

Institut für Chemie Anorganischer Materialien
der Technischen Universität München

**Superharte TiN / Si₃N₄ Nanokomposite durch reaktive
Magnetronzerstäubung kombiniert mit chemischer
Gasphasenabscheidung**

Jan Procházka

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. Th. Bach
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. St. Vepřek
2. Univ.-Prof. Dr. F. H. Köhler

Die Dissertation wurde am 05.03.2003 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie
am 02.04.2003 angenommen.

Um diese Arbeit zu schreiben und während dessen habe ich von vielen Menschen gelernt. Ich habe eine lange Liste zu schreiben versucht. Wer kommt zuerst? Wer kommt zuletzt? Wer liest schon lange Listen? Danke allen, die dabei waren, um mich herum und in mir. Danke.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Harte und superharte Materialien	5
2.1 Intrinsisch harte und superharte Materialien	5
2.2 Extrinsisch superharte Materialien	6
3. Theoretischer Teil	8
3.1 Die Reaktive Magnetronzerstäubung	8
3.1.1 Plasmaphysikalische Grundlagen	8
3.1.2 Einfluss des Magnetfeldes	10
3.1.3 Effekte von Ionenaufprall auf Festkörper	11
3.1.4 Die Modi von Zerstäubung, Zerstäubungsausbeute	12
3.1.5 Reaktive Zerstäubung	13
3.1.6 Das Struktur-Zonen-Modell	16
3.1.6.1 Das Modell von Movtschan und Demtschischin	16
3.1.6.2 Das Modell von Thornton	18
3.1.6.3 Der Einfluss von aktiven Verunreinigungen	19
3.2 Das Konzept für das Design von superharten Nanokompositen	19
3.2.1 Die ideale Festigkeit	19
3.2.2 Die reale Festigkeit und die Methoden derer Steigerung	21
4. Experimenteller Teil	24
4.1 Darstellung der Schichten	24
4.1.1 Apparatives	24
4.1.1.1 Reaktor	24
4.1.1.2 Die übrigen Anlagenteile	25
4.1.1.3 Messinstrumente	26
4.1.1.4 Vakuumpumpen	28
4.1.1.5 Stromquellen	28
4.1.1.6 Indirekt gekühltes Magnetron mit Ferrit-Magneten	29
4.1.1.7 Direkt gekühltes Magnetron mit Seltenerden-Magneten	30
4.1.2 Durchführung der Abscheidungen	30
4.1.2.1 Substratvorbereitung	30
4.1.2.2 Vorversuche und Optimierung der Reaktorordnung	32
4.1.2.3 Abscheidung mit indirekt gekühltem Magnetron	33

4.1.2.4	Abscheidung mit direkt gekühltem Magnetron	33
4.1.2.5	Abscheidung mit direkt gekühltem Magnetron und Substrattemperaturkontrolle	34
4.2	Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten	34
4.2.1	Härtemessung	34
4.2.1.1	Den Härtewert beeinflussende Faktoren.....	36
4.2.1.2	Auswertung	37
4.2.1.3	Einfluss des energetischen Ionenbombardements während der Abscheidung auf die Härtewerte	39
4.2.1.4	Durchführung der Härtemessung.....	39
4.2.2	Messung der biaxialen Spannung aus der Verbiegung des beschichteten Substrats	40
4.2.3	Röntgendiffraktion	43
4.2.3.1	Bestimmung der Vorzugsorientierung.....	47
4.2.3.2	Berechnung der Kristallitgröße	48
4.2.3.3	Berechnung der biaxialen Spannung ($\sin^2\psi$)	50
4.2.3.4	Aufnahme der Diffraktogramme	52
4.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	53
4.2.5	Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX)	54
4.2.6	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS).....	56
4.2.6.1	Chemische Verschiebung	58
4.2.7	Elastische Rückstreuung (ERD).....	58
5.	Ergebnisteil	60
5.1	Abscheidung mit indirekt gekühltem Magnetron	60
5.1.1	Optimierung der Abscheideparameter.....	60
5.1.2	Abscheiderate	66
5.1.3	Zusammensetzung der Schichten	69
5.1.4	Mikrostruktur der Schichten.....	72
5.1.5	Härte und biaxiale Spannung	77
5.1.6	Bedeckungsgrad	85
5.2	Abscheidung mit direkt gekühltem Magnetron.....	91
5.2.1	Abscheiderate und Magnetronleistung	92
5.2.2	Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schichten	93
5.2.3	Härte und biaxiale Spannung	103

5.3	Abscheidung mit Target als Siliciumquelle.....	108
5.3.1	Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schichten	111
5.3.2	Härte und biaxiale Spannung	120
5.3.3	Temperaturstabilität der Schichten.....	124
5.4	Abscheidung mit reinem Stickstoff und Target als Siliciumquelle	138
5.4.1	Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schichten	142
5.4.2	Härte und biaxiale Spannung	147
6.	Zusammenfassung.....	156
7.	Literaturverzeichnis	158
8.	Anhang	165

1. Einleitung und Zielsetzung

Jedes Maschinenbauunternehmen bemüht sich, schneller, billiger und in guter Qualität herzustellen. Dies bedeutet vor allem, den Durchsatz der teuren Bearbeitungsmaschinen maximal zu erhöhen, was durch Werkzeuge mit höheren Standzeiten und durch höhere Bearbeitungsgeschwindigkeiten möglich wird. Ein Werkzeug muss deswegen hart und beständig gegen Verschleiß sein und darf mit dem Werkstück auch keine chemische Reaktion eingehen.

Auch die Entsorgung der Kühlemulsionen bildet einen beträchtlichen Anteil der Gesamtkosten, was zu den Bemühungen führt, ohne Kühlmittel zu arbeiten. Dies bringt die Anforderungen auf hohe Wärmebeständigkeit und gute Gleiteigenschaften der Werkzeuge mit sich.

Aus diesen Gründen werden seit Jahren neue Materialien gesucht, die die oben erwähnten Eigenschaften besitzen und sich dabei ökonomisch herstellen lassen. Heutzutage werden hauptsächlich Keramiken als Werkstoffe für Schneidwerkzeuge angewandt. Vor allem sind es gesinterte Hartmetalle, die aus einem Metallkarbid, üblicherweise WC, bestehen, das mit einem metallischen Binder, in der Regel Kobalt, gesintert wird, um die Keramik zu formen. Es werden aber auch in oxidierender Atmosphäre gesintertes Siliciumnitrid sowie Aluminiumoxid benutzt und es wurde eine Menge weiterer Werkstoffe patentiert.

Weil jedoch nur die Werkzeugoberfläche mit dem Werkstück in Kontakt kommt, werden gerade an sie die höchsten Anforderungen gestellt. Deswegen werden Werkzeuge seit Jahren mit verschiedenen Materialien beschichtet, um Schmier- und insbesondere die Verschleißigenschaften zu optimieren. Neben guter Haftung zum Werkzeug muss eine erfolgreiche Beschichtung die oben erwähnte Anforderungen an hoher Härte auch bei hohen Temperaturen, Verschleißfestigkeit, Wärmebeständigkeit und gute Gleiteigenschaften erfüllen.

Abgesehen von oberflächennitridierten Werkzeugen, die nur noch Nischenmärkte finden, werden auf Schneidwerkzeuge Hartstofffilme aufgetragen. Zu den seit Jahren üblichsten Beschichtungen gehört kubisches Titannitrid. Obwohl TiN eine gute Härte, einen niedrigen Reibungskoeffizienten und chemische Stabilität gegenüber Stahl besitzt, ist seine Anwendung bei Trockenbearbeitung durch seine Oxidation auf Luft, die bei 600°C einsetzt, beeinträchtigt [Mü86].

Dies konnte durch den Ersatz von 50 bis 60 % der Titanatome in dem Kristallgitter von TiN durch Al verbessert werden. Kubisches $Ti_xAl_{1-x}N$ mit $x > \approx 0,4$ besitzt zudem eine etwas höhere Härte. Bei Oxidation der Schicht entsteht eine Al_2O_3 -Schutzschicht, die die Sauerstoffdiffusion in das Filminnere verhindert [Mc90]. Die Sauerstoffdiffusion kann man noch weiter behindern, wenn 1-2 % der Metallatome durch Yttrium ersetzt werden [Mü90].

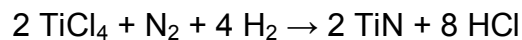
Eine andere Strategie zur Verbesserung der Eigenschaften der Beschichtungen ist Bildung von Vielschichtsystemen (multilayers). Bei diesen besteht die Beschichtung aus einigen Hundert bis Tausend Einzelschichten von zwei alternierenden Materialien, von denen jede spezifische Vorteile bringt – als Beispiel sei TiN mit MoS_2 genannt, wo TiN gute Härte und MoS_2 gute Gleiteigenschaften gewährleistet. Bei richtiger Wahl der Einzelschichtdicke (in der Größenordnung von einigen nm) und der Materialkombination kann man erreichen, dass sich Versetzungen nicht mehr fortpflanzen, was die Härte deutlich erhöht. Die Strukturierung wird dadurch erreicht, indem sich das zu beschichtende Werkzeug wiederholt an zwei Quellen von Schichtmaterialien vorbeibewegt, oder durch abwechselndes Aktivieren von diesen Quellen. Beides verlangt jedoch technisch komplizierte Lösungen.

Der nächste Schritt ist, solche strukturierte Systeme nicht durch zwei verschiedene Quellen abzuscheiden, sondern das richtig ausgewählte aufwachsende Schichtmaterial selbst, aufgrund seiner Zusammensetzung entmischen zu lassen, damit zwei (oder sogar mehrere) Phasen entstehen. Diese so genannten Nanokomposite, die seit einigen Jahren durch Prof. Vepřek und sein Team erforscht werden, erweisen sich als eine vielversprechende Schichtmaterialiengruppe. Zu solchen Nanokompositen, die bereits beschrieben wurden, gehören nc-TiN/a- Si_3N_4 , nc-TiN/a-TiSi₂/a- Si_3N_4 , nc-WN/a- Si_3N_4 und nc-TiN/a-BN, sowie nc-TiC/a-C:H (bei diesen Abkürzungen bedeutet nc- "nanokristallin" und a- "amorph"). Einige superharte Schichtsysteme werden bereits serienmäßig hergestellt [SHM00].

Nicht nur die richtige Zusammensetzung, sondern auch die richtige Beschichtungstechnologie ist für eine erfolgreiche industrielle Beschichtung notwendig. Grundsätzlich unterscheidet man zwei verschiedene Techniken: chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD), und physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD). Bei der ersten entsteht die Hartstoffschicht als Produkt einer chemischer Reaktion von

gasförmigen Reaktanten. Bei PVD wird das Material, das die Schicht bilden soll, durch physikalische Methoden in die Gasphase überführt, woraufhin es nach einer evtl. chemischen Reaktion mit der Atmosphäre der Beschichtungskammer auf dem zu beschichtenden Werkzeug kondensiert.

Bei der CVD von Hartstoffschichten, insbesondere TiN und Al₂O₃, sind Temperaturen von 1050°C bzw. 1150°C erforderlich. Die Abscheidung von TiN verläuft nach der Gleichung

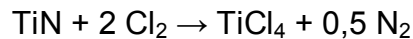


Da der Temperaturexpansionskoeffizient der Schicht größer als der des Substrats aus WC-Co ist, befinden sich die so abgeschiedenen Schichten bei Raumtemperatur unter Zugspannung, was deren mechanische Eigenschaften beeinträchtigt. Aufgrund der hohen Abscheidetemperaturen können nur Hartmetallsubstrate beschichtet werden. Die Abscheiderate ist sehr gering. Dafür ist die zum Beschichten erforderliche Ausrüstung relativ preisgünstig, die Skalierbarkeit relativ gut und der erforderliche theoretische Hintergrund nicht zu kompliziert und gut erforscht. Deswegen wird diese Methode in der Industrie häufig benutzt.

Die Abscheidetemperatur kann herabgesetzt und die Abscheiderate erhöht werden, indem man die Aktivierungsenergie der Reaktion durch im Plasma gebildete Spezies wie Radikale und Ionen stark herabsetzt. Diese Methode wird als PECVD oder PICVD bezeichnet (Plasma-Enhanced CVD, bzw. Plasma-Induced CVD, wenn die Reaktion ohne Plasma überhaupt nicht stattfindet).

In einer intensiven Niederdruckentladung können die chemischen Gleichgewichte stark verschoben werden, wenn die Konzentration der entsprechenden reaktiven Spezies genügend hoch ist. Als Beispiel sei die oben aufgeführte Reaktion genannt. Die hohe Abscheidetemperatur von $\geq 1000^\circ\text{C}$ ist nötig da bei niedrigeren Temperaturen das Gleichgewicht auf der Seite des TiCl₄ liegt. In einer intensiven Gasentladung, in der Titantetrachlorid, Stickstoff und Wasserstoff dissoziiert sind, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Es können qualitativ hochwertige TiN-Schichten auf Kathode einer Gleichstrom-Glimmentladung bereits bei 550°C abgeschieden werden [Pa96]. Die aufwachsende Schicht wird zudem mit im Plasma befindlichen positiven Ionen bombardiert, was die Schichthomogenität und -härte verbessert. In einer sehr intensiven Niederdruckentladung konnten sogar

ohne H₂ gute TiN-Einkristalle gezüchtet werden [Ve69], [Ve71]. Dies bedeutet eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der Reaktion



um viele Größenordnungen von rechts nach links.

Unter PVD fallen viele industriell angewandte Methoden. Das zu beschichtende Material wird in die Gasphase durch Kathodenzerstäubung („Sputtern“), Vakuum-Lichtbogen oder Elektronenstrahlverdampfung überführt. Im Fall von TiN wird am häufigsten metallisches Titan zerstäubt, das mit dem eingeleiteten Stickstoff reagiert, wodurch TiN entsteht. Die meisten Industrieanlagen funktionieren auf Basis von Zerstäubung mit unbalanced magnetron („unausgeglichener Magnetron“¹⁾). Diese Methode liefert reproduzierbar hochwertige Schichten bei hoher Abscheiderate und Flexibilität; sie ist gut skalierbar, technisch beherrschbar und wird deswegen oft benutzt.

Die beschriebenen Nanokompositsysteme aus der Gruppe von Prof. Vepřek wurden durch PICVD abgeschieden. Die von anderen Gruppen durch reaktive Magnetronzerstäubung mit zwei Magnetronen abgeschiedene Schichten sind bisher nicht genug exakt charakterisiert worden, um ein Verständnis der verlaufenden Prozesse zu ermöglichen.

Die in dieser Arbeit zu untersuchende Methode ist eine Kombination aus chemischer Gasphasenabscheidung und reaktiver Magnetronzerstäubung, sowie reaktiver Magnetronzerstäubung mit einem einzigen Magnetron. Eine weitere Aufgabe dieser Dissertation ist es, durch die Erforschung der dargestellten Schichten zum besseren Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Struktur, Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften der Schichten beizutragen. Dieses Verständnis ist notwendig, um Schichten mit optimalen Eigenschaften für verschiedene Bearbeitungsarten und Werkstoffe zu entwerfen.

¹⁾ Das Wort „unbalanced“ indiziert, dass das Magnetfeld von dem zentralen Magnet durch das Magnetfeld des äußeren Magnets nicht vollständig kompensiert wird. Durch das Magnetfeld, das sich bis zu den Substraten erstreckt, wird höhere Ionisierung und somit intensiveres Ionenbombardement von den Substraten erreicht.

2. Harte und superharte Materialien

Die konventionellen harten Materialien erreichen eine Härte nach Vickers von 10 bis etwa 30 GPa. Als superharte Materialien werden Materialien bezeichnet, die eine Vickers-Härte von mehr als 40 GPa erreichen.

Man kann diese Materialien in zwei Gruppen aufteilen: Materialien mit intrinsischer Härte, bei denen die Art und Charakter der interatomaren Bindungen die hohe Härte verursachen, und Materialien mit extrinsischer Härte, bei welchen die Härte durch Mikrostruktur bestimmt wird. Zu dieser Gruppe zählt man Heterostrukturen und die seit einigen Jahren erforschten Nanokomposite. Die Härte von dünnen Schichten aus diesen Materialien können Werte um 50 GPa erreichen.

2.1 Intrinsisch harte und superharte Materialien

Die Materialien mit intrinsischer Härte sind vor allem Carbide, Nitride und Boride der Übergangsmetalle. In der Tabelle 2.1 sind einige Beispiele dieser Materialien aufgelistet. Als die am öftesten eingesetzten Materialien dieser Gruppe können Wolframcarbidge und Titanitrid benannt werden.

Tabelle 2.1: Eigenschaften der wichtigsten intrinsisch harten und superharten Materialien [Fi87] [Gm86] [Gr75] [Ha94] [Ho94] [Re95]

Material	Dichte [g/cm ³]	T _M [°C]	H _v [GPa]	E [GPa]	Δl / l [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	Struktur
TiN	5,22 - 5,40	2930	18 - 21	590	9,4	kubisch
TiC	4,93	3100	32	322	8,0 - 8,6	kubisch
TiB ₂	4,38 - 4,50	3225	30 - 33	560	7,8	hexagonal
ZrN	7,32	2982	16	510	7,2	kubisch
ZrC	6,63 - 6,9	3445	25,6	400	7,0 - 7,4	kubisch
VN	6,04 - 6,11	2177	15,6	460	9,2	kubisch
VC	5,41	2648	29	430	7,3	kubisch
c-BN	3,48	2730	50	660		kubisch
B	2,31 - 2,34	2100	27	490	8,3	tetragonal
Diamant	3,52	3800	75 - 90	1050	0,8	kubisch
SiC	3,22	2760	26	480	5,3	kubisch

Von den intrinsisch superharten Materialien sind bisher nur zwei bekannt: Diamant und kubisches Bornitrid (c-BN). Es wurde zwar vorhergesagt [Co85], dass eine Kristallmodifikation von C_3N_4 eine vergleichbar hohe Härte erreichen sollte; dies wurde jedoch experimentell [Ve95] [VI00] [Zh00] nicht bestätigt.

Die hohe Härte von TiN ist seit ungefähr hundert Jahre bekannt, zur ersten industriellen Anwendung kam es in den sechzigen Jahren. Das Material wurde zum Klassiker zum Testen neuer Methoden zur Darstellung von Dünnschichtfilmen. In der industriellen Beschichtung haben sich vor allem die thermische CVD und aus den PVD-Methoden Lichtbogenverdampfung und Magnetronzerstäubung gut bewährt. Eine ausführliche Beschreibung findet man z.B. in [Fr87], [Bu94]. Die Abscheidung durch Ionenzerstäubung ist z.B. in [Bo85] beschrieben. Die Beschreibung von Abscheidungen aus metallorganischen Precursoren mittels MOCVD finden sich in [Ve96a], bzw. der Dissertation von Prokop [Pr95].

Die Oxidationsbeständigkeit sowie Härte von TiN kann durch Zugabe von Aluminium in das Kristallgitter verbessert werden. Diese $Ti_xAl_{1-x}N$ -Schichten, die sich aufgrund der besseren Eigenschaften für Beschichtungen von Werkzeugen eignen, wurden erstens eingehend durch Münz [Mü82], [Mü86] und Knotek [Kn84], [Kn86], untersucht. Die Abscheidung erfolgte durch reaktive Magnetronzerstäubung. Die dargestellten Schichten bewahren bis zu einem Aluminiumgehalt von 60 % ($x=0,4$ bei $Ti_xAl_{1-x}N$) die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur von TiN, bei $x=0,2$ bzw. $x=0,25$ bildet sich die hexagonale Wurtzitstruktur von AlN. Die für technische Anwendungen optimale Zusammensetzung liegt bei $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$. Die Härte beträgt 22 bis 30 GPa, der Verschleiß ist ca. 5-mal kleiner als bei TiN. Eine weitere Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit wird durch Zusatz von Chrom und Yttrium erreicht (z.B.[Do99]).

2.2 Extrinsisch superharte Materialien

Eine Gruppe dieser Materialien, die Heterostrukturen, wurden von Koehler [Ko70] vorhergesagt. Diese Materialien bestehen aus alternierenden Schichten mit unterschiedlichen elastischen Moduli. Solche Schichten wurden u. a. von Helmersson [He87] und Gissler [Gi93] untersucht. Barnett bietet in [Bt94] eine Übersicht über die theoretische Grundlagen und praktische Ergebnisse. Die Schichten von [He87] erreichen bei einer Schichtperiode von ca. 5 nm ein Härtemaximum von ca. 55 GPa.

Der erste Bericht über starke Erhöhung der Härte von TiN-Schichten durch Zugabe von Silicium wurde von [Li92] gegeben. Von Vepřek et al. [Ve95a], [Ve95b], [Ve96] wurde das allgemeine theoretische Konzept für die Darstellung neuartiger superharter Nanokomposite erarbeitet und auf den Systemen nc-TiN / a-Si₃N₄, nc-W₂N / a-Si₃N₄, nc-VN / a-Si₃N₄ und kürzlich auch nc-TiN/a-BN und nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ [Ka03] bestätigt. Das Konzept basiert auf der Bildung einer Struktur, in welcher die nanokristalline Phase in eine amorphe Matrix eingebaut ist. Die Nanokomposit-Struktur bildet sich durch starke thermodynamische Segregation in einem System von einer amorphen und einer (oder mehreren) nanokristallinen Komponente, wie z. B. MN_x / Si₃N₄, wo M ein hartes Nitrid bildender Übergangsmetall ist.

Die Ergebnisse von Vepřek et al. wurden inzwischen von mehreren Forschergruppen bestätigt ([Va98], [Va99a], [Va99b], [Va99c], [Va00]; [Di98], [Di99]) und das Konzept auch auf anderen Systemen (z. B. TiC / a-C:H, [Kn96]¹⁾, [Ze00]) getestet. Die Nanokomposite lassen sich nicht nur durch Plasma-CVD, sondern auch durch Magnetronzerstäubung und reaktive Lichtbogenverdampfung [SHM99], [SHM00] abscheiden.

¹⁾ Die Autoren erwähnen nicht, dass die abgeschiedene Schicht ein Nanokomposit ist.

3. Theoretischer Teil

3.1 Die reaktive Magnetronzerstäubung

Die Reaktive Magnetronzerstäubung stellt ein kompliziertes physikalisches Phänomen dar, das in der ersten Annäherung als Zusammenlegung von Niederdruckentladung, Zerstäubung, Massetransfer im Hochvakuum und Oberflächenreaktion unter Ionenbombardement betrachtet werden kann. Es handelt sich um vier komplizierte Phänomene, auf die hier vereinfachungshalber nur sehr kurz eingegangen wird.

3.1.1 Plasmaphysikalische Grundlagen

Als Plasma wird ein gasförmiger Zustand der Materie gekennzeichnet, in dem sich neben Atomen und Molekülen auch freie Elektronen, Ionen, Radikale und angeregte Atome und Moleküle befinden. Dabei bleibt das Plasma nach außen hin elektrisch neutral. Ein wichtiger Parameter von Plasma ist der Ionisierungsgrad α ,

$$\alpha = \frac{[\text{Ionen}^+]}{[\text{Ionen}^+] + [\text{Neutralteilchen}]} \quad (3.1)$$

In einer Magnetron-Glimmentladung befindet sich ein schwach ionisiertes Plasma¹⁾.

Man unterscheidet zwischen thermischen Plasmen wo alle Partikel gleiche Energieverteilung haben und Nicht-Gleichgewichts-Plasmen wo die Elektronen deutlich höhere kinetische Energien besitzen. Das elektrische Feld, durch dessen Erhaltung eine Niederdruckentladung aufrechterhalten wird, kann nur die elektrisch geladenen Teilchen beeinflussen (beschleunigen). Wegen ihrer relativ hohen Masse und kurzer freier Weglänge ist in einem quasi-neutralem Plasma die mittlere kinetische Energie der Ionen etwa derjenigen der neutralen Atome und Moleküle gleich. Die Elektronen haben eine um $\approx 10^4$ -mal niedrigere Masse als die Atome und Moleküle. Deswegen übertragen sie bei einem Zusammenstoß nur einen sehr kleinen Anteil ihrer Energie von etwa m_e/M_{At} (m_e und M_{At} sind hier die Massen von Elektron, bzw. Atom). Darüber hinaus haben sie auch eine etwas längere freie Weglänge. Aus diesen Gründen beträgt die mittlere Energie der Elektronen in einem

¹⁾ Unter Berücksichtigung der elektrischen Neutralität und einer Elektronenkonzentration von 10^{10} cm^{-3} bei einem üblichen Arbeitsdruck von 2 Pa ist der Anteil von Ionen gleich $5,56 \cdot 10^{-5}$.

nicht isothermalen Niederdruckplasma mehrere Elektronenvolt, während diejenige der Ionen und Neutralteilchen $\approx 1,5$ kT beträgt.

Die positiven Ionen werden durch Kathode angezogen. Das Potential des Plasmas unterscheidet sich nur um einige Volt von demjenigen der Wände der Entladungskammer. Das Potential der Kathode beträgt dagegen typischerweise 500-600 Volt. Dadurch gewinnen die positiven Ionen vor dem Aufprall auf die Kathode eine Energie von einigen hundert eV ¹⁾.

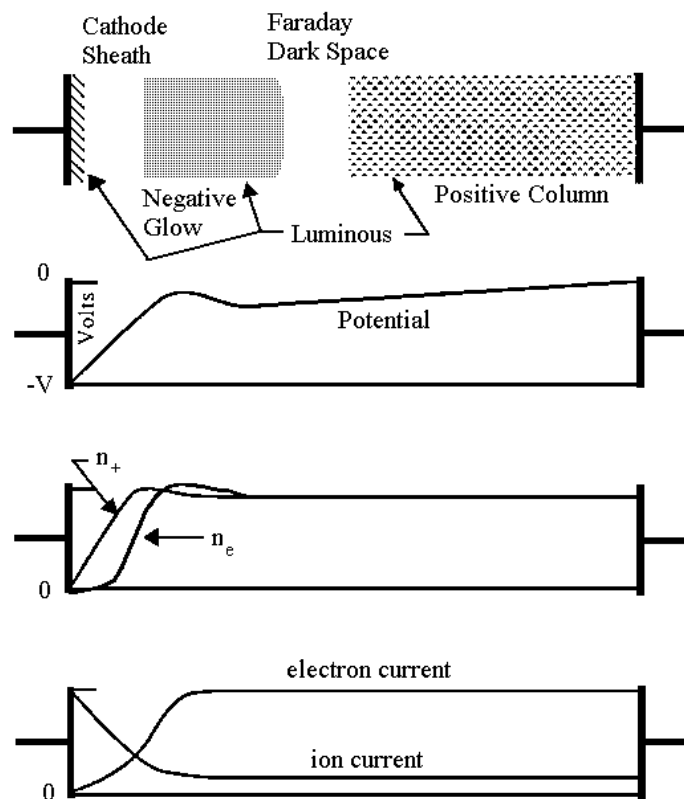


Abbildung 3.1: Zonen in einer Gleichstrom-Glimmentladung (aus [En65])

Wegen ihrer hohen Energie und niedrigen Masse diffundieren zur Oberfläche eines sich im Plasma befindlichen elektrisch leitenden Körpers wesentlich mehr Elektronen als Ionen, wodurch sich der Körper negativ auflädt, was das Abbremsen der Elektronen und Beschleunigung der Ionen zur Folge hat. Im stationären Zustand (gleiche Elektronen- und Ionenflüsse) entspricht die Differenz zwischen dem elektri-

¹⁾ Mit Hinsicht auf die mittlere freie Weglänge λ von einigen Millimeter (bei Ar und 2 Pa ist $\lambda \approx 4$ mm) wird klar, dass ein beschleunigender Ion nur selten eine (dessen Energie herabsetzende) Kollision mit einem Partikel erleidet.

schem Potential des Plasmas und der Wand dem „Wandpotential“ von etwa 10-15 Volt.

3.1.2 Einfluss des Magnetfeldes

Auf eine sich im Magnetfeld bewegende Ladung wirkt die Kraft

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (3.1)$$

Ein Partikel mit Ladung q und Geschwindigkeit \mathbf{v} senkrecht auf das Magnetfeld-Vektor \mathbf{B} wird darum zur Kreisbewegung mit Radius r gezwungen:

$$r = m v_{\text{senkr.}} / qB \quad (3.2)$$

Dabei ist z. B. der Radius von einem Elektron mit einer kinetischen Energie von 5 eV ca. 25-mal kleiner gegenüber dem von einem Argon-Ion, der eine annähernd gleiche kinetische Energie besitzt wie das nicht ionisierte Gas. Dieser Bewegung von Elektronen wird die durch elektrisches Feld aufgezwungene Bewegung überlagert. Auch in diesem Fall tritt eine erhöhte Ionisierung auf, weil die Elektronen durch das Magnetfeld eingefangen sind.

Durch höhere Elektronendichte bedingt steigt die Kollisionswahrscheinlichkeit zwischen Elektronen und Gasteilchen. Die höhere Ionisierung hat eine niedrigere Entladungsspannung, niedrigen Arbeitsdruck und eine hohe Zerstäubungsrate zur Folge. Zudem können die positiven Ionen die Energie des gesamten Kathodenpotentials gewinnen, weil sie aufgrund einer höheren freien Weglänge zwischen dem Entstehungsort und der Kathode keine Zusammenstöße erleiden.

Der niedrige Arbeitsdruck und eine höhere freie Weglänge des zerstäubten Materials (5 - 20 cm) bedeuten, dass im Unterschied zur Zerstäubung ohne Magnetfeld auch größere Objekte ökonomisch beschichtet werden können. Die Zerstäubungsrate ist bei modernen Magnetronen so hoch, dass Abscheideraten bis zu $\mu\text{m}/\text{min}$ möglich sind [Sp89a] [As94] [Mu98]¹⁾, 100-fach mehr als bei einer Zerstäubung ohne Magnetfeld.

Die hohe Zerstäubungsrate bei einem niedrigen Druck hat zwei weitere Folgen. Zum einen bewegt sich vom Target ein intensiver Fluss von Atome und Ionen des zerstäubten Materials („sputtering wind“). Zum anderen erhitzt sich das

¹⁾ Dies wird dadurch erreicht, dass bei Drücken unter 0.01 Pa und hohen Stromdichten über etwa 70 mA/cm^2 (für Kupfer als Material mit hoher Zerstäubungsausbeute) eine ausreichende Menge von positiven Targetmaterial-Ionen zurück zum Target beschleunigt wird, um Zerstäubung aufrechtzuerhalten.

Gas in der Nähe des Magnetrons durch die intensive Entladung, was zu dessen Verdünnung („gas rarefaction“) bis zu 20% des ursprünglichen Drucks führen kann.

3.1.3 Effekte von Ionenaufprall auf Festkörper

Beim Aufprall eines Ions auf eine Festkörperoberfläche kann es zu einer Reihe von Effekte kommen, u.a.

- Reflexion
- Desorption , physisorbierten und chemisorbierten Spezies
- chemische Reaktion, Anregung, Ionisation
- Zerstäubung
- Subplantation und Implantation

Wenn die Energie des ankommenden Ions unterhalb von ca. 0,4 eV liegt, reicht sie in der Regel nicht einmal dazu aus, die Desorption von physisorbierten Atome oder Moleküle zu bewirken und das Ion wird nur reflektiert. Bei Energien zwischen ca. 0,4 eV und ca. 10 eV kommt es zu Desorption von physisorbierten sowie chemisorbierten Spezies. Bei Energien über ca. 10 eV kann auch Anregung oder Photoemission erfolgen. Bei der letzteren wird ein für die Erhaltung der Entladung wichtiger Sekundärelektron freigesetzt. Ein oder mehrere Elektronen können auch durch Potentialemission freigesetzt werden, d.h. wenn ein (in der Regel mehrfach) ionisierter Atom mit einer Oberfläche in Kontakt kommt.

Zur Zerstäubung kommt es, wenn der aufprallende Ion eine genügend hohe Energie besitzt. Mit einer Material- und Oberflächenqualitätsabhängigen Wahrscheinlichkeit wird ein oder mehrere Oberflächenatome des Festkörpers aus diesem hinausgeschleudert. Das aufprallende Ion wird neutralisiert und nach einer Anzahl von Kollisionen mit den Atomen des Festkörpers verbleibt es entweder in diesem, oder wird zurückgestreut. Im Fall des Verbleibs wurde die ursprüngliche kinetische Energie des Ions durch die Kollisionen an die Atome des Festkörpers übertragen. Abhängig von der Tiefe, in der das Ion zum Stillstand kommt, handelt es sich um eine Subplantation (einige Nanometer) oder Implantation.

3.1.4 Die Modi von Zerstäubung, Zerstäubungsausbeute

Nach Anzahl der Kollisionen, die das Ion durch seinen Aufprall verursacht, gibt es die folgenden Modi von Wechselwirkung mit dem Festkörper (Tabelle 3.1):

Tabelle 3.1: Modi der Zerstäubung nach Energie des zerstäubenden Ions

Modus	Energie des Ions
Bereich sehr niedriger Energien	≤ 20 eV
Nichtisotrope Kaskade	20 – 1000 eV
Lineare isotrope Kaskade	1 – 50 keV
"spike"-Regime	50 – 1000 keV

Beim ersten Modus erfolgt die Zerstäubung nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit. Es handelt sich um das sog. "Limit der Zerstäubung". Das ankommende Ion muss unbedingt mindestens die Energie an das zu zerstäubende Atom übergeben, die notwendig ist, um ein Atom des Festkörpers in den Gaszustand zu bringen, d.h. die Sublimationsenthalpie. Diese liegt zwischen 2 und 10 eV. Da Zerstäubung jedoch ein statistischer Vorgang ist, geht ein Teil der Energie des ankommenden Ions verloren. Beim Limit der Zerstäubung grenzt die Zerstäubungsausbeute an Null. Für die Magnetronzerstäubung ist der zweite Modus von Bedeutung, weil die Ionen bei Magnetronzerstäubung üblicherweise ungefähr die Energie gewinnen, die in eV der Magnetronspannung in Volt entspricht (s. Abschnitt 3.1.2). Die Regimes mit höherer Energie der bombardierenden Ionen werden hier nicht erwähnt, weil Ionen mit diesen Energien bei Magnetronzerstäubung nicht vorliegen.

Die Zerstäubungsausbeute ist die Anzahl von Atomen, die im Durchschnitt durch ein Projektil-Atom in die Gasphase überführt werden. Sie hängt von der Energie und Masse des ankommenden Atoms sowie von Sublimationsenthalpie und Masse des zu zerstäubenden Materials ab.

Tabelle 3.2: Zerstäubungsausbeuten bei $E(\text{Projektil}) = 600 \text{ eV}$

Target	Projektil	Zerstäubungsausbeute
Si	N	n. v.
Ti	N	Schätzwert: 0,2 - Gl. 95 in [Si69]
Si	Ar	0,5 [La61]
Ti	Ar	0,58 [La61]; 0,66 [Oe63]

In der Tabelle 3.2 sind die für diese Arbeit relevanten Zerstäubungsausbeuten aufgeführt. Argon hat verhältnismäßig hohe Zerstäubungsausbeuten, dabei ist es deutlich billiger als schwerere Inertgase. Deswegen wird Argon bei Zerstäubungen sehr oft benutzt.

3.1.5 Reaktive Zerstäubung

Bei der reaktiven Zerstäubung wird ein Targetmaterial in einem Gemisch von Gasen zerstäubt, von denen mindestens eines mit dem Targetmaterial eine Verbindung bildet¹⁾, die abgeschieden wird. Somit können bei relativ niedrigen Temperaturen Filme von Verbindungen abgeschieden werden, die thermisch nur bei deutlich höheren Temperaturen oder überhaupt nicht dargestellt werden könnten.

Die Oberflächen von den meisten Übergangsmetallen sind äußerst reaktiv. An der Luft beziehen sie sich mit einer einige Monolagen dicken chemisorbierten Oxidschicht, die eine weitere Oxidation verhindert. In einer gut konzipierten Zerstäubungsanlage dagegen ist der Partialdruck von Sauerstoff oder Wasser für Entstehung einer solchen Oxidschicht nicht ausreichend.¹⁾ Dazu werden die Oberflächen durch die laufende Zerstäubung ständig erneuert. Es liegen also hochreaktive Metalloberflächen vor, die mit einem eingeführten reaktiven Gas bereits bei Partialdrücken um 0.1 Pa sofort in Reaktion gehen.

Da die üblichen Reaktivgase (N_2 , O_2) im Vergleich zu Argon geringere Zerstäubungsausbeuten haben, wäre es vorteilhaft, sie nur so wenig wie möglich

¹⁾ Im Fall von Stickstoff als Reaktivgas und Titan als das zu zerstäubende Element können sogar mehrere Verbindungen gebildet werden, Ti_2N und TiN , sowie die feste Lösung von N in $\alpha\text{-Ti}$ und überstöchiometrisches $\text{TiN}_{1+\delta}$.

dem Argon beizumischen. Wenn zuwenig Reaktivgas eingeführt wird, ist die abgeschiedene Verbindung substöchiometrisch. Wenn jedoch zuviel Reaktivgas eingeführt wird, mehr als durch dem Fluss vom zerstäubenden Targetmaterial aufgebraucht wird, entsteht die Verbindung auch auf dem Target²⁾. In diesem Fall müssen nicht nur die Targetmaterial-Atome gesputtert werden, sondern auch die des Reaktivgases. Zudem hat die Verbindung eine andere, in der Regel niedrigere Zerstäubungsausbeute und einen anderen Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient.

Die gesunkene Zerstäubungsausbeute hat zur Folge, dass weniger Reaktivgas verbraucht werden kann, um die Verbindung zu formen. Bei unveränderter Reaktivgaszufuhr steigt der Reaktivgas-Partialdruck deswegen sehr schnell an. Der durch geänderten Sekundärelektronkoeffizienten geänderte elektrische Widerstand der Entladung führt dazu³⁾, dass die Entladungsleistung ansteigt, oder absinkt. Dieser Zustand bezeichnet man als "vergifteten" ("poisoned") Target, oder "target in compound mode".

Wenn nun die Reaktivgaszufuhr verringert wird, bleibt der Target "vergiftet", solange die Zufuhr höher ist als die jetzt niedrigere Zerstäubungsrate des Targetmaterials. Wenn nicht mehr genug Reaktivgas eingeführt wird, schlägt das Target ins unvergiftete, metallische Modus ("metallic mode") um. Dies führt dazu, dass das Verhalten des Systems eine Hysterese aufweist (s. Abbildung 3.2). Wegen Ungleichmäßigkeit des Magnetfeldes in einem Magnetron werden verschiedene Bereiche mit verschiedenen Geschwindigkeiten zerstäubt, die Vergiftung erfolgt also nicht sofort auf der ganzen Targetoberfläche. Die Hysterese ist das wichtigste Problem der reaktiven Magnetronzerstäubung.

¹⁾ Obwohl der sämtliche vorhandene Sauerstoff sowie Wasser in die aufwachsende Schicht eingebaut werden, reicht diese Menge bei üblichen Bedingungen zur ständigen Erneuerung einer Oxidschicht bei weitem nicht aus.

²⁾ Die Verbindung wird zuerst an den Oberflächen gebildet, die durch das Reaktivgas am leichtesten erreicht werden, und zuletzt auf der am schnellsten zerstäubten Zone des Target.

³⁾ Bei elektronisch geregelten Spannungsquellen kann man die Entladung auch im Regime konstanter Leistung betreiben. Bei dieser Arbeit wurde jedoch eine einfache Stelltrafo-Gleichrichter Spannungsquelle benutzt.

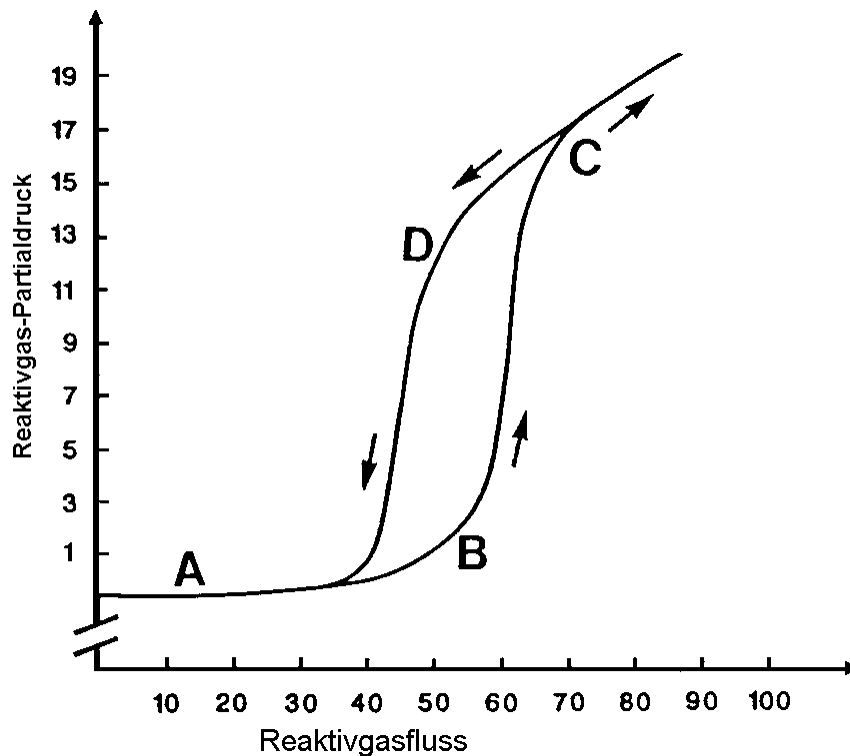


Abbildung 3.2: Hysterese in der reaktiven Magnetronzerstäubung (übernommen aus [Sp89a]). Der Punkt A entspricht einem unvergifteten Target. Mit steigendem Reaktivgasfluss wird der Target zunehmend vergiftet (Punkt B), bis er voll vergiftet wird, was eine Abnahme des Reaktivgas-Verbrauchs und einen Anstieg dessen Partialdrucks als Folge hat (Punkt C). Bei sinkendem Reaktivgasfluss bleibt der Target zunächst vergiftet, der Verbrauch niedrig und der Partialdruck hoch (Punkt D).

Der Reproduzierbarkeit halber ist auf jeden Fall zu vermeiden, dass das Target unkontrolliert den Modus wechselt. Es ist vor allem aus dem technischen Gesichtspunkt vorteilhaft (höhere Abscheiderate), wenn sich das Target im unvergifteten Modus befindet. Deswegen wurden verschiedene Methoden entwickelt, um die Hysterese auszuschalten. Am einfachsten ist es, wenn der Gesamt-Gasdurchfluss so hoch ist, dass bei einem niedrigen Reaktivgas-Partialdruck deutlich mehr Reaktivgas durch das System strömt, als durch reaktive Zerstäubung verbraucht werden kann (z.B. [Ok86]). Eine Variante dieser Methode ist es, wenn das Reaktivgas in der Nähe der Abpump-Öffnung und so weit vom Target wie möglich eingeführt wird [Da87]. Bei dieser Methode müssen jedoch die richtigen Arbeitsbedingungen rein empirisch gefunden werden.

Man kann den Reaktivgas-Zufluss durch ein Regelkreis steuern, wobei der Vergiftungsgrad des Targets durch optische Sensoren (Emission vom nicht reagierten Targetmaterial, [Sc87], [Sp89a], [Sp89c]) oder der Reaktivgas-Partialdruck durch Massenspektrometer [Hm84] ermittelt wird. Weil sich der Reaktivgaszufluss bei sehr reaktiven Gasen (Sauerstoff) nicht immer schnell genug ändern lässt, um auf eine Instabilität zu reagieren, kann auch die Entladungsleistung geändert werden [Ny98]¹⁾.

Aus den oben genannten Gründen wurde in dieser Arbeit da, wo es möglich war, auf eine höhere Abscheiderate bei nicht vergiftetem Target verzichtet. Bei Abscheidungen mit Silan als Siliciumquelle wurde die Entladung mit "vergifteten" Ti-Kathode betrieben. Bei Abscheidungen mit Target als Siliciumquelle musste sichergestellt werden, dass sich die aus Silicium bestehende Targetteile mit einer Si₃N₄-Schicht nicht bedecken. Darum musste der Stickstoff-Partialdruck so gewählt werden, dass zwar stöchiometrisches TiN abgeschieden, daser Target aber noch nicht vergiftet wurde.

3.1.6 Das Struktur-Zonen-Modell

Die Struktur und Morphologie einer wachsenden Dünnschicht wird von den folgenden Faktoren bestimmt:

- Mobilität der abgeschiedenen Atome
- Oberflächenbeschaffenheit des Substrats
- Energie der ankommenden Partikel
- Zufluss der Verunreinigungen

3.1.6.1 Das Modell von Movtschan und Demtschischin

Das erste, von Movtschan und Demtschischin [Mo69] erarbeitete Modell berücksichtigt nur die zwei ersten Faktoren. Die Mobilität der Schichtpartikel wird als Verhältnis der Schichttemperatur (T_S) zum Schmelzpunkt (T_M) des Schichtmaterials parametrisiert.

Im Temperaturintervall $0 < T_S / T_M < 0,2$ entwickelt sich eine Struktur von uniform dünnen, miteinander nicht verbundenen Fäden. Der Durchmesser der Fäden

¹⁾ Dies ist mit elektronisch gesteuerten Stromversorgungen innerhalb wenigen Millisekunden möglich. Dagegen liegt die Ansprechzeit von durch Gasfluss geregelten Systemen, gegeben durch die Ansprechzeit von Massenflussregler, in der Größenordnung von 100 ms.

wird durch die Keimbildungsdichte bestimmt. Die ankommenden Partikel bleiben an der Stelle, an der sie ankommen. Darum lässt sich das Modell gut durch ein ballistisches Modell beschreiben [Di77]. Die Schicht hat keine Vorzugsorientierung. Dies ist die Zone I. (Abbildung 3.3).

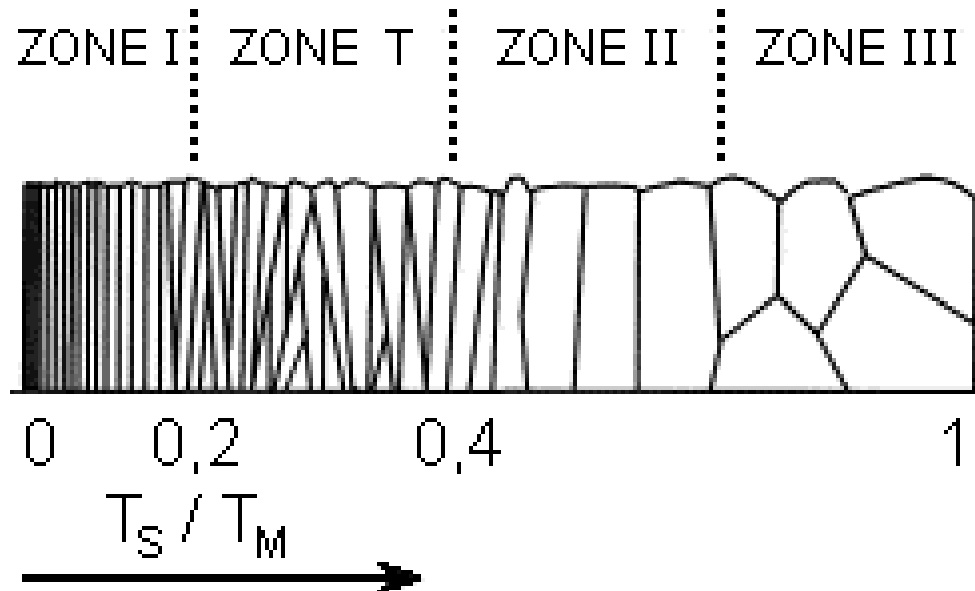


Abbildung 3.3: Das Struktur-Zonen-Modell für thermische Aufdampfung

Im Temperaturintervall $0,2 < T_S / T_M < 0,4$ ist die Oberflächendiffusion von Bedeutung. Die als Zone T bezeichnete Struktur entwickelt sich durch Konkurrenzwachstum von verschiedenen orientierten Nachbarkristalle [Kn96]. Im unterem Bereich dieses Temperaturintervalls kommt es zu keiner Korngrenzenmigration. Darum wird die anfängliche laterale Größe der konkurrierenden Kristalle durch die Keimbildungsdichte bestimmt und die Kristalle sind ohne Vorzugsorientierung. Bei höheren Temperaturen werden immer mehr Korngrenzen mobil, was laterales Wachstum der Keime an der Substratoberfläche begünstigt. Somit entwickelt sich eine schwache Vorzugsorientierung, die mit zunehmender Temperatur allmählich stärker wird. Die Entwicklung von Kristallen in V-Form ist Ergebnis der Konkurrenz zwischen verschiedenen orientierten Nachbarkristallen. Bei dickeren Schichten entwickelt sich zuletzt eine kolumnare Struktur. In dieser Zone ändert sich also die Textur und Vorzugsorientierung mit der Schichtdicke.

Im Temperaturbereich $0,4 < T_S / T_M < 1$ (Zone II. + III., Abbildung 3.3) wird die Korngrenzendiffusion die bedeutendste Kraft. Die Anfangsstruktur von zufällig

orientierten Kristallen wird allmählich durch Koaleszenz und Kornvergrößerung aufgelöst. Diese starke Restrukturierung ist durch Minimierung der Oberflächenenergie kontrolliert. Aufgrund der hohen Mobilität der Korngrenzen kann die Korngrenzenenergieminimierung dazu führen, dass sich Korngrenzen senkrecht zur Filmoberfläche entwickeln. Die Schicht besteht dann aus kolumnaren Kristallen mit ähnlicher Orientierung (Zone II.). Mit weiter steigender Temperatur wächst die laterale Größe der Kristalle [Ba98]. Die Zone III., die durch globulare Kristalle gekennzeichnet ist, entsteht, wenn das Kristallwachstum durch die hohe Temperatur gestört wird.

3.1.6.2 Das Modell von Thornton

Das Modell von Thornton bezieht sich auf Zerstäubung und berücksichtigt zusätzlich die Energie der ankommenden Ionen. Dies wurde ursprünglich [Th77] in Form des Drucks ausgedrückt, weil ein niedrigerer Druck weniger Thermalisierung schneller Partikel auf dem Weg zum Substrat bedeutet. Die Energie der Partikel hat den gleichen Endeffekt - erhöhte Mobilität und somit Verschiebung der Schichtstruktur zu derjenigen, die einer höheren Temperatur entspricht.

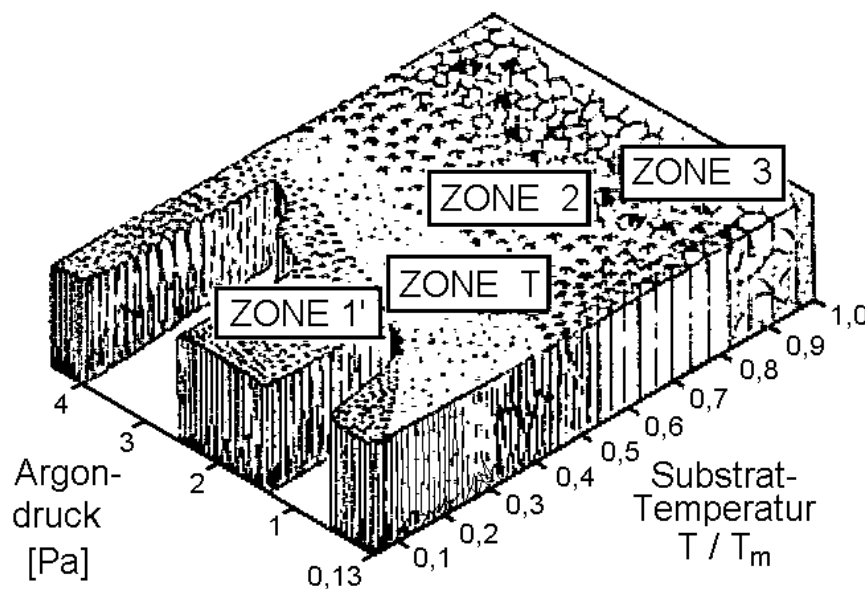


Abbildung 3.4: Das Struktur-Zonen-Modell für Magnetronzerstäubung (aus [Th77])

3.1.6.3 Der Einfluss von aktiven Verunreinigungen

Die Oberflächen- sowie Korngrenzendiffusion kann durch Verunreinigungen beeinflusst werden. Als Beispiel von passivierender Verunreinigung nennt Barna [Ba96] [Ba98] Sauerstoff bei thermischer Aufdampfung von Aluminium. Eine passivierende Verunreinigung behindert Diffusion und verschiebt somit die entstehende Morphologie zu derjenigen einer niedrigeren Temperatur. Erst bei hohen Konzentrationen der Verunreinigungen wird eine zur höheren Temperatur gehörende Morphologie gewonnen, da die wachsenden Kristalle ständig durch die (amorphe) Verunreinigung bedeckt werden und es zu neuen Keimbildungen kommen muss. Somit entwickelt sich eine gleichmäßige Schicht ohne Vorzugsorientierung.

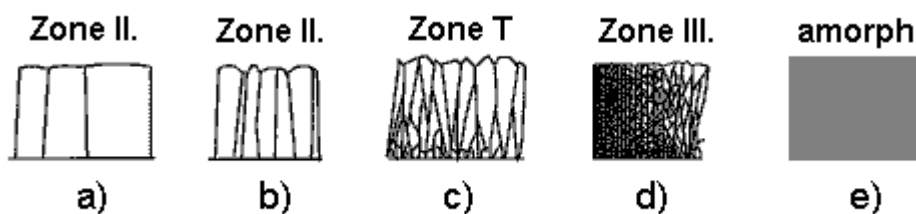


Abbildung 3.5: Entwicklung der Strukturzone mit wachsender Konzentration der Verunreinigungen: im Fall a) wird eine Schicht ohne Verunreinigung abgeschieden, b) - d) steigt die Konzentration der Verunreinigung und bei e) wird nur amorphes Oxid abgeschieden (aus [Ba96])

3.2 Das Konzept für das Design von superharten Nanokompositen

3.2.1 Die ideale Festigkeit

Das obere Limit für die Härte eines Materials wird durch die Festigkeit der Bindungen im Material bestimmt. Gehen wir von der Potentialkurve einer Bindung (Abbildung 3.6) 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 - das Elastizitätsmodul:

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_0 \cdot x_0^2 \quad (3.1)$$

In dieser Gleichung bedeutet σ die Spannung (Kraft über Fläche), ε die Verformung:

$$\varepsilon = \frac{x - x_0}{x_0}, \quad (3.2)$$

U ist die innere Energie der Bindung; x und x_0 die Bindungsdistanz der Atome unter bzw. ohne Belastung. 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. Alle diese Bedingungen sind bei dem härtesten bekannten Material, Diamant, erfüllt.

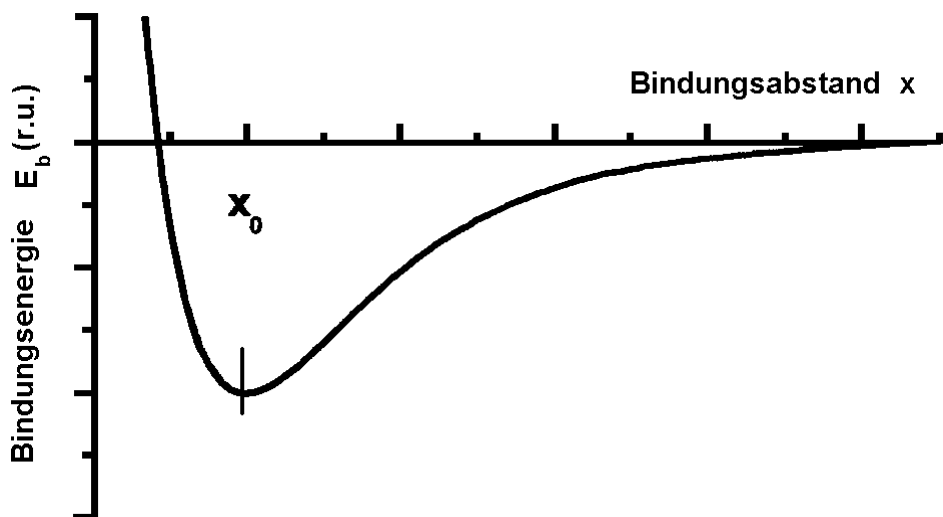


Abbildung 3.6: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Bindungsenergie an dem Bindungsabstand

Aufgrund der oben genannten Prinzipien hat Cohen [Co85], [Co96] eine allgemeine, auf Berechnung der Kristallenergie basierende Formel entwickelt:

$$B = \frac{(N_c)}{4} \frac{0,624 - 0,0070I}{x_0^{3,5}} \quad (3.3)$$

Hier ist N_c die mittlere Koordinationszahl und I die Ionizität der Bindung (0 für Verbindungen zwischen den Elementen der IV. Gruppe des periodischen Systems,

1 für „III.-V.“-Verbindungen und 2 für „II.-VI.“-Verbindungen). Die Bindungsdistanz x_0 ist in Å gegeben, das Bulk-Modul B bekommt wird in GPa angegeben).

Das Young'sche (E), Bulk-(B) und Schubmodul (G) sind über die Poisson-Zahl durch die folgenden Gleichungen miteinander verbunden:

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (3.4)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (3.5)$$

Die Kenntnis des elastischen Moduls erlaubt die ideale Festigkeit von defektfreien Materialien zu berechnen. Ein Einkristall kann am leichtesten durch Scherung plastisch verformt werden. Die für das Abgleiten von Netzebenen benötigte kritische Schubspannung

$$\sigma_C^{(\text{Kristall})} \approx 0,1 G \quad (3.6)$$

entspricht der idealen Festigkeit eines Kristalls [Ke86].

Die ideale Festigkeit eines idealen Glases kann aus der „universalen Dekohesionskurve“ als

$$\sigma_C^{(\text{Glas})} = \frac{1}{2,72} \sqrt{\frac{2E\gamma}{x_0}} \quad (3.7)$$

bei Kenntnis der Oberflächenenergie γ abgeschätzt werden [Ar01]. Sie erreicht 20 - 30 % von E. Dementsprechend beträgt die ideale Festigkeit von defektfreien, starken Materialien 10 bis 40 GPa.

3.2.2 Die reale Festigkeit und die Methoden derer Steigerung

Die reale Festigkeit der meisten Materialien ist um Größenordnungen niedriger als die ideale. Sie wird bei kristallinen Materialien durch Vervielfachung und Fortpflanzung von Versetzungen, bei Gläsern von dem Wachstum von Mikrorissen, bestimmt. Dies benötigt eine deutlich niedrigere äußere Spannung als das Gleiten ganzer Netzebenen im Kristall oder die Dekohesion eines perfekten Glases.

Die Festigkeit σ_C realer Materialien, wie metallische Legierungen und Keramiken, lässt sich durch verschiedene Massnahmen, verbessern:

$$\sigma_C \propto \sigma_P + k_{\text{SOL}} \sqrt{C} + (\sigma_0 + k_{\text{GB}} d^{-1/2})_{\text{GB}} + \alpha G b \sqrt{\rho} + k_{\text{RISS}} \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a_0}} \quad (3.8)$$

Der erste Term dieser Gleichung [He89] [Ke86] beschreibt die Peierls-Nabarro Spannung, welche die Fortpflanzung von Versetzungen bestimmt. Der zweite Term beschreibt die Festigkeitssteigerung durch gelöste Fremdatome („solution hardening“). Hier ist C die Konzentration der Fremdatome. Der dritte Term beschreibt die Auswirkung von Korngrenzenverfestigung. Diese nach den Autoren genannte Hall-Petch-Beziehung [He89] [Ha51] beschreibt die Korngrenzenverfestigung („grain boundary hardening“). Der vierte Term zeigt die Auswirkungen von Spannungen durch die Vervielfältigung von Versetzungen. Der letzte Term beschreibt die Abhängigkeit des Risswachstums von der Risslänge. Das Verständnis dieser Gleichung ermöglicht, die Festigkeit eines Materials durch richtiges Design zu steigern.

Die Hall-Petch-Beziehung beschreibt eine Härtesteigerung von metallischen Legierungen bei abnehmender Korngröße. Die Ursache für diese Härtesteigerung ist die Abnahme der Versetzungsaktivität, weil in einem kleineren Korn die Multiplikation von Versetzungen energetisch ungünstiger wird. Die Steigerung der Härte mit reziproker Korngröße ist auch für Keramiken gültig. Bei Keramiken ist zwar die Länge der Mikrorisse ausschlaggebend, auch diese wird jedoch durch die Korngröße bestimmt. Die Festigkeit und Härte von Legierungen kann durch abnehmende Korngröße mehrfach gesteigert werden [Ha97] [Si95]. Wenn die Korngröße jedoch unter 20-50 nm fällt, fällt auch die Härte. Der Grund dafür ist das Korngrenzengleiten ([Ve99] und dort zitierte Referenzen). Bei einer Korngröße kleiner als 6-10 nm wird der Effekt der herabgesetzten Versetzungsaktivität durch das Korngrenzengleiten sogar übertroffen.

Wenn es gelingen würde, das Korngrenzengleiten zu verhindern, könnte die Härte auch bei Kristallitgrößen unter 10 nm weiter steigen. Dies kann man erreichen, indem zwischen die Kristallite eine sehr dünne amorphe Schicht mit scharfen Grenzflächen einbaut. Wenn die Kristallite aus harten Materialien, wie z. B. Nitriden von Übergangsmetallen, geschaffen sind, könnte die Verfestigung zu Härten führen, die mit der Diamanthärte vergleichbar sind.

Damit das kristalline und das amorphe Material ein solches Komposit bilden, müssen sie eine thermodynamisch bedingte Entmischung aufweisen. Die

Haftenergie an den Grenzflächen zwischen den Phasen muss hoch sein. Die amorphe Phase muss strukturell flexibel sein, damit sie sich der Struktur der Kristallite anpasst, ohne dass freie Bindungen oder Risse gebildet werden.

Die Verfestigung aufgrund abnehmender Aktivität der Versetzungen erreicht das obere Limit, wenn die Kristallitgröße ca. 20-50 nm beträgt. Bei kleineren Kristalliten sind Versetzungen energetisch so ungünstig, dass sie nicht mehr bestehen können. Die Versetzungen, bzw. Risse, können sich dann nur durch die amorphe Phase fortpflanzen. Die kritische Spannung für das Wachstum eines Risses ist

$$\sigma_C = k_{\text{RISS}} \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a_0}} \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (3.9)$$

wo a_0 die maximale Länge des Mikrorisses bedeutet und d die Kristallitgröße. Auch wenn bei Überschreitung dieser Spannung ein Riss entsteht, ist die Fortpflanzung schwierig, weil der Riss ständig um die Kristallite gebogen werden muss. Nur die Komponente senkrecht zur Rissfortpflanzungsrichtung ist für Risswachstum wirksam.

Ein industrietaugliches Nanokomposit, das für Zerspanungsbearbeitung geeignet ist, muss aus temperaturbeständigen Materialien hergestellt werden. Daher kommt ein hartes und hochtemperaturstabiles Metallnitrid als kristalline Phase in Frage. Die erste Wahl für die amorphe Phase ist Siliciumnitrid, vor allem aufgrund seiner strukturellen Flexibilität und Beständigkeit gegen Kristallisierung während der Abscheidung bis zu 1100°C. Für diese Eigenschaften wird die Dreifachkoordination von Stickstoff mit der Vierfachkoordination von Silicium verantwortlich gemacht. Ein anderes versprechendes amorphes Material wäre Bornitrid, wegen seiner starken Bindung zu Stickstoff. Diese ist stärker als die Silicium-Stickstoff Bindung.

4. Experimenteller Teil

4.1 Darstellung der Schichten

4.1.1 Apparatives

Die Schichten wurden in einer mit CF Flanschen gedichteten Ultrahochvakuum-Anlage (UHV) aus Edelstahl abgeschieden. Die Anlage besteht aus einer Abscheidungskammer (weiter bezeichnet als „Reaktor“), einer Vakuum-Schleusenkammer und einer differential gepumpten Massenspektrometerkammer.

4.1.1.1 Reaktor

Der Reaktor hat die Form vom vertikalen Rohr mit einem Innendurchmesser von 150 mm. Ungefähr in der Mitte befinden sich die Verbindungen mit der Schleuse- und der Massenspektrometerkammer. Die Verbindung zu jeder der beiden anderen Kammern erfolgt durch ein DN150-Schieberventil sowie ein DN16-Ventil (weiterhin bezeichnet als „Bypass“). Desweiteren befinden sich auf dem Reaktor ein Prozessgasanschluss, ein durch DN16-Öffnung angeschlossener Kapazitätsmanometer und ein DN40-Schauglas. Unten ist der Reaktor mit einem Keramik-Isolierstück, auf dem der Substrathalter montiert ist, beendet. Somit kann auf den Substrathalter eine Spannung bis 1000 Volt angelegt werden.

Im oberen Reaktorteil befindet sich eine wassergekühlte Verbreiterung mit einem Innendurchmesser von 205 mm und der Magnetronteil mit einem 12 mm dicken Titantarget mit einem Durchmesser von 200 mm. Das Magnetronteil wird entfernt wenn die Substrate in den Reaktor eingelegt bzw. herausgenommen werden. Das Magnetronteil ist in einem separaten Abschnitt beschrieben, weil er nach der ersten Serie der Versuche modifiziert wurde.

Der Substrathalter ist ein Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser von 100 mm. Auf das obere Ende werden die zu beschichtenden Substrate befestigt. Der Substrathalter wird von der Innenseite, die sich auf Atmosphärendruck befindet, mit einem Heizdraht beheizt. Die Substralthaltertemperatur wird mit einem Pt/Pt₉₀Rh₁₀-Thermoelement gemessen. Das elektrische Potential auf dem Substrathalter darf 1000 Volt nicht überschreiten, weil dies die Isolierspannung des Heizdrahts ist, sowie die des Temperaturreglers, zu dem das Substralthalter-Thermoelement angeschlossen ist.

Zwischen dem Substrathalter und der Reaktor-Innenwand befindet sich ein Wärmeschutzschild aus doppeltem Edelstahlblech, der Wärmeverluste durch Strahlung vom Substrathalter begrenzt. Über dem Substrathalter befindet sich ein Gasverteiler, durch den das Gasgemisch eingeleitet wird. Das Reaktor-Innenvolumen beträgt 5 Liter, die mit Plasma in Kontakt kommende Oberfläche ist ca. 800 cm². Die Entfernung zwischen den Substraten und der zu zerstäubenden Titanplatte beträgt 65 mm.

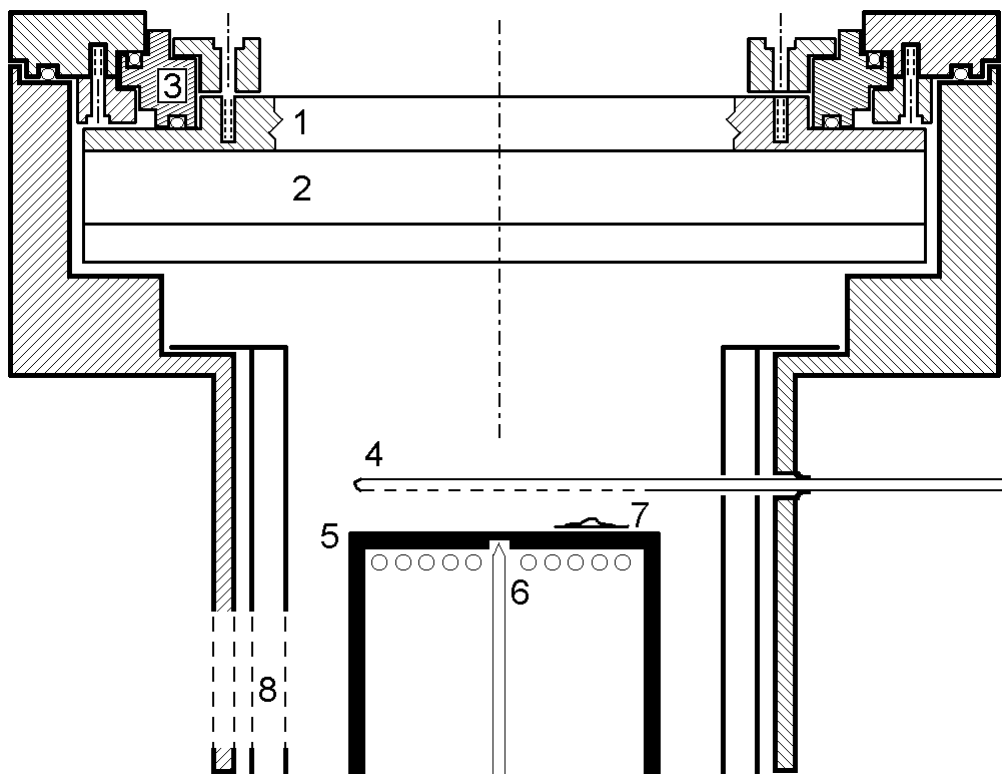


Abbildung 4.1: Querschnitt durch den Reaktor. 1-Magnetronträger, 2-Magnetron mit Target, 3-isolierender PTFE-Ring, 4-Prozessgas-Verteilerring, 5-Substrathalter, 6-Thermoelement und Schnitt durch die Heizspirale, 7-Temperaturmess-Substrat (der Thermoelement ist der Einfachheit halber nicht abgebildet), 8-Abpumpöffnung

4.1.1.2 Die übrigen Anlagenteile

Durch die Schleusenkammer werden die Abgase in die Prozess-Turbomolekularpumpe, die mit der Kammer durch ein Schieberventil verbunden ist, gepumpt. Die Schleusenkammer ist mit einem Manipulator versehen, der bei den Vorversuchen zum Transport der Substrate in den Reaktor benutzt wurde.

Desweiteren befindet sich in der Schleusenkammer eine Penning-Messröhre. Die Kammer ist durch ein Bypass mit der Vorvakuumleitung verbunden. In diesem Bypass befindet sich eine Pirani-Messröhre.

Die Massenspektrometerkammer wird durch eine separate Turbomolekularpumpe gepumpt. Der Druck in dieser Kammer kann durch das Bypassventil eingestellt und durch eine Penning-Messröhre gemessen werden.

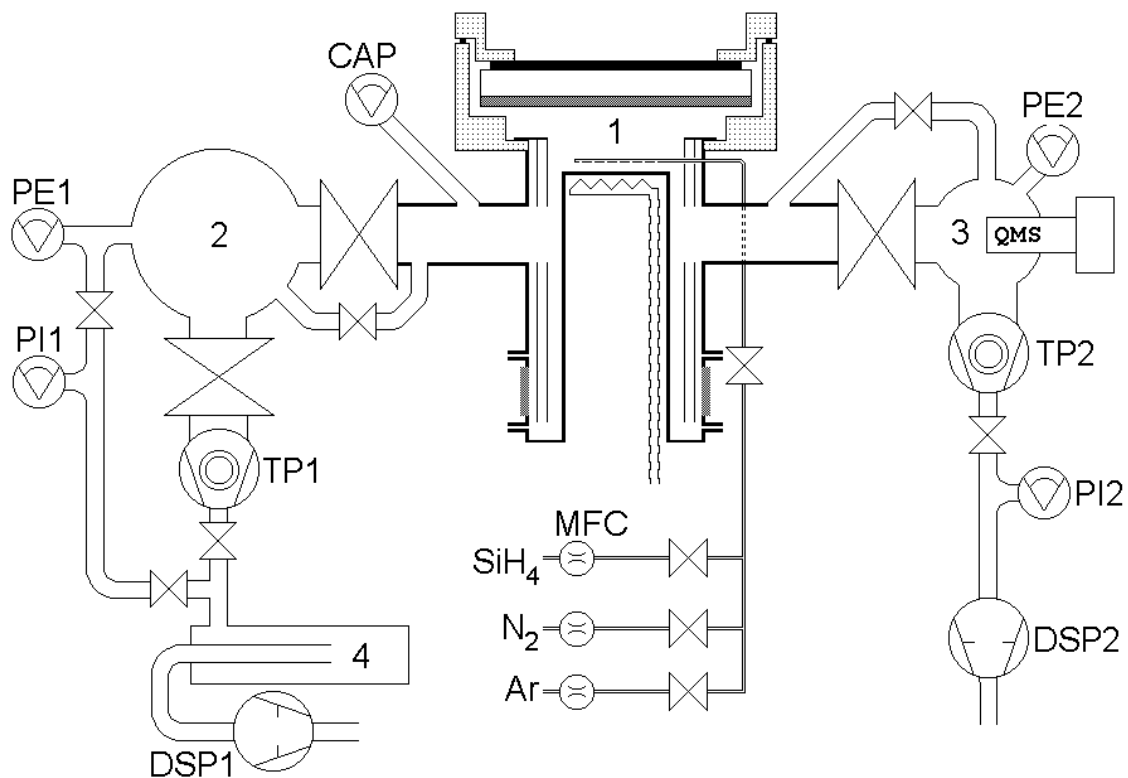


Abbildung 4.2: Schematische Zeichnung der Anlage. 1-Reaktor, 2-Schleuse, 3-Massenspektrometerkammer, 4-Silan-Verbrennungsofen, CAP-kapazitiver Druckaufnehmer, MFC-Massenflussregler, PE-Kaltkathoden-Vakuummessröhre, PI-Wärmeleit-Vakuummessröhre, TP-Turbomolekularpumpe, DSP-Drehschieberpumpe, QMS-Quadrupol-Massenspektrometer

4.1.1.3 Messinstrumente

Bei Abscheidungen unter Totaldrücken über 0,5 Pa wird der Prozessdruck mit einem Kapazitanz-Manometer MKS Baratron 127 mit Auflösung 10^{-4} mbar (0,01 Pa) und Vollausschlag 1 mbar (100 Pa), gemessen. Das Manometer wird von einem MKS 250 PID-Regler gespeist. Der Druck wird auf einem MKS 147B Anzeige- und Steuergerät angezeigt. Das Steuergerät steuert auch die Massensflussregler (weiter

als „MFC“ für „Mass Flow Controller“ gekürzt). Das Stellsignal von MKS 250 auf den MFC für Stickstoff wird durch das Steuergerät geleitet.

Bei Abscheidungen mit Totaldrücken unter 0,5 Pa wird ein MKS 647B Anzeige- und Steuergerät mit eingebauter PID-Reglerfunktion benutzt. Ein kapazitiver Manometer MKS Baratron 627 mit Auflösung 10^{-5} mbar (10^{-3} Pa) und Vollausschlag 0,1 mbar (10 Pa) ist direkt an das Steuergerät angeschlossen.

Die Durchflüsse der Gase werden durch drei MKS 1159 MFC geregelt. Die Parameter der MFC sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet. Das Silan-Wasserstoffgemisch bzw. das reine Silan werden durch ein für Wasserstoff ausgelegtes MFC geregelt. Die Eichungs-Koeffizienten für 5% SiH₄ in H₂, 10 % SiH₄ in H₂ und SiH₄ wurden durch die Druckanstiegsmethode mit MFC für Stickstoff als Standard bestimmt. So wurde auch das Reaktorvolumen von 5 Liter berechnet.

Tabelle 4.1: Parameter der benutzten MFC

Gas	SiH ₄ / H ₂	N ₂	Ar
Vollausschlag *) [sccm]	17,8 / 16,6 / 12,2 **)	50	28,8

*) Dieser Nennwert kann mit nur geringem Linearitätsverlust um 10 % überschritten werden.

**) 5 % / 10 % / 100 % SiH₄ in H₂

Als zusätzliche Messröhren zum Messen des Endvakuums in der Schleusekammer und zur Kontrolle des Arbeitsdrucks in der Massenspektrometerkammer werden zwei Balzers IKR 010 Kaltkathoden-Messröhren nach Penning, Messbereich $7 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ Pa, benutzt. Diese beiden, sowie zwei Balzers TPR 010 Wärmeleit-Messröhren nach Pirani, Messbereich $8 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{+5}$ Pa, sind an eine Balzers TPG 060 Vierkanal-Digitalableseeinheit angeschlossen. Eine der Wärmeleit-Messröhren befindet sich im Bypass der Prozessturbopumpe, die andere in der Vorvakuumleitung der Massenspektrometerkammer-Turbopumpe.

Zur Regelung des Stickstoff-Partialdrucks wird ein Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ Pfeiffer QMS 200 F1, Detektionsbereich 1–100 Atommasseneinheiten, benutzt. Dieser wird durch einen Personal-Computer (PC 486/66 MHz, 16 MB Speicher) über eine serielle Schnittstelle (RS-232)

gesteuert.¹⁾ Das Sollwert-Signal des Massenflussreglers für Stickstoff vom Steuergerät MKS 647B wurde unterbrochen und statt dessen wird das Signal aus einem Analogausgang des QMS 200 eingespeist. Die Spannung des Analogausgangs wird durch das Computerprogramm bestimmt, als Stellsignal einer PID-Regler-Routine. Der Sollwert des Regelkreises (gewünschtes Verhältnis zwischen N₂- und Ar-Partialdruck) wird vor Anfang der Abscheidung über Tastatur des PCs eingegeben; der Ist-Wert wird als Verhältnis zwischen dem Detektor-Strom bei Atommasse 28 und 40 berechnet. Der Stellsignal wird je 0,8 s erneuert, was sich bei einem Arbeitsdruck von 0,2 Pa, Verhältnis N₂ : Ar = 1:1 und einer Magnetronleistung über 2500 W als gerade noch schnell genug erwies.

4.1.1.4 Vakuumpumpen

Als Prozessturbopumpe wird eine Turbomolekularpumpe der Marke Pfeiffer TPU 240, 210 l/s mit Ausstattung für korrosive Gase (Umlaufschmierung durch integrierte Ölpumpe und Lagerspülung mit Stickstoff) benutzt. Die Massenspektrometer-Kammer wird durch eine Pfeiffer TPU 240, 210 l/s in Standardausführung gepumpt.

Jede der Turbopumpen wird durch eine zweistufige, ölgedichtete Drehschieberpumpe vom Typ Pfeiffer DUO 016, (16 m³/h) vorgepumpt. An der Vakuumseite der Prozess-Vorpumpe ist ein Ofen zur Verbrennung von Silan angeschlossen. Die Temperatur in dem Ofen beträgt ca. 600°C. Beide Vorpumpen sind mit einem N₂-Gasballast ausgerüstet, der während der Abscheidung geöffnet ist.

4.1.1.5 Stromquellen

Die Entladung wird von einem an der Universität Zürich gebauten drehstromgespeisten Stelltrafo-Hochspannungstrafo-Gleichrichter Hochspannungsgerät, Ausgang 0 - 2,4 kV / 5 A, aufrechtgehalten. Der Gleichstrom wird mit einem LC Filter gefiltert (2 x 10µF Hochspannungskondensator, eine 40 mH Drossel). Das Gerät wird durch einen nachgerüsteten Überstromschutz gegen Lichtbogen geschützt. Dieser Überstromschutz schaltet die Überbrückung der Anlauf-

¹⁾ Die Sequenz (Programm für das mit dem Massenspektrometer gelieferte Prozesssteuerungs-Software) zur Regelung des Stickstoff-Partialdrucks befindet sich im Anhang dieser Dissertation.

Widerstände der Stelltrafos ab, wenn der Strom 5,5 A für mehr als 0,5 Sekunden überschreitet.

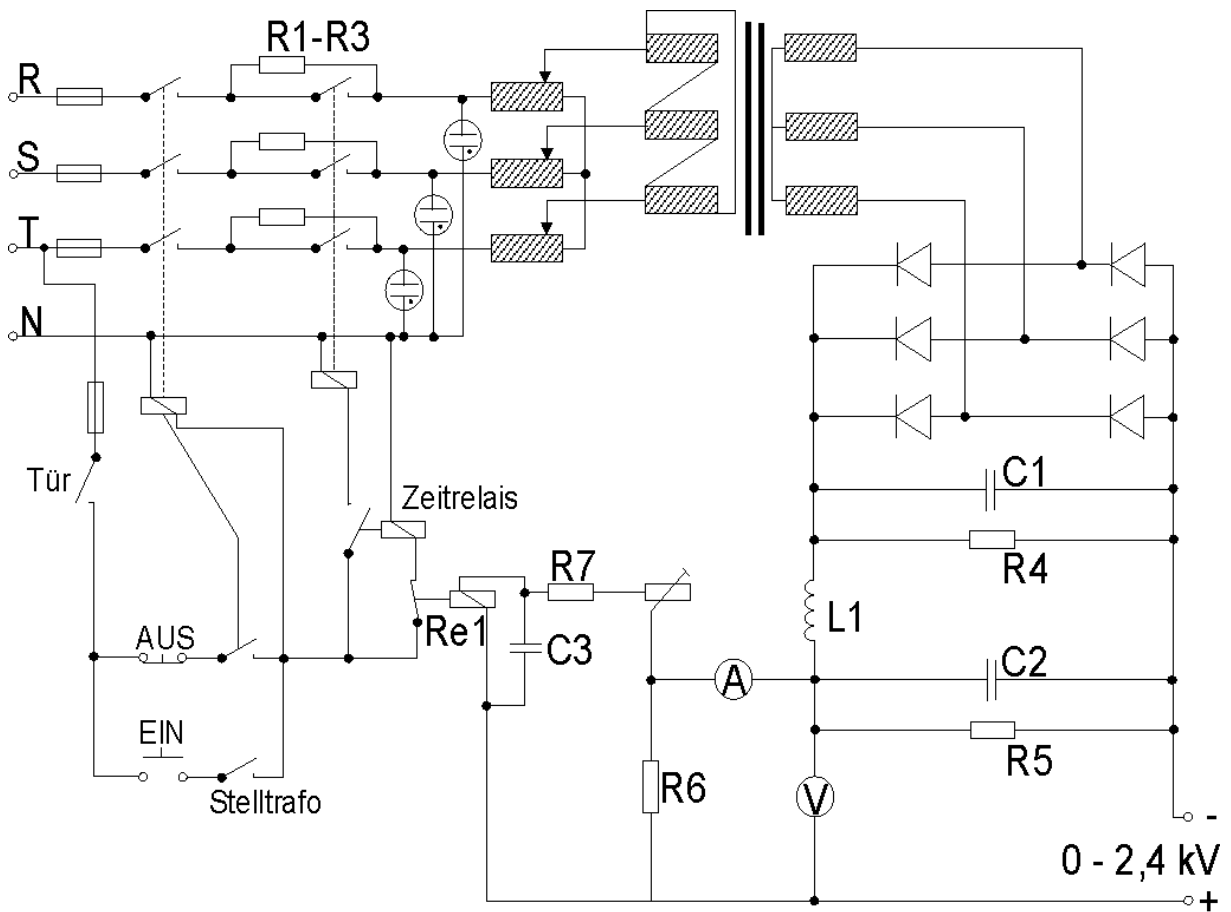


Abbildung 4.3: Schaltplan des Hochspannungsgeräts. $C_1 = C_2 = 10 \mu\text{F} / 3 \text{ kV}$, $C_3 = 20 \text{ mF} / 16 \text{ V}$, $L_1 = 40 \text{ mH}$, $R_1 = R_2 = R_3 = 150 \Omega / 100 \text{ W}$, $R_4 = R_5 = 100 \text{ k}\Omega / 100 \text{ W}$, $R_6 = 1,43 \Omega / 15 \text{ W}$, $R_7 = 100 \text{ Ohm} / 1 \text{ W}$, Re1 : Unterbrecher, $3,6 \text{ V}$, $R_f = 163 \Omega$, Zeitrelais: Verzögerung 2 s .

Die Substratvorspannung wird durch ein ebenfalls an der Universität Zürich gebautes einphasiges Stelltrafo-Hochspannungstrafo-Gleichrichter Hochspannungsgerät ($0 - 1500 \text{ V} / 1,0 \text{ A}$) eingespeist. Dieses Hochspannungsgerät wird auch zur Sputter-Reinigung der Substrate vor der Abscheidung verwendet.

4.1.1.6 Indirekt gekühltes Magnetron mit Ferrit-Magneten

Der Titantarget (Reinheit 99,5 %) ist an dem wassergekühlten Targetträger durch 6 Titanschrauben befestigt. Der Wärmeleitkontakt wird durch ca. $0,5 \text{ mm}$

Weichlot zwischen dem Target und dem Targetträger gesichert. Der Targetträger ist von dem Rest der Anlage elektrisch isoliert. Das Magnetfeld wird durch Ferritmagnete erzeugt.

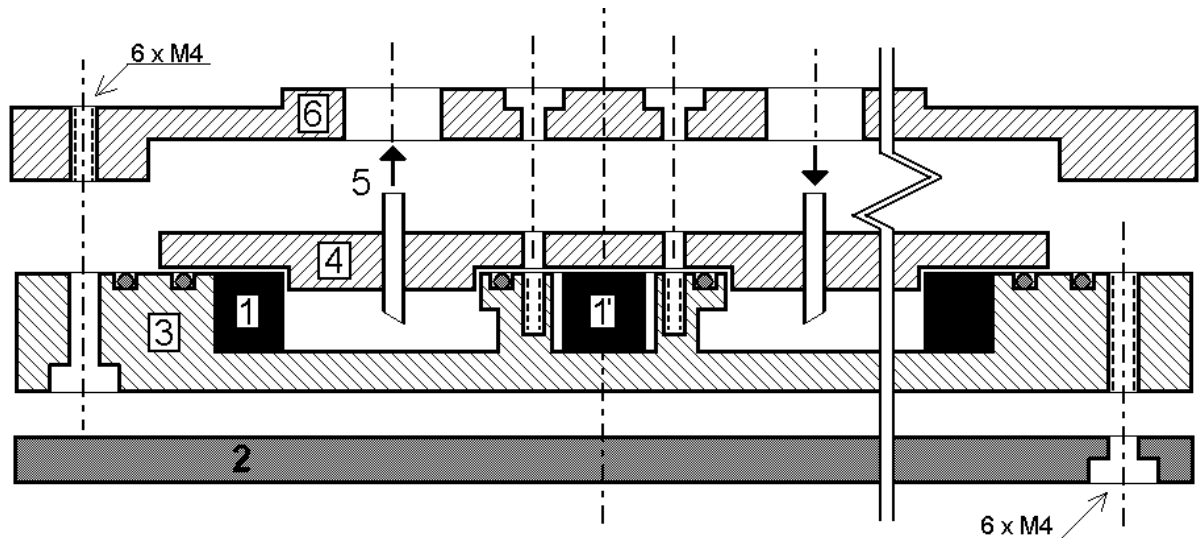


Abbildung 4.4: Schnitt durch das indirekt gekühlte Magnetron. 1-annulare Ferritmagneten, 1'-zentrales Ferritmagnet, 2-Titan-target, 3-Targetträger, 4-Polansatz (magnetisch weiches Eisen), 5-Kühlwasseranschluss, 6-Klammer

4.1.1.7 Direkt gekühltes Magnetron mit Seltenerden-Magneten

Das Titan-target ist an einem modifizierten Targetträger durch 12 Titanschrauben befestigt. Das Target ist direkt wassergekühlt – die untere Seite wird zerstäubt, die obere wird mit Kühlwasser benetzt. Die Dichtheit gegenüber dem Vakuum wird durch zwei konzentrische Viton®-Dichtringe gesichert. Das Magnetfeld wird durch Seltenerden-Magnete (Neodym-Eisen-Bor, Hersteller MagnaC GmbH) erzeugt. Diese Magnete erzeugen im vergleich zu den Ferriten ein ca. 7,5-mal stärkeres Magnetfeld (Herstellerangabe).

4.1.2 Durchführung der Abscheidungen

4.1.2.1 Substratvorbereitung

Die Edelstahlsubstrate werden mit Azeton entfettet, getrocknet und mit einer Salpeter- und Flußsäure enthaltenden Edelstahl-Beizpaste (ANTOX 71E; Hersteller: Oakite Europe GmbH), gemäss der Gebrauchsanweisung zwanzig bis dreißig Minuten gebeizt. Nach einer mehrmaligen gründlichen Spülung im vollentsalzten

Wasser, um die Reste der Beizpaste zu entfernen, werden die Substrate mit einer 10%-igen Lösung von Deconex (Hersteller: Borer Chemie AG, Zuchwil, Schweiz), eines alkalischen Laborspülers, ungefähr zwei Stunden bei ca. 60°C behandelt. Nach einer mehrmaligen Spülung mit vollentsalztem Wasser werden die Substrate im Labortrockner bei 120°C getrocknet. Die Lagerung erfolgt bei Raumtemperatur, ohne Schutzatmosphäre.

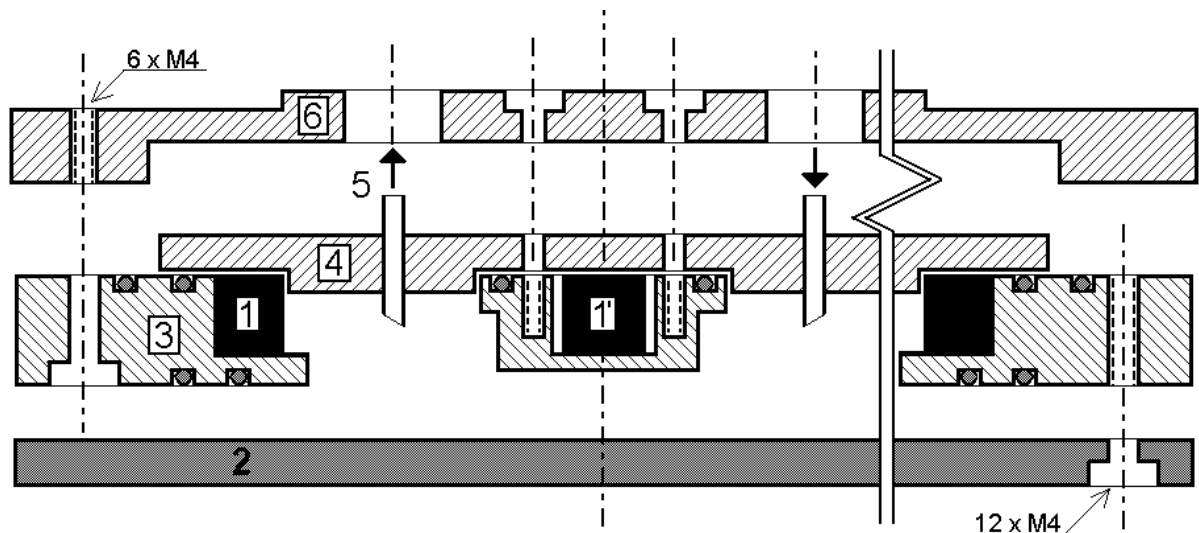


Abbildung 4.5: Schnitt durch das direkt gekühlte Magnetron. 1-annulare Seltenerd magneten, 1'-zentrales Seltenerd magnet, 2-Titantarget, 3-Targetträger, 4-Polansatz (magnetisch weiches Eisen), 5-Kühlwasseranschluss, 6-Klammer

Unmittelbar vor der Beschichtung werden die Edelstahlsubstrate je fünf Minuten im Ultraschallbad, zuerst in einem Isopropanol-Wasser-Gemisch (1:1) und danach im reinen Isopropanol gereinigt. Nach dem darauffolgenden Wiegen auf einer Sartorius RC 210 P Mikrowaage mit Genauigkeit $\pm 0,02$ mg werden die Substrate in den Reaktor eingelegt.

Die Siliciumsubstrate wurden aus n-dotierten Si(111) Wafern (Hersteller: Wacker, $1,0 - 1,3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) geschnitten. Bei der ersten Versuchsreihe wurden sie unmittelbar vor der Beschichtung mit Isopropanol und dann mit 5% wässrigen HF je eine Minute gereinigt. Bei den späteren Versuchen wurden sie eine Minute in einem Gemisch aus Isopropanol und 10% wässrigen HF (1:1) gereinigt. Vor dem Einlegen in den Reaktor wurden sie, gleich wie die Edelstahlsubstrate, gewogen.

Die Anlage wird evakuiert und vier Stunden ausgeheizt, wobei alle Schieberventile voll geöffnet sind und beide Turbopumpen auf Volldrehzahl laufen.

Der Substrathalter mit den zu beschichtenden Substraten wird dabei auf ca. 250°C ausgeheizt. Nach dem Abkühlen der Anlage wird der Substrathalter auf die Abscheidetemperatur hochgeheizt und zwecks Temperaturlausgleichs ca. dreißig Minuten gehalten. Danach wird das Schieberventil zur Massenspektrometerkammer geschlossen, die beiden anderen Schieberventile in die Lage „gedrosselt“ gebracht und die Prozessturbopumpe auf Standby-Drehzahl (66 % der Volldrehzahl) umgeschaltet. Es wird der maximale Argondurchfluss (31,68 sccm, d.h. 110 % des Nenndurchflusses des MFC für Argon) eingestellt, wobei der Druck im Reaktor 2,55 - 2,60 Pa erreicht.

Der positive Pol des Hochspannungsgeräts wird über einen 2,5kΩ-Widerstand an das Target angeschlossen und der negative über ein Amperemeter geerdet. Ebenso wird der Substrathalter über ein anderes Amperemeter geerdet. Durch kurzes Schliessen des Schieberventils bei eingeschalteter Hochspannungsquelle wird eine Entladung zwischen dem Target und dem Substrathalter gezündet (invertiertes Planarmagnetron). Der Reaktordruck steigt auf ca. 2,7 Pa und die Substrate werden zwei Minuten durch Ionenzerstäubung gereinigt. Bei der alten Anordnung erreicht der Gesamtstrom 0,5 A bei Entladungsspannung zwischen 640 und 820 V, wobei ca. 0,12 – 0,16 A über den Substrathalter fließen. Bei der neuen Anordnung beträgt der Gesamtstrom 0,25 A, die Entladungsspannung ca. 600 V und der Substrathalterstrom 0,1 – 0,11 A.

Nach diesem Schritt wird der Schieberventil zwischen dem Reaktor und der Schleuse geschlossen und der Bypass so geöffnet, dass sich bei ca. 14 sccm Ar ein Druck von 20,0 Pa im Reaktor einstellt. Der Target wird über ein 1,5kΩ-Widerstand an den negativen Pol der Hochspannungsquelle angeschlossen und der Substrathalter über ein Voltmeter geerdet. Der positive Pol der Hochspannungsquelle wird ebenfalls geerdet. Eine Entladung zündet spontan, wenn die Spannung ca. 280 V übersteigt. Es wird ein Strom von 0,8 A eingestellt und das Target wird zwei Minuten zerstäubt. Dabei ist die Abscheiderate an den Substraten vernachlässigbar gering. Somit wird der Target von Oberflächenverunreinigungen gereinigt.

4.1.2.2 Vorversuche und Optimierung der Reaktorordnung

Als Arbeitsdruck wurden 2,0 Pa gewählt, weil aufgrund der mittleren freien Weglänge von einigen mm bei diesem Druck keine direktionale Beschichtung

erfolgen kann. Die ersten Vorversuche wurden bei einer Target-Substrat-Entfernung von 130 mm durchgeführt. Die Schichten hatten jedoch eine Zone-1 Morphologie und die Abscheiderate lag unter 0,3 nm/s. Deswegen wurde die Target-Substrat-Entfernung auf 65 mm verkleinert. Somit wurde es unmöglich, die Substrate mit dem Manipulator in den Reaktor einzulegen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Reaktor ohnehin nach jeder Abscheidung mit einem Staubsauger gereinigt werden muss, weil auch auf den Wänden Schichten abgeschieden werden, die nach Erreichen einer bestimmten Dicke abplatzen. Daher ist eine Öffnung des Reaktors nach jeder Abscheidung unumgänglich. Sie bleibt jedoch ohne Auswirkungen auf die Schichtqualität und -haftung, wenn die Anlage mit eingelegten Substraten vor jeder Abscheidung über Nacht ausgeheizt wird.

4.1.2.3 Abscheidung mit indirekt gekühltem Magnetron

Unmittelbar nach Beendigung der Targetreinigung wird bei gedrosselten Schieberventilen zwischen Reaktor, Schleuse und Turbopumpe der Reaktordruck auf 2,0 Pa eingestellt, wobei der N₂-Durchfluss automatisch geregelt wird, um diesen Druck zu erhalten. Der Durchfluss des SiH₄/H₂ Gemisches wird auf einen Wert eingestellt, der die gewünschte Siliciumkonzentration in der Schicht gewährleistet. Der Argondurchfluss wird so eingestellt, dass der N₂-Partialdruck ca. 50 % des Totaldrucks, als mit dem Massenspektrometer gemessen, beträgt. Der Vorwiderstand wird auf 150 Ω umgeschaltet. Die Entladung wird gezündet und der Strom zwischen 3,0 und 3,5 A gehalten, während die Entladungsspannung steigt. Der Endwert der Spannung von 1100 Volt wird in ca. 25 Minuten erreicht und bis Ende der Abscheidung durch Änderung des Stroms erhalten.

4.1.2.4 Abscheidung mit direkt gekühltem Magnetron

Unmittelbar nach Beendigung der Targetreinigung wird bei gedrosselten Schieberventilen zwischen Reaktor, Schleuse und Turbopumpe der Reaktordruck auf 2,0 Pa eingestellt, wobei der N₂-Durchfluss automatisch geregelt wird, um diesen Druck zu erhalten. Der SiH₄-Durchfluss wird auf den gewünschten Wert eingestellt. Der Vorwiderstand wird auf 75 Ω umgeschaltet. Die Entladung wird gezündet und der Strom auf 5,0 A während der ganzen Abscheidung gehalten.

4.1.2.5 Abscheidung mit direkt gekühltem Magnetron und Substrattemperaturkontrolle

Es wird wie bei 4.1.2.4 vorgegangen, jedoch wird vor Substratreinigung durch Plasma der Substrathalter nicht auf die Abscheidetemperatur hochgeheizt, sondern auf lediglich 800 K. Nach Targetreinigung wird der Substrathalter im Argonstrom bei ca. 0,5 Pa Druck mit 10 K/min auf eine solche Temperatur erhitzt, dass sich nach Einschalten der Entladung die gewünschte Substrattemperatur einstellt.

4.2 Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

4.2.1 Härtemessung

Die plastische Härte ist als „Druck, unter dem sich das Material plastisch zu verformen beginnt“ definiert [Ta51]. Den Härtewert berechnet man nach der Formel

$$H = \frac{F}{A} \quad (4.1)$$

wobei H die Härte, F die Kraft, mit der der Eindringkörper (Indenter) in das zu prüfende Material eingedrückt wird, und A die Kontaktfläche zwischen dem Eindringkörper und dem Prüfling bedeutet.

Die Methoden der Härtemessung unterscheiden sich durch den Bereich der Last, die aufgebracht wird (ab μN bis kN), die Form des Eindringkörpers sowie durch die Auswertungsart (optisches Ausmessen des verbliebenen Eindrucks des Eindringkörpers oder Auswertung der Kraft-Eindringtiefe-Kurve). Die in dieser Arbeit angewandte Methode ist ein Mikrohärtemessverfahren (Lastbereich von etwa 10 bis 1000 mN) mit einem Vickers-Indenter aus Diamant und mathematischer Auswertung der plastischen Härte aus der Last-Eindringtiefenkurve. Dieses Verfahren wird für Beschichtungen mit hoher Härte als Standard benutzt.

Bei Härtemessungen an Schicht-Substratsystemen, bei welchen die Beschichtung nur einige μm dick ist, müssen gegenüber größeren Materialvolumen vor allem diese Effekte berücksichtigt werden:

- geringe Schichtdicke
- Einfluss der Oberflächenrauigkeit
- nichtideale Form des Indenters
- "Indentation Size Effect" (ISE)

Um richtige Härtewerte zu bekommen, müssen Eindringkörper, -tiefe und Auswertungsart richtig gewählt werden. Ein Vickers-Indenter hat die Form einer Pyramide mit einem Winkel von 136 Grad zwischen den gegenüberliegenden Seitenflächen. Zum Messen von Härte der Dünnschichten werden auch andere Indenter benutzt, vor allem der Berkovich- und der Knoop-Indenter (s. Abbildung 4.6).

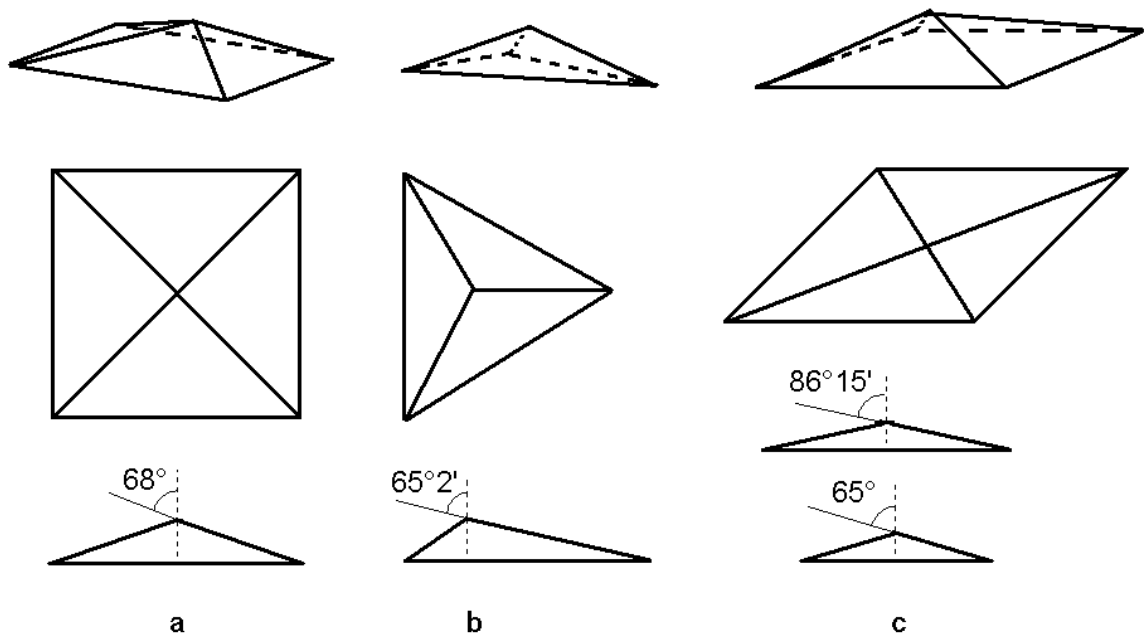


Abbildung 4.6: Die meistbenutzten Indenter: a) nach Vickers, b) nach Berkovich, c) nach Knoop

Alle diese Indenter haben ein auf Eindringtiefe unabhängiges Abdrucksfläche zu Eindringtiefenverhältnis. Die Seitenwinkel des Vickers- und des Knoop-Indenters wurden bei derer Einführung am Anfang des 20. Jahrhunderts so gewählt, dass bei üblichen Stählen annähernd gleiche Härtewerte gemessen werden, wie mit dem ältesten Eindringkörper – dem Eindringkörper nach Brinell (Kugel mit Radius 10 mm). Der Eindringkörper nach Berkovich hat nur drei Kanten, weswegen die durch Dachkanteneffekt (s. später) verursachte Meßwertverfälschung nicht auftritt. Dafür spielt die Spitzenverrundung eine größere Rolle [De88], [De89]. Die Kanten, die schärfer als bei den anderen Eindringkörpern sind, begünstigen Rissbildung im getesteten Material, wodurch sich dieser Indenter zum Testen von Bruchzähigkeit gut eignet [Ka98].

4.2.1.1 Den Härtewert beeinflussende Faktoren

Ein Mikrohärtemessverfahren bedeutet, dass die maximale Eindringtiefe im unteren Mikrometerbereich liegt. Wenn die Schicht auf ein Substrat mit niedriger Härte um 1,5 GPa abgeschieden wird, darf die höchste Eindringtiefe $1/18 - 1/23$ der Schichtdicke nicht übersteigen, damit der ermittelte Härtewert durch das Substrat nicht herabgesetzt wird [He03]. Somit ergibt sich für eine $6\ \mu\text{m}$ dicke Schicht eine Höchsteindringtiefe von ca. $0,30\ \mu\text{m}$. Dieser entspricht eine maximale Last von ca. 50 mN.

Um reproduzierbare Härtewerte bei solch niedrigen Eindringtiefen zu erzielen, ist eine geringe Oberflächenrauigkeit zwingend nötig, wie aus der Abbildung 4.7 ersichtlich.

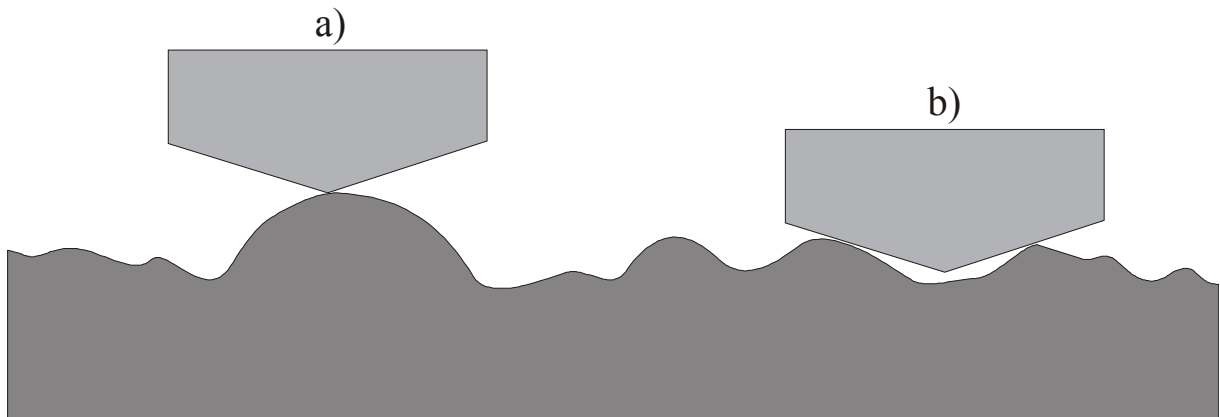


Abbildung 4.7: Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die gemessene Härte: im Fall a) berührt der Indenter eine konvexe Unebenheit, die Kontaktfläche mit dem Material wird geringer als vorausgesetzt und es wird eine niedrigere Härte als die tatsächliche gemessen. Im Fall b) entsteht dagegen eine höhere Kontaktfläche als vorausgesetzt und es wird eine zu hohe Härte gemessen.

Der Eindringkörper wird auf Druck belastet, das Testmaterial zudem zum großen Teil auf Scherung. Da Diamant unter Druck eine 8- bis 10-mal höhere Belastung als bei Zugbelastung standhält, kann die Härte eines Diamanten oder eines ebenso harten Materials mit einem Diamanten gemessen werden, ohne dass der Eindringkörper zerstört wird. Die elastische Verformung des Eindringkörpers sowie des Instruments muss jedoch bei Auswertung der Daten kompensiert werden.

4.2.1.2 Auswertung

Bei Härtemessverfahren mit einem Vickers-Indenter berechnet man die plastische Härte aus der Gleichung

$$H_{\text{PLAST}} = \frac{F}{26,43 h'_R{}^2} \quad (4.2)$$

Hier bedeutet h'_R die korrigierte Eindringtiefe (s. Abbildung 4.8).

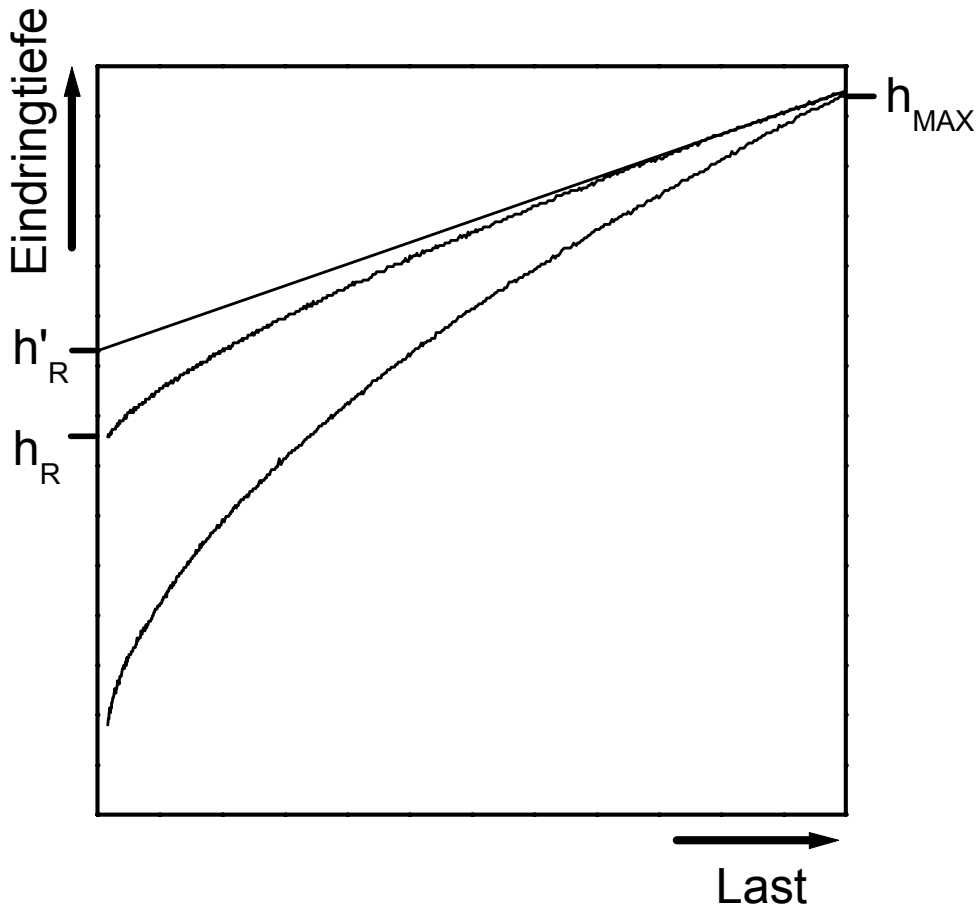


Abbildung 4.8: Last-Eindringtiefen-Kurve (beide Achsen linear)

Eine optische Auswertung des Indenterabdrucks im geprüften Material benötigt es nicht, den elastischen Anteil der Verformung zu ermitteln. Dieser muss jedoch bei den Indentometerverfahren bekannt sein, um den richtigen Wert von h'_R (und somit die richtige Kontaktfläche) zu berechnen. Ebenso ist er für die Berechnung vom Elastizitätsmodul wichtig. Deswegen ist die mathematische Auswertung der Härte aus der Last-Eindringtiefenkurve erforderlich. Mit Hilfe der mathematischen Auswertung kann man auch den bei realen Vickers-Indenter auftretenden Dachkanteneffekt und die Spitzenverrundung kompensieren. Dazu

benutzt das Instrument eine Korrekturfunktion, deren Koeffizienten durch Messungen an Materialien mit einem bekannten und eindringtiefen-unabhängigen Elastizitätsmodul ermittelt werden.

In der Literatur wurden vier Auswertungsverfahren der Last-Eindringtiefen-Kurven beschrieben:

- lineare Extrapolierung [Doerner+Nix]
- Extrapolierung mit Potenzfunktion ("power law fit") [OI92]
- Methode der Indentationsarbeit ("work-of-indentation approach") [Tu01a]
- Differentiallast-Vorschub Analyse ("differential load feed analysis") [Ro95]
[Ro96]

Bei der linearen Extrapolierung wird der oberste Drittel der Entlastungskurve mit einer linearen Funktion gefittet und der Schnittpunkt der so entstandenen Tangente mit der Eindringtiefenachse wird als h_R' genommen. Diese in [Be93] beschriebene Methode wird von dem computergesteuerten Härtemessgerät Fischerscope H 100 XY benutzt, der in dieser Arbeit verwendet wurde. Diese Methode wendet den falschen Ansatz an, dass die Verformung eine Zusammenlegung einer vollständig plastischen Belastung und einer vollständig elastischen Entlastung ist. Trotzdem liefert diese Auswertungsmethode bei dünnen Schichten hoher Härte auf weichen Substraten Ergebnisse, die von dem tatsächlichen Wert am wenigsten abweichen, wie [He03] gezeigt hat.

Die Berechnung von elastischem Modul basiert auf der von Sneddon hergeleiteten Formel [Sn65]:

$$\frac{E_{GEM}}{1-\nu^2} = \frac{F_{MAX}}{2(h-h_R')} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (4.3)$$

Hier ist A die Kontaktfläche, ν die Poisson-Konstante des getesteten Materials und E_{GEM} der gemessene elastische Modul, der auf die Verformung des Indenters (E_{IN} , ν_{IN}) korrigiert werden muss, um den elastischen Modulus der Probe E_{PR} zu bekommen:

$$\frac{1-\nu^2}{E_{GEM}} = \frac{1-\nu_{PR}^2}{E_{PR}} + \frac{1-\nu_{IN}^2}{E_{IN}} \quad (4.4)$$

In [OI92] haben Oliver et al., um den Koeffizienten der Tangente zu bekommen, die Entlastungskurve mit der Funktion

$$F(h) = a (h - h_F)^m \quad (4.5)$$

gefittet. Hier ist $F(h)$ die Kraft als Abhängigkeit der Eindringtiefe h . Von der Ableitung dieser Funktion im Punkt der maximalen Last wird die Festigkeit berechnet und aus dieser die Kontakttiefe h'_R (im [OI92] gekennzeichnet als h_C). Diese Auswertung liefert richtige Härtewerte für weiche Materialien, die „pile-up“ aufweisen. Für ultraharte Materialien werden jedoch zu niedrige Härtewerte gemessen [He03], wie auch [Xu03] mittels Indentationen an Diamant zeigen konnte.

Die Methode der Indentationsarbeit benutzt die Fläche unter der Be-, bzw. Entlastungskurve als die gesamte, bzw. elastische Arbeit; von diesen wird dann die plastische Härte berechnet. Diese Methode liefert besonders gute Ergebnisse bei weichen Materialien, die "pile-up" aufweisen, scheitert jedoch bei niedrigen Eindringtiefen, weil im solchen Fall keine Korrekturmöglichkeit der nichtidealen Indenterform vorliegt (obwohl prinzipiell machbar).

Die Methode der Differentiellast-Vorschub Analyse findet wenig Anwendung, weil sie nur die Universalhärte (Härte im belasteten Zustand) misst. Dies macht sie für die Zwecke dieser Arbeit unbrauchbar.

4.2.1.3 Einfluss des energetischen Ionenbombardements während der Abscheidung auf die Härtewerte

Energetisches Ionenbombardement führt zur Abnahme der Kristallitgröße [Sa82], [Ve87], Verdichtung der Korngrenzen [Ve87] und Bildung von Punktdefekten [Ve87], sowie zum Aufbau von einer kompressiven biaxialen Spannung in der aufwachsenden Schicht. Alle diese Effekte tragen zur Erhöhung der gemessenen Härtewerte bei. Die Änderung der Härte durch makroskopische Spannungen im Material wurde bereits von [Ko32] beschrieben. Bei einer Druckspannung wird die Härte höher, bei einer Zugspannung niedriger. In [Ts96] wurde gezeigt, dass die durch Nanoindentation gemessene Härtewerte ungefähr um den Wert der biaxialen Spannung erhöht, bzw. herabgesetzt werden. Für Hartstoffschichten wurden bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht, wo dieser Zusammenhang untersucht wurde [Oe97], [Ks00b], die oben genannte Regel der Härteänderung wurde jedoch bestätigt.

4.2.1.4 Durchführung der Härtemessung

Vor der Härtemessung wurde die zu messende Schicht mit einer Al_2O_3 - Poliersuspension (Partikelgröße: $0,05\mu m$, Hersteller: Buehler) auf Spiegel-

glanz poliert, um die Oberflächenrauigkeit herabzusetzen. Die Reste der Politur wurden sofort nach Beendigung des Poliervorgangs mit vollentsalztem Wasser gespült. Der Eindringkörper wurde unmittelbar vor der Durchführung der Messungen mit Alkohol und nach Abtrocknen durch zwei Eindrücke in eine Acrylglasscheibe vom Staub befreit. Die Richtigkeit der Formkorrektur wurde durch einige Messungen auf dem Standard für Formkorrektur überprüft. Danach wurden auf der Schicht mindestens 4 Messungen bei jeder vorgewählten maximalen Last (30, 50, 70 und 100 mN) durchgeführt. Die Belastungszeit sowie die Entlastungszeit betrug 60 s mit quadratischer Lasterhöhung (dieser entspricht bei einem Indenter ohne Spitzenverrundung eine lineare Eindringgeschwindigkeit). Die Verweilzeit bei maximaler Last betrug 10 s. Diese ist wichtig, um das Kriechen zu berücksichtigen (für empfohlene Kriechzeiten für verschiedene Materialien s. [Ch01]).

Die Korrektur der Spitzenverrundung sowie der Ausgleich der elastischen Verformung des Eindringkörpers und des Geräts wurde mittels der im Programm vorhandenen Korrekturfunktion gemacht. Als Standardmaterial wurde eine Scheibe aus monokristallinem Silizium benutzt, die vom Hersteller des Geräts geliefert wurde. Die Korrektur wurde immer dann gemacht, wenn die auf dem Standard gemessene Härte um mehr als 5 % von 10,3 GPa unterschiedlich war. Die Richtigkeit jeder Formkorrektur wurde durch Messungen der Härte von Saphir (21 GPa \pm 3 %) und β -SiC (32 GPa \pm 3 %) überprüft.

4.2.2 Messung der biaxialen Spannung aus der Verbiegung des beschichteten Substrats

Wenn auf ein ausreichend steifes Substrat eine Schicht abgeschieden wird, kann sie sich unter einer biaxialen Spannung befinden. Diese Spannung kann durch verschiedene Vorgänge induziert werden. Bei plasmagestützten Beschichtungs-techniken kann energetisches Ionenbombardement zum Aufbau einer kompressiven biaxialen Spannung führen. Ebenso kann sich eine Zug- oder Druckspannung bei Temperaturänderung bilden, wenn der Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht anders als der des Substrats ist. Die thermisch bedingte Änderung der biaxialen Spannung kann berechnet werden. Für eine dünne Schicht, deren Steifigkeit deutlich niedriger ist als des dicken Substrats, gilt:

$$\sigma_T = (\alpha_S - \alpha_F) E_S \cdot \Delta T \quad (4.6)$$

In dieser Gleichung ist σ_T die thermisch bedingte Spannung(-änderung), α der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient, E_S der elastische Modulus des Substrats und ΔT die Temperaturänderung. In der Abbildung 4.9 wird verdeutlicht, wie sich die thermisch bedingte Spannung einer TiN-Schicht auf verschiedenen Substraten entwickelt.

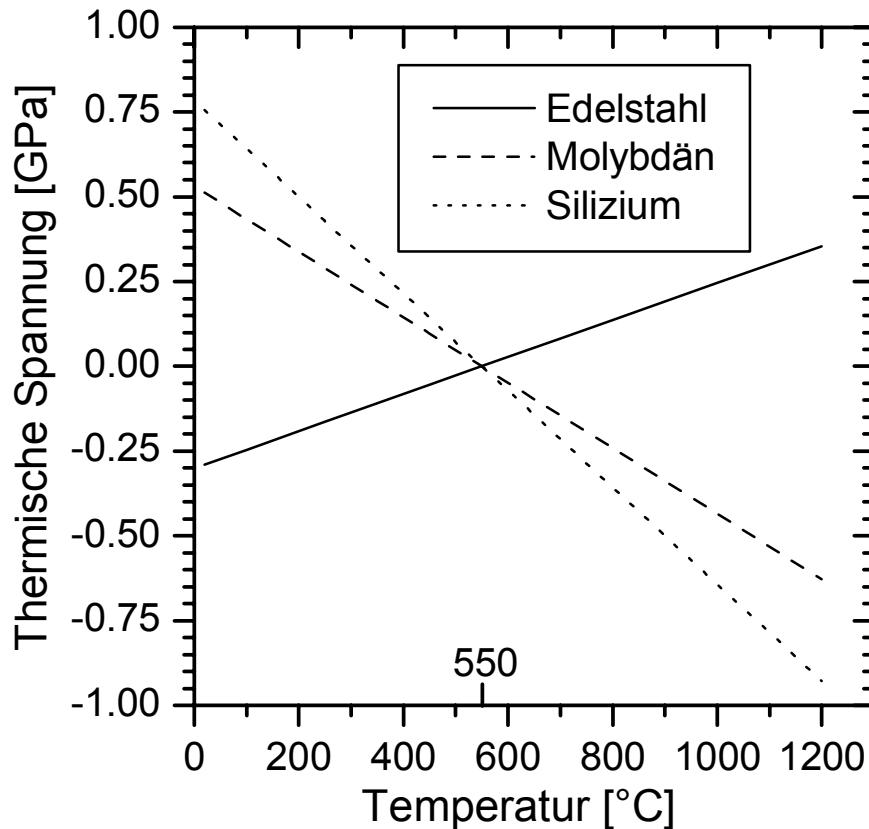


Abbildung 4.9: Thermisch bedingte biaxiale Spannungen, die in einer Schicht entstehen würden, die bei 550°C auf verschiedenen Substraten abgeschieden sein würde. Bei Temperaturen über ca. 800°C kommt es zu Relaxation der biaxialen Spannung. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur entwickelt sich dann eine Spannung, die dem Unterschied der Werte bei Raumtemperatur und bei der Hochtemperatur entspricht.

Die biaxiale Spannung, die durch den Beschichtungsprozess verursacht wird, kann man nicht exakt voraussagen. Es steht jedoch fest, dass sie bei Magnetronzerstäubung sowie Vakuumlichtbogen-Verdampfung mit steigender

Energiedichte an den Substraten steigt und erst bei Energiedichten über einige 100 eV/Atom wieder etwas sinkt [Mu98a] [Ks00b].

Wenn das Substrat nicht steif genug ist, um der Krafteinwirkung der einseitig abgeschiedenen unter biaxialen Spannung sich befindenden Schicht zu widerstehen, verbiegt er, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Spannung in der Schicht und im Substrat einstellt. Für einen beschichteten Streifen, bei dem die Dicke der Schicht t gegenüber der Dicke des Substrats D gering ist, hat Stoney [St08] die folgende Formel hergeleitet:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{D^2}{6t} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.7)$$

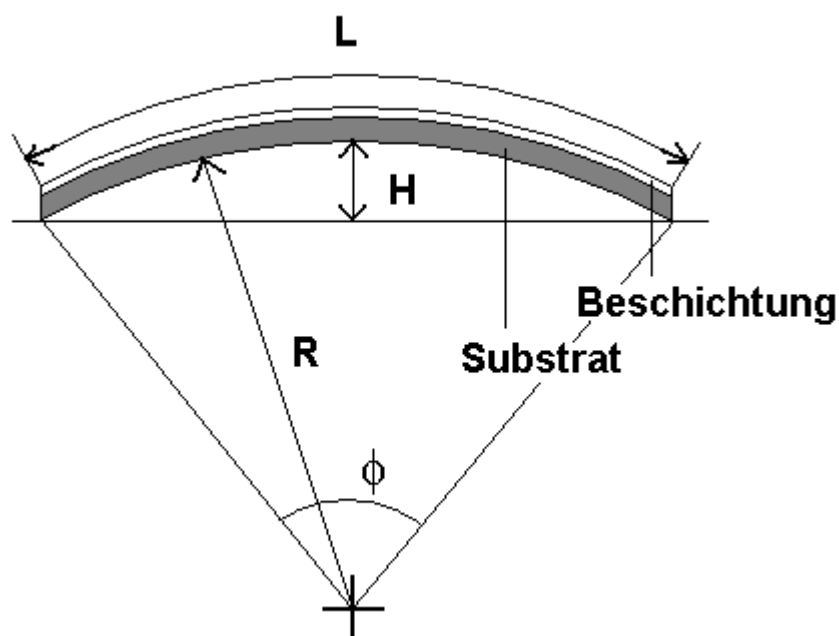


Abbildung 4.10: Abbildung zur Berechnung des Radius R von beschichtetem dünnen Streifen

Hier ist σ die Spannung der Schicht, R_1 und R_2 sind die Radien von dem verbogenen Streifen vor und nach der Abscheidung; E ist der elastische Modul und ν die Poisson-Konstante des Substrats. Die Länge des Streifens muss mindestens das 10-fache der Breite betragen, sonst werden zu niedrige biaxiale Spannungen berechnet [Vi95]. Der Streifen darf sich nicht während der Abscheidung verbiegen, sonst wird ein zu hoher Wert der Spannung berechnet. Aus diesem Grund wurde jeder Streifen im Reaktor an allen Ecken befestigt, wodurch an jeder Ecke ca. 1 mm^2

unbeschichtet blieb. In dieser Arbeit wurden Edelstahlstreifen mit den Abmessungen 30 x 3 x 0,3 mm beschichtet. Die Streifen wurden vor der Beschichtung auf Planarität kontrolliert und ggf. mit Hilfe von zwei Pinzetten begradigt. Die Zeichnung des Apparats, der für optisches Ausmessen der Höhe des Kreisbogens benutzt wurde, befindet sich im [Ne00]. Da die Berechnung der Radien $R_{1,2}$ aus Länge des Streifens L und Höhe des Kreisbogens H (Abbildung 4.10) nur numerisch möglich ist (s. Gleichung 4.8), wurden die Radien mit einem Programm in BASIC berechnet, das sich im Anhang befindet.

$$\cos \frac{L}{2R} = \frac{R-H}{R} \quad (4.8)$$

Die Herleitung dieser Gleichung befindet sich ebenso im Anhang.

4.2.3 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie können bei Feststoffen unter anderem die Kristallstruktur, Vorzugsorientierung, makroskopische und heterogene Spannungen sowie die Kristallitgröße bestimmt werden.

Die auf ein Material einfallende Röntgenstrahlung wird an den Elektronenhüllen der Atome elastisch gestreut¹⁾. Die Intensität dieser Streuung ist von der Elektronendichte in dem Material abhängig. Die konstruktive Interferenz, durch die in bestimmten Winkeln Intensitätsmaxima der gestreuten Strahlen entstehen, wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben:

$$2\delta \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.9)$$

Hier ist δ der Abstand der Gitternetzebenen eines kristallinen Materials, θ der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Gitternetzebene und λ die Wellenlänge der Strahlung. Für kubische Kristallgitter erhält man die Reflexe nur bei bestimmten Werten von δ , die beschrieben werden können als

$$\delta = \frac{d_0}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (4.10)$$

wo d_0 die Gitterkonstante des Materials ist und h , k , und l die Miller'schen Indizes der Netzebene. Bei kubisch flach zentrierten Gittern, wie z. B. diejenige von

¹⁾ Von anderen Effekten (z.B. Röntgenfluoreszenz, Compton'sche Streuung) abgesehen.

TiN gilt, dass h , k , und l entweder alle gerade oder alle ungerade sind. Die Gitterkonstante von TiN beträgt 0,4238 nm (Durchschnitt aus Werten von [Br39], [Na75] und [Ka75]). Die wichtigsten Reflexe sind in der Tabelle 4.3 aufgelistet.

Die Röntgenstrahlung wird durch jedes Material absorbiert. Dies beschreibt die Gleichung [No87]

$$\frac{dI}{I} = -\mu \cdot dz, \quad (4.11)$$

wo I die Intensität der Strahlung, μ der Lineare Absorptionskoeffizient und z die Materialdicke ist. Der Lineare Absorptionskoeffizient ist für jede λ und jedes Element charakteristisch und wird als Massenabsorptionskoeffizient (μ/ρ) tabelliert, wo ρ die Dichte des Elements ist. Bei Materialien, die aus mehreren Elementen bestehen, unterliegt er der Mischregel

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (4.12)$$

Hier ist w_i der Massenanteil des betreffenden Elements im Material. Die Massenabsorptionskoeffiziente sind in der Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Massenabsorptionskoeffiziente für Cu K_{α} -Strahlung, nach [Xr62]

Element	Ti	Si	N
$(\mu / \rho) [\text{m}^2 / \text{kg}]$	20,4	6,06	0,752

Weil die Intensität der benutzten Cu- K_{α} Strahlung beim Durchgang durch Material geschwächt wird, ist es notwendig, dass möglichst die ganze Schicht zur Beugung beiträgt, das unter der Schicht befindliche Substrat jedoch nur so wenig wie möglich. Wenn die erste Bedingung nicht erfüllt wird, beziehen sich die aus Diffraktogrammen berechneten Werte nicht auf die gesamte Schichtdicke; bei Nichterfüllung der zweiten Bedingung können starke Beugungsmaxima vom Substrat die Beugungsmaxima der Schicht überlappen.

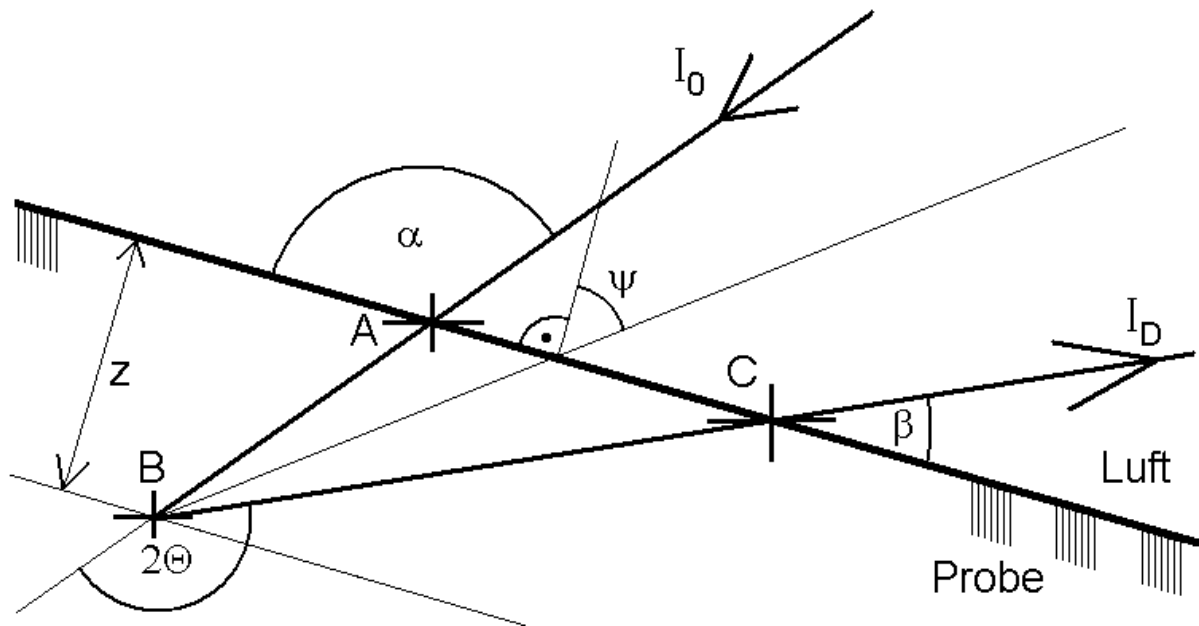


Abbildung 4.11: Die Weglänge des Röntgenstrahls in der Probe, $L = |AB| + |BC|$

Die gebeugte Intensität von einem Einheitsvolumen dV in der Tiefe z unter der Probenoberfläche ist

$$dI \propto e^{-\mu L} dV \quad (4.13)$$

wo L die Gesamtstrecke der Strahlung in der Probe ist. Für jeden ψ und θ -Winkel gilt (s. Abbildung 4.11):

$$L = z \cdot \left(\frac{1}{\sin(\theta + \psi)} + \frac{1}{\sin(\theta - \psi)} \right) \quad (4.14)$$

Man definiert eine Eindringtiefe $z = \tau$ (Gl. 4.14), für die eine solche Gesamtstrecke L besteht, dass

$$I = e^{-\mu L} = \frac{1}{e} \quad (4.15)$$

gilt. Für τ bekommt man aus (4.13) und (4.14) [No87]

$$\tau = \frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \psi}{2\mu \sin \theta \cos \psi} \quad (4.16)$$

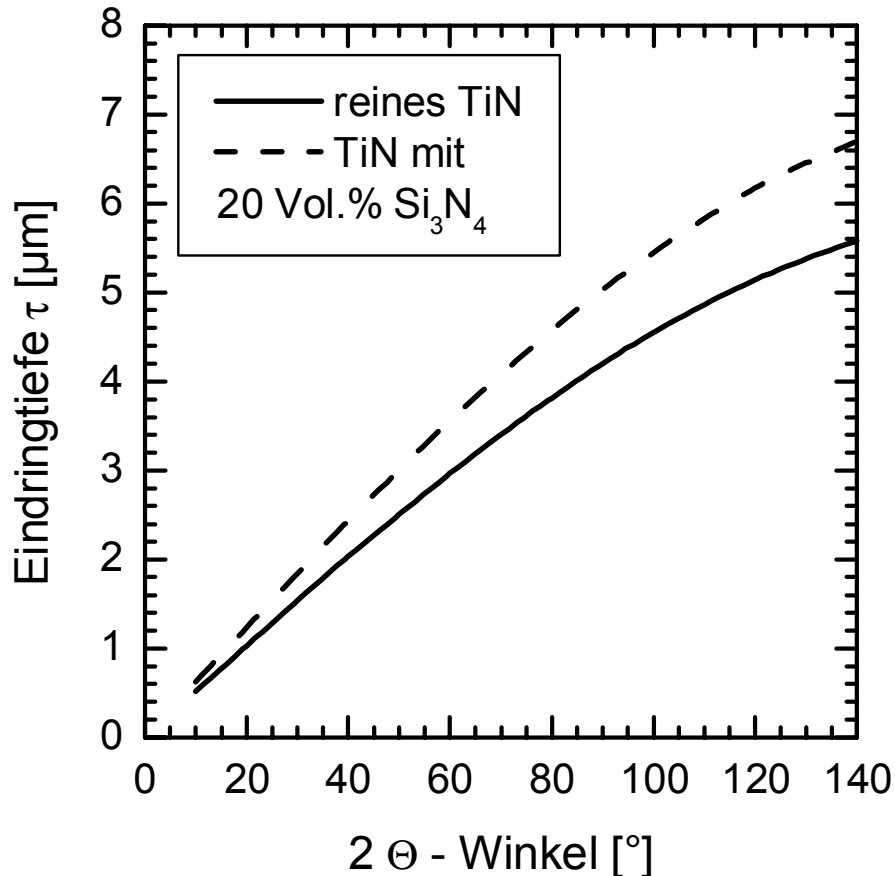


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Eindringtiefe τ auf dem 2θ -Winkel für die $\theta / 2\theta$ -Messanordnung. Die Konzentration von 20 Vol.% Si_3N_4 („percolation threshold“¹⁾) entspricht einer Siliziumkonzentration von ca. 8,1 Mol.%.

Der Symbol μ ist der Lineare Absorptionskoeffizient, ψ ist der Kippwinkel bei Bestimmung der biaxialen Spannung mit der $\sin^2\psi$ -Methode (s. Abschnitt 4.2.3.3). Die effektive Eindringtiefe wird in der Graphik (Abbildung 4.12) für reines TiN sowie TiN mit 20 Vol.% Si_3N_4 und vorhandenes Messinstrument gezeigt. Wie aus der Abbildung 4.13 ersichtlich, ist die Eindringtiefe bei der $\sin^2\psi$ -Methode bei niedrigeren Reflexen geringer, womit nur die oberflächennahe Schicht erfasst wird.

¹⁾ Bei dieser Konzentration wird ein Netzwerk von der weniger vertretenen Phase Si_3N_4 im TiN kontinuierlich. Die Grenze von 20 % gilt allgemein für dreidimensionale Netzwerke mit zwei Komponenten.

Aus diesem Grund ist es notwendig, die Messungen bei der Reflexe der höchstmöglichen Ordnung durchzuführen. Der in Kauf zu nehmende Nachteil ist, dass diese Reflexen schwächer sind, was längere Messzeiten erforderlich macht.

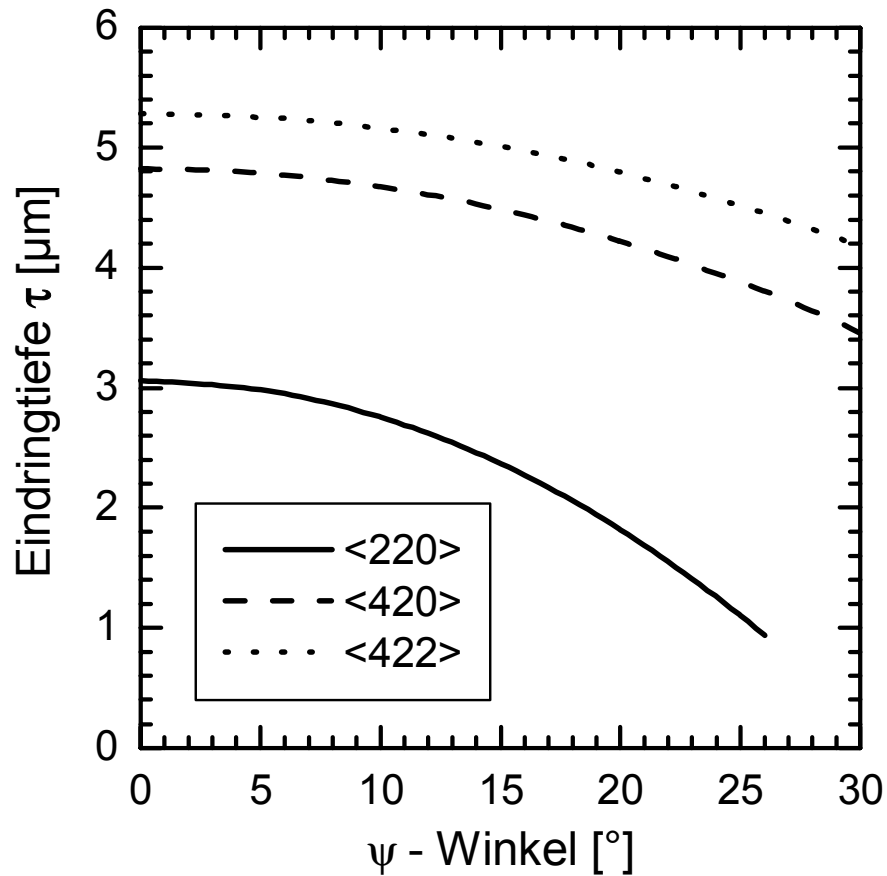


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Eindringtiefe τ vom ψ -Winkel bei verschiedenen Reflexen. Berechnet für reines TiN.

4.2.3.1 Bestimmung der Vorzugsorientierung

Die Gesamtfläche eines (hkl) Beugungsmaxima ist der Elektronendichte der entsprechenden (hkl) Netzebene im Material proportional. In einer Probe mit statistischer Verteilung der Gitternetzebenen (d.h. Pulver) ist das Verhältnis der Flächen der Beugungsmaxima für ein Material charakteristisch. Die abgeschiedene Schichten können jedoch eine Vorzugsorientierung aufweisen¹⁾. Die Bezeichnung der

¹⁾ Die Gründe hierfür werden im Abschnitt 3.1.6, "Das Struktur-Zonen-Modell," besprochen.

berechneten Reflexe der Vorzugsorientierung bezieht sich auf die Richtung parallel zur Probenoberfläche aufgrund der benutzten $\theta / 2\theta$ - Messanordnung.

Das am Diffraktometer installierte Programm zum Fitten der Diffraktogrammen gibt bei jedem Beugungsmaximum auch dessen Fläche an. Um das Intensitätsverhältnis der vorhandenen Beugungsmaxima zu berechnen, wurden die Peakflächen von allen vorhandenen Beugungsmaxima summiert und die Intensität von jedem Beugungsmaximum durch die Summe geteilt. Bei statistisch verteiltem TiN bekommt man die in der Tabelle 4.3 aufgelisteten Zahlen.

Tabelle 4.3: Intensitäten der Beugungsmaximen von statistisch verteiltem TiN im Bereich von $2\theta \in <20^\circ; 100^\circ>$. Die normierte Intensität wird bei der graphischen Darstellung der Vorzugsorientierung im Ergebnisteil benutzt. Bei dieser ist die über alle Reflexen summierte Intensität gleich 1.

<hkl>	2θ (Cu K_α)	Intensität [%]	Norm. Intensität
<111>	36,804	77	0,27305
<200>	42,611	100	0,35461
<220>	61,981	56	0,19858
<311>	74,198	25	0,08865
<222>	78,075	16	0,05674
<400>	93,332	8	0,02837

4.2.3.2 Berechnung der Kristallitgröße

Wegen Nicht-Idealitäten im Instrument, der Messanordnung und im gemessenen Material wird jeder Reflex in einem Diffraktogramm verbreitet. Die Beiträge zur Linienverbreiterung sind:

- instrumentelle Verbreiterung
- Verbreiterung aufgrund kleiner Korngröße (Kristallitgröße)
- Verbreiterung aufgrund heterogener Verzerrungen
- Verbreiterung aufgrund erhöhter Temperatur
- Verbreiterung durch sonstige Defekte: Versetzungen, lokale Spannungen

Die instrumentelle Verbreiterung wird durch nicht-monochromatische Röntgenstrahlung, Nicht-Idealität des Blendensystems, ungenauer Probenlage und der daraus resultierenden Abweichung von der fokussierenden Geometrie verursacht. Sie kann durch Messungen an einer Referenzprobe bestimmt werden.

Die Verbreiterung aufgrund kleiner Kristallitgröße wird durch die Scherrer-Formel beschrieben [KI74]:

$$\beta_k = \frac{k \lambda}{d_{hkl} \cos \theta} \quad (4.17)$$

β_k – durch kleine Kristallite verursachte Verbreiterung

k – Formfaktor

λ – Wellenlänge der Strahlung

d_{hkl} – Kristallitgröße in der Gitternetzebenen-Richtung (hkl)

Ursprünglich wurde diese Gleichung für Gauss'sche Profile der Beugungsmaxima und kubische Kristallite einheitlicher Größe hergeleitet, mit $k=0,94$ und β_k = Halbwertsbreite des untersuchten Peaks (Full Width at Half Maximum, FWHM). Von Stokes und Wilson [St42] wurde sie für effektive Kristallitgröße verallgemeinert. Mit $k=1$ und β_k gleich integraler Peakbreite (Peakfläche dividiert durch Peakhöhe) berechnet man aus dieser Gleichung den Volumendurchschnitt der Kristallitgröße senkrecht auf die Netzebene (hkl).

Die Verbreiterung aufgrund heterogener Verzerrungen, β_s , wurde in [St44] hergeleitet:

$$\beta_s = 4\varepsilon \cdot \tan \theta \quad (4.18)$$

Die Verzerrung des Gitters ε ist als Verhältnis der Netzebenenabstände im verzerrten (δ_s) und im relaxierten Gitter (δ_0) definiert:

$$\varepsilon = \frac{\delta_s}{\delta_0} \quad (4.19)$$

Eine genaue Analyse der Kristallitgrößen ist dann möglich, wenn für die Netzebene (hkl) mehrere Peakordnungen ($n \cdot h$, $n \cdot k$, $n \cdot l$), $n=2, 3, \dots$ zur Verfügung stehen. Die Warren-Averbach-Analyse [Wa69] ermöglicht eine Trennung der Verbreiterung des Beugungsmaxima durch geringe Kristallitgröße und durch heterogene Verzerrungen aufgrund ihrer unterschiedlichen Winkelabhängigkeit. Der

zusätzliche Vorteil der Warren-Averbach-Methode liegt darin, dass die instrumentelle Verbreiterung abgezogen wird. Somit können die Kristallitgrößen über ca. 10 nm deutlich genauer als mit der Scherrer-Formel bestimmt werden.

Die technischen Details der Berechnung der Kristallitgrößen befinden sich in der Dissertation von Nesládek [Ne00]. Die Kristallitgrößen wurden mit beiden Methoden durch das Programm WAXARD [Ne00] berechnet.

4.2.3.3 Berechnung der biaxialen Spannung ($\sin^2\psi$)

Wenn auf einem Festkörper eine Kraft einwirkt, verformt er sich. Wenn diese Kraft nicht hoch genug ist, um eine dauerhafte Verformung zu verursachen, erhält der Festkörper nach deren Beseitigung die ursprüngliche Form. Diese Verformung wird als elastisch bezeichnet. Die Dehnung (strain) ε wird definiert als

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4.24)$$

wo l_0 die Abmessung im unbelasteten Zustand und l die Abmessung unter Krafteinwirkung kennzeichnet. Die Dehnung ist nach dem Hooke'schen Gesetz (Gl. 4.25a) von der angelegten Spannung (Kraft geteilt durch den Querschnitt) σ linear abhängig. Bei Belastung in einer Richtung verändern sich jedoch auch die Abmessungen in den senkrecht auf die Belastungsachse liegenden Richtungen:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \sigma_{xx} \quad (4.25a)$$

$$\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = -\frac{\nu}{E} \sigma_{xx} \quad (4.25b)$$

Die Indizes xx , yy und zz kennzeichnen uniaxiale Dehnung bzw. Kompression, die Indizes xy , xz und yz Scherung. Man beachte, dass die Dehnung negativ ist, wenn sich das Material unter einer kompressiven Spannung befindet. Deswegen ist im solchen Fall auch die Spannung negativ.

Demzufolge sind in einer unter biaxialen Zugspannung stehenden Schicht die Atomabstände der parallel zur Spannung verlaufenden Gitternetzebenen geringer, und die dazu senkrecht stehenden größer. Darum kann auch eine Verschiebung der Beugungsmaxima gegenüber nicht gedehntem Material (s. Abbildung 4.14) im Diffraktogramm beobachtet werden. Dabei gilt

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \quad (4.26)$$

sowie für ein isotropes Material ($E = E_{XX} = E_{YY} = E_{ZZ}$)

$$\varepsilon_{XX} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{XX} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ}) \quad (4.27)$$

Es muss zwangsläufig $\sigma_{ZZ}=0$, weil die Z-Achse senkrecht zur Substratoberfläche steht und die Probe aus dieser Richtung keine Belastung¹⁾ erfährt. Im [No87] wird für diesen Fall die folgende Gleichung hergeleitet:

$$\frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{XX} + \sigma_{YY}) \quad (4.28a)$$

$$\sigma_{\phi} = \sigma_{XX} \cos^2 \phi + \sigma_{YY} \sin^2 \phi \quad (4.28b)$$

Mit der Annahme, dass die Biaxialspannung in beiden Richtungen gleich sind ($\sigma_{XX} = \sigma_{YY} = \sigma$), bekommt man

$$\frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1}{E} \sigma \sin^2 \psi + \frac{\nu}{E} \sigma \quad (4.29)$$

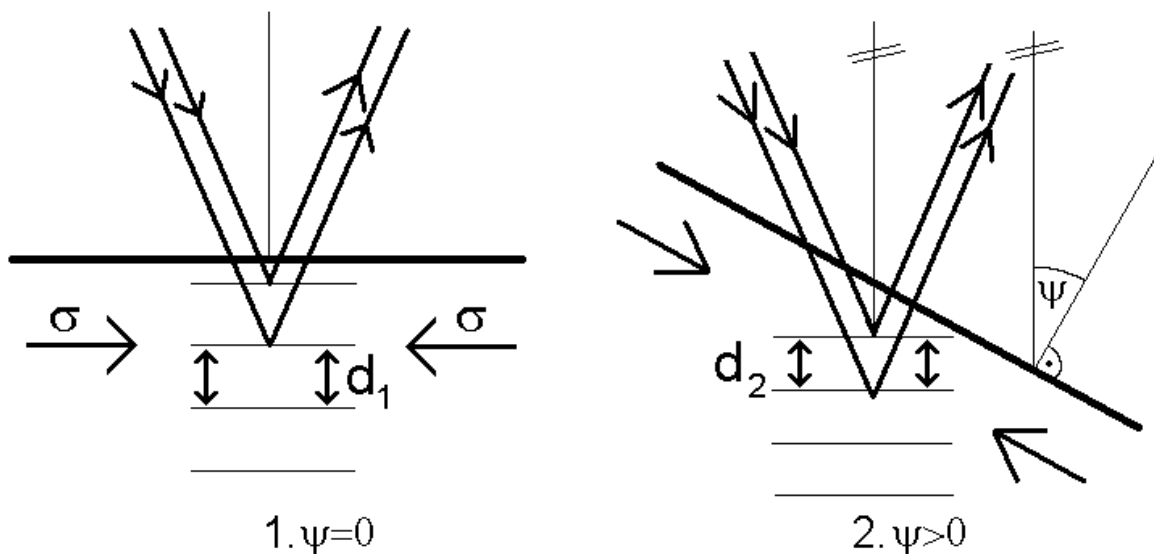


Abbildung 4.14: Das Grundprinzip der $\sin^2\psi$ -Methode. Die Gitternetzebenen, die schräg zur Richtung der kompressiven Spannung σ stehen (Fall 2.), sind weniger

¹⁾ Ausser Luftdruck, der jedoch isostatisch aus allen Richtungen wirkt. Die Kompression durch die Erdatmosphäre ($p=0,1$ MPa) ist bei den Werten von $E \geq 200$ GPa vernachlässigbar gering.

verformt (=voneinander entfernt, $d_2 < d_1$), was einen Peak mit einem verschobenen Maximum zu Folge hat.

Den Wert von σ_ϕ erhält man, wenn man voraussetzt, dass es einen ψ -Winkel gibt, bei dem $d_{\phi\psi} = d_0$. Somit erhalten wir die zweite Gleichung für das System mit zwei Unbekannten σ_ψ und d_0 . Wenn nun der lineare Fit der Funktion $d_{\phi\psi} = A \cdot \sin^2 \psi + B$ für die experimentell gewonnenen Werte gemacht wird, ist

$$d_0 = A \frac{2\nu}{(1+\nu)} + B \quad (4.30a)$$

$$\sigma = A \frac{E}{d_0(1+\nu)} \quad (4.30b)$$

4.2.3.4 Aufnahme der Diffraktogramme

Es wurde ein PC-gesteuertes Siemens D5000 Pulverdiffraktometer mit einer Cu-Röntgenröhre, Graphit-Sekundärmonochromator und Szintillationszählrohr benutzt. Die Röhre ($\lambda(\text{Cu } K_{\alpha 1}) = 1.54056 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; $\lambda(\text{Cu } K_{\alpha 2}) = 1.54439 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) wurde mit einer Spannung von 40kV und 30 mA Strom betrieben. Die Cu K_β -Strahlung wurde durch einen Nickel-Folie-Filter hinter der Divergenzblende entfernt. Die vom Substrat kommende gebeugte Strahlung gelangt über eine 2 mm breite Streustrahlblende und eine 0,6 mm breite Detektorblende zum Sekundärmonochromator und zum Szintillationszählrohr. Die instrumentelle Verbreiterung bei dieser Einstellung, gemessen an dem Si<111> Peak, beträgt ca. $0,08^\circ$. Die am Gerät installierte Software Diffrac AT Version 3.0 ermöglicht verschiedene Messanordnungen sowie Auswerten der Diffraktogramme.

Die Diffraktogramme zur Berechnung der Kristallitgröße und Vorzugsorientierung wurden in der $\theta / 2\theta$ (Bragg-Brentano) Messanordnung aufgenommen. Bei dieser Anordnung ist θ der Winkel zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und der Probenoberfläche und 2θ der Winkel zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und dem Detektor. Das θ wird in Schritten erhöht und die Intensität aufgezeichnet.

Die Peak-Halbwertsbreite betrug üblicherweise mehr als 0,5 Grad bei Reflexen mit den geringsten Ordnungen. Zum optimalen Fitten werden im Intervall der Halbwertsbreite ca. 10 Punkte benötigt, deswegen wurde eine 2θ -Schrittgröße

0,05° gewählt. Um ein genügend gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurde eine Schritt-Meßzeit 15 Sekunden gewählt. Die Diffraktogramme wurden im 2θ -Bereich von 20° bis 100° aufgenommen. In diesem liegen die intensivsten Beugungsreflexe von TiN, namentlich $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$, $\langle 222 \rangle$ und $\langle 400 \rangle$.

Bei den Messungen für die Bestimmung der Biaxialspannung wurden wegen günstigerer Eindringtiefe der Strahlung Beugungsreflexe höherer Ordnung gewählt. Je nach Vorhandensein der jeweiligen Reflexe wurden bei jeder Probe mindestens zwei von der Beugungsreflexen $\langle 220 \rangle$, $\langle 331 \rangle$, $\langle 420 \rangle$ und $\langle 422 \rangle$ durchgemessen. Diese Reflexe sind deutlich breiter, was durch die flächere Steigung der Sinus-Funktion bei $\Theta \rightarrow 90^\circ$ in der Gleichung (4.9) verursacht ist. Somit konnte eine 2θ -Schrittgröße 0,1° (bei $\langle 220 \rangle$) oder 0,2° benutzt werden. Die Schritt-Messzeit wurde je nach der Intensität des Maxima entweder 15 oder 30 s gewählt.

Jeder gemessene Peak wurde mit einer Pearson VII – Funktion gefittet. Aus den so gewonnenen Parametern der Peaks (d.h. der 2θ -Winkel des Beugungsmaxima, die Halbwertsbreite, die Peakfläche und der Pearson-VII-Exponent) wurden bei den Bragg-Brentano Messungen die Kristallitgrößen berechnet. Bei den Messungen für die Bestimmung der Biaxialspannung wurden nur die 2θ -Winkel der Beugungsmaxima benutzt.

4.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um die Morphologie der Schicht zu beurteilen, sowie die mit dem Last-Eindringtiefe-Verfahren gemessenen Härtewerte zu überprüfen ist es erforderlich, Aufnahmen von der Bruchkante, bzw. von dem Indenterabdrucks zu machen und diese auszuwerten. Dazu könnte man optische Mikroskopie anwenden, deren Auflösung jedoch zu niedrig ist¹⁾. Zu den besser auflösenden Methoden gehören Rasterelektronenmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie. Die letztere kann jedoch nicht angewendet werden, wenn die Oberfläche zu rau ist, weil dann der

¹⁾ Die Auflösung hängt u. a. von der Wellenlänge der benutzten Strahlung ab. Bei einem optischen Mikroskop, betrieben mit Licht im sehbaren Spektralbereich, beträgt sie deswegen mehr als 400 nm. Dagegen beträgt die Wellenlänge eines Elektrons mit 25 keV ca. $7,8 \cdot 10^{-12}$ m.

Tunnelstrom nicht unbedingt durch die Spitze der Nadel läuft. Somit würden Artefakte entstehen.

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist, wie die optische Mikroskopie, eine kontaktfreie Methode, bietet aber eine bessere Tiefenschärfe. Hinzu kommt der weitere analytische Vorteil, dass die hochenergetischen Elektronen in der zu untersuchenden Probe eine elementspezifische Röntgenstrahlung erzeugen, was eine Elementaranalyse der Probe möglich macht. REM ist nur auf elektrisch leitenden Schichten gut anwendbar. Diese Bedingung ist aber bei nanokompositen TiN/Si₃N₄ Schichten erfüllt. Darum ist Rasterelektronenmikroskopie die Methode der Wahl. In dieser Arbeit wurde ein JEOL 5900LV Elektronenmikroskop mit einem Röntec MSerie Röntgenfluoreszenzanalysator benutzt.

4.2.5 Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX)¹⁾

Die auf die Probe einfallenden Elektronen werden rückgestreut. Bei inelastischer Rückstreuung verlieren sie Energie durch Bremsstrahlung und Anregung innerer Atomschalen. Bei dem zuletzt genannten Prozess werden die Atome in der Probe ionisiert. Das fehlende Elektron wird durch eines aus einer höheren Schale ersetzt, wobei der Energieunterschied durch ein Photon oder ein Auger-Elektron abgegeben wird. Die Energie eines solchen Photons ist charakteristisch für das jeweilige Element, und wird durch das Moseley-Gesetz bestimmt:

$$E_{\text{PH}} = h\nu = E_{\text{B}}(1) - E_{\text{B}}(2) \quad (4.31)$$

E_{PH} ... Energie der Strahlung

h ... Planck-Konstante

ν ... Frequenz der charakteristischen Strahlung²⁾

$E_{\text{B}}(1)$, $E_{\text{B}}(2)$... Bindungsenergien des Elektrons im Anfangs- und Endorbital des Übergangs

¹⁾ Diese Methode wird manchmal auch als EDAX (Electron Dispersive Analysis of X-ray) bezeichnet.

²⁾ Die ursprüngliche Form von dem Moseley-Gesetz ist $\sqrt{\nu} = a(Z-b)$, wo ν die Frequenz der charakteristischen Strahlung und Z die Ordnungszahl des Elements ist. Die Werte von a und b sind in röntgendiffraktometrischen Tabellen aufgelistet.

Die Intensität der charakteristischen Strahlung hängt von der Konzentration des Elements, der Intensität des Elektronenstrahls, der Beschleunigungsspannung und der effektiven Ordnungszahl der Probe ab. Die Intensität der Strahlung, die den Detektor erreicht, wird zusätzlich von der Geometrie der analysierten Oberfläche und Absorptions- und Fluoreszenzverlusten innerhalb der Probe beeinflusst. Nach Abziehen der Bremsstrahlung und Korrekturen auf die oben erwähnte Faktoren können also die Konzentrationen der in der Probe vorhandener Elemente berechnet werden.

In dieser Arbeit wurde ein Röntec MSerie Röntgenfluoreszenzanalysator, angeschlossen an einem JEOL 5900LV Elektronenmikroskop, benutzt. Der Analysator besitzt einen Si(Li) Detektor. Da dieser durch Flüssigstickstoff gekühlt werden muss, befindet er sich im Hochvakuum, durch ein 7,5 μm dünnes Berylliumfenster von der Mikroskopkammer getrennt. Die Absorption des Fensters beeinträchtigt das gemessene Signal, vor allem bei niedrigerenergetischen Strahlung der Elemente der ersten Periode.

Das gemessene Spektrum wird durch das mitgelieferte Auswertungsprogramm verarbeitet. Zuerst werden Effekte beseitigt, die im Detektor und der Auswertungs elektronik entstehen (namentlich Escape-, Shelf- und Tail-Effekt). Dann werden die vorhandenen Elemente aufgrund Vorhandensein von Peaks mit charakteristischen Energien identifiziert. Da die automatische Methode bei dünneren Schichten auch Peaks von Substrat identifiziert (sowie V mit Ti- K_{β} verwechselt) und solche Elemente in die Ergebnisse einrechnen würde, musste die Liste von automatisch gefundenen Elementen manuell korrigiert werden.

Die Untergrund-Bremsstrahlung wird entweder manuell oder automatisch festgelegt und von dem gemessenen Spektrum abgezogen. In dieser Arbeit wurde sie automatisch festgelegt, weil manuelle Festlegung bei einem gleichen Spektrum jedes Mal ein verschiedenes Ergebnis ($\pm 10\%$) liefert.

Das "reine" Spektrum kann entweder durch einfaches Fitten mit den Gauss'schen Peaks entfaltet werden, oder durch die wesentlich robustere Spektrenrekonstruktion (Bayes-Entfaltung), die in dieser Arbeit benutzt wurde. Diese iterative Methode modelliert mathematisch die tatsächlichen statistischen Prozesse, die zur Linienverbreiterung und damit zu Linienüberlagerung führen [Rö99]. Das Spektrum von einem bekannten Verhältnis von Elementen wird berechnet und mit dem experimentellen Spektrum verglichen. Bei Ungleichheit wird das Verhältnis von

Elementen angepasst und es erfolgt die nächste Iteration. Die iterative Lösung ist deswegen notwendig, weil sich die Absorption der Elemente abrupt ändert, wenn die Energie des (in einem anderen Atom hergestellten) Röntgenstrahls die Schwellenenergie für einen Elektronenübergang erreicht.

Die Daten werden bei der Entfaltung auf Absorptions- und Fluoreszenz-Verluste korrigiert. Dabei wird die Intensität der Bremsstrahlung benutzt, um die Bestimmtheit des Systems der Gleichungen zu erhöhen. Somit ist es möglich, die Konzentration eines Elements mit Kernladungszahl < 11 zu bestimmen. Dies wäre sonst nicht möglich, weil die niedrigerenergetische Röntgenfluoreszenz von solchen Elementen durch das Berylliumfenster des Detektors absorbiert wird. Diese Entfaltungsprozedur wird im [Rö99] als PU-ZAF bezeichnet.

Die Einstellungen des Messsystems sind in der Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4: Parameter der EDX-Analysen

Beschleunigungsspannung	25 kV
Messzeit	60 s
Auflösung des Detektors	20 eV / Channel
Pulsdurchsatz	1300 s ⁻¹
Hintergrund abgezogen	automatisch
Auswertungsmethode	Spektrenrekonstruktion

4.2.6 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Ein Photon mit Energie höher als die Bindungsenergie eines Elektrons in der Elektronenhülle eines Atoms trifft ein. Die Energie wird übertragen und das Atom ionisiert. Das Elektron erhält eine kinetische Energie E_{KIN} ,

$$E_{\text{KIN}} = h\nu - (E_{\text{B}} + \delta E) \quad (4.32)$$

die dem Unterschied der Energie $h\nu$ des einfallenden Photons und der Summe von Bindungsenergie E_{B} des Elektrons und seinen Energieverluste δE (chemische Verschiebung, shake-up, shake-off, Multipletaufspaltung) gleich ist. Die Bindungsenergie E_{B} ist durch die Ordnungszahl des Elements sowie durch dessen chemischen Bindungszustand bestimmt. Die Energieverluste δE entstehen, wenn

das Elektron die Elektronenhülle des Atoms verlässt. Sie sind z.B. in [Sm94] aufgelistet.

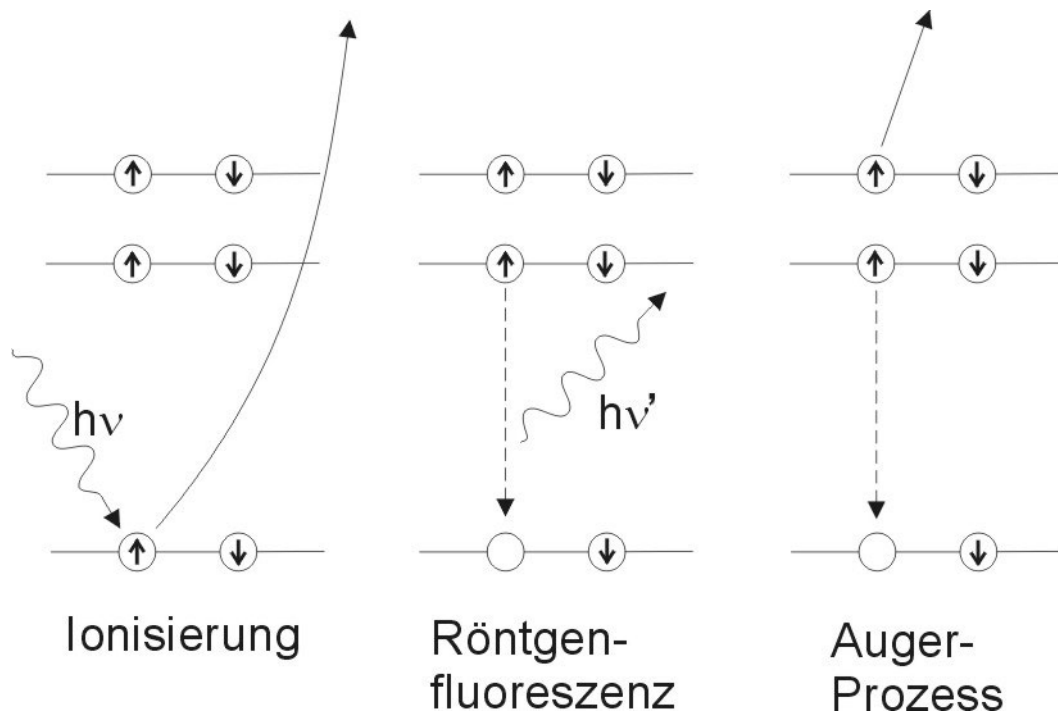


Abbildung 4.15: Prozesse bei der Röntgenelektronenspektroskopie

In dem ionisierten Atom wird der verlorene Elektron durch eines aus einer höheren Schale ersetzt. Die so frei gewordene Energie wird entweder durch die Emission eines Photons (Röntgenfluoreszenz), oder eines zweiten Elektrons (Auger-Prozess), abgegeben. In dem gemessenen Spektrum können also zwei Elektronenarten erscheinen: die Photoelektronen, deren Energie durch die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung beeinflusst wird, und die Auger-Elektronen deren Energie durch die Energieunterschiede zwischen Orbitalen im emittierenden Atom bestimmt ist. Deswegen werden in einer XPS-Anlage zwei Röntgenröhren mit Anoden aus verschiedenen Materialien benutzt. Beim Umschalten bleiben die Auger-Peaks bei gleichen kinetischen Energien, während sich die Photoelektronen-Peaks verschieben. Die aus der Probe austretenden Photo- und Augerelektronen erleiden verschiedene, statistisch auftretende Energieverluste. Dies beschränkt die Informationstiefe dieser Methode auf einige wenige Monolagen [Br79] [Br92].

4.2.6.1 Chemische Verschiebung

Dank der chemischen Verschiebung kann man die chemischen Bindungszustände der Elemente in der Probe feststellen. Die Bindungsenergie eines Elektrons in einer Rumpfschale ist durch die Bilanz zwischen der anziehenden Wirkung der positiven Kernladung und dem dieser entgegenwirkenden Einfluss der übrigen Elektronen des Atoms bestimmt. Geht das Atom eine chemische Bindung (in einem Molekül oder Festkörper) mit Atomen anderer Elektronegativität ein, verändert sich die Elektronendichte seiner Valenzschale und somit die gesamte, die Kernladung kompensierende Elektronendichte des Atoms. Dies resultiert in einer Veränderung der Bindungsenergien der Rumpfelektronen, der „chemischen Verschiebung“. In einfachen Molekülen ist die chemische Verschiebung dem Unterschied der Elektronegativitäten proportional. In einem Kohlenstoffhalogen-Molekül, als Beispiel, wo die Valenzelektronen des Kohlenstoffs zu den Halogenatomen verschoben sind, wird die Bindungsenergie der C1s-Elektronen erhöht und diejenige der Rumpfschalen der Halogene erniedrigt. In großen Molekülen, und insbesondere in Festkörpern, muss auch der Einfluss der nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, wie es die folgende Gleichung beschreibt:

$$\delta E = k \cdot \delta q_A + \sum_{A \neq B} \frac{\delta q_B}{r_{AB}} \quad (4.33)$$

Hier ist $k \cdot q_A$ die Ladungsdichte auf dem Atom A, die durch die Elektronegativität der Nachbaratome und Oxidationszustand von A beeinflusst wird. Der zweite Term beschreibt den Effekt der Ladungen der Nachbaratome B, die r_{AB} von A entfernt sind. Er ist vor allem bei ionischen Kristallen wichtig.

4.2.7 Elastische Rückstreuung (ERD)

Bei der elastischen Rückstreuung werden hochenergetische Ionen in die Probe eingeschossen, sie geben Energie an Atome in der Probe über, diese verlassen die Probe und werden registriert.

Ein Projektil-Ion (z.B. Cl, Ar, Kr, Xe) mit Energie $E_0 = 0,5 \div 20$ MeV wird unter einem kleinen Winkel α in die Probe eingeschossen (s. Abbildung 4.16). Er verliert kontinuierlich Energie durch Interaktion mit den Elektronenhüllen der Atome, bis in der gegebenen Tiefe x der Verlust $\Delta E_P(x)$ beträgt. Auf das Atom des Probematerials (Ejektill) gibt er die Energie E_R' über:

$$E'_R = k(E_0 - \Delta E_P(x)) \quad (4.34)$$

Der Kinematische Faktor k gibt den Bruchteil der Energie an, die beim elastischen Stoß übertragen wird:

$$k = 4 \frac{M_P M_R}{(M_P + M_R)^2} \cos^2 \Theta \quad (4.35)$$

Hier sind M_P und M_R die Massen des Projektils und des Atoms in der Probe. Θ ist der Streuwinkel.

Das aus der Probe gestreute Atom erleidet beim Weg zur Oberfläche der Probe Verluste $\Delta E_R(x')$, wo x' die in der Probe zurückgelegte Distanz ist. Seine Energie beim Eintritt ins Detektor ist somit:

$$E_R(x) = k(E_0 - \Delta E_P(x)) - \Delta E_R(x') \quad (4.33)$$

Im Detektor werden Energie sowie Masse und Kernladung der ankommenden Partikel gemessen. Aus diesen Informationen kann man ein Tiefenprofil von der atomaren Zusammensetzung der Probe zusammenstellen.

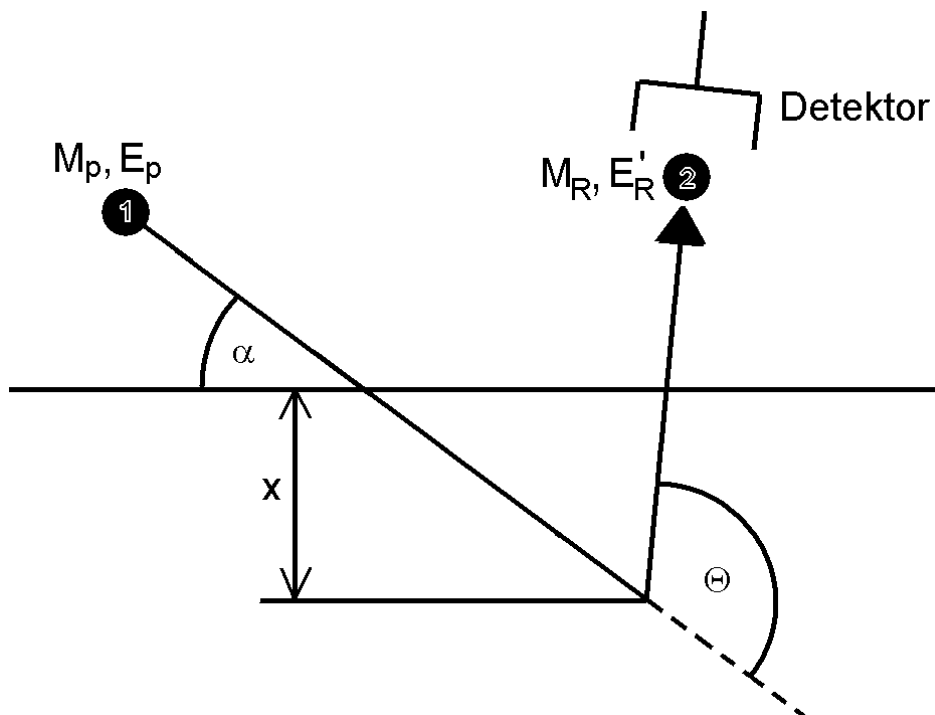


Abbildung 4.16: Prinzip der ERD. Das eingeschossene Partikel ist als (1) gekennzeichnet, während das emittierte (2) aus dem Probenmaterial kommt. Zu dem Zusammenstoß kommt es in der Tiefe x .

5. Ergebnisteil

5.1 Abscheidung mit indirekt gekühltem Magnetron

5.1.1 Optimierung der Abscheideparameter

Um geeignete Prozessparameter zu finden, wurden Vorversuche durchgeführt, bei denen reines TiN abgeschieden wurde. Als Basisparameter wurde der Druck von 2,0 Pa gewählt. Da mit reinem Stickstoff die Entladungsspannung 1200 Volt (bei gewünschter Leistung von 3 kW) überstieg was zur Instabilität der Entladung führte, musste die Entladung in einem Argon/Stickstoffgemisch betrieben werden. Bei Anwendung von 70 % N₂ und 30 % Ar wurde die Spannung von 1200 V nicht überschritten. Deswegen wurde bei diesem Verhältnis von Gasen die optimale Substrathaltervorspannung (Bias) gesucht. Die daraus sich ergebende Abhängigkeit der Härte und Biaxialspannung sieht man in Abbildung 5.1.

Bei der darauffolgenden Testabscheidung mit SiH₄/H₂-Gemisch wurde jedoch die Entladung instabil, wahrscheinlich weil auf den nicht zerstäubten Stellen der Targetoberfläche eine isolierende Schicht von Si₃N₄ aufwuchs, die durch periodisches Aufladen in fast regelmäßigen Abständen Übergänge der Entladung in Lichtbogen verursachte. Für die weiteren Abscheidungen wurde also ein Verhältnis von 50 % N₂ und 50 % Ar gewählt, bei dem die Entladungsspannung 1100 Volt erreichte und bei dem die Anzahl der Lichtbogen sowie die kompressive biaxiale Spannung herabgesetzt und die Abscheiderate um ca. 40 % auf etwa 1,16 nm/s (bei reinem TiN) erhöht werden konnte, wie es in Tabelle 5.1 dargestellt ist.

Tabelle 5.1: Vergleich der Abscheiderate und biaxialen Spannung bei zwei Schichten, die mit 70 % N₂ / Ar, bzw. 50 % N₂ / Ar abgeschieden wurden. Sonstige Parameter: Druck 2,0 Pa, Substrathalter-Vorspannung (Bias) -200 V

Bezeichnung	N ₂ - Flow [sccm]	Ar - Flow [sccm]	Abscheiderate [nm/s]	Biaxiale Spannung [GPa]
22.10.99	17,9	7,3	0,835	- 3,5
05.01.00	14,3	14,3	1,160	- 1,6

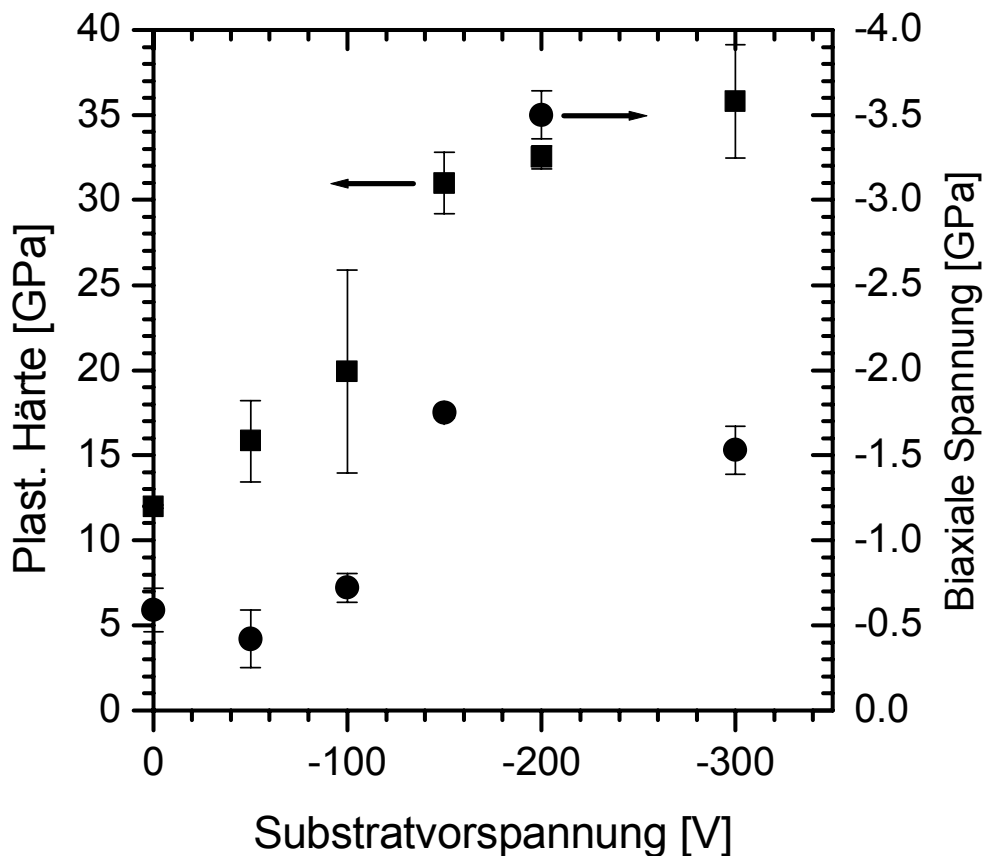


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Härte und Biaxialspannung reiner TiN-Schichten von der Substrat-Vorspannung. Die Schichten wurden bei einem Druck von 2,0 Pa, Gasflüssen von N₂: 17 sccm, Ar: 7,3 sccm, und Substrattemperatur 550°C abgeschieden. Die Schichtdicke betrug 15 µm bei der Probe, die bei -150 V abgeschieden wurde und 6,1 - 7,1 µm bei den anderen Proben.¹⁾ Die Härtewerte sind Mittelwerte aus je 3 Messungen bei 30, 50 und 70 mN.

Die Röntgendiffraktogramme der Proben dieser Serie (Abbildung 5.2) zeigen klar, dass das TiN bei allen Vorspannungen <200>-vorzugsorientiert vorliegt. Dies ist ein Unterschied gegenüber vielen anderen Arbeiten und wahrscheinlich auf die hohe Substrattemperatur in dieser Arbeit zurückzuführen. Es wurde keine Arbeit gefunden,

¹⁾ Die Schichtdicke wurde bei jeder Schicht aus REM-Aufnahmen der Bruchkante bestimmt. Diese Werte wurden mit den gravimetrisch bestimmten Schichtdicken verglichen. Da der Fehler bei der gravimetrischen Bestimmung weniger als 10 % beträgt, wurden bei allen neueren Schichten die Dicke nur gravimetrisch bestimmt und gelegentlich durch REM-Bruchkantenaufnahmen überprüft.

in der die Substrate bei 550°C mit reaktiver Magnetronzerstäubung durch TiN beschichtet wurden, um die Ergebnisse zu vergleichen.

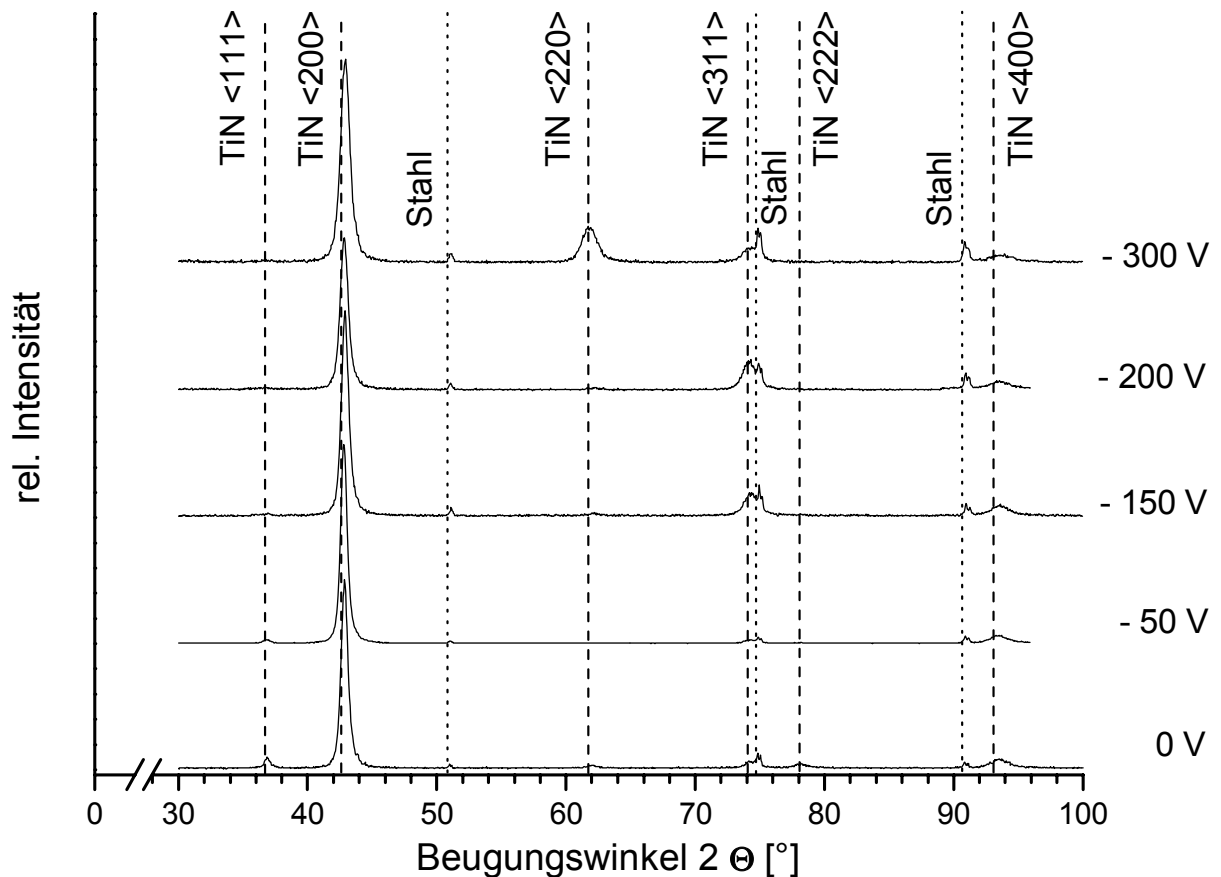


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramme der Proben der Vorversuchs-Serie mit variierender Substrat-Vorspannung. Gemessen in der Bragg-Brentano-Geometrie mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung. Die Schichten wurden bei einem Druck von 2,0 Pa, Gasflüssen von N_2 : 17 sccm, Ar: 7,3 sccm und einer Substrattemperatur von 550°C abgeschieden. Die aus REM-Aufnahmen bestimmte Schichtdicke betrug 15 μm bei der Probe, die bei -150 V abgeschieden wurde und 6,1 - 7,1 μm bei den anderen Proben.

Aufgrund der REM-Aufnahmen von Bruchkanten (Abbildung 5.3) kann man erkennen, dass die Vorspannung, die zu einer verdichteten Schichtstruktur (Zone 2 im Thorntonschen SZM) führt, mindestens -200 Volt betragen muss.

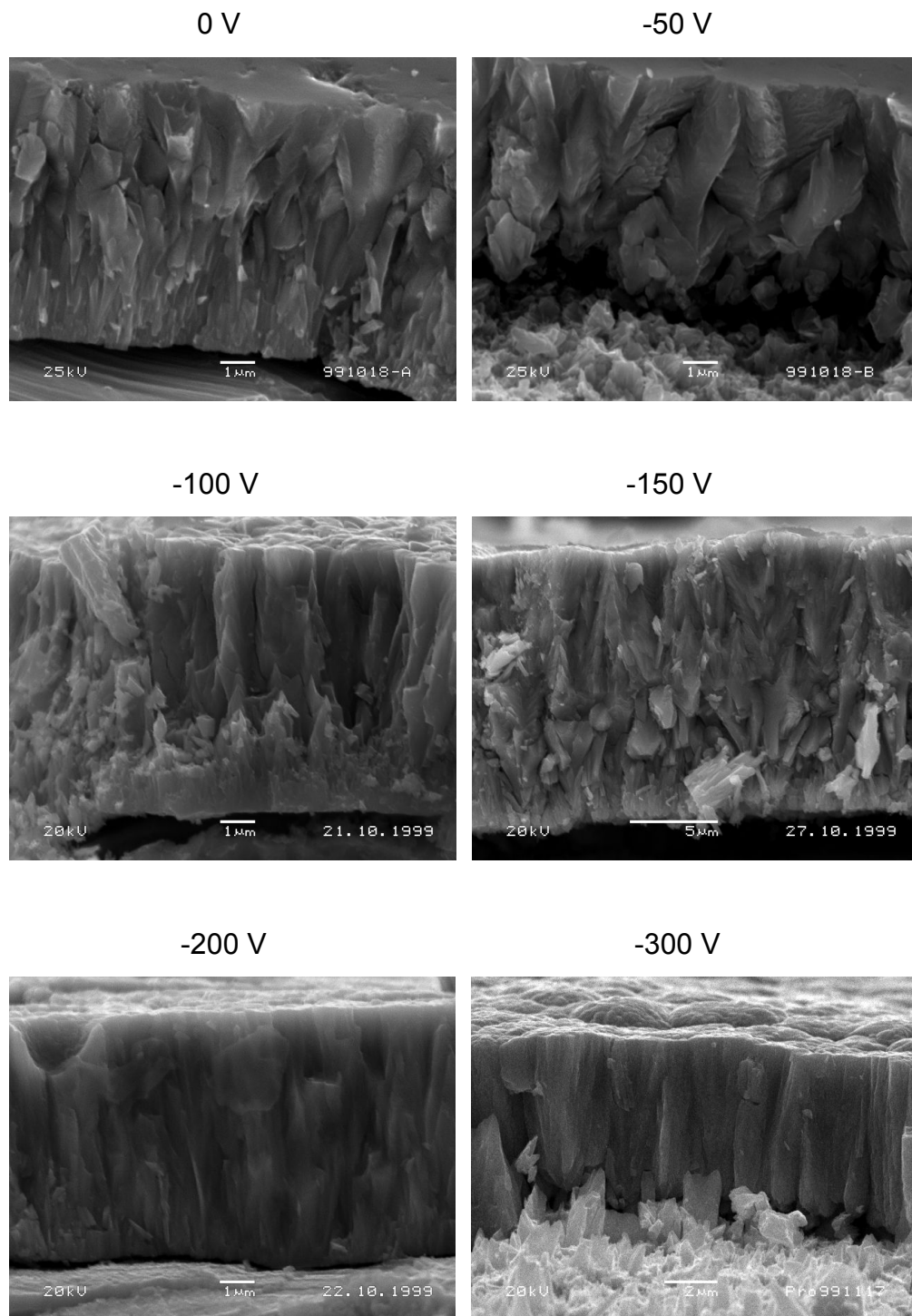


Abbildung 5.3: Änderung der Schichtstrukturen bei steigender Vorspannung. Die Schichten wurden bei einem Druck von 2,0 Pa, Gasflüssen von N₂: 17 sccm, Ar: 7,3 sccm, und Substrattemperatur 550°C abgeschieden. Die aus REM-Aufnahmen bestimmte Schichtdicke betrug 15 μm bei der Probe, die bei -150 V abgeschieden wurde und 6,1 - 7,1 μm bei den anderen Proben.

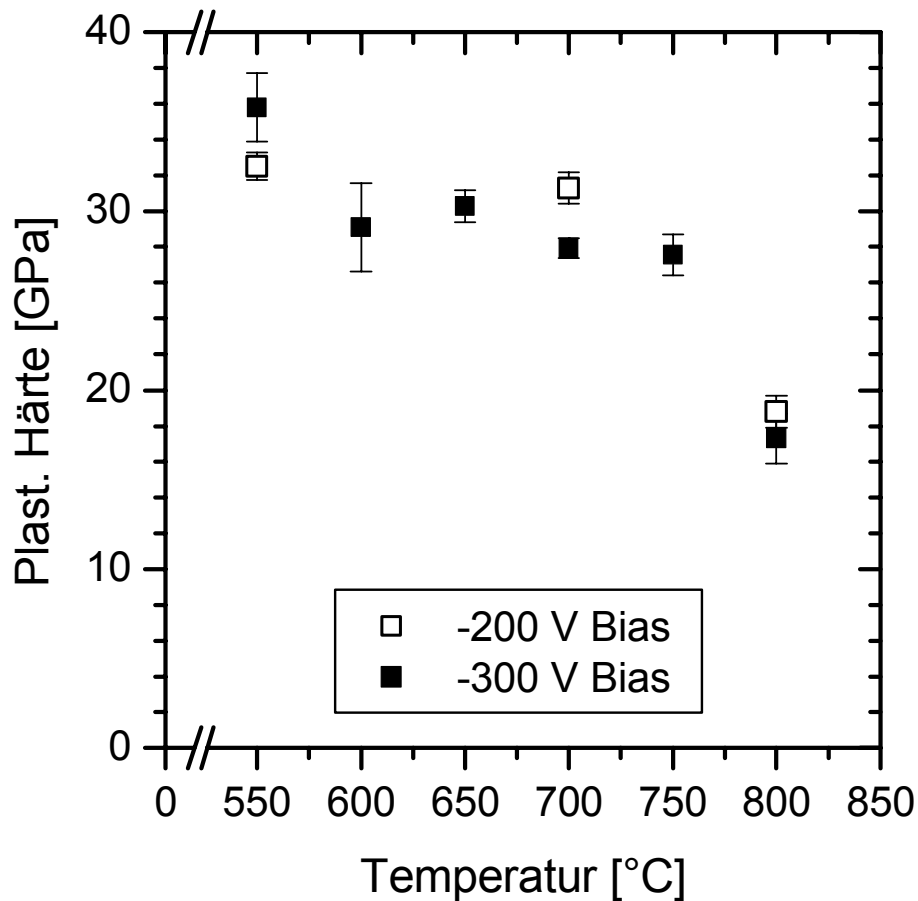


Abbildung 5.4: Die bei Raumtemperatur gemessene Härte von reinem TiN als Funktion der Temperatur bei 30-minütigem Tempern in $N_2 + 10\% H_2$ (Abscheidebedingungen: 2,0 Pa Druck, 70 % $N_2 + 30\% Ar$, 550°C Substrattemperatur).

Die bei Substratvorspannungen von -200 und -300 V abgeschiedenen Schichten wurden je 30 Min bei steigenden Temperaturen getempert und die Härte gemessen. Die Abhängigkeit der Härte von der Temperatur bei dem jeweiligen Tempern befindet sich in Abbildung 5.4, die Änderung der Gitterkonstanten ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Man beobachtet, dass nach dem Tempern bei 800°C die Härte auf die für TiN üblichen Werte von ca. 19 GPa sinkt. Dies gilt für viele andere Beispiele [He97], [Ka01]. Karvánková et al. [Ka01] haben bei ZrN/Ni und CrN/Ni eine Senkung der Härte beobachtet, die auf Abbau der biaxialen kompressiven Spannung zurückzuführen ist. Für ZrN/Cu hat Musil [Mu99] gefunden, dass die Härte von ≈ 50 GPa auf ca. 25 GPa sinkt wenn die Abscheidetemperatur von 300°C auf 600°C zunimmt.

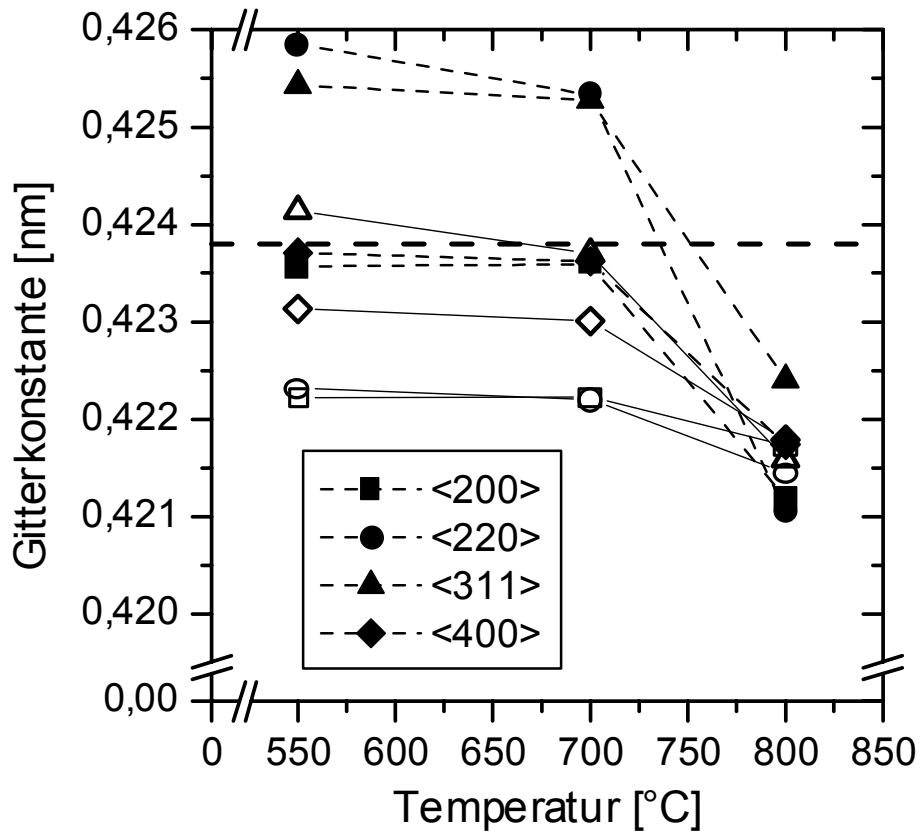


Abbildung 5.5: Aus verschiedenen Netzebenen berechnete Gitterkonstanten von reinem TiN, der bei 2,0 Pa Druck, 70 % N₂ + 30 % Ar, und 550°C Substralthaltertemperatur abgeschieden wurde, als Funktion der Temperatur bei vorgehendem 30-minütigen Tempern in N₂ + 10 % H₂. Die leeren Symbole (o) beziehen sich auf die bei einem Bias von -200 V, die vollen (•) auf die bei -300 V abgeschiedene Schicht.

Die aus verschiedenen Netzebenen berechneten Gitterkonstanten erreichen nach dem Tempern bei 800°C ungefähr die gleichen Werte. Die Gitterkonstanten der bei -200 V abgeschiedenen Schicht sind ohne Tempern weniger unterschiedlich als bei der bei -300 V abgeschiedenen Schicht. Dies deutet auf interne Spannungen oder sogar plastische Verformung einiger Gitternetzebenen [Pe89] bei der letzteren Schicht. Für die Abscheidungen von TiN/Si₃N₄ wurde deswegen die Vorspannung von -200 V und die in der Tabelle 5.2 angegebenen Parameter benutzt.

Tabelle 5.2: Gewählte Parameter der Abscheidungen mit dem indirekt gekühlten Magnetron

Gewählte Parameter	
Gesamtdruck	2.0 Pa
N ₂ – Partialdruck	1.0 Pa
N ₂ – Flow	17 – 18 sccm
SiH ₄ / H ₂ – Flow	0 – 16 sccm
Ar – Flow	17 – 1 sccm ¹⁾
Entladungsspannung (Anode-Kathode)	-1100 V
Substrathalter-Spannung (Bias)	-200 V
Substrathalter-Temperatur	550°C
Substrat-Temperatur	450 – 650°C ²⁾
Abscheidezeit	100 Minuten

Tabelle 5.3: Resultierende Parameter der Abscheidungen mit dem indirekt gekühlten Magnetron

Resultierende Parameter	
Abscheiderate	1.02 – 1.34 nm/s
Schichtdicke	5.8 – 7.9 µm
Entladungs – Strom	2.41 – 2.95 A
Entladungs – Leistung	2.66 – 3.27 kW

5.1.2 Abscheiderate

Bei reiner reaktiven Magnetronzerstäubung ist die Abscheiderate bei einem bestimmten Druck durch die auf der Targetoberfläche dissipierte Leistungsdichte bestimmt, und nicht durch Strom oder Spannung alleine [z.B. Sp89a]. Bei der kombinierten CVD + Zerstäubung würde man erwarten, dass zu der „Zerstäubungs-Abscheiderate“, die durch Magnetron-Leistung bestimmt ist, die durch Silanzufuhr bestimmte „CVD-Abscheiderate“ addiert wird. Dies konnte hier nur teilweise bestätigt werden (s. Abbildung 5.6). Mit steigender Zufuhr des Silan-Wasserstoffgemisches

¹⁾ Um bei steigendem SiH₄ / H₂ – Flow den Flow (und somit Partialdruck) von N₂ ungeändert zu halten, musste der Argon – Flow dementsprechend verringert werden.

²⁾ Zirka-Angaben; die Temperatur steigt während der Abscheidung.

beobachtet man zunächst eine kleine Erhöhung der Abscheiderate, gefolgt vom Abfall. Um dieses Verhalten richtig zu verstehen, muss man zuerst analysieren, wodurch die Magnetron-Leistung beeinflusst wird.

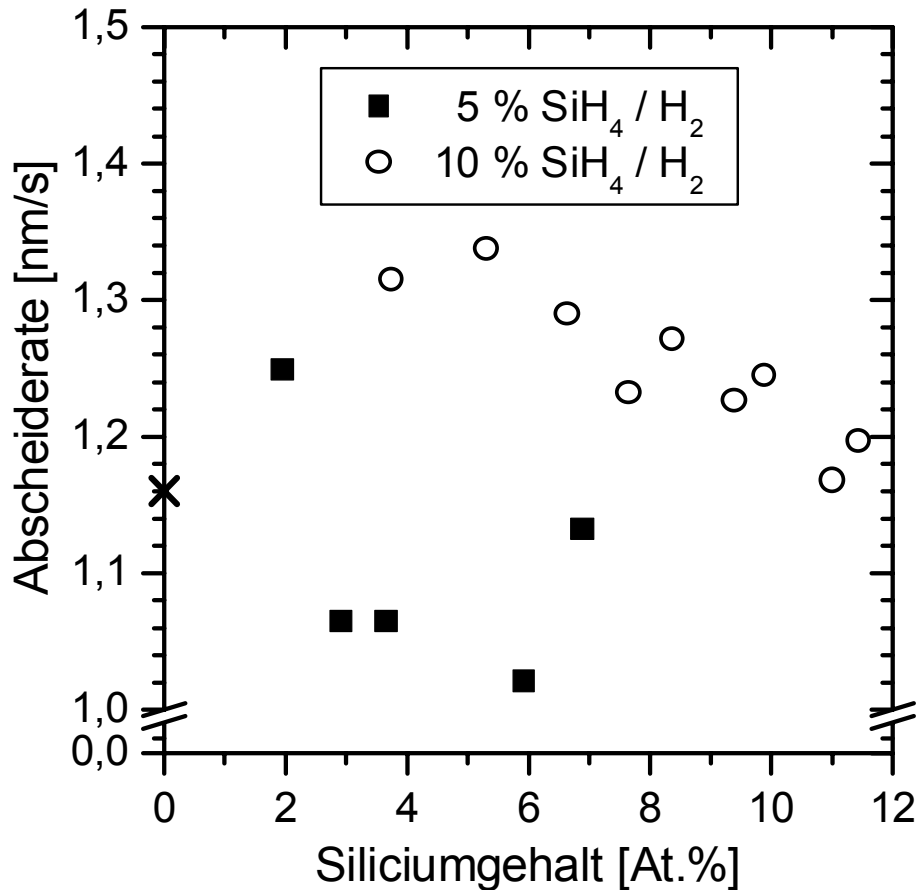


Abbildung 5.6: Abscheiderate als Funktion des Siliciumgehalts der abgeschiedenen Schichten. Der Punkt „X“ kennzeichnet eine reine TiN-Schicht. Die Parameter der Abscheidungen sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet. Der Siliciumgehalt wurde durch EDX bestimmt und ist der Silan-Flowrate proportional (s. Abbildung 5.12 auf Seite 74).

Mit der vorhandenen Ausrüstung kann während der Abscheidung die Spannung, nicht aber die Leistung konstant gehalten werden. Die Leistung steigt mit steigender Silanzufuhr (s. Abbildung 5.7) und konsequent sollte auch die Zerstäubungsrate steigen. Stattdessen wird ein kompliziertes Verhalten beobachtet. Eindeutig ist jedoch, dass die Abscheiderate mit steigendem Wasserstoffanteil im zugeführten Gas sinkt, wie es die Abbildung 5.8 deutlich macht. Diese Tatsache ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Zerstäubungsausbeute von

Titan durch Wasserstoff sehr gering ist und dass eine silan- und wasserstoffhaltige Entladung wegen höherer Elektronenenergieverluste (Anregung der Molekülschwingungen u.a.) eine höhere Feldstärke im Plasma benötigt. Dadurch wird in dem Plasma mehr Leistung dissipiert. Bei einer und derselben in die Entladung eingespeisten Leistung ist der für die Zerstäubung am Target zur Verfügung stehende Anteil geringer. Besonders wichtig ist die Tatsache, dass der höhere Anteil der Spannung über dem Plasma eine niedrigere Ionenenergie am Target zur Folge hat.

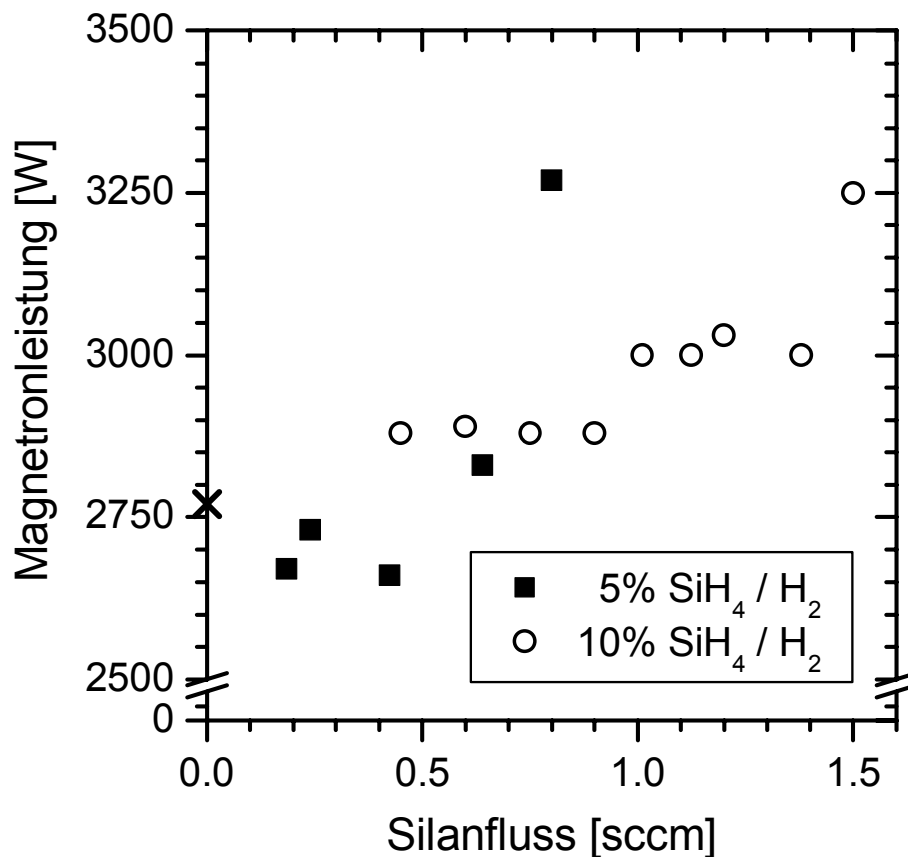


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Magnetronleistung von der Silanzufuhr. Der Punkt „X“ kennzeichnet eine reine TiN-Schicht. Die Parameter der Abscheidungen sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet.

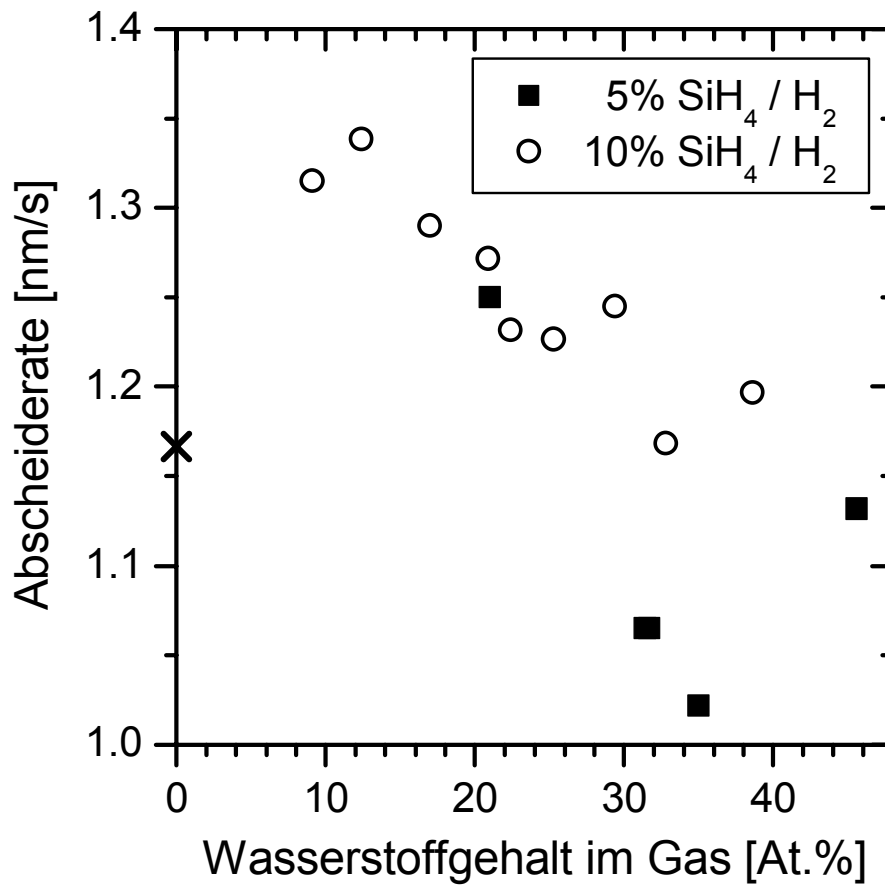


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Abscheiderate von dem aus Flowraten berechneten Wasserstoffgehalt im eingeleiteten Gas. Der Punkt „X“ kennzeichnet eine reine TiN-Schicht. Die Parameter der Abscheidungen sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet.

5.1.3 Zusammensetzung der Schichten

In allen hier untersuchten Schichten befinden sich nach EDX Titan, Silicium und Stickstoff. In den an drei repräsentativ ausgewählten Schichten durchgeführten XPS-Analysen ist Titan ausschließlich als TiN (s. Abbildung 5.9) und Silicium ausschließlich als Si₃N₄ (Abbildung 5.10) vorhanden.

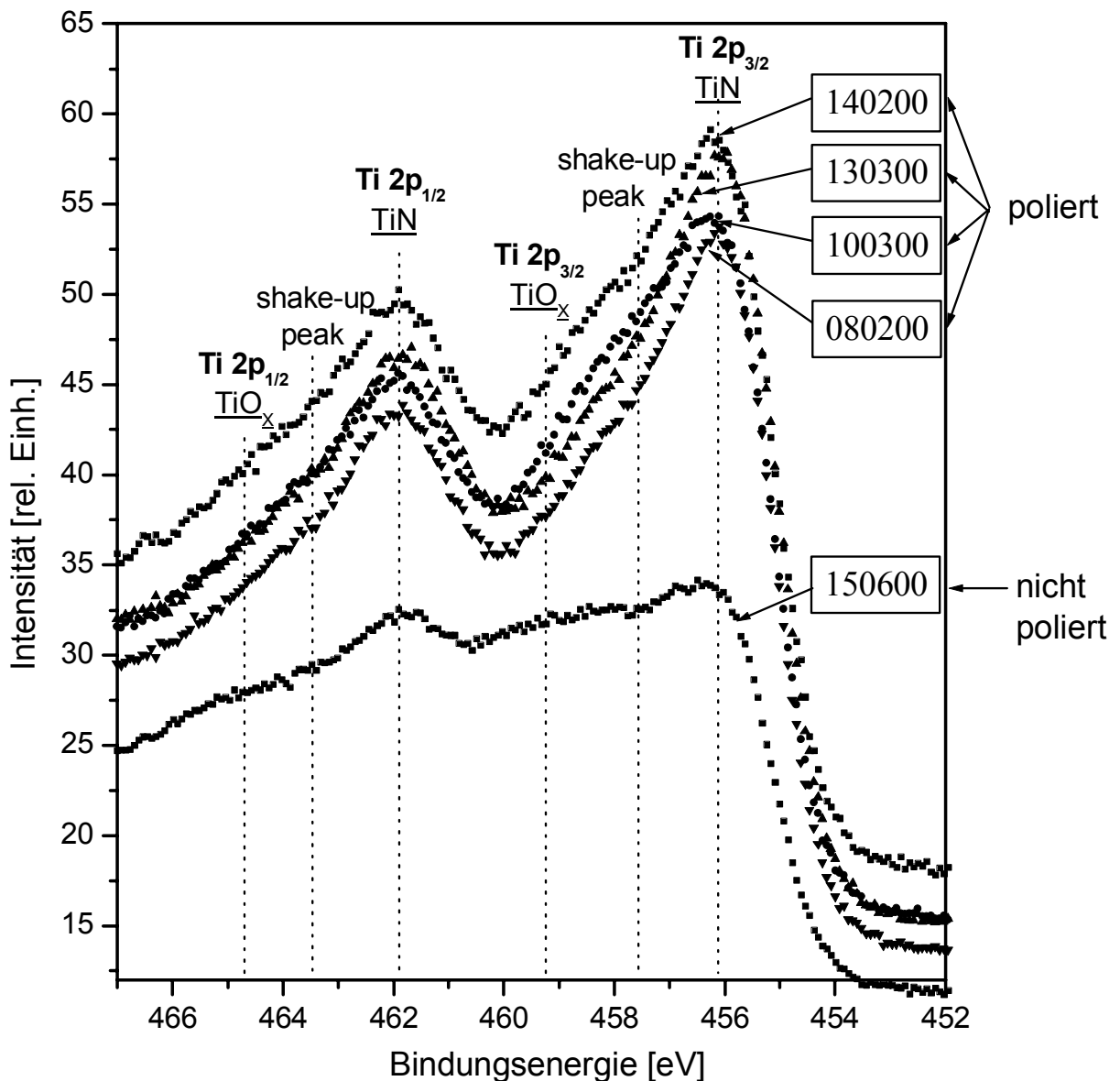


Abbildung 5.9: XPS – Spektren des Titan 2p Peaks von ausgewählten Proben. Die Parameter der Abscheidungen sowie die Zusammensetzung der Schichten sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet. Bei den als poliert gekennzeichneten Proben wurde vor der Messung die Oberfläche poliert, um die Oberflächenrauigkeit herabzusetzen und somit die Beseitigung der Oberflächenoxide durch Sputtern zu erleichtern. Bedingungen der XPS-Analyse: Strahlung Al K_{α} ; 180 Min. gesputtert (3 kV, 10 mA), 256 Kanäle, 5 x 2 Min. Scanzeit.

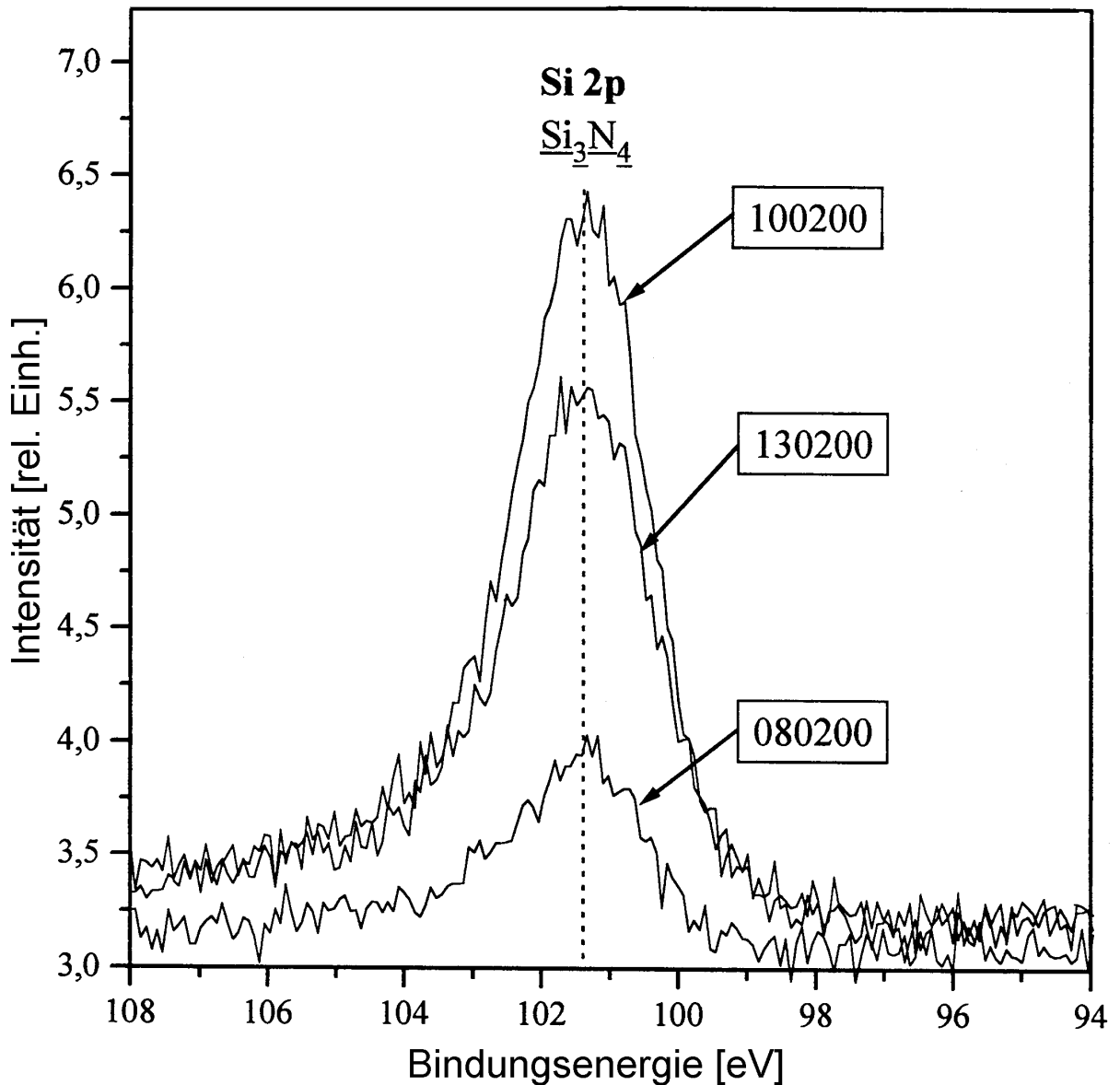


Abbildung 5.10: XPS – Spektren des Silicium 2p Peaks von ausgewählten Proben. Die Parameter der Abscheidungen sowie die Zusammensetzung der Schichten sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet. Bedingungen der XPS-Analyse: Strahlung Al K_{α} ; 180 Min. gesputtert (3 kV, 10 mA), 256 Kanäle, 5 x 2 Min. Scanzeit.

Tabelle 5.4: Parameter der Abscheidungen, bei welchen die Schichten durch XPS analysiert worden sind. Die Härte ist ein Durchschnitt aus je 3 Messungen bei 30, 50 und 70 mN maximaler Last. Die Flows von SiH₄ wurden von den Flows des SiH₄ / H₂ - Gemisches berechnet.

Bezeichnung	SiH ₄ Konz.	Flow [sccm]			Schicht- dicke	Si (EDX)	Härte	Biaxiale Spannung
	[%]	SiH ₄	N ₂	Ar	[μm]	[%]	[GPa]	[GPa]
140200	5	0,24	7,2	2,5	5,75	2,9	30,9	2,6
130300	10	1,2	19,4	5,4	7,47	9,9	32,8	2,6
100300	10	1,5	18,5	1,5	7,18	11,4	43,9	4,6
080200	5	0,22	13,5	3,4	6,39	3,7	37,8	3,2
150600	10	1,01	21,5	9,1	6,65	7,7	32,2	2,3

Die durch EDX bestimmte Siliciumkonzentration wird eindeutig durch den Zufluss von Silan in den Reaktor (Silanfluss) reproduzierbar bestimmt (s. Abbildung 5.12 und folgt der Gleichung

$$c(Si) = 8,24 \cdot \dot{V}(SiH_4) \quad (5.1)$$

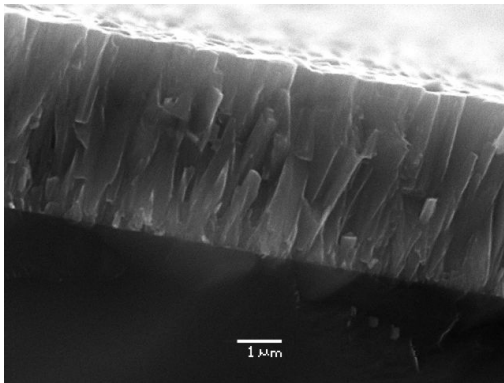
Hier steht $c(Si)$ für Siliciumkonzentration in Atom-% in abgeschiedenem Film und \dot{V} für Silanfluss in sccm, berechnet aus dem SiH₄/H₂-Gemisch-Zufluss. Diese Gleichung gilt natürlich nur für die in der Tabelle 5.2 angegebenen Parameter, unabhängig davon, ob ein Silangemisch mit 5 oder 10 % SiH₄ als Siliciumquelle benutzt wurde.

5.1.4 Mikrostruktur der Schichten

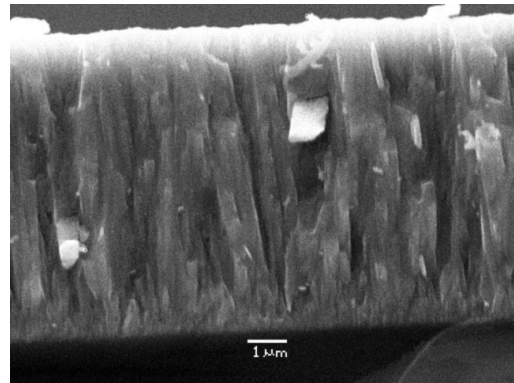
Abbildung 5.11 zeigt die Entwicklung der Morphologie der Schichten mit steigendem Siliciumgehalt, bzw. Bedeckungsgrad [Ni00]. Wie bereits bei den PICVD-Schichten von Reiprich [Re95], wird auch hier die kolumnare Struktur von reinem TiN mit steigenden Bedeckungsgrad¹⁾ durch eine kompakte Struktur abgelöst, die bei einem zu hohen Bedeckungsgrad zu einer Art „Domänenstruktur“ übergeht.

¹⁾ Der Begriff „Bedeckungsgrad“ wurde erst von Niederhofer [Ni00] eingeführt; die allgemeine Gültigkeit des Konzepts wurde jedoch auch auf den Ergebnissen von Reiprich [Re95] nachgewiesen.

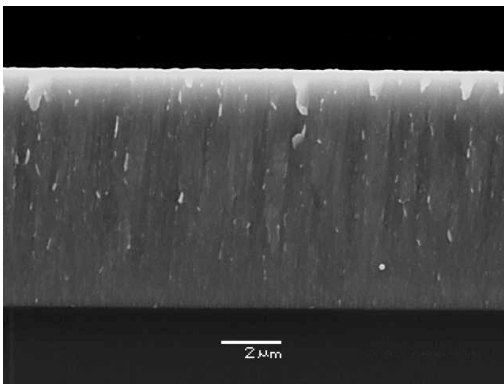
0 % Si, Bedeckung 0 ML



2,9 % Si, Bedeckung 0,77 ML



5,3 % Si, Bedeckung 1,49 ML



9,4 % Si, Bedeckung 3,33 ML

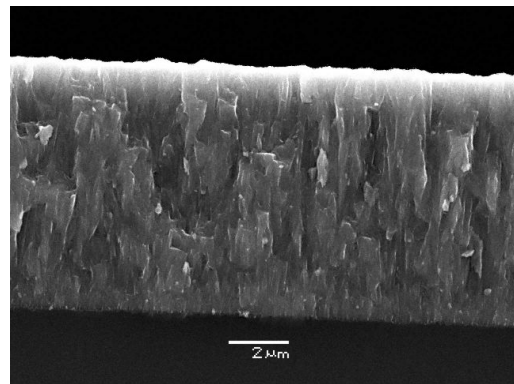


Abbildung 5.11: Änderung der Schichtstruktur bei steigendem Bedeckungsgrad. Die Schichten wurden bei den in der Tabelle 5.2 angegebenen Bedingungen abgeschieden.

Die aus verschiedenen Netzebenen berechneten Gitterkonstanten sind bis zu einem Siliciumgehalt von etwa 7 Prozent unterscheidlich, dann wird der für einen Pulverdiffraktogramm typische Wert von 0,4238 nm erreicht (s. Abbildung 5.13). Dieser Wert stimmt nicht mit der Tatsache überein, dass sich die Schichten unter Kompressivspannung befinden, weil man erwarten würde, dass dann die Gitterkonstante bei 4 GPa Spannung und Elastischen Modul von 400 GPa ungefähr 0,4246 nm betragen müsste.

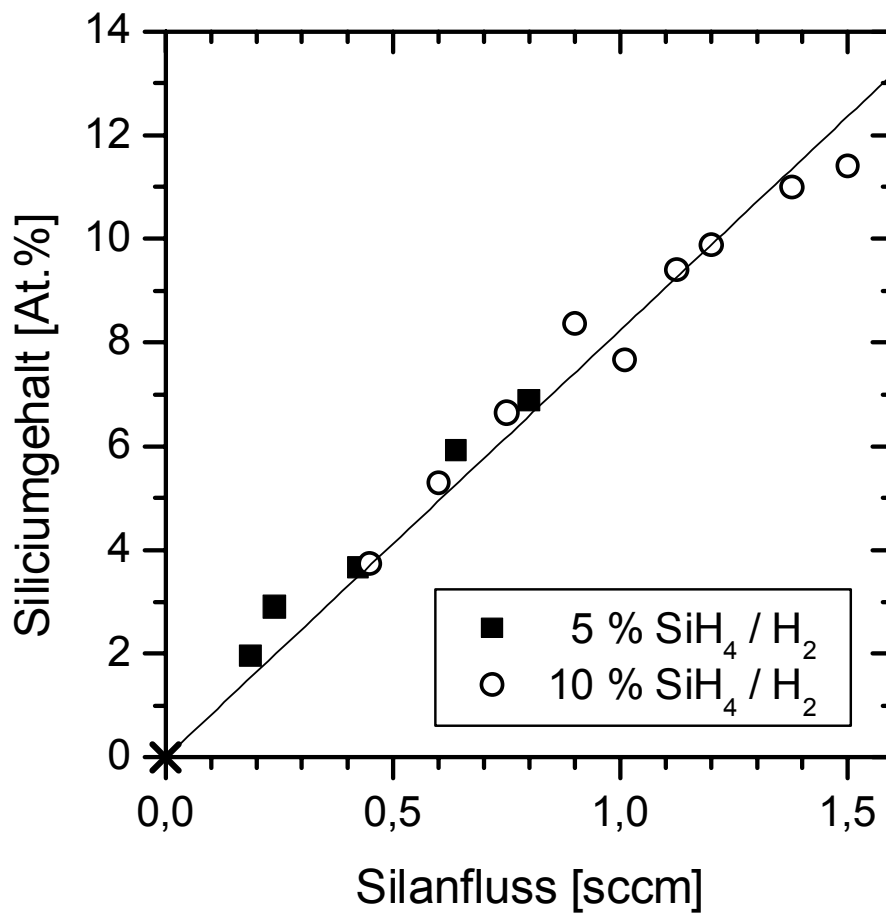


Abbildung 5.12: Siliciumgehalt (durch EDX bestimmt) in Abhängigkeit vom Silanfluss. Der Punkt „X“ kennzeichnet eine reine TiN-Schicht. Die Parameter der Abscheidungen sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet.

Diese Frage kann jedoch beantwortet werden, wenn man die Abbildung 5.17 (Seite 79) betrachtet. Die biaxiale Spannung steigt mit steigendem Siliciumgehalt bis zu etwa 7 % Si, dann fällt sie fast auf den Wert vom reinen TiN ab und steigt wieder an. Für den Abfall bei 7 % Si kann die segregierende Si₃N₄-Schicht verantwortlich gemacht werden, die die Verteilung der Spannung an andere Gitternetzebenen ermöglicht. Somit gleichen sich die Gitterkonstanten der verschiedenen Netzebenen aus.

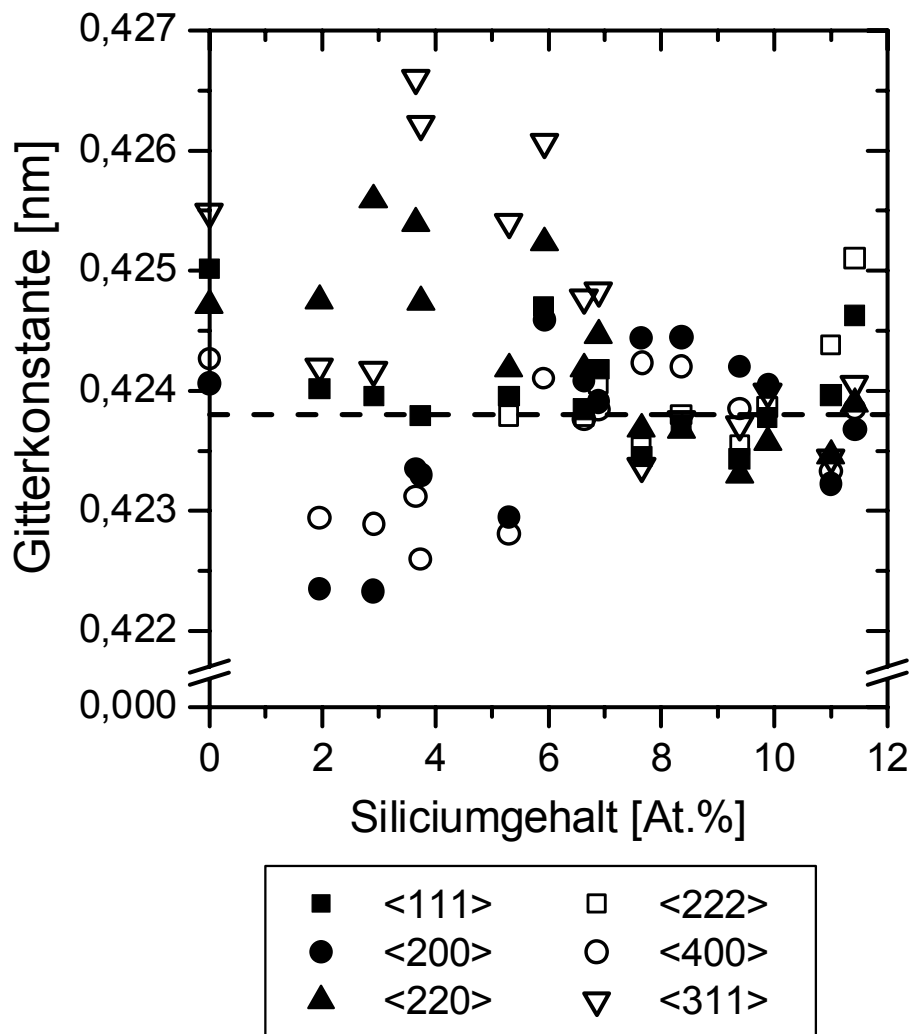


Abbildung 5.13: Gitterkonstanten berechnet aus einzelnen Kristallebenen. Die unterbrochene Linie kennzeichnet den Wert für stöchiometrisches TiN (0,4238 nm; Durchschnitt aus Werten von [Br62], [Na75] und [Ka75]). Die Schichten wurden bei den in der Tabelle 5.2 aufgelisteten Bedingungen abgeschieden.

Wie bereits Niederhofer [Ni00] für Plasma-CVD-Schichten berichtete, verschwindet die Vorzugsorientierung, wenn der Si-Gehalt 10 % übersteigt. Bei Proben in diesem Teil der Arbeit liegt die Grenze ebenfalls zwischen 10 und 11 % Si (Abbildung 5.14). Die Vorzugsorientierung beginnt bereits bei den oben erwähnten 7 % Si an zu schwinden. Eine mögliche Erklärung dieses Befunds ist, dass die Kristallite nicht mehr durch Nukleation und Kristallwachstum wie beim reinen TiN gebildet werden, sondern dass sie zunehmend durch spinodale Zersetzung

entstehen, weswegen die Orientierung der so entstandenen Kristallite zufällig und darum statistisch ist.

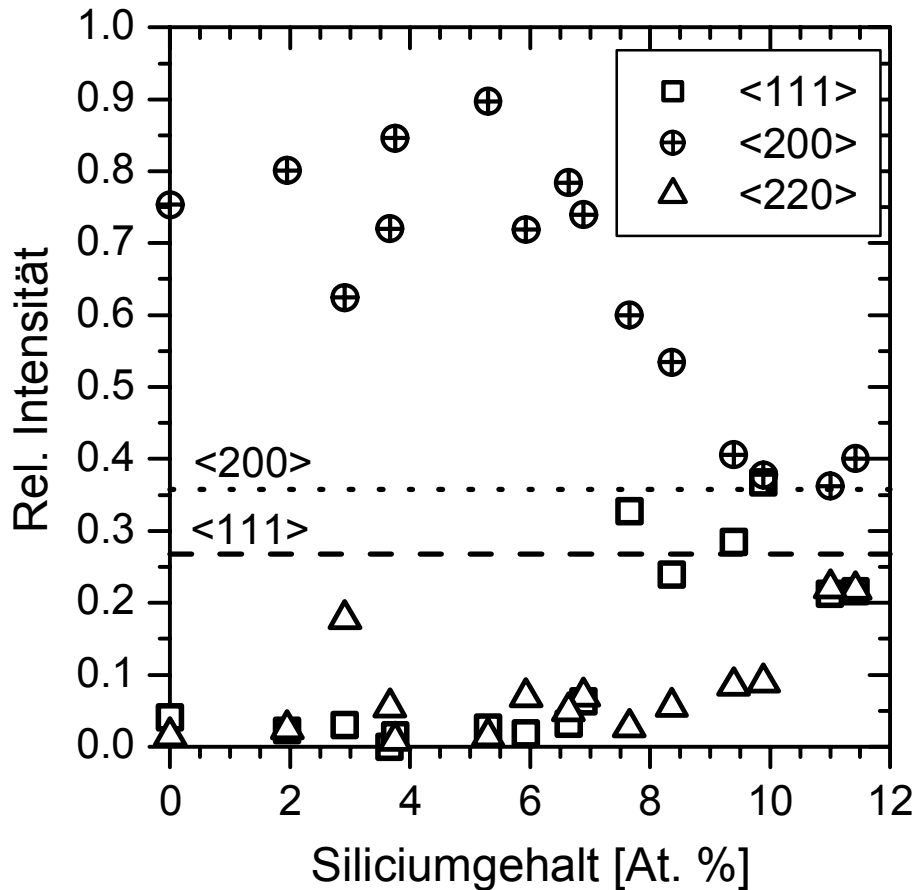


Abbildung 5.14: Vorzugsorientierung der Schichten, die unter den in der Tabelle 5.2 aufgelisteten Parametern abgeschieden wurden. Die mit „<200>“ und „<111>“ gekennzeichneten Linien markieren die Vorzugsorientierungs-Koeffizienten für die <200>, bzw. <111> - Reflexionsmaximen in einem Pulverdiffraktogramm von TiN.

Die aus der Scherrer-Formel auf <100>-Richtung umgerechneten Kristallitgrößen (Abbildung 5.15) für verschiedene Gitternetzebenen sind unterschiedlich. Der Fehler bei Bestimmung der Kristallitgröße beträgt etwa 10 %. Bei einem Si-Gehalt von 7 bis 9 At.% ist die <111>-Kristallitgröße ungefähr doppelt so groß wie die aus <200> und <220>. Dies deutet auf eine unregelmäßige Form der Kristallite oder heterogene Verzerrungen hin. Wenn bei einem höheren Si-Gehalt die natürliche Verteilung erreicht wird, fällt die <111>-Kristallitgröße wieder ab. Dieses

Verhalten bestätigt wieder das Konzept der Segregation von Si_3N_4 als die Nanokomposit-Matrixbildenden Komponente.

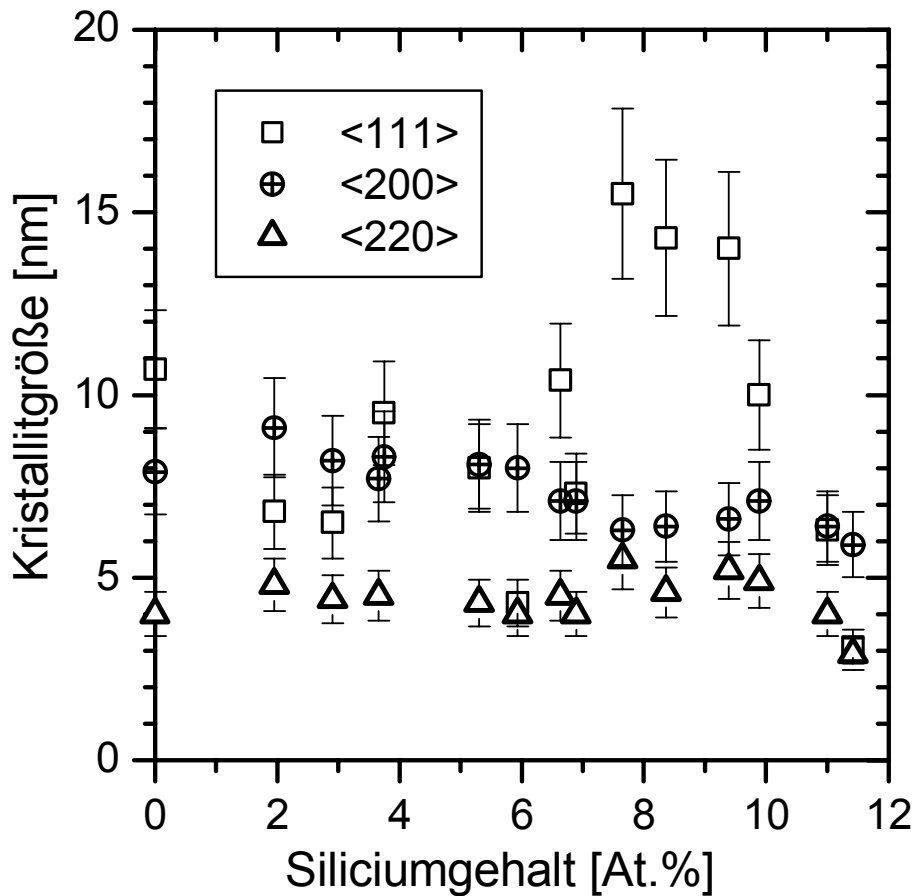


Abbildung 5.15: Kristallitgröße berechnet mit der Scherrer-Formel (integrale Breite) aus den $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ Reflexen, umgerechnet auf würfelförmige Kristallite. Die Schichten wurden bei den in der Tabelle 5.2 aufgelisteten Bedingungen abgeschieden.

Die durch die wesentlich genauere Warren-Averbach-Analyse aus den $\langle 200 \rangle$ und $\langle 400 \rangle$ Reflexen berechneten Kristallitgrößen (Abbildung 5.16) liegen zwischen 7 und 8 nm bei Siliciumgehalten unterhalb von 7 % und fallen bei höheren Si-Gehalten auf ca. 5 nm ab.

5.1.5 Härte und biaxiale Spannung

Energetisches Ionenbombardement während der Abscheidung dünner Filme führt zur Abnahme der Kristallitgröße, Verdichtung der Korngrenzen, Bildung von Punktdefekten und zum Aufbau von biaxialer Druckspannung (s. z.B. [Ve87]). Im

Fälle von harten Schichten wie Nitride, Boride und Carbide, resultieren alle diese Effekte in einer starken Erhöhung der Härte. Als ein Maß für das Ionenbombardement lässt sich die Druckspannung am einfachsten messen.

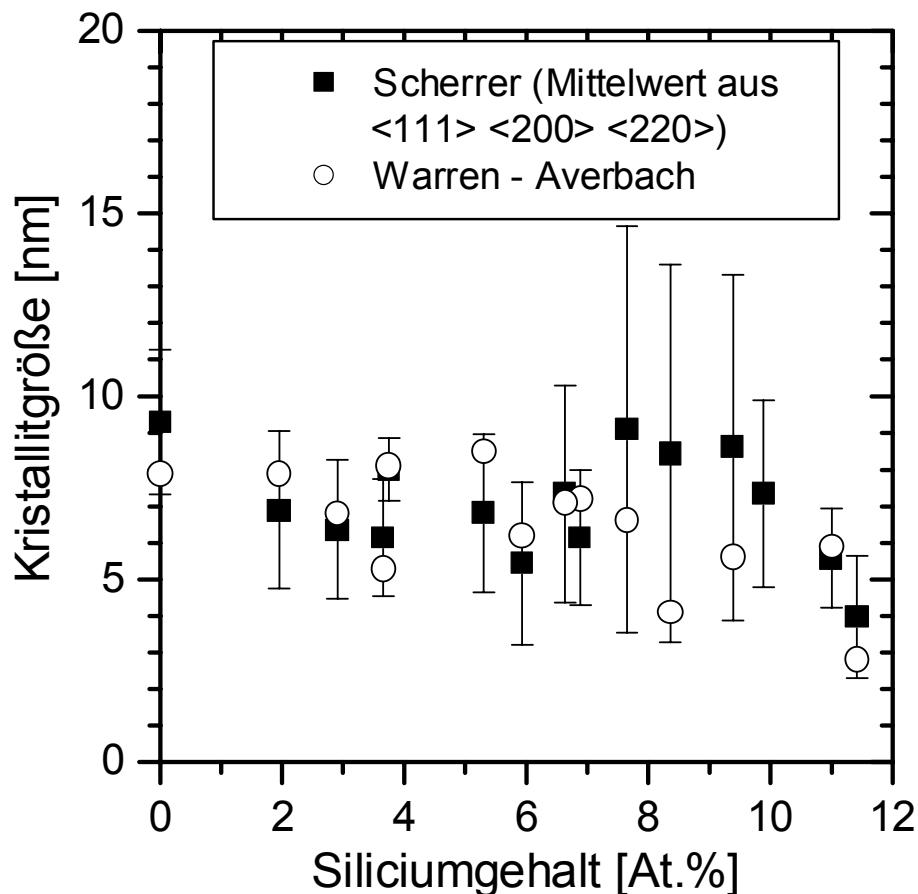


Abbildung 5.16: Vergleich der aus Scherrer-Formel (integrale Breite) und durch Warren-Averbach-Analyse der aus $\langle 200 \rangle$ und $\langle 400 \rangle$ Reflexen berechneten Kristallitgrößen. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Scherrer-Formel-Werte (s. Abbildung 5.15).

Wie aus Abbildung 5.17 ersichtlich ist, steigt die biaxiale Spannung mit dem Siliciumgehalt in der Schicht, bis dieser ca. 7 % erreicht. Dann fällt die Spannung sprunghaft ab, fast auf den Wert von reinem TiN und steigt wieder an. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die innere Anordnung der Schicht die biaxiale Spannung beeinflussen kann. Bei über 7 % Siliciumgehalt in der Schicht kann das segregierende Si_3N_4 zur Lockerung der Biaxialspannung beitragen, wie bereits im

Abschnitt 5.1.4 erwähnt. Weil jedoch bei höheren Siliciumgehalten auch der Wasserstoffanteil im Reaktorinhalt und somit erhöhte Ionisierung auftritt¹⁾, sind auch die Biaxialspannungen der Schichten mit mehr Silicium höher.

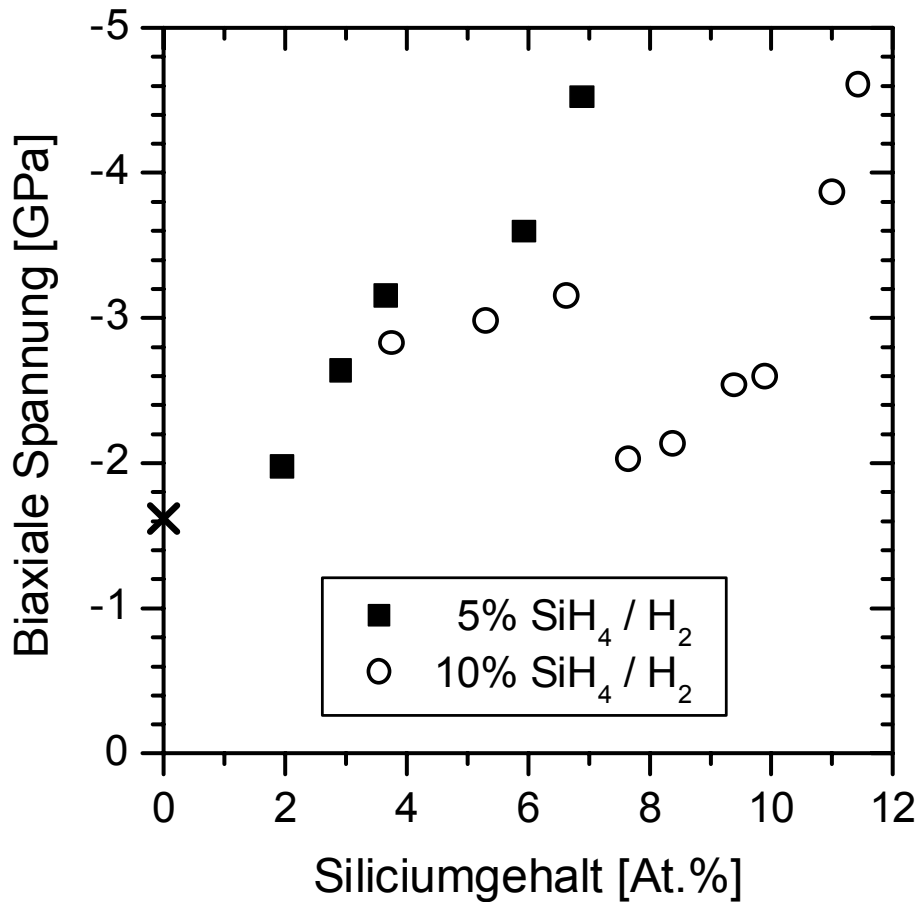


Abbildung 5.17: Kompressive Spannung als Funktion des Siliciumgehalts. Der Punkt „X“ kennzeichnet eine reine TiN-Schicht. Die Schichten wurden bei den in der Tabelle 5.2 aufgelisteten Bedingungen abgeschieden.

Abbildung 5.18 zeigt die Härte der auf Edelstahlsubstrate abgeschiedenen Schichten, als Funktion des Siliciumgehalts. Man erkennt keine eindeutige Abhängigkeit, da die Härte eine komplizierte Funktion der Bildung der nc-TiN / a-Si₃N₄ – Nanostruktur, biaxialen kompressiven Spannung und des Wasserstoffeinbaus ist. Die

¹⁾ Mit mehr H₂ in der Entladung steigen die Ladungsverluste des Plasmas, was durch die hohe Beweglichkeit von Wasserstoff verursacht ist. Die Ladungsverluste müssen durch höhere Ionisation ausgeglichen werden. Die höhere Ionisation hat erhöhtes Ionenbombardement zu Folge, und erhöhtes Ionenbombardement eine erhöhte biaxiale Spannung.

Tatsache, dass bei den Schichten mit Si-Gehalt zwischen 7 und 10 at.% die Härte zwischen etwa 32 und 38 GPa liegt, obwohl die kompressive Spannung relativ niedrig ist (Abbildung 5.17) deutet darauf hin, dass hier ein Beitrag der Nanokompositstruktur zur Härtesteigerung vorliegt.

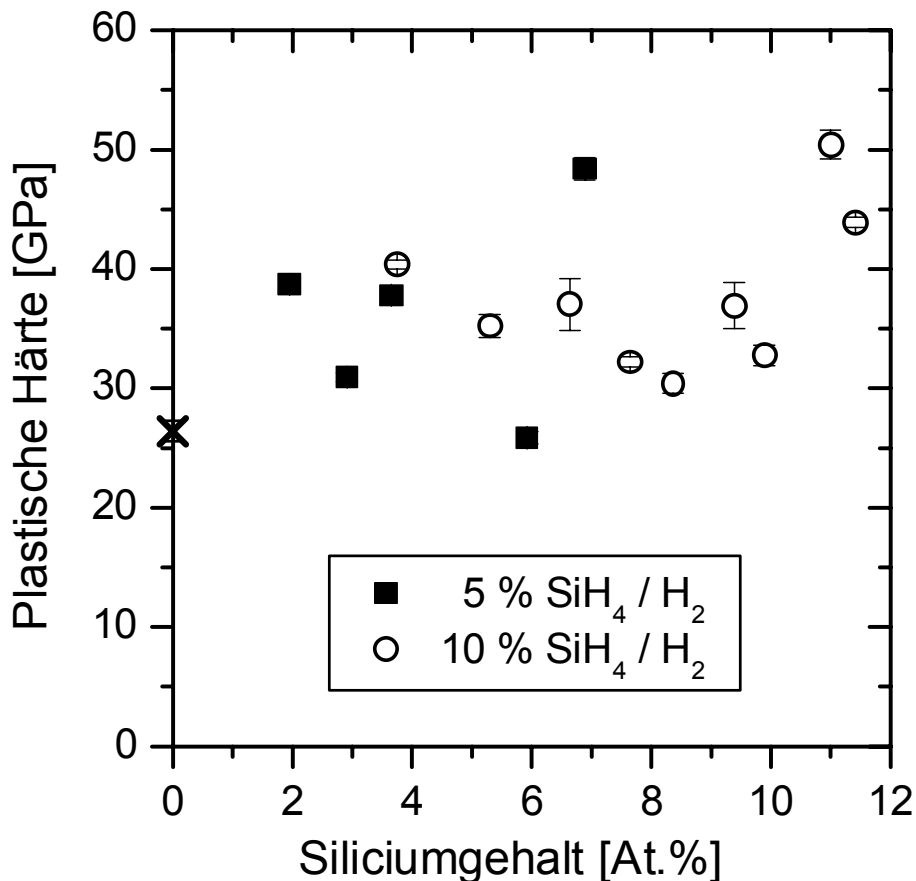


Abbildung 5.18: Plastische Härten der Schichten, derer biaxiale Spannungen in der Abbildung 5.17 abgebildet sind. Die plastische Härte kann nicht als eine einfache Funktion des Siliciumgehalts der Schicht verstanden werden (s. Text). Jeder Punkt ist ein Mittelwert aus Messungen bei 30, 50 und 70 mN Maximallast, 3 Messungen je Maximallast.

Die zur Berechnung der biaxialen Spannungen erforderlichen Radien der verbogenen Streifen sind jeweils am Tag nach der Abscheidung gemessen worden. Durch mögliche Relaxationsprozesse in der Schicht oder im Substrat könnte es zu weiterer Verformung der Streifen kommen. Dies wurde auch beobachtet. Innerhalb von ca. 1 Jahr Lagerung haben sich die Streifen noch etwas mehr verbogen. Die Röntgendiffraktogramme und Ergebnisse der EDX-Analysen der Schichten auf

Edelstahlsubstraten sind jedoch nach gleicher Lagerung unverändert geblieben. Dies deutet auf eine plastische Deformation des Substratmaterials hin [Vi95].

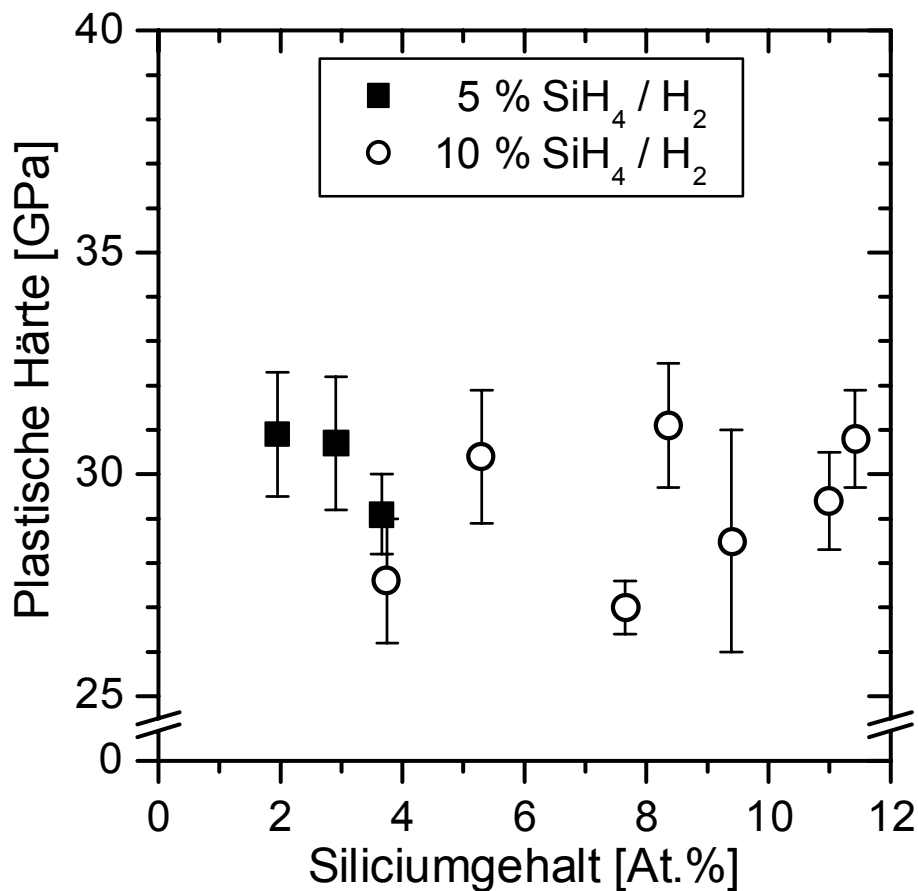


Abbildung 5.19: Die Härte von auf 0.3 mm dünnen Streifen abgeschiedenen Schichten (70 mN max. Last, 60 s Belastung, 10 s Kriechen, 60 s Entlastung). Die Streifen wurden bei den in der Tabelle 5.2 aufgeführten Bedingungen beschichtet, zusammen mit den dickeren Edelstahlsubstraten (die Härtewerte auf der Abbildung 5.18).

Die plastische Verformung des Substrats erfolgt auf einer Zeitskala von ca. einem Monat¹⁾. Darum befinden sich die dünnen Streifen nach einem Jahr Lagerung nur noch unter einer kleinen Restspannung, die die gemessenen Härtewerte mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Härtemessungen nicht beeinflusst. Deshalb

¹⁾ Nach dieser Zeit wurden die verbogenen Edelstahl-Folienstreifen noch einmal gemessen und die Biaxialspannung noch einmal berechnet. Die neuen Werte waren um 5 ÷ 10 % höher.

besitzen die Schichten auf Streifen die „wahren“ Härte­werte, die nur durch die Schicht­zusammensetzung und -Innenanordnung bestimmt sind (s.­Abbildung 5.19).

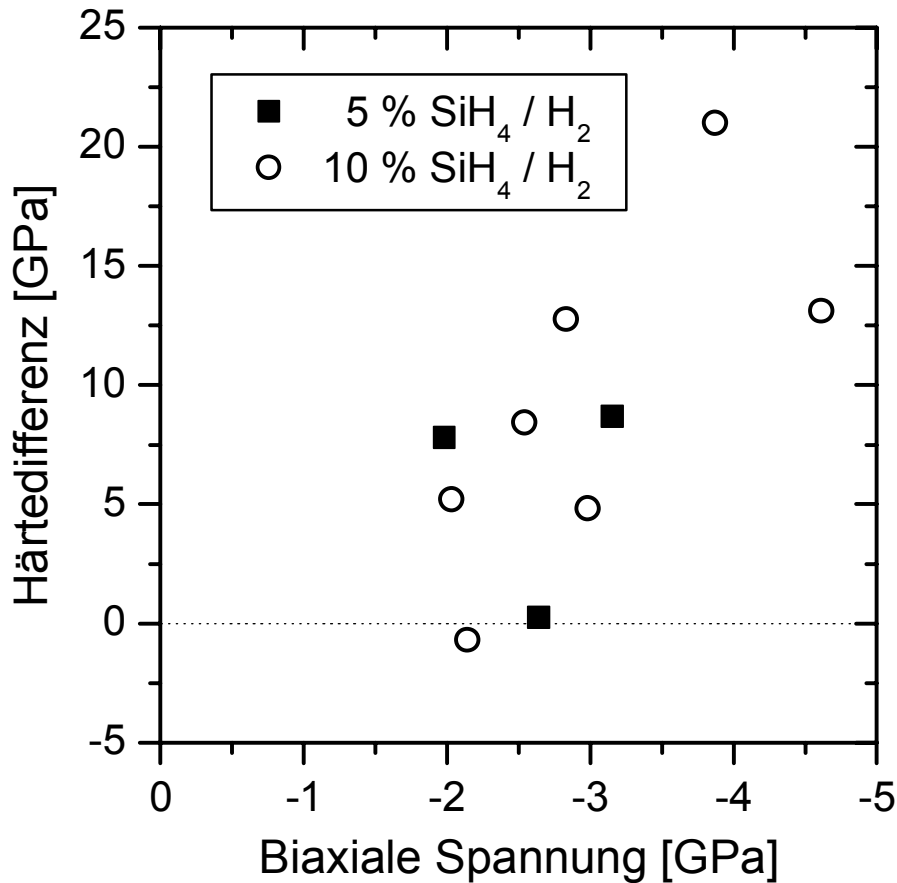


Abbildung 5.20: Die Differenz der Härte­werte von Schichten auf runden Edelstahlsubstraten und auf Edelstahl-Dünnstreifen (beide Messungen mit 70 mN max. Last, 60 s Belastung, 10 s Kriechen, 60 s Entlastung). Wegen der zeit­aufwendigen Probenvorbereitung und Messung der Schichten auf Dünnstreifen wurden nicht alle vorhandenen Schichten gemessen, sondern lediglich repräsentative Proben ausgewählt.

Um die Härte messen zu können, wurden die verbogenen Streifen zuerst in ein Epoxydharz eingegossen, damit die Wölbung beim Anlegen des schweren Messkopfs des Härtemessgeräts erhalten bleibt. Das Harz musste mit mehr Härter als in der Gebrauchsanweisung angegeben zubereitet werden (1,5 statt 2 Teil Harz zu 1 Teil Härter) um vollständig auszuhärten (30 Min bei mindestens 120°C), damit

es sich nicht verformt, wenn der Messkopf des Härtemessgeräts aufliegt. Im umgekehrten Fall wird ein negatives Kriechen beobachtet.

Bei der Härtemessung muss der Messkopf zuerst einige Minuten aufgelegt bleiben, bevor die Indentation angefangen wird, da sonst wieder ein negatives Kriechen beobachtet wird.

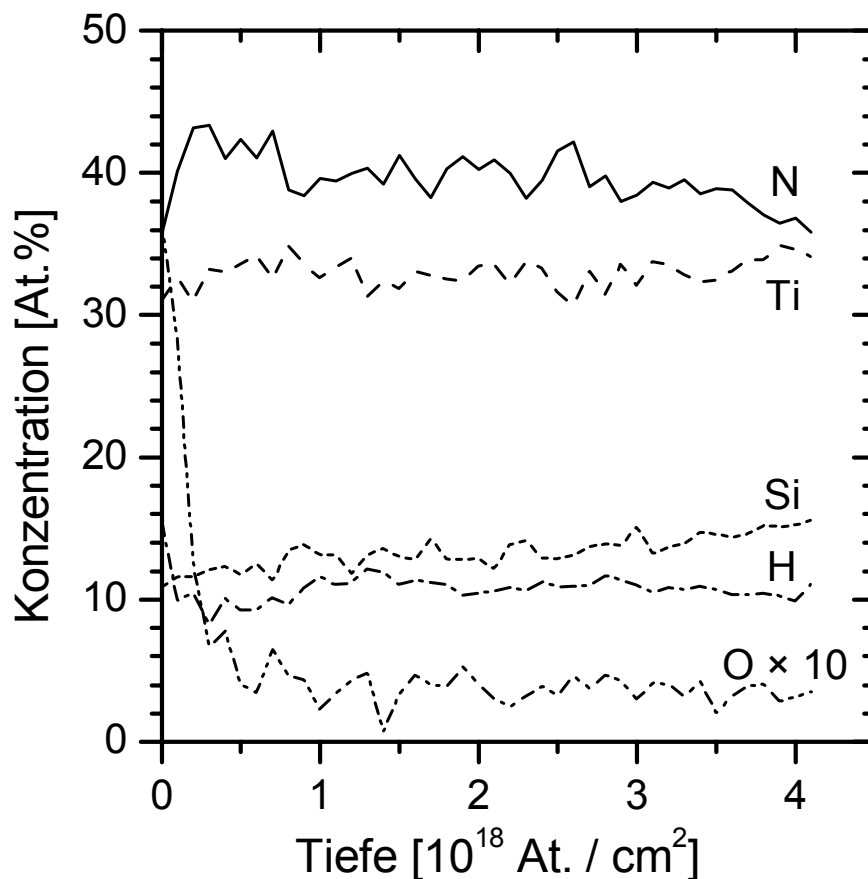


Abbildung 5.21: ERD der Schicht 100300 (Parameter der Abscheidung in Tabelle 5.4).

Abbildung 5.19 zeigt, dass alle Schichten in diesem relaxierten Zustand eine innerhalb der Messfehler vergleichbare Härte von etwa 29 ± 3 GPa haben. Wenn man die Differenz der Härtewerte (Abbildung 5.20) gegenüber der biaxialen Spannung der Schicht aufträgt, gewinnt man den Eindruck, dass die biaxiale kompressive Spannung von mehr als 2 GPa die Härte von an dicken Substraten abgeschiedenen Schichten wesentlich erhöht. Die biaxiale Spannung selbst kann jedoch den Härtewert nicht um 15 GPa erhöhen (s. Seite 86). Wie die ERD-Elementaranalyse, die nach einigen Monaten auf einer einzelnen, auf dickem

Edelstahlsubstrat abgeschiedenen Schicht durchgeführt wurde, gezeigt hat (Abbildung 5.21), enthält die Schicht um 10 At.% Wasserstoff. Es ist anzunehmen, dass mit mehr Siliciumgehalt in die Schicht auch mehr Wasserstoff eingebaut wird, da mehr Wasserstoff in den Reaktor eingeleitet wird. Da Wasserstoff keine festen Brückenbindungen bildet¹⁾, ist zu erwarten, dass die Härte beeinträchtigt wird, was im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

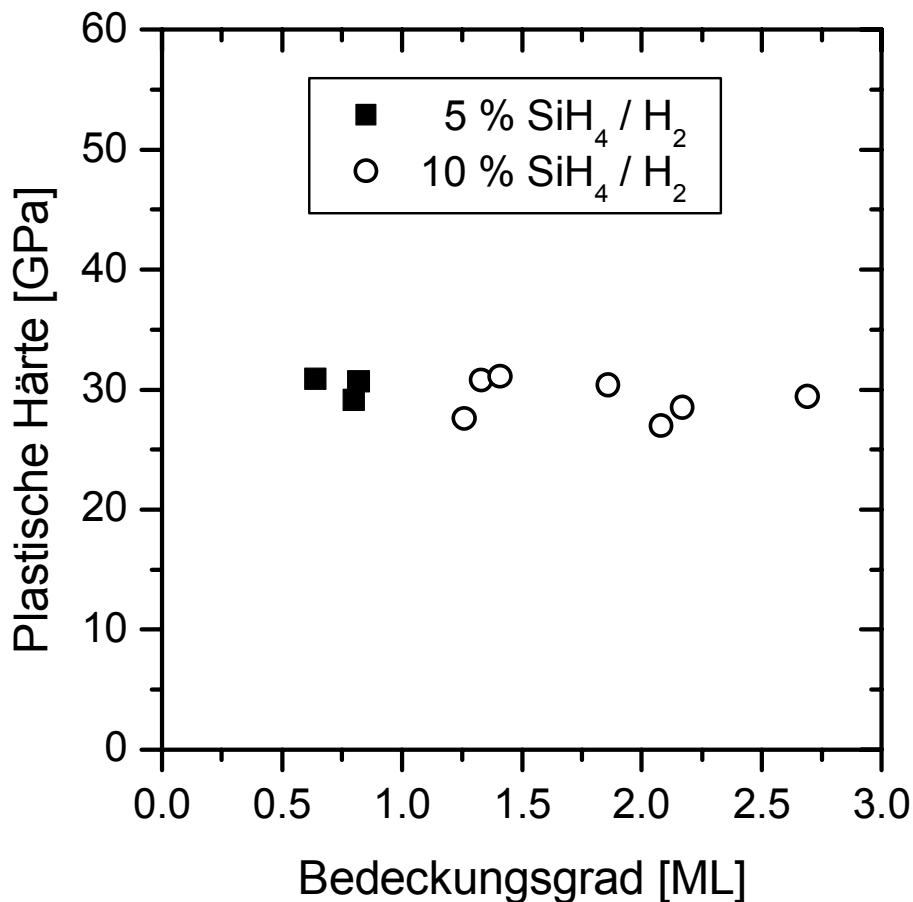


Abbildung 5.22: Plastische Härte der auf dünnen Streifen abgeschiedenen Schichten, als Funktion des Bedeckungsgrades ausgetragen. Die Schichten wurden bei den in der Tabelle 5.2 aufgelisteten Bedingungen abgeschieden.

¹⁾ Die H-Brücken, die zwischen Wasserstoff und Stickstoff bestehen können, können keinesfalls die Härte erhöhen, da die Energie solcher Bindungen um mehr als eine Größenordnung niedriger ist, als die einer Si-N-Bindung.

5.1.6 Bedeckungsgrad

Niederhofer [Ni00] hat gezeigt, dass in den durch Plasma-CVD abgeschiedenen Nanokompositschichten die maximale Härte erreicht wird, wenn die Oberfläche der TiN-Kristallite mit etwa einer Monoschicht von Si_3N_4 bedeckt ist. Hierzu musste zunächst die aus der mittels XRD bestimmten Kristallitgröße berechnete spezifische Grenzfläche aller Schichten bestimmt und mit dem aus ERD und XPS bestimmten Volumenanteil der Si_3N_4 -Phase verglichen werden. Da für die hier vorliegenden Untersuchungen bei der ERD-Anlage nur eine sehr beschränkte Messzeit zur Verfügung stand, mussten die meisten Schichten mittels EDX analysiert werden, was eine gewisse Ungenauigkeit bei der Berechnung der Bedeckung zur Folge hat (ungefähr $\pm \leq 20\%$). Nichtsdestoweniger zeigt Abbildung 5.22 klar, dass die Härte der durch reaktive Zerstäubung dargestellten Schichten nicht das beim Bedeckungsgrad von etwa 1 erwartete Maximum zeigt.

Dies ist zunächst bestimmt ein enttäuschendes Resultat, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass andere Forschergruppen ([Va98], [Va99a], [Va99b]; [Va00b]; [Di98], [Di99]), die ebenfalls reaktive Zerstäubung verwendet haben, ein Härtemaximum bei einem Si_3N_4 -Anteil von etwa 20 Vol.% gefunden haben (s. Abbildung 5.23). Dieser Volumenanteil stimmt in etwa mit dem von Vepřek et al. in ihren ersten Veröffentlichungen [Ve95a], [Ve95b] gefundenen Wert überein, weil in allen diesen Arbeiten die Kristallitgröße um 3 - 4 nm etwa gleich war. Die durch Plasma-CVD abgeschiedenen nc-TiN / a- Si_3N_4 - Schichten von Vepřek et al. hatten eine sehr niedrige kompressive Spannung von < 1 GPa (meistens $< 0,5$ GPa), die die Härte praktisch nicht beeinflusste. In den Veröffentlichungen von Patscheider et al. ([Di98], [Di99]) und Vaz et al. ([Va98], [Va99a], [Va99b]) findet man keine Angaben zu den Spannungen. In der (auf Portugiesisch verfassten) Dissertation von Vaz [Va00b] findet man jedoch die in Abbildung 5.24 wiedergegebene Abbildung, die zeigt, dass das Härtemaximum in seinen Schichten mit dem Maximum der kompressiven Spannung einhergeht. Eine ähnliche Korrelation zwischen dem Härtemaximum von 60 GPa (der für TiN typische Wert ist 20 - 21 GPa) mit der maximalen kompressiven Spannung von ca. 5 GPa wurde von Valvoda, Musil et al. [Vv88] für reines TiN veröffentlicht (s. Abbildung 5.25). Da bei reinem TiN keine Härteerhöhung durch Bildung einer Nanokompositstruktur möglich ist, stellt sich die Frage, wie man alle diese zum großen Teil widersprüchliche Resultate deuten kann.

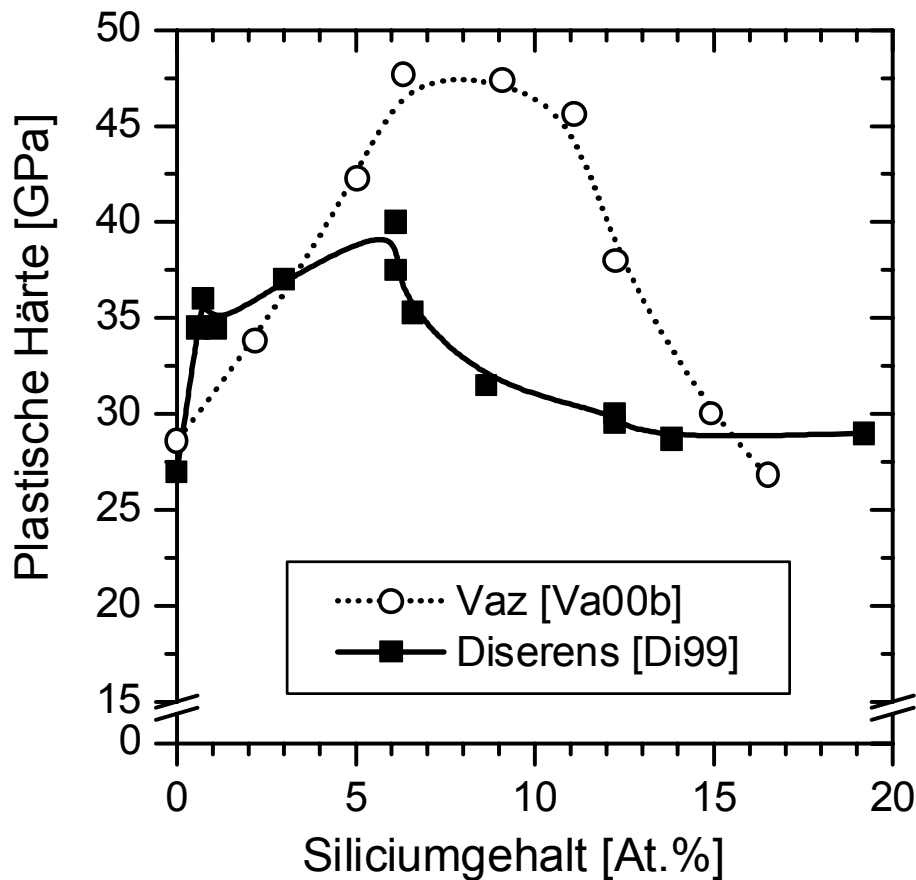


Abbildung 5.23: Plastische Härte als Funktion des Siliciumgehalts, übernommen von [Di99] und der Dissertation von Vaz [Va00b]. Dem Si_3N_4 -Gehalt von 20 Vol.% entspricht ein Si-Gehalt von 8,1 At.%. Die Schichten wurden in Zwei-Magnetron-Systemen abgeschieden; bei Diserens et al. bei einem Druck von 0,5 Pa und 350°C Substrattemperatur, bei Vaz et al. bei 0,4 Pa und 300°C .

Eine kompressive Spannung σ_c in einem „Bulk-Material“ erhöht seine Härte etwa um denselben Betrag [Sw01], [Ks00b]:

$$H(\sigma_c) = H_0 + |\sigma_c|$$

Demzufolge kann die in einer einige Mikrometer dicken Schicht die maximal mögliche Spannung von 5 - 8 GPa ¹⁾ nie die Härte auf 60-70 GPa erhöhen (für weitere Beispiele s. [Ve01a]).

¹⁾ bei nicht strukturierten Schichten entstehen bei höheren Spannungen Risse wegen Überschreiten der Druckfestigkeit des Materials, z.B. [Ks00b]

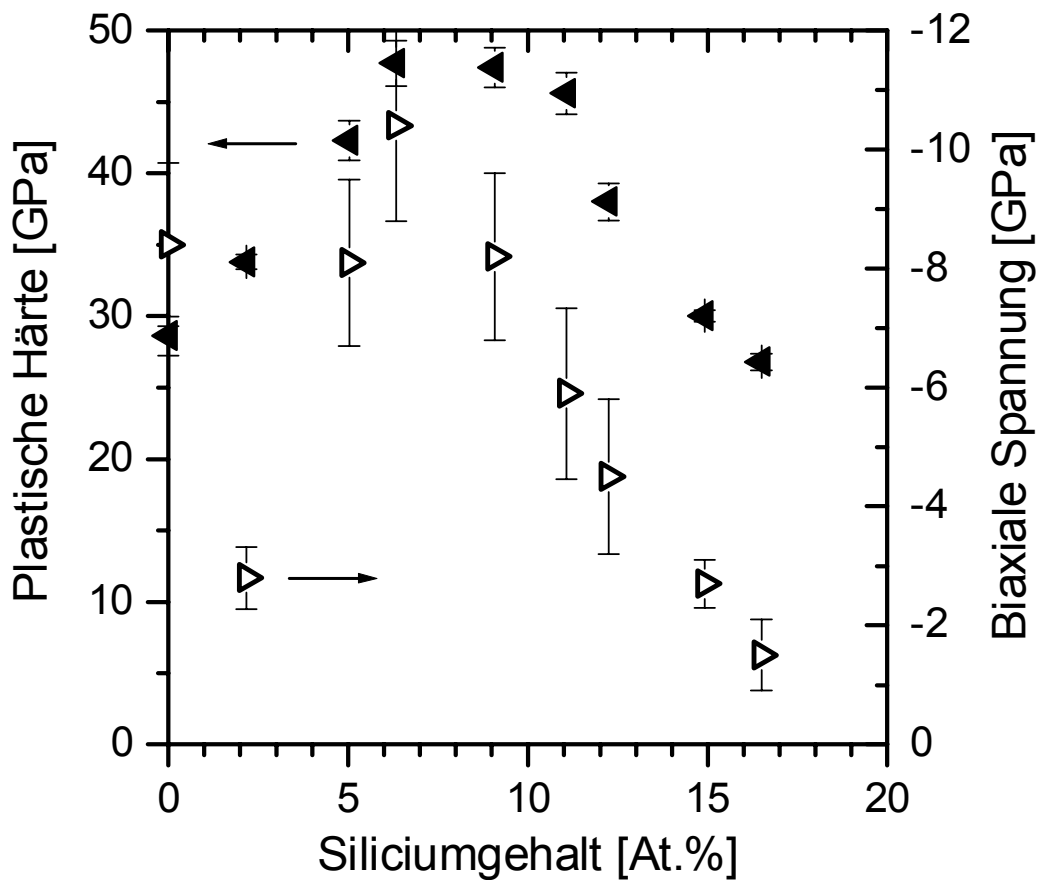


Abbildung 5.24: Die plastische Härte der Schichten von Vaz [Va00b] wird durch die biaxiale Spannung erhöht.

Eine solche drastische Erhöhung der Härte ist auf die synergistische Wirkung des Bombardements der wachsenden Schicht mit energetischen Ionen zurückzuführen. Das Ionenbombardement führt nicht nur zu der bereits erwähnten Erhöhung der kompressiven Spannung, sondern auch zur Abnahme der Kristallitgröße (Abb. 1 in [Sa82], Abb. 1b in [Ve87]), Verdichtung der Korngrenzen (Abb. 5 in [Ve87]) und Bildung von Punktdefekten (Abb. 6 in [Ve87]). Alle diese Effekte resultieren in einer Härtung des abgeschiedenen Materials. Auf eine weiter gehende Diskussion dieser Effekte wird hier verzichtet, weil die oben zitierten Publikationen anderer Autoren keinerlei Angaben über die einschlägige Charakterisierung der Schichten beinhalten.

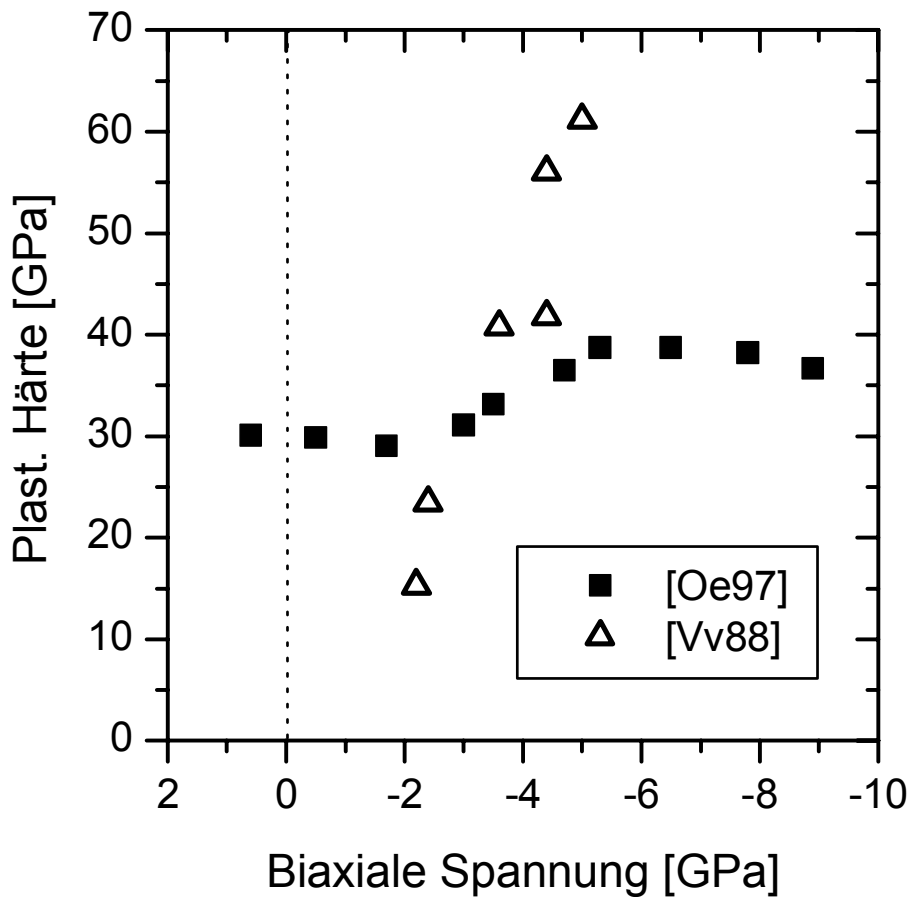


Abbildung 5.25: Der Einfluss von kompressiver biaxialer Spannung auf Härte von reinem TiN, gemessen mit optischer Auswertung mittels Lichtmikroskop [Vv88] und mit Last-Eindringtiefe-Verfahren [Oe97].

Gemäss dem allgemeinen „Design-Konzept“ [Ve95a] [Ve99] [Ve02] kann die benötigte Nanokompositstruktur durch Selbstorganisation nur dann gebildet werden, wenn die chemische Aktivität (thermodynamisches Potential) von Stickstoff während der Abscheidung am Substrat hoch genug ist. Bei der reaktiven Zerstäubung ist der Partialdruck von Stickstoff sehr niedrig und die Plasmadichte am Substrat viel zu gering. Deswegen ist die für die spinodale Bildung der stabilen Nanostruktur benötigte thermodynamische treibende Kraft ungenügend. Es resultiert eine, je nach Abscheidebedingungen mehr oder weniger durch- oder entmischte Schicht mit einem Dichtedefizit in den Korngrenzen, die das „schwächste Glied“ bei mechanischer Beanspruchung darstellen (Korngrenzengleiten). Werden die Korngrenzen durch energetisches Ionenbombardement verdichtet (s. Abbildung 5.24), erreicht man zwar

die gewünschte Superhärte von ≥ 40 GPa, die jedoch thermisch instabil ist, wie es Temperversuche mit einigen Schichten gezeigt haben (Abbildung 5.26).

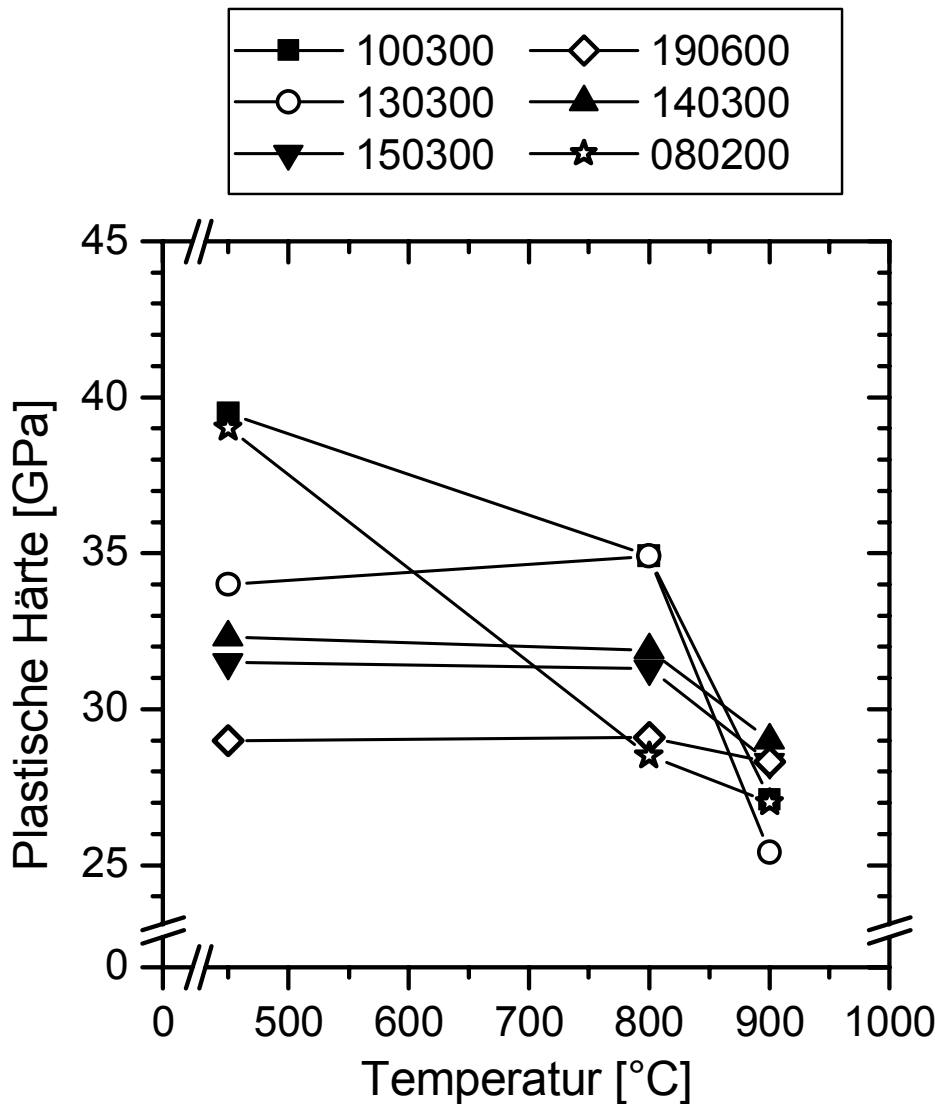


Abbildung 5.26: Härteabfall der Schichten beim Tempern. Die Schichten (s. Tabelle 5.4) wurden je 30 Minuten im Formiergas getempert, wonach die Härte gemessen wurde.

Die oben beschriebenen, auf den ersten Blick „enttäuschenden“ Ergebnisse (s. insbesondere Abbildung 5.24), wo man den Einfluss des energetischen Ionenbombardements von demjenigen der Bildung der stabilen Nanostruktur zu trennen versuchte, stellen einen starken Beleg dafür dar, dass ohne die Bildung der stabilen Nanokompositstruktur mit starken und scharfen [Ve95] Korngrenzen die

superharten und thermisch sehr stabilen [Ni99] [Ni01] [Mä01] Nanokomposite nicht dargestellt werden können.

5.2 Abscheidung mit direkt gekühltem Magnetron

Mit dem direkt gekühlten Magnetron wurde es möglich, die Entladungsspannung in reiner Stickstoffatmosphäre auf 575 Volt bei 5 A Entladungsstrom zu senken. Der dadurch möglich gewordene Verzicht auf die Benutzung von Argon ist vom Vorteil, weil die Stickstoffaktivität höher gehalten werden kann, was die spinodale Entmischung fördert [Ve99]. Zudem wird sichergestellt, dass nicht nitriertes Silicium oder Titan in die Schichten eingebaut wird.

Bei dieser Serie von Abscheidungen betrug die Substrathaltertemperatur 550°C und die Substrattemperatur 450°C±10°C. Sie wurde bei einigen Abscheidungen mit einem Thermoelement im Messsubstrat (zwei aufeinander punktgeschweißte Edelstahlplättchen, zwischen denen sich das Thermoelement befand, s. Abbildung 4.1) gemessen. Um die Wasserstoffkonzentration im Plasma niedrig zu halten, wurde reines Silan benutzt. Der Stickstofffluss wurde mit steigendem Silanfluss entsprechend verringert.

Tabelle 5.5: Gewählte Parameter der Abscheidungen

Gewählte Parameter	
Gesamtdruck	2,0 Pa
N ₂ – Partialdruck	1,8 – 2,0 Pa
N ₂ – Flow	21,7 – 24,9 sccm
SiH ₄ – Flow	0 – 2,25 sccm
Entladungs – Strom	5,0 A
Substrathalter-Spannung (Bias)	-200 V
Substrathalter-Temperatur	550°C
Substrat-Temperatur	450°C ± 10°C
Abscheidezeit	100 Minuten

Tabelle 5.6: Resultierende Parameter der Abscheidungen; 2 Pa, -200 V Bias

Resultierende Parameter	
Abscheiderate	0,83 – 1,08 nm/s
Schichtdicke	5,6 – 6,5 μm
Spannung Anode-Kathode	485 – 575 V
Entladungsleistung	2,43 – 2,88 kW

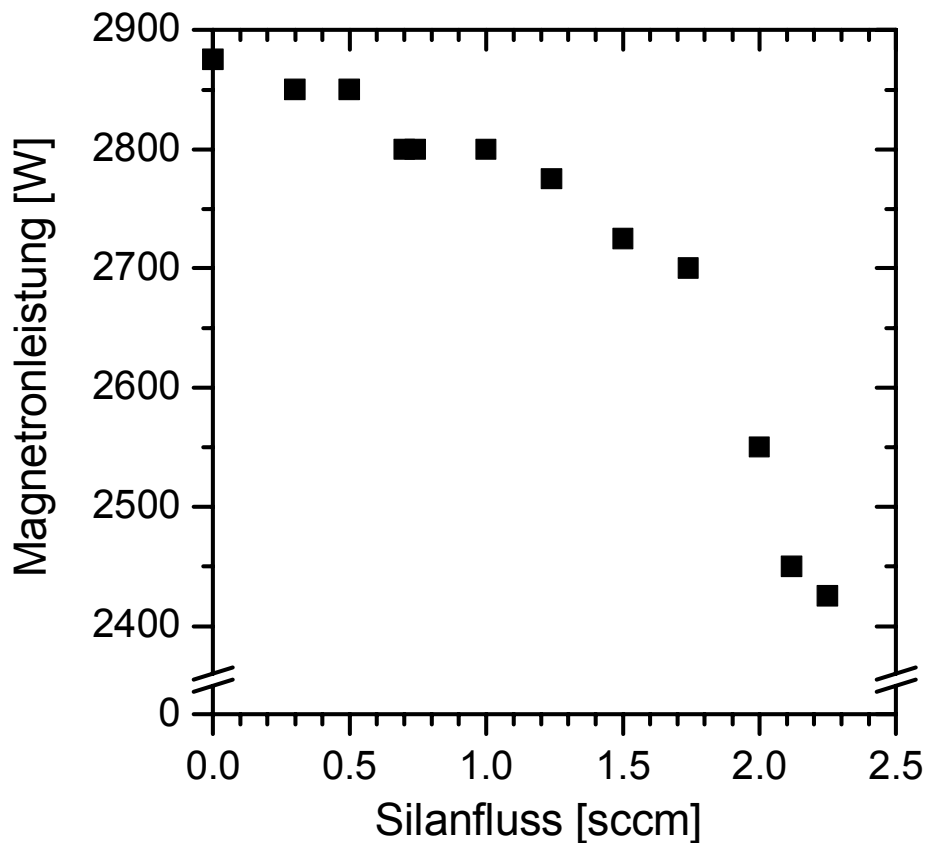


Abbildung 5.27: Die Magnetronleistung als Funktion des Silanflusses in den Reaktor. Die Parameter der Abscheidungen befinden sich in der Tabelle 5.5.

5.2.1 Abscheiderate und Magnetronleistung

Als Unterschied gegenüber den Versuchen mit indirekt gekühltem Magnetron sieht man in Abbildung 5.27, dass die Entladungsleistung nun mit steigendem Silanfluss kleiner wird. Statt bei einer konstanten Leistung von 2400 W zu arbeiten, wurde der vom Hochspannungsgerät höchstmögliche Strom von 5 A gehalten, um die maximal mögliche Leistung und somit eine hohe Stickstoffaktivität zu erhalten.

Die Stickstoffaktivität ist möglichst hoch zu halten, um die Entstehung der spinodal entmischenden Nitride sicherzustellen [Ve95a].

Die Abscheiderate weist keine nennenswerte Abhängigkeit vom Silanfluss auf. Sie bleibt ungefähr eine lineare Funktion der Magnetronleistung (Abbildung 5.28). Die Linie kennzeichnet die TiN-Abscheiderate, wie sie als lineare Funktion der Entladungsleistung ohne Silanzufuhr bleiben würde.

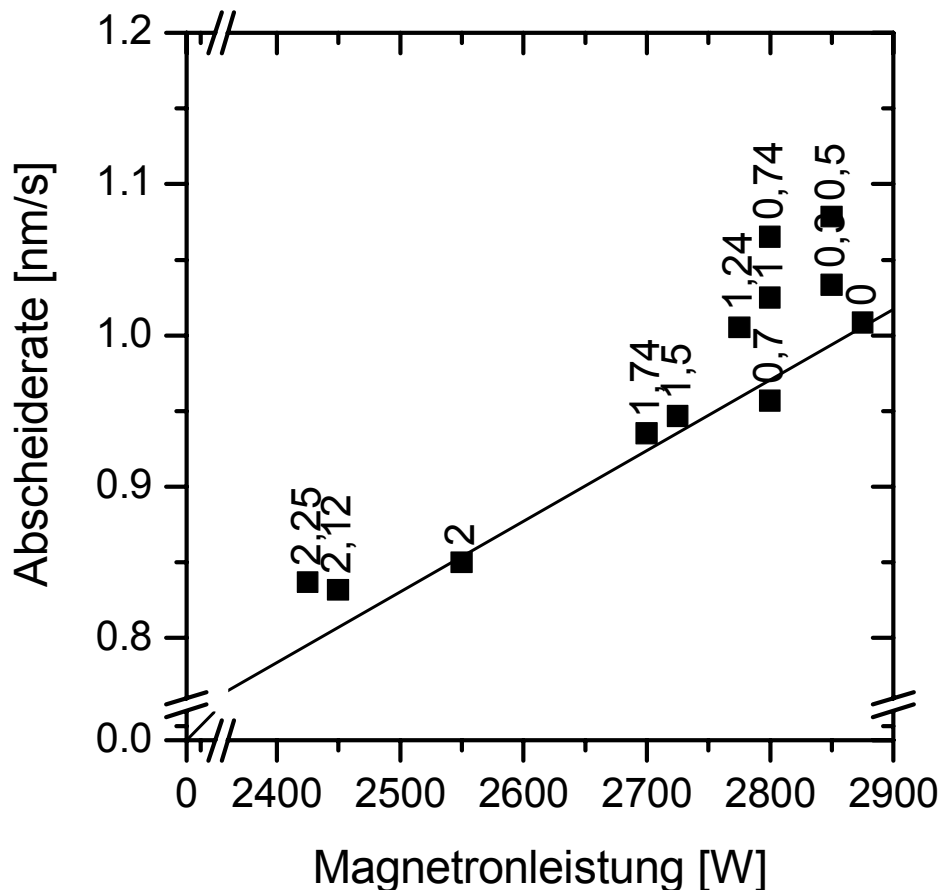


Abbildung 5.28: Abscheiderate als Funktion der Magnetronleistung. Die Ziffern bei den Punkten sind Silanflüsse in sccm. Die Parameter der Abscheidungen befinden sich in der Tabelle 5.5.

5.2.2 Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schichten

Der Siliciumgehalt in den Schichten steigt linear mit der Silanzufuhr, wie in Abbildung 5.29 dargestellt. Es werden 11.1 % Si pro 1 sccm SiH₄ in die Schicht eingebaut. Die zwei Punkte mit dem höchsten Siliciumgehalt sind von dem linearen Fit herausgenommen. Der Grund hierfür ist, dass es bei Silanflüssen über 2 sccm sehr oft (etwa einmal pro Minute) zu Lichtbogenerscheinungen kam, bei welchen der

Strom durch den Überstromschutz für etwa 2 s auf ca. 0,5 A begrenzt wurde. Bei einem derart niedrigen Strom ist die TiN-Abscheiderate gering, jedoch ist ein Plasma vorhanden, wodurch SiH_4 zersetzt und somit Si in die Schicht eingebaut wird.

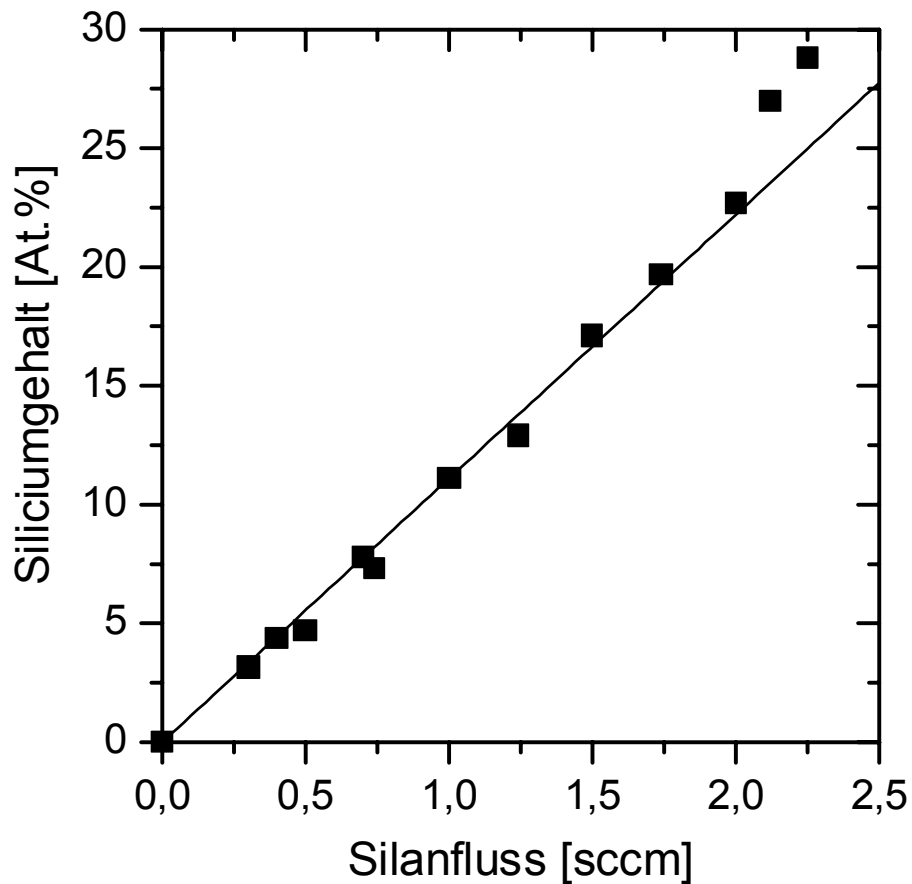


Abbildung 5.29: Siliciumgehalt als Funktion der Silanzufuhr. Die Parameter der Abscheidungen befinden sich in der Tabelle 5.5.

Abbildung 5.30 zeigt die Entwicklung der Schichtstruktur. Die faserförmige Textur der Schicht bleibt bis zum höchsten Bedeckungsgrad erhalten, obwohl eine Verfeinerung der Struktur erfolgt. Dies könnte ein Hinweis sein, dass die spinodale Zersetzung nicht vollständig verläuft. Dem gegenüber steht jedoch die Tatsache, dass bei einem ausreichenden Siliziumgehalt Schichten ohne Vorzugsorientierung (s. Abbildung 5.33) abgeschieden werden, was ein Indiz dafür ist, dass die Keimbildung zufällig erfolgt, wie es die spinodale Zersetzung voraussetzt.

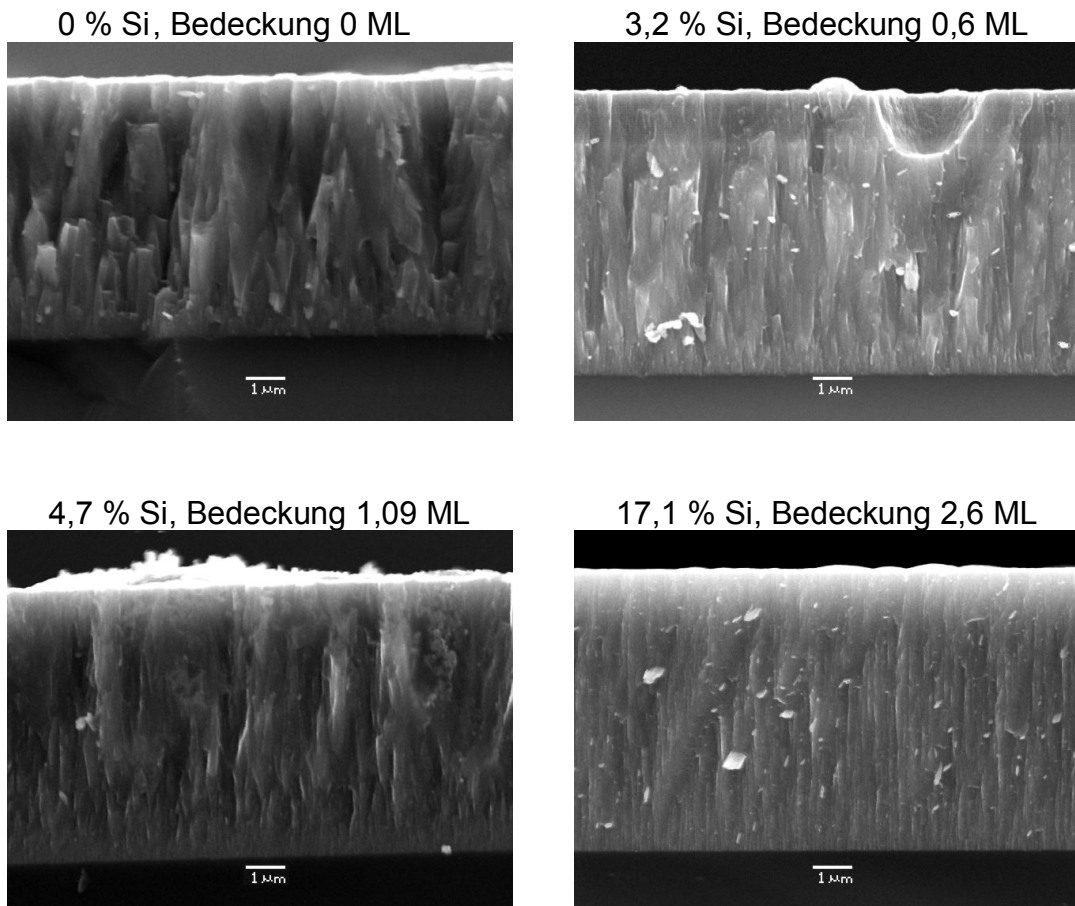


Abbildung 5.30: REM-Aufnahmen der Bruchkanten zeigen Änderung der Schichtstruktur mit steigendem Siliciumgehalt. Der Bedeckungsgrad aller Schichten, die unter den in der Tabelle 5.5 aufgelisteten Bedingungen abgeschieden wurden, ist in der Abbildung 5.40 dargestellt.

Um zu bestätigen, dass das Silicium in den Schichten in der Form von Si_3N_4 vorliegt, wurden 4 Schichten mit Si-Konzentrationen von 4,7 %, 11,1 %, 17,1 % und 22,1 % mit XPS auf Bindungszustand von Silicium untersucht. Aus der Lage und Form des Peaks in Abbildung 5.31 ist eindeutig, dass das Silicium ausschließlich als Si_3N_4 vorliegt.

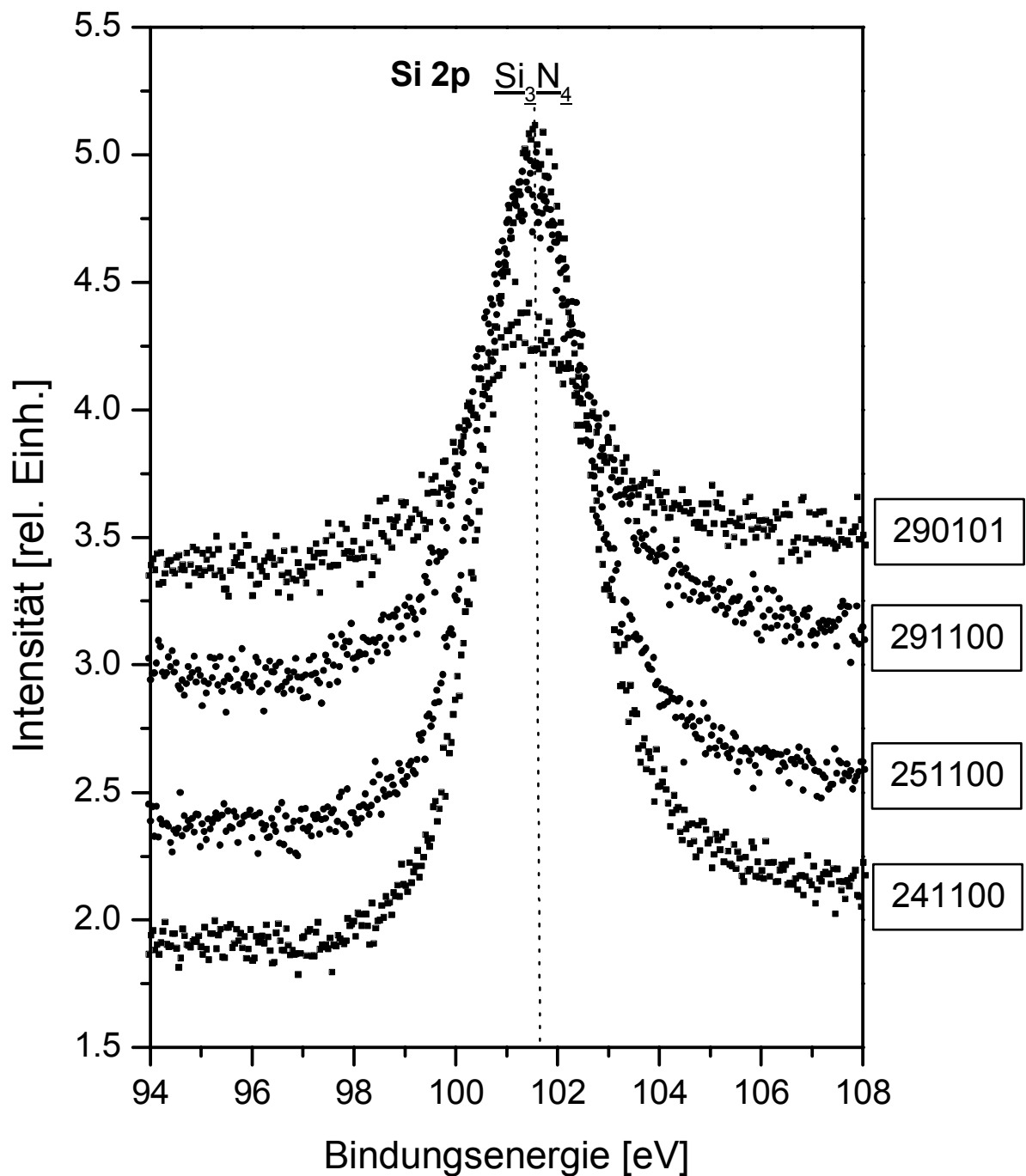


Abbildung 5.31: XPS-Spektren des Si-2p-Peaks von 4 repräsentativ ausgewählten Proben. Bedingungen der XPS-Analyse: Strahlung Al K_{α} ; 180 Min. gesputtert (3 kV, 10 mA), 512 Kanäle, 5 x 5 Min. Scanzeit. Die Parameter der Abscheidungen sowie die Zusammensetzung der Schichten sind in der Tabelle 5.7 aufgelistet.

Tabelle 5.7: Parameter der Abscheidungen, bei welchen die Schichten durch XPS analysiert worden sind. Die Härte ist ein Mittelwert aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN maximaler Last.

Bezeichnung	Flow [sccm]		Schicht- dicke [μm]	Si (EDX) [%]	Härte [GPa]	Biaxiale Spannung [GPa]
	SiH ₄	N ₂				
241100	0,50	24,6	6,47	4,7	29,0	1,6
251100	1,00	23,2	6,15	11,1	22,1	1,6
291100	1,50	22,9	5,68	17,1	21,6	1,7
290101	2,00	22,5	5,10	22,7	21,8	1,6

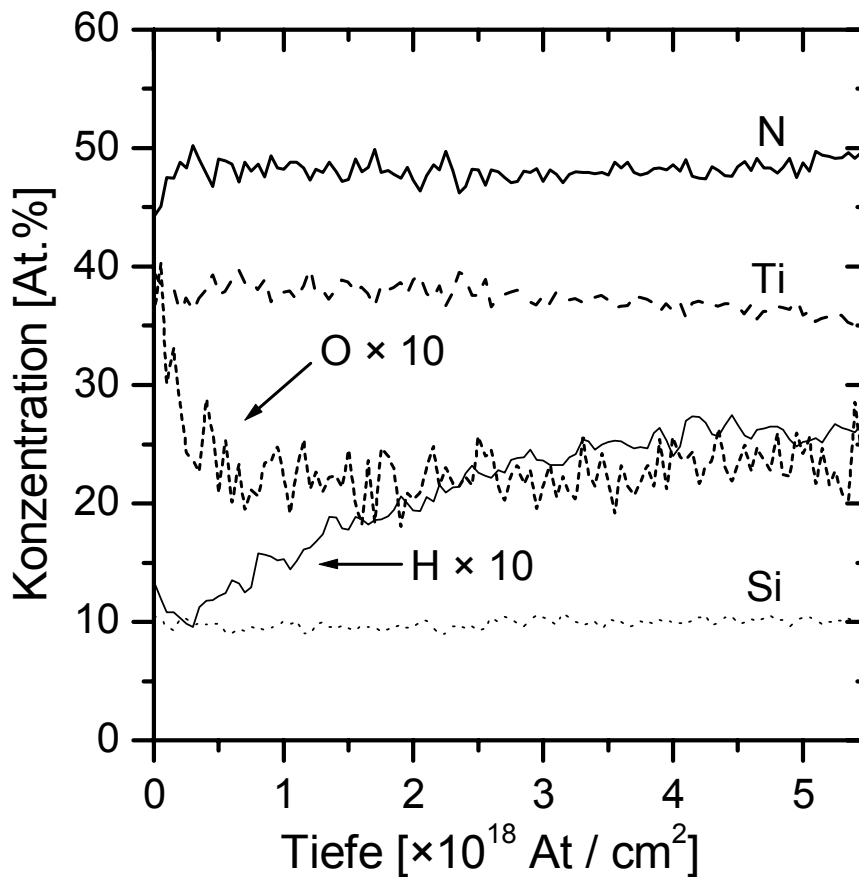


Abbildung 5.32: Durch ERD gemessene Elementkonzentrationen der Schicht 251100 (s. Tabelle 5.7)

Die Zusammensetzung der Schicht 251100 wurde durch ERD bestimmt. Die Ergebnisse befinden sich in Abbildung 5.32. Der hohe Sauerstoffgehalt von etwa 2 At.% ist auf eine allmähliche Oxidation der Schicht während der Lagerung zurückzuführen. Die Analyse wurde ca. erst nach 1 Jahr durchgeführt. Es kann ausgeschlossen werden, dass der Sauerstoff direkt bei der Abscheidung in die Schicht eingebaut sein würde, weil der Sauerstoff-Partialdruck vor Anfang der Abscheidung Werte um 1×10^{-4} Pa erreichte (gemessen mit Massenspektrometer). Ebenso schließt die niedrige Leckrate von ca. $2,5 \times 10^{-4}$ Pa·l/s einen Sauerstoffeinbau in die Schicht während der Abscheidung aus.

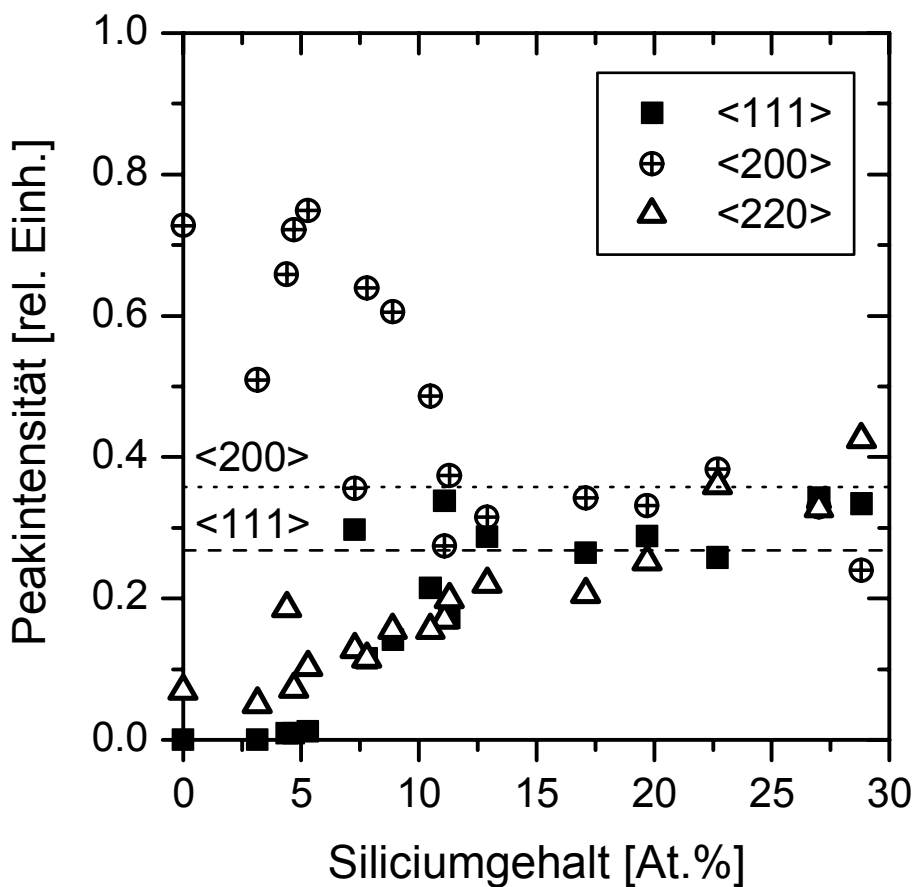


Abbildung 5.33: Vorzugsorientierung. Die als „<111>“ und „<200>“ gekennzeichneten Linien markieren die Vorzugsorientierungs-Koeffizienten für die <111>, bzw. <200> - Reflexionsmaximen in einem Pulverdiffraktogramm von TiN. Die Parameter der Abscheidungen sind in der Tabelle 5.5 aufgelistet.

Die Vorzugsorientierung (Abbildung 5.33) der Schichten ändert sich ähnlich wie bei den Plasma-CVD-Schichten sowie den Schichten vom indirekt gekühlten Magnetron. Ab ca. 6 % Si beginnt sie abzunehmen und verschwindet bei ≥ 11 % Si.

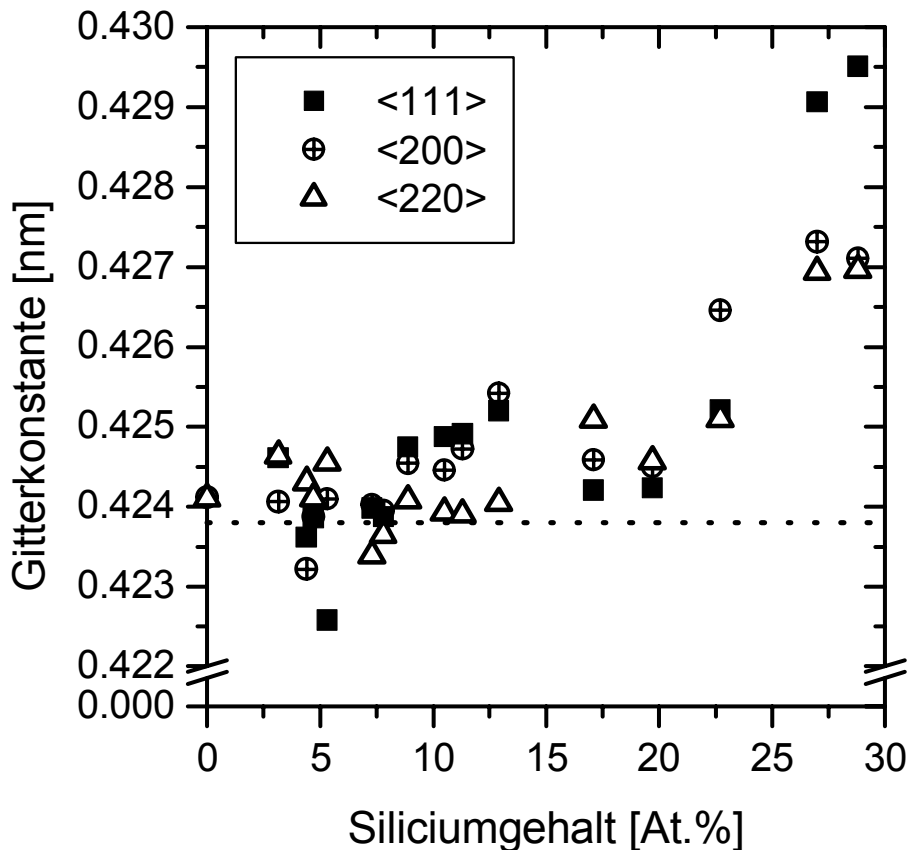


Abbildung 5.34: Gitterkonstanten, berechnet aus den Reflexen der Netzebenen <111>, <200> und <220>, die bei allen Schichten gemessen werden konnten. Die gestrichelte Linie bei 0,4238 nm kennzeichnet den Gitterkonstanten von TiN ohne Einfluss von Gitterdehnung durch kleine Kristallite. Die Parameter der Abscheidungen sind in der Tabelle 5.5 aufgelistet.

Die Gitterkonstante (Abbildung 5.34) erreicht annähernd den Standard-Wert von TiN (0,4238 nm), solange der Siliciumgehalt ca. ≤ 10 % beträgt. Bei einem höheren Si-Gehalt steigt sie jedoch. Da, wie später (s. Abbildung 5.38) gezeigt wird, die kompressive biaxiale Spannung von ca. -1,5 bis -2 GPa relativ niedrig und innerhalb der Messfehler annähernd konstant ist liegt die Vermutung nahe ob die hier beobachtete Erhöhung der Gitterkonstante nicht durch die abnehmende Kristallitgröße verursacht ist. Dies wurde von Vepřek et al. für nc-Si-Schichten

gefunden [Ve82] und durch die Zugspannung in den Korngrenzen erklärt [Ve87]. Auch die, durch Plasma-CVD in einer HF-Entladung dargestellten superharten Nanokomposite nc-TiN/a-Si₃N₄ und nc-W₂N/a-Si₃N₄ zeigen eine sehr ähnliche Dehnung des Kristallgitters [Ve95a] [Ve96]. Isolierte Nanokristalle zeigen dagegen eine Gitterkontraktion (s. z.B. [To95]).

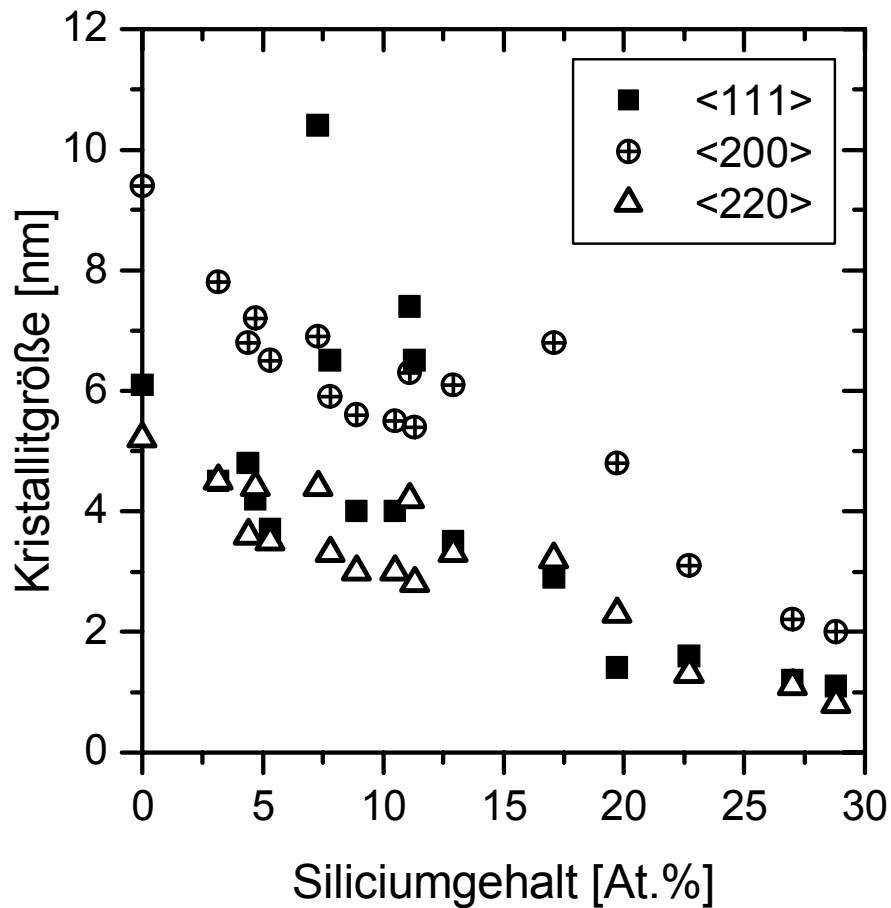


Abbildung 5.35: Kristallitgrößen, berechnet nach der Scherrer-Formel mit integraler Peakbreite.

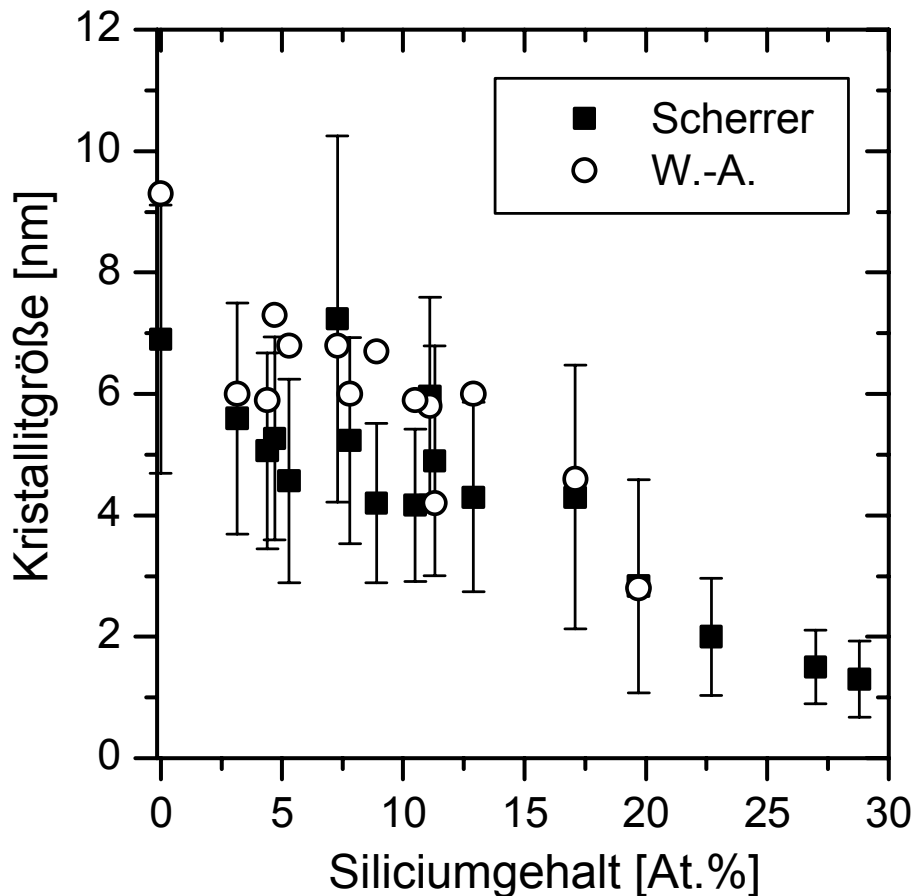


Abbildung 5.36: Vergleich der Kristallitgrößen, berechnet nach Scherrer (Mittelwert aus den Werten von den Gitternetzebenen $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$) und nach Warren und Averbach aus $\langle 200 \rangle$ und $\langle 400 \rangle$.

Abbildung 5.35 zeigt die auf die $\langle 100 \rangle$ Kantenlänge umgerechnete Kristallitgröße nach der Scherrer-Formel. Man erkennt, dass die Kristallitgröße mit zunehmendem Si-Gehalt abnimmt und die Kristallite regelmäßiger werden. Für Schichten, bei denen man den $\langle 100 \rangle$ Reflex gut messen konnte wurde die Kristallitgröße auch nach der Warren-Averbach-Methode bestimmt und mit dem Mittelwert aus der Scherrer-Formel verglichen (s. Abbildung 5.36). Man erkennt eine gute Übereinstimmung für Schichten mit Kristallitgröße ≤ 5 nm. Für größere Kristallite liefert die Warren-Averbach-Methode höhere Werte weil die Verbreiterung der Reflexe durch heterogene Verzerrungen durch die Fourieranalyse getrennt wird (s. [Ru93] [Ne00]). Aus den Daten in Abbildung 5.34, 5.33 und 5.34 kann nun die Abhängigkeit der Gitterdehnung von der Kristallitgröße ermittelt werden (s. Abbildung 5.37a,b). Man erkennt, dass die Gitterdehnung mit abnehmender Kristallitgröße in

Übereinstimmung mit den früheren Resultaten für nc-Si, nc-TiN/a-Si₃N₄ und nc-WN/a-Si₃N₄ zunimmt, allerdings etwas weniger. Die weniger ausgeprägte Abhängigkeit der Gitterdehnung von der Kristallitgröße ist eine Folge der biaxialen Druckspannung, die gegen die Zugspannung in den Korngrenzen wirkt (s. [Ve82] [Ve87]).

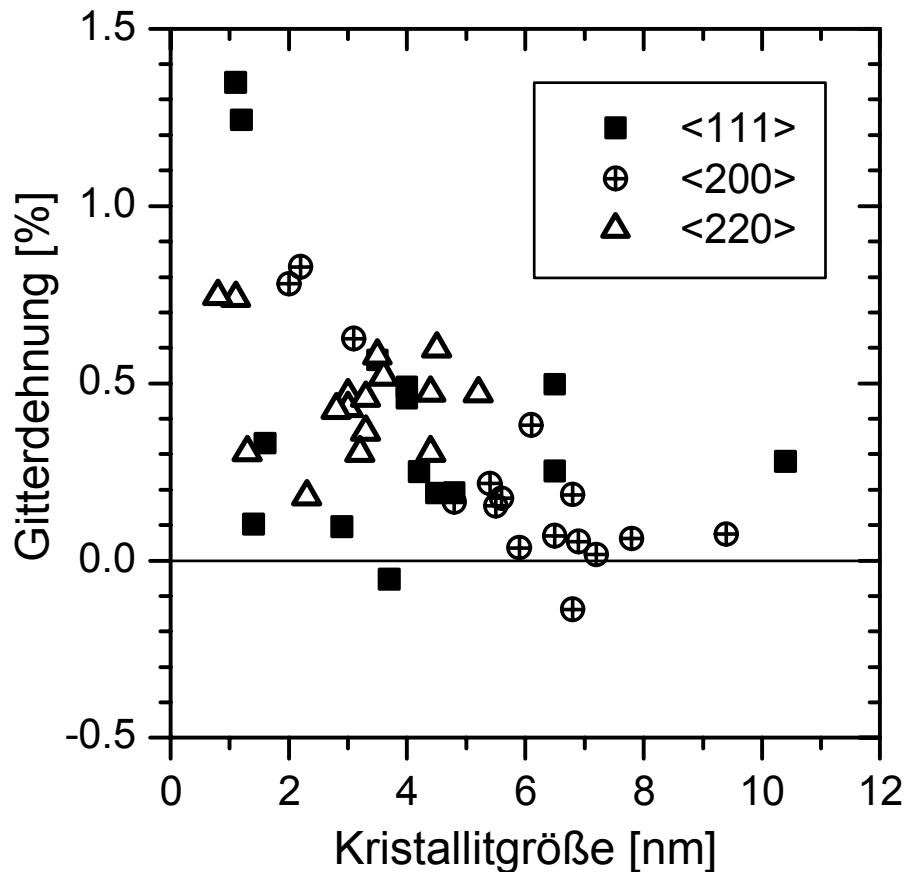


Abbildung 5.37a: Gitterdehnung als Funktion der Kristallitgröße. Für die Berechnung wurden die Gitterkonstanten aus der Abbildung 5.34 und Kristallitgrößen aus der Abbildung 5.35 benutzt.

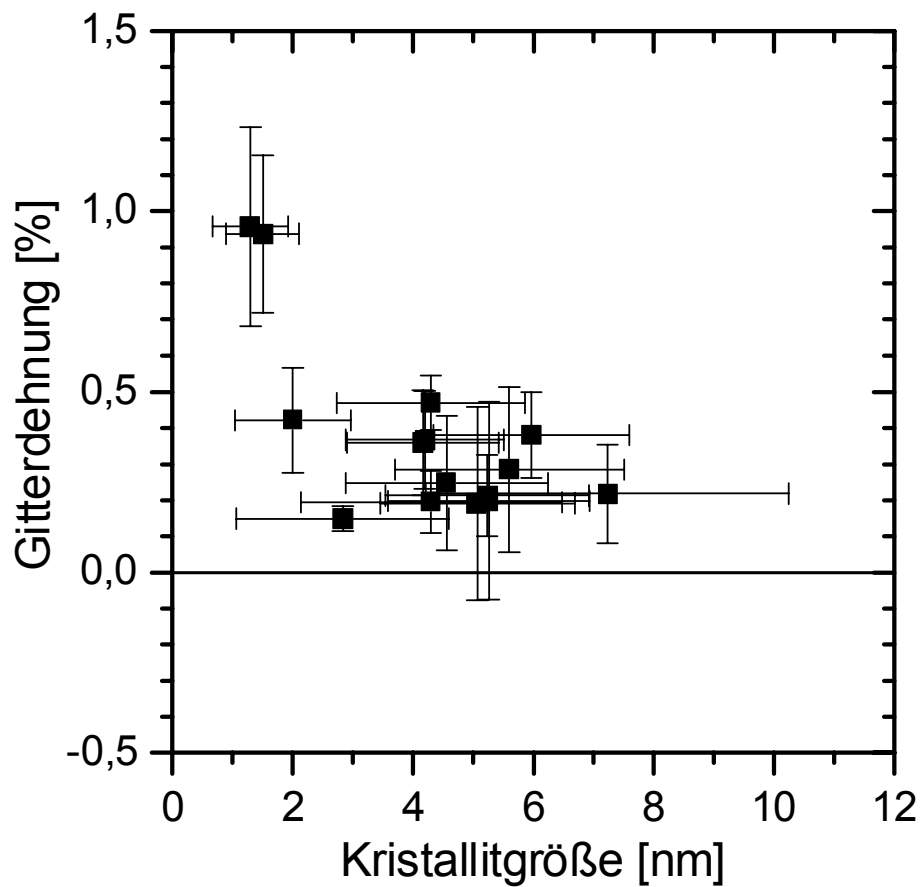


Abbildung 5.37b: Mittelwert der Gitterdehnung als Funktion des Mittelwertes der Kristallitgrößen aus den Reflexen $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$.

5.2.3 Härte und biaxiale Spannung

Anders als bei dem indirekt gekühlten Magnetron weisen die neuen Schichten eine geringere kompressive biaxiale Spannung (Abbildung 5.38), die mit einer einzigen Ausnahme zwischen 1,5 und 2 GPa liegt und von der Zusammensetzung der Gasphase unabhängig ist.

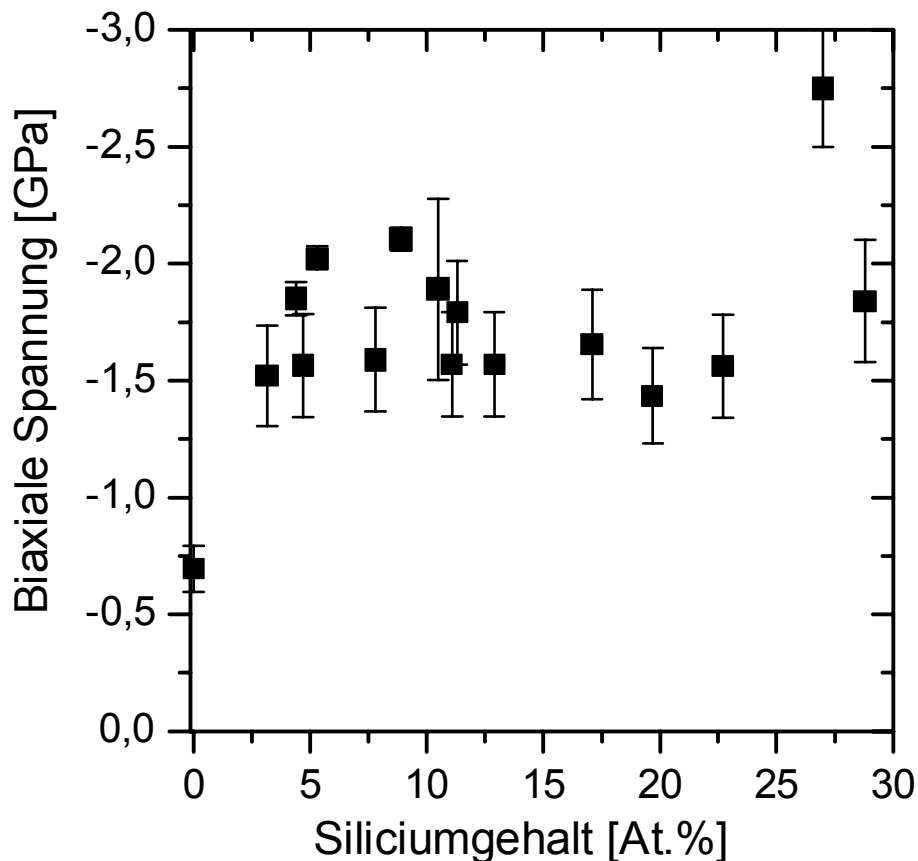


Abbildung 5.38: Biaxiale Spannung, berechnet aus Biegung der dünnen Streifen

Mit ungefähr gleichbleibender Biaxialspannung sind die Härte­werte (Abbildung 5.39) innerhalb dieser Serie untereinander vergleichbar. Es gibt ein relativ gering ausgeprägtes Maximum bei einem Siliciumgehalt von 4 bis 7 At.% Si. Die Werte von [Di99] zeigen ein Maximum bei etwa 5 At.% Si. Da keine Angaben über Kristallitgröße seiner Schichten vorliegen, kann man keinen Vergleich bezüglich Bedeckungsgrad machen. Es wird eine kompressive biaxiale Spannung von ca. 3 GPa angegeben, die durch die $\sin^2\psi$ -Methode gemessen wurde. Durch den Abzug dieser würde der höchste Härte­wert bei [Di99] auf ca. 37 GPa sinken.

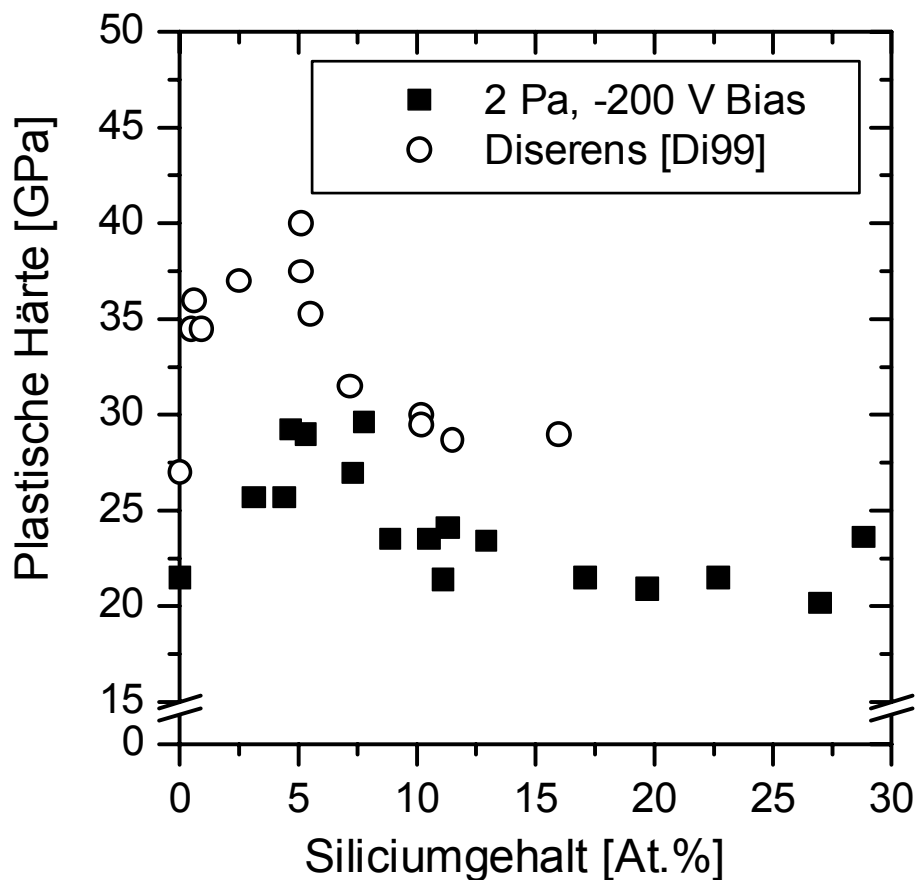


Abbildung 5.39: Vergleich der plastischen Härte mit den Werten von Diserens et al. [Di99]

Der Bedeckungsgrad in unseren Schichten (Abbildung 5.40) steigt zuerst linear mit steigendem Siliciumgehalt, geht jedoch auf ungefähr 1,7 zurück, wenn bei mehr als 20 At.% Si die Kristallitgröße zu sinken beginnt. Wie bereits oben gezeigt, liefert die Scherrer-Methode falsche Werte für Kristallitgröße ≥ 5 nm. Deswegen basiert der in Abbildung 5.41 berechnete Bedeckungsgrad auf der durch Warren-Averbach-Methode bestimmten Kristallitgröße. Die einzige Ausnahme stellen die drei Schichten mit einem hohen Si-Gehalt von ≥ 20 At.% dar, weil man bei denen der $\langle 400 \rangle$ Reflex nicht messen und demzufolge die Warren-Averbach-Analyse nicht durchführen konnte. Da jedoch die Kristallitgröße dieser Schichten 2 nm oder weniger beträgt (s. Abbildung 5.35 und 5.36), kann in diesem Fall die Scherrer-Formel für ihre Berechnung verwendet werden. In Abbildung 5.41 erkennt man klar ein Härtemaximum bei einer Bedeckung der TiN-Kristallite mit etwa 1 bis 1,3 Monoschicht von Si_3N_4 . Dies ist in Übereinstimmung mit den Resultaten an mehreren

superharten Nanokomposit-Systemen die durch Plasma-CVD abgeschieden wurden [Ve95a] [Ve96] [Ni01] [Ka03]. Dass die höchste Härte lediglich etwa 30 GPa erreicht, ist dadurch zu erklären, dass in die Schichten Wasserstoff eingebaut wird, wie auf Abbildung 5.32 dargestellt. Durch die bestehenden Si-H Bindungen wird die Verbindung zwischen den TiN-Kristalliten und der α -Si₃N₄ Matrix geschwächt, da es weniger Ti-N-Si Brücken gibt. Dies beeinträchtigt die Härte.

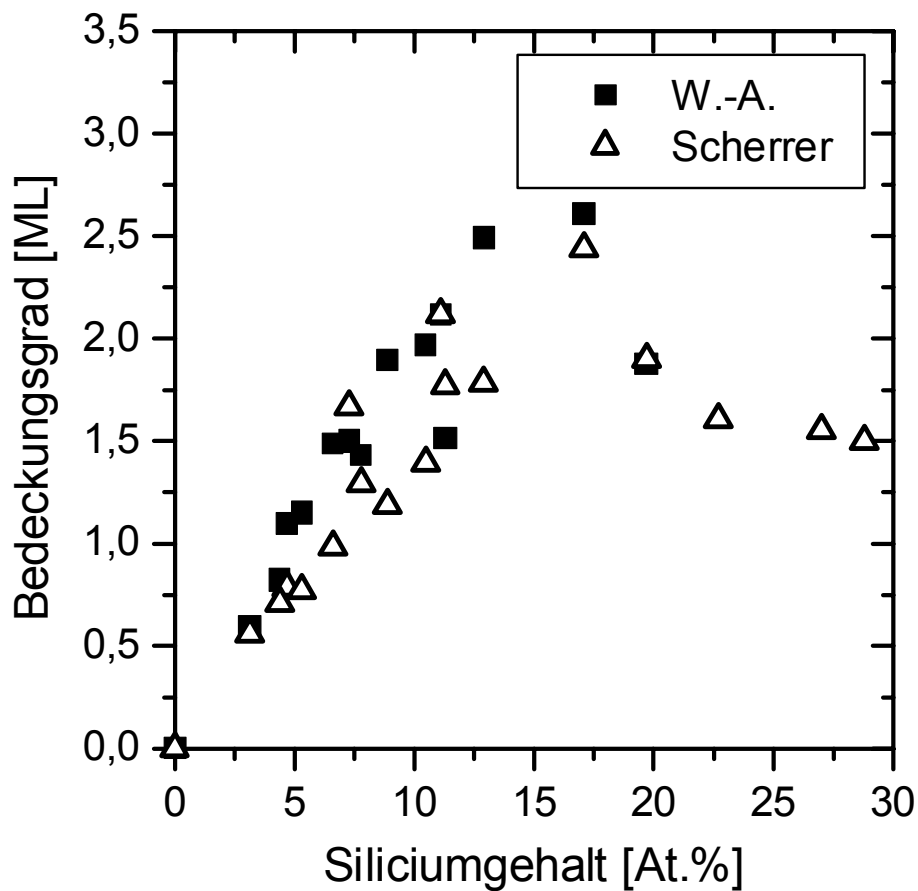


Abbildung 5.40: Bedeckungsgrad als Funktion des Siliciumgehalts, berechnet aus der Kristallitgröße von der Warren-Averbach-Analyse (volle Quadrate) und mit den Mittelwerten der durch Scherrer-Formel berechneten Kristallitgrößen der $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ Reflexe (leere Dreiecke).

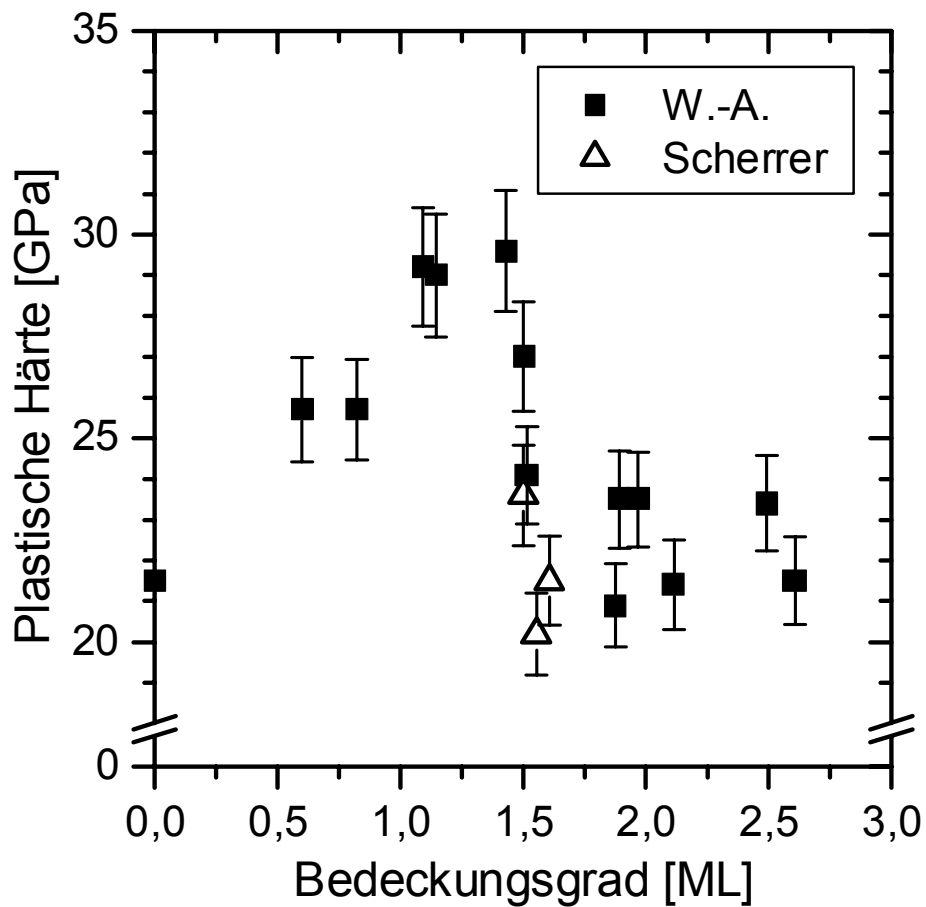


Abbildung 5.41: Plastische Härte (Mittelwert aus Messungen bei 30, 50 und 70 mN Maximallast) als Funktion des Bedeckungsgrads. Die Bedeckungsgrade wurden aus der Kristallitgröße von der Warren-Averbach-Analyse (volle Quadrate) und aus den Mittelwerten der durch Scherrer-Formel berechneten Kristallitgrößen der $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ Reflexe berechnet (leere Dreiecke).

5.3 Abscheidung mit Target als Siliciumquelle

Bei der Abscheidung mit SiH_4 bzw. SiH_4/H_2 als Siliciumquelle besteht immer die Gefahr des Einbaus vom Wasserstoff in die Schichten. Obwohl bei den durch Plasma PVD dargestellten Schichten der Wasserstoffgehalt unter 0,1 At.% liegt und somit nicht störend wirkt, wurde in einigen durch die Zerstäubung dargestellten Schichten mittels ERD relativ hohe Wasserstoffkonzentration gefunden. Deswegen wurde eine Serie von Abscheidungen gemacht, bei denen das Target als Siliciumquelle benutzt wurde. Dies wurde erreicht, indem auf das Target Siliciumplättchen montiert wurden (s. Abbildung 5.42). Das Siliciumgehalt in den Schichten wurde durch die Fläche der Plättchen bestimmt.

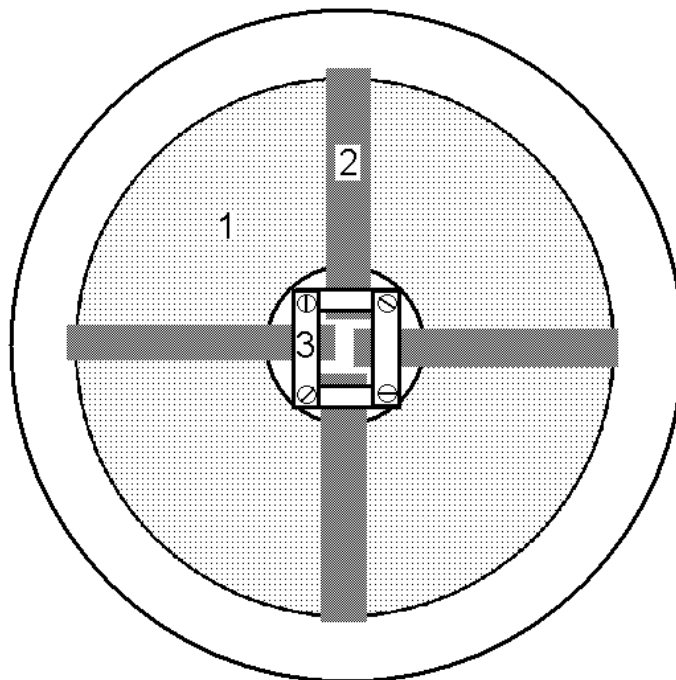


Abbildung 5.42: Zeichnung des mit Siliciumstreifen versehenen Targets. 1-Erosionszone, 2-Siliciumstreifen (spez. Widerstand: 1,0 - 1,3 Ω -cm), 3-Streifen aus Titanblech (um Kontamination auszuschließen, falls diese Streifen gesputtert werden sollten), befestigt durch Titanschrauben

Da Si_3N_4 ein elektrischer Nichtleiter ist, muss die Entladung so betrieben werden, dass kein Si_3N_4 auf der Oberfläche der Silicium-Targetplättchen entstehen kann, um Aufladungen und das Zünden eines Lichtbogens zu meiden (s. im

Abschnitt 3.1.5)¹⁾. Der Stickstoff-Partialdruck muss also so gewählt werden, dass stöchiometrisches TiN und Si₃N₄ abgeschieden werden, die Silicium-Targetplättchen aber rein bleiben. Dies ist machbar, denn die Affinität von Stickstoff zu Silicium ist niedriger als zu Titan. Einerseits muss der geeignete N₂-Partialdruck in Substratnähe mindestens 0,03 - 0,04 Pa betragen (ausgehend von Messungen in [Mu88b], bzw. [Ab75]), weil darunter ein substöchiometrisches TiN abgeschieden wird. Andererseits darf er ca. 0,05 - 0,06 Pa (ausgehend von Angaben in [Xu01] bzw. laut [Pa02]) nicht überschreiten, weil darüber ein Target aus Silicium nitridiert („vergiftet“) wird. Diese Angaben beziehen sich jedoch auf Targets aus nur einem Material. Bei der benutzten Anordnung sind relativ kleine Teile aus Silicium mit einer relativ großen Fläche von Titan umgeben. Mit Rücksicht auf die höhere Affinität von Stickstoff zu Titan kann man also erwarten, dass das Silicium erst dann nitridiert wird, wenn sämtliches umgebendes Titan bereits nitridiert ist. Somit könnte sich das Prozessfenster in Richtung höherer N₂-Partialdrucke aufweiten.

Als ein weiterer Richtwert für minimale notwendige Stickstoffaktivitäten kann die Abbildung 1 in [Pa95] betrachtet werden, wo ein Gleichgewicht von TiN_x und Si₃N₄ hinunter zu einer Stickstoffaktivität von 1 Pa möglich ist. Es handelt sich hier jedoch um berechnete Werte bei einer Temperatur von 1100°C. In einer Niederdruckentladung kann die Stickstoffaktivität um Größenordnungen höher sein als der Stickstoff-Partialdruck. Zudem werden die Abscheidungen bei einer niedrigeren Temperatur geführt, was die Entstehung der Nitride thermodynamisch begünstigt.

Mit Hilfe von [Ro88a] wurde die Gasverdünnung bei den unten aufgelisteten Prozessparametern (Tabelle 5.8) auf ca. 50 % geschätzt. Dies bedeutet, dass wenn der vom kapazitiven Manometer gemessene Druck 0,2 Pa beträgt, der tatsächliche Druck in der Nähe der Substrate ca. 0,1 Pa ist. Wenn sich in dem Gas 50 % N₂ und 50 % Ar befinden, ist dann der Partialdruck von N₂ in Substratnähe ungefähr 0,05 Pa. Somit ist der N₂-Partialdruck am Target niedriger, denn der einzige Weg, wie Stickstoff das Target erreichen kann, ist durch Diffusion (das Prozessgas strömt an

¹⁾ Das Problem der „schwindender Anode“ besteht nicht, da TiN / Si₃N₄ - Schichten elektrisch leitend sind, wie bereits von [Po88] beobachtet wurde. In seiner Arbeit wurde ein Target aus einer Legierung von Ti und Si angewendet.

den Substraten vorbei und dann in die Abpumpöffnung, während sich das Target in entgegengesetzter Richtung befindet).

Weil in dem gewählten Druckbereich die Zerstäubung ein direktionales Prozess ist (die mittlere freie Weglänge der zerstäubten Ionen ist mit der Target-Substrat-Entfernung vergleichbar), ist die Zusammensetzung der Schicht von der Lage im Reaktor mit Hinsicht auf die Lage der Silicium-Targetplättchen abhängig. Deshalb wurden bei jeder Abscheidung drei Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung gewonnen; z. B. bei einem mittleren Si-Gehalt der Probe von 10 % schwankte der an 4 lateral verschiedenen Stellen gemessene Si-Gehalt zwischen 9,5 % und 10,5 %.

Die Abscheiderate hängt vom Siliciumgehalt der jeweiligen Schicht linear ab, wie in der Abbildung 5.43 gezeigt wird. Da Silicium und Titan sehr ähnliche Zerstäubungsausbeuten haben, müsste bei gleichem Vergiftungsgrad die Abscheiderate gleich bleiben. Dass sie mit steigendem Si-Gehalt steigt, deutet darauf hin, dass das Titan einen höheren Vergiftungsgrad hat.

Tabelle 5.8: Gewählte Parameter der Abscheidungen

Gewählte Parameter	
Gesamtdruck	0,20 Pa
N ₂ : Ar – Verhältnis in Substratnähe	1 : 1 *)
N ₂ – Flow während der Abscheidung	8,7 – 9,7 sccm
Flächenanteil von Si auf der aktiven Targetfläche	0 – 13,6 %
Entladungs – Strom	5,0 A
Substrathalter-Spannung (Bias)	-25 V
Substrathalter-Temperatur	600 – 640°C
Substrat-Temperatur	550°C ± 5°C
Abscheidezeit	60 Minuten

*) Geregelt durch einen Regelkreis mit Massenspektrometer.

Tabelle 5.9: Resultierende Parameter der Abscheidungen; 0,2 Pa, -25 V Bias

Resultierende Parameter	
Abscheiderate	1,83 – 1,89 nm/s
Schichtdicke	6,6 – 6,8 μm
Spannung Anode-Kathode	585 – 610 V
Entladungs-Leistung	2,93 – 3,05 kW
Leistungsdichte am Target	16,3 – 16,9 W / cm^2

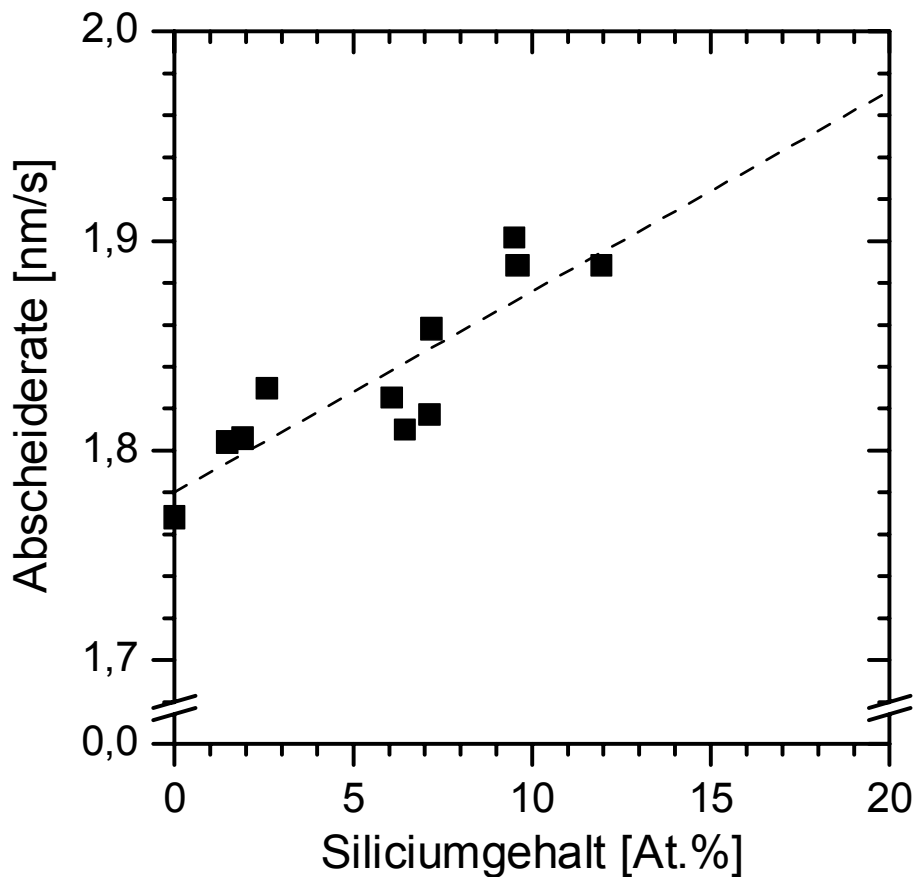


Abbildung 5.43: Abscheiderate als Funktion des Siliciumgehalts in den Schichten. Die Parameter der Abscheidungen befinden sich in der Tabelle 5.8.

5.3.1 Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schichten

Um zu bestätigen, dass das Silicium in den Schichten in der Form von Si_3N_4 vorliegt, wurden 2 Schichten mit Si-Konzentrationen von 6,1 % und 9,6 % mit XPS auf Bindungszustand von Titan und Silicium untersucht. Das Titan ist als TiN vorhanden (Abbildung 5.44). Das Silicium liegt fast ausschließlich als Si_3N_4 vor (Abbildung 5.45). In den Spektren gibt es jeweils einen kleinen Peak bei einer

Energie von 99,3 und 99,5 eV, der TiSi_2 zugeordnet werden kann. Allerdings beträgt das Flächenverhältnis von diesem Peak zu dem Peak von als Si_3N_4 gebundenen Silicium lediglich 4,3 %, und 4,4 %. Somit ist der Atomprozent-Anteil von als TiSi_2 gebundenen Silicium in der Schicht mit etwa 4, bzw. weniger als 3 Promille vernachlässigbar gering. Das schwache Signal bei etwa 103,7 eV stammt von Kontamination der Oberfläche durch Sauerstoff, die wegen einer geringfügigen Oberflächenrauigkeit durch die Ionenzerstäubung nicht vollständig entfernt werden konnte.

Tabelle 5.10: Parameter der Abscheidungen, bei welchen die Schichten durch XPS analysiert worden sind. Die Härte ist ein Mittelwert aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN maximaler Last.

Bezeichnung	Flow [sccm]		Schicht- dicke [μm]	Si (EDX) [%]	Härte [GPa]	Biaxiale Spannung [GPa]
	Ar	N_2				
1604 / 1	3,5	9,4	6,80	9,6	38,7	3,5
1505 / 2	3,4	9,3	6,68	6,1	35,5	2,7

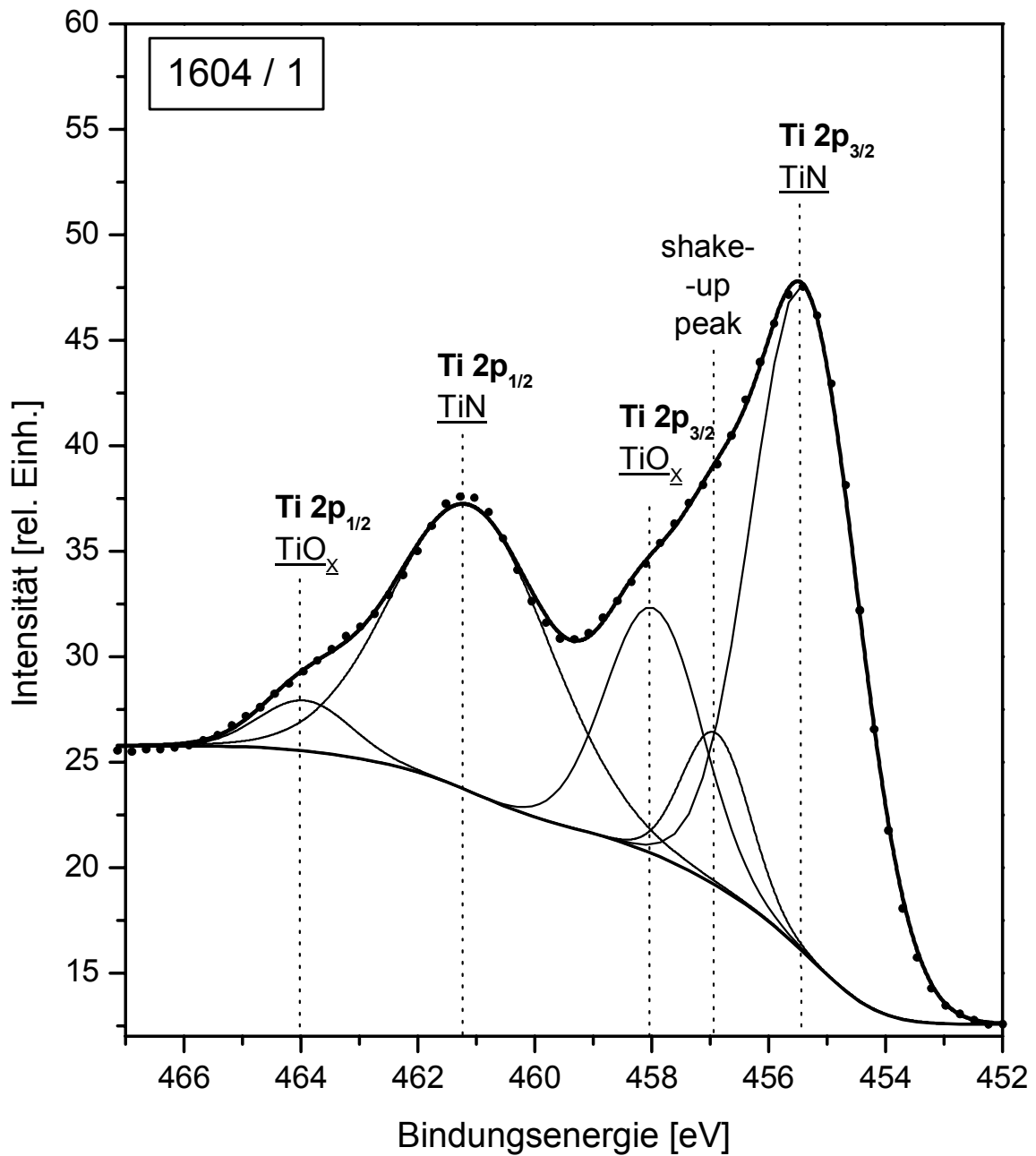


Abbildung 5.44: XPS – Spektrum des Titan 2p Peaks von der Probe 1604 / 1. Die Zusammensetzung der Schicht ist in der Tabelle 5.10 aufgelistet. Bedingungen der XPS-Analyse: Strahlung Al $K\alpha$; 60 Min. gesputtert , 327 Kanäle (mit Peak Selector), effektive Meßzeit 180 s / Kanal.

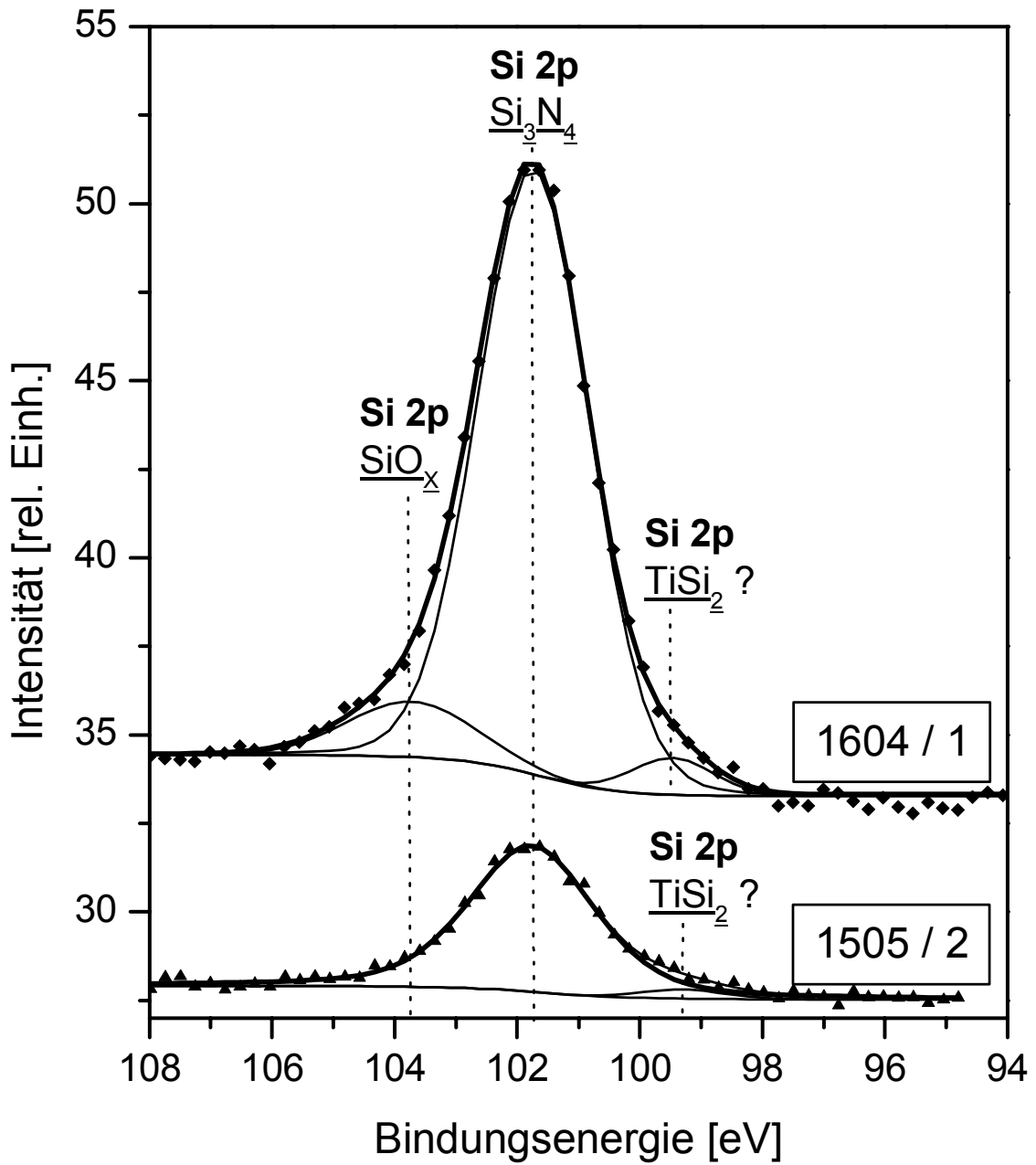


Abbildung 5.45: XPS-Spektren des Si 2p Peaks von 2 repräsentativ ausgewählten Proben. Die Parameter der Abscheidungen sowie die Zusammensetzung der Schichten sind in der Tabelle 5.10 aufgelistet.

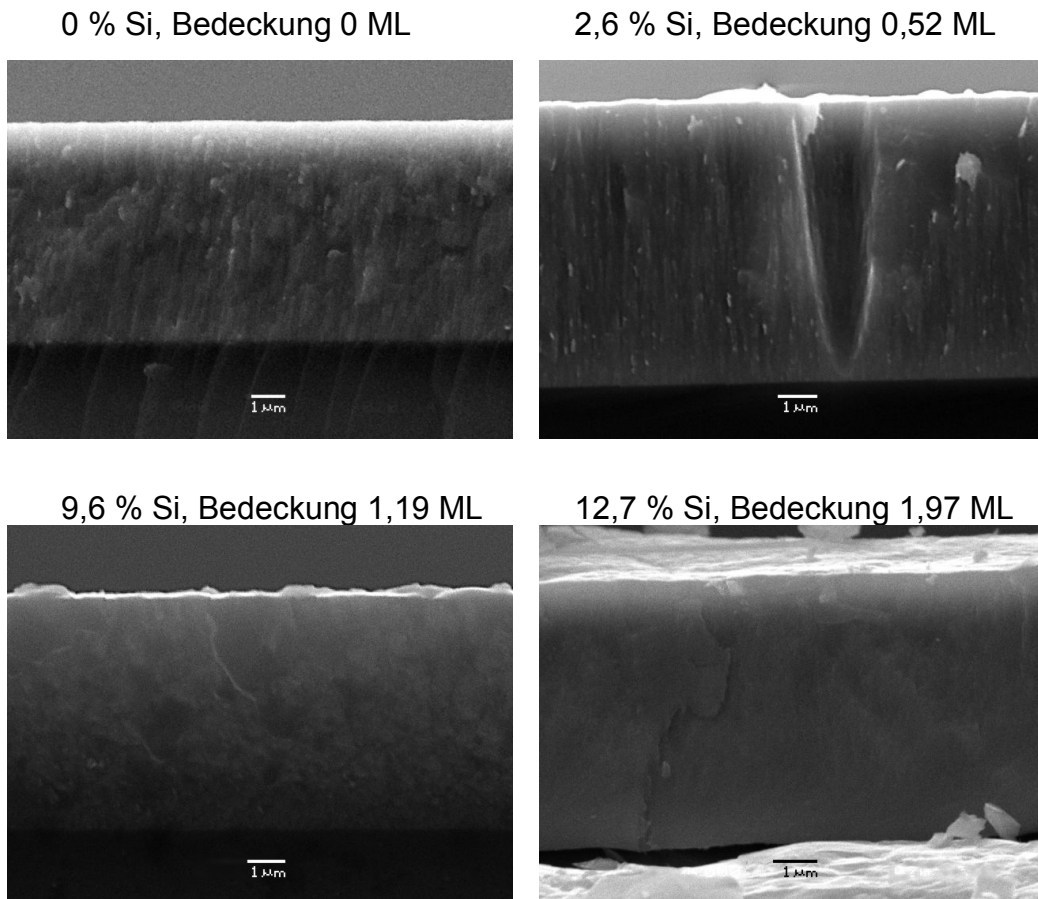


Abbildung 5.46: REM-Aufnahmen der Bruchkanten der Schichten zeigen Änderung der Schichtstruktur mit steigendem Siliciumgehalt, bzw. Bedeckungsgrad. Die Abbildung 5.38 gibt die Bedeckung von allen Schichten, die unter den in der Tabelle 5.5 aufgelisteten Bedingungen abgeschieden wurden.

Die Aufnahmen der Bruchkanten (Abbildung 5.46) zeigen ein ähnliches Bild wie bei den PICVD-Schichten [Re95] [Ve95b] [Ve96]: die faserförmige Struktur bei reinem TiN geht in eine homogene Schicht über. Bei dem Bedeckungsgrad, das der maximalen Härte entspricht, wird bereits die homogene Schichtbeschaffung erreicht. Abweichend von den PICVD-Schichten bleibt jedoch die homogene, faserlose Struktur auch bei einem Bedeckungsgrad über dem Härtemaximum erhalten.

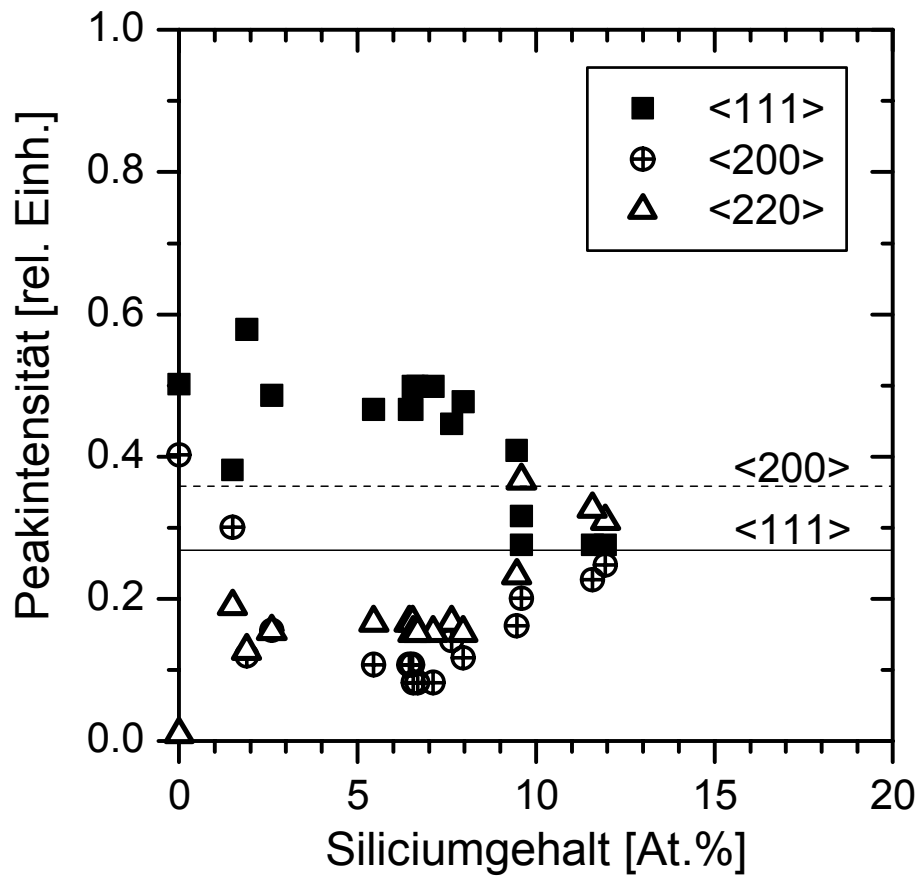


Abbildung 5.47: Vorzugsorientierung. Die als „<111>“ und „<200>“ gekennzeichneten Linien markieren die Werte in einem Pulverdiffraktogramm. Die Parameter der Abscheidungen sind in der Tabelle 5.8 aufgelistet.

Bei der Vorzugsorientierung (Abbildung 5.47) der Schichten beobachtet man die gleiche Tendenz wie bei den Schichten von früheren Anordnungen der Anlage. Ab ca. 8 % Si beginnt sie abzunehmen und verschwindet bei ≥ 11 % Si.

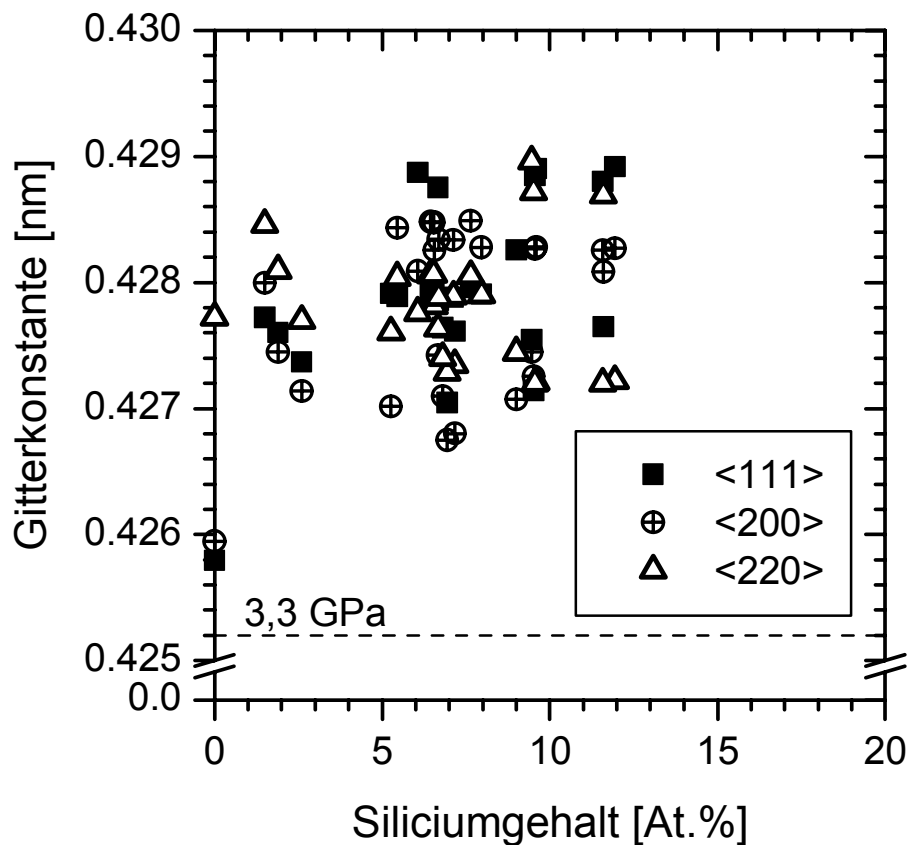


Abbildung 5.48: Gitterkonstante, berechnet aus den Reflexen der Netzebenen <111>, <200> und <220>, die bei allen Schichten gemessen werden konnten. Die Linie „3,3 GPa“ markiert die Lage der Gitterkonstante von monokristallinem TiN in der Achse x, wenn es unter einer biaxialen Druckspannung von 3,3 GPa in Richtung der Achsen y und z stehen würde. Die Parameter der Abscheidungen sind in der Tabelle 5.8 aufgelistet.

Die Gitterkonstanten (Abbildung 5.48) sind hier aufgrund der biaxialen Druckspannung (Abbildung 5.49) zu höheren Werten hin verschoben. Dieser Einfluss kann abgezogen werden, wenn man die elastischen Moduli¹⁾ von TiN und die biaxiale Spannung kennt. Danach kann die Gitterdehnung aufgrund kleiner Kristallite abgeschätzt werden (Abbildung 5.50). Die Kristallitgröße als Funktion des Siliciumgehalts der Schichten befindet sich in der Abbildung 5.51. Die Moduli bei niedriger Kristallitgröße sind niedriger als in der Berechnung vorausgesetzt und das

¹⁾ Die Anisotropie von TiN muss natürlich berücksichtigt werden, $E_{111}/E_{100} = 0,88$ [Gm86]. Eine weitere Ungenauigkeit kommt daher, dass die Moduli kristallitgrößenabhängig sind.

Kristallgitter wird somit mehr gedehnt, also die Linie in der Abbildung 5.48 in der Tatsache höher liegen muss. Somit sind die abgeschätzten Gitterdehnungen niedriger als die tatsächlichen.

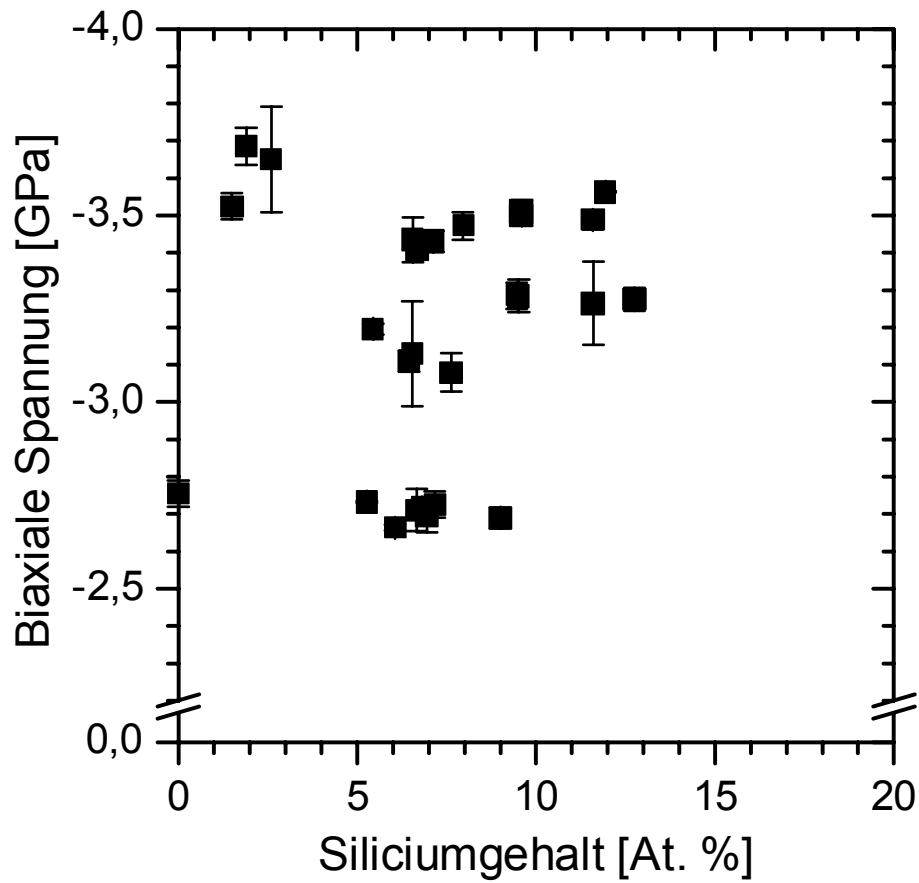


Abbildung 5.49: Biaxiale Spannung der Schichten, berechnet aus Verbiegung der Dünnstreifen

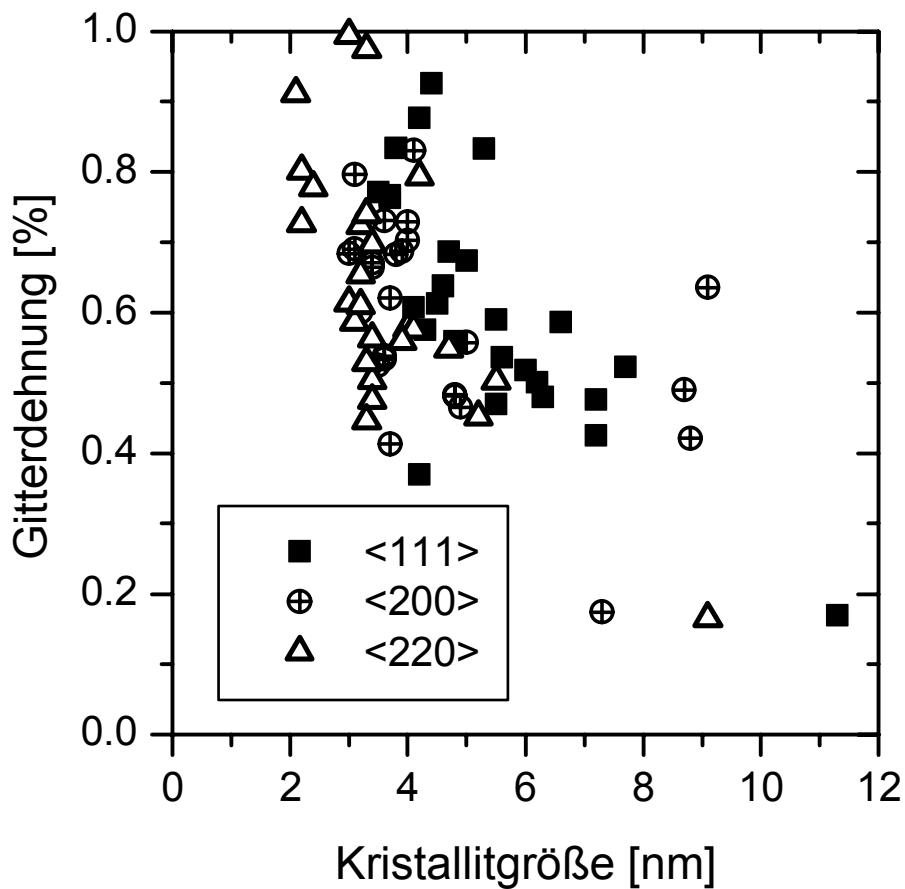


Abbildung 5.50: Gitterdehnung als Funktion der Kristallitgröße. Für die Berechnung wurden die Gitterkonstanten aus der Abbildung 5.48, Kristallitgrößen aus der Abbildung 5.51 und biaxiale Spannungen aus der Abbildung 5.49 benutzt.

Wegen Abwesenheit eines $\langle 400 \rangle$ - Peaks war es nicht möglich, die Kristallitgröße nach Warren und Averbach zu berechnen. Deswegen wurden bei der Berechnung vom Bedeckungsgrad der Mittelwerte der aus der Scherrer-Formel berechneten Kristallitgrößen genommen. Dies ist hier zulässig weil die Kristallitgrößen niedrig sind (s. oben).

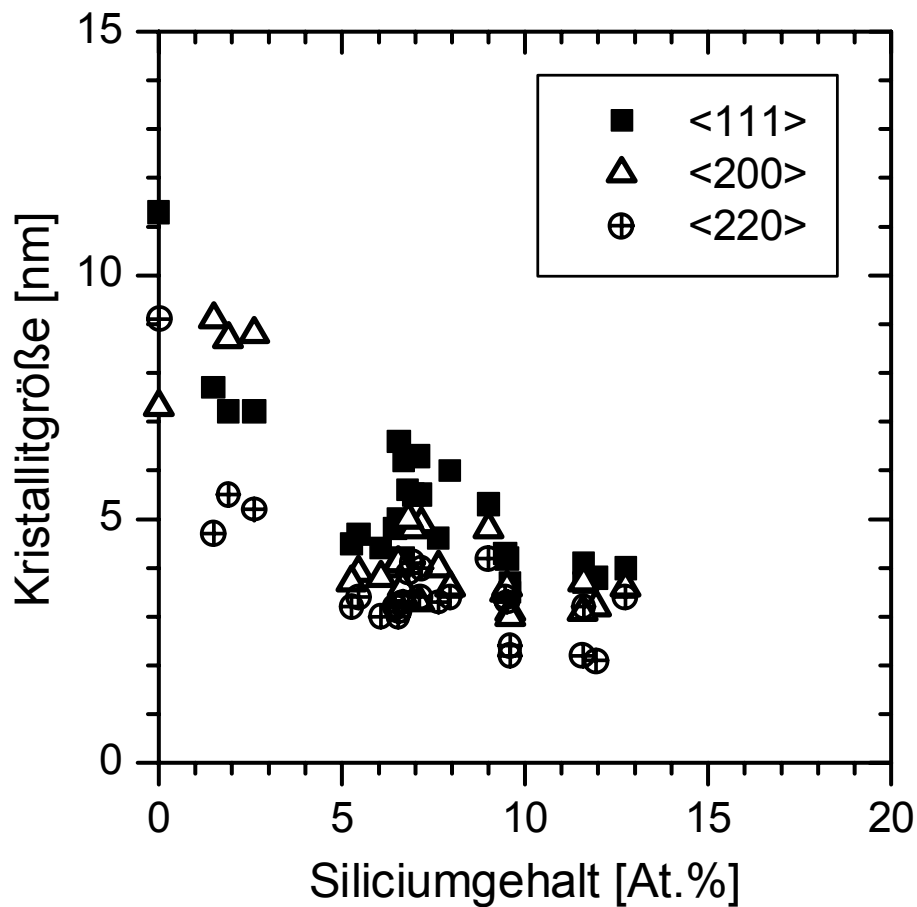


Abbildung 5.51: Kristallitgrößen, berechnet nach der Scherrer-Formel mit integraler Peakbreite.

5.3.2 Härte und biaxiale Spannung

Die in diesem Abschnitt charakterisierte Schichten befinden sich unter einer kompressiven biaxialen Spannung (Abbildung 5.49) zwischen 2,7 und 3,5 GPa. Die biaxiale Spannung steigt mit dem Siliciumgehalt, ähnlich wie es in der Dissertation von Vaz [Va00] beschrieben wird. Dagegen besitzen die hier dargestellten Schichten deutlich niedrigere biaxiale Spannungen, die in einem relativ engen Bereich liegen, was einen Vergleich der Härtewerte (Abbildung 5.52) ermöglicht.

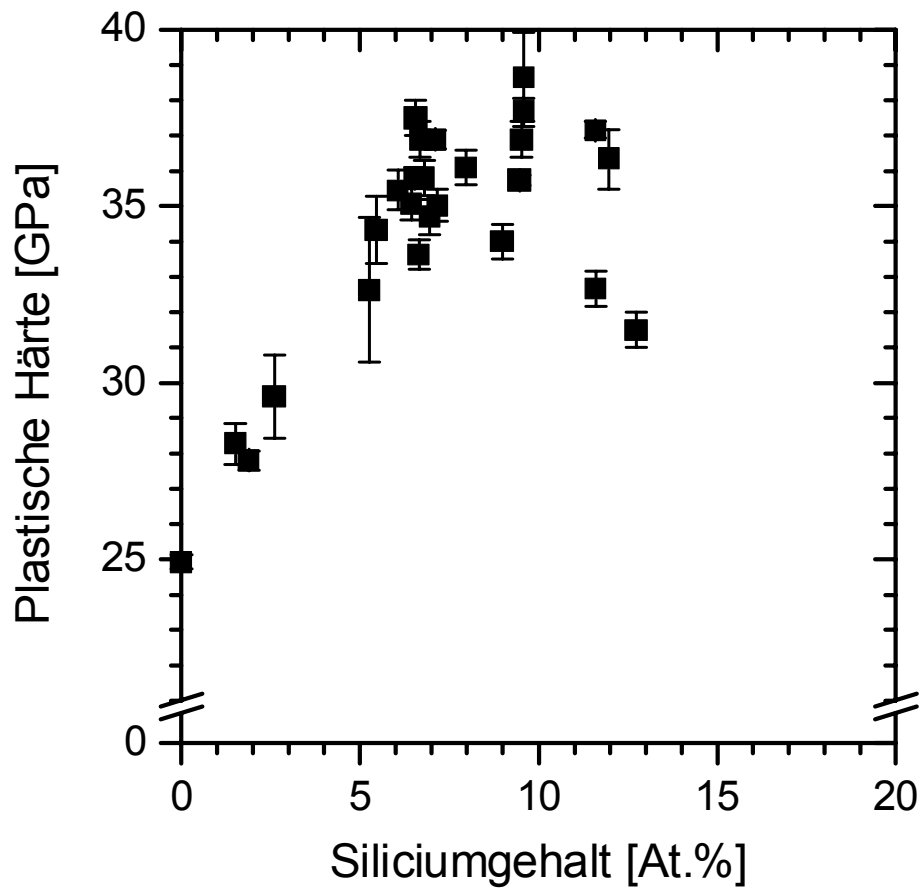


Abbildung 5.52: Plastische Härte als Funktion des Siliciumgehalts. Die Härtewerte sind Mittelwerte aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN maximaler Last.

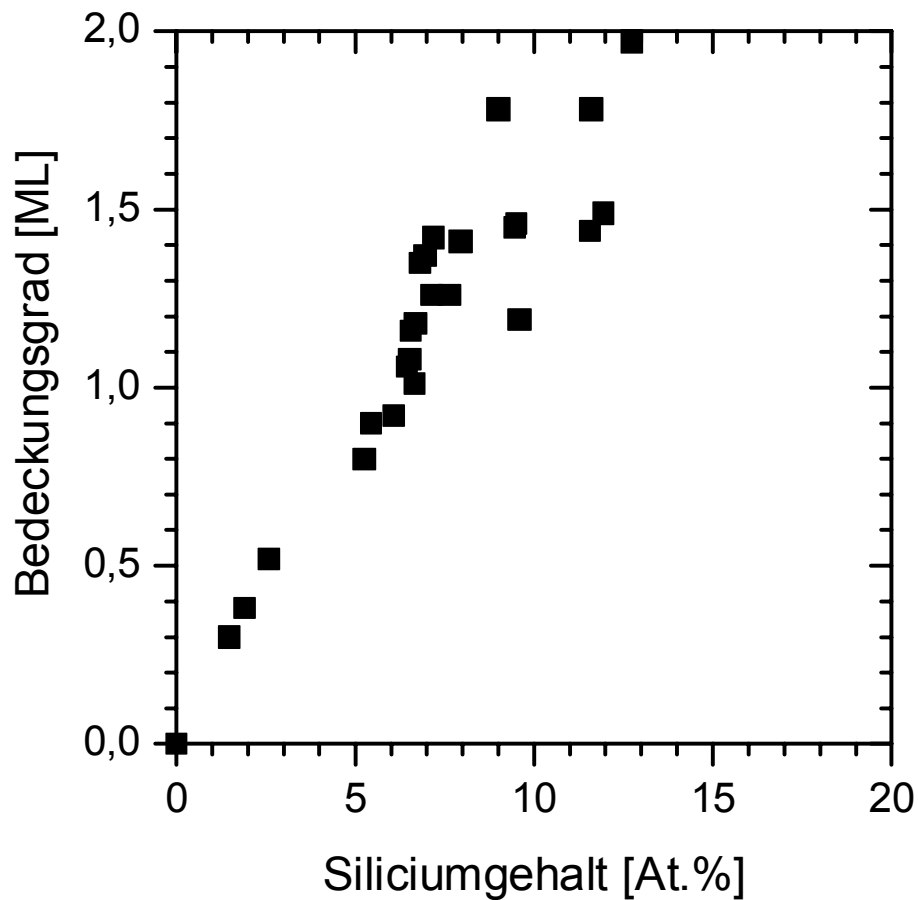


Abbildung 5.53: Bedeckungsgrad als Funktion des Siliciumgehalts

Der Bedeckungsgrad (Abbildung 5.53) steigt annähernd linear mit steigendem Siliciumgehalt da die Kristallitgröße nur wenig variiert. Die Abhängigkeit der Härte vom Bedeckungsgrad (Abbildung 5.54) weist ein klares Maximum bei einem Bedeckungsgrad von etwa 1,2 Monolage auf. Es ist erwähnenswert, dass die Schichten mit einem zu hohen Bedeckungsgrad ungefähr gleich hohe biaxiale Spannungen haben (Abbildung 5.55), dennoch erreichen sie die höchste Härte nicht. Somit kann ausgeschlossen werden, dass sich um ein Artefakt handelt.

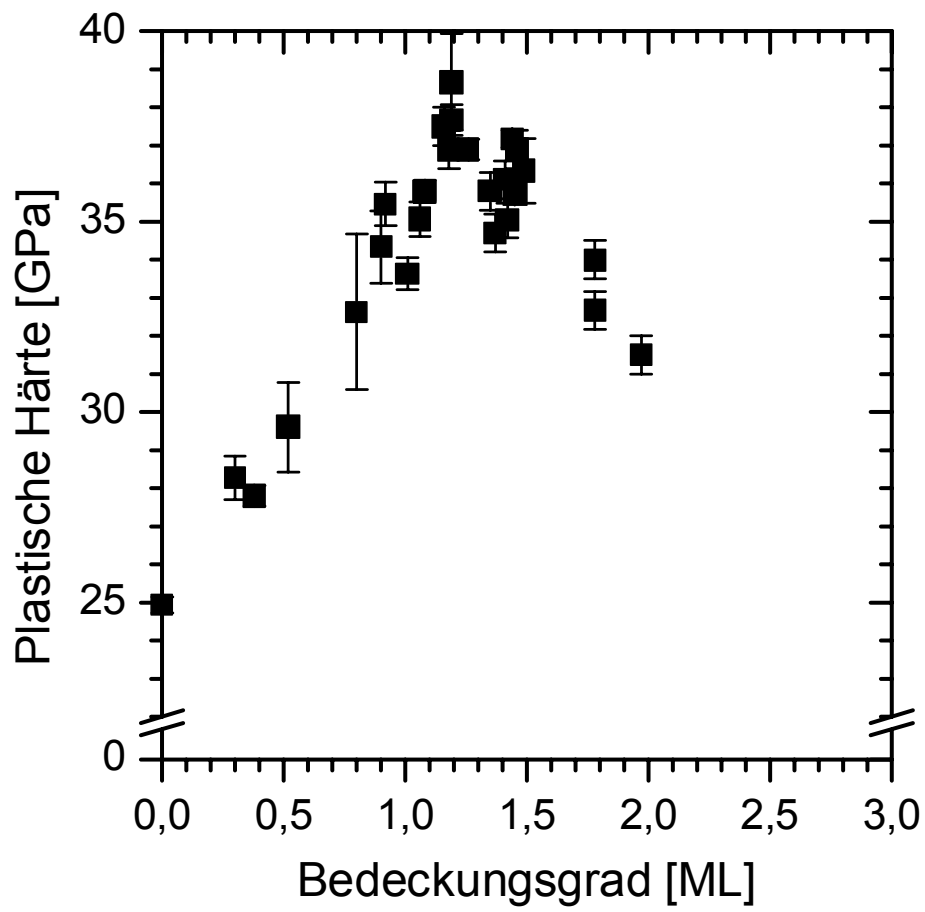


Abbildung 5.54: Plastische Härte (Mittelwert aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN Maximallast) als Funktion des Bedeckungsgrads

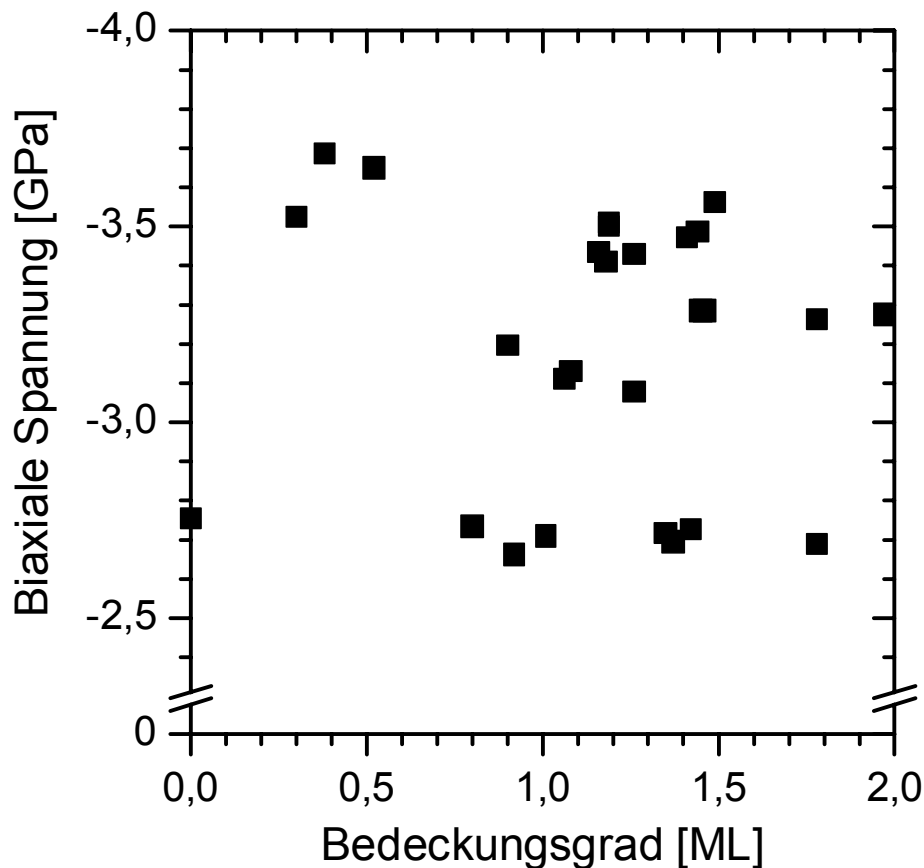


Abbildung 5.55: Die biaxiale Spannung, berechnet aus Verbiegung der Streifen, hat kein Maximum bei einem bestimmten Bedeckungsgrad

5.3.3 Temperaturstabilität der Schichten

Drei nach steigendem Bedeckungsgrad repräsentativ ausgewählte auf Molybdän abgeschiedene Schichten (Substrat: Reinheit 99,9 %, Dicke 1 mm, metallographisch poliert) wurden bei 700°C bis 1200°C in 100°C-Schritten je 30 Minuten in Stickstoffatmosphäre getempert. Nach jedem Tempern wurde die Härte gemessen und ein Diffraktogramm erstellt. Wenn Änderungen im Härtewert oder Diffraktogramm beobachtet wurden, wurden zusätzlich Profile der Schichtzusammensetzung bestimmt, um eine mögliche Diffusion des Molybdäns in die Schicht zu erfassen.

Tabelle 5.11: Wichtigste Eigenschaften der getemperten Schichten auf Molybdän. Die Härte­werte sind Mittelwerte aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN. Die Kristallitgrößen sind Mittelwerte aus den Werten von den Reflexen <111>, <200> und <220>.

Schicht Nr.	Silicium- gehalt [At.%]	Gleiche Schicht auf Edelstahl		Kristallitgröße (Mittelwert) [nm]	Bedeckungs- grad [ML]
		Härte [GPa]	Biax. Spannung [GPa]		
290602 / 2	5,5	34,3	-3,2	4,0	0,9
290602 / 3	7,0	34,7	-2,7	4,8	1,4
290602 / 1	9,7	34,0	-3,8	4,0	1,6

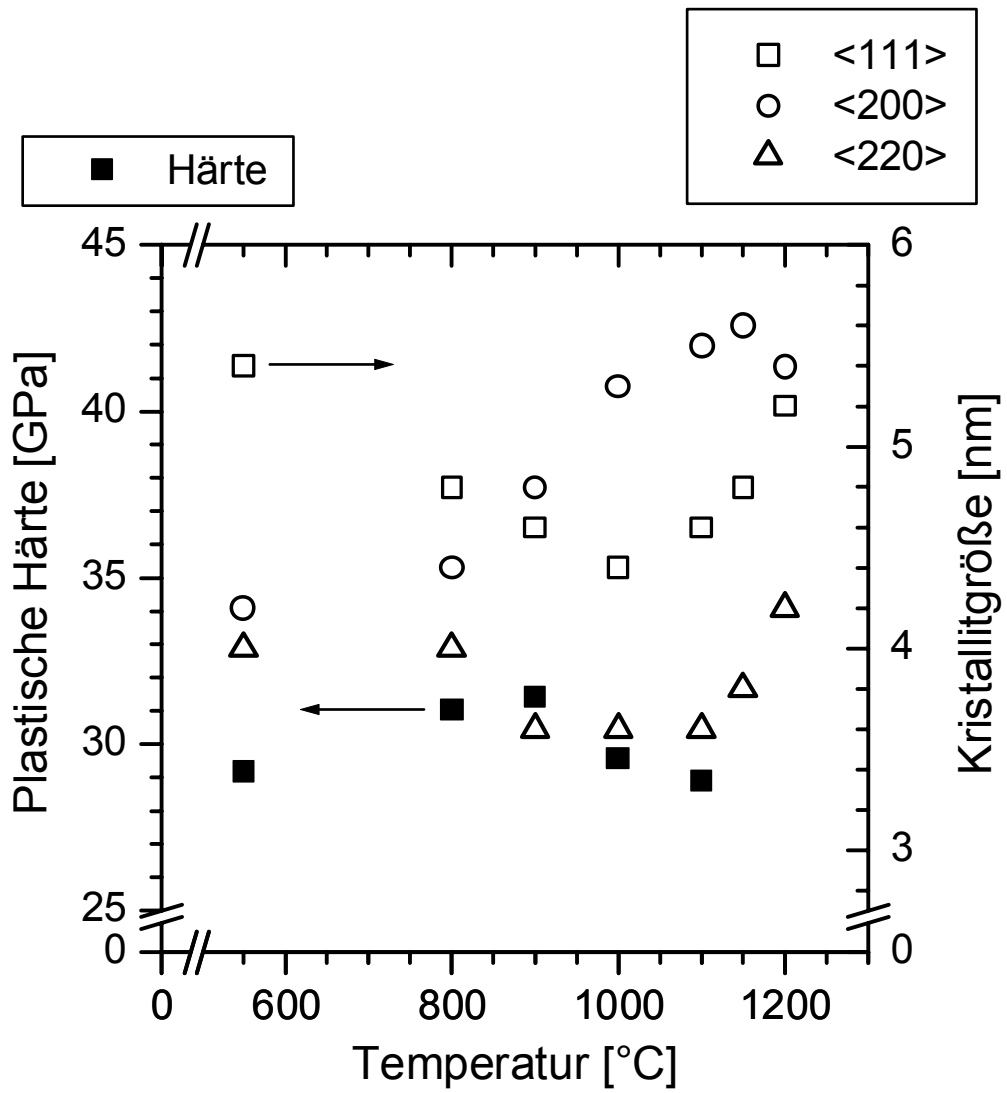


Abbildung 5.56a: Härte (Mittelwert aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN Maximallast) und Kristallitgröße der auf Molybdän abgeschiedenen Schicht 290602 / 2.

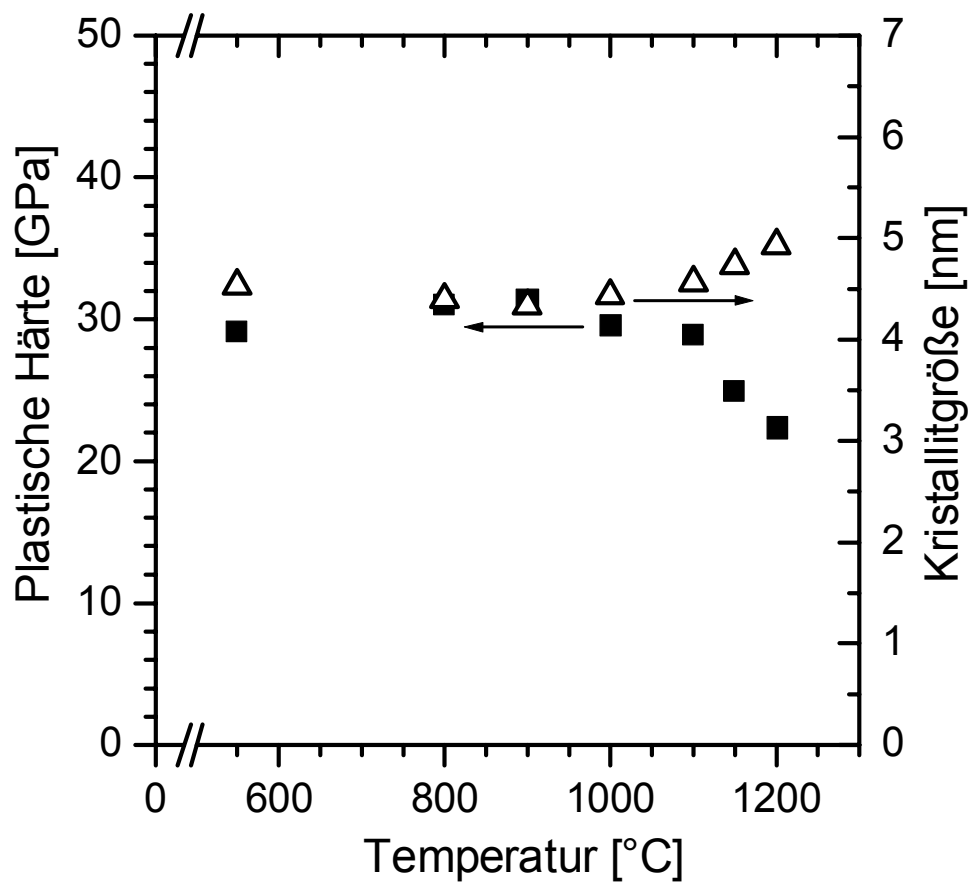


Abbildung 5.56b: Mittelwerte der Härte und Kristallitgröße der auf Molybdän abgeschiedenen Schicht 290602 / 2.

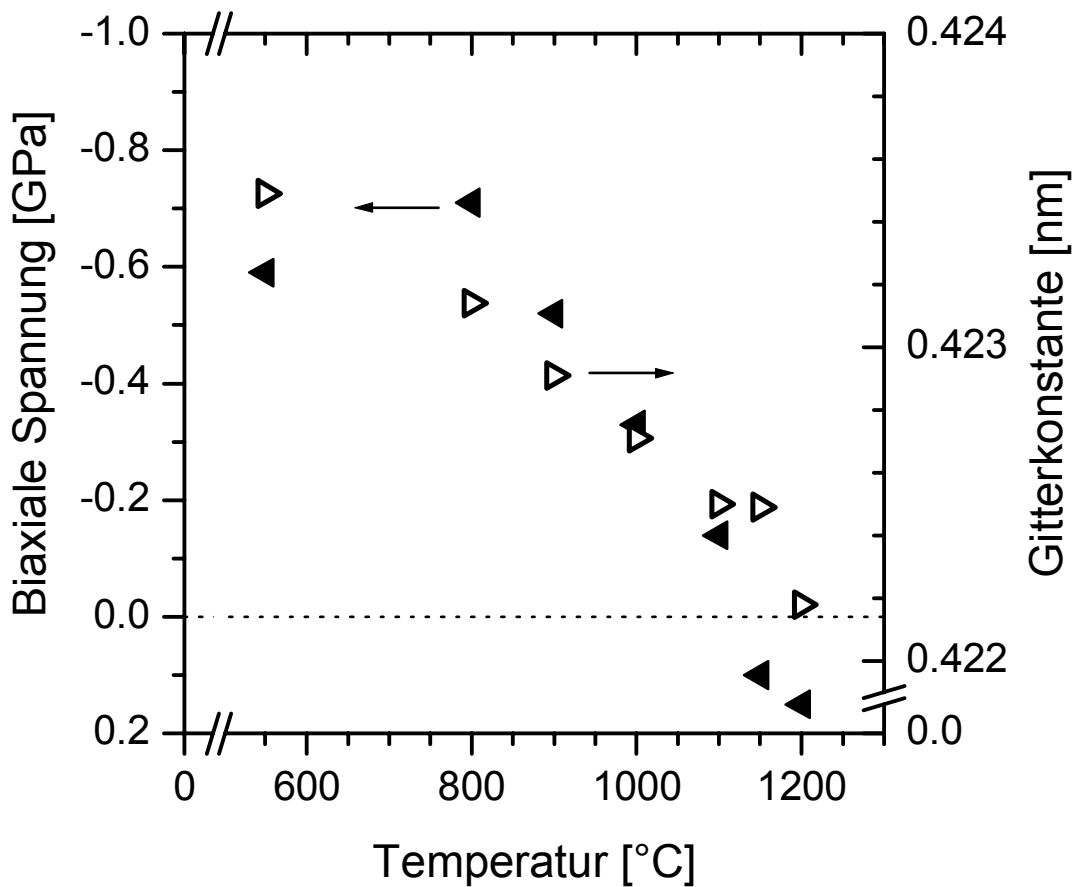


Abbildung 5.57: Abhängigkeit der biaxialen Spannung und der Gitterkonstante der Schicht 290602 / 2. Die biaxiale Spannung sowie die Gitterkonstante wurden mit der $\sin^2\psi$ -Methode aus dem $\langle 422 \rangle$ Reflex berechnet. Die biaxiale Spannung kann nicht durch Biegung dünner Edelstahlstreifen bestimmt werden, weil Edelstahl bei ca. 900°C zu rekristallisieren anfängt, wobei sich der elastische Modul ändert. Zudem hat Edelstahl einen anderen Wärmeausdehnungskoeffizient. Molybdänstreifen mit ausreichender Oberflächengüte und Dicke waren zum Zeitpunkt der Abscheidung nicht verfügbar.

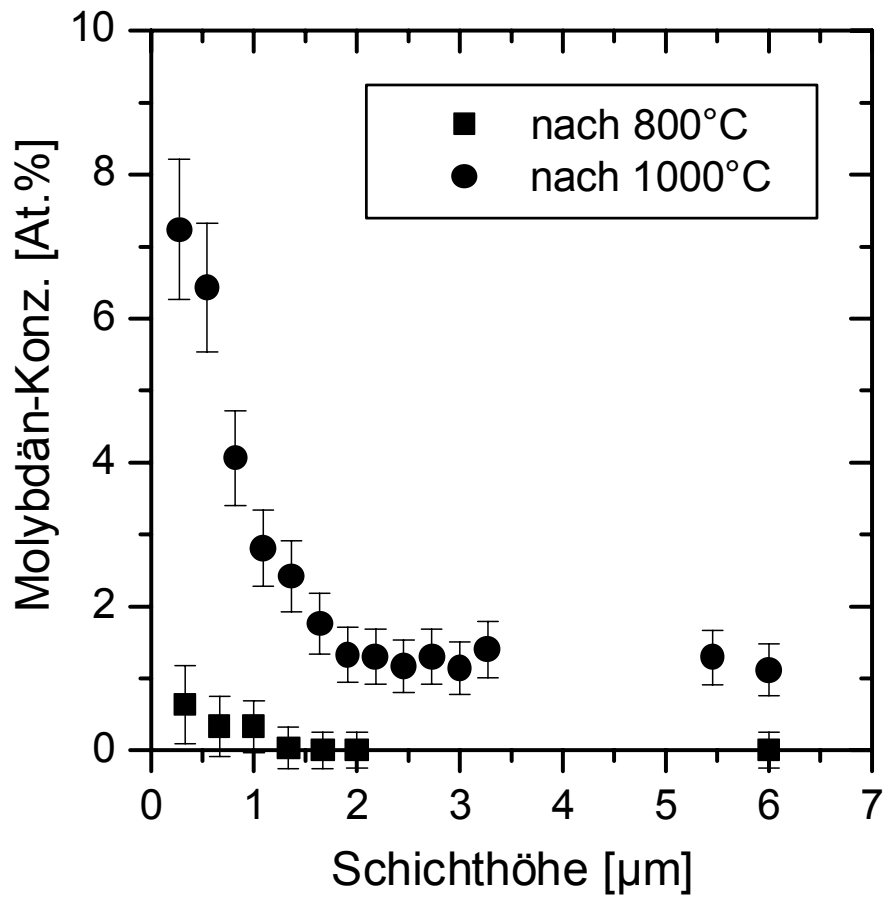


Abbildung 5.58: Mit EDX gemessene Molybdän-Konzentration in der Schicht 290602 / 2 nach Tempern bei 800°C und 1000°C.

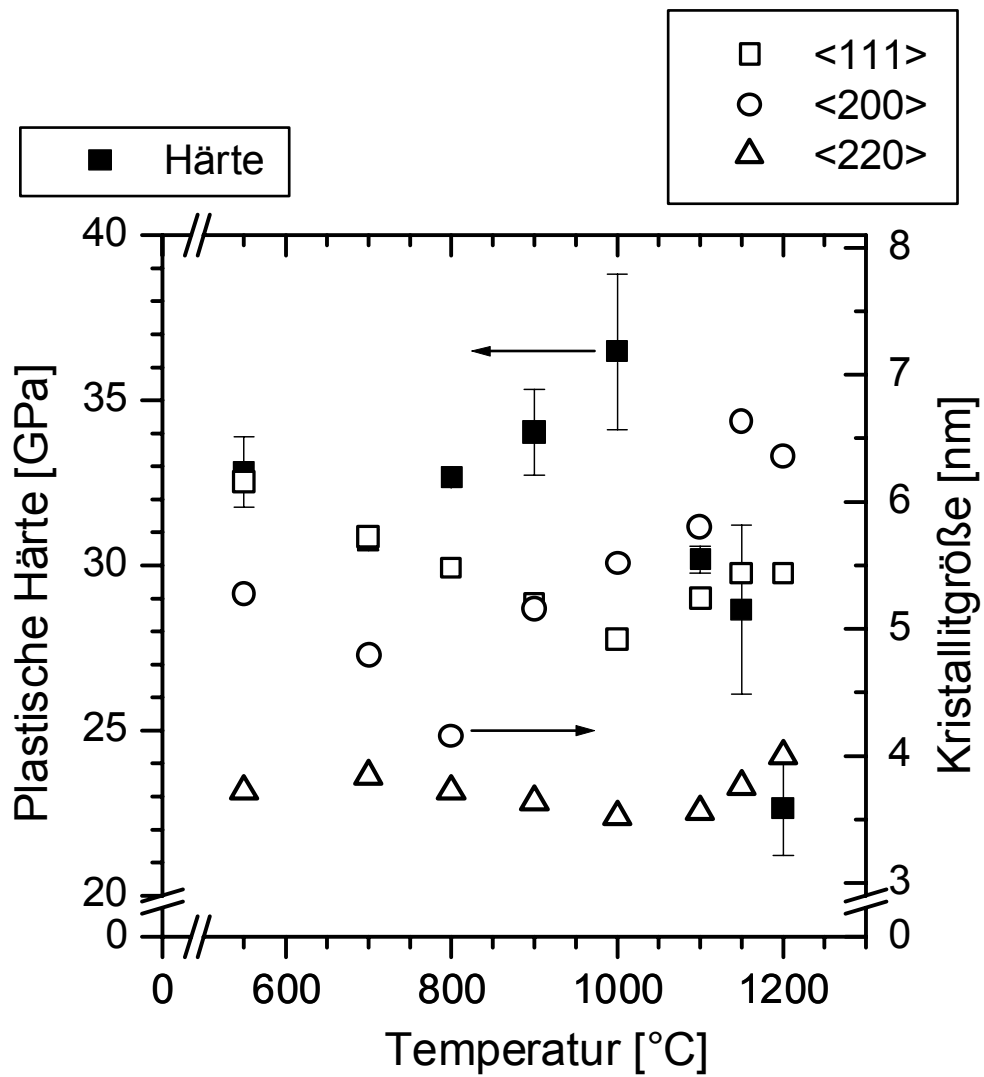


Abbildung 5.59a: Härte und Kristallitgröße der auf Molybdän abgeschiedenen Schicht Nr. 290602 / 3. Die Angaben zur Schicht befinden sich in der Tabelle 5.11, Seite 125.

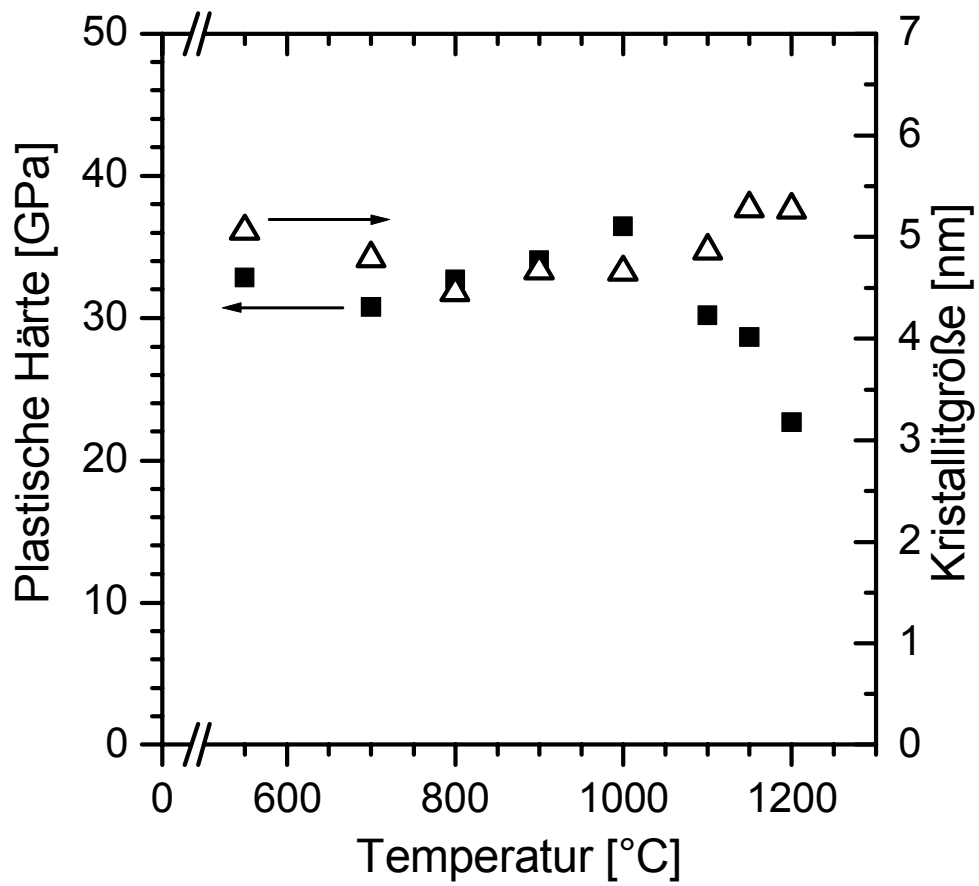


Abbildung 5.59b: Mittelwerte der Härte und Kristallitgröße der auf Molybdän abgeschiedenen Schicht 290602 / 3.

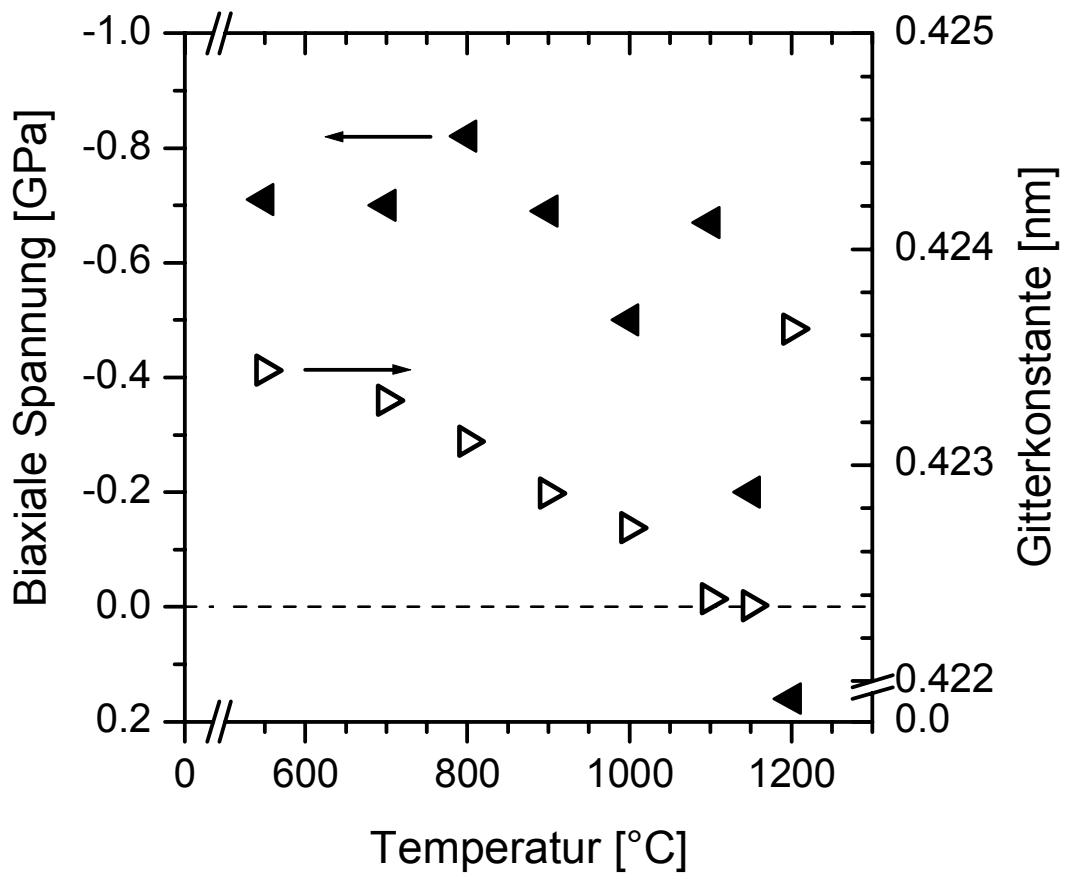


Abbildung 5.60: Abhängigkeit der biaxialen Spannung und der Gitterkonstante der Schicht von Abbildung 5.59a,b beim Tempern. Die biaxiale Spannung sowie die Gitterkonstante wurde mit der $\sin^2\psi$ -Methode aus dem $\langle 422 \rangle$ Reflex berechnet.

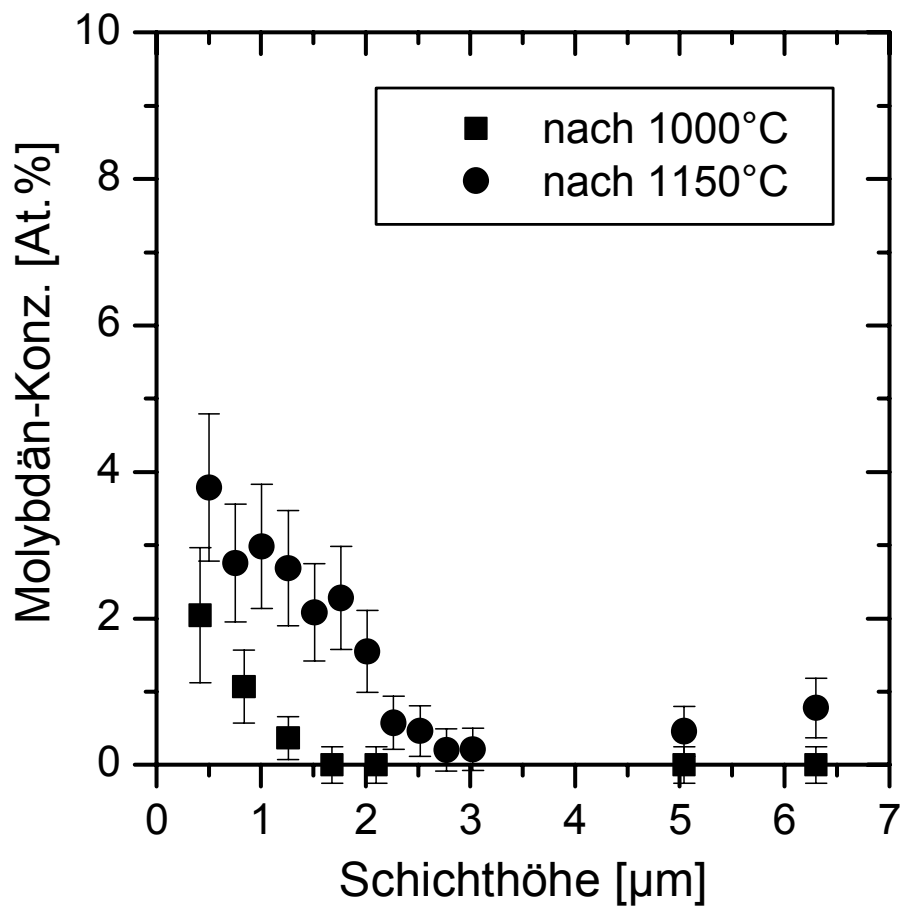


Abbildung 5.61: Mit EDX gemessene Molybdän-Konzentration in der Schicht 290602 / 3 nach Tempern bei 1000°C und 1150°C.

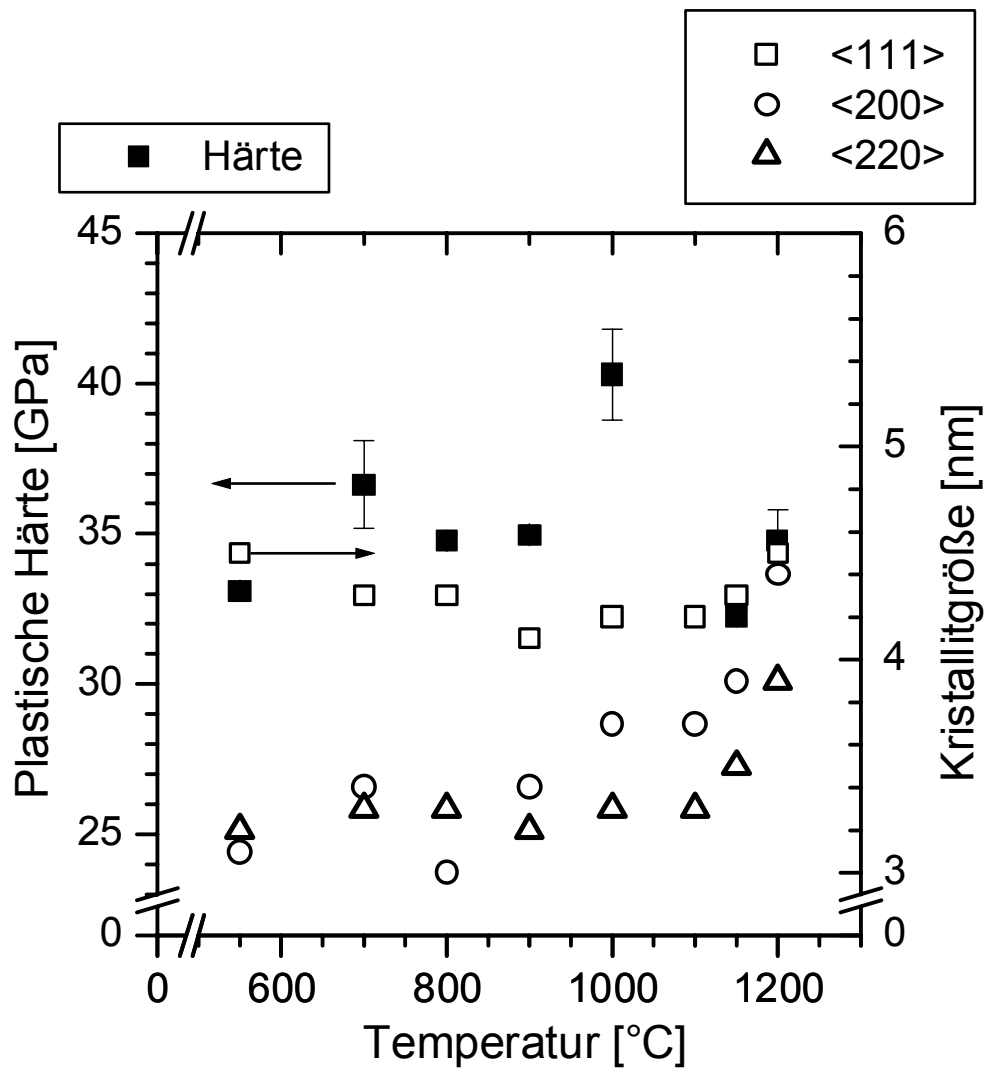


Abbildung 5.62a: Abhängigkeit der Härte und Kristallitgröße der auf Molybdän abgeschiedenen Schicht 290602 / 1. Die Angaben zur Schicht befinden sich in der Tabelle 5.11, Seite 125.

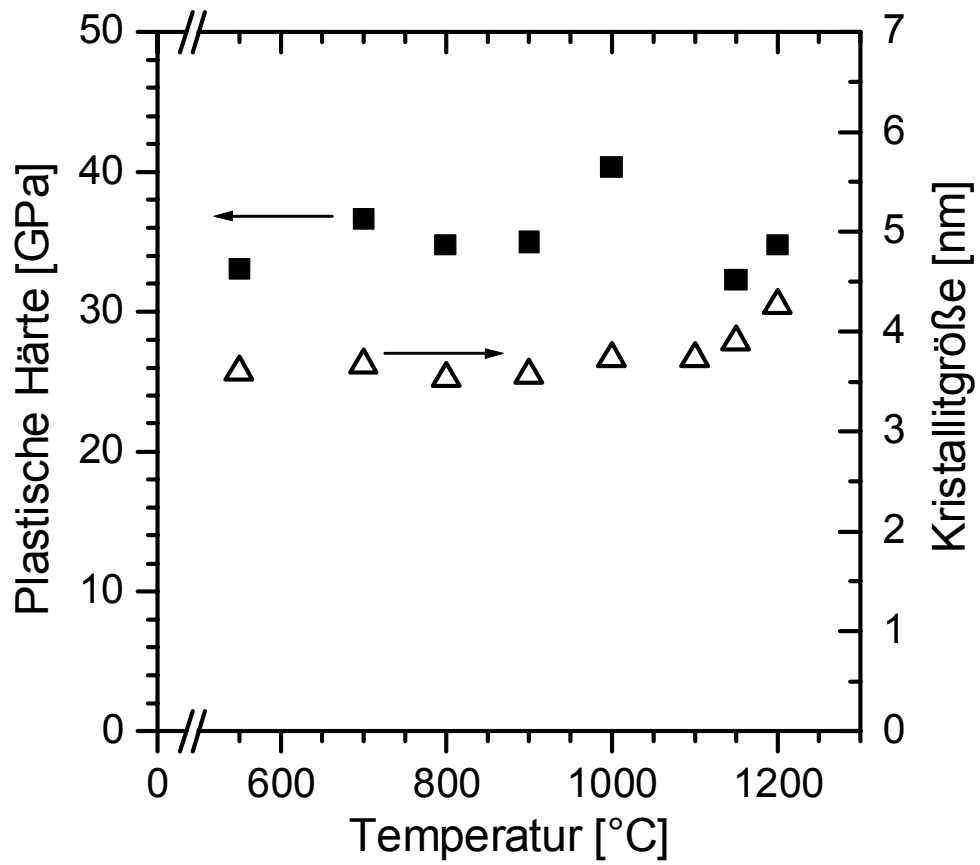


Abbildung 5.62b: Mittelwerte der Härte und Kristallitgröße der auf Molybdän abgeschiedenen Schicht 290602 / 1.

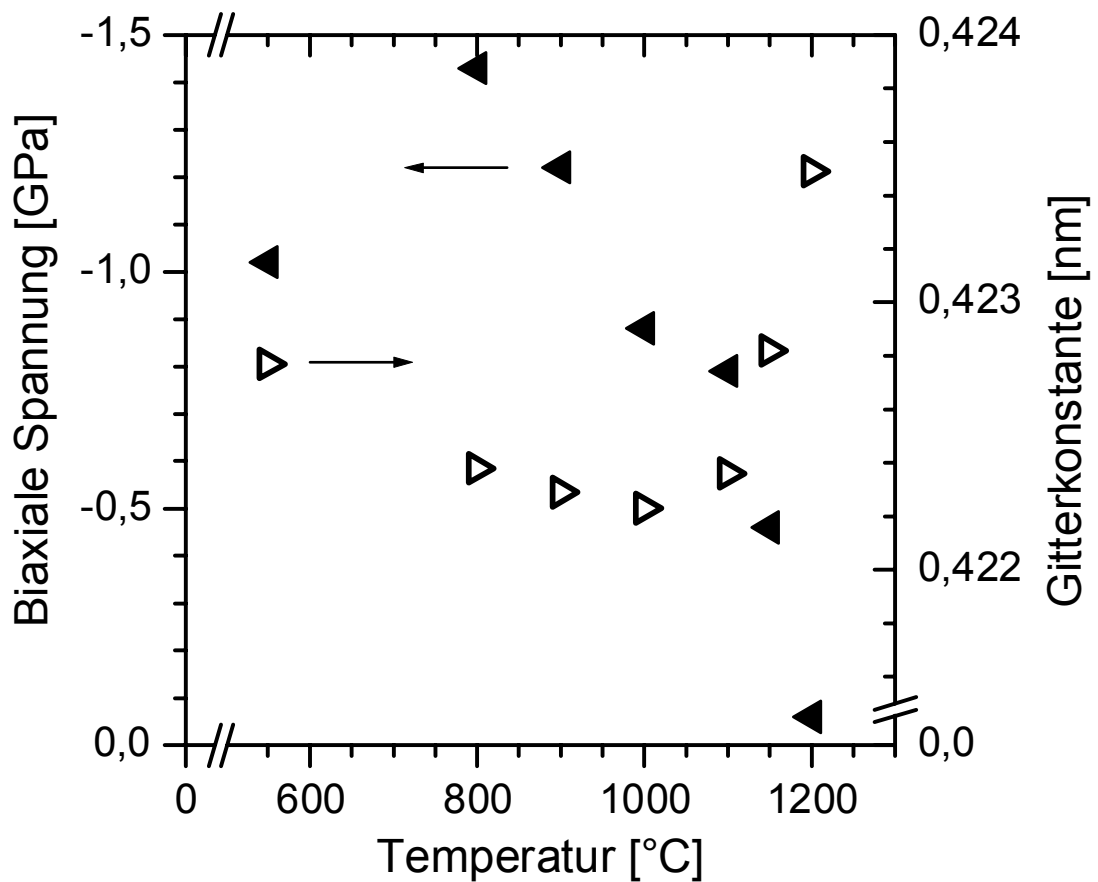


Abbildung 5.63: Abhängigkeit der biaxialen Spannung und der Gitterkonstante der Schicht 290602 / 1 von der Temperr-Temperatur. Die biaxiale Spannungen sowie die Gitterkonstante wurden mit der $\sin^2\psi$ -Methode aus dem $\langle 422 \rangle$ Reflex berechnet.

Bei den Schichten 290602 / 1 und 290602 / 3, die einen Bedeckungsgrad deutlich über 1 besitzen, wurde ein Härteanstieg nach dem Temperrn bei 1000°C gefunden. Im Gegensatz zur Schicht 290602 / 2, die einen Bedeckungsgrad unter 1 hat, gewinnt die Diffusion bei Schichten 290602 / 1 und 290602 / 3 erst bei Temperaturen um 1100°C an Bedeutung. Erwartungsgemäß steigt dann auch die Gitterkonstante, vermutlich weil Molybdänatome, die ein größeres Volumen als Ti-Atome haben, in das TiN-Gitter eindiffundieren. Bei der Schicht 290602 / 2 sinkt die Gitterkonstante kontinuierlich. Die gute thermische Stabilität der Schichten 290602 / 1 und 290602 / 3 ist dadurch zu erklären, dass der Einbau von Molybdänatome in die thermodynamisch stabile Nanokompositstruktur energetisch ungünstig ist. Der Einfluss einer Diffusionsbarriere kann ausgeschlossen werden, da der Diffusionskoeffizient von Mo in TiN bei 1100°C etwa $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ beträgt [Po73].

Aus diesem Wert kann man mit der Lösung der 2. Fick'schen Gleichung für eindimensionale unendliche Systeme [Ca59],

$$\frac{C(x,t) - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (5.3)$$

berechnen¹⁾, dass in 1 μm Entfernung von der Phasengrenze Mo/TiN die Konzentration 3 % Mo bei 1100°C innerhalb einiger Minuten erreicht wird. Diese Molybdänkonzentration wurde bei der Schicht 290602 / 1 erst nach einem 30-minütigen Tempern bei einer um 100°C höheren Temperatur erreicht.

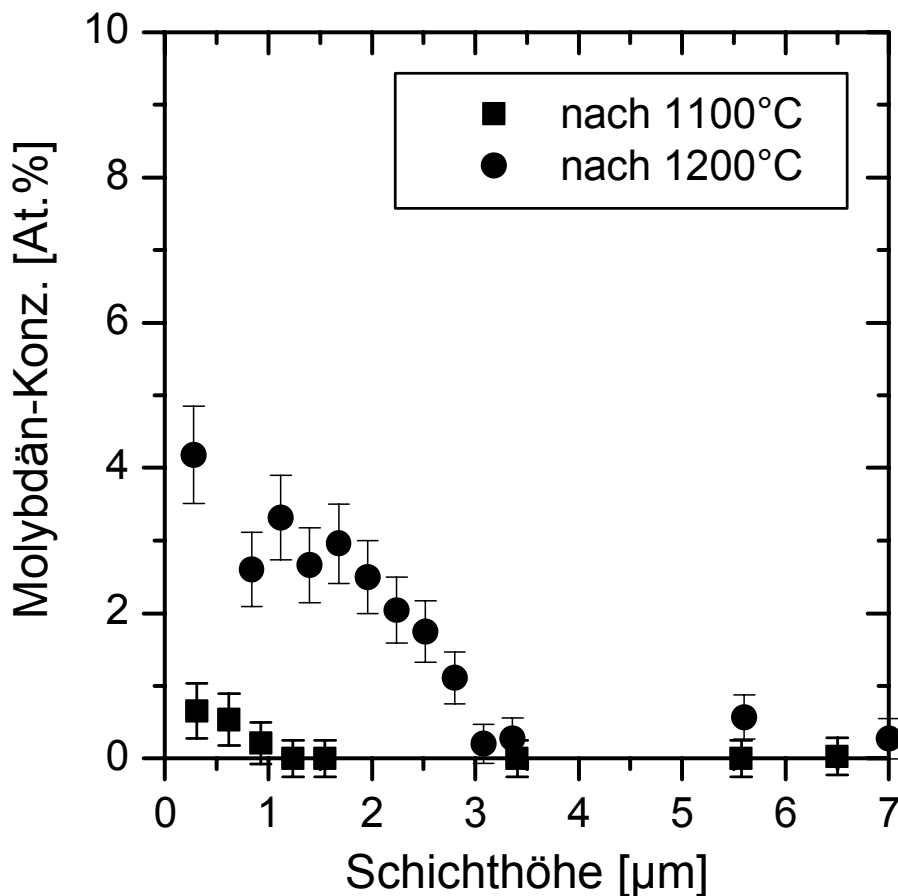


Abbildung 5.64: Mit EDX gemessene Molybdän-Konzentration in der Schicht 290602 / 1 nach Tempern bei 1100°C und 1200°C.

¹⁾ In dieser Gleichung bedeutet C die Konzentration, x Entfernung von der Phasengrenze (Substrat / Schicht), t die Zeit und D den Diffusionskoeffizient.

5.4 Abscheidung mit reinem Stickstoff und Target als Siliciumquelle

Bei den Abscheidungen mit Target als Siliciumquelle wurde auf den Rückseiten der Siliciumplättchen, die nicht fest am Target anlagen¹⁾, bei jeder Abscheidung eine mehrere μm dicke TiN-Schicht abgeschieden. Dies bedeutet, dass auch dann, wenn sich auf den nicht zerstäubten Oberflächen eine dickere isolierende Si_3N_4 -Schicht aufbauen sollte²⁾, wird sie sofort durch leitendes TiN bedeckt. Das Problem von Aufladung und Lichtbogeninitiierung besteht also nicht.

Tabelle 5.12: Gewählte Parameter der Abscheidungen

Gewählte Parameter	
Gesamtdruck	0,20 Pa
N_2 – Flow während der Abscheidung	7,3 – 11,8 sccm
Flächenanteil von Si auf der aktiven Targetfläche	0 – 13,6 %
Entladungs – Leistung	3350 W
Substrathalter-Spannung (Bias)	0 V
Substrathalter-Temperatur	727°C
Substrat-Temperatur	630°C \pm 10°C
Abscheidezeit	60 Minuten

¹⁾ Die höchste Entfernung betrug ca. 1,5 mm. Es wurde ein bereits benutzter Target angewendet, bei dem in der Spur der höchsten Abnutzung ca. 1,5 mm Material abgetragen waren.

²⁾ Die Si_3N_4 -Schicht, die auf einem vergifteten Si-Target entsteht, ist nur einige Monolagen dick und hat daher eine niedrige Durchschlagsspannung (ca. 20 - 24 V, wenn wir eine Durchschlagfestigkeit von 10-12 MV/cm [Pa91] und eine 20 nm dicke Schicht annehmen, was deutlich über der tatsächlichen Dicke der vergifteten Targetschicht liegt).

Tabelle 5.13: Resultierende Parameter der Abscheidungen; 0,2 Pa, 100 % N₂, 0 V Bias

Resultierende Parameter	
Abscheiderate	1,56 – 1,62 nm/s
Schichtdicke	5,3 – 6,0 µm
Spannung Anode-Kathode	660 – 750 V
Entladungs-Strom	4,47 – 5,08 A
Leistungsdichte am Target	18,6 W / cm ²

Deswegen wurde eine Serie von Schichten bei den in Tabelle 5.12 aufgelisteten Bedingungen abgeschieden. Wie im Abschnitt 5.3 wurde das Target als Siliciumquelle benutzt. Zusätzlich wurde auf den Einsatz von Argon verzichtet. Dies ermöglicht das Erreichen der maximalen Stickstoffaktivität, wodurch die spinodale Zersetzung begünstigt und die Entstehung von TiSi₂ verhindert wird. Ebenso kann man auf die Nutzung von Massenspektrometer zur Regelung des N₂-Partialdrucks verzichten. Der Gesamtdruck wurde durch die im Betriebsgerät MKS 647B eingebaute Regelfunktion geregelt, mit Drucksignal vom Kapazitanzmanometer und als Stellglied wirkendem N₂-Massenflussregler. Bei der ersten Abscheidung wurde ein Entladungsstrom von 5,0 A aufrechterhalten, wobei die stabile Entladungsspannung 670 Volt erreichte. Bei den darauffolgenden Abscheidungen wurde dann die Leistung konstant gehalten, um das Verhalten des Systems bei geändertem Silicium-Targetanteil zu ermitteln. Wie in der Abbildung 5.65 dargestellt ist, hat ein höherer Anteil von Silicium an der Targetoberfläche, der notwendig war, um höhere Siliciumgehalte in den Schichten zu erzielen, höhere Substrathalterströme zur Folge. Diese deuten auf ein stärkeres Ionenbombardement hin, welches auch für den leichten Abfall der Abscheiderate bei hohen Siliciumgehalten verantwortlich ist (Abbildung 5.66).

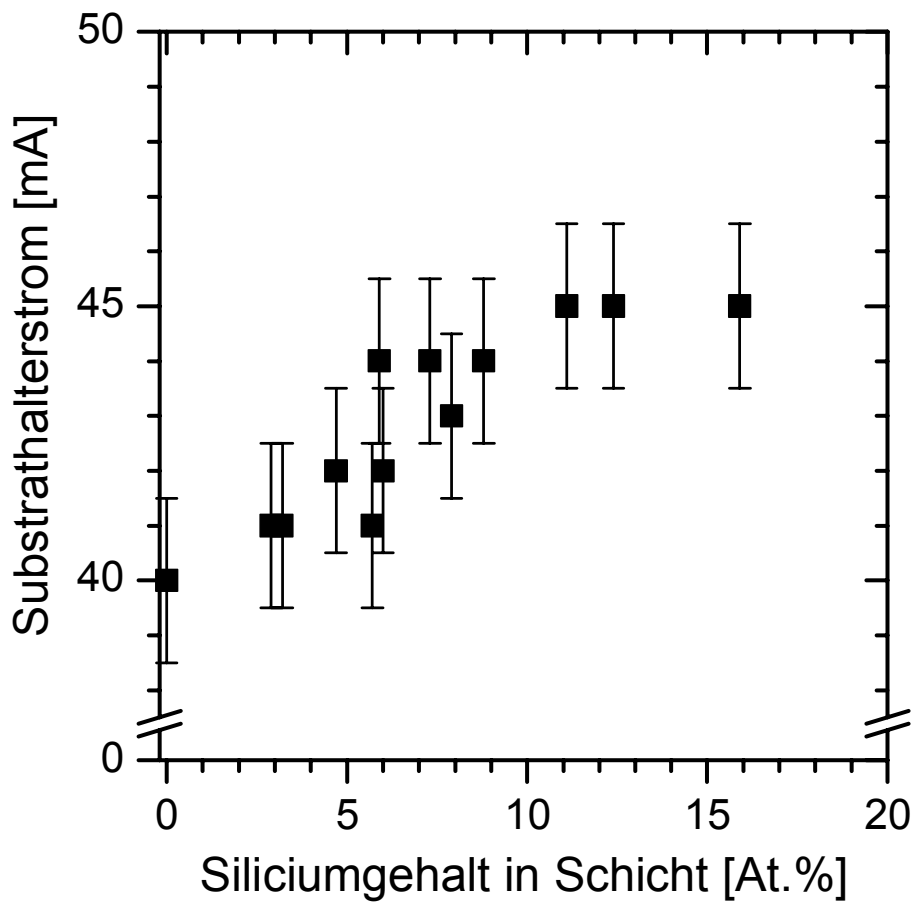


Abbildung 5.65: Substratthermstrom als Funktion des Siliciumgehalts in den Schichten, die bei der jeweiligen Abscheidung dargestellt wurden. In dieser Serie wurde die Gesamtfläche der Si-Wafer auf dem Target variiert.

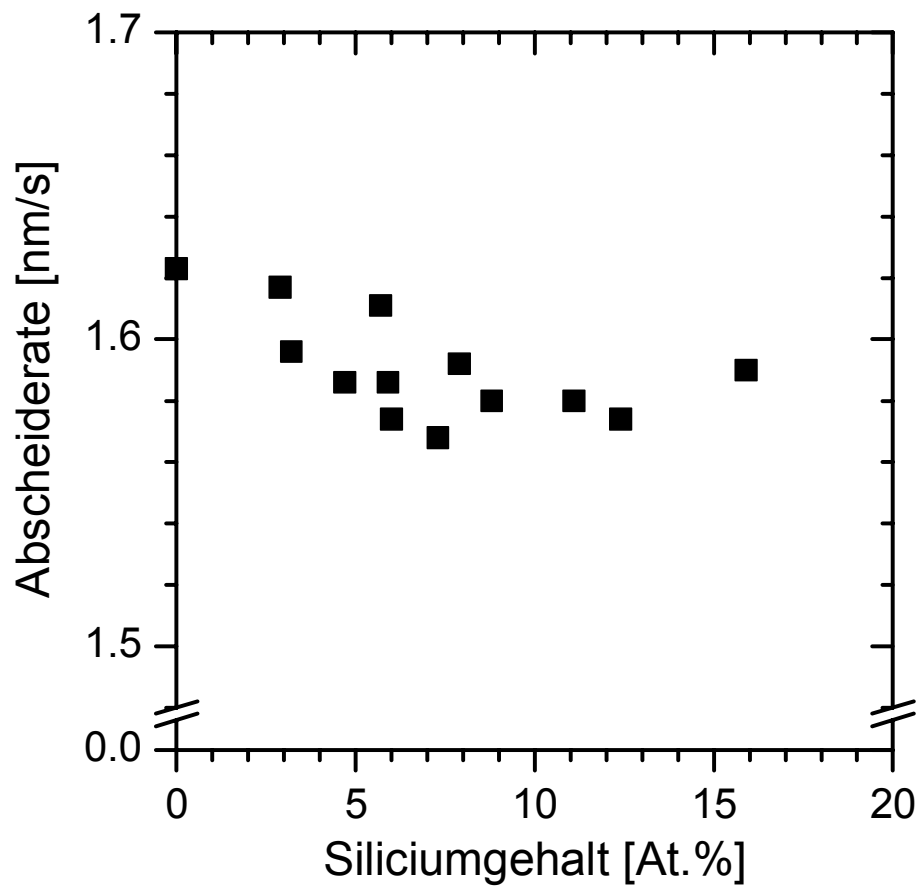


Abbildung 5.66: Abhängigkeit der Abscheiderate auf dem Siliciumgehalt in der abgeschiedenen Schicht

5.4.1 Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schichten

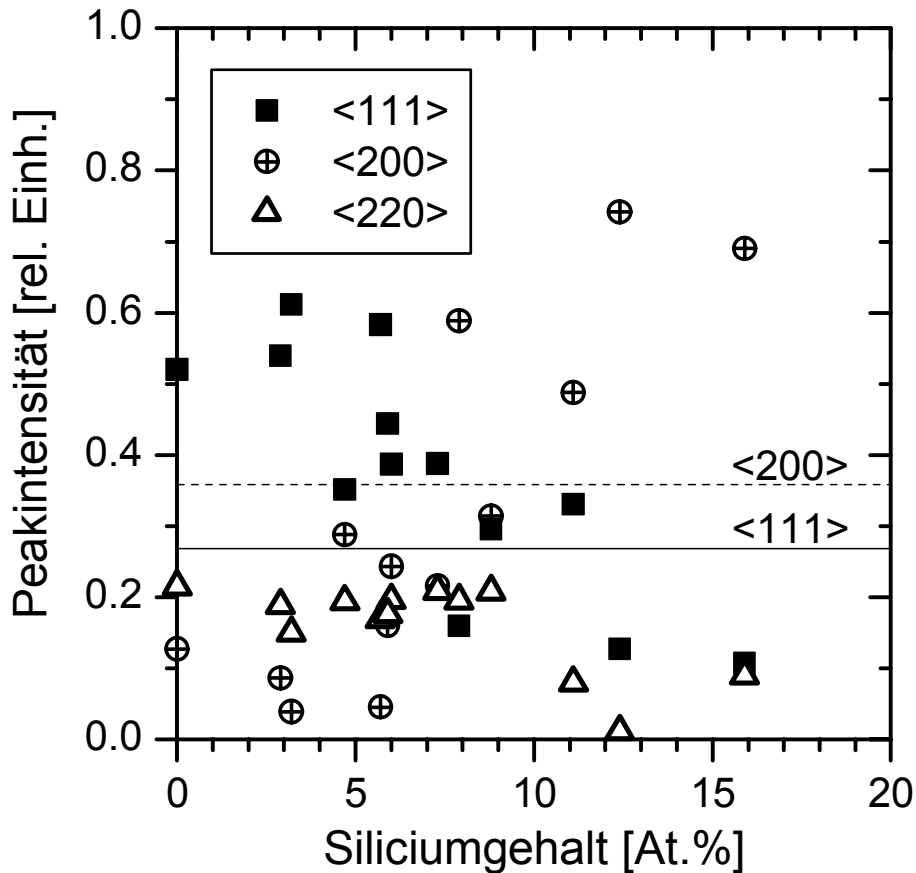


Abbildung 5.67: Vorzugsorientierung. Die als „<111>“ und „<200>“ gekennzeichneten Linien markieren die Werte in einem Pulverdiffraktogramm. Die Parameter der Abscheidungen sind in Tabelle 5.12 aufgelistet.

Man beobachtet (Abbildung 5.67), dass die <111>-Vorzugsorientierung bis ca. 8 % Si allmählich abnimmt und mit höherem Siliciumgehalt in eine <200>-Vorzugsorientierung übergeht. Dies ist im Einklang mit dem verstärkten Ionenbombardement bei siliciumreicheren Schichten, das sich in steigendem Substrathalterstrom und höheren biaxialen Spannung (Abbildung 5.70) äußert. Die Morphologie der Schichten wird, ebenso durch intensives Ionenbombardement bedingt, bereits bei niedrigen Siliziumgehalten homogen (s. Abbildung 5.68).

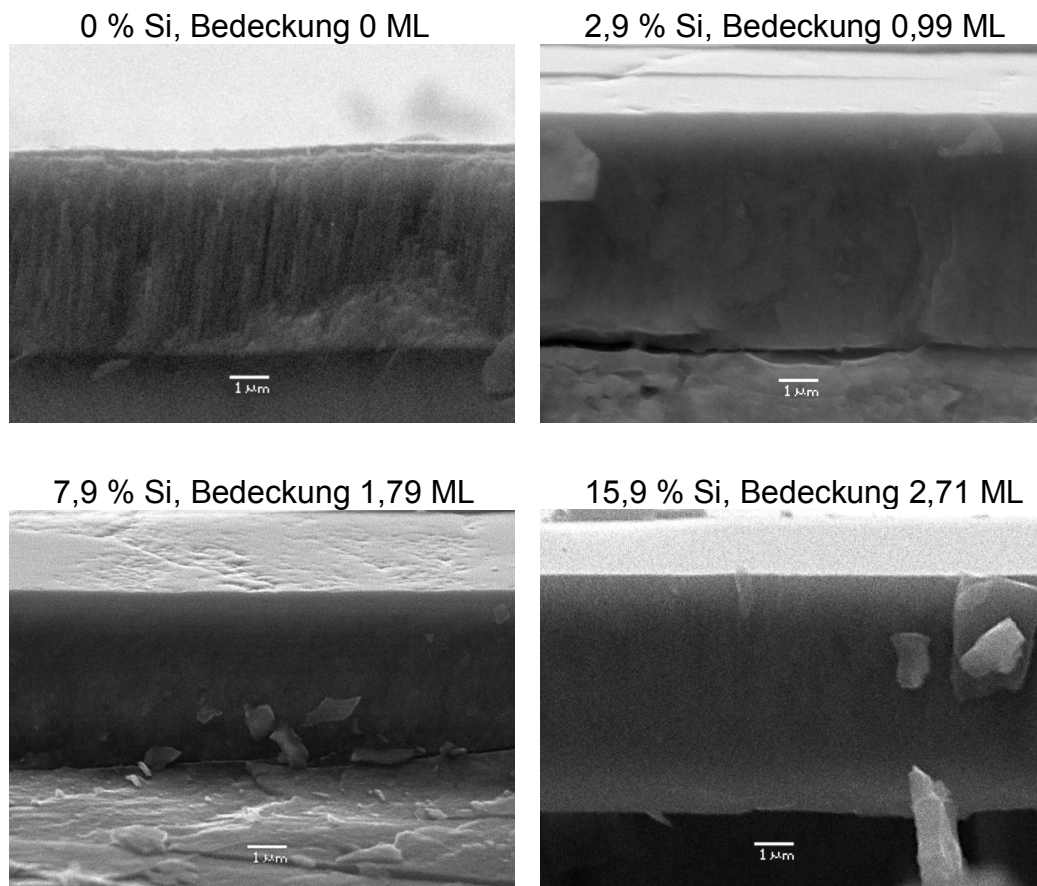


Abbildung 5.68: REM-Aufnahmen der Bruchkanten der Schichten zeigen Änderung der Schichtstruktur mit steigendem Siliciumgehalt, bzw. Bedeckungsgrad. Der Bedeckungsgrad von allen Schichten, die unter den in Tabelle 5.12 aufgelisteten Bedingungen abgeschieden wurden, ist in Abbildung 5.74 graphisch dargestellt.

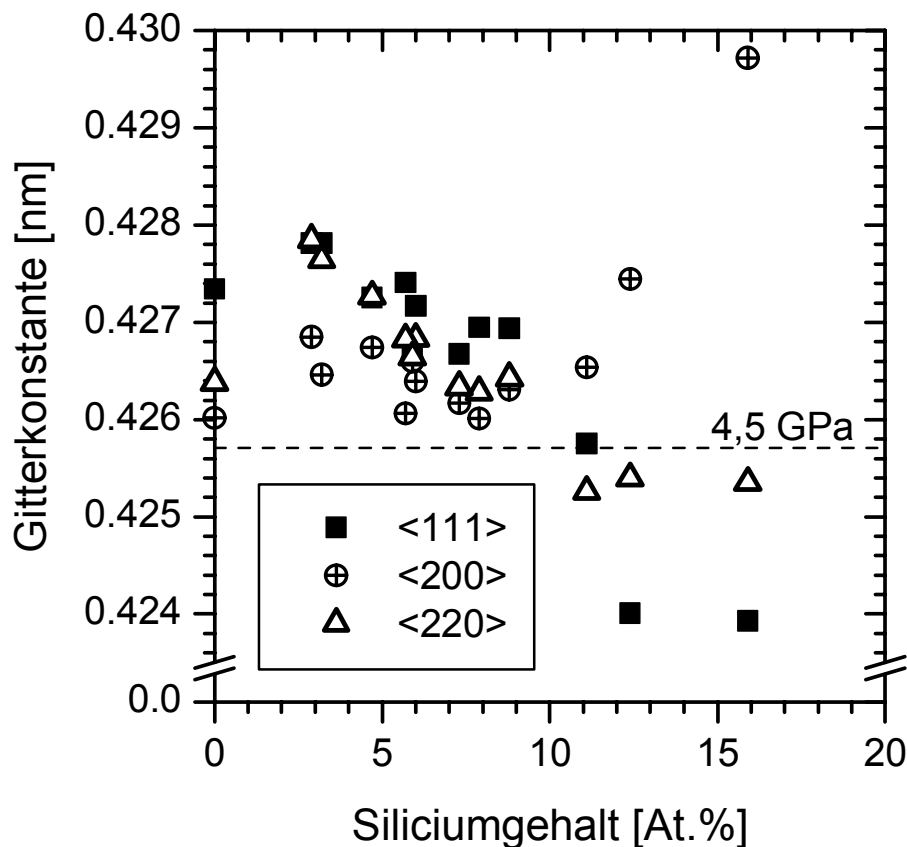


Abbildung 5.69: Gitterkonstante, berechnet aus den Reflexen der Netzebenen <111>, <200> und <220>, die bei allen Schichten gemessen werden konnten. Die Linie „4,5 GPa“ markiert die Lage der Gitterkonstante von monokristallinem TiN in der Achse x, wenn es unter einer biaxialen Druckspannung von 4,5 GPa in Richtung der Achsen y und z stehen würde. Die Parameter der Abscheidungen sind in Tabelle 5.12 aufgelistet.

Die Gitterkonstanten (Abbildung 5.69) sind hier aufgrund der biaxialen Druckspannung (Abbildung 5.70) zu höheren Werten hin verschoben¹⁾. Dieser Einfluss kann abgezogen werden, wenn man die elastischen Moduli von TiN und die biaxiale Spannung kennt. Danach kann die Gitterdehnung aufgrund kleiner Kristallite abgeschätzt werden (Abbildung 5.71). Die Kristallitgröße als Funktion des

¹⁾ Bei den Werten, die unterhalb der Linie in der Abbildung 5.69 liegen, ist anzunehmen, dass es zu einer plastischen Verformung der Kristallgitter gekommen ist. Bei der niedrigen Kristallitgröße (s. Abbildung 5.72) der betreffenden Kristallite kann die hohe biaxiale Spannung deren Festigkeitsgrenze übersteigen.

Siliciumgehalts der Schichten befindet sich in Abbildung 5.72. Bei dieser Berechnung stellt sich die Frage, ob man den elastischen Modul für Schichten mit verschiedener Kristallitgröße als konstant annehmen darf. Messungen des Bulk-Moduls mittels Hochdruck-Röntgendiffraktometrie sowie die Messungen des Young'schen und Shear-Modul mittels „Surface Brillouin Scattering“ [Ve03] haben für Schichten mit Kristallitgröße zwischen 3 und ≥ 30 nm dieselben Werte ergeben. Deswegen dürfen die in Abbildung 5.71 berechneten Werte als durchaus plausibel betrachtet werden. Die Werte für größere Kristallite sind offensichtlich mit größeren Fehlern behaftet (vgl. die Fehlerbalken in Abbildung 5.69, 5.70 und 5.71). Für niedrigere Kristallitgrößen stimmen die in Abbildung 5.71 angegebenen Werte mit denjenigen von [Ve96] gut überein.

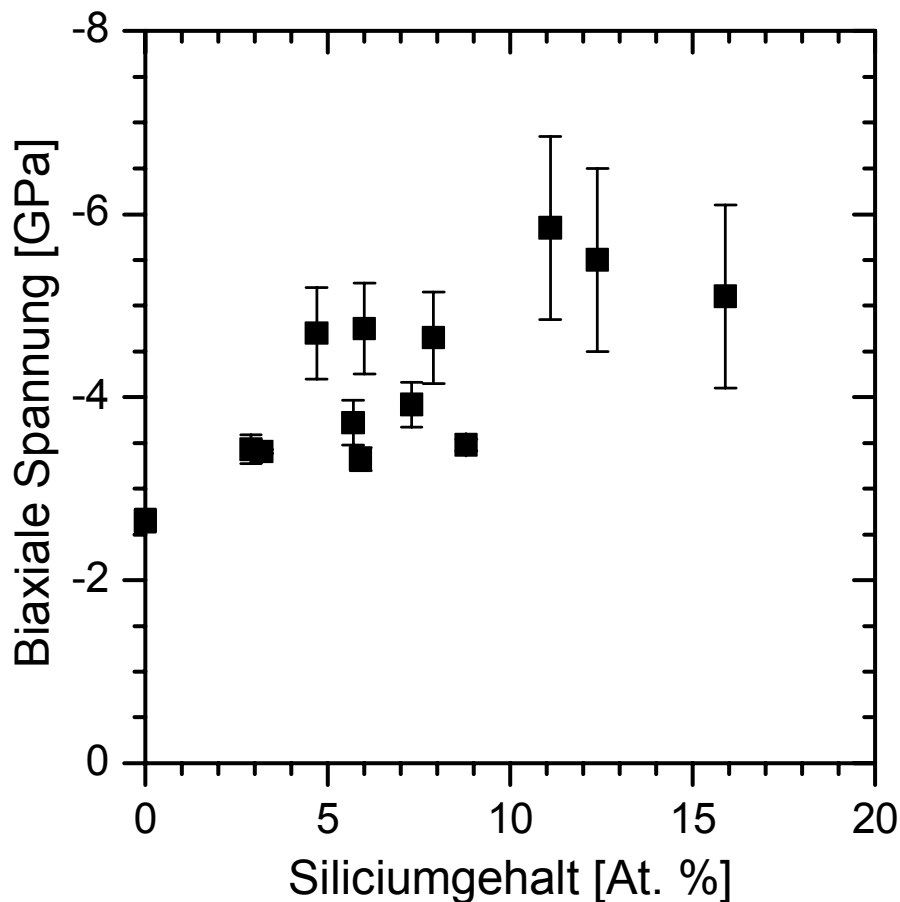


Abbildung 5.70: Biaxiale Spannung der Schichten, berechnet aus Verbiegung der Edelstahlstreifen

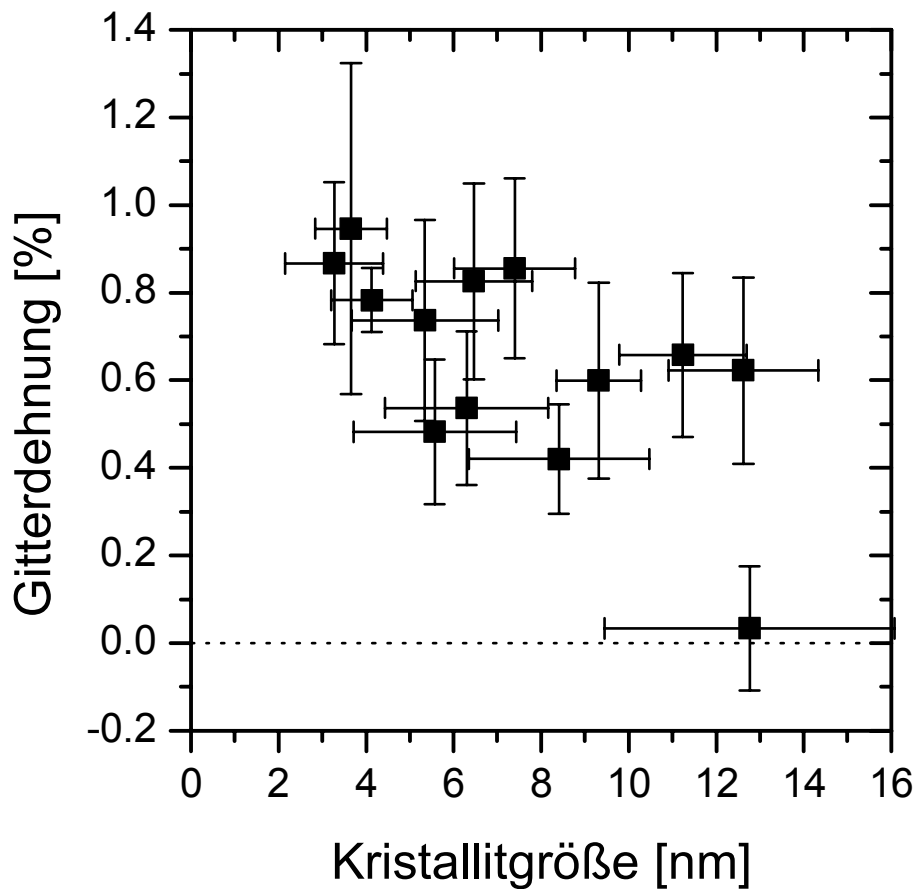


Abbildung 5.71: Gitterdehnung als Funktion der Kristallitgröße. Für die Berechnung wurden die Gitterkonstanten aus der Abbildung 5.69, Kristallitgrößen aus Abbildung 5.72 und biaxiale Spannungen aus der Abbildung 5.70 benutzt.

Wegen Abwesenheit eines $\langle 400 \rangle$ - Peaks bei einigen Schichten war es bei diesen nicht möglich, die Kristallitgröße nach Warren und Averbach zu berechnen. Bei den übrigen Schichten sind die Kristallitgrößen von der Warren-Averbach-Analyse ungefähr gleich wie die Mittelwerte von den Kristallitgrößen, die aus der Scherrer-Formel berechnet wurden (s. Abbildung 5.72).

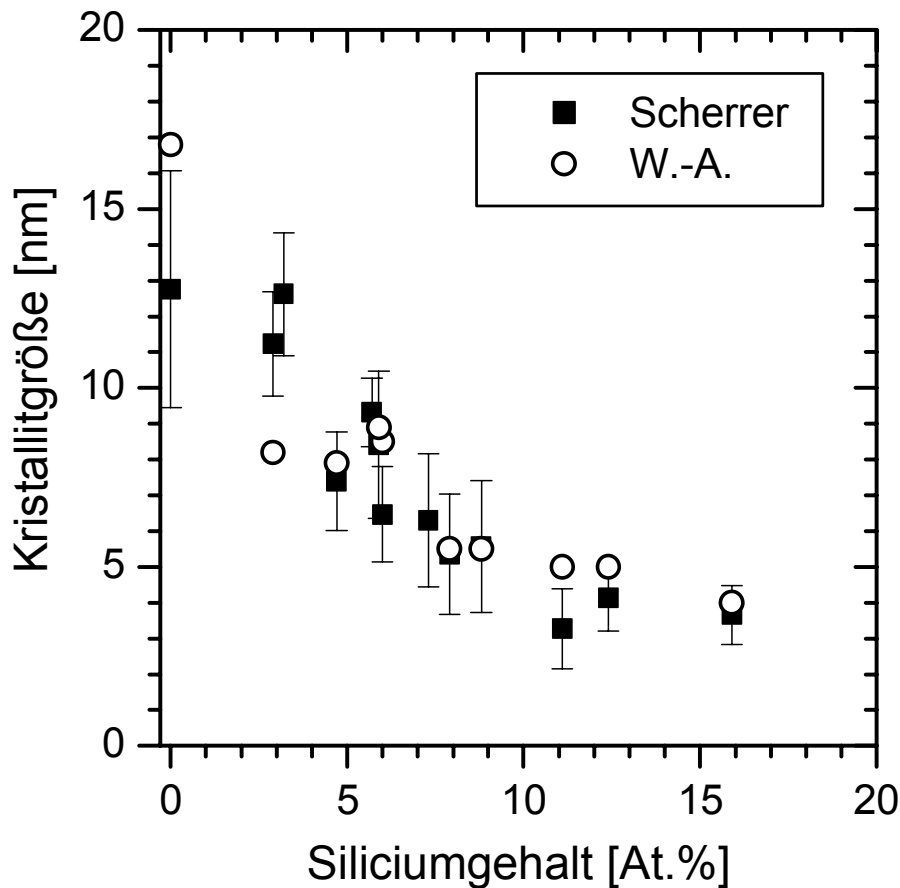


Abbildung 5.72: Kristallitgrößen, berechnet nach der Scherrer-Formel mit integraler Peakbreite (Mittelwert aus den Kristallitgrößen der $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ und $\langle 200 \rangle$ Reflexe, volle Quadrate) und mittels Warren-Averbach-Analyse aus den $\langle 200 \rangle$ und $\langle 400 \rangle$ Diffraktionsmaxima (leere Kreise).

5.4.2 Härte und biaxiale Spannung

Die in diesem Abschnitt charakterisierte Schichten befinden sich unter einer kompressiven biaxialen Spannung (Abbildung 5.70) zwischen 2,7 und 5,9 GPa. Ähnlich wie bei den im Abschnitt 5.3 beschriebenen Schichten, steigt die biaxiale Spannung mit dem Siliciumgehalt. Dies erhöht die gemessenen Härtewerte der siliciumreicheren Schichten. Das klar ausgeprägte Härtemaximum (Abbildung 5.73) liegt jedoch bereits bei ca. 8 At.% Si, was auf einen entscheidenden Beitrag der Härtung durch Nanokompositbildung hindeutet. Diese Schlussfolgerung ist auch durch die Tatsache gestützt, dass die Härte nach einem dreistündigen Tempern bei 750°C, bei dem eine Härteerhöhung durch energetisches Ionenbombardement

vollständig relaxiert ([Ve03a] und Referenzen dort), praktisch unverändert bleibt (s. weiter unten).

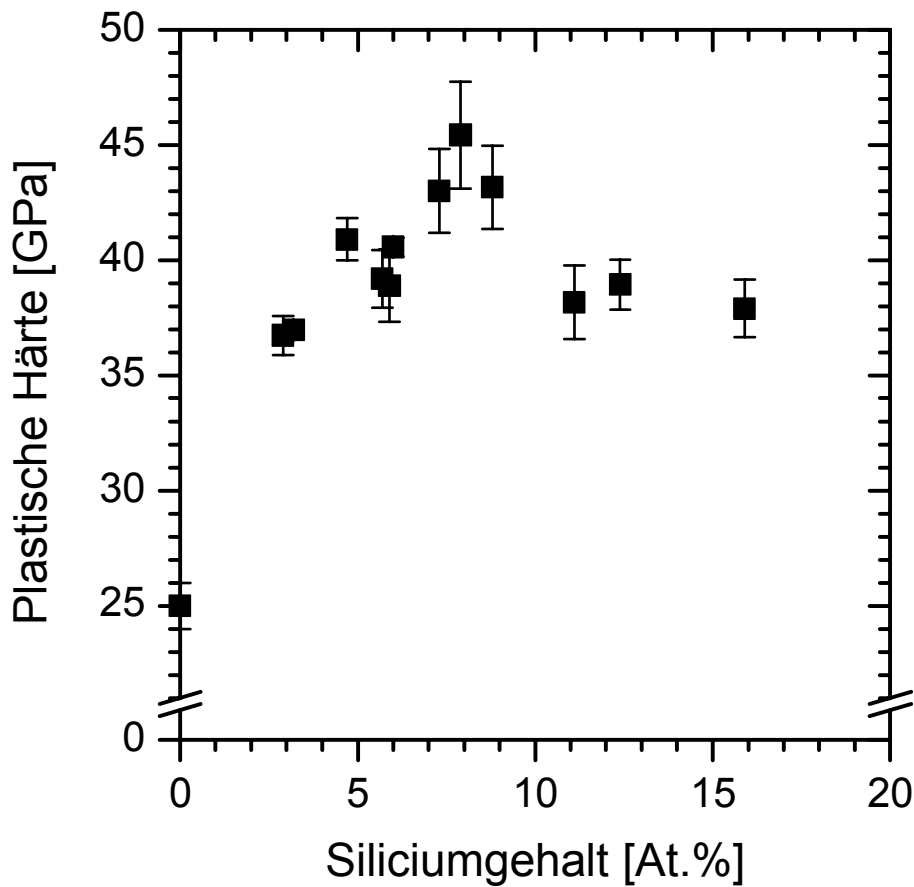


Abbildung 5.73: Plastische Härte als Funktion des Siliciumgehalts. Die Härtewerte sind Mittelwerte aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN maximaler Last.

Der Bedeckungsgrad (Abbildung 5.74) steigt, ab einem Siliziumgehalt von ca. 3 At.%, annähernd linear mit steigendem Siliciumgehalt, da die Kristallitgröße nur wenig variiert (s. Abbildung 5.72). Die Abhängigkeit der Härte vom Bedeckungsgrad (Abbildung 5.75 und Abbildung 5.76) weist ein klares Maximum bei einem Bedeckungsgrad von etwa 1,7 Monolage auf. Die in den Abbildungen enthaltene Abhängigkeit der biaxialen Spannung demonstriert, dass das Härtemaximum kein Artefakt ist.

Um zu beweisen, dass das Härtemaximum durch Nanokompositbildung bedingt ist, wurden die Schichten 3 Stunden bei 750°C bei Atmosphärendruck im Formiergas getempert. Dadurch wurde die durch intensives Ionenbombardement

induzierte Härteerhöhung praktisch vollständig entfernt (s. [Ve02b] und dort zitierte Referenzen). Die Härtewerte sind nach dieser Behandlung praktisch konstant geblieben (Abbildung 5.79 sowie Abbildung 5.80). Erst beim nachfolgenden dreistündigen Tempern bei einer noch höheren Temperatur von 850°C wurde eine kleine Abnahme der Härte von 5-10 % beobachtet (Abbildung 5.79 sowie Abbildung 5.80), die höchstwahrscheinlich auf eine teilweise Oxidation der Korngrenzen durch den Restsauerstoff zurückzuführen ist. TiN-Schichten oxidieren in den Korngrenzen bereits bei ca. 600 – 650°C und einer halben Stunde Tempern [GI95]. Demzufolge zeigen die hier vorliegenden Resultate, dass die superharten nc-TiN / a-Si₃N₄ Nanokomposite eine wesentlich höhere Oxidationsbeständigkeit aufweisen (s. auch [Ve96b]).

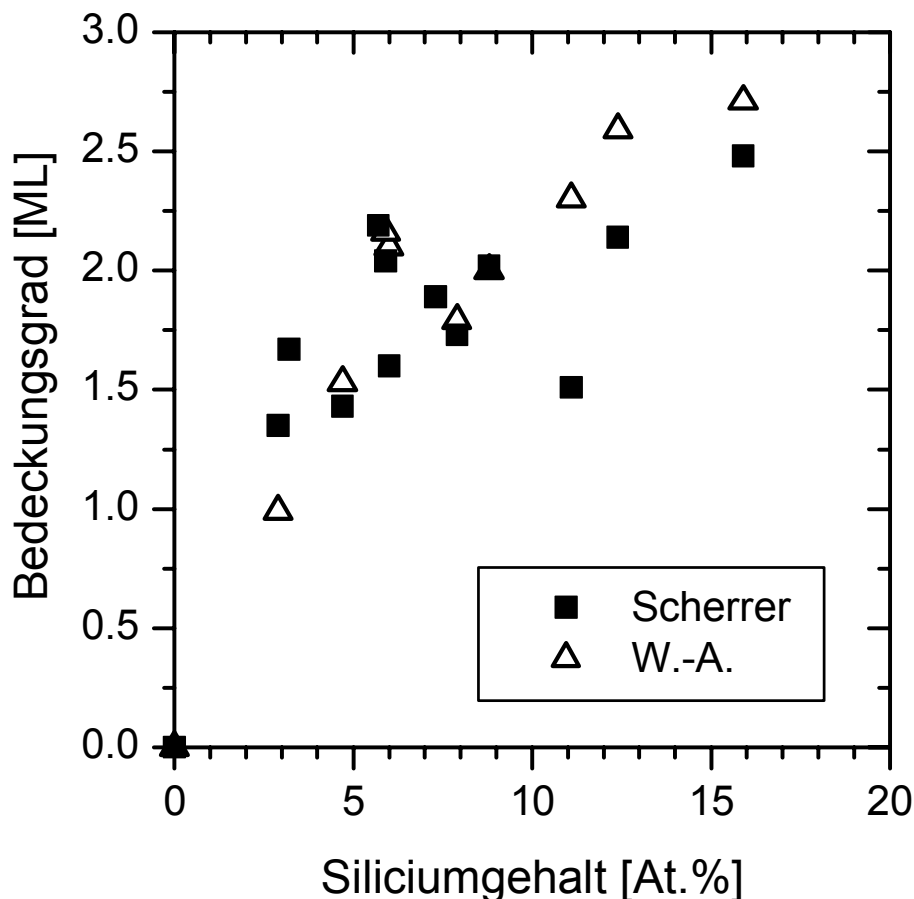


Abbildung 5.74: Bedeckungsgrad als Funktion des Siliciumgehalts. Die für die Berechnung notwendigen Kristallitgrößen sind in der Abbildung 5.72 graphisch dargestellt.

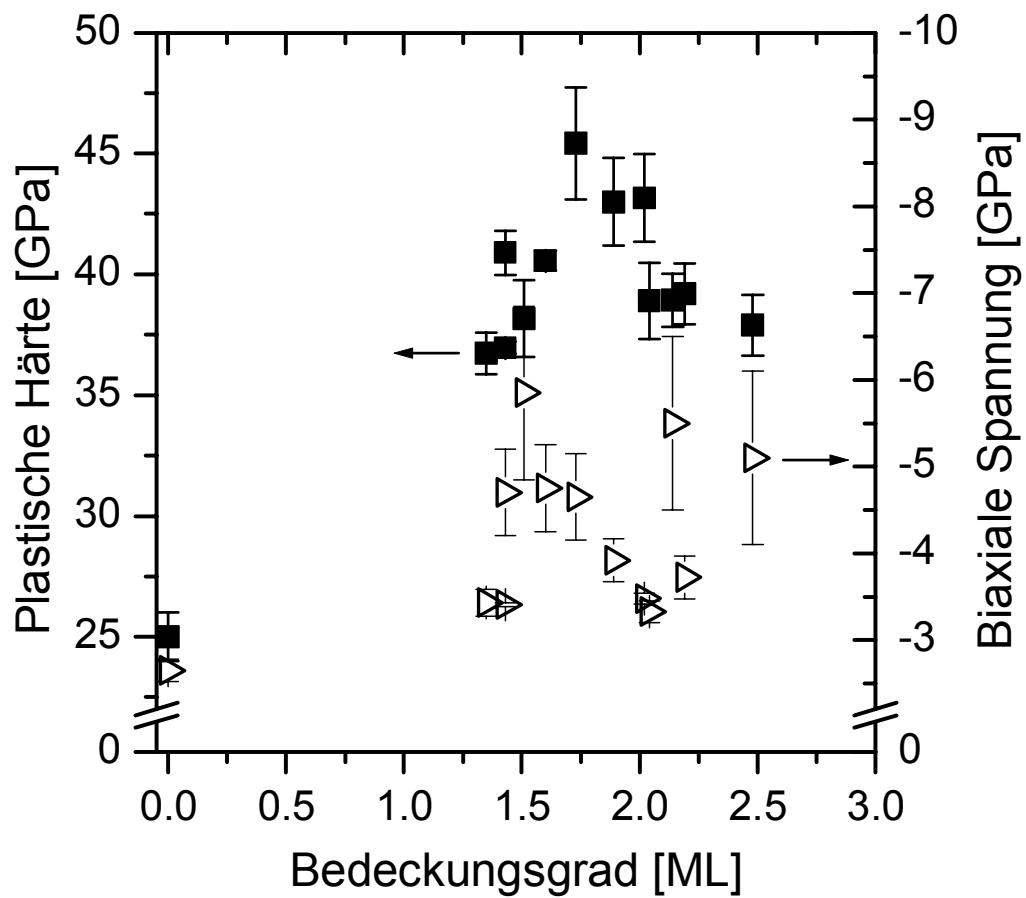


Abbildung 5.75: Plastische Härte (Mittelwert aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN Maximallast) und biaxiale Spannung vor dem Tempern als Funktion des Bedeckungsgrads, der aus den Scherrer-Formel-Kristallitgrößen (s. Abbildung 5.72) berechnet wurde.

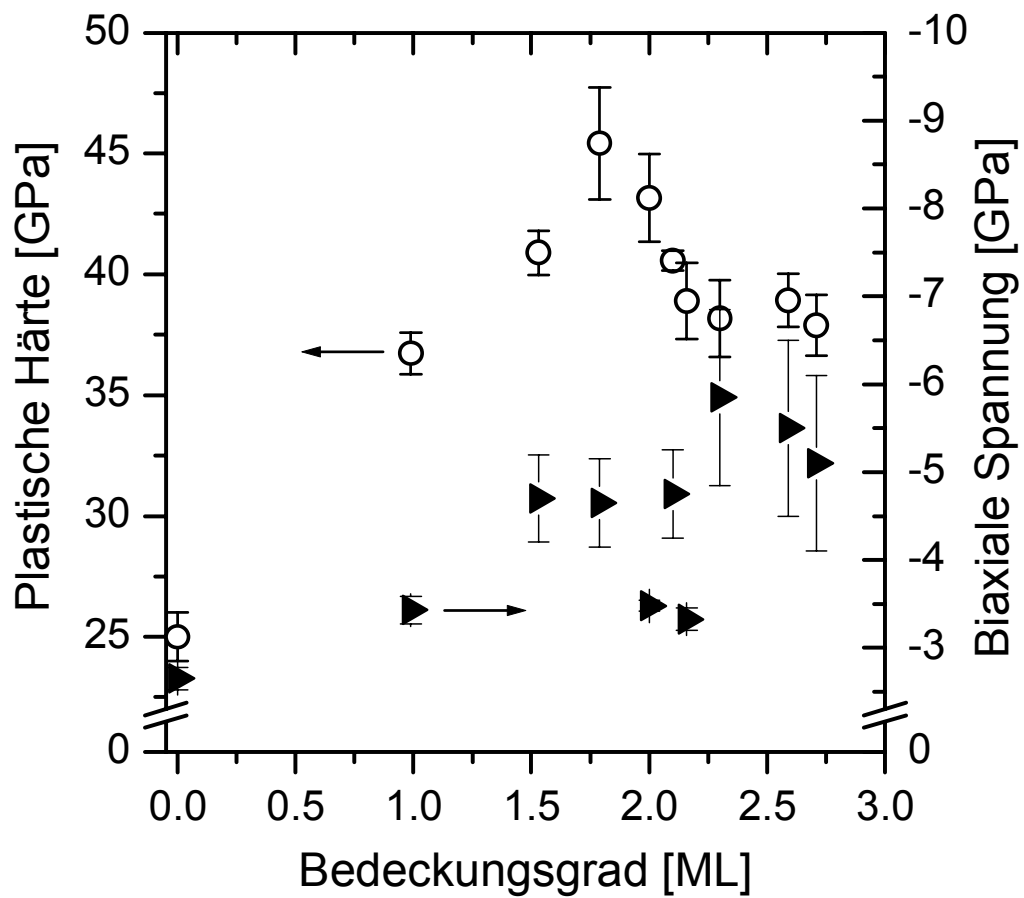


Abbildung 5.76: Plastische Härte (Mittelwert aus je 6 Messungen bei 30, 50 und 70 mN Maximallast) und biaxiale Spannung vor dem Tempern als Funktion des Bedeckungsgrads, der aus den Kristallitgrößen von der Warren-Averbach-Analyse (s. Abbildung 5.72) berechnet wurde.

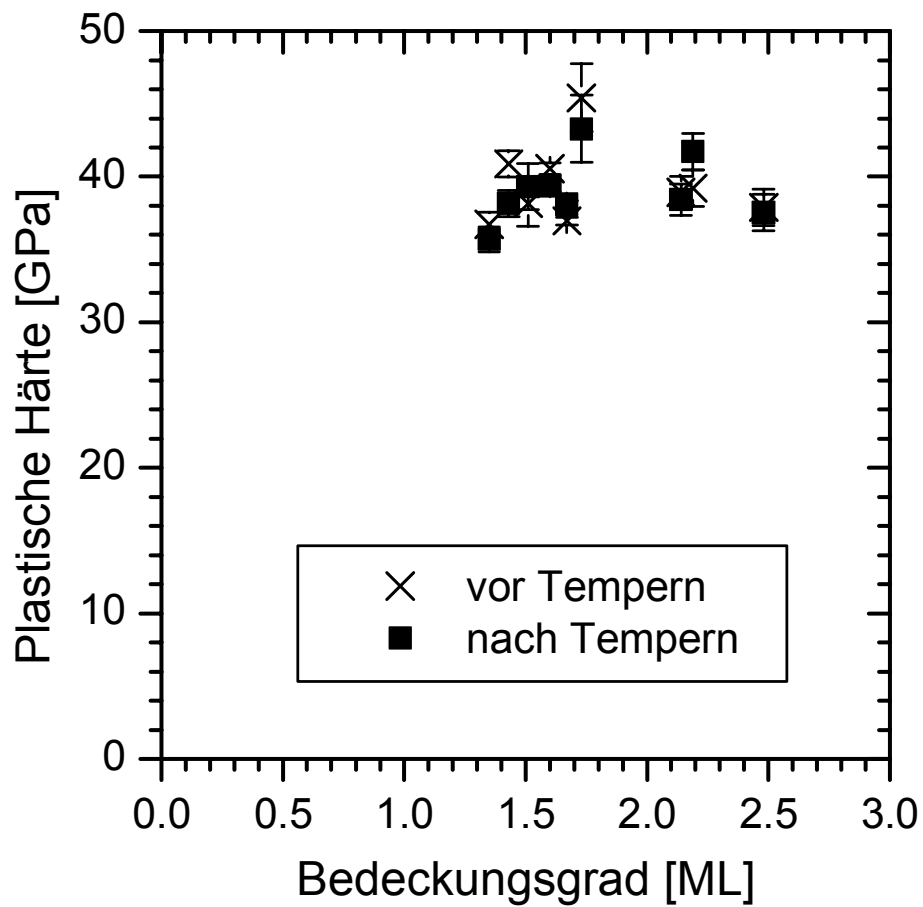


Abbildung 5.77: Änderung der Härte nach dreistündigem Tempern bei 750°C in Formiergas (90 % N₂, 10 % H₂) bei Raumlufldruck. Der Bedeckungsgrad wurde aus den Scherrer-Formel-Kristallitgrößen (s. Abbildung 5.72) berechnet.

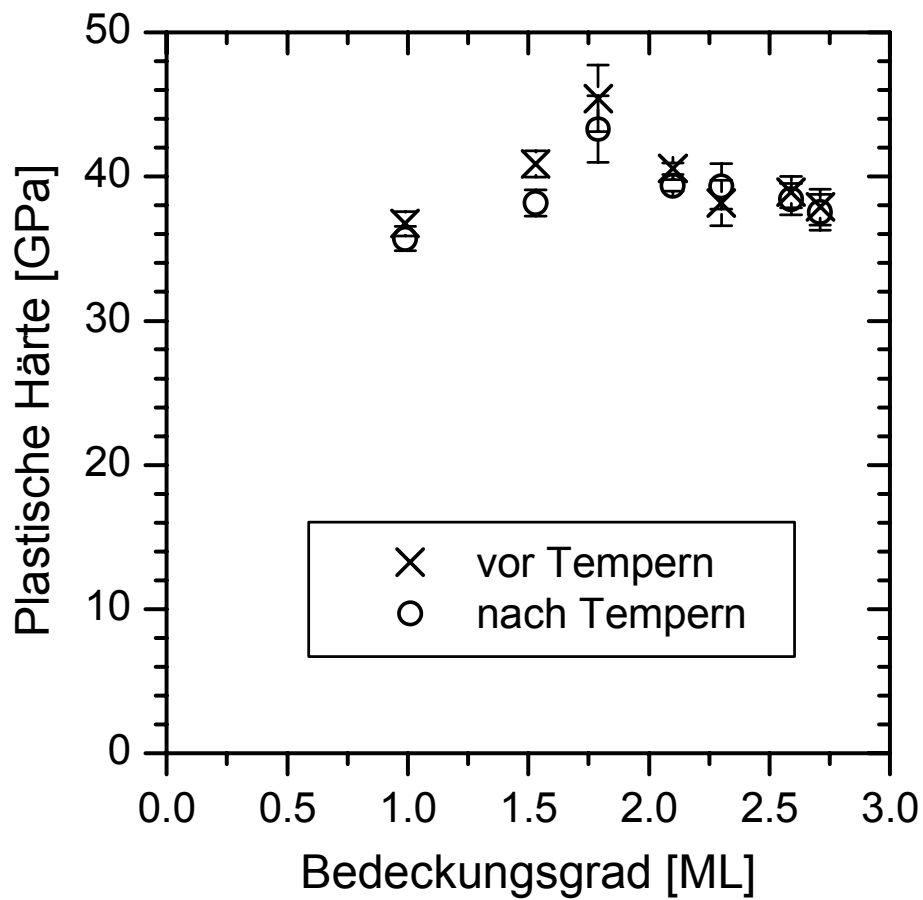


Abbildung 5.78: Änderung der Härte nach dreistündigem Tempern bei 750°C in Formiergas (90 % N₂, 10 % H₂) bei Raumlufldruck. In dieser Graphik wurde der Bedeckungsgrad aus den Kristallitgrößen von der Warren-Averbach-Analyse (Abbildung 5.72) berechnet.

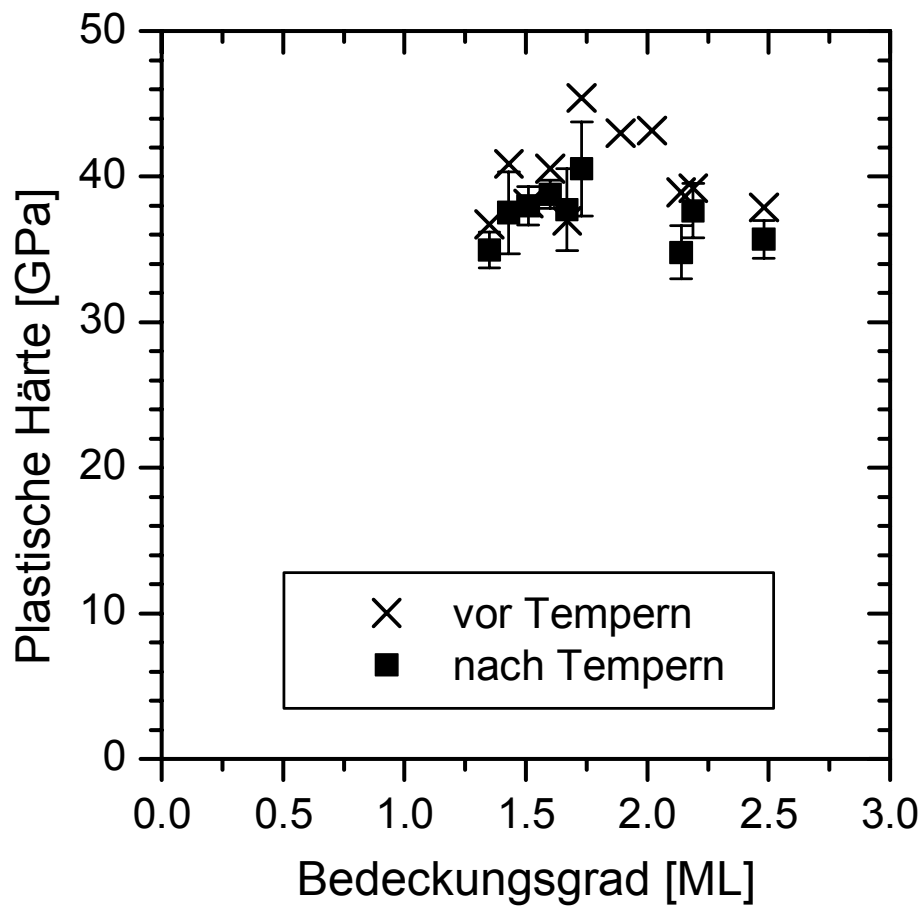


Abbildung 5.79: Änderung der Härte nach dreistündigem Tempern bei 850°C in Formiergas (90 % N₂, 10 % H₂) bei Raumlufldruck. Der Bedeckungsgrad wurde aus den Scherrer-Formel-Kristallitgrößen (s. Abbildung 5.72) berechnet.

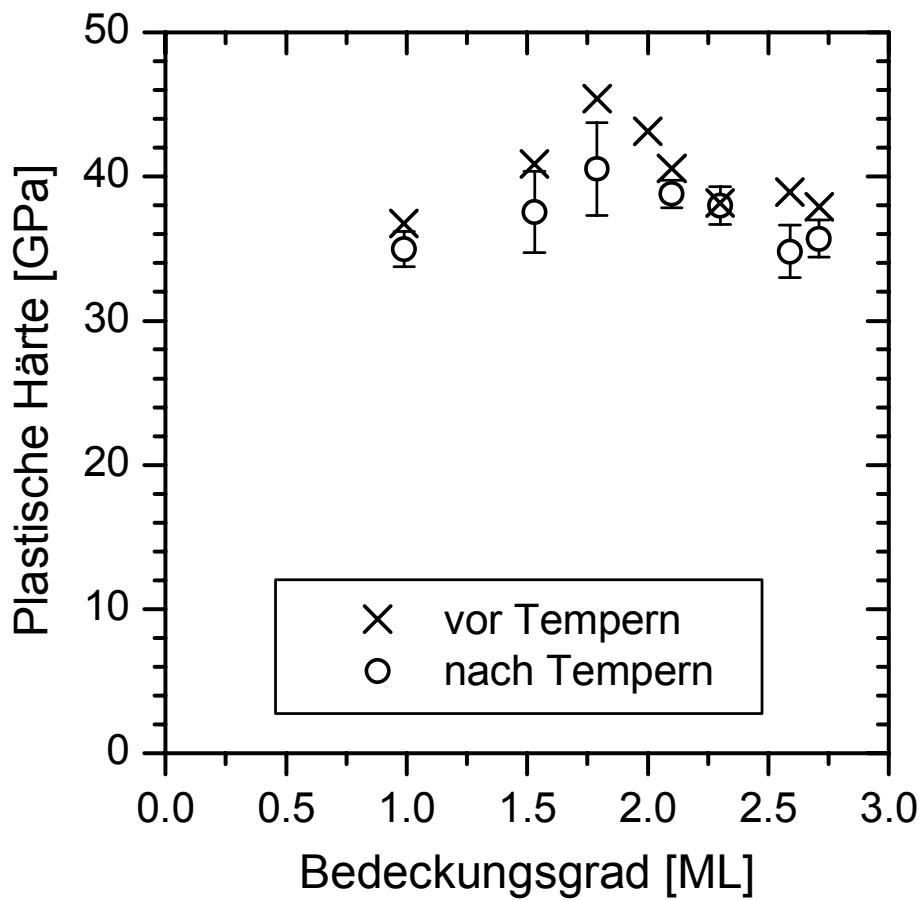


Abbildung 5.80: Änderung der Härte nach dreistündigem Tempern bei 850°C in Formiergas (90 % N₂, 10 % H₂) bei Raumlufldruck. In dieser Graphik wurde der Bedeckungsgrad aus den Kristallitgrößen von der Warren-Averbach-Analyse (Abbildung 5.72) berechnet.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden nanokomposite TiN / Si₃N₄-Schichten mit zwei Methoden dargestellt, erstens durch reaktive Magnetronzerstäubung kombiniert mit Plasma-CVD, zweitens durch reaktive Magnetronzerstäubung mit einem Zweikomponenten-Target. Das Ziel war, die so dargestellten Schichten zu charakterisieren und somit das Konzept der Nanokomposite auch für diese Schichten zu überprüfen.

Es konnte bestätigt werden, dass bei kombinierten PVD + Plasma-CVD Abscheidungen mit reinem Silan als Siliziumquelle Schichten entstehen, die ein scharfes Härtemaximum bei einem Bedeckungsgrad der TiN Nanokristalle mit Si₃N₄ etwas über einer Monolage aufweisen (Abbildung 5.41). Die höchste erreichte Härte ist jedoch niedriger als die höchste Härte der Plasma-CVD nc-TiN / a-Si₃N₄ Schichten [Ve95a] [Ve96b] [Ne00] [Ni00], weil bei der hier gewählten Methode Wasserstoff in die Schichten eingebaut wird, was die maximal erreichbare Härte herabsetzt.

Ein Härtemaximum bei einem Bedeckungsgrad leicht über einer Monolage wird auch bei PVD-Schichten erreicht (Abbildung 5.54), die mit einem Magnetron aus zwei Materialien (Titan und Silizium) abgeschieden wurden. Wenn bei einem niedrigen N₂-Partialdruck gearbeitet wird, segregiert die Nanokompositstruktur wegen der geringen Stickstoffaktivität nicht vollständig. Dies wurde durch Temperversuche bestätigt. Nach dem Tempersschritt bei 1000°C wurde die Entmischung vervollständigt und die maximale Härte erreicht. Die Diffusion von Molybdän aus dem Substrat in die Schicht ist deutlich geringer als bei reinem TiN, wenn der Bedeckungsgrad höher als ca. 1,2 ist.

Bei PVD-Schichten, die bei einem ausreichend hohen N₂-Partialdruck abgeschieden wurden, wird die maximale Härte bei einem Bedeckungsgrad von ca. 1,7 erreicht (Abbildung 5.76). Diese Schichten haben eine relativ hohe kompressive biaxiale Spannung, die durch die vom Target reflektierten Primärionen verursacht ist. Deswegen musste geprüft werden, ob die gemessene hohe Härte nicht durch das Ionenbombardement verursacht ist. Da nach dreistündigem Tempern bei 750°C die Härte aller Schichten praktisch unverändert blieb (Abbildungen 5.77 und 5.78), kann man schließen, dass die hohe Härte der Schichten auf die stabile Nanostruktur zurückzuführen ist.

Bei allen Versuchsreihen konnte bestätigt werden, dass die Schichten aus TiN-Nanokristallen bestehen, bei welchen es zu einer Gitterdehnung aufgrund kleiner Kristallitgröße kommt. Das Ausmaß dieser Gitterdehnung ist ungefähr gleich, wie von Vepřek et al. [Ve82], [Ve87] bei Silicium-Nanokristallen beobachtet wurde.

7. Literaturverzeichnis

- [Ab75] Abe T., Yamashina T., Thin Solid Films 30 (1975) 19
- [Ar01] Argon A. S., Vepřek S., Proc. Risoe Intl. Symp. on Mat. Sci., Roskilde, Dänemark, 22 (2001) 183
- [As94] Asamaki T., Mori R., Tagaki A., Japan. J. Appl. Phys. 33 (1994) 2500
- [Ba96] Barna P. B., Adamik M., Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, ICTF 10, Salamanca (Spain) 23-27 Sep. 1996
- [Ba98] Barna P. B., Adamik M., Thin Solid Films 317 (1998) 27
- [Be93] Behncke H. H., Härtereitechnische Mitteilungen 48 (1993) 3
- [Br39] Brager A., Acta Physicochim. URSS 11 (1939) 617
- [Br79] Brundle C. R., Baker A. D., Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Vol. 2, Academic Press, London 1979
- [Br92] Briggs D., Sheah M. P., Practical Surface Analysis, Vol. 1, 2. Ausg., Wiley, New York 1990
- [Bt94] Barnett S., Ann. Rev. Mater. Sci. 24 (1994) 481
- [Bu94] Bunshah R. F., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes, Park Ridge 1994
- [Ca59] Carslaw H. S., Jaeger J. C.: Conduction of Heat in Solids, 2. Ausg., Oxford University Press, London 1959
- [Ch01] Chudoba T., Richter F., Surf. Coat. Tech. 148 (2001) 191
- [Co85] Cohen M.L., Phys. Rev. B 32 (1985) 7988
- [Co96] Cohen M.L., Mat.Sci. Eng. A 209 (1996) 1
- [Da87] Danroc J., Aubert A., Gillet R., Surf. Coat. Tech. 33 (1987) 83
- [De88] Dengel D., Materialprüfung 30 (1988) 184
- [De89] Dengel D., Materialprüfung 31 (1989) 227
- [Di77] Dirks A.G., Leamy H.J., Thin Solid Films 47 (1977) 219
- [Di98] Diserens M., Patscheider J., Lévy F., Surf. Coat. Tech 108-109 (1998) 241
- [Di99] Diserens M., Patscheider J., Lévy F., Surf. Coat. Tech. 120-121 (1999) 158
- [Do99] Donohue L. A., Lewis D. B., Münz W-D., et al., Vacuum (1999) 55(2) 109

- [Es84] Este G., Westwood W. D., J. Vac. Sci. Tech. A 2 (1984) 1238
- [El94] Elstner F., Ehrlich A., Giegengack H., et al., J. Vac. Sci. Tech. A12 (1994) 476
- [En65] von Engel A., Ionized Gases, 2. Ausg., Clarendon Press, Oxford 1965
- [Fi87] Fischmeister H., Jehn H., Hartstoffsichten zur Verschleißminderung, DGM-Informationsgesellschaft-Verlag, Stuttgart 1987
- [Fr87] Frey H., Kienel G., Dünnschichttechnologie, VDI-Verlag, Düsseldorf 1987
- [Gi93] Gissler W., Baker M.A., Haupt J., et al., Diamond Films and Technol. 7 (1997) 165
- [Gm86] Gmelin Enzyklopädie der Anorg. Chemie, Titanium B1, 1986
- [Gr75] Grimsditch M. H., Ramdas A. K., Phys. Rev. B11 (1975) 3139
- [Gl93] Glatz F., Vepřek S., unveröffentlicht, Privatmitteilung
- [Ha51] Hall E. O., Proc. Phys. Soc. B 64 (1951) 747
- [Ha94] Hammer P., Steiner A., Villa R., et al., Surf. Coat. Tech 68-69 (1994) 194
- [Ha97] Hahn H., Padhanabhan K. A., Phil. Mag. B 76 (1997) 559
- [He87] Helmersson U., Todorova S., Barnett S.A., et al., J. Appl. Phys. 62 (1987) 481
- [He89] Hertzberg R.W., Deformation and fracture mechanics of engineering materials, 3-rd ed., Wiley, New York 1989
- [He97] Herr W., Broszeit E., Surf. Coat. Techn. 97 (1997) 335
- [He02] He J.-L., Vepřek S., Surf. Coat. Tech. 2002
- [Hm84] Hmiel A. F., J. Vac. Sci. Tech. A 3 (1985) 592
- [Ho94] Holmberg K., Matthews A., Coating Tribology, Elsevier, Amsterdam 1994
- [Ka75] Kato A., Tamari N., J. Cryst. Growth 29 (1975) 55
- [Ka98] Kazmanli M. K., Rother B., Ürgen M., et al., Surf. Coat. Tech. 107 (1998) 65
- [Ka01] Karvánková P., Männling H.-D., Eggs C., et al., Surf. Coat. Tech. 146-147 (2001) 280
- [Ka03] Karvánková P., Vepřek-Heijman M.G.J., Zindulka O., et al., Surf. Coat. Tech. 163-164 (2003) 149
- [Ke83] De Keijser Th. H., Mittelmeijer E. J., Rozendaal H. C. F., J. Appl. Cryst. 16 (1983) 309

- [Ke86] Kelly A., Macmillan N. H., Strong Solids, 3-rd ed., Clarendon Press, Oxford 1986
- [Kn84] Knotek O., Bosch W., Met. Pov. Rep. 39 (1984) 406
- [Kn86] Knotek O., Böhmer M., Leyendecker T., J. Vac. Sci. Tech. A4 (1986) 2695
- [Kn96] Knotek O., Lugscheider E., Löffler F., Mat. Sci. Eng. A 209 (1996) 394
- [Ko32] Kokubo S., Science Reports of the Tohoku Imperial University 21 (1932) 256
- [Ko70] Koehler J.S., Phys. Rev. B 2 (1970) 547
- [Ko98] Korsunsky A. M., McGurk M. R., Bull S. J. et al., Surf. Coat. Tech. 99 (1998) 171
- [Ks00a] Karlsson L., Hultman L., Johansson M. P., et al., Surf. Coat. Tech. 126 (2000) 1
- [Ks00b] Karlsson L., Hultman L., Sundgren J. E., Thin Solid Films 371 (2000) 167
- [La61] Laegreid N., Wehner G. K., J. Appl. Phys. 32 (1961), 365
- [Li92] Li S., Yulong S., Hongrui P., Plasma Chem. Plasma Process. 12 (1992) 287
- [Lo85] Loubet J. L., Georges J. M., Meille G., in Microindentation Techniques in Material Science and Engineering, Hrsg. von Blau P. J., Lawn B. R., ASTM Special Technical Publication 889, Philadelphia 1985
- [Mä01] Männling H. -D., Patil D. S., Moto K. et al., Surf. Coat. Tech. 146-147 (2001) 263
- [Mc90] McIntyre D., Greene J. E., Håkansson G., et al., J. Appl. Phys. 67 (1990) 1542
- [Mo69] Movtschan B. A., Demtschischin A. V., Fiz. Met. Metalloved. 28 (1969) 653
- [Mo01] Moto K., Dissertation, Technische Universität München 2001
- [Mu88b] Musil J., Kadlec S., Vyskočil J., Thin Solid Films 167 (1988) 107
- [Mu90] Musil J., Kadlec S., Vacuum 40 (1990) 435
- [Mu98] Musil J., Surf. Coat. Tech. 100-101 (1998) 280
- [Mu98a] Musil J., Mat. Chem. Phys. 54 (1998) 116
- [Mu99] Musil J., Zeman P., Hrubý H., et al., Surf. Coat. Tech. 120-121 (1999) 179

- [Mü82] Münz W. D., Hofmann D., Hartig K., Thin Solid Films 96(1982) 79
- [Mü86] Münz W. D., J. Vac. Sci. Tech. A4 (1986) 2717
- [Mü90] Münz W. D., Werkstoffe und Korrosion 41 (1990) 753
- [Na75] Nakagura S., Kusunoki T., Kakimoto F., et al., J. Appl. Cryst. 8 (1975) 65
- [Ne00] Nesládek P., Dissertation, Techn. Univ. München, 2000
- [Ni99] Niederhofer A., Nesládek P., Männling H. -D. et al., Surf. Coat. Tech. 120-121 (1999) 173
- [Ni00] Niederhofer A., Dissertation, Techn. Univ. München, 2000
- [Ni01] Niederhofer A., Bolom T., Nesládek P. , et al., Surf. Coat. Tech. 146-147 (2001) 183
- [No87] Noyan I. C., Cohen J. B., Residual Stress, Springer, New York 1987
- [Ny98] Nyberg T., Nender C., Berg S., J. Vac. Sci. Tech. A16 (1998) 1868
- [Oe63] Oechsner H., Dissertation, Univ. Würzburg 1963
- [Oe97] Oettel H., Bertram T., Weihnacht V., et al., Surf. Coat. Tech. 97 (1997) 785
- [Ok86] Okamoto A., Serikawa T., Thin Solid Films 137 (1986), 143
- [OI92] Oliver W. C., Pharr G. M., J. Mater. Res. 7 (1992) 1564
- [Pa91] Paloura E. C., Lagowski, J., Gatos H. C., et al., J. Appl. Phys. 67 (1991) 3995
- [Pa96] Patscheider J., Shizhi L., Vepřek S., Plasma Chem. Plasma Proc. 16 (1996) 341
- [Pa02] Patra S. K., Mohan Rao G., Mater. Sci. Eng. B 90 (2002) 90
- [Pe89] Perry A. J., Jagner M., Sproul W. D., et al., Surf. Coat. Tech. 39/40 (1989) 387
- [Po73] Portnoi K. I., Levinskii Yu. V., Salibekov S. E., et al., Fiz. Chim. Obrab. Mater. 3 (1973) 122
- [Po88] Posadowski W., Thin Solid Films 162 (1988) 111
- [Pr95] Prokop J., Dissertation, Tech. Univ. München, 1995
- [Re95] Reiprich S., Dissertation, Tech. Univ. München, 1995
- [Rö99] Bedienerhandbuch für die Röntec-Tools, Röntec, Rudower Chaussee 6, Berlin 1999
- [Ro88] Rossnagel S. M., Cuomo J. J., Vacuum 38 (1988) 73
- [Ro88a] Rossnagel S. M., J. Vac. Sci. Tech. A 6 (1988) 19

- [Ro89a] Rossnagel S. M., Cuomo J. J., Westwood W. D. (editors): Handbook of plasma processing technology, Noyes Publications, Park Ridge / NJ, USA
- [Ro95] Rother B., Dietrich D. A., Surf. Coat. Tech. 74-75 (1995) 614
- [Ro96] Rother B., Surf. Coat. Tech. 86-87 (1996) 535
- [Ru93] Rückschloß M., Dissertation, Techn. Univ. München, 1993
- [Sa82] Sarott F. A., Iqbal Z., Vepřek S., Solid State Comm. 42 (1982) 465
- [Sc87] Schiller S., Beister G., Reschke J., et al., J. Vac. Sci. Tech. A5 (1987) 2180
- [Sc97] Scholl R. A., Surf. Coat. Tech. 93 (1997) 7
- [Se98] Sellers J., Surf. Coat. Tech. 98 (1998) 1245
- [SHM99] Holubář P., Jílek M., Šíma M., Surf. Coat. Tech. 120-121 (1999) 184
- [SHM00] Holubář P., Jílek M., Šíma M., Surf. Coat. Tech. 133-134 (2000) 145
- [Si69] Sigmund P., Phys. Rev. 184 (1969) 383
- [Si95] Siegel R. W., Fougere G. E., Nano Structured Mater. 6 (1995) 205
- [Sm94] G. C. Smith, Surface Analysis by Electron Spectroscopy, Plenum Press, New York 1994
- [Sn65] Sneddon I. N., Int. J. Eng. Sci. 3 (1965) 47
- [Sp89a] Sproul W. D., Rudnik P.J., Thin Solid Films 171 (1989) 171
- [Sp89b] Sproul W. D., Rudnik P.J., Graham M.E., Surf. Coat. Tech. 39/40 (1989) 355
- [Sp89c] Sproul W. D., Rudnik P.J., Gogol C.A., et al., Advances in partial pressure control applied to reactive sputtering, 16-th International Conference on Metallurgical Coatings, San Diego, CA, 17-21 Apr. 1989
- [St08] Stoney G. G., Proc. Roy. Soc. London A 82 (1908) 172
- [St42] Stokes A. R., Wilson A. J. C., Proc. Camb. Phil. Soc. 38 (1942) 313
- [Su96] Sung Ch. M., Sung M., Mat. Chem. Phys. 43 (1996) 1
- [Sw01] Swadener J. G., Taljat B., Pharr G. M., J. Mater. Res. 16 (2001) 2091
- [Ta51] Tabor D., The Hardness of Metals, Clarendon Press, Oxford 1951
- [Th77] Thornton J. A., Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239
- [To95] Tolbert S. H., Alivisatos A. P., J. Chem. Phys. 102 (1995), 4642
- [Ts96] Tsui T. Y., Oliver W. C., Pharr G. M., J. Mater. Res 11 (1996) 752
- [Tu01a] Tuck J. R., Korsunsky A. M., Bull S. J. et al., Surf. Coat Tech. 137 (2001) 217

- [Tu01b] Tuck J. R., Korsunsky A. M., Bhat D. G. et al., Surf. Coat Tech. 139 (2001) 63
- [Va98] Vaz F., Rebouta L., Ramos S., et al., Surf. Coat. Tech. 108-109 (1998) 236
- [Va99a] Vaz F., Rebouta L., Almeida B., et al., Surf. Coat. Tech. 120-121 (1999) 166
- [Va99b] Vaz F., Rebouta L., Da Silva R. M. C., et al., Vacuum 52 (1999) 209
- [Va99c] Vaz F., Rebouta L., Andritschky M., et al., J. Mater. Process. Tech. 92-93 (1999) 169
- [Va00a] Vaz F., Rebouta L., Goudeau P., et al., Surf. Coat. Tech. 133-134 (2000) 307
- [Va00b] Vaz F., Dissertation, Universität Minho, 2000
- [Ve69] Vepřek S., Brendel C., Schäfer H., Zeitschr. f. Naturforsch. A 24 (1969) 2025
- [Ve71] Vepřek S., Brendel C., Schäfer H., J. of Crystal Growth 9 (1971) 266
- [Ve82] Vepřek S., Iqbal Z., Sarott F. A., Phil. Mag. B 45 (1982) 137
- [Ve87] Vepřek S., Sarott F. A., Iqbal Z., Phys Rev. B 36 (1987) 3344
- [Ve95] Vepřek S., Weidemann J., Glatz F., J. Vac. Sci. Tech. A 13 (1995) 2914
- [Ve95a] Vepřek S., Reiprich S., Thin Solid Films 268 (1995) 64
- [Ve95b] Vepřek S., Reiprich S., Shizhi L., Appl. Phys. Lett. 60 (1995) 2640
- [Ve96] Vepřek S., Haussmann M., Reiprich S., J. Vac. Sci. Tech. A14 (1996) 46
- [Ve96a] Vepřek S., Prokop J., Glatz F., et al., Chem. Mater. 1996, 825
- [Ve96b] Vepřek S., Haussmann M., Reiprich S., et al., Surf. Coat. Tech. 86-87 (1996) 394
- [Ve99] Vepřek S., J. Vac. Sci. Tech. A17 (1999) 2401
- [Ve01a] Vepřek S., Argon A. S., Surf. Coat. Tech. 146-147 (2001) 175
- [Ve02a] Vepřek S., Mukherjee S., Männling H.-D., Mater. Sci. Eng. 2002 (im Druck)
- [Ve02b] Vepřek S., Argon A. S., J. Vac. Sci. Tech. B 20 (2002) 650
- [Ve02c] Vepřek S., Jílek M., Vacuum 67 (2002) 443
- [Ve03] Vepřek S., Manghnani M., et al., Manuskript in Vorbereitung
- [Ve03a] Vepřek S., Argon A. S., wird veröffentlicht in J. Vac. Sci. Tech. 2003
- [Vi95] Vijgen, Dautzenberg, Thin Solid Films 270 (1995) 264

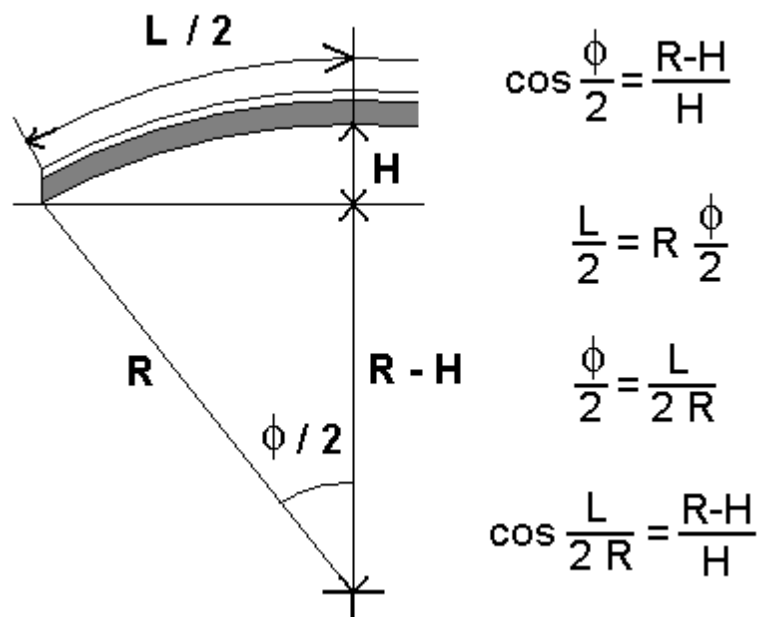
- [VI00] Viček J., Rusňák K., Hájek V., et al., *Diamond and Related Mat.* 9 (2000) 582
- [Vv88] Valvoda V., Kužel R. jr., Černý R. et al., *Thin Solid Films* 156 (1988) 53
- [Wa69] Warren B. E., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1969
- [Xr62] *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. 3, ed. The International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham 1962
- [Xu01] Xu W., Fujimoto T., *Thin Solid Films* 394 (2001) 108
- [Ze00] Zehnder T., Patscheider J., *Surf. Coat. Tech.* 133-134 (2000) 138
- [Zh00] Zheng W. T., Yua W. X., Lia H. B., et al., *Diamond and Related Mat.* 9 (2000) 1790

8. Anhang

8.1 Liste der Abkürzungen

CVD	Chemische Gasphasenabscheidung („chemical vapor deposition“)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse („energy dispersive X-ray“)
ERD	Elastische Rückstreu-Detektion („elastic recoil detection“)
MOCVD	Metall-organische chemische Gasphasenabscheidung
PICVD	Plasma-induzierte chemische Gasphasenabscheidung
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
RMS	Reaktive Magnetronzerstäubung („reactive magnetron sputtering“)
sccm	Standard-cm ³ pro Minute
SZM	Struktur-Zonen-Modell („structure zone model“)
XPS	Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie („X-ray photoelectron spectroscopy“)

8.2 Herleitung der Gleichung 4.8



8.3 Benutzte Computerprogramme

8.3.1 Berechnung der Schichtspannung – Stoney-Formel

Das Programm radius.bas wurde mit Microsoft™ QBasic® ausgeführt und betrieben.

```
'*** RADIUS.BAS *** CALCULATES THE BIAXIAL STRESS FROM STRIP BENDING
GOTO 10
'
'Bogenlaenge (l): l=fi*r
'Bogenhoehe (h): cos(fi/2)=(r-h)/r --> h=r*(1-cos(fi/2))
'
'Die Funktion, derer Wurzel gesucht werden soll:
'Eingang: x ... x-Wert
'Ausgang: fx... y-Wert
1 r = x '( )
  fi = l / r: h = r * (1 - COS(fi / 2))
  fx = h - hsk
'(Ausgang = Unterschied der berechneten und tatsaechlichen Bogenhoehe)
RETURN
'
'Nullpunktberechnung: Intevall, wo f(x)=0: x liegt in <lx,hx>,
Funktionswert
'fuer lx ist in lf, fuer hx in hf; wir interpolieren linear, um Null genau
zu
'berechnen
'Eingang: lx, hx; lf, hf
'Ausgang: zr ... x-Wert, fuer den f(x)=0
2 k = (hf - lf) / (hx - lx): q = lf - k * lx: zr = -q / k
RETURN
'
'Dateneingabe Bogenhoehe
'1 ..... Streifenlaenge in mm
'hsk ... Bogenhoehe in Teilchen, 8 Skalateilchen = 1 mm
10 l = 30: INPUT "Bogenhoehe (Skalateilchen)"; hsk: hsk = hsk / 8
'
'Wurzelsuche durch Intervallhalbierung
'iter ... Iterationenzaehler
'dta .... Genauigkeit (Unterschied der berechneten und tatsaechlichen
'Bogenhoehe; wenn Sie dies lasen, unbedingt e-mail an using@seznam.cz
'schicken)
20 hx = 10000: lx = l / 3.1415926535#: iter = 0: dta = .001
30 x = hx: GOSUB 1: hf = fx: x = lx: GOSUB 1: lf = fx
40 GOSUB 2: x = zr: GOSUB 1: REM PRINT "f("; zr; ")="; fx
50 iter = iter + 1: IF ABS(fx) < dta THEN 100
60 IF SGN(fx) = SGN(hf) THEN hx = zr ELSE lx = zr
70 GOTO 30
'
'Datenausgabe Radius
100 PRINT "Radius="; zr; "mm ~ "; dta; "mm. Iterationen="; iter
'
'Dateneingabe Schichtdicke (um die Schichtspannung zu berechnen)
'Die Berechnung laeuft in SI-Einheiten
110 INPUT "Schichtdicke (Mikrometer)"; tf: tf = tf / 1000000!
'
'Edelstahl, E=200 GPa (+-5 %); Substratdicke 0,3 mm; Radius in SI umrechnen
120 esr = 2E+11: ts = .0003: tf = tf * 0.001
```

```

'
'Stoney-Formel
130 sig = esr * ts * ts / 6 / tf / zr
'
'Datenausgabe Schichtspannung
140 PRINT "Bei Substratdicke ="; ts * 1000; "nm und E/(1-nu)="; esr /
1E+09;
150 PRINT "GPa betraegt die Schichtspannung"; sig / 1E+09; "GPa."
160 END

```

8.3.2 Berechnung der Schichtspannung – $\sin^2\psi$

Das Programm sin2psi.bas wurde mit Microsoft™ QBasic® 1.0 ausgepruft und betrieben.

```

'*** SIN2PSI.BAS *** CALCULATES BIAxIAL STRESS AND RELAXED LATTICE
PARAMETER
'
'INPUT: constants A,B from the linear fit d = A + B*sqr(sin(psi))
'where d ..... lattice parameter
'      psi ... tilt of the sample from the sample normal, doing an XRD in
the
'              Bragg-Brentano geometry
'OUTPUT: d0 and sigma (relaxed lattice parm and biaxial stress [GPa])
'
'EQUATIONS: (From Noyan, I.C., and Cohen, J.B.: Residual Stress, pg. 122)
'
' d(phi,psi)-d0      1 + nu      nu
'----- = ----- sigma(phi)*sin^2(psi) - ---
(sigma(11)+sigma(22))
'      d0              E              E
'
'Here, sigma ..... stress
'      E ..... Young's modulus
'      nu ..... Poisson's ratio
'      phi ..... rotational angle between the 11 plane of the sample
'              and the diffractometer beam plane
'      d0 ..... stress-free lattice spacing
'      For others, see above.
'
'From this, assuming sigma(11)=sigma(22)=sigma, we obtain
' sigma = A E / ( d0 ( 1 + nu ) )
' d0 = 2 A nu / ( 1 + nu ) + B
'provided that d(psi) = A sin^2(psi) + B
'
'Please, do not confuse A and B, or the program won't give the correct
result.
'
10 REM *** CONSTANTS: ***
pois = .2      'Poisson ratio of TiN
Emod = 4.0E+11 'Young's modulus of TiN - pls keep the SI units
15 PRINT "The material is TiN, E="; Emod / 1E+09; "GPa, nu="; pois
'
20 PRINT "d = A * sin^2(psi) + B ... A,B in nanometers"
30 INPUT "A="; Afit: INPUT "B="; Bfit
40 Afit = Afit * 1E-09: Bfit = Bfit * 1E-09
50 d0 = Bfit + 2 * pois / (1 + pois) * Afit
60 sigma = Afit * Emod / d0 / (1 + pois)
70 PRINT "Stress-relaxed lattice spacing="; d0 * 1E+09; " nm"

```

```

80 PRINT "Biaxial stress="; sigma * 1E-09; "GPa"
,
90 PRINT : PRINT "Enter A for another calculation, any other key to quit."
100 INPUT a$: IF a$ = "a" OR a$ = "A" THEN PRINT : GOTO 20

```

8.3.3 Berechnung des Bedeckungsgrads

Das Programm COVERAGE.PAS wurde mit Borland™ TurboPascal® 7.0 ausgeprüft und in eine ausführbare Datei (.EXE) kompiliert, die dann benutzt wurde. Die Programmbibliotheken QUIKCUBI.PAS und HALVEINT.PAS folgen hier der Datei COVERAGE.PAS.

```

{-----+++++***** C O V E R A G E . P A S *****+++++----- }

program COVERAGE; {calculates the coverage of TiN crystallites by Si3N4}
uses QuikCubic; {see below for this library}

const LPAR = 0.424; { Lattice param. of TiN [nm] - no longer needed }
      Vmol_TiN = 11.3E-6; { molar volume of TiN [m^3 / mol] }
      Vmol_amo = 43.9E-6; { molar volume of the amorphous phase; here:
Si3N4 }
      AVOGADRO = 6.03E+23; { self-explanatory :-} }
      D_SI_N:real = -1;    { side length of a SiN\sub(4/3) unit;
                           calculated in main }
      PRECIS:real = -1;   { precision (absolute); calculated in main }

function thirdpwr(a:realtype):realtype; {returns a^3}
  begin thirdpwr:=a*sqr(a);
end;

function thirtdrt(a:realtype):realtype; {returns a^(1/3)}
  begin if a>0 then thirtdrt:=exp(ln(a)/3)
    else if a<0 then thirtdrt:=-exp(ln(-a)/3)
    else thirtdrt:=0;
end;

{ ***** MAIN ***** }
var covrg,A,B,C:realtype; x:roots;
    dcor,delta,matrix_thick,xSi,xTi,xSi3N4:realtype;
    d,pctSi:real;
    n,ex:byte; yep:string[3];
{ A,B,C..... coefficients of the cubic equation to be solved
  x..... array where the cubic eqn. solving procedure spits
            out the root(s)
  d, dcor..... crystallite sizes
  xSi, xTi, xSi3N4... atomic fractions (i.e., 1=100 at.%) of Si, Ti, Si3N4
  covrg..... coverage
  delta..... 1/2 matrix thickness in metres
  matrix_thick..... matrix thickness in monolayers }

begin writeln; pctSi:=8; d:=5; yep:='n';
  D_SI_N:=thirtdrt(Vmol_amo/AVOGADRO/3);
  {^ side length of a cube containing a SiN\sub(4/3) unit - for Si3N4
    i.e., thickness of a Si3N4 monolayer }
  PRECIS:=D_SI_N/100;

```

```

{^ set precision}
repeat writeln; write('Si conc. [at.%]'); readln(pctSi);
xSi:=pctSi/100;
write('Crystallite size [nm]'); readln(d);
dcor:=d*1.0E-9*thirdrt(pi/6);
{^ calculates d(cube):=const*d(sphere,same volume )
{ as well, puts dcor into SI units }
xSi3N4:=2*xSi/(3-5*xSi);
A:=3*dcor; B:=A*dcor;
C:= -thirdpwr(dcor) * xSi3N4 * Vmol_amo / (1-xSi3N4) / Vmol_TiN;
QuickCubic(A,B,C,0,50*D_SI_N,PRECIS,n,x);
delta:=x[0]; matrix_thick:=delta / D_SI_N; covrg:=matrix_thick/2;
if n=0 then writeln('The coverage is either 0 or well above 15
monolayers. Too much?')
else begin writeln('The coverage is ', covrg:4:2,' monolayers. ');
writeln('The matrix thickness is ', matrix_thick:4:2, '
monolayers. ');
end;
if n in [2,3] then writeln('Other roots:)', x[1]/D_SI_N:12:4,
x[2]/D_SI_N:12:4);
write('Another calculation? Press Y then ENTER for "Yes".');
readln(yep);
until (yep<>'Y')and(yep<>'y');
writeln; writeln;
end.

```

```

{-----***** Q U I K C U B I . P A S *****----- }
{$F+} {force "far" calls - we are going to pass function address as a
parameter}

```

```

unit QuikCubic; {solution of a cubic equation; the implementation requires
a
unit for finding zero by the interval halving procedure,
halveint.pas}

```

```

INTERFACE {here, we declare the functions and procedures that are public}

```

```

uses HalveInterval; {see below for this unit}

```

```

const STEPS1=100; STEPS2=1000;

```

```

type roots=array[0..2]of realtype; {a type for storage of cubic eqn. roots}

```

```

function CubicFunction(x:realtype;pcnst:roots):realtype;
{^ calculates y for  $y = x^3 + A*x^2 + B*x + C$ ; the coefficients A, B, C are
in
the array pcnst[]; pcnst[0]=A, pcnst[1]=B, etc.}

```

```

procedure QuickCubic(a,b,c,low,high,prec:realtype; var n:byte; var
x:roots);

```

```

{ finds x such that  $x^3 + a*x^2 + b*x + c = 0$ 
Method: it walks along the function, taking STEPS1 up to STEPS2 linear
steps. If it notices a change of sign or a 0, it proceeds to the interval
halving procedure so as to get the x for which  $f(x)=0$ .

```

```

low, high: range limits to look for the desired value of x

```

```

prec: precision (absolute, of x and not f(x))

```

```

n: number of roots found in the interval

```

```

x: array of the roots

```

```

STEPS1: how many linear steps to be done between low and high

```

```

    (all of them will be done, but when all 3 roots have been found)
    STEPS2: how many linear steps if we are behind the high limit and we
           still didn't find the x. If this number of steps is exceeded,
           the procedure returns n=0. }

IMPLEMENTATION {here, we write the code of the functions and procedures}

var rrr:roots;

function MyF(w:realtype):realtype;
  begin MyF:=CubicFunction(w,rrr);
end;

function CubicFunction(x:realtype;pcnst:roots):realtype;
  begin CubicFunction:=x*(x*(x+pcnst[0])+pcnst[1])+pcnst[2];
end;

procedure QuickCubic(a,b,c,low,high,prec:realtype; var n:byte; var
x:roots);
  var i:word; step,xc,yc,yp:realtype;
  { i... iterator
    step... the x increase step
    xc,yc... current x and y
    xp,yp... x and y of the previous step
    {if you think it sucks, just e-mail using@seznam.cz}
  begin step:=(high-low)/STEPS1; n:=0; rrr[0]:=a; rrr[1]:=b; rrr[2]:=c;
    yc:=MyF(low); xc:=low; i:=1;
    while (i<=STEPS1) or ((n=0) and (i<=STEPS2)) do begin
      yp:=yc; xc:=xc+step; yc:=MyF(xc);
      inc(i); { increase the iterator by 1, i.e. i:=i+1 }
      if sgn(yp)<>sgn(yc) then begin { there is a root in <xp,xc> }
        x[n]:=FindZero(MyF,xc-step,xc,prec); inc(n);
        if n=3 then exit; {we got all three roots}
      end;
    end;
  end;

END. {of QUIKCUBI.PAS}

{-----+++++***** HALVEINT.PAS *****+++++----- }
{$F+} {force "far" calls - we are going to pass function address as a
parameter}

unit HalveInterval; { finds the zero point of any function - but we must
provide one point where the function is positive and
one where it is negative. Assumes there is just one
zero point between them. }

INTERFACE {here, we declare the functions and procedures that are public}

type realtype=double; {define floating-point precision}
MyFunction=function(x:realtype):realtype;

function sgn(x:realtype):shortint;
{^ returns the sign of x: +1 for positive, -1 for negative, 0 for x=0}

function FindZero(F:MyFunction;x_from,x_to,prec:realtype):realtype;
{^ returns an intersection of F(x) with x=0 in the interval <x_from, x_to>
prec: x value precision (absolute) }

```

IMPLEMENTATION {here, we write the code of the functions and procedures}

```
function sgn(x:realtype):shortint;
  begin if x<0 then sgn:=-1 else if x=0 then sgn:=0 else sgn:=1
end;

function FindZero(F:MyFunction;x_from,x_to,prec:realtype):realtype;
  { returns an x0 such that F(x0 +- prec) = 0 ( prec ... precision ),
    but there MUST BE such an x0 in the interval <x_from,x_to> }
  { if prec<0, then the integer part of prec is the max. number of steps,
    and the rest (i.e. < 1) the precision }
  var x1,x2,x3,y1,y2,y3,prec2:realtype; ci:byte; ctr,en:word;
  { ci... counter increase step(0 or 1), if 0, iterate until found with
    sufficient precision - a potential danger of an endless cycle
    only due to rounding errors in calculating F and a too strict
    precision
    ctr...counter
    en... counter limit }
  begin x1:=x_from; x2:=x_to; y1:=F(x1); y2:=F(x2); ci:=0; ctr:=0; en:=1;
  if prec>0 then prec2:=prec
  else {max. number of approximation steps given} begin
    if abs(prec)>65535.0 then begin {write an error message...}
      writeln('HalveInt.FindZero: max. count of steps wrong');
      halt(1); {... and terminate the program}
    end;
    en:=trunc(abs(prec)); prec2:=abs(prec)-en; ci:=1;
  end;
  { now, test whether one of the boundaries is zero }
  if y1=0 then begin FindZero:=x1; exit; end else
  if y2=0 then begin FindZero:=x2; exit; end;
  { they are not, so proceed }
  if sgn(y1)=sgn(y2) then begin {write an error message...}
    writeln('HalveInt.FindZero: same signs');
    halt(1); {... and terminate the program}
  end;
  while ctr<=en do begin
    if abs(x1-x2)<=prec2 then begin FindZero:=(x1+x2)/2; exit end;
    x3:=(x1+x2)/2; y3:=F(x3);
    if y3=0 then break;
    inc(ctr,ci); {equivalent to ctr:=ctr+ci, but quicker}
    if sgn(y3)=sgn(y1) then begin y1:=y3; x1:=x3 end
    else begin y2:=y3; x2:=x3 end;
  end; { endwhile }
  if ctr>en then begin {write an error message...}
    writeln('HalveInt.FindZero: counter overflow');
    halt(1); {... and terminate the program}
  end;
  FindZero:=x3;
end;

END. {of HALVEINT.PAS}
```

8.3.4 Die Sequenz für Partialdruckregelung

Die Programmausrüstung des benutzten Massenspektrometers ermöglicht, „Sequenzen“, d. h. einfache Steuerungsprogramme, zusammenzustellen und ausführen zu lassen. Die unten aufgelistete Sequenz steuert den an Analogausgang

angeschlossenen Massenflussregler für Stickstoff so an, dass die vorgewählte Stickstoffkonzentration (=Partialdruck) aufrechterhalten wird.

```

/* -----+++++ QUIKSPUT.PAS +++++-----

This sequence is derived from SPUT4.SEQ (optimized for speed); the PI
controller has been put into this file.

VARIABLES:
gfa [1] ... for storing MID results ( [0]...N2; [1]...Ar; [2]...SiH )
gfa [2] ... PI controller ( [1]=r0; [2]=Ti; [3]=Td; [4]=current value;
[5]=setpoint; [6]=output; [7],[8]=reserved (don't modify)

gs[1] ... stores the MID setup file name

f[0],f[1], i[1] ... local multi-purpose
i[2] ... loop iterator

CONSTANTS
f[9] ... N2 sensitivity factor (Ar=1.000)
*/

SetString( gs[1] = "sputter4.mip" )
Dialog( Box="Enter file name";200;200;600;168, ReturnVar=i[1], EnterVal=0,
EscapeVal=-1, Filename="*.mip";16;80;568;28;gs[1], Text="Enter measurement
settings file name :";16;16;360;24, Text="(e.g.:
sputtern.mip)";16;48;200;24, Button="sputter4.mip";16;120;120;30;4,
Button="sputquik.mip";164;120;120;30;6 )
/* ^The file name has been entered, either by direct input from keyboard or
by clicking on the "sputter4.mip" button or the "sputquik.mip" button. If
the file name has been entered from kbd, i[1] will have a value of 0; if
"sputter4.mip" was pressed, i[1]=4, if "sputquik.mip", then i[1]=6 */

IfVar( i[1] = -1 )
Begin
    Message( Text="[ESC] pressed, terminating.", Confirm=on )
    Exit( )
End
IfVar( i[1] = 4 )
    SetString( gs[1] = "sputter4.mip" )
IfVar( i[1] = 6 )
    SetString( gs[1] = "sputquik.mip" )

//now, enter the setpoint conc. of N2 :
Calculate( f[1] = 50 )
// ^this means the same as "f[1]:=50; " in Pascal

Loop( i[2]=0;1;0 )
Begin
    Dialog( Box="Enter nitrogen % setpoint";320;250;336;200,
ReturnVar=i[1], EnterVal=0, EscapeVal=-1, Text="Enter desired nitrogen
concentration";16;16;300;24, Text="( setpoint of the PI controller
)";16;48;300;24, Edit=112;80;56;24;f[1], Text="%";176;80;32;24, Button="1
%";16;120;80;24;1, Button="2 %";126;120;80;24;2, Button="5
%";236;120;80;24;5, Button="10 %";16;160;80;24;10, Button="20
%";126;160;80;24;20, Button="50 %";236;160;80;24;50 )
    IfVar( i[1] > 0 )
        Calculate( f[1] = i[1] )
    IfVar( f[1] < 0.5 )

```

```

        Calculate( f[1] = 101 )
    IfVar( f[1] > 95 )
        Message( Text="Setpoint must be between 0.5 and 95 % !",
                Confirm=on )
    Else
        Calculate( i[2] = 2 )
End
IfVar( i[1] = -1 )
Begin
    Message( Text="[ESC] pressed, terminating.", Confirm=on )
    Exit( )
End
IfVar( i[1] = 0 )
    Calculate( gfa[2][5] = f[1] )
Else
    Calculate( gfa[2][5] = f[1] )
//^ end of entering the PID setpoint

/* ***** enter the PID constants *****
In case an exact calculation of the constants is desirable:
10 sccm N2=5000 mV controller output; controller input in % (0-100),
i.e. r0=1 means 0.2 sccm (100mV) @ 100 % deviation for a proportional-only
controller */

Calculate( gfa[2][1] = 3+1*gfa[2][5]/50 )
Calculate( gfa[2][2] = 2 )
// ***** PID SETUP DONE *****

Calculate( f[9] = 1.38 )
//^ experimentally established sensitivity factor for nitrogen (if we
assume 1.000 for Ar)

Calculate( f[10] = 1e-13 )
// ^minimum acceptable total ion current; corresponds to ca. 5·10-5 Pa

TextInit( Color=7, Size=128 )
// ^create a text frame below the graph

// ***** MAIN LOOP *****
Loop( i[1]=1;2;0 )
Begin
    MID( Par=gs[1], Disp=vt, SaveGfa=1 )
    // ^this carries out the multiple ion detection measurement
    // the parameter file name is in gs[1]

    Loop( i[2]=0;2 )
    Begin
        IfVar( gfa[1][ i[2] ] < 0 )
            Calculate( gfa[1][ i[2] ] = 0 )
        End
        Calculate( gf[10] = f[9]*gfa[1][0]+gfa[1][1]+gfa[1][2] )
        IfVar( gf[10] < f[10] )
            Begin
                Calculate( i[1] = 3 )
                Message( Text="Total ion current only ";gf[10], Confirm=on )
            End
        Else
            Begin
                // ===== Ar and N2 concentration output =====
                Calculate( gf[9] = f[9]*gfa[1][0]/gf[10]*100 )
                Calculate( gf[8] = gfa[1][1]/gf[10]*100 )
            End
        End
    End
End

```

```

SetString( gs[4] = " % N2 = ";gf[9] )
TextSet( ID=0, XPos=16, YPos=32, Size=16, Text=gs[4] )
SetString( gs[3] = "% Ar = ";gf[8] )
TextSet( ID=1, XPos=16, YPos=64, Size=16, Text=gs[3] )

// ++++++ the PI control starts here ++++++
Calculate( gfa[2][4] = gf[9] )
Calculate( f[0] = gfa[2][4]-gfa[2][5] )
//^ calculate the current deviation from setpoint

Calculate( gfa[2][7] = gfa[2][7]+f[0] )
//^ update the integral of deviation

Calculate( gfa[2][6] = -gfa[2][1]*(f[0]+gfa[2][2]*gfa[2][7]) )
//^ calculate new output
// ++++++ end of the PI control part ++++++

IfVar( gfa[2][6] > 50 )
    SetAO( 1=gfa[2][6] )
Else
    SetAO( 1=50 )
/* ^ a measure to disable the "fast wake-up" feature of the MKS
1259 MFC */

End
End
//^ ***** END OF THE MAIN LOOP *****

SetAO( 1=-0.5 )
//^ close the N2 flow by setting the MFC setpoint signal to -0.5 Volt

```