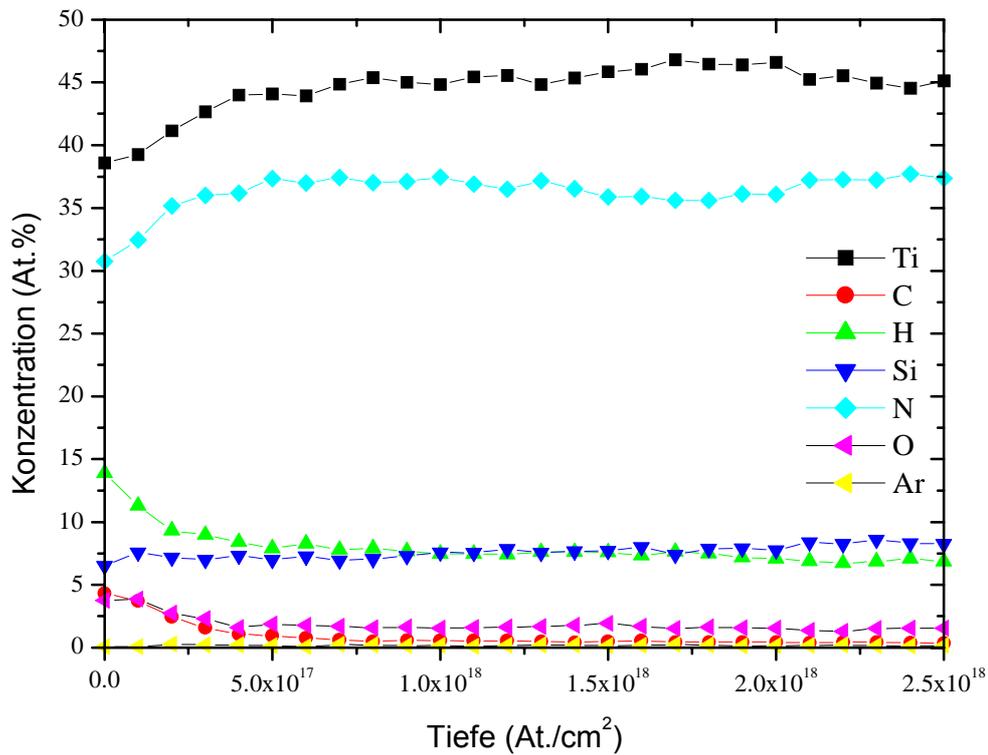


Abb. 4.3.7: ERD-Analyse einer mit Silan dargestellten Probe. In der Schicht sind neben Titan, Stickstoff und Silicium noch Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und geringe Mengen an Argon zu finden.

Trotz des Einbaus von Wasserstoff ist, wie bei den P CVD Schichten, der Trend der maximalen Härte bei der Bedeckung der nc-TiN Kristallite mit einer Monolage α -Si₃N₄ zu finden (Abb. 4.3.8). Das Härtemaximum ist nicht so deutlich ausgeprägt, wie für die anderen Systeme, da Wasserstoff und Sauerstoff in den Schichten zu finden sind.

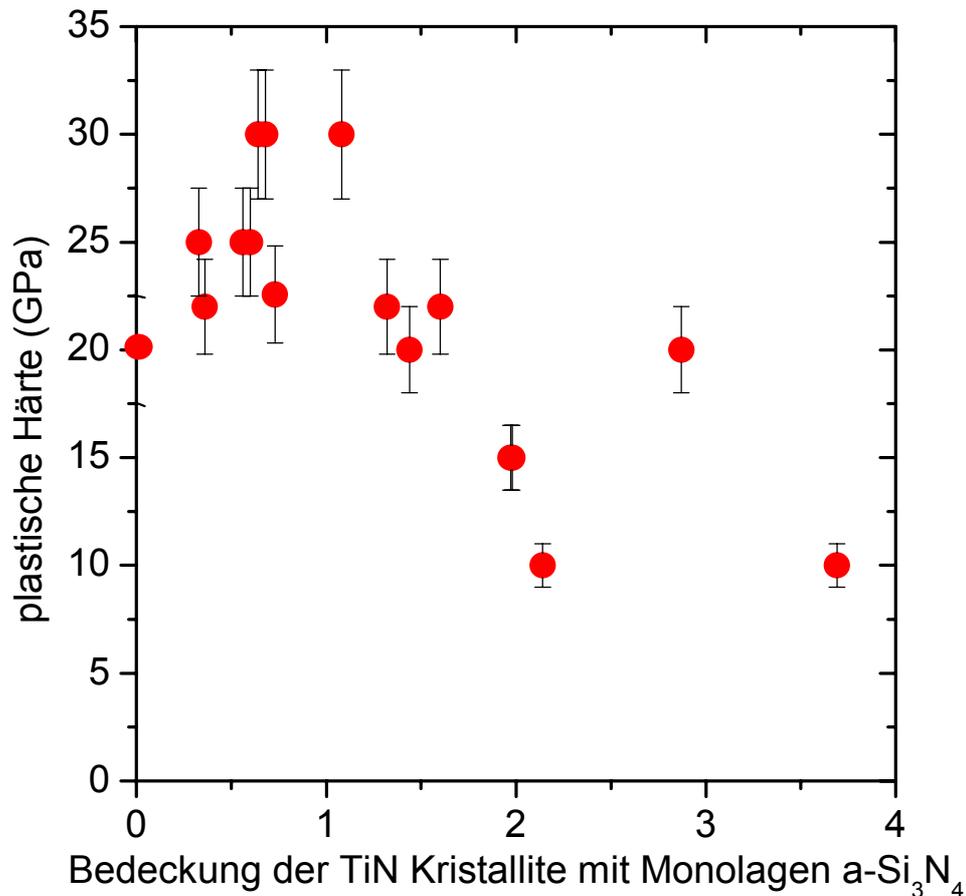


Abb. 4.3.8: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Bedeckungsgrad der nc-TiN-Kristallite mit a-Si₃N₄. (Abscheidebedingungen s. Tabelle 4.3.1)

Wie in den Arbeiten von Niederhofer und Nesladek konnte auch für die über reaktive Zerstäubung hergestellte Schichten die Abhängigkeit der plastischen Härte vom Bedeckungsgrad der nc-TiN beobachtet werden. Dieser Zusammenhang wird ebenso für das System nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ wie auch für über reaktives Zerstäuben hergestellte nc-TiN/a-Si₃N₄ Schichten gefunden [Karvankova 2003] [Prochazka 2003]. Sehr wahrscheinlich handelt sich hierbei um ein generell gültiges Prinzip für Nanokomposite welche aus bis zu drei Phasen bestehen.

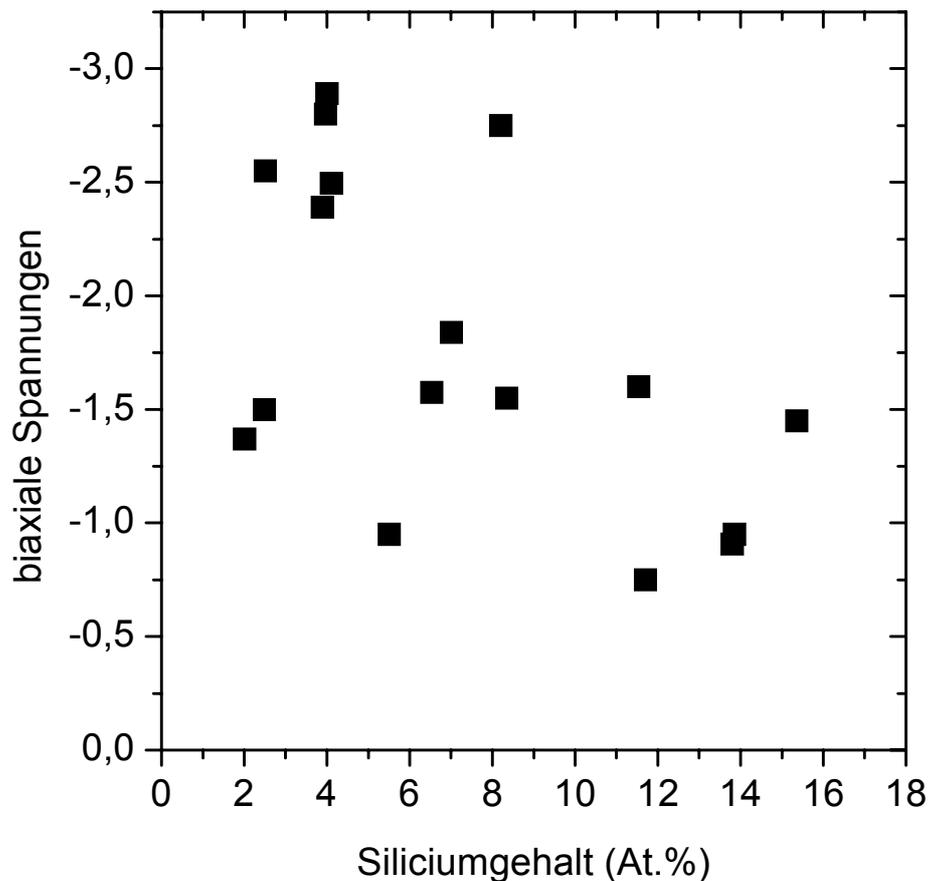


Abb. 4.3.9: Biaxiale Spannungen in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt. (Abscheidebedingungen s. Tabelle 4.3.1)

Mit steigendem Siliciumgehalt wird eine Abnahme der biaxialen Spannungen innerhalb der Schicht beobachtet (Abb 4.3.9). Die in diesen Schichten vorhandenen Spannungen sind weit unter den sonst üblich beobachteten. Temperversuche (s. Abschnitt 4.4) haben gezeigt, dass diese nicht der auslösende Faktor für die maximale Härte sind (bei Temperaturen über 800°C wurde keine Erniedrigung der Härte beobachtet). Es ist keine klare Zuordnung zwischen Siliciumgehalt und biaxialen Spannungen zu beobachten. Die Spannungen in den Schichten werden zudem durch den Argongehalt in den Schichten beeinflusst.

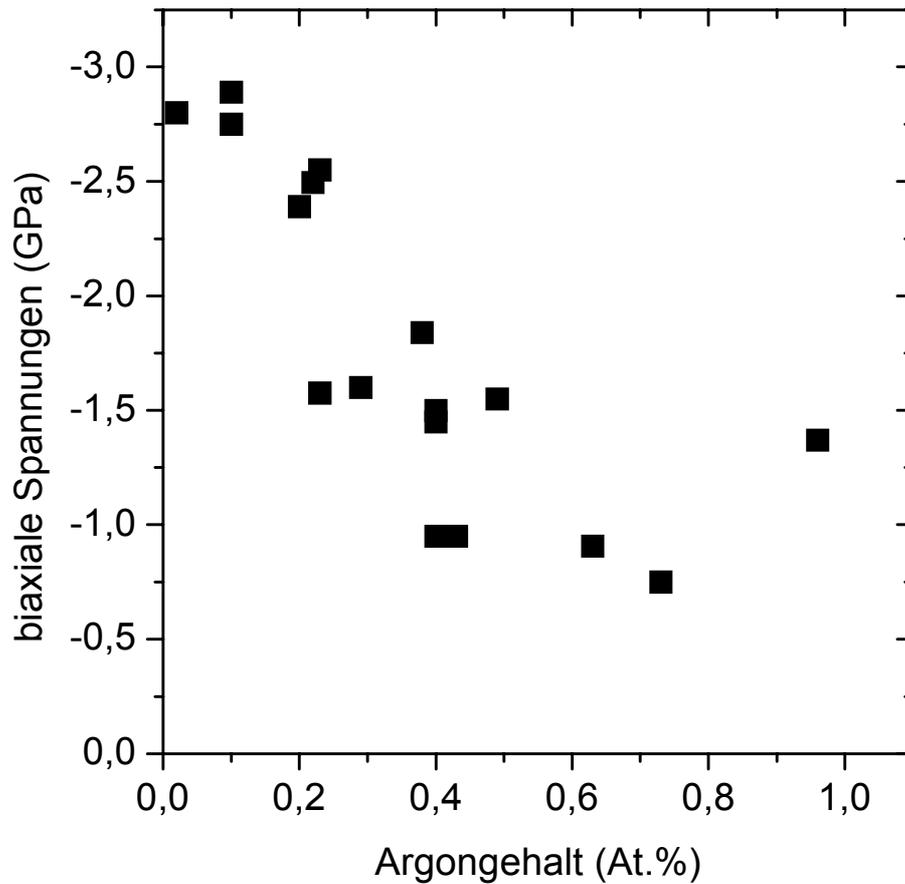


Abb. 4.3.10: Biaxiale Spannungen in Abhängigkeit vom Argongehalt in den Schichten. (Abscheidebedingungen s. Tabelle 4.3.1)

Mit Erhöhung des Argongehalts in den Schichten nahmen die kompressiven Spannungen ab (Abb. 4.3.10). Die Argonkonzentration innerhalb der Schicht ist wiederum abhängig von dem Siliumgehalt der Schicht (Abb. 4.3.11).

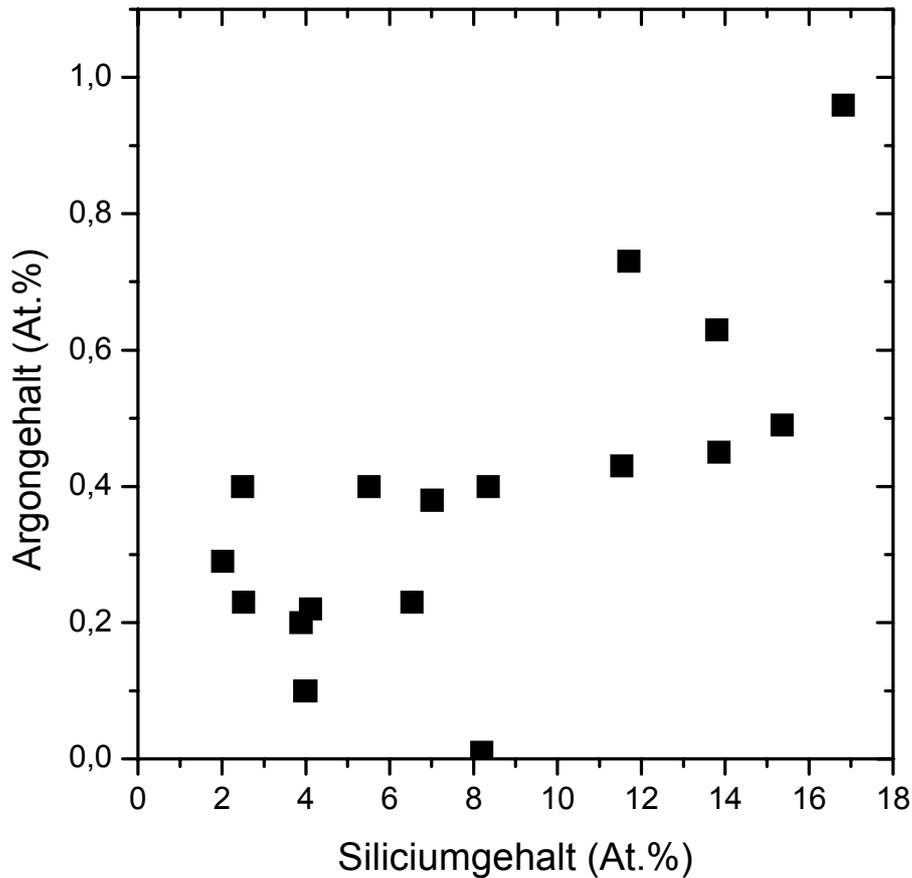


Abb. 4.3.11: Abhängigkeit des Argongehalts vom Siliciumgehalts in der Schicht. (Abscheidebedingungen s. Tabelle 4.3.1)

Aus Abb. 4.3.11 geht hervor, dass der Argongehalt in der Schicht mit zunehmenden Siliciumgehalt steigt. Durch den zunehmenden Anteil von α - Si_3N_4 gegenüber nc-TiN wird die Dichte der Schicht vermindert, was zur Folge hat, dass trotz konstanter Vorspannung die Implantationstiefe der Ar^+ -Ionen zunimmt, woraufhin die Konzentration von Argon in der Schicht steigt.

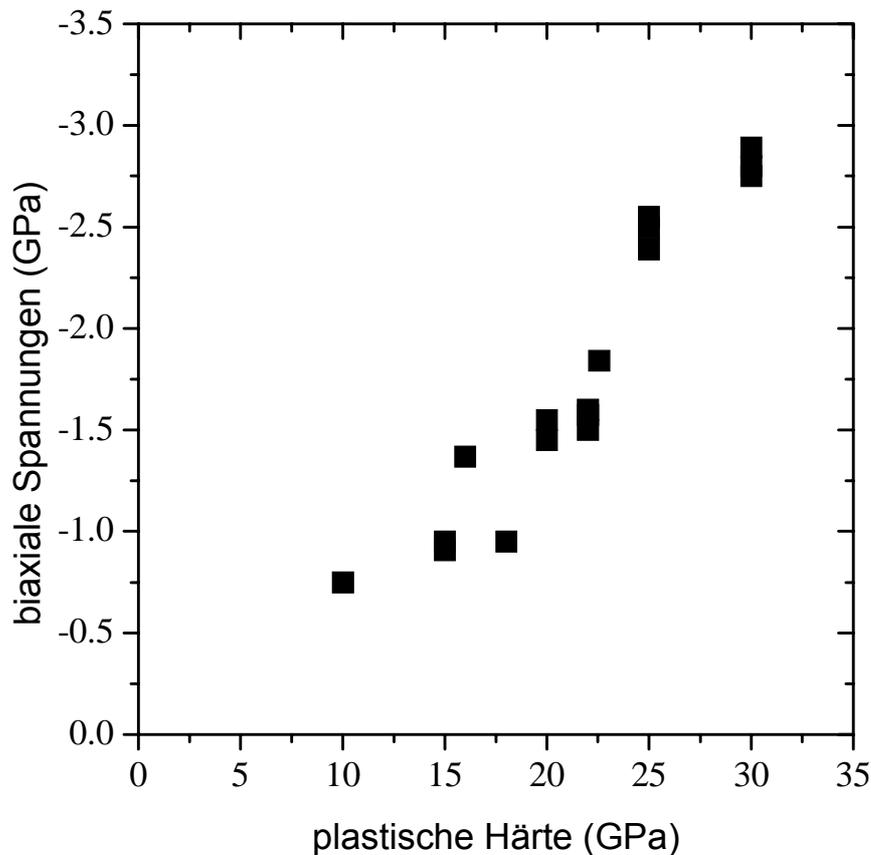


Abb. 4.3.12: Abhängigkeit der biaxialen Spannung von der plastischen Härte. (Abscheidebedingungen s. Tabelle 4.3.1)

In Abb. 4.3.12 ist zu erkennen, dass mit einer Verminderung der plastischen Härte eine Abnahme der biaxialen Spannung eintritt. Wie jedoch bereits erklärt, bleibt die Härte nach dem Tempern unverändert. Dies belegt, dass die Härte durch die Bildung der Nanokompositstruktur und nicht durch das Ionenbombardement bestimmt ist.

4.3.2 Einbringen des Siliciums in die Schichten in Form eines festen Silicium-targets

Da die Maximalhärte durch den Einbau von Wasserstoff und Sauerstoff in die Schichten auf 30 GPa begrenzt war, wurde in der folgenden Serie das Silicium nicht mehr über die Zuführung von Silan in die Reaktion eingebracht. Es wurden zusätzlich an dem Titantarget zwei Siliciumstücke eines Si-Wafers angebracht. Das Silicium zerstäubte zusammen mit dem Titan während der Abscheidung. Um eine Erhöhung der Abscheidetemperatur zu erreichen, wurde in den Reaktor ein zusätzlicher Hitzeschild eingebaut. Die Abscheidung konnte daraufhin bei Temperaturen von 550°C stattfinden.

Aus der vorangegangenen Serie ist bekannt, dass Argon sich nachteilig auf die Härte auswirkt. Aus diesem Grund fand die Abscheidung der folgenden Serie mit festem Si-Target nur mit Stickstoff statt. Die Abscheideparameter sind in Tab. 4.3.2 zusammengefasst. Es konnte daraufhin eine Steigerung der Härte um bis zu 30% erreicht werden.

Druck	N ₂	Ar	SiH ₄	Leistungs- dichte	Vorspan- nung	Temperatur
8 Pa	50 sccm	0 sccm	0 sccm	6W/cm ²	- 200 V	550 °C

Tabelle 4.3.2: Abscheidebedingungen die in den 4.3.13 bis 4.3.17 verwendet wurden.

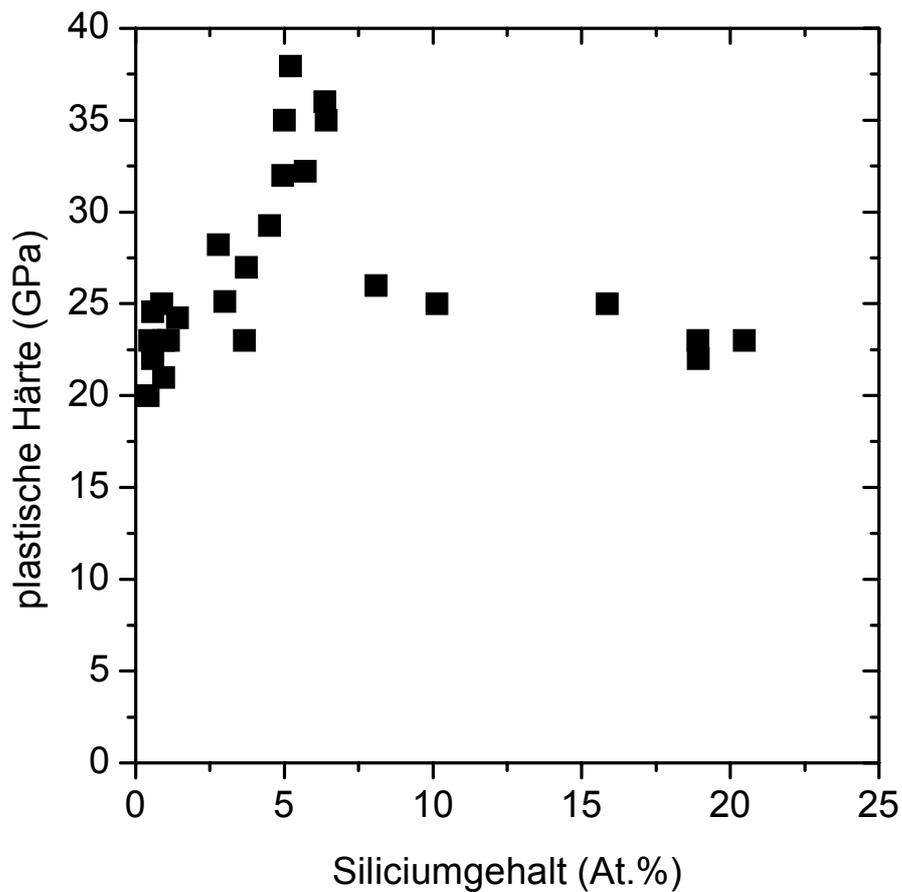


Abb. 4.3.13: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Siliciumgehalt. (Abscheidungsbedingungen s. Tabelle 4.3.2)

In Abbildung 4.3.13 ist klar zu erkennen, dass mit steigendem Siliciumgehalt zunächst eine Erhöhung der plastischen Härte zu beobachten ist. Das Maximum der Härte ist bei 38 GPa und einem Siliciumgehalt von ca. 5 At.% zu finden. Wird der Siliciumgehalt noch mehr gesteigert nimmt die Härte wieder ab.

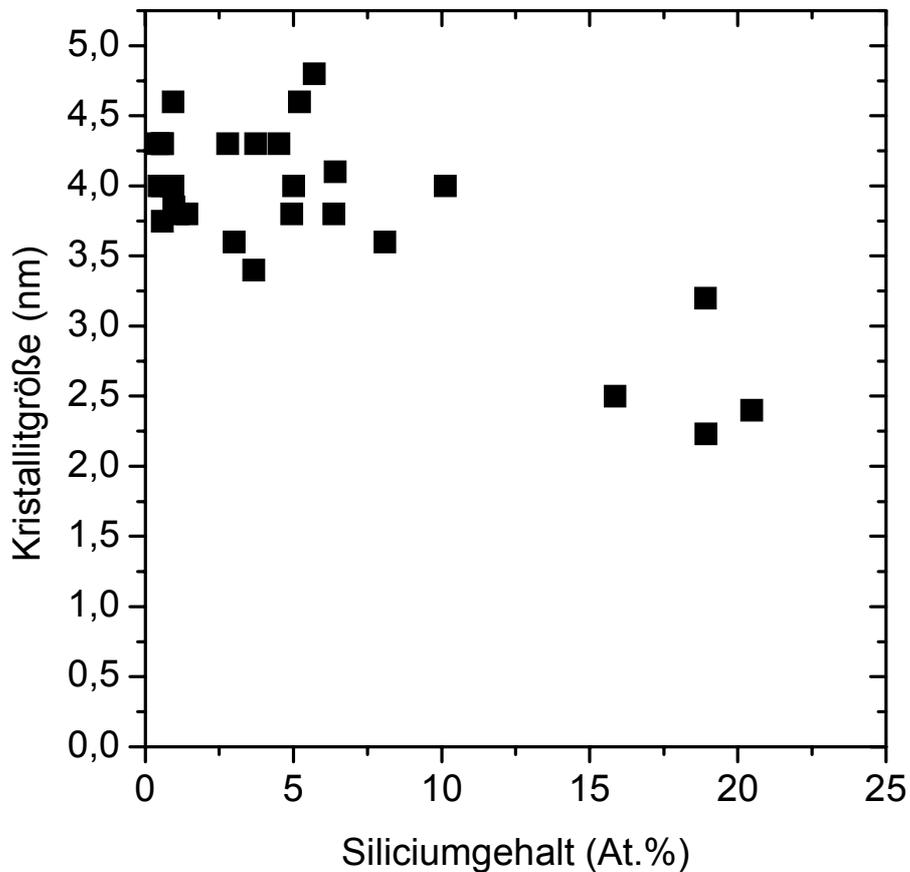


Abb. 4.3.14: Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Siliciumgehalt.

In Abbildung 4.3.14 ist die Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Siliciumgehalt in den Schichten gezeigt. Man erkennt eine geringfügige Abnahme der Kristallitgröße mit zunehmendem Siliciumgehalt.

Aus der Kristallitgröße, dem Siliciumgehalt und der durch XPS überprüften Tatsache, dass das Silicium nur als Si_3N_4 vorliegt, konnte die in Abb. 4.3.15 gezeigte Abhängigkeit der Härte von dem Bedeckungsgrad der TiN-Nanokristallite mit Si_3N_4 berechnet werden. Die maximale Härte ist bei einer optimalen Bedeckung der TiN-Kristallite mit Si_3N_4 zu beobachten.

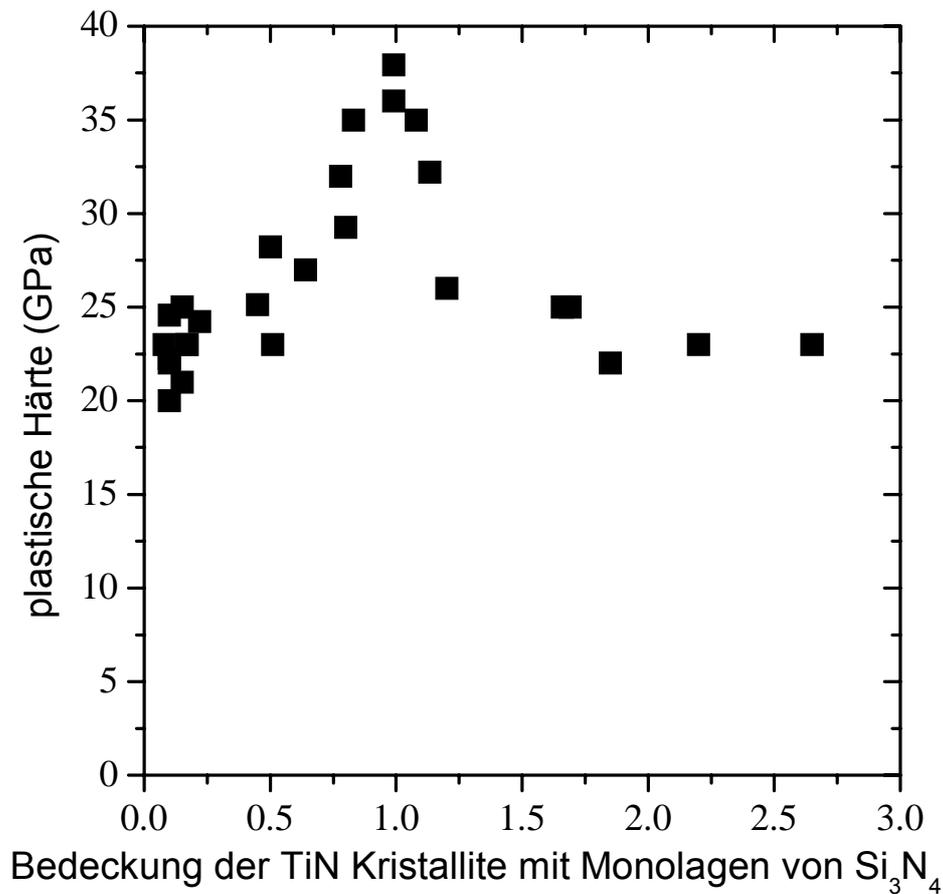


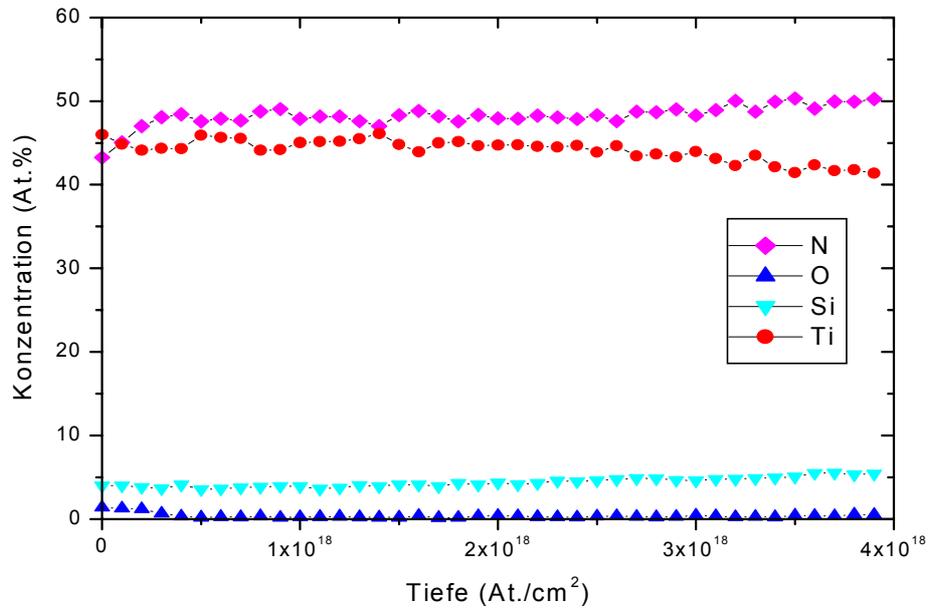
Abb. 4.3.15: Abhängigkeit der plastischen Härte vom Bedeckungsgrad.

Um eine weitere Härtesteigerung zu erreichen, müsste die Konzentration der Sauerstoffverunreinigungen verringert (s. Abb. 4.1.23), der Stickstoffdruck und möglicherweise auch die Temperatur erhöht werden. Hierzu müsste der vorhandene RF-Generator gegen eine gepulste DC-Quelle mit höherer Leistung ausgewechselt werden, da sonst die Abscheiderate zu stark abnehmen würde. Da keine solche Quelle zur Verfügung stand, konnten diese Untersuchungen nicht weitergeführt werden.

ERD-Untersuchungen belegen, dass die Zusammensetzung der Schichten bezüglich des Ti zu N und Si Verhältnisses optimal ist. Durch eine höhere Abscheiderate würde der Sauerstoffgehalt in den Schichten gesenkt werden können (Abb. 4.3.16a und 4.3.17a). Der momentane Sauerstoffgehalt der Schichten liegt in einem im Bereich

von ≤ 0.4 At.% (Abb. 4.3.16 b u. 4.3.17 b) was die maximal erreichbare Härte begrenzt. Dieser müsste noch unterhalb von 0.05 At.% gesenkt werden, um eine weitere Härtesteigerung erzielen zu können, was durch eine Erhöhung der Abscheiderate möglich wäre.

a)



b)

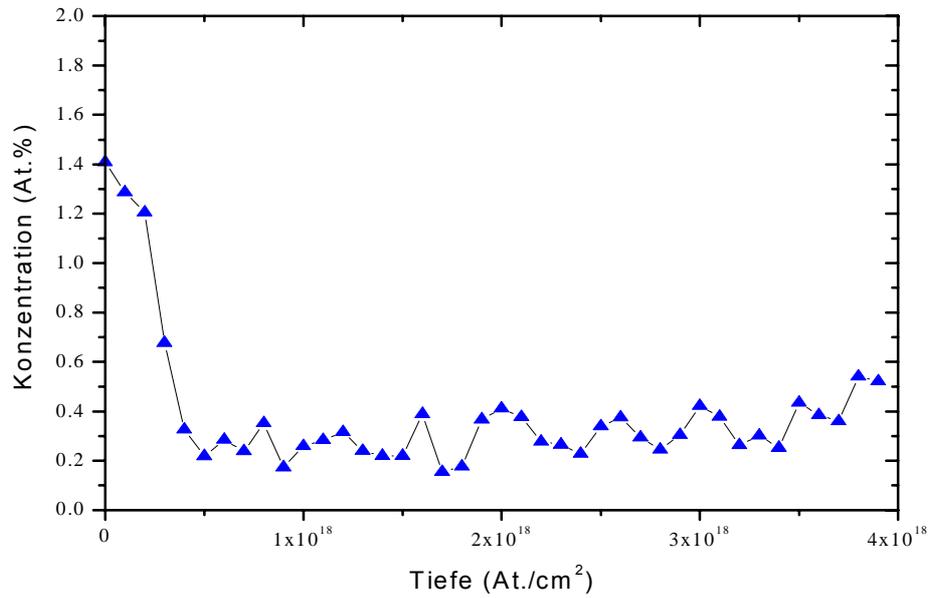
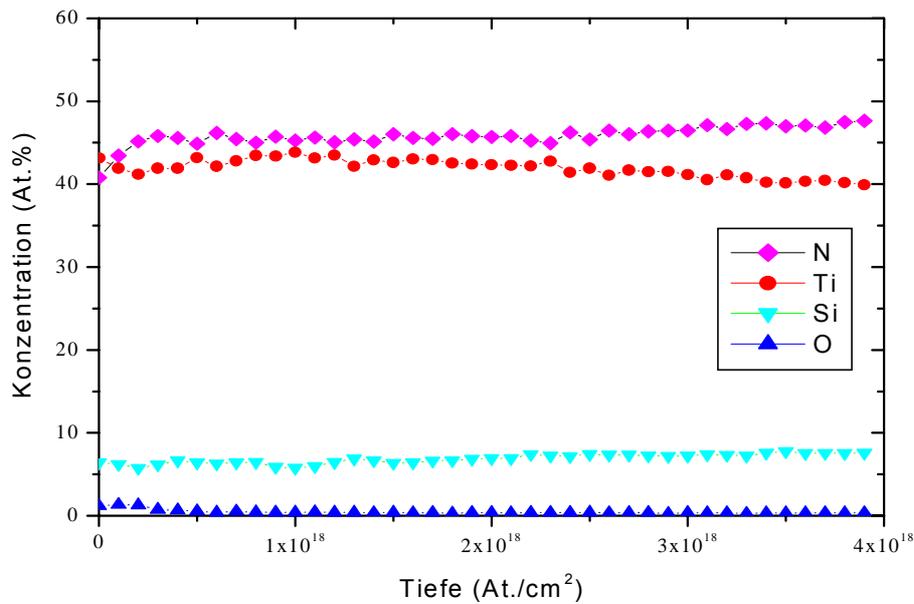


Abb. 4.3.16a): Durch ERD bestimmte Zusammensetzung einer über reaktiver Zerstäubung dargestellten Schicht, mit festem Si-Target als Siliciumquelle. Si-Gehalt ca. 5 At.%. **b)** Die Konzentration von Sauerstoffverunreinigungen im Detail. Sauerstoffkonzentration ca. 0,4 At. %.

a)



b)

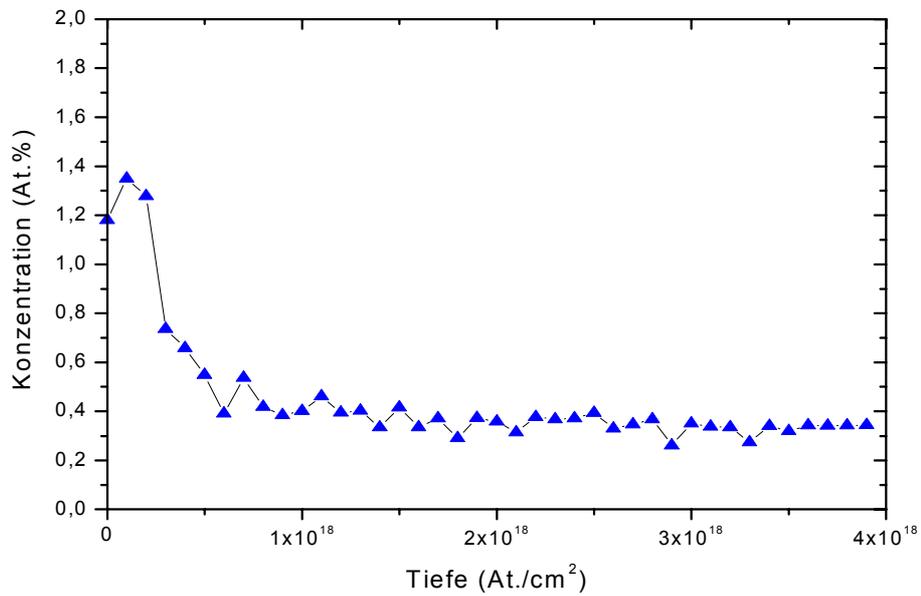


Abb. 4.3.17a): Durch ERD bestimmte Zusammensetzung einer über reaktiver Zerstäubung dargestellten Schicht, mit festem Si-Target als Siliciumquelle. Si-Gehalt ca. 7,5 At.%. **b):** Die Konzentration von Sauerstoffverunreinigungen im Detail. Sauerstoffkonzentration 0,37 At.%.

4.3.3 Veränderung der Schichtmorphologie in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen

Mit Änderung der Abscheidebedingungen wird eine Änderung der Schichtmorphologie beobachtet. Aufgrund der Morphologie kann dann zurückgeschlossen werden, ob die Bedingungen für die Abscheidung optimal im Bezug auf den Schichtaufbau sind.

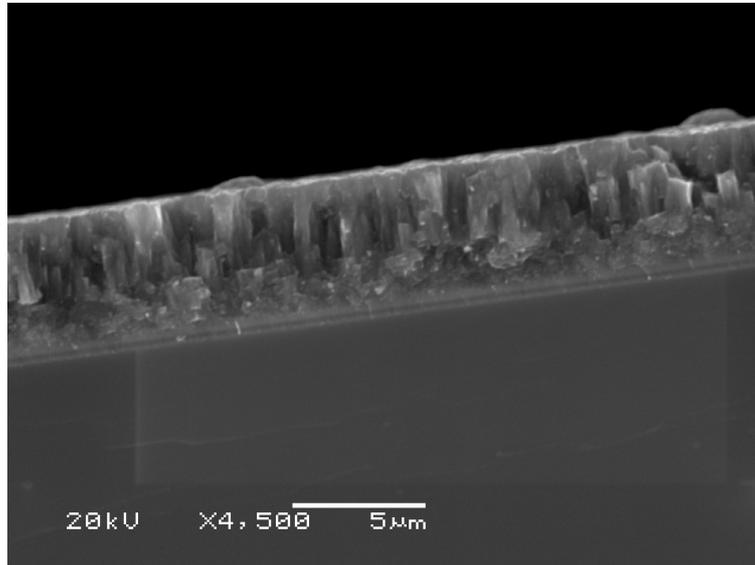


Abb. 4.3.18: Abscheidebedingungen: Ar 10 sccm, N₂ 10 sccm, T: 480 °C, Leistungsdichte: 6 W/cm², Vorspannung –200 V, Druck 8 Pa, reines TiN.

In Abb. 4.3.18 ist die Bruchkante einer Schicht aus reinem TiN zu sehen. Es ist kolumnares Wachstum der Schicht zu erkennen. Dies ist durch den relativ hohen Abscheidedruck und demzufolge niedrige Ionenenergie verursacht [Thronton 1974]. Mit zunehmendem Siliciumgehalt wird dieses Wachstum unterdrückt und die Morphologie der Schichten wird isotrop (Abb. 4.3.19 bis 4.3.21).

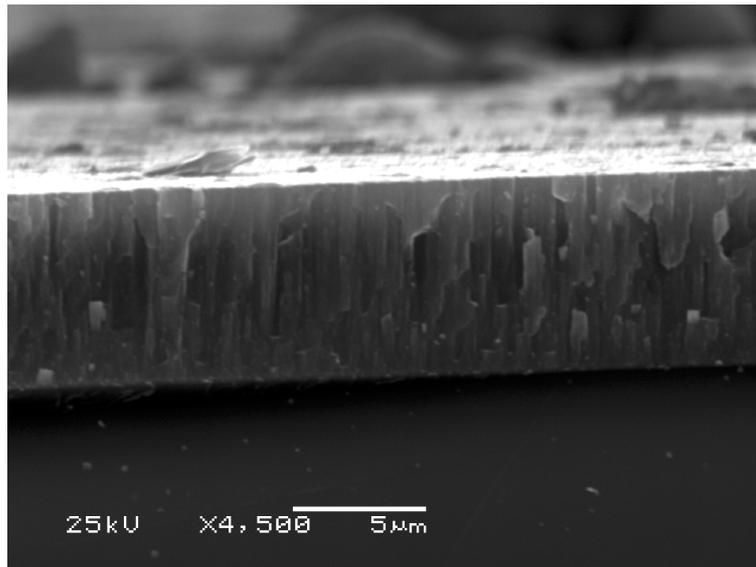


Abb. 4.3.19: Abscheidebedingungen: Ar 10 sccm, N₂ 10 sccm, SiH₄ 3,5 sccm, T: 480 °C, Leistungsdichte: 6 W/cm², Vorspannung –200 V, Druck 8 Pa, Si-Gehalt 3,7 At.%, Bedeckung 0,6.

Aus Abb. 4.3.19 geht hervor, dass mit dem Einleiten von Silan das kolumnare Wachstum unterdrückt wird. Da der Anteil von Silicium in dieser Schicht zu gering ist und die ideale Bedeckung der TiN-Kristallite noch nicht erfüllt ist wird noch kolumnares Wachstum beobachtet.

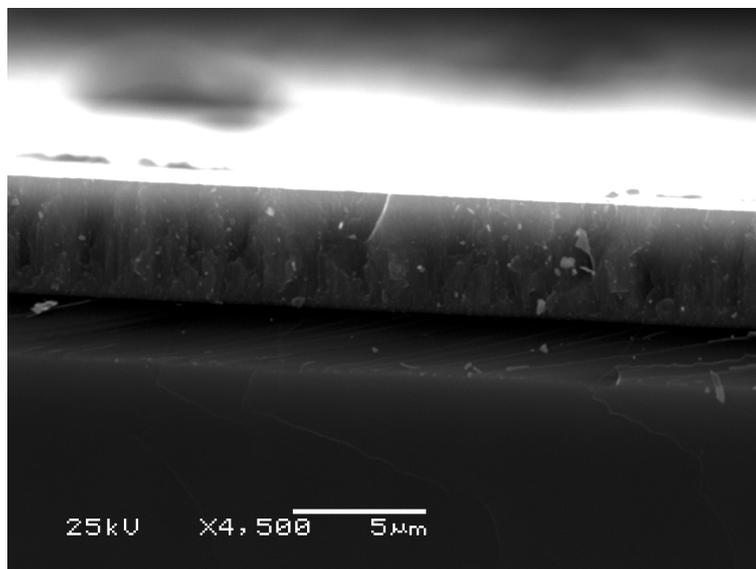


Abb. 4.3.20: Abscheidebedingungen: Ar 10 sccm, N₂ 10 sccm, SiH₄ 7 sccm, T: 480 °C, Leistungsdichte: 6 W/cm², Vorspannung –200 V, Druck 8 Pa, Si-Gehalt 7,8 At.%, Bedeckung ca. 1.

Die in Abb. 4.3.20 gezeigte Schicht besitzt die optimale Zusammensetzung. Die TiN Kristallite sind mit einer Monolage Si_3N_4 bedeckt und das kolumnare Wachstum ist vollkommen verschwunden. Wird der Siliciumgehalt noch mehr erhöht, verändert sich die Morphologie nicht mehr (Abb. 4.3.21).

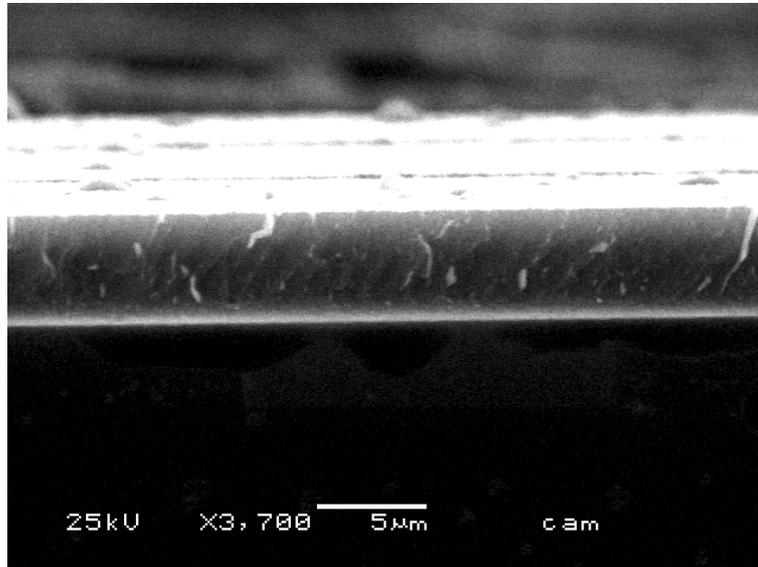


Abb. 4.3.21: Abscheidebedingungen: Ar 10 sccm, N₂ 10 sccm, SiH₄ 14 sccm, T: 480 °C, Leistungsdichte: 6 W/cm², Vorspannung –200 V, Druck 8 Pa, Si-Gehalt 14 At.%, Bedeckungsgrad ca. 2.

In den folgenden Abbildungen sind Bruchkanten von Schichten gezeigt, die mit einem festen Siliciumtarget dargestellt wurden. Die Morphologie zeigt die gleiche Abhängigkeit wie sie für mit Silan dargestellte Schichten beobachtet wurde. Ein zunehmender Siliciumgehalt vermindert die Tendenz zum kolumnaren Wachstum.

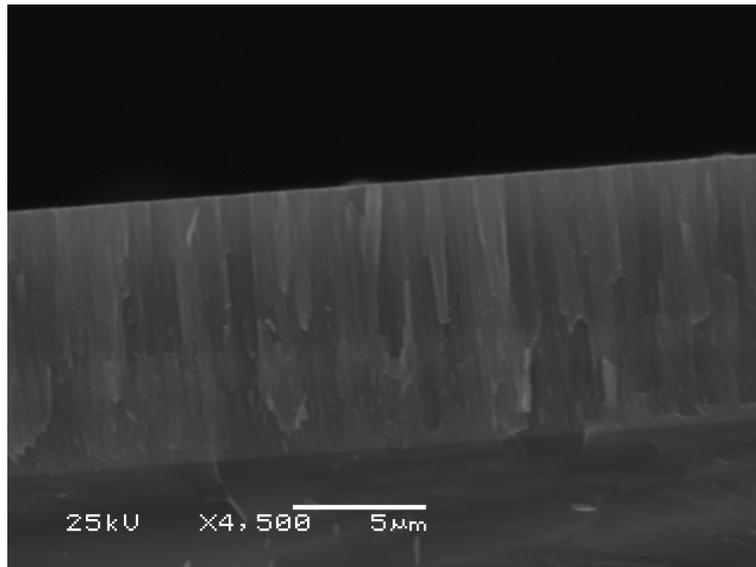


Abb. 4.3.22: Schicht die mit festem Si Target dargestellt wurde. Abscheideparameter s. Tab. 4.3.2. Plastische Härte 26 GPa, Si-Gehalt: 2,6 At.%. Bedeckung ca 0,55.

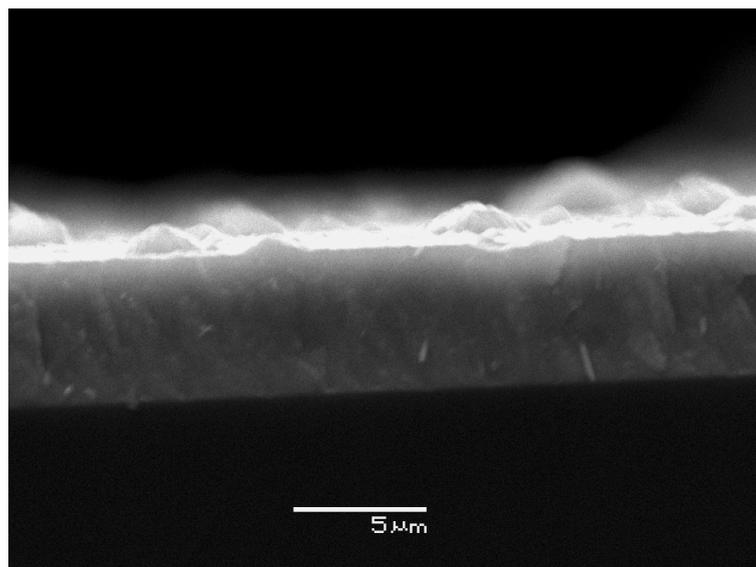


Abb. 4.3.23: Schicht die mit festem Si Target dargestellt wurde. Abscheideparameter s. Tab. 4.3.2. Plastische Härte 38 GPa, Si-Gehalt: 5.4 At.%. Bedeckung ca 1.

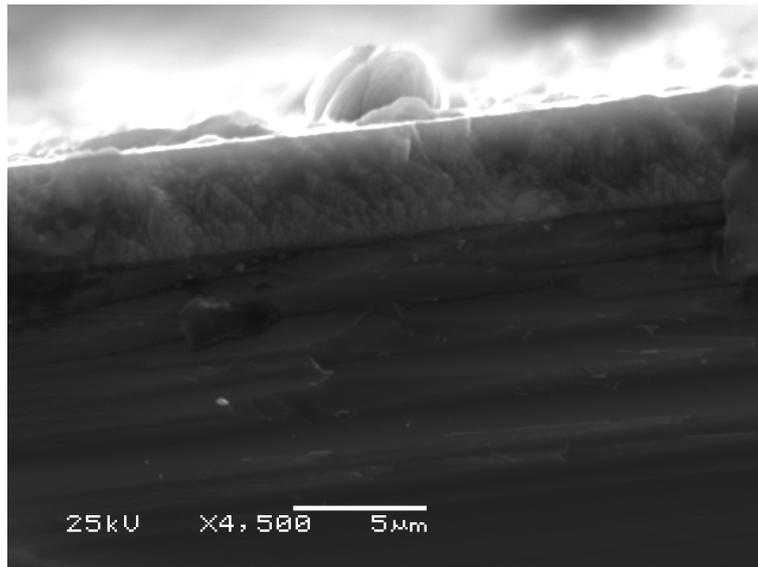


Abb. 4.3.24: Schicht die mit festem Si Target dargestellt wurde. Abscheideparameter s. Tab. 4.3.2. Plastische Härte 25 GPa, Si-Gehalt: 15,7 At.%. Bedeckung: 1,7.

Mit zunehmenden Siliciumgehalt verschwindet das kolumnare Wachstum der Schichten. Die Morphologie der Schicht wird isotrop [Veprek 1996] [Reiprich 1995]. Ab einem Bedeckungsgrad von einer Monolage mit α - Si_3N_4 pro TiN-Kristallit liegt vollkommene Isotropie der Schicht vor.

4.4 Thermische Stabilität von nc-TiN/a-Si₃N₄/a-nc-TiSi_x

Um die thermische Stabilität zu untersuchen wurden die Schichten in einer Formiergasatmosphäre (90 % H₂, 10 % N₂) 30 Minuten unter einem Druck von 10 mbar bei einer vorgegebenen Temperatur getempert. Die Aufheizrate betrug 3 K/min. Nach jedem Temperschritt von typisch 100°C erfolgte die Härtemessung und die Bestimmung der Kristallitgröße. Dies wurde solange wiederholt, bis eine deutliche Abnahme der Härte und eine Zunahme der Kristallitgröße auftrat.

Die untersuchten ternären nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂ Schichten zeigten thermische Stabilität bis 800 °C. Das ist im Hinblick auf die Anwendung von großer Bedeutung. Einsetzende Rekristallisation konnte nicht gefunden werden, da die auf Stahl abgedruckten Schichten als Folge der Chromdiffusion oberhalb von 850 °C abplatzten. Die von uns hergestellten Schichten auf der Basis nc-TiN/a-Si₃N₄, zeigten ein ähnliches Verhalten wie das, ebenfalls in dieser Arbeit untersuchte System nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ (Abschnitt 4.5). Wenn die Temperatur über 1000°C war, konnte eine Zunahme der Kristallitgröße beobachtet werden, was mit einer Abnahme der Härte einher ging. Dies ist in Abb. 4.4.2 dargestellt.

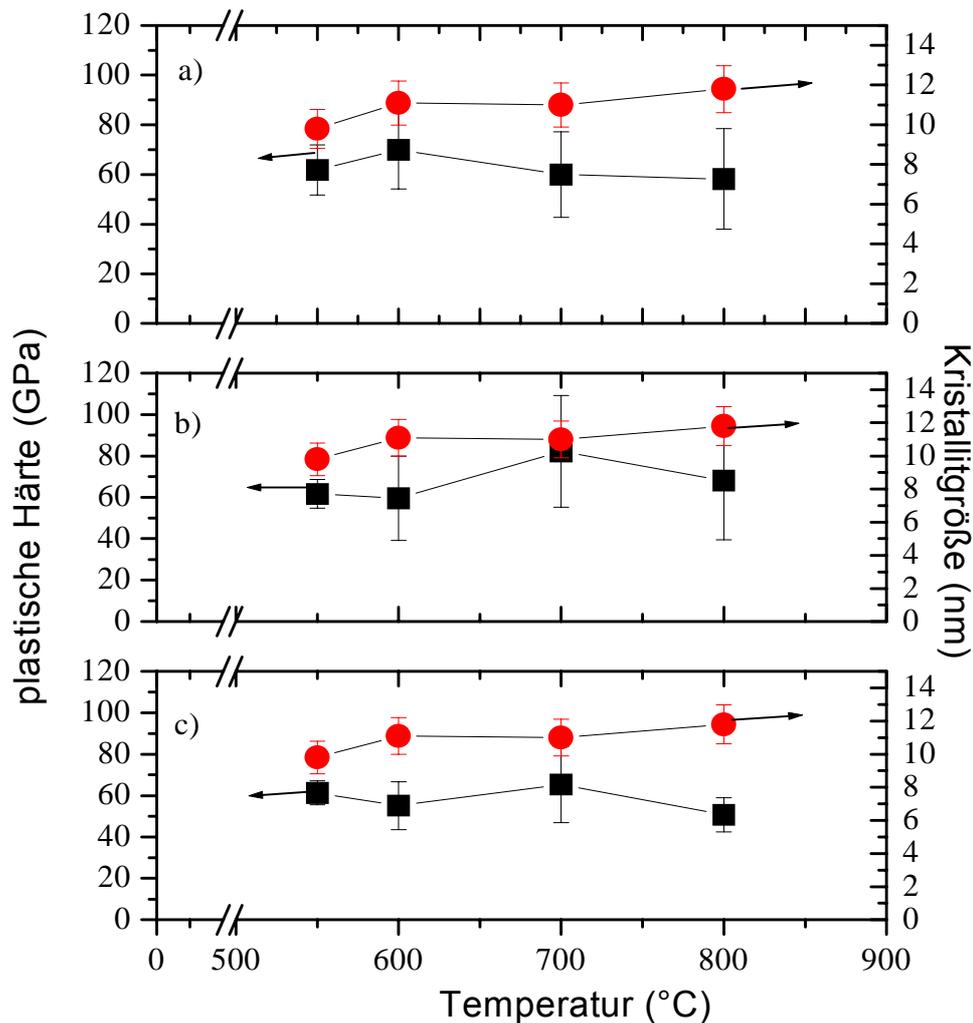


Abb. 4.4.1: Ultraharte nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂ Schichten, dargestellt durch Plasma CVD bei niedrigen Stromdichten von 1 mA/cm² mit folgenden Zusammensetzungen:

- a) EDX+ERD: Si 6.2 At.%, Ti 55,2 At.%, N 37,4 At.%, Dicke: 15 µm, Bedeckungsgrad mit Si₃N₄ ca. 1,1**
- b) Ultraharte nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂ Schicht mit folgender Zusammensetzung, EDX+ERD: Si 8.1 At.%, Ti 54.7 At.%, N 36,9 At.%, Dicke: 20 µm. Bedeckungsgrad mit Si₃N₄ ca. 1,2**
- c) Ultraharte Schicht nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂ mit folgender Zusammensetzung, EDX: Si 5.44 At.%, Ti 54.3 At.%, N 39,4 At.% Dicke: 6.1, µm Bedeckungsgrad mit Si₃N₄ ca. 0,9.**

Um das oben erwähnte Abplatzen der Schicht vom Substrat bei $\geq 850^\circ\text{C}$ zu verhindern, wurden die folgenden Untersuchungen der thermischen Stabilität auf Silicium abgeschiedenen Schichten durchgeführt. Der Nachteil dieser Schichten ist die verminderte plastische Härte gegenüber den auf Stahl abgeschiedenen Schichten. Während der thermische Ausdehnungskoeffizient des Stahlsubstrats demjenigen von TiN ähnlich ist, führt der wesentlich niedrigere Ausdehnungskoeffizient von Si zum Aufbau von biaxialen Zugspannungen in der Schicht die die gemessene Härte vermindert [Niederhofer 2000].

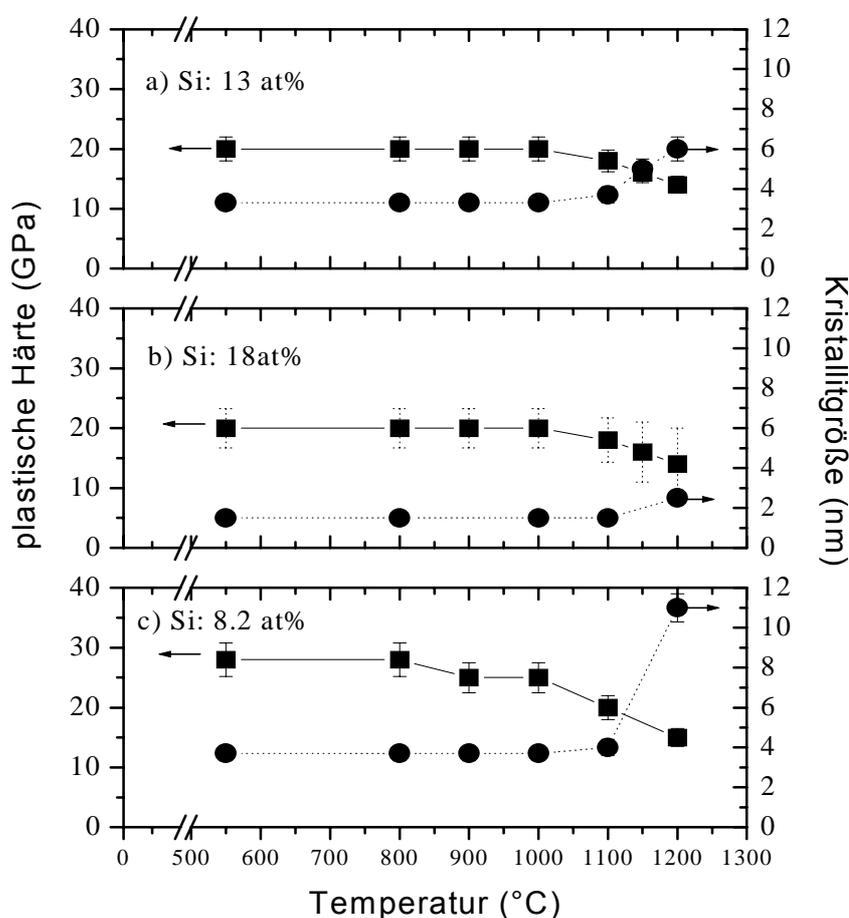


Abb. 4.4.2: Abhängigkeit der Kristallitgröße und der plastischen Härte der binären nc-TiN/a-Si₃N₄ Schichten (dargestellt durch Plasma CVD bei einer Stromdichte von 3 mA/cm²) von der Temperatur: a) Si: 13 At.%, b) Si: 18At.%, c) Si: 8,2 At.%

Die in Abb. 4.4.2 untersuchten Schichten besitzen unterschiedliche Siliciumgehalte und demzufolge unterschiedliche Anfangskristallitgrößen. Diese Nanokomposit-schichten sind bis zu einer Temperatur von 1100°C stabil. Nach einsetzen der Re-kristallisation nimmt die Härte ab.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die α -TiN/ α -Si₃N₄ Schichten in einer Atmosphäre aus Formiergas eine sehr hohe Stabilität gegenüber Rekristallisation zeigen. Die plastische Härte bleibt konstant bis Rekristallisation einsetzt. Nach einsetzen der Rekristallisation vermindert sich die plastische Härte der Schicht. Die Temperatur, bei der die Rekristallsation eintritt, ist vom Bedeckungsgrad der TiN-Kristallite und somit auch von der Ausgangskristallitgröße abhängig (Abb.4.5.11).

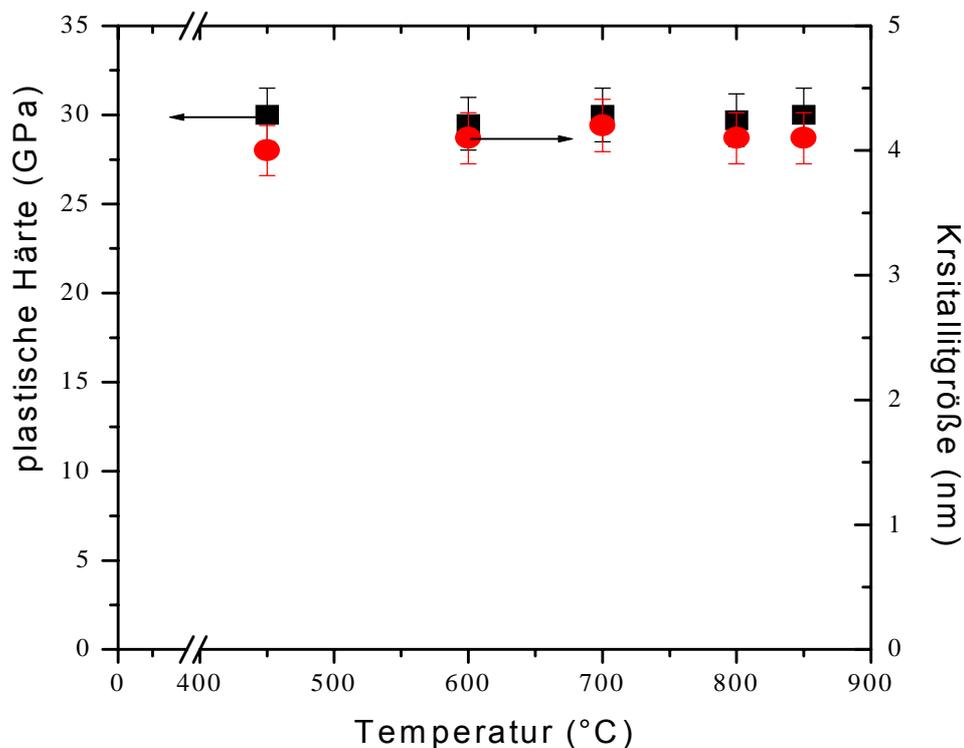


Abb. 4.4.3: Abhängigkeit der plastischen Härte von der Temperatur für eine über reaktive Zerstäubung dargestellte binäre Schicht aus nc-TiN/ α -Si₃N₄ auf einem Stahlsubstrat (Si: 4,2 At.%, Bedeckungsgrad 0,75, Abscheidebedingungen siehe Tab. 4.3.1)

Die Härte wie auch die Kristallitgröße der in Abb. 4.4.3 gezeigten Schicht, die über reaktive Zerstäubung dargestellt wurde, bleiben über den gesamten Temperaturbereich bis 800°C nahezu konstant. Da die Härte erst mit einsetzen von Rekristallisation abnimmt, kann eine hohe Härte durch energetisches Ionenbombardement ausgeschlossen werden.

4.4.1 Thermische Stabilität von nc-Cr₂N/Ni im Vergleich zu nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ und nc-TiN/a-Si₃N₄/a-nc-TiSi_x

Neben der thermischen Stabilität von nc-TiN/a-Si₃N₄ wurde ebenfalls die Stabilität von nc-Cr₂N/Ni untersucht. Diese Probe wurde uns von der Forschungsgruppe von Prof. Musil aus der Westböhmischen Universität³ zur Verfügung gestellt. Als Ausgangshärte wurden 40 GPa angegeben.

Bereits bei niedrigen Temperaturen von weniger als 500°C nahm die Härte ab während die Kristallitgröße weitestgehend konstant blieb. Nach überschreiten von 600°C wird eine neue Chrom-Nickel Phase gebildet.

³ Department of Physics, University of West Bohemia, P.O.Box 314, 306 14 Pilsen, Czech Republic

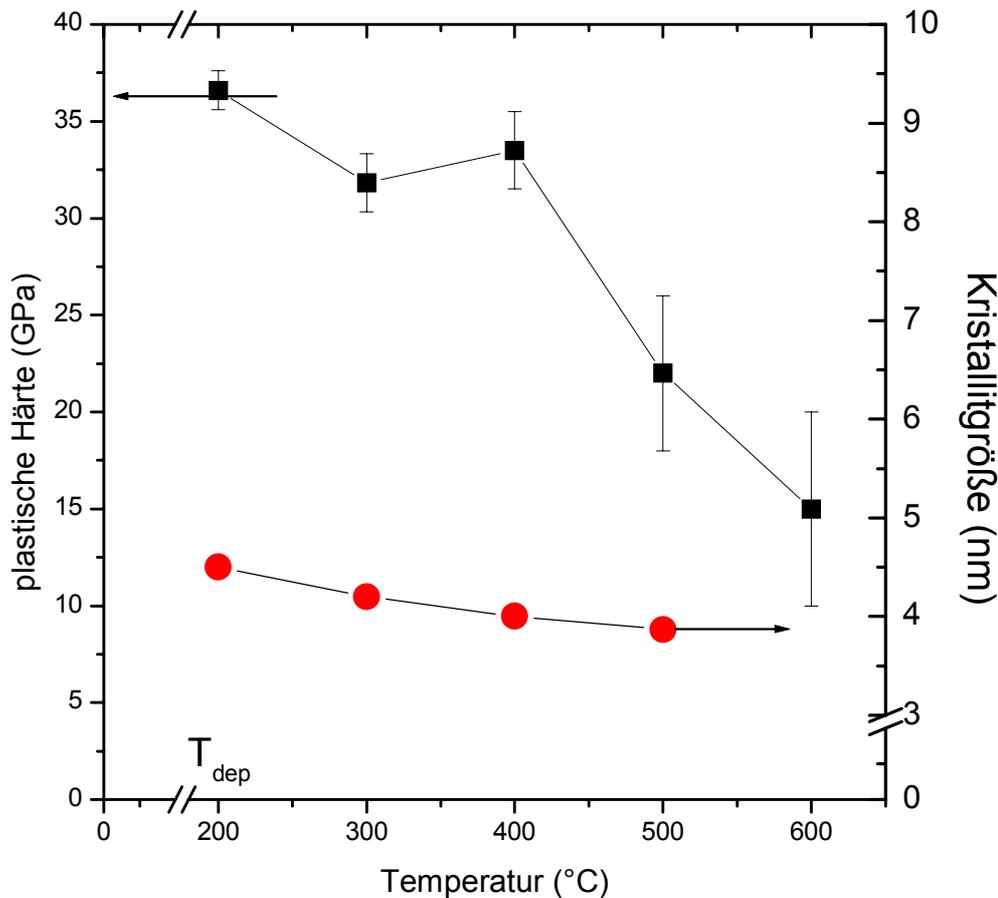


Abb. 4.4.4: Temperversuch einer Cr₂N/Ni Schicht auf Stahl. Die Schicht wurde bei 200°C in einem Zerstäubungsprozess mit einer Vorspannung von -200 V dargestellt. Die Chemische Zusammensetzung ist: Cr 48.3 At.%, Ni 8 At.%, N 45.46 At.% [Karvankova 2001].

Nach Überschreiten von 500°C ist ein starkes Abfallen der Härte auf 15 GPa zu beobachten. Ebenso wird bei einer Temperatur von 600 °C eine neue Phase in der Schicht gebildet, bei der es sich um eine Legierung von Chrom mit Nickel handelt. Die Beugungsmaxima von Cr₂N sind ab dieser Temperatur nicht mehr vorhanden (Abb. 4.4.5).

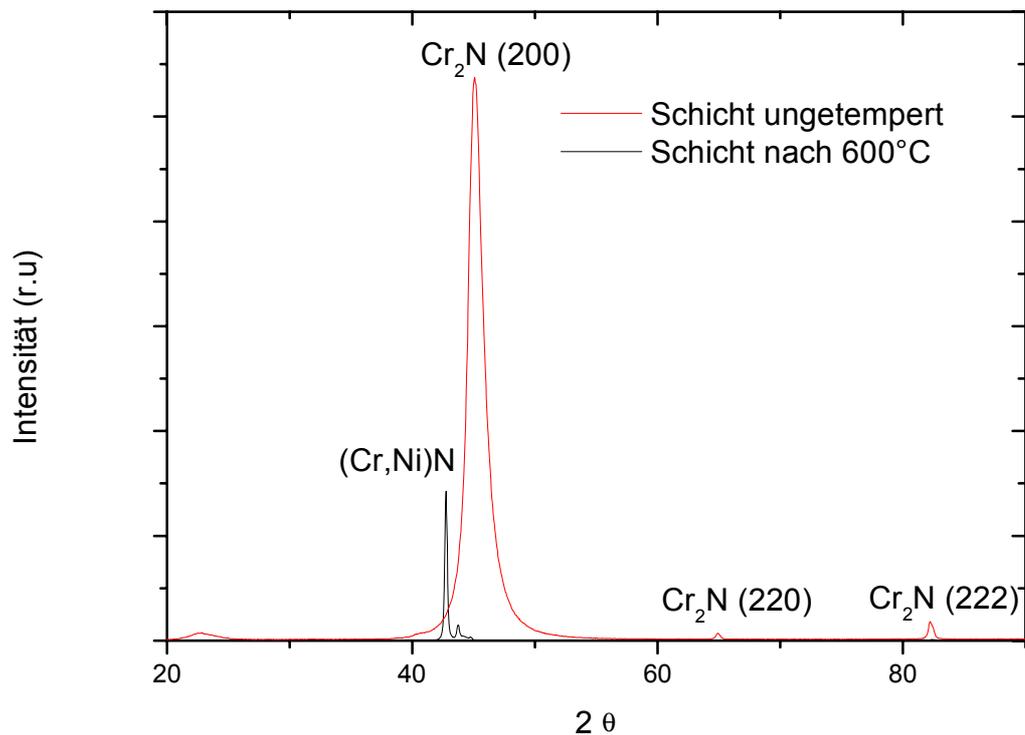


Abb. 4.4.5: Diffraktogramm der Cr₂N Schicht ungetempert und nach 600°C (verwendete Röntgenstrahlung Cu-k_α, λ_{α1}= 1,541 Å und λ_{α2}= 1,544 Å)

Da die Härte sowie die kompressive Spannung bereits bei geringen Temperaturen abnimmt, während die Kristallitgröße praktisch unverändert bleibt, kann davon ausgegangen werden, dass die Härte von dieser Probe ausschließlich durch das energetische Ionenbombardement während der Abscheidung bestimmt ist.

4.5 Thermische Stabilität von nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄

Die thermische Stabilität von superharten Nanokompositmaterialien ist von einer generellen Bedeutung für deren Anwendung als Schutzschichten für Zerspanungs- und Umformungswerkzeuge. Es ist deshalb notwendig die Korrelation zwischen der Mikrostruktur und den makroskopischen physikalischen Eigenschaften zu bestimmen, um dann durch die Wahl geeigneter Abscheideparameter eine Optimierung der

Schicht durchzuführen. So wird durch die Änderung der Mikrostruktur die thermische Stabilität, Härte, Langzeitstabilität und viele andere Eigenschaften der Schichten beeinflusst. Wünschenswert wäre es hierbei Schutzschichten produzieren zu können, die trotz erhöhter thermischer Belastung keinen Verlust von Härte oder anderer Eigenschaften zeigen würden. Es wäre mit solchen Schichten möglich ohne Kühlmittel zu arbeiten, was einen hohen ökonomischen Wert besitzen würde. Es könnten hierdurch Milliarden an Euro gespart werden, die bisher jedes Jahr in die Aufbereitung oder die Neuanschaffung von Kühlmitteln investiert werden müssen [Roemps 1985]. Solche Schutzschichten könnten nicht nur in Schneidwerkzeugen für die Zerspansungsindustrie ihre Anwendungen finden, sondern in vielen anderen Anwendungen. Die Firma SHM, stellte uns freundlicherweise mit nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ beschichtete Wendeschneideplatten zur Verfügung, um deren thermische Stabilität zu untersuchen. Die Substrate bestehen aus gesintertem Hartmetall WC/Co. Die Schichten wurden in einem Vakuumlichtbogen-Prozess mit Zentralkathode hergestellt [Veprek 2002] (Abb. 4.5.1). Die Abscheidetemperatur war laut Herstellerangaben 450 °C und der Abscheidedruck 0,2 Pa. Die Zentralkathode besteht aus zwei Segmenten. Ein Teil ist aus reinem Titan und die zweite Hälfte aus einer Al/Si Legierung (eutektische Zusammensetzung mit 11,7 % Silicium). Die hier untersuchten Schichten hatten ähnliche chemische Zusammensetzung (Ti 23-26 At. %, Al 29-30,5 At. %, Si 2-5 At. %).

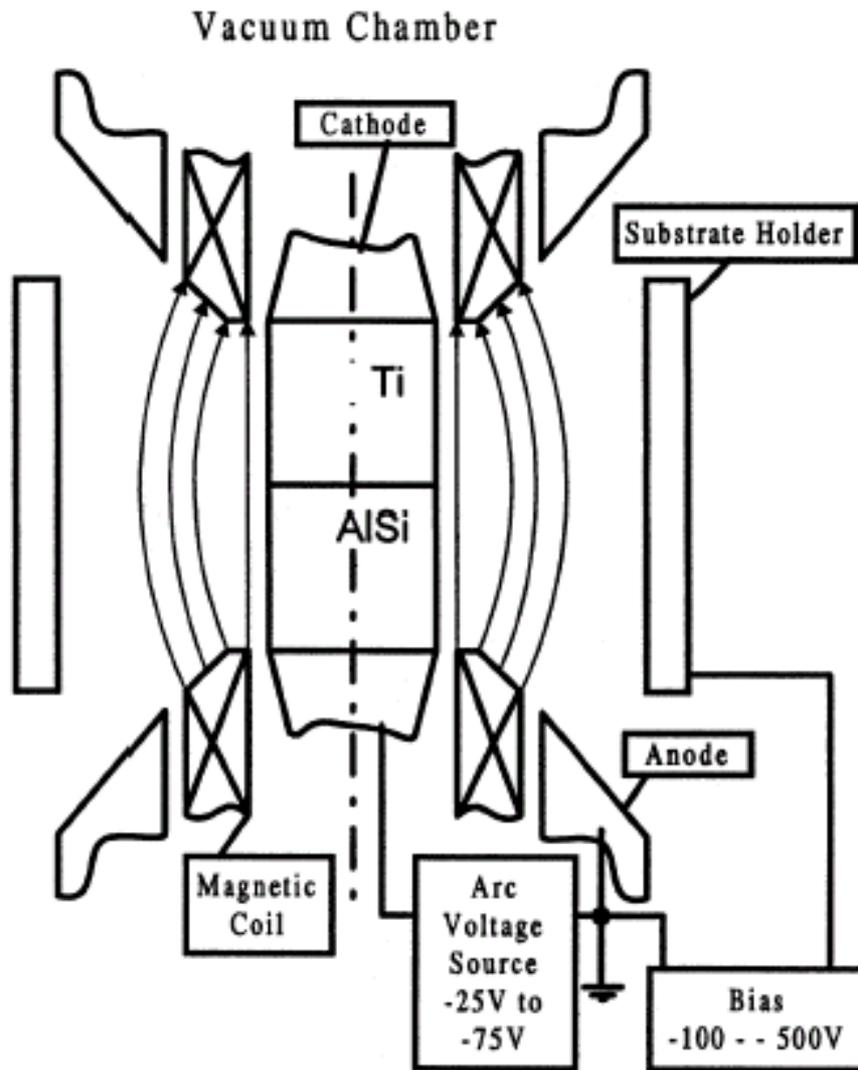


Abb. 4.5.1: Schema der Apparatur der Firma SHM [Veprek 2002]⁴

⁴ Die Abbildung stammt aus der angegebenen Quelle, daher sind die Originalbenennungen in Englisch übernommen.

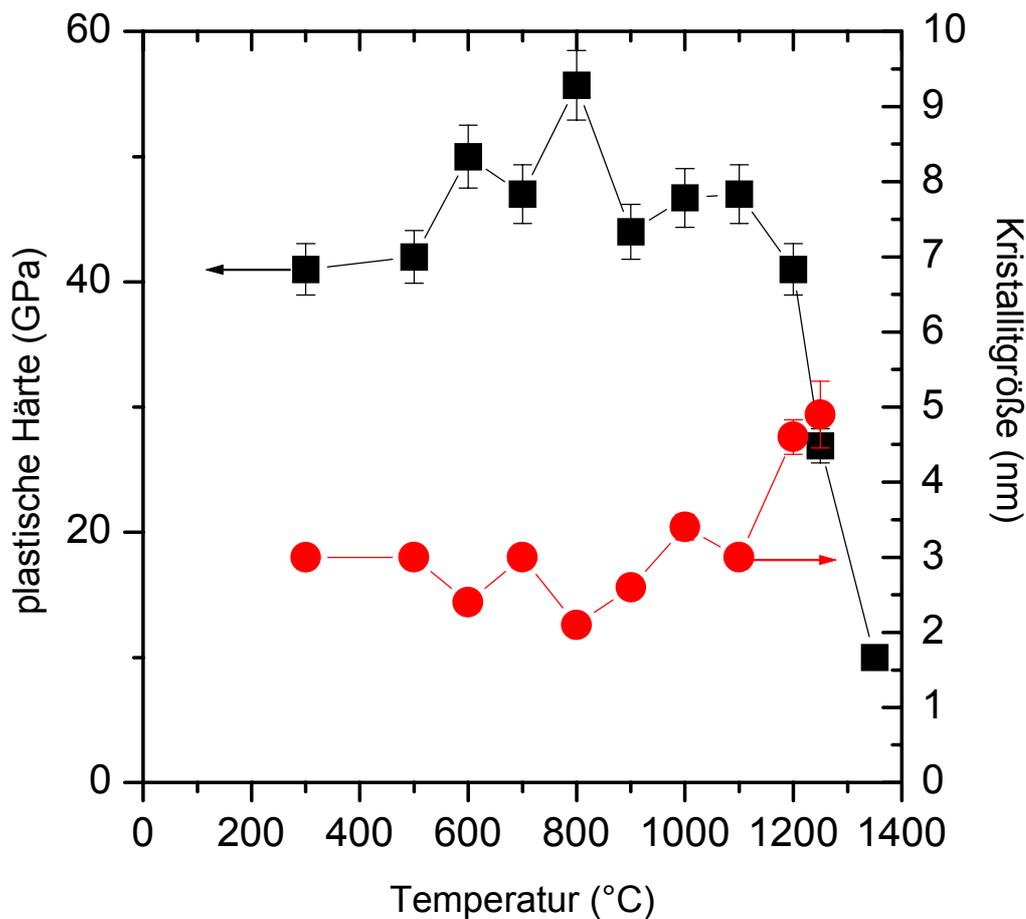


Abb. 4.5.2: Chemische Zusammensetzung der Probe nach der Abscheidung: Si 3,0 At.%, Ti 24,25 At.% und Al 30,15 At.%. Die Kristallitgröße nach der Abscheidung war 3 nm. Die plastische Härte beträgt 40 GPa nach der Abscheidung [Männling 2001] [Veprek 2002].

In Abb. 4.5.2 ist die Abhängigkeit der Härte und der Kristallitgröße einer typischen, optimierten Schicht von SHM gezeigt. Die plastische Härte und die Kristallitgröße bleiben über dem gesamten Temperaturbereich nahezu konstant, bis 1100 °C überschritten werden. Hierauf folgt Rekristallisation, was mit der Abnahme der plastischen Härte gekoppelt ist. Ab einer Temperatur von 1000 °C diffundiert Co vom Substrat in die Schicht (Abb.4.5.9). Bei einer Temperatur von über 1350°C bildet sich eine neue Phase von $\text{Co}_2(\text{Al,Ti})$ [Gladyshevski1963] (Abb.4.5.7).

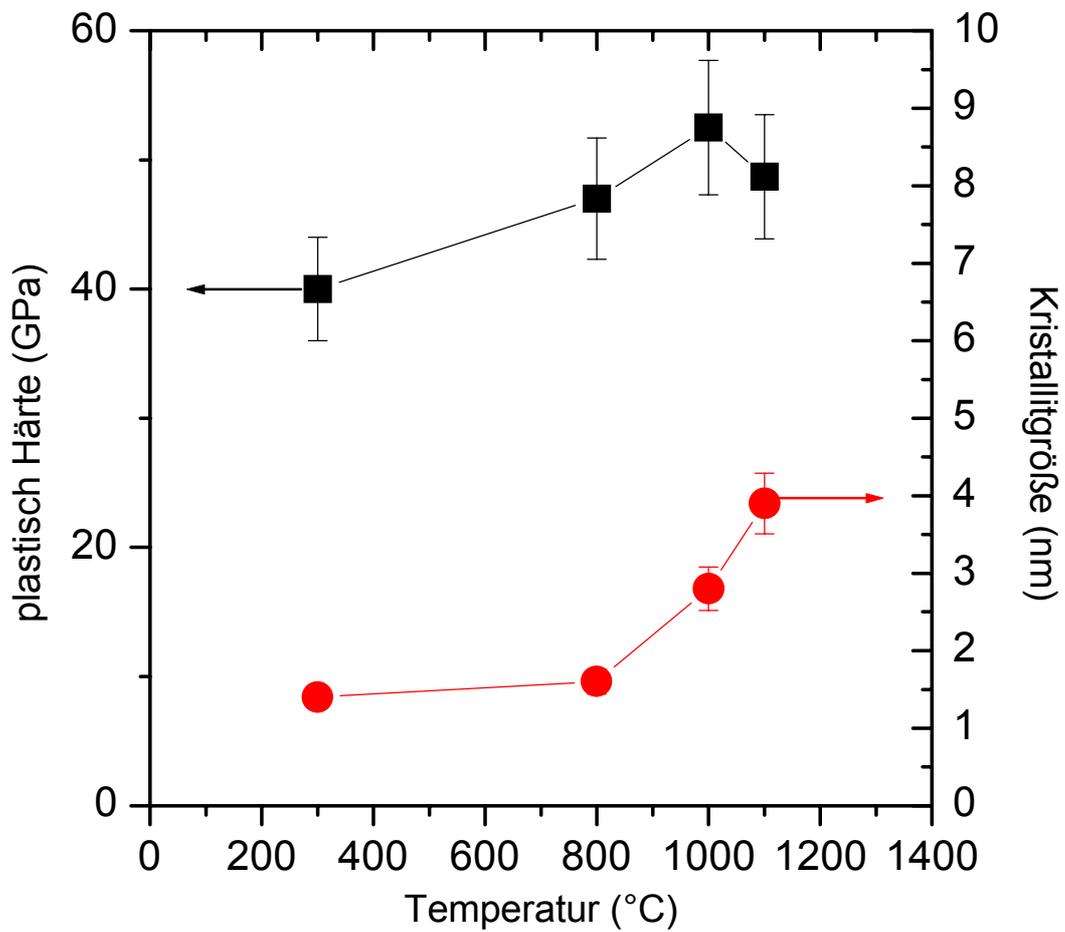


Abb. 4.5.3.: Chemische Zusammensetzung der Probe nach der Abscheidung: Si 2,33 At.%, Ti 24.9 At.% und Al 29,16 At.%. Die Kristallitgröße nach der Abscheidung beträgt 1.5 nm und die plastische Härte 40 GPa.

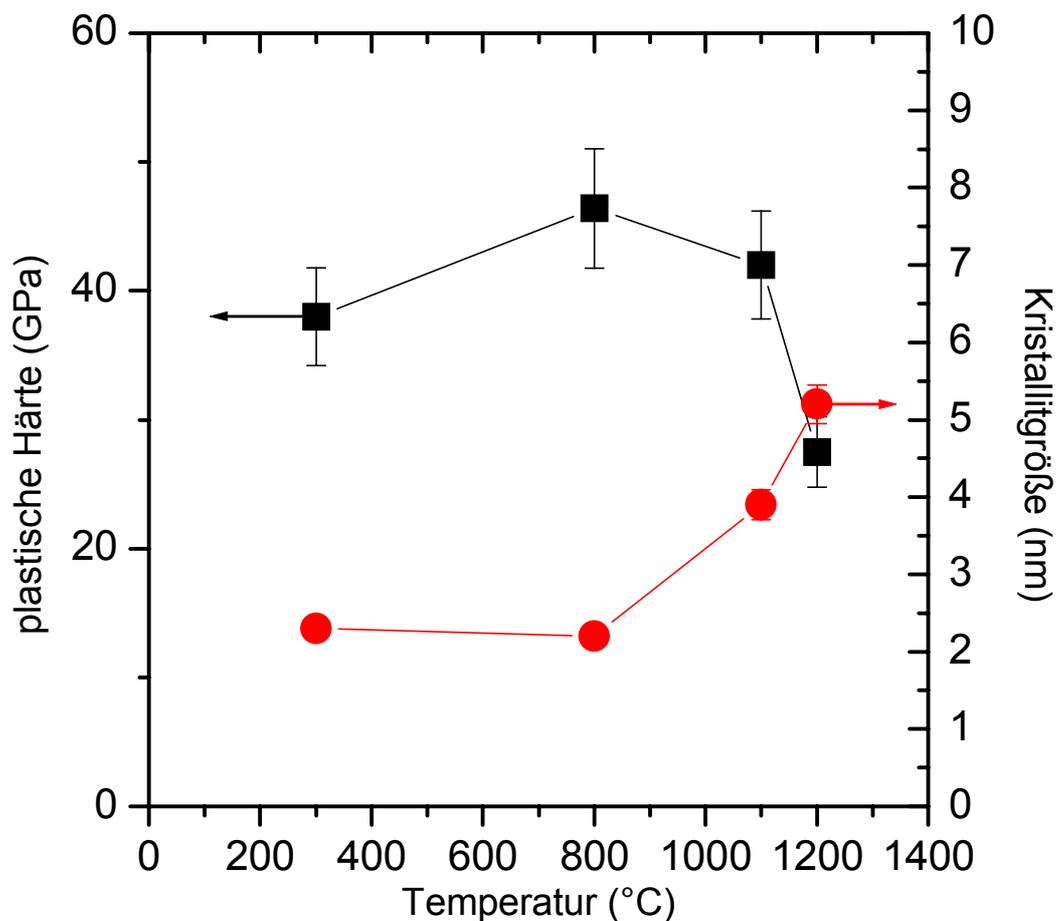


Abb. 4.5.4: Chemische Zusammensetzung der Probe nach der Abscheidung: Si 2.48 At.%, Ti 20.95 At.% und Al 26.53 At.%. Die Kristallitgröße nach der Abscheidung beträgt 2.1 nm. Die plastische Härte beträgt 38 GPa nach der Abscheidung.

Abbildungen 4.5.3 und 4.5.4 zeigen das Verhalten von $nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si_3N_4$ Schichten, die bei einer niedrigeren Temperatur abgeschieden wurden und deswegen eine kleinere Kristallitgröße haben. Beim Tempern oberhalb von 800°C nimmt die Kristallitgröße auf etwa 4 nm zu und die Härte steigt deutlich über 40 GPa. Erst nach dem Tempern oberhalb von 1100°C nimmt die Härte ab, ähnlich wie bei der vorherigen Schicht (Abb. 4.5.2).

Die hier beobachtete Erhöhung der Härte beim Tempern auf $\geq 800^\circ\text{C}$ ist typisch für Nanokomposite, die bei zu niedriger Temperatur oder bei zu niedrigem Stickstoffdruck abgeschieden wurden. Unter solchen Bedingungen kann die Segregation der Phasen während der Abscheidung nicht vollständig stattfinden und stellt sich deshalb erst bei dem nachfolgendem Tempern ein.

Abbildungen 4.5.5 und 4.5.6 fassen das Verhalten von der Härte und der Kristallitgröße aller untersuchten nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ Schichten zusammen. Diese Schichten wurden während der überwiegend empirischen Optimierung des Abscheideverfahrens in der Industrieanlage dargestellt, weswegen sich deren Eigenschaften zum Teil stark voneinander unterscheiden. Interessant sind die Schichten Nr. 5 und 6 die nach der Abscheidung eine relativ hohe Kristallitgröße haben die jedoch beim Tempern auf ca. 3 nm abnimmt (Abb. 4.5.6), wobei die Härte zunimmt und dann bis über 1000°C konstant bleibt (Ab. 4.5.5).

Zusammenfassend haben diese Untersuchungen gezeigt, dass die unter nicht optimalen Bedingungen abgeschiedenen nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ Nanokomposite beim Tempern eine Erhöhung der Härte zeigen, während solche, die bei genügend hohem Stickstoffdruck und bei Abscheidetemperaturen von $\geq 450^\circ\text{C}$ dargestellt wurden beim Tempern nahezu unverändert bleiben. Dies ist in Übereinstimmung mit der hohen Stabilität der durch Plasma CVD abgeschiedenen nc-TiN/a-Si₃N₄ Nanokomposite (s. Abschnitt 4.4).

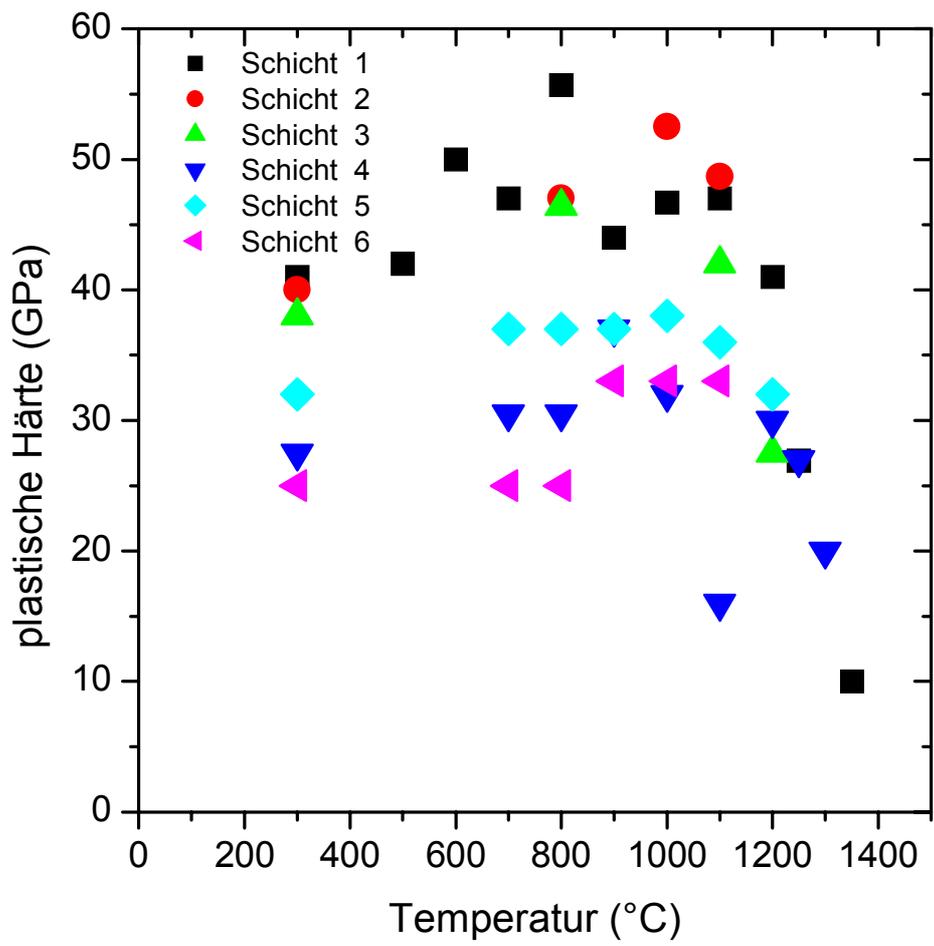


Abb. 4.5.5: Abhängigkeit der plastischen Härte von der Temperatur zusammenfassend für alle untersuchten Schichten.

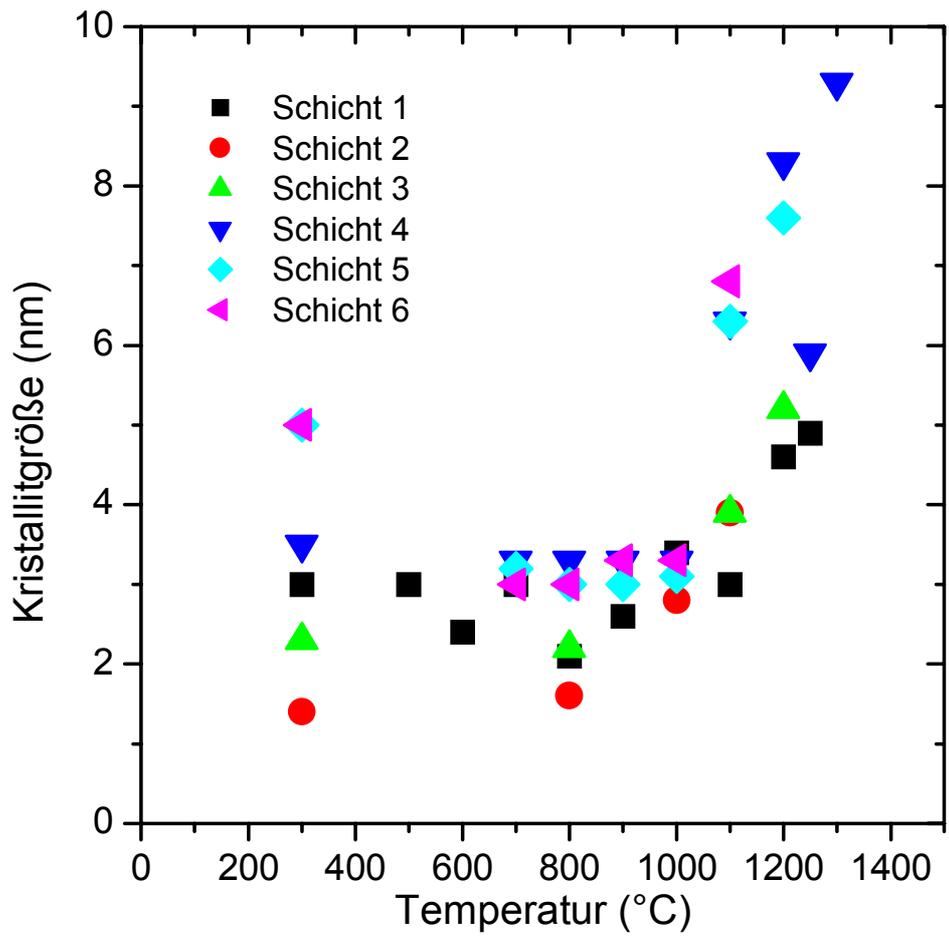


Abb. 4.5.6: Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Temperatur.

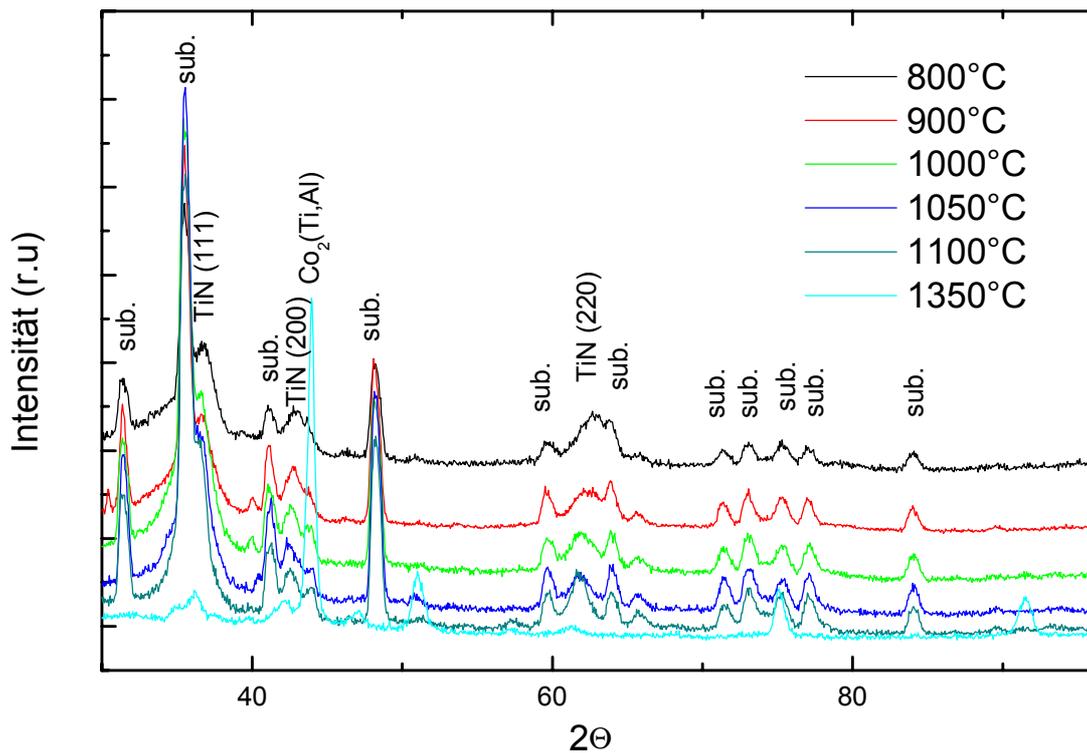


Abb. 4.5.7: Diffraktogramme der Schicht aus Abb. 4.5.2 aufgenommen nach verschiedenen Temperschritten. Die Peaks für TiN schieben zu geringeren 2θ -Werten mit zunehmender Temperatur. Bei einer Temperatur von 1350°C wird eine neue Phase gebildet ($\text{Co}_2(\text{Al,Ti})$). (verwendete Röntgenstrahlung Cu-k_{α} , $\lambda_{\alpha 1}= 1,541 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\alpha 2}= 1,544 \text{ \AA}$)

Abbildung 4.5.7 zeigt ein typisches Beispiel der Änderung der Diffraktogramme nach den einzelnen Temperschritten und Abb. 4.5.8 die Änderungen der d-Werte des [220] Reflexes aller Schichten. Auch die anderen Reflexe [111] und [200] ändern sich mit steigender Temperatur, allerdings ist diese Änderung durch störende Substrateinflüsse kaum zu beobachten.

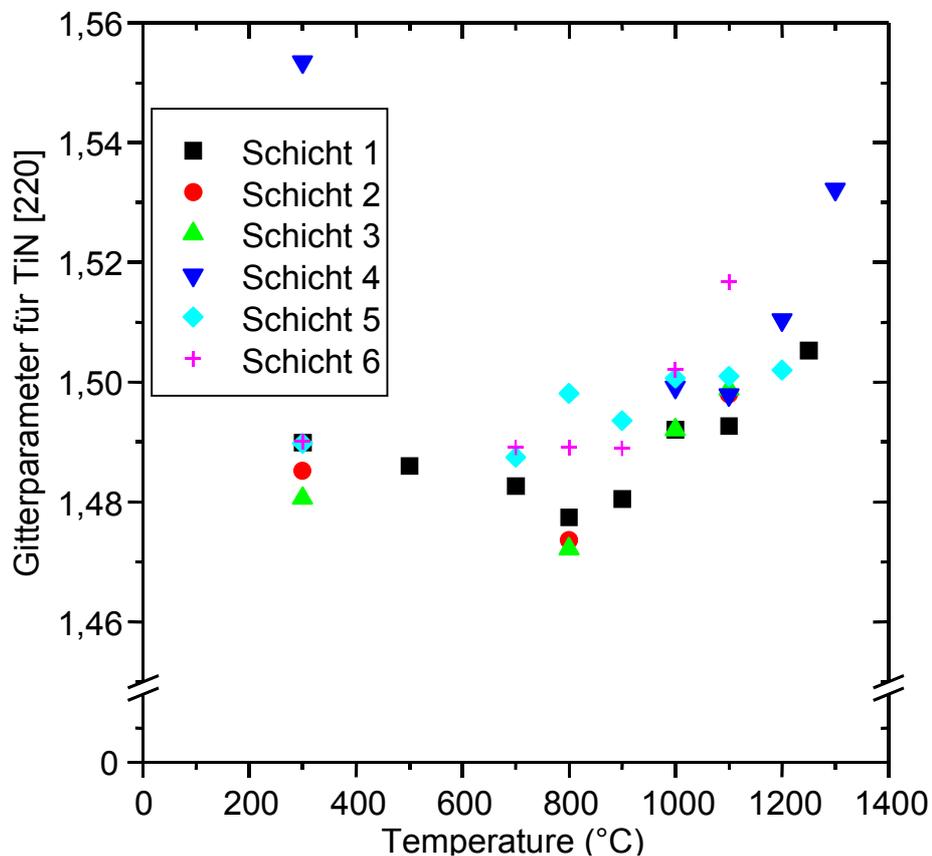


Abb. 4.5.8: Veränderung des d-Werts für den 220-Reflex von TiN von allen untersuchten Schichten.

Der Netzebenenabstand für die 220 Netzeben nimmt bis zu einer Temperatur von 1000°C geringfügig ab. Ab Temperaturen über 1050°C ist für alle Schichten eine deutliche Erhöhung der Netzebenenabstände zu beobachten. Ab einer Temperatur über 1000°C wird die Diffusion von Kobalt in die Schichten beobachtet (s. Abb. 4.5.9). Wenn die Temperatur von 1350°C erreicht wird ist die neu entstandene Phase mit der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{Al,Ti})$ im Diffraktogramm deutlich zu erkennen (Abb. 4.5.7).

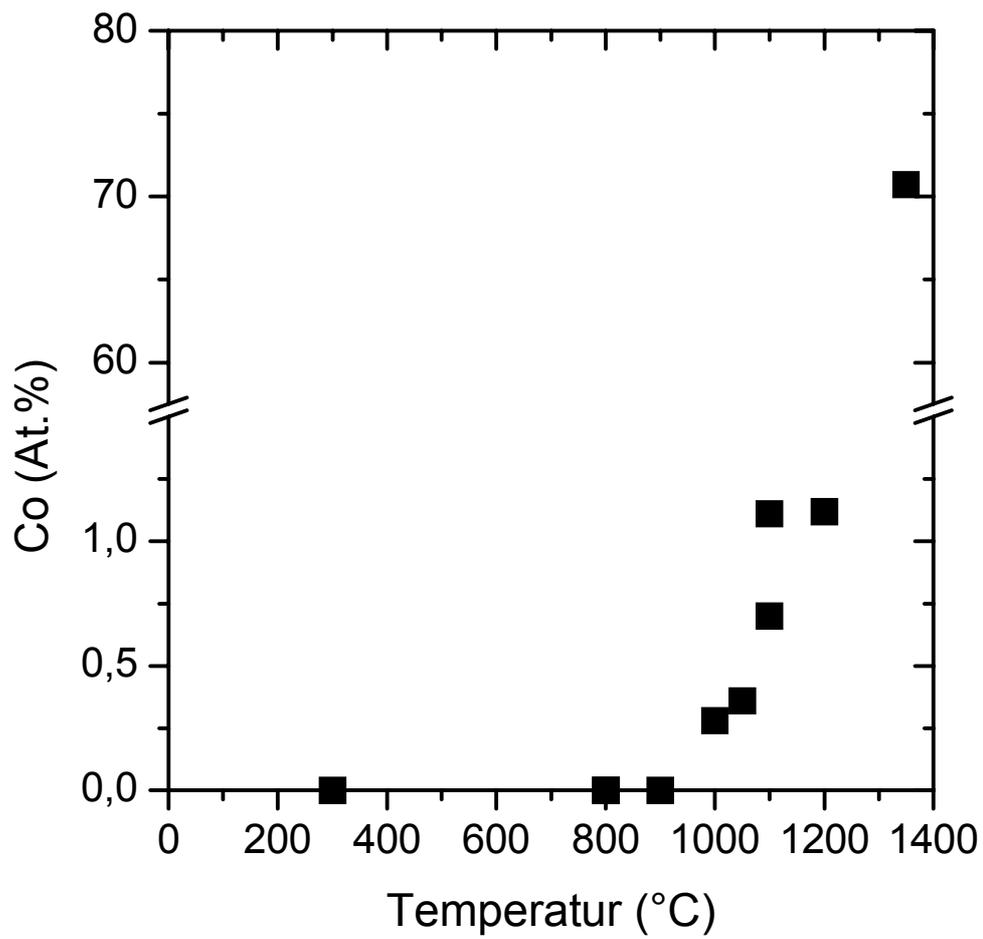


Abb. 4.5.9: Diffusion von Co aus dem Substrat in die Schicht.

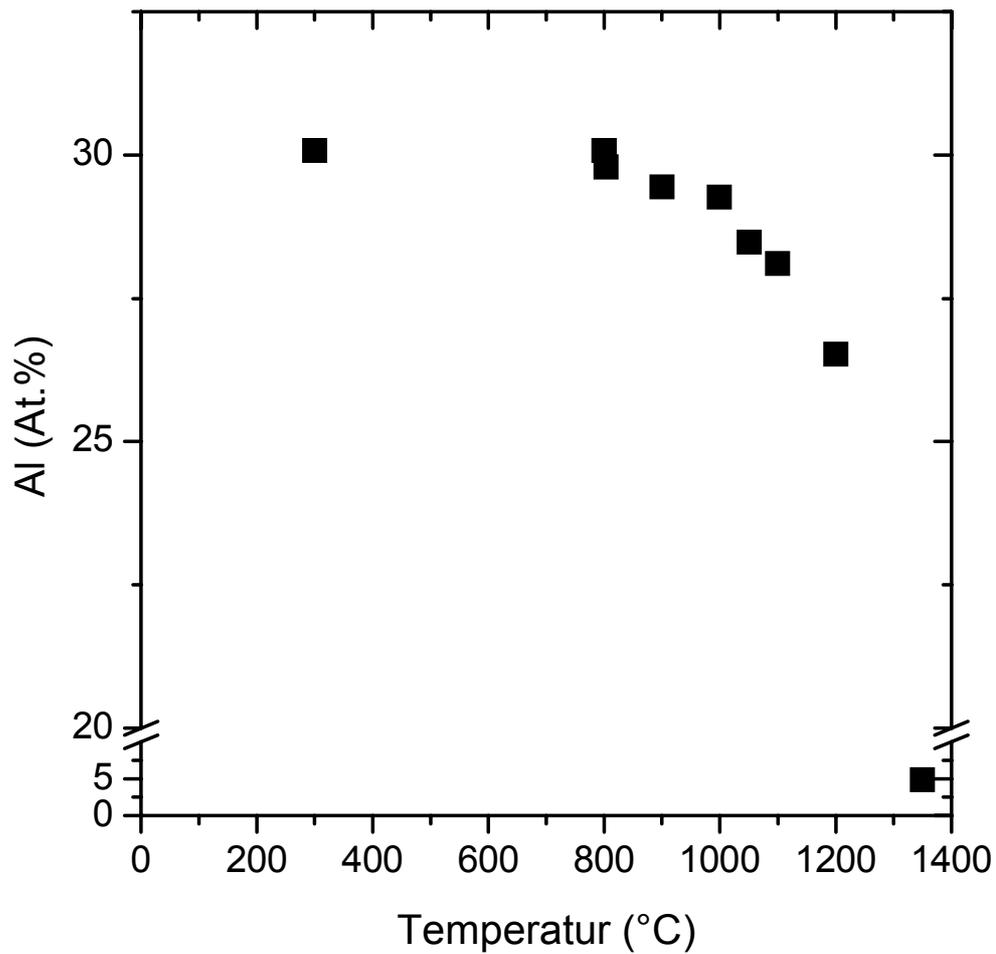


Abb. 4.5.10: Diffusionsverhalten von Al mit ansteigender Temperatur.

Mit ansteigender Temperatur ist eine Verminderung des Al-Gehalts in den Schichten zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass das Al in das Substrates diffundiert, da für die Überführung in die Gasphase eine viel höhere Temperatur benötigen wäre (Sdp. ca. 2430 °C) [Greenwood 1998].

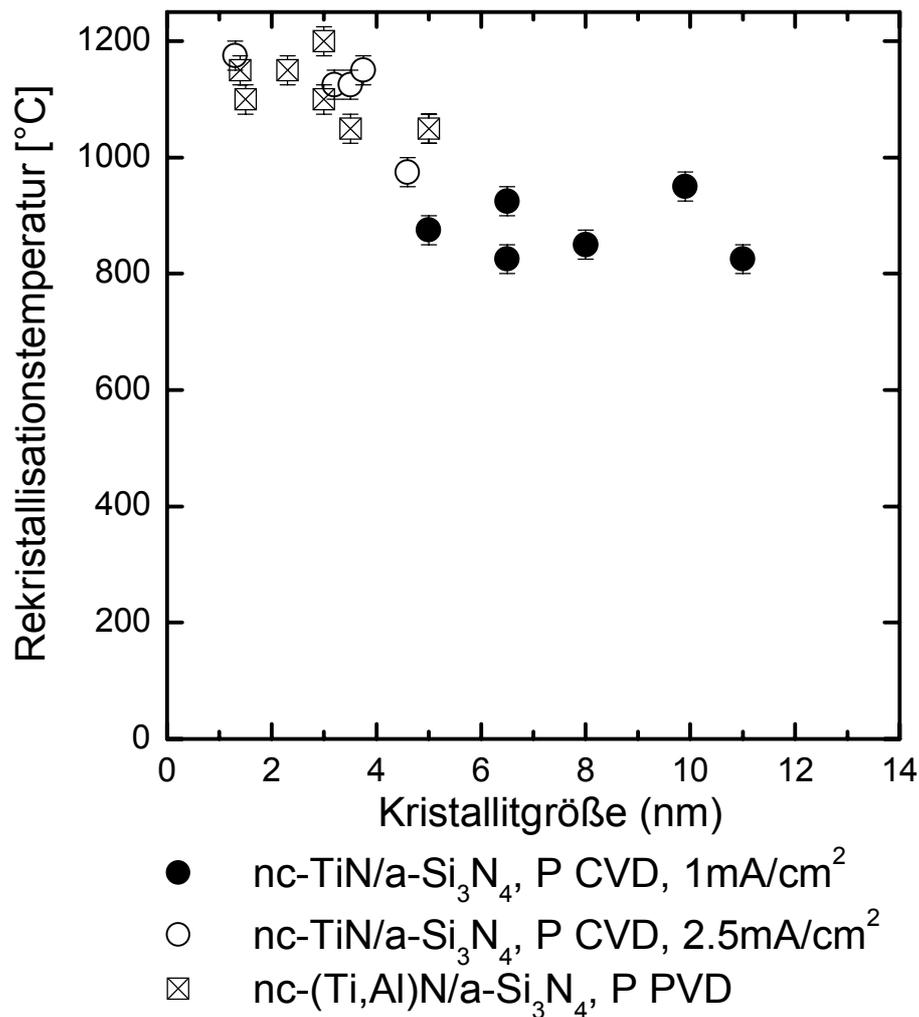


Abb. 4.5.11: Verschiedene Beschichtungsmaterialien mit unterschiedlichen Ausgangskristallitgrößen, die unterschiedliche Rekrystallisationstemperaturen zeigen [Veprek 1999]

Der Abbildung 4.5.11 ist zu entnehmen, dass die thermische Stabilität der Systeme nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/a-Si₃N₄/a-nc-TiSi₂ und nc-Ti_{1-x}Al_xN/a-Si₃N₄ miteinander vergleichbar ist. Mit abnehmender Kristallitgröße ist eine Erhöhung der Rekrystallisationstemperatur zu beobachten. Bis zum Einsetzen der Rekrystallisation ist die plastische Härte der Schichten unverändert.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Nanokompositen bestehend aus nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/a-Si₃N₄/a-nc-TiSi₂ und nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄. Für die Darstellung von nc-TiN/a-Si₃N₄ und nc-TiN/a-Si₃N₄/a-nc-TiSi₂ wurde eine bereits bestehende P CVD Apparatur verwendet. Daneben fand der Aufbau und die Inbetriebnahme einer neu konzipierten Apparatur für reaktive Zerstäubung mit einer Zentralkathode statt. In dieser Apparatur wurden Nanokomposite aus a-TiN/a-Si₃N₄ hergestellt. Neben der Charakterisierung der von uns dargestellten Schichten wurden noch zusätzlich Schichten aus nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ und nc-Cr₂N/Ni auf thermische Stabilität untersucht.

Für die Dargestellten Schichten wurde beobachtet, dass unabhängig von der Herstellungsmethode die maximale Härte bei einem Bedeckungsgrad der nc-TiN Kristallite mit etwa einer Monolage a-Si₃N₄ zu beobachten ist. Die gemessene plastischen Härte wird durch Sauerstoffverunreinigungen von mehr als 0,1 At.%, drastisch vermindert (Abschnitt 4.1.2). Dies wird anhand der mittels P CVD dargestellten Schichten gezeigt. Wie Sauerstoff wirken sich auch Wasserstoff- und Argonverunreinigungen negativ auf die plastische Härte aus. Dies wird durch dargestellte Schichten belegt, die mittels reaktiver Zerstäubung mit Monosilan, Argon und Stickstoff hergestellt wurden (Abschnitt 4.3.1). Um den Einbau von Wasserstoff und Argon in die über reaktive Zerstäubung dargestellte Schichten zu verhindern, wurden zusätzlich am Titantarget Siliciumstücke eines Wafers angebracht. Daraufhin konnte die Abscheidung der Nanokompositschichten in einer reinen Stickstoffatmosphäre stattfinden. Es konnte mit dieser Maßnahme eine Härtesteigerung von bis zu 30 % erreicht werden (Abschnitt 4.3.2).

Die thermische Stabilität der Systeme nc-TiN/a-Si₃N₄ und nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ ist außerordentlich hoch. Bei Temperaturen von 1000°C ist keine Verminderung der plastischen Härte zu finden (Abschnitt 4.4 und Abschnitt 4.5). Mit abnehmender Kristallitgröße ist eine Erhöhung der Rekristallisationstemperatur zu beobachten. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die hohen Härtewerte nicht durch energetisches Ionenbombardment der Schicht während der Abscheidung verursacht sind, sondern durch die Nanostruktur. Wie die Härte durch energetisches

Ionenbombardement erhöht wird kann am Beispiel von nc-Cr₂N/Ni gesehen werden (Abschnitt 4.4.1).

Gegenwärtig werden Nanokomposite mit großem Erfolg für die Beschichtung von Stahlbearbeitungswerkzeugen wie Wendeschneideplatten, Bohrer etc. industriell von der Firma SHM hergestellt und vertrieben. Wie die thermische Stabilität der Nanokomposite zeigt, sind diese Art von Beschichtungen interessant für Anwendungen in Temperaturbereichen bis zu 1000°C.

6. Literatur

- [Behnke 1988] H.-H. Behnke, VDI Berichte 1194 (1995) 33
- [Behnke 1993] H.H.Behncke: Härtereitechnische Mitteilungen 48 (1993) 3
- [Bender 1989] Bender, W.D. Chen, J. Portillo, L. van de Hove, W. van. de Vorst, Appl. Surf. Science 38 (1989) 37
- [Bergmann 1992] Bergmann u. Schaeffer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Walter de Gruyter, Berlin (1992)
- [Beyers 1984] R. Beyers, R. Sinclair, M. E. Thomas, J. Vac. Sci. Technol. B2 (1984) 781
- [Blazevik 1999] A. Blazevic, Dissertation, Freie Universität Berlin (1999)
- [Briggs 1983] D. Briggs. M. P. Seah (Eds) Practical Surface Analysis Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York, (1983)
- [Briggs 1992] D. Briggs, M. P. Sheah, Practical Surface Analysis, Vol. 1, 2. Ausg., Wiley, New York (1990)
- [Brundle 1979] C. R. Brundle, A. D. Baker, Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Vol. 2, Academic Press, London (1979)
- [Burnett] J.W. Burnett, M.J. Pellin, J.E. Whitten, D.M. Gruen, J.T. Yates Jr, NTIS Order Number: DE94009816/XAD; ANL/CHM/PP-75303, Ion Dose Dependence of the Sputtering Yield: Ar, Ne and Xe Bombardment of Ru(0001) and Al(111)
- [Carvalho 2001] S. Carvalho, L. Rebouta, A. Cavaleiro, L.A. Rocha, J. Gomes, E. Alves, Thin Solid Films 398 (2001) 391
- [Cohen 1985] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 7988 (1985) 32
- [Cohen 1989] A.Y. Liu and M.L. Cohen, Science 841 (1989) 245
- [Cohen 1994] M.L. Cohen, Solid State Commun. 45 (1994) 92
- [Cohen 1996] M.L. Cohen, Mater. Sci. Eng. 1 (1996) A 209
- [Dengel 1988] D. Dengel, Materialprüfung 30 (1988) 184
- [Dengel 1989] D. Dengel, Materialprüfung 31 (1989) 227
- [Doerner 1986] M.F. Doerner, W.D. Nix, J. Mater. Res. 1 (1986) 601
- [Dollinger 1996] G. Dollinger, M. Boulouednine, A. Bergmaier, T. Feastermann, C.M. Frey, Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research B 118 (1996) 291
- [Dudziak 1995] R. Dudziak, A. Söhnel, Materialprüfung 37 (1995) 86

- [Elsinger 1992] R. Elsinger, Beschichten mit Hartstoff, VDI Verlag (1992)
- [Freller 1987] H. Freller, H. Haessler, Thin Solid Films 153 (1987) 67
- [Gladyshevski 1963] Gladyshevski et al, Titan I ego Splavy Y Khim., Meshinostroenii 10 (1963) 71
- [Gleiter 1989] H. Gleiter, Progress in Material Science 33 (1989) 223
- [Greenwood 1998] N. N. Greenwood , A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH Weinheim (1998)
- [Griffith 1920] A.A., Griffith, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A221 (1920) 163
- [Grigorov 1993] G.I. Grigorov, K.G. Stoyanova, M. Vignes, J.L., Langeron, J.P. Denjean, J. Appl. Phys. A57 (1993) 195
- [Guinier 1963] A. Guinier, X-Ray Diffraction , W.H. Freeman and Co., San Francisco, (1963)
- [Hahn 1997] H. Hahn, K. A. Padhanabhan, Phil. Mag. B76 (1997) 559
- [Hall 1951] E. O. Hall, Proceedings of Phys. Soc. B64 (1951) 747
- [He 2003] J.L. He, S. Veprek, Surf. and Coat. Technol. 163 (2003) 374
- [Heermant 1996] C. Heermant, D. Dengel, Materialprüfung 38 (1996) 9
- [Herzberg 1989] R.W. Herzberg: Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials; 3th ed; Willey; New York; (1989)
- [Holubar 2000] P. Holubar, M. Jilek, M.P. Sima, Surface and Coatings Technology 133 (2000) 145
- [Hu 2002] Xiaoping Hu, Zenghu Han, Geyang Li, Mingyuan Gu, J. Vac. Sci. Technol. 20 (2002) 1921
- [Karvankova 2001] P. Karvankova, H.-D. Männling, C. Eggs, S. Veprek, Surface and Coating Technol. 146 (2001) 280
- [Karvankova 2003] P. Karvankova, Dissertation TUM (2003)
- [Karvankova 2003] P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, O. Zindulka ,A. Bergmaier, S.Veprek, Surface and Coatings Technology 163 (2003) 149
- [Kattelus 1986] H.P. Kattelus, J.L. Tandon, C. Sala, M.-A. Nicolet, J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 1850
- [Keijser 1983] De Keijser, Th. H., E. J Mittelmeijer., Rozendaal H. C. F., J. Appl. Cryst. 16 (1983) 309

- [Kelly 1986] A. Kelly, N.H. Macmillan, Strong Solids, 3-rd ed., Clarendon Press, Oxford (1986)
- [Kieffer 1964] R. Kieffer, F. Benesovsky, „Encyclopedia of chemical technology“ Vol. 4, p. 70, and Vol. 13, p.814, Wiley New York, (1964)
- [Kleber 1990] W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik GmbH Berlin (1990)
- [Klug 1974] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John & Wiley, NewYork (1974)
- [Koehler 1970] J.S. Koehler, Phys. Rev. B, 2 (1970) 547
- [Lackner 2003] J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, W. Lenz, C. Suess, G. Jakopic, G. Leising, H. Hutter, Surf. a. Coatings Technol. 163 (2003) 300
- [Li 1992] S. Li, S. Yulong, P. Hongrui, Plasma Chem. Plasma Process. 12 (1992) 287
- [Loubet 1985] J.L.Loubet; J.M.Georges; G.Meille: Vickers Indentation Curves of Electroplastic Materials; Microindentation techniques in material science and engineering; ASTM Special Technical Publication 889; Philadelphia 1985
- [Männling 1999] Diplomarbeit Männling H.-D., Technische Universität München (1999)
- [Männling 2001] H.-D Männling, D.S. Patil, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek Surface a. Coatings Technol. 146 (2001) 263
- [Massa 1994] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Teubner Verlag, Stuttgart (1994)
- [Moto 2001] Dissertation Keba Moto, Technische Universität München (2001)
- [Münz 1986] Münz W. D., J. Vac. Sci. Tech. A4 (1986) 2717
- [Münz 1991] W. D. Münz, Surf. Coat. Technol. 48 (1991) 81
- [Musil 1998] J. Musil, F. Regent, J. Vac. Sci. Technol. A16 (1998) 3301
- [Musil 1999] J. Musil, P. Zemmann, H. Hruby, P.H. Mayrhofer, Surf. Coat. Technol. 120 (1999) 179
- [Musil 2001] J. Musil, P. Karvankova, J. Kasl, Surf. Coat. Technol. 139 (2001) 101
- [Musil 2001a] J. Musil, H. Hruby, P. Zermann, H. Zermann, R. Cerstvy, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol. 142 (2001) 603
- [Musil 2002] J. Musil, H.Zeman, J. Kasl, Thin Solid Films 413 (2002) 121

- [Nenadovic 1990] T. Nenadovic, B. Perrailon, Z. Bogdanov, Z. Djordjevic, M. Milic, Nucl. Instr. Meth. B 48 (1990) 538.
- [Nesladek 2000] P. Nesladek, Dissertation, Technische Universität München 2000
- [Niederhofer 2000] A. Niederhofer, Dissertation Technische Universität München 2000
- [Niederhofer 2001] A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, K. Moto, C. Eggs, D.S. Patil, S. Veprek, Surface and Coatings Technology 146 (2001) 183
- [Oettel 1997] H. Oettel, T. Bertram, V. Weihnacht, R. Wiedemann, S.v. Zitzewitz, Surface and Coatings Technol. 97 (1997) 785
- [Patscheider 1996] J. Patscheider, S. Li, S. Veprek, Plasma Chem. Proc. 16 (1996) 613
- [Patscheider 1999] M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, Surf. Coat. Technol. 120 (1999) 158
- [Pérez-Rigueiro 1997] J. Pérez-Rigueiro, P. Herrero, C. Jiménez, R. Pérez-Casero, J. M. Martínez-Duart, Surface and Interface Analysis 25 (1997) 896
- [Petch 1953] N. J. Petch, J. of Iron Steel Institute, 174 (1953) 25
- [Petrov 1992] I. Petrov, L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, J. Vac. Sci. 10 (1992) 265
- [Pharr 1993] G.M. Pharr, D.S. Harding, Mechanical Properties and Deformation behavior of materials having ultra-fine microstructure, M. Nastasi et al., Kluwer Academic Publisher, Netherlands (1993)
- [Prochazka 2003] Dissertation Jan Prochazka, TUM (2003)
- [Raghuram 1974] A.C. Raghuram, R. Nimmagadda, R.F. Bunshah, C.N.J. Wagner, Thin Solid Films 20 (1974) 187
- [Rebouta 2000] L. Rebouta, C.J. Tavaresa, R. Aimob, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T.C. Rojas, J.A. Odriozola, Surf. Coat. Technol. 133 (2000) 234
- [Regent 2001] F. Regent, J. Musil, Surf. Coat. Technol. 142 (2001) 146
- [Reiprich 1995] S. Reiprich, Dissertation, TUM (1995)
- [Rosenberg 1962] D. Rosenberg, G.K. Wehner, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1842
- [Rother 1994] B. Rother, D. Dietrich, Materialprüfung 36 (1994) 427a
- [Ruhl 1993] G.G. Ruhl, Dissertation, TUM (1993)

- [Schaeffer 1992] Bergmann u. Schaeffer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Walter de Gruyter, Berlin (1992)
- [Schmalzried 1995] H.Schmalzried, Chemical Kinetics of Solids, VCH Verlag, Weinheim (1995)
- [Schmitt 1988] Karlheinz Schmitt, Metallkunde für das Maschinenwesen, Springer Verlag, Heidelberg New York (1988)
- [Siegel 1995] R. W. Siegel, G. E. Fougere, Nano Structured Mater. 6 (1995) 205
- [Sigmund 1969] P. Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969) 383
- [Sneddon1965] Sneddon I. N., Int. J. Eng. Sci. 3 (1965) 47
- [Sproul 1994] W. Sproul, Cutting Tool Eng. 46 (1994) 52
- [Sproul 1996] W. Sproul, Surf. Coat. Technol. 81(1996) 1
- [Stokes 1944] A.R. Stokes, A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. 56 (1944) 174
- [Stoney 1909] G.G. Stoney: Royal Soc. Proc. London A82 (1909) 172
- [Sung 1996] C.-M. Sung and M. Sung , Mater. Chem. Phys. 1 (1996) 43
- [Tabor 1951] G. Tabor, The Hardness of Metals (Clarendon Press, Oxford, 1951)
- [Taya 1999] B.K. Taya, X. Shia, H.S. Yanga, H.S. Tan, Daniel Chua, S.Y. Teo, Surface and Coatings Technology 111 (1999) 229
- [Thronton 1974] J. A. Thronton, J. Vac. Soc. Technol. 11 (1974) 666
- [Valvoda 1988] V. Valvoda, R. Cerny, R. Kuzel, J. Musil, V. Poulek, Thin Solid Films 158 (1988) 225
- [Vaz 1998] F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, M.F. da Silva, J.C. Soares, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 236
- [Vaz 1999] J.F.Vaz Dissertation, Universidade do Minho (1999)
- [Vaz 2001] F.Vaz, L. Rebouta, Ph. Goudeau, T. Girardeau, J. Pacaud, J.P. Riviere, A. Traverse, Surface and Coatings Technology 146 (2001) 274
- [Veprek 1976] S. Veprek Pure Appl. Chem. 48 (1976) 163
- [Veprek 1987] Veprek S., Sarott F. A., Iqbal Z., Phys. Rev. B 36 (1987) 3344
- [Veprek 1991] S.Vepřek: Lecture Notes; Int. Summer School on Plasma Chemistry, Munich, (1991)
- [Veprek 1993] S. Veprek, G. Ruhl, R. Rhement, M. Kizova, Mater. Res. Symp. Proc. 309 (1993) 461

- [Veprek 1995] S. Veprek, J. Weidemann, F. Glatz, J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) 2914
- [Veprek 1995a] S.Veprek, S. Reiprich and Li Shizhi, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2640
- [Veprek 1995b] S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films 64 (1995) 268
- [Veprek 1996] S. Veprek and S. Reiprich, Thin Solid Films 268(1996) 64
- [Veprek 1996a] S. Veprek, M. Hausmann and S. Reiprich, J. Vac. Sci. Technol. A14 (1996) 46
- [Veprek 1996b] S. Veprek, M. Hausmann, S. Reiprich and Li Shizhi, Surf. Coatings Technol. 86 (1996) 394
- [Veprek 1998] S. Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer , F. Glatz , M. Jílek, M. Sýma, Surface and Coatings Technology 108 (1998) 138
- [Veprek 1999] A. Niederhofer, P. Nesládek, H. -D. Männling, K. Moto, S. Veprek, M. Jílek S. Surface a. Coatings Technology 121 (1999) 173-178
- [Veprek 1999a] S. Veprek, J. Vac. Sci., Technol. A17 (1999) 2401
- [Veprek 2000] S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.-D. Männling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, Surface Coating Technology 133 (2000) 152
- [Veprek 2001] Veprek S., Argon S.A., Surface and Coatings Technology 146 (2001) 175
- [Veprek 2002] Veprek S., Jilek M., Pure Appl. Chem. 74 (2002) 475
- [Wagner 1993] C.D. Wagner , W. M. Riggs, L.E. Davis and T.E. Moulder, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy 35 (1993) 90
- [Window 1986] B. Window, N. Savvides, J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 186
- [Window 1986a] B. Window, N. Savvides, J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 453
- [Zehnder 2000] T. Zehnder, J. Patscheider, Surf. Coat. Technol., 133 (2000) 138
- [Zheng 2002] X.H. Zheng, Q.X. Yu, J. Lin, M. Lu, S.Q. Pang, J. of Mat. Proc. Technology 129 (2002) 157
-