Abscheidung titan-sauerstoff-stickstoff-haltiger Schichten im Plasma CVD Prozess durch Implementierung einer metall-organischen Vorstufe

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes

von

Patrick Kuhn

Saarbrücken

2007

Tag des Kolloquiums:	20. Juli 2007
Dekan:	Univ.-Prof. Dr. rer.nat. Uli Müller
Berichterstatter:	Priv. Doz. Dr. Sanjay Mathur
	Prof. Dr. Frank Mücklich

Die vorliegende Arbeit ist während meiner fast vierjährigen Tätigkeit am Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) gGmbH in Saarbrücken entstanden. Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur für die Betreuung der Arbeit und insbesondere für sein persönliches Engagement.

Ebenfalls möchte ich den Mitarbeitern und Kollegen des INM und der CVD Abteilung für ihre Hilfsbereitschaft danken. Ich nehme viele schöne Erinnerungen mit, und ich werde sicherlich einiges vermissen. Bei Herrn Dr. M. Koch möchte ich mich für die Mikroskopie und die hilfreichen Diskussionen bedanken, Herrn Karos und Herrn Dipl. Chem. S. Barth danke ich für die Röntgendiffraktometrie so wie Herrn Dr. H. Shen und Herrn Dipl. Ing. Th. Rügammer für die XPS Messungen. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Crummenauer (Fa. Metaplas) für die GDOS Messungen.

Meinem ehemaligen Professor an der FH Birkenfeld, Dr. Stefan Trapp, danke ich für das Korrekturlesen, die vielen Anregungen und erfrischenden Diskussionen. Seiner Fähigkeit, junge Menschen zu begeistern und sein Wissen weiterzugeben verdanke ich in hohem Maße meinen wissenschaftlichen und beruflichen Werdegang.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Kerstin. Sie hat einen maßgeblichen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, indem sie mich immer wieder aufrichten und motivieren konnte. Sie hat mir stets den Rücken frei gehalten und hatte hierbei auf Vieles verzichten müssen.

Formelzeichen und Symbole V

Kurzzusammenfassung/Abstract 1

Kapitel 1 Einleitung und Zielsetzung 2

1.1 Thematischer Hintergrund 2

1.2 Aufgabenstellung 5

Kapitel 2 Theoretische Grundlagen 7

2.1 Der CVD Prozess 7
2.1.1 Allgemeines 7
2.1.2 Prozessschritte 9

2.1 Wachstum aus der Gasphase 12
2.2.1 Treibende Kraft 12
2.2.2 Elementare Oberflächenprozesse 13
2.2.3 Wachstumsmodelle 15

2.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD) 21
2.3.1 Plasmazustand und Kenngrößen 21
2.3.2 Plasmaerzeugung 24
2.3.3 Kollisionsprozesse im Plasmavolumen 27
2.3.4 Wechselwirkungen zwischen Plasma und Oberflächen 31
2.3.5 Prinzip der PACVD 32
2.3.6. Reaktortypen 33
2.3.7 Prozessparameter 35

Kapitel 3 Stand der Forschung 37

3.1 Titan-Stickstoff Verbindungen 37

3.2 Titan-Sauerstoff Verbindungen 38

3.3 Plasmaunterstützte CVD im System Titan-Stickstoff-Sauerstoff 40
3.3.1 Kenntnisstand 40
3.2.2 Fazit 46

Kapitel 4 Experimentelle Arbeiten 47

4.1 Konzeption und Aufbau der PACVD Anlage 47

4.2 Durchführung der Schichtabscheidung 50
4.2.1 Präkursorwahl und Prozessparameter 50
4.2.2 Prozessablauf 52

4.3 Charakterisierung der Schichten 54
4.3.1 Morphologie und Mikrostruktur 54
4.3.2 Elementanalyse und Bindungszustände 55
4.3.3 Mechanische Schichteigenschaften 56
4.3.4 Benetzungsverhalten 60

4.4 Optische Emissionsspektroskopie 60

Kapitel 5 Ergebnisse und Diskussion 62

5.1 Morphologie und Schichtaufbau 62
5.1.1 Temperatureinfluss 62
5.1.2 Einfluss des Plasmas 67
5.1.3 Schichtaufbau 69

5.2 Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur 71
5.2.1 Stickstofffreies Plasma 71
5.2.2 Stickstoffhaltige Plasmen 73

5.3 Chemische Zusammensetzung 80
5.3.1 Titanoxid Schichten 80
5.3.2 Nanokristalline Nitrid Schichten 87

5.4 Strukturelle Modellvorstellung 92

5.5 Emissionsspektren 95

5.6 Mechanische Eigenschaften 97
5.6.1 Gaszusammensetzung und Schichthärte 97
5.6.2 Plasmaspannung und Schichthärte 98
5.6.3 Deformationsmechanismen 100
5.6.4 Scratch-Tests 102

5.7. Hydrophile Eigenschaften 104

5.8 Anwendungspotenziale 106
5.8.1 Niedertemperatur-Hartstoffbeschichtungen und Korrosionsbeständigkeit 106
5.8.2 Plasmanitrieren als Vorbehandlung 108

Zusammenfassung 112

Literaturverzeichnis 115

Formelzeichen und Symbole

A	Fläche
a	Gitterkonstante
b	Burgersvektor
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
$<d>$	mittlere Kristallitgröße
d	Elektrodenabstand
E	Energie, E-Modul
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
F	Kraft
G	freie Gibbsenthalpie, Schubmodul
H	Enthalpie
h	Planck´sches Wirkungsquantum
HU	Universalhärte (Martenshärte)
HU_{plast}	Plastische Härte
I	Stromstärke
J	Keimbildungsrate
j	Teilchenstrom
k_B	Bolzmann Konstante
M	Molare Masse
m	Masse
N	Absolutteilchenzahl
n	Stoffmenge, Teilchendichte
P	Leistung
p	Druck
q_{pV}	Volumendurchfluss
R	Wachstumsrate

Ra	mittlere Rauheit
r	Keimradius
S	Entropie
s	Schichtdicke
T	Temperatur
t	Zeit
U	Innere Energie, elektrische Spannung
V	Volumen
v	Geschwindigkeit
W	Arbeit
x	Ortkoordinate, Wegstrecke
Z	Ordnungszahl

Griechische Symbole

α	Ionisationsgrad
γ	spezifische Grenzflächenenergie
ε_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
λ	Wellenlänge
λ_D	Debye-Länge
μ	chemisches Potenzial
ν	Frequenz, Poisson-Zahl
σ	Übersättigung, Spannung (mech.)
τ	mittlere Verweilzeit, Schubspannung
Φ	Austrittsarbeit eines Elektrons
Ω	Atomvolumen
ω_P	Plasmafrequenz

Kurzdarstellung

Die Arbeit beinhaltet die Abscheidung von Ti-O-N Schichten in einem plasmaunterstützten CVD Prozess durch Verwendung von Titan-iso-Propoxid als metall-organische Vorstufe. Nach Variation der Prozessparameter Substrattemperatur, Plasmaleistung und Atmosphärenzusammensetzung wurde die jeweils vorliegende Schichtcharakteristik hinsichtlich Morphologie, Mikrostruktur und chemischer Zusammensetzung beschrieben und durch die vorherrschenden Rahmenbedingen erklärt. Insbesondere dem „Nicht-Gleichgewicht" Naturell des „kalten" Plasmas ist die Ausbildung eines nanostrukturierten Schichtaufbaus bei Prozesstemperaturen < 300 °C zuzuschreiben, der erstmals als nanokristallin-amorpher Komposit bezeichnet wurde. Diese zwei-phasige Mikrostruktur in den Ti-O-N Schichten spiegelte sich auch in den Schichteigenschaften, insbesondere der Schichthärte und dem E-Modul, wider, woraus sich vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten ergeben. Ein weiterer Innovationsschub in der Dünnschichttechnologie wird vor allem durch die Senkung der Prozesstemperaturen gerechtfertigt.

Abstract

This thesis is focused on Ti-O-N thin films, which have been obtained by implementation of titanium-iso-propoxide as metal-organic precursor substance in a plasma-assisted CVD process. The coatings, obtained by variation of substrate temperature, plasma power and gas composition, have been investigated according to their surface morphology, microstructure and chemical composition, respectively. Moreover, the influences of the single process parameters have been worked out and discussed as well.

Given the "non-equilibrium" nature of the cold plasma processing, nanostructured films have been archived at temperatures as low as 300 °C which have been identified as nanocrystalline-amorphous composites. With respect to this microstructure, mechanical properties of the Ti-O-N films, e.g. hardness and E-modulus, have been evaluated and are seen as promising features for industrial applications. Furthermore, the low deposition temperatures during the process doubtlessly represent an innovative step in thin film technology.

Kapitel 1 Einleitung

1.1 Thematischer Hintergrund

Im Zuge der Funktionalisierung von Bauteiloberflächen durch dünne Schichten mit dem gezielten Ausnutzen von intrinsischen Materialeigenschaften und solchen, die durch deren nanoskalige Struktur bestimmt werden, sind entsprechende Herstellungsverfahren gefordert, welche eine kommerzielle Nutzung ermöglichen. In diesem Zusammenhang sind Beschichtungsverfahren aus der Gasphase zu einer Basistechnologie mit hohem Querschnittcharakter herangereift und ermöglichen durch „bottom-up“ Strategien die Herstellung funktionaler nanostrukturierter Materialen in Form von Dünnschichtsystemen sowohl auf physikalischem, wie auch auf chemischem Wege.[1]

Wesentlich geprägt wurde der Begriff „nanostrukturierte Materialien“ durch Gleiter, dessen strukturelle Klassifizierungen und Modellvorstellungen wegweisend waren.[2,3] Die Änderung der Materialeigenschaften, wie mechanisches, optisches oder elektrisches Verhalten, bei Partikel- oder Kristallitgrößen von nur wenigen Nanometern führte zu einem enormen Anstieg der wissenschaftlichen Aktivitäten hierzu,[4] obwohl „Nanomaterialien“ keine Innovation des 20. Jahrhunderts darstellen. Dies belegen unter anderem nanoskalige Goldpartikel in Renaissance Gläsern, nanokristallines Bleisulfid in Farbtinkturen der Antike oder mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen umhüllte Zementit Fasern in Damaszener Schwertklingen des 17. Jahrhunderts.[5-7]

Ein wesentliches Kennzeichen nanokristalliner Materialien ist, dass durch die Reduktion der Kristallitgröße < 10 nm der Volumenanteil der Korngrenzen mit dem der geordneten kristallinen Phase vergleichbar wird und sich als eigenständige interkristalline Phase durch eine veränderte atomare Dichte und Koordinationssphäre von der nanokristallinen Phase abgrenzt.[8] Bezüglich der mechanischen Eigenschaften nanokristalliner und –strukturierter Werkstoffe wurde ein Wechsel der Verformungsmechanismen vorgeschlagen, der direkt

mit dem Volumenanteil der Korngrenzenbereiche korreliert. Auf Grund der eingeschränkten Versetzungsbewegung und –emission mit abnehmendem Korndurchmesser verlagert sich die Deformation zunehmend in den interkristallinen Bereich und rückt Mechanismen wie Korngrenzengleiten oder –diffusion zunehmend in den Vordergrund.[9-12] Die Auseinandersetzung mit dieser Situation eröffnet für eine gezielte Werkstoffentwicklung im Bereich nanostrukturierter Schichten neue Ansatzpunkte, um einzelne Funktionalitäten zu kombinieren.[13] Hierzu sei die verbesserte Abrasionsbeständigkeit von nanokristallinen titankarbidbasierenden Cermet Beschichtungen genannt, die im Vergleich zur mikrokristallinen Struktur sowohl eine höhere Schichthärte als auch eine verbesserte Bruchfestigkeit besitzen.[14]

Die klassischen polykristallinen Hartstoffschichten der Übergangsmetallnitride und –karbide, insbesondere TiN und TiC, sind bereits seit Jahrzehnten im Werkzeugbau etabliert.[15] Um die zunehmend geforderte Standzeiterhöhung der Werkzeuge zu erfüllen und die Warmfestigkeit der Hartstoffe zu verbessern, rückten verstärkt ternäre Schichtmaterialien, wie TiAlN, oder nanostrukturierte Schichtsysteme, beispielsweise n-TiN-a-Si_3N_4, in den Mittelpunkt des Interesses.[16-18]
Besonders die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD) wird zur Herstellung solcher Hartstoffüberzüge geschätzt, da durch den überwiegend viskosen Strömungsbereich der Prozesse eine konturgetreue Abscheidung möglich wird, wo hingegen bei physikalischen Abscheidungen (physical vapour deposition, PVD), welche teilweise in der Molekularströmung des Hochvakuums stattfinden, Schattierungseffekte auftreten können. Ferner zeichnen sich CVD Schichten durch eine sehr gute Substrathaftung, begünstigt durch hohe Prozesstemperaturen, aus.[19]
Eben diese hohen Reaktionstemperaturen, die im Falle der Abscheidung von TiN aus Titantetrachlorid, Wasserstoff und Stickstoff bzw. Ammoniak zwischen 800 und 1000 °C liegen,[20] bergen entscheidende Nachteile der thermischen CVD. Zum einen werden hierdurch Gefügeumwandlungen in den Werkstücken hervorgerufen, die eine zeitintensive und kostspielige thermische Nachbehandlung zur definierten Gefügeneueinstellung erfordern. Weiterhin ist ein thermischer Verzug bezüglich Geometrie und Passung der Werkstücke problematisch.[21] Zum anderen stellen der hohe Energieaufwand und lange Aufheiz- und Abkühlphasen Kostenfaktoren dar, deren Minimierung im Zuge der Energiepreisentwicklung und Produktionseffizienz angestrebt wird.

Die Weiterentwicklung der CVD Prozesse durch die Plasmatechnologie konnte die Wirtschaftlichkeit wesentlich verbessern, da zum einen die notwendige thermische Energie deutlich reduziert werden konnte, und zum anderen die Beschichtungszeiten herabgesetzt wurden. Durch das hochreaktive Ambiente des Plasmas, hervorgerufen durch partiell ionisierte und elektronisch angeregte Gasteilchen, werden chemische Reaktionen fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes möglich.[22,23] Dies bedeutet beispielsweise bei der oben genannten Bildung von Titannitrid eine Absenkung der Werkstücktemperatur auf 500 °C.[20]

Trotz dieser positiven Prozessentwicklung ist man bezüglich der einsetzbaren Metallspender (Präkursoren) auf eine relativ überschaubare Anzahl an Metallhalogeniden angewiesen, von denen neben Titantetrachlorid noch Siliziumtetrachlorid und Aluminiumtrichlorid als technologisch relevant einzustufen wären. Jedoch führt die Verwendung solcher Halogenide zu Chlor und Chlorwasserstoff als Reaktionsnebenprodukte, welche auf Grund ihrer korrosiven Wirkung zu Anlagenschäden führen und weiterhin eine Neutralisation in einer Abgasgasanlage erfordern. Ferner wirkt sich die Kontamination des Schichtwerkstoffes mit diesen Nebenprodukten negativ auf dessen Eigenschaften, wie chemische und mechanische Beständigkeit aus.[24]

Nicht zuletzt wegen dieser Problematik wurde innerhalb des letzten Jahrzehnts intensiv an metall-organischen Präkursoren geforscht. Hierbei stehen vor allem Verbindungen in Vordergrund, die sich durch einen ausreichend hohen Dampfdruck auszeichnen und bei möglichst niedrigen Temperaturen eine kontrollierbare Schichtabscheidung erlauben.[25,26] Als vielversprechende Präkursoren, mit denen sich auch die Gruppen um Veith und Mathur intensiv befassen, werden Metallalkoxide und –amide erachtet, welche die Synthese nanostrukturierter Materialien erlauben.[27,28] Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, ein breites Spektrum nanokristalliner Oxid- und Nitridschichten bereits bei Temperaturen ab 350 °C durch geeignete metall-organische Präkursoren im CVD Prozess abzuscheiden.[28-32]

Die Verwendung metall-organischer Präkursoren in Plasma CVD Prozessen als weiterer logischer Schritt deutete bereits auf ein viel versprechendes Potenzial hin.[24] Besonders die realisierten niedrigen Prozesstemperaturen zwischen 150 und 300 °C lassen diese Technologie zur Hartstoffbeschichtung von temperatursensiblen Materialien hochinteressant erscheinen.[33] Jedoch steht diese Technologie noch am Anfang, und nur einige wenige Prozesse sind bis dato wissenschaftlich untersucht worden.

Basierend auf diesem Potenzial reizt die wissenschaftliche und technologische Herausforderung, metall-organische Vorstufen in Plasma CVD Prozesse zu integrieren, um damit die Produktpalette industriell herstellbarer CVD Schichten zu erweitern und die Vorteile der PVD Beschichtungen, insbesondere die niedrigen Prozesstemperaturen, mit denen der CVD, wie homogene 3-dimensionale Bauteilbeschichtung, zu vereinen. Darüber hinaus wird bei dieser Aufgabe die starke Interdisziplinarität in der Dünnschichttechnologie durch die enge Verzahnung von Werkstoffwissenschaft, Chemie und Verfahrenstechnik deutlich.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten durch Implementierung von Titan-iso-Propoxid als metall-organische Vorstufe in einem Plasma CVD Prozess titanbasierende sauerstoff- und stickstoffhaltige dünne Schichten hergestellt werden. Es sollten fundamentale Beziehungen zwischen der plasmaunterstützten Prozessführung und den resultierenden Schichtcharakteristika Mikrostruktur, chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften herausgearbeitet werden, die zur Erweiterung des gegenwärtigen wissenschaftlichen Kenntnisstandes beitragen können.
Vor dem Hintergrund einer anwendungsorientierten Forschung ergeben sich aus den zuvor eruierten Potenzialen in der Herstellung nanostrukturierter funktionaler Schichten folgende Innovationsaspekte: (1) Prozesstemperaturen < 350 °C, (2) Leistungsfähigkeit der Schichten und (3) industrielle Umsetzbarkeit und Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens.
Mit dieser Arbeit wurde hinsichtlich des wissenschaftlich-technologischen Know-hows am Leibniz-Institut für Neue Materialien völliges Neuland betreten, wodurch nachhaltige Impulse von den Ergebnissen dieser Arbeit erwartet werden.

Auf Grund der Novität und des interdisziplinären Charakters wird im ersten Teil der vorliegenden Arbeit ein Überblick über die wichtigsten Grundlagenkenntnissen vermittelt, die diese Arbeit tangieren. Hierbei wird ein Bogen vom CVD Prozesses, dem Schichtwachstum aus der Gasphase über die plasmaunterstützte Abscheidung gespannt. Daran schließt sich eine Zusammenstellung zum Stand der Forschung bezüglich Titanoxid- und -nitrid

Schichten an, die an Hand publizierter Ergebnisse auf Plasma CVD Verfahren focussiert ist. Im experimentellen Teil wird zu Beginn der Versuchsaufbau- und ablauf vorgestellt, sowie die benutzte Methodik zur Schichtcharakterisierung. Im Anschluss folgen die Darstellung der Ergebnisse und deren Diskussion. Applikationspotenziale, die sich aus den Ergebnissen ableiten lassen, sowie eine Zusammenfassung runden die Arbeit ab.

Kapitel 2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der CVD Prozess

2.1.1 Allgemeines

Die Herstellung von Festkörperschichten mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung, engl. *Chemical Vapour Deposition* (CVD), beruht im Gegensatz zur physikalischen Dampfabscheidung auf einer chemischen Reaktion gasförmig vorliegender Edukte auf, oder in unmittelbarer Umgebung einer beheizten Festkörperoberfläche.[34,35] Von zentraler Bedeutung ist hierbei die schichtbildende molekulare Vorstufe, der Präkursor. Er liefert die notwendigen Elemente, wie beispielsweise einzelne Atomsorten oder molekulare Einheiten, für den Aufbau der gewünschten Festkörperphase in Form von metallischen, oxid- und nitrid-keramischen sowie intermetallischen Schichten. Mittels eines gezielten molekularen Aufbaues des Präkursors wird die Synthese nanoskaliger Strukturen im „bottom-up“ Ansatz durch chemische Syntheseprinzipien kontrollierbar.[28]

Neben dem molekularen Aufbau sind weitere Eigenschaften des Präkursors für dessen Eignung in der CVD maßgebend. Hierzu gehören: (1) Eine leicht zu praktizierende Überführung in die Gasphase (hohe Dampfdrücke), (2) ausreichende thermische und chemische Stabilität für die Lagerung, das Handling und die Prozesszufuhr, (3) kontrollierbare und vollständig ablaufende Dekompositionsreaktionen zur Gewährleistung von Schichtmaterialien mit hoher Homogenität und Reinheit, (4) möglichst geringe thermische Belastung für die Substratmaterialien und niedriger Energieverbrauch im Prozess, (5) geringe Toxizität und Gefahrenpotenzial und (6) niedriger Preis.[25,36] Da alle diese Ansprüche in den seltensten Fällen miteinander vereinbar sind, ist man auf Kompromisse in der Präkursorauswahl durch Prioritätskriterien angewiesen, die je nach Applikation und Branche variieren können.

Gemäß ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich anorganische und metall-organische Präkursoren unterscheiden.[34] Erstere werden beispielsweise durch Hydride, wie SiH_4 oder AsH_3, und Halogenide, WF_6, $TiCl_4$ oder $SiCl_4$, vertreten.

Metall-organische Verbindungen repräsentieren die vielfältige Klasse der anorganisch-organischen Präkursoren. Hierzu gehören Metall-Alkyle und -Carbonyle, die für die Abscheidung von metallischen Schichten eingesetzt werden können.[37] Auf Grund bereits vorliegender Metall-Sauerstoff Bindungen im molekularen Aufbau eignen sich β-Diketonate und Alkoxide, siehe Abb. 2.1(a), der Übergangsmetalle, für die Abscheidung von Metalloxid Schichten,[38] während Metall-Stickstoff Bindungen in den Metall-Alkylamiden, Abb. 2.1 (b), Nitrid- und Karbonitrid Schichten ermöglichen.[29]

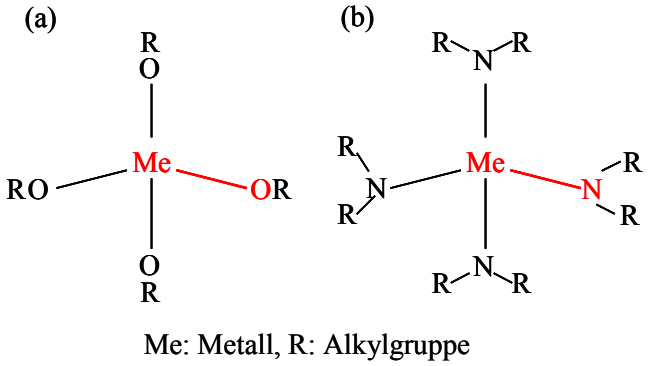

Abb. 2.1: Schematische Darstellung vordefinierter Bindungen in (a) Metall-Alkoxiden und (b) -Alkylamiden.

Die notwendige Energie zur jeweiligen Reaktion kann neben der thermischen Aktivierung, durch Zufuhr von Wärme, auch mittels Photonen oder durch Kollisionen mit energiereichen Teilchen im Plasma eingekoppelt werden. Die verschiedenen Arbeitsdruckbereiche und Möglichkeiten der Energieeinkopplung haben in den letzten Jahren zu einer enormen Diversität der CVD Prozesse geführt, von denen einige Varianten in Tabelle 2.1 aufgelistet sind.

Tabelle 2.1: Kürzel einiger CVD Prozess Varianten.

Bezeichnung	Erläuterung	Literatur
LPCVD	Low pressure CVD	[39]
APCVD	Atmospheric pressure CVD	[40]
PACVD, (PECVD)	Plasma assisted, (enhanced) CVD	[20]
LACVD	Laser assisted CVD	[41]
LICVD	Liquid injection CVD	[42]

2.1.2 Prozessschritte

Die entscheidenden Parameter des CVD Prozesses werden zugänglich, indem einzelne Teilschritte betrachtet werden, wie dies in Abbildung 2.2 dargestellt ist.

Im ersten Schritt erfolgt der Transport der gasförmigen Reaktanten durch den Druckgradienten in die Nähe der Substratoberfläche (1). Liegt eine laminare Strömung vor, was für gewöhnlich in den Prozessen angestrebt ist, bildet sich je nach mittlerer Geschwindigkeit eine Grenzschicht über dem Substrat aus, durch welche die Reaktanten diffundieren (2) müssen, um zur Substratoberfläche zu gelangen. Im Anschluss erfolgt die Adsorption an der Oberfläche (3) und die chemische Reaktion (4). Die gasförmigen Nebenprodukte gelangen erneut über Diffusion (6) durch die Grenzschicht in die konvektive Zone, und können dem Prozess entzogen werden (7). Die Reaktionsprodukte hingegen können durch Oberflächendiffusion (5) an geeigneten Gitterplätzen in die Schicht eingebaut werden.

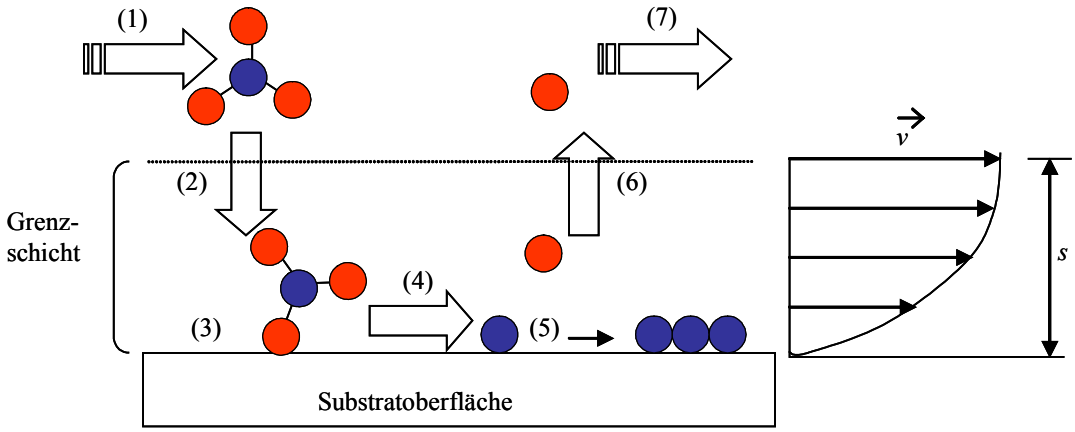

Abb. 2.2: Schematischer Ablauf des CVD Prozesses mit Teilschritten und Geschwindigkeitsprofil der Grenzschicht.[18,43]

Auf Grund der sequentiellen Prozessführung wird das Wachstum der Schicht durch den langsamsten Teilschritt in der Kette bestimmt. Dies bedeutet, dass die Schritte (1-3), transport- und diffusionskontrolliert, so wie Schritt (4), reaktionskontrolliert, die Wachstumsrate R limitieren können.[18]

Im ersten Fall bestimmt die Verfügbarkeit der Reaktanten an der Oberfläche die Wachstumsrate, wonach Konzentration der Präkursoren und Diffusion durch die Grenzschicht mit der Dicke s die entscheidenden Parameter darstellen. Die mittlere Dicke der Grenzschicht s_m über der Substratlänge L ist von der Strömungsgeschwindigkeit v abhängig, und kann folgendermaßen berechnet werden:

$$s_m = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\eta L}{\rho v}} \qquad \text{Gl. 2.1}$$

Der Diffusionsstrom j ist durch den Diffusionskoeffizienten D und den Konzentrationsgradienten gegeben durch $j = -D\nabla c$, bzw. im eindimensionalen Fall als

$$j = -D\frac{dc}{ds}. \qquad \text{Gl. 2.2}$$

Die Wachstumsrate R verhält sich somit:

$$R \propto D\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\rho v}{\eta L}} \cdot (c_{gas} - c_{oberfl.}). \qquad \text{Gl. 2.3}$$

Eine Betrachtung der Größen zeigt, dass sich eine dünne Grenzschicht, und damit eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit, durch eine hohe Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden kann. Weiterhin steigt der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Druck.

Wird das Wachstum kinetisch kontrolliert, so bestimmt die verfügbare Energie k_BT die Wachstumsgeschwindigkeit. Als thermisch aktivierter Prozess kann dies typischerweise durch eine Bolzmann-Statistik beschrieben werden:

$$R = k \cdot exp(-\frac{E_A}{k_B T}) \qquad \text{Gl. 2.4}$$

Die Aktivierungsenthalpie E_A ist experimentell aus der Steigung der Wachstumsrate als Funktion der reziproken Temperatur in einer Arrhenius-Darstellung zugänglich. In Abbildung 2.3 ist eine für CVD Prozesse typische Darstellung der Wachstumsrate über die reziproke Temperatur bei gegebenem Druck und Präkursorfluss dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen, Bereich 1, liegt reaktions-limitiertes Wachstum vor, und die Wachstumsrate nimmt gemäß Gleichung 2.4 zu. Mit steigender Temperatur, Bereich 2, flacht das Wachstum ab, und wird zunehmend transport-limitiert. Durch weitere Temperaturerhöhung nimmt die Wachstumsrate ab, Bereich 3, da durch Konvektion und Strahlungswärme zunehmend homogene Gasphasenreaktionen begünstigt werden, die zu einer Partikelbildung in der Gasphase führen, und in der Schichtbildung unerwünscht sind.

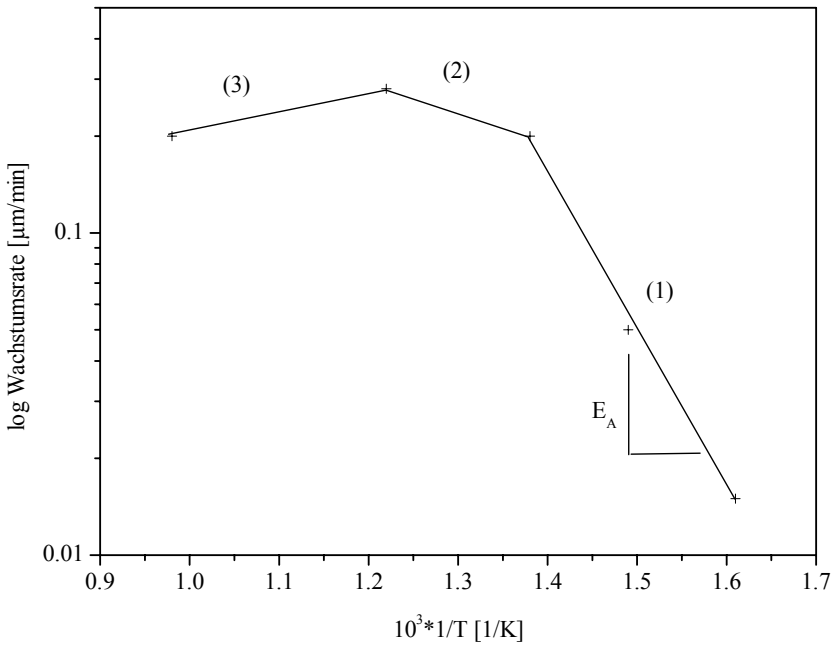

Abb. 2.3: Arrhenius Darstellung der Wachstumsrate in einem CVD Prozess als Funktion der Temperatur.[44]

2.2 Wachstum aus der Gasphase

2.2.1 Treibende Kraft

Die Triebkraft der Wachstumsprozesse aus der Gasphase ist durch eine thermodynamische Betrachtung zugänglich. Ausgangspunkt ist die Frage, wie ein System den Gleichgewichtszustand durch die Minimierung der freien Enthalpie anstrebt. Die freie Enthalpie *G* eines Systems mit i Komponenten kann mit Hilfe der Summe aller chemischen Potenziale in folgender Gestalt dargestellt werden:

$$G = H - TS + \sum \mu_i n_i \qquad \text{Gl. 2.5}$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt für die Änderung der freien Enthalpie:

$$\Delta G = \sum \mu_i dn_i \quad (p, T = const.) \qquad \text{Gl. 2.6}$$

Allgemein resultiert aus dem Gradienten eines Potentials eine Kraft, so dass man

$$\Delta\mu = \frac{\partial\mu}{\partial x} \qquad \text{Gl. 2.7}$$

als die treibende Kraft zur Minimierung von G auffassen kann.

In erster Näherung kann auf die Abscheidungsprozesse das Modell der idealen Lösung und die ideale Gasgleichung angewendet werden, da die Abscheidung üblicherweise im Vakuum, also bei geringen Teilchendichten geschieht. Dadurch kann das chemische Potenzial mit Hilfe des aktuell herrschenden Dampfdruckes p_i und dem Gleichgewichtsdampfdruck p_e dargestellt werden.

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{p_i}{p_e}\right) \qquad \text{Gl. 2.8}$$

Definiert man α als den Übersättigungsgrad, so folgt für das chemische Potenzial:

$$\sigma = \left(\frac{p_i - p_e}{p}\right) \qquad \text{Gl. 2.9}$$

$$\Delta\mu = k_B T \ln(1+\sigma) \approx k_B T\sigma\,. \qquad \text{Gl. 2.10}$$

Ein chemischen Potenzial, und damit eine Treibkraft für die Abscheidung aus der Gasphase, existiert durch einen Nicht-Gleichgewichtszustand in Form einer Übersättigung.

2.2.2 Elementare Oberflächenprozesse

An der Grenzfläche fest-gasförmig laufen Oberflächenreaktionen ab, die marginale Bedeutung für die Charakteristik des Wachstums und der kristallisierenden Schichten besitzen. Abbildung 2.4 beinhaltet die elementaren Reaktionen an einer idealisierten Grenzfläche fest-gasförmig.

Der aus der Gasphase auftreffende Teilchenstrom j_i kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie und der idealen Gasgleichung durch den Partialdruck p, die Teilchenmasse m, die Temperatur und die Bolzmann-Konstante in der Form

$$j_i = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad \text{Gl. 2.11}$$

dargestellt werden.

In Konkurrenz hierzu steht ein abdampfender Teilchenstrom, der durch den Gleichgewichtsdampfdruck p_e gegeben ist:

$$j_e = \frac{p_e}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad \text{Gl. 2.12}$$

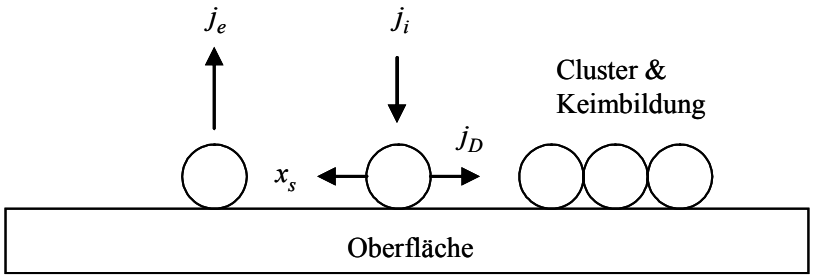

Abb. 2.4: Elementare Prozesse auf einer idealisierten Oberfläche.

Die eintreffenden Teilchen können zunächst adsorbiert werden, und nach einer mittleren Verweilzeit τ, die von der Desorptionsenthalpie E_{des} und der Eigenfrequenz ν_D des Teilchen bestimmt wird, desorbieren.

$$\tau = \frac{1}{\nu_D} exp\left(\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \qquad \text{Gl. 2.13}$$

Ein lateraler Teilchenstrom j_D ist durch die Oberflächendiffusion gemäß

$$j_D = -D_s \nabla n_s \qquad \text{Gl. 2.14}$$

gegeben. Hierbei ist D_s der temperaturabhängige Oberflächendiffusionskoeffizient und n_s die Adteilchendichte. Während der Verweilzeit kann ein adsorbiertes Teilchen die fundamental wichtige mittlere quadratische Wegstrecke x_s^2 durch Oberflächendiffusion zurücklegen, um beispielsweise an einer Wachstumsfront in den Festkörper eingebaut zu werden, oder mit weiteren Teilchen einen keimfähigen Cluster zu bilden.

$$x_s^2 = 2 D_s \tau \qquad \text{Gl. 2.15}$$

2.2.3 Wachstumsmodelle

Mit Hilfe der elementaren Oberflächenprozesse lassen sich die vorherrschenden Modelle zur mikroskopischen Beschreibung des Wachstums von Schichten aus der Gasphase verstehen. Kinetische Beschreibungen zu Wachstumsraten wurden insbesondere von *Burton*, *Cabrera* und *Frank* in der nach ihnen benannten BCF-Theorie erarbeitet.[45,46]
Welcher Wachstumsmodus sich einstellt, wird sehr stark vom Abscheidungsprozess bestimmt. Aber auch das Substrat und dessen Oberflächenbeschaffenheit stellen die Weichen für die Charakteristik der wachsenden Schicht. Hinzu kommt, dass während des Prozesses Übergänge zwischen verschiedenen Modi stattfinden können.

Ideales Wachstum

In einer ersten Näherung sei die Mobilität der Adatome durch Oberflächendiffusion vernachlässigt; die Teilchen werden in die Schicht eingebaut, wo sie gerade auftreffen („Hit and stick Mechanismus"). Die maximale Wachstumsrate wird aus dem Netto-Teilchenstrom, dem atomaren Volumen Ω und dem chemischen Potenzial in Form der Übersättigung σ durch die Hertz-Knudsen Gleichung

$$R_{max} = \Omega \frac{(p - p_e)}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = const \cdot \sigma \qquad \text{Gl. 2.16}$$

beschrieben und bedeutet eine direkte Proportionalität von Wachstumsrate und Übersättigung. Dieses ideale, oder kontinuierliche Wachstum ist jedoch nur bei großen Übersättigungen oder sehr niedrigen Temperaturen realistisch. Der Diffusionskoeffizient, maßgeblich für den Oberflächendiffusionsstrom, besitzt eine exponentielle Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

Lagenwachstum

Nach der Theorie von *Kossel* und *Stranski* werden die adsorbierten Teilchen an bevorzugten Plätzen in das Kristallgitter eingebaut, zu denen sie durch Oberflächendiffusion gelangen. Hierbei sind bevorzugte Plätze durch das erreichbare Potenzialminimum des Teilchens beim Einbau gekennzeichnet, was mit einer Erhöhung seiner Koordinationssphäre verbunden ist. In Abbildung 2.5 sind mögliche Anlagerungsplätze von Adteilchen mit maximal möglicher 6-fach Koordination als Würfel dargestellt. Je nach Energieinhalt des

Teilchens, kinetische und thermische Anteile, kann man von einer Wahrscheinlichkeit sprechen, mit der die bestmögliche Einbaulage erreicht werden kann.

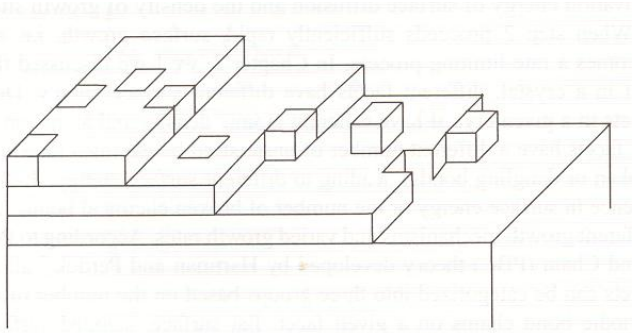

Abb. 2.5: Anlagerungsmöglichkeiten von Adatomen.[1]

Geht man davon aus, dass die Adteilchen kontinuierlich an einer Stufe eingebaut werden, so wächst die Schicht terrassenartig durch laterale Bewegung der Wachstumsfront auf der Oberfläche. Aus energetischen Gründen wird eine Lage zunächst fertig gestellt, bevor auf dieser eine neue Terrasse wächst. Auf Grund eines schichtweisen Aufbaus des Deposits wird dieser Modus als Lagen- oder Frank-van der Merwe Wachstum bezeichnet.
Da eine reale Substratoberfläche immer Stufen enthält, kann das Wachstum von mehreren Terrassen auch gleichzeitig vor sich gehen (Multi-Lagen Wachstum).

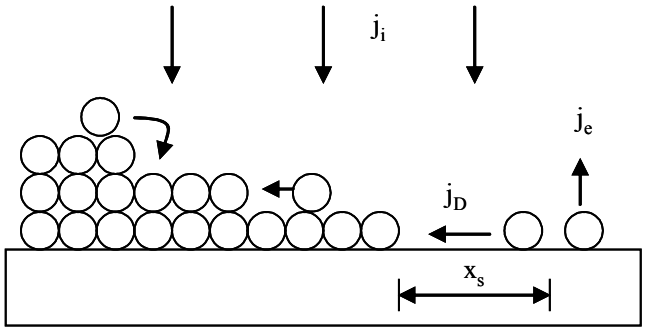

Abb. 2.6: Lagenwachstum durch Anlagerung der Adteilchen an Stufen.

Wie in Abbildung 2.6 dargestellt, gelangen die adsorbierten Teilchen durch Oberflächendiffusion zu den Stufen der Terrassen, um dort in die Schicht eingebaut zu werden. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichend große mittlere Diffusionsstrecke x_s, um eine Stufe zu erreichen. Zum sogenannten „hopping“ der Adteilchen von einer Terrassenkante abwärts zur Stufe ist eine Energie, die Ehrlich-Schwoebel-Barriere zu überwinden.[47] Die

notwendige Mobilität für diesen Wachstumsmodus kann durch die Oberflächentemperatur, aber auch durch kinetische Wechselwirkungen, beispielsweise im Plasma, ermöglicht werden.

Die Wachstumsrate wird durch die Geschwindigkeit des Stufenwachstums bestimmt, welche durch die Anzahl der Teilchen pro Zeiteinheit gegeben ist, die die Wachstumsfront erreichen. Für mittlere und große Übersättigungen liegt nach der BCF-Theorie eine lineare Proportionalität von Wachstumsrate und Übersättigung vor, wobei ebenfalls die Diffusionsstrecke x_s eine wichtige Rolle hierbei spielt.[48]

$$R \propto x_s \sigma \qquad \text{Gl. 2.17}$$

Eine Besonderheit des Stufenwachstums stellt die kontinuierliche Anlagerung von Adteilchen an Schraubenversetzungen dar, welche in realen Oberflächen immer auftauchen.

Es ist insbesondere zu bemerken, dass bei geringer Übersättigung eine quadratische Abhängigkeit der der Wachstumsrate vorliegt:[46,47]

$$R \propto \sigma^2 \qquad \text{Gl. 2.18}$$

2-dimensionale Nukleation

Mit zunehmender Adteilchendichte und einer entsprechenden Mobilität, steigt die Möglichkeit, dass mehrere Teilchen gleichzeitig kollidieren, und einen Cluster bilden können. Solche Cluster können sich entweder wieder auflösen, oder unter weiterer Anlagerung von Teilchen zu einem Keim heranreifen, welcher zu einem stabilen Wachstum fähig ist. Man bezeichnet dies als 2-dimensionale Nukleation. Ob ein Keim stabil ist und weiter wachsen kann, wird durch die Lage der freien Enthalpie des Systems als Funktion des Keimradius r bestimmt.

$$\Delta G(r) = -\pi r^2 n_0 \Delta\mu + 2\pi r\gamma \qquad \text{Gl. 2.19}$$

Hierbei bedeutet der erste Term eine Absenkung der freien Enthalpie mit n_0 als Flächendichte der inkorporierten Atome und $\Delta\mu$ als Potenzialdifferenz pro kristallisierendes Atom. Dem gegenüber steht ein Enthalpiezuwachs, bedingt durch die Oberflächenzunahme mit γ als spezifische Oberflächenenergie.

Der kritische Keimradius r_c ergibt sich durch Differenzieren von Gl. 2.19 nach r:

$$\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} = 0 \rightarrow r_c = \frac{\gamma}{n_0 \Delta\mu} = \frac{\gamma}{n_0 k_B T \log(1+\sigma)} \qquad \text{Gl. 2.20}$$

Demnach nimmt die kritische Keimgröße mit zunehmender Übersättigung und Temperatur ab. Für die kritische freie Enthaplie ΔG_c gilt:

$$\Delta G_c = \frac{\pi\gamma^2}{n_0 k_B T \log(1+\sigma)} \qquad \text{Gl. 2.21}$$

Die Anzahl der kritischen Keime N_c kann durch eine Bolzmann-Statistik in folgender Form dargestellt werden:

$$N_c = n_s \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) \qquad \text{Gl. 2.22}$$

Die Keimbildungsrate J_n wird nun durch die Frequenz ν_{ad} bestimmt, mit welcher ein weiteres Teilchen an einen kritischen Keim angelagert wird, damit dieser stabil wachsen kann.

$$J_n = \nu_{ad} N_c \qquad \text{Gl. 2.23}$$

Die Anlagerungsfrequenz ist als Diffusionsprozess in Form der Bolzmann-Statistik durch die freie Diffusionsenthalpie ΔG_D gegeben:

$$\nu_{ad} \propto \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \qquad \text{Gl.2.24}$$

Durch Zusammenfassen von Gleichung 2.21, 2.22 und 2.24 in Gleichung 2.23 ergibt sich folgender Zusammenhang für die 2-dimensionale Keimbildungsrate:

$$J_n \propto \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\pi\gamma^2}{n_0 k_B{}^2 T^2 \log(1+\sigma)}\right) \qquad \text{Gl. 2.25}$$

Die größten Einflussfaktoren auf die Keimbildungsrate nach dieser Gleichung stellen Temperatur und Übersättigung dar. Die Temperaturerhöhung beeinflusst die statistische Überwindung zur diffusionsgesteuerten Anlagerung, sie geht jedoch auch quadratisch in den zweiten Term der Keimbildung ein. Bei Betrachtung der Übersättigung ist festzustellen, dass die Keimbildung nahe am Gleichgewicht behindert ist, jedoch mit zunehmender Übersättigung rapide ansteigt.

Für die Wachstumsrate von Schichten nach der 2-dimensionalen Keimbildung gilt:[49]

$$R \propto J_n \qquad \text{Gl.2.26}$$

In Abbildung 2.7 sind zum Vergleich die Wachstumsraten der einzelnen Modi als Funktion der Übersättigung dargestellt.

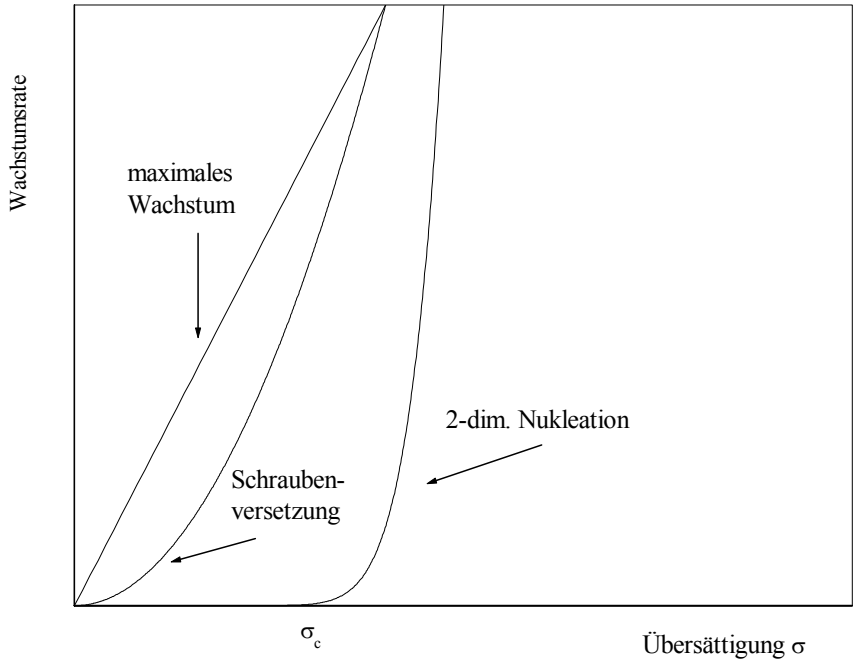

Abb. 2.7: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsraten als Funktion der Übersättigung.[49]

Inselwachstum (Volmer-Weber Modus)

Während die 2-dimensionale Nukleation im Grunde genommen eine Besonderheit des Lagenwachstums darstellt, da die Höhe der Keime mit einem Adteilchendurchmesser vernachlässigbar ist, spricht man bei Keimhöhen von mehreren Adteilchendimensionen von 3-dimensionalen Keimen. Die Keimbildung lässt sich analog zur skizzierten 2-dimensionalen Nukleation ableiten. Durch die 3-dimensionale Entwicklung fließt nun jedoch die spezifische Grenzflächenenergie in der dritten Potenz in die kritische freie Keimbildungsenthalpie ein, und wird somit zu einem bestimmenden Parameter für die Keimbildung. Eine starke Bindung zwischen den adsorbierten Spezies forciert die Inselbildung und ist durch eine schlechte Benetzung der Substratoberfläche gekennzeichnet, was aus der Minimierung der Grenzflächenenergie herrührt. Ferner bieten Oberflächendefekte, wie mechanische oder chemische Inhomogenitäten, potenzielle Keimplätze an, die ein Inselwachstum begünstigen können.

Das Wachstum verläuft gemäß Abbildung 2.8 nun nicht nur lateral, sondern auch vertikal. Es bilden sich Inseln aus, welche mit zunehmender Größe koaleszieren und eine Schicht bilden.

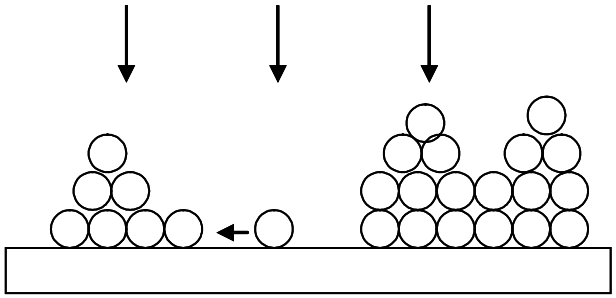

Abb. 2.8: Modell zum Inselwachstum.

Stellt die Grenzfläche Adsorbat-Substratmaterial hingegen keine maßgebliche Energiebarriere dar, so ermöglicht die begünstigte Benetzbarkeit die Ausbildung des Lagenwachstums. Unter bestimmten Voraussetzungen, wie defektarme Substratoberflächen, geringe Übersättigung und ausreichende Oberflächenmobilität, kann das Lagenwachstum zur Abscheidung defektarmer Schichten für mikroelektronische Anwendungen genutzt werden. Die Epitaxie nutzt eine kohärente Grenzfläche zwischen Substrat und Deposit um Einkristall-Schichten lagenweise abscheiden zu können. Damit das Wirtsgitter in der wachsenden Schicht beibehalten werden kann, werden mitunter zunehmend Versetzungen eingebaut, deren weitreichende Spannungsfelder einen Übergang von Lagen- zu Inselwachstum, dem Stranski-Krastonov Modus, einleiten.[1]

Die dargestellten Wachstumsmodi sind experimentell in vielen Systemen, insbesondere bei der Kondensation von metallischen Schichten in PVD Prozessen (Physical Vapour Deposition), beobachtet worden. Jedoch im Falle einer chemischen Schichtbildung sind die Prozesse ungleich komplizierter, da anstatt Adteilchen einer Atomsorte mehrere Reaktionspartner in die Schichtbildung involviert sein können, und zwischen Adsorption und Schichteinbau chemische Reaktionen die Mobilität der Adsorbate verändern können.
Dennoch behalten Oberflächenreaktionen, wie Adsorption, Desorption und Oberflächendiffusion ihre Bedeutung. Je nach Prozessführung, beispielsweise durch Plasmaunterstützung, können diese Reaktionen maßgeblich beeinflusst werden, woraus sich Konsequenzen auf Keimbildung und Wachstumsmodus ergeben.[50]

2.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD)

2.3.1 Plasmazustand und Kenngrößen

Aus dem Griechischen stammend bedeutet Plasma „das Formbare“, und wird zuweilen als vierter Aggregatzustand der Materie angesehen. Abbildung 2.9 grenzt die verschiedenen Zustände durch den Energiegehalt seiner konstituierenden Teilchen von einander ab. Durch weitere Energiezufuhr lässt sich ein Gas in einen Zustand überführen, der neben Atomen und Molekülen, den Neutralteilchen, in hohem Maße freie Elektronen, Ionen und angeregte Atome/Moleküle enthält. Der Begriff „Plasma“ für ein elektrisch leitendes Gas, das makroskopisch betrachtet zwar Ladungsneutralität besitzt, mikroskopisch jedoch temporäre lokale Ladungskonzentrationen aufweist, wurde maßgeblich von Irving Langmuirs Forschungen an elektrischen Niederdruck Entladungen geprägt.[51]

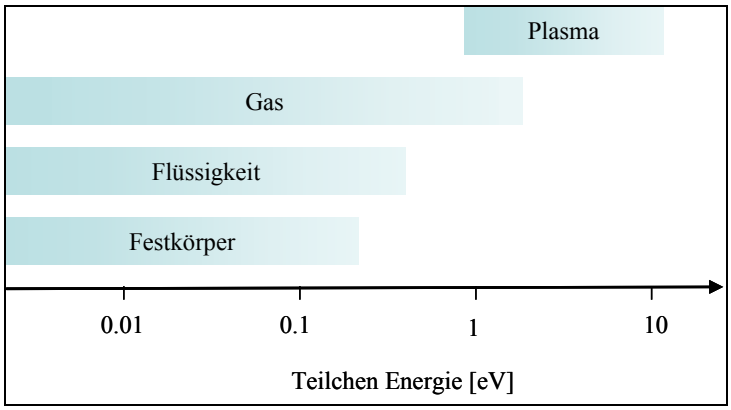

Abb. 2.9: Zustandsformen der Materie als Funktion des Energieinhaltes seiner Bestandteile.[50]

Die Temperaturen der Plasmateilchen dienen zur Unterscheidung zwischen zwei fundamentalen Plasmatypen:
Besitzen Elektronen, Ionen, angeregte und Neutralgasteilchen die gleiche Temperatur, so befinden sich die Partikel des Plasmas im thermischen Gleichgewicht. Solche isothermen

Plasmen werden häufig als „heiße“ Plasmen bezeichnet. Ein Beispiel für ein isothermes Plasma ist die Sonne.

Ist hingegen die Elektronentemperatur T_e deutlich höher als die Ionen- und die Neutralteilchentemperatur, $T_e >> T_i > T_n$, so spricht man von „kalten“ Plasmen. Dieser Typ ist von Bedeutung in der Beschichtungstechnologie und wird im Weiteren näher behandelt. Die Größenordnung der Elektronentemperatur in den Niederdruckplasmen der Beschichtungsprozesse liegt zwischen 10.000 und 40.000 K, bei Neutralteilchentemperaturen von ca. 500 K. Diese Temperaturdiskrepanz ist in Abbildung 2.10 als Funktion des Druckes einer Gasentladung verdeutlicht.

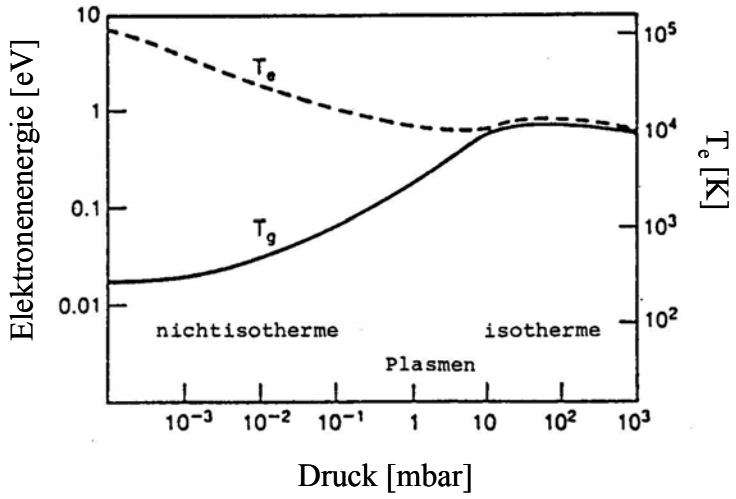

Abb. 2.10: Verlauf der Elektronen- und Neutralteilchentemperatur als Funktion des Druckes.[52]

Die mittlere kinetische Energie E_{av} eines freien Elektrons mit der Temperatur T_e ist gegeben durch

$$E_{av} = \frac{3}{2} k_B T_e . \qquad \text{Gl. 2.27}$$

Die Verteilung der Elektronenenergie *f(E)* kann in erster Näherung durch eine Maxwell-Bolzmann Verteilung beschrieben werden:[50]

$$f(E) = 2{,}07 E_{av}^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(\frac{-1{,}5E}{E_{av}}\right) \qquad \text{Gl. 2.28}$$

In Abbildung 2.11 sind Maxwell-Bolzmann Verteilungen für zwei verschiedene mittlere Elektronenenergien dargestellt. Es wird deutlich, dass die Verteilungen einen signifikanten

hochenergetischen Ausläufer besitzen. Eine verbesserte Näherung für die Elektronenverteilung in „kalten „ Plasmen wurde von Duyvesteyn vorgeschlagen, wodurch der Einfluss des Elektrischen Feldes die Verteilung zu Gunsten der hochenergetischen Flanke verschiebt.[50]

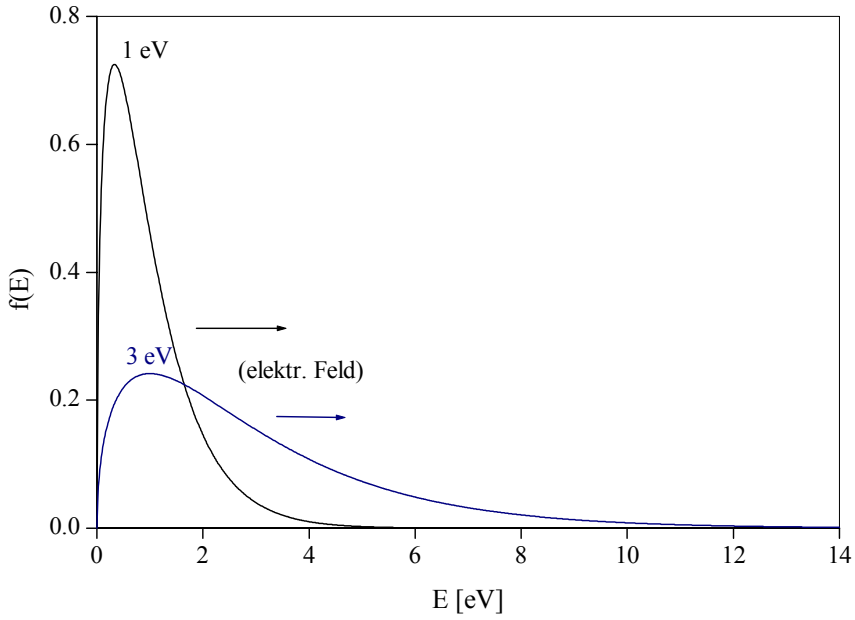

Abb. 2.11: Maxwell-Bolzmann Verteilungen bei verschiedenen Elektronentemperaturen, der Einfluss des elektrischen Feldes bewirkt eine Verschiebung zu höheren Energien.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde bereits darauf hingewiesen, dass die makroskopische Quasineutralität des Plasmas temporär gestört wird. Auf Grund von Plasmateilchen verschiedener Ladung (positive und negative Ionen, so wie Elektronen), die wiederum alle in ständiger Bewegung sind, kommt es zu Ladungsflutuationen, die zu temporären elektrischen Feldern führen. Da die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens der Masse *m* gegeben ist durch

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \qquad \text{Gl. 2.29}$$

reagieren insbesondere die Elektronen wegen ihrer wesentlich geringeren Masse im Vergleich zu den Ionen sehr schnell auf diese Felder, um die Potenziale auszugleichen. Die Dimension solcher temporären elektrischen Felder und Ladungskonzentrationen wird als Debye-Länge λ_D bezeichnet, und ist definiert durch:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \qquad \text{Gl. 2.30}$$

ε_0: Dielektrizitäskonstante im Vakuum, n_e: Elektronendichte, e: Elementarladung

Hiernach ergeben sich in „kalten“ Plasmen mit typischen Elektronendichten von 10^{10} cm^{-3} und Elektronenenergien von 1 bzw. 2 eV Debye-Längen von 74 bzw. 105 µm.[50,53] Die Frequenz der oszillierenden Elektronen innerhalb dieser Debye´schen Sphären wird als Langmuir- oder Plasmafrequenz ω_P bezeichnet.

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}} \qquad \text{G. 2.31}$$

Unter Verwendung der oben benutzen Elektronendichte ergibt sich eine Plasmafrequenz von $9*10^8$ Hz.[50]

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Ionisationsgrad α, der durch das Verhältnis von Ionen- zu Neutralteilchendichte im Plasma gegeben ist.

$$\alpha = \frac{n_i}{n} \qquad \text{Gl. 2.32}$$

Die in den plasmaunterstützten Beschichtungsprozessen üblicherweise vorliegenden Ionisationsgrade liegen je nach Anregungsquelle nur zwischen 10^{-6} und 10^{-2}.[50,53]

2.3.2 Plasmaerzeugung

Die Energiezufuhr zur Erzeugung eines Niederdruckplasmas kann durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen zwei Elektroden in einer verdünnten Gasatmosphäre erfolgen.
Die in geringer Anzahl vorliegenden freien Elektronen, beispielsweise als Folge der kosmischen Strahlung, werden im elektrischen Feld zur Anode hin beschleunigt. Auf Grund einer genügend großen mittleren freien Weglänge, reziprok zur Teilchendichte, können die Elektronen kinetische Energie aufnehmen, welche durch Kollisionen mit Atomen des Restgases zu dessen partieller Ionisation führen. Diese positiven Ionen werden zur Kathode hin beschleunigt und führen dort zur Emission von Sekundärelektronen, welche ihrerseits in weiteren Kollisionsprozessen mit Atomen zur Generierung zusätzlicher Elektronen beitragen. Da sowohl über die Wände der Entladungsröhre, als auch durch Rekombinati-

onsprozesse Elektronen entzogen werden, wird ein stationärer Zustand bezüglich der Elektronendichte erreicht, ab welchem man von einer selbstständigen Entladung spricht. Die hierzu notwendige Durchbruchspannung U_B ist abhängig vom Druck, Konstanten bezüglich der Gasart (k_1, k_2) so wie dem Elektrodenabstand d, und wird durch das Paschen´sche Gesetz definiert.

$$U_B = \frac{k_1(pd)}{k_2 + ln(pd)} \qquad \text{Gl. 2.33}$$

Abbildung 2.12 zeigt eine typische Stromstärke-Spannung Kennlinie einer Gleichstrom-Entladung mit charakteristischen Bereichen. Nach dem Überschreiten der Durchbruchspannung beginnt das Gas zu Leuchten, und die Spannung bleibt im Bereich der Townsend-Entladung konstant. Mit weiterer Erhöhung der Stromdichte fällt die Spannung ab und erreicht den Bereich der „normalen“ Glimmentladung. Eine weitere Erhöhung der Leistung führt zum starken Spannungsanstieg, wobei sich die sogenannte „abnormale“ Glimmentladung ausbildet, die mit zunehmender Leistung in eine Bogenentladung übergeht.

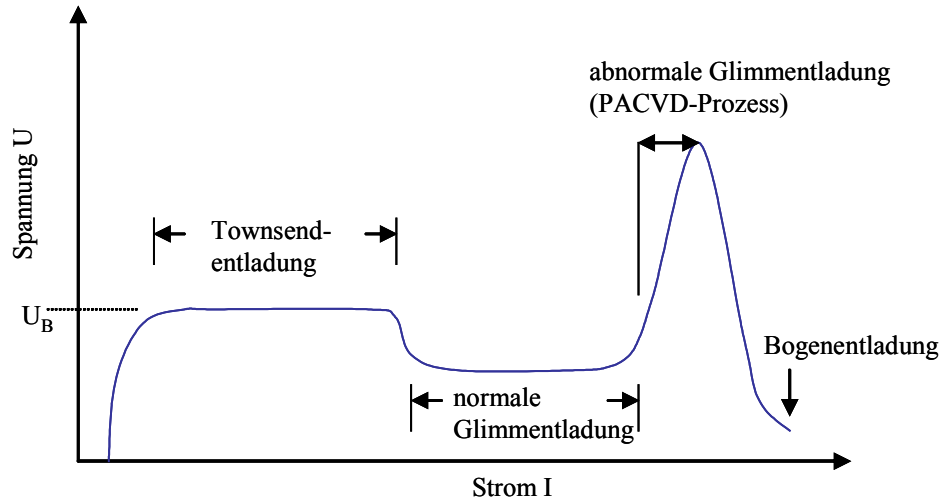

Abb. 2.12: Strom-Spannung Kennlinie (qualitativ) mit einzelnen Entladungsbereichen.[54]

Die „abnormale“ Glimmentladung stellt den Arbeitsbereich der Plasma CVD dar.[55] Die Kathode ist nun vollständig mit einem Glimmsaum umgeben, und es bilden sich in der Entladungsröhre typische Glimm- und Dunkelbereiche, sogenannte „Glows“ und „Darkspaces“ aus, wie sie in Abbildung 2.13 (a) ersichtlich sind.

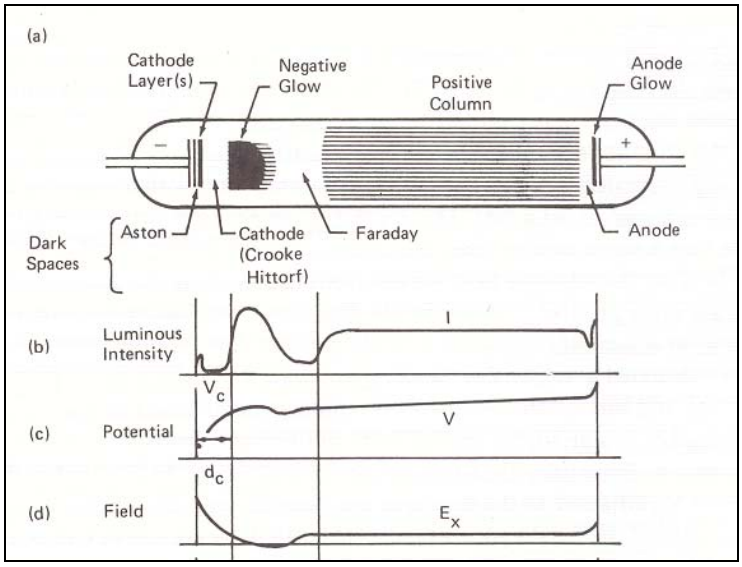

Abb. 2.13: (a) Prinzipieller Aufbau einer Gleichstrom-Glimmentladung mit Verläufen der Lichtintensität (b), des Potenzials (c) und der elektrischen Feldstärke (d) innerhalb der Entladung.[53]

Die Dicke des Kathodenglimmsaumes liegt in der Größenordnung von nur wenigen Millimetern, so dass die Aston´schen Dunkelräume in Abbildung 2.13 mit dem bloßen Auge nicht mehr unterscheidbar sind. Der dem negativen Glimmlicht vorgelagerte Crook´sche Dunkelraum hingegen ist meist deutlich zu erkennen. Seine Dicke verhält sich reziprok zum Druck und liegt je nach Prozessführung zwischen wenigen Millimetern und einem Zentimeter.

Zwei der wesentlichen Tatsachen, die aus Abbildung 2.13 hervorgehen, sind die Verläufe des Potenzials und der elektrischen Feldstärke zwischen negativem Glimmlicht und der Kathode. Der starke Potenzialabfall in diesem Bereich führt zur Ausbildung einer hohen elektrischen Feldstärke. Mit diesem starken elektrischen Feld können nun Ladungsträger, wie Elektronen oder Ionen, in Wechselwirkung treten, indem sie beispielsweise beschleunigt werden und kinetische Energie aufnehmen. Dieser Tatbestand verleiht der Kathode und dem Bereich der nahen Umgebung eine besondere Rolle, und bildet letzten Endes die Grundlage für die Bedeutung der Plasmen in der Oberflächentechnik.[56]

Für die fundamentale Größe der Elektronentemperatur T_e gilt:

$$T_e \propto \frac{\vec{E}}{p} \qquad \text{Gl. 2.34}$$

2.3.3 Kollisionsprozesse im Plasmavolumen

Im Folgenden werden Kollisionsprozesse zwischen Elektronen und weiteren Teilchen im Plasma besprochen, deren Folge die Bildung von angeregten Spezies und Ionen ist, welche die Charakteristik eines Plasmas darstellen.

Zunächst ist zwischen elastischen und unelastischen Stößen zu unterscheiden. Der elastische Stoß hat eine Übertragung der kinetischen Energie des eintreffenden Kollisionsteilchens auf den Partner zur Folge, wodurch sich die Richtungen der auseinander prallenden Teilchen ändern. Es wird keine innere Energie an den Stoßpartner übertragen. Der Austausch von kinetischer Energie E_{trans} durch ein Elektron der Energie E_e beispielsweise auf ein Argonatom wird durch das Verhältnis der kollidierenden Teilchenmassen bestimmt.

$$E_{trans} \propto \frac{2m_e}{m_{Ar}} E_e \qquad \text{Gl. 2.35}$$

m_{Ar}: Masse eines Argon Atoms

Auf Grund des beträchtlichen Masseunterschiedes zwischen einem Elektron und einem Argonatom kann demzufolge nur ein Bruchteil der Elektronenenergie (zirka $2{,}5*10^{-5}$) an das Argon weitergegeben werden.

In einem unelastischen Stoß hingegen wird zusätzlich die innere Energie des kollidierenden Argon Atoms erhöht. Der Energieübertrag E_{trans} ist gegeben durch:

$$E_{trans} \propto \frac{m_{Ar}}{m_e + m_{Ar}} E_e \qquad \text{Gl. 2.36}$$

Ein Elektron kann in unelastischen Kollisionen somit nahezu seine vollständige Energie an Neutralteilchen weitergeben, welche hierdurch einen Zuwachs an innerer Energie erhalten.

Ionisation und Rekombination

Nimmt ein Elektron durch die Beschleunigung im elektrischen Feld ausreichend kinetische Energie auf, und kann diese in einer unelastischen Kollision an ein Atom übertragen, so besteht die Möglichkeit einer Stoßionisation des Atoms unter Freisetzung eines weiteren Elektrons. Diesem Prozess liegt die bereits beschriebene Erzeugung und Aufrechterhaltung eines Plasmas, mit der Elektronenmultiplikation und Generierung von Ladungsträgern, zu Grunde.

Voraussetzung für eine solche Ionisation ist das Überschreiten des Ionisationspotenzials, z.B. 15,8 eV für Argon, bei dem Kollisionsprozess.[50]

Andererseits ist eine Rekombination des Ions durch Aufnahme eines freien Elektrons möglich, wobei der Energiegewinn als Strahlung emittiert wird.

Anregung und Relaxation

Anstatt der vollständigen Entfernung aus dem Atom, ist es möglich, dass ein Elektron aus einem energetisch tiefer gelegenen Niveau auf ein nächst höheres gehoben wird. Man nennt diesen Vorgang eine elektronische Anregung des Atoms, und kennzeichnet dies durch einen Stern (*). Im Falle von Molekülen sind neben einer elektronischen Anregung weiterhin Rotationen und Vibrationen auf Grund der vermehrten Freiheitsgrade möglich. Als Folge einer solchen elektronischen Anregung befindet sich das entsprechende Atom oder Molekül in einen Zustand erhöhter innerer Energie, und ist hierdurch reaktionsfreudiger als in seinem Energieminimum des Grundzustandes.[57] Zu einer solchen Anregung muss ebenfalls ein Schwellenwert in den Kollisionsprozessen überwunden werden, der im Falle des Argons beispielsweise mit 11,56 eV etwas unterhalb des Ionisationspotenziales liegt.[53]

Der umgekehrte Prozess, die Relaxation des Elektrons in dessen ursprüngliches Energieniveau, setzt die entsprechende Energiedifferenz wiederum als Photon frei und ist für das charakteristische Leuchten des Plasmas verantwortlich.

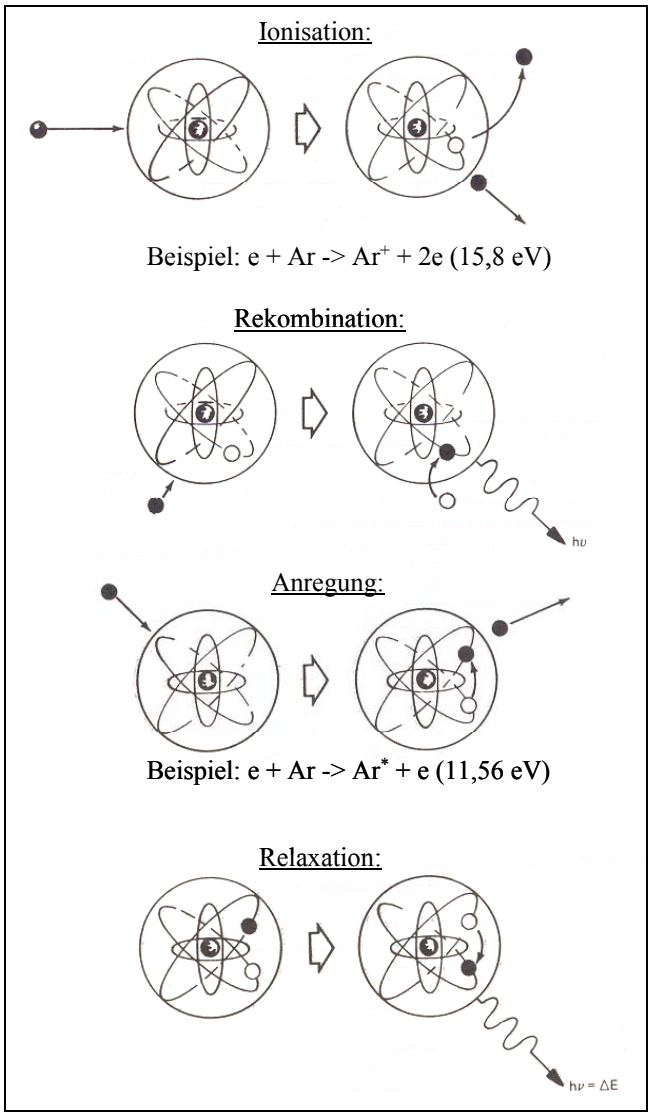

Abb. 2.14: Kollisionsprozesse zwischen Elektronen und Neutralteilchen im Plasma.[53]

Dissoziation

Molekulare Spezies können in Elektronenkollisionen eine Dissoziation erfahren, deren allgemeine Reaktion durch Gleichung 2.37 darstellbar ist.

$$e + AB \longrightarrow e + A + B \qquad \text{Gl. 2.37}$$

Ein häufig vorkommender Sonderfall, insbesondere bei Gasmolekülen mit elektronegativen Bindungspartnern wie Halogenide, ist die dissoziative Anlagerung.

$$e + AB \longrightarrow A + B^- \qquad \text{Gl. 2.38}$$

Im Vergleich zur Ionisation und Anregung sind Dissoziationen durch deutlich niedrigere Schwellenwerte gekennzeichnet und stellen den Hauptbestandteil der Kollisionsprozesse in „kalten“ Plasmen dar.[50] Ferner kann einer Ionisation eine Reihe von Kollisionen vorangehen, um über elektronische Anregung und Dissoziation die hohe Energiebarriere einer direkten Stoßionisation zu umgehen.

Die Bildungsrate pro Volumen- und Zeiteinheit einer angeregten oder ionisierten Spezies *i* im Plasma ist durch einen Reaktionskoeffizienten k_i, die Teilchendichte der Spezies n_i und die Elektronendichte n_e gegeben:

$$\frac{dn_i^*}{dt} = k_i \cdot n_i \cdot n_e \qquad \text{Gl.2.39}$$

Da nur Elektronen mit ausreichender kinetischer Energie in den Kollisionsprozessen zu einer Anregung oder Ionisation führen können, ist in dem Ratenkoeffizient die statistische Verteilung der Elektronenenergie zu berücksichtigen.[57]

$$k_i = \int_0^\infty q_i(E) \cdot \bar{v} \cdot dn_e(E) \qquad \text{Gl. 2.40}$$

Hierbei bedeuten: $q_i(E)$ der Wirkungsquerschnitt der entsprechenden Kollision, der eine Funktion der Elektronenenergie darstellt, $\bar{v}$ die mittlere Elektronengeschwindigkeit und $dn_e(E)$ die Anzahl der Elektronen mit Energien im Intervall E und $E+dE$.

Die mittlere Elektronengeschwindigkeit kann durch $\left(\frac{2E}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}}$ ausgedrückt werden, und $dn_e(E)$ ist in erster Näherung durch eine Maxwell-Bolzmann-Verteilung möglich. Sind die Wirkungsquerschnitte bekannt, beispielsweise aus experimentellen Untersuchungen, so kann durch Einsetzen des Ionisations- oder Anregungspotenziales als untere Integrationsgrenze die Bildungsrate bei entsprechender Elektronenenergie abgeschätzt werden.
Es wird nun deutlich, dass Dank des hochenergetischen Ausläufers der Elektronen-Energie-Verteilung durchaus Anregungs- und Ionisationsprozesse möglich sind, auch wenn die mittlere Elektronenenergie unterhalb der entsprechenden Potenzialschwellen liegt.

2.3.4 Wechselwirkungen zwischen Plasma und Oberflächen

Die hohe Mobilität freier Elektronen im Plasmavolumen führt dazu, dass jede mit dem Plasma in Berührung kommende Oberfläche eine negative Ladung, ein „self-Bias“, aufbaut. Dies hat zur Folge, dass der weitere Elektronenstrom durch dieses „Floating-Potenzial“ abgeschirmt wird. Andererseits wird ein positiver Ionenstrom Richtung Oberfläche durch das negative Potenzial verstärkt. Die eintreffenden Ionen führen an der Oberfläche zu einem Ionen-Bombardement, dessen Intensität mit der Ionenenergie, –masse sowie der Stärke des Potenzialgradienten korreliert.

Die Folgen des Ionen-Beschusses sind schematisch in Abbildung 2.15 dargestellt und bestehen u.a. darin, dass Adsorbate durch Impulsaustausch eine verbesserte Oberflächenmobilität erfahren oder gar zur Desorption gebracht werden können. Ebenfalls ist den Wechselwirkungen mit energiereichen Ionen eine verstärkte Reaktionsfreudigkeit der Adsorbierten Atome oder Moleküle zuzuschreiben. Mit zunehmender Ionenenergie kann die Oberfläche derart penetriert werden, dass Ionen in das Gitter des Festkörpers eindringen können und dort zum Herauslösen von Atomen, dem Sputtern, führen. Ferner wird eine hohe Defektdichte an Punkt- oder Linienfehlern erzeugt.

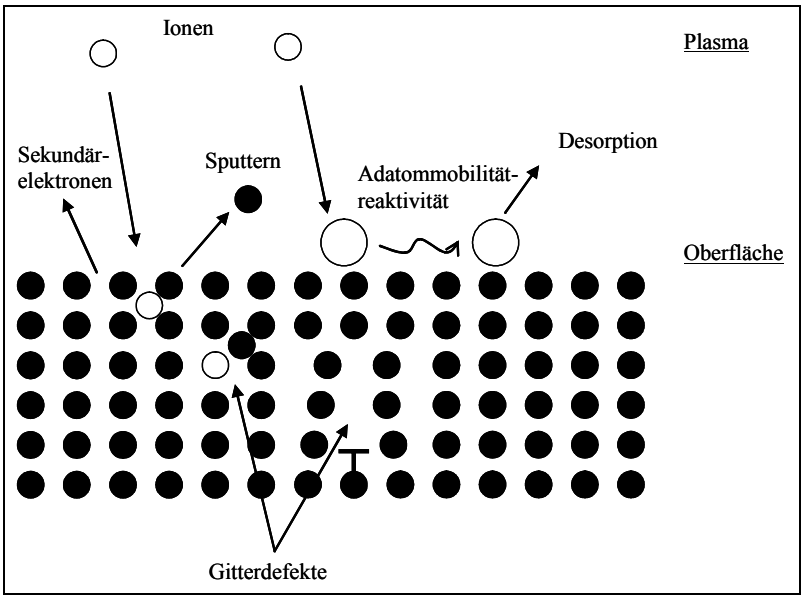

Abb. 2.15: Wechselwirkungen zwischen Ionen des Plasmas und Oberflächen.[58]

Insbesondere ist die Wechselwirkung hochenergetischer Ionen mit dem Festkörpergitter anisotrop, so dass dicht gepackte Netzebenen, wie die (111) Ebenen des kubisch-flächenzentrierten Gitters, besonders stark durch das Ionen-Bombardement beeinflusst werden.[58] Andererseits führt die Energiedissipation im Festkörper zu dessen Erwärmung, so dass die Gitterdefekte teilweise wieder ausheilen können.

Die beschriebenen Wechselwirkungen können je nach Prozess erwünscht sein, oder sie wirken sich nachteilig aus. Die PVD Technologie beispielsweise nutzt den Sputter-Effekt gezielt zur Schichtabscheidung aus, während hohe plasma-induzierte Defektdichten in Materialien für elektronische Anwendungen unerwünscht sind. Dennoch kann das Ionen-Bombardement positive Auswirkungen, insbesondere in plasmaunterstützten CVD Prozessen, besitzen. Beispielsweise steigt durch die hohe Oberflächen-Defektdichte die Anzahl potenzieller Keimplätze für die Schichtabscheidung, so dass die heterogene Keimbildung begünstigt wird. Dies wird unterstützt durch die verbesserte Oberflächenmobilität und erhöhte Reaktivität adsorbierter Teilchen. Weitere Einflüsse des Ionen-Bombardements auf das Schichtwachstum sind:[58-60] (1) Die Forcierung eines ultra-feinen Schichtenaufbaus durch Unterdrückung des Kristallitwachstums und permanenter Neukeimbildung, (2) die Ausbildung einer Vorzugsrichtung, (3) Beeinflussung der Schichtstruktur und (4) das Erzeugen von inneren Spannungen.

2.3.5 Prinzip der PACVD

Im Gegensatz zur thermisch aktivierten CVD profitiert die plasmaunterstützte Prozessführung von dem „Nicht-Gleichgewicht“ Naturell eines „kalten“ Plasmas, welches eine Aktivierung und Dekomposition des Präkursors durch energiereiche Elektronen erlaubt, wobei die makroskopischen Reaktionstemperaturen des Neutralgases mitunter nur zwischen 300 und 500 K liegen können.[61,62]
Veprek spricht dem Plasma zwei charakteristische Effekte zu:[63] Zunächst kann das Plasma einen katalytischen Einfluss auf die Reaktionen nehmen, indem es thermodynamisch mögliche, kinetisch jedoch gehemmte Reaktionen ermöglicht. Der zweite Effekt ist der thermodynamische Einfluss. Hierdurch werden, bei gegebenen Drücken und Temperaturen, thermodynamisch „verbotene“ Reaktionen möglich. Der Grund hierfür ist die oben erwähnte hohe innere Energie der Gasteilchen im Plasma als Folge von unelastischen Kol-

lisionsprozessen, sowie das Vorliegen von hochreaktiven Radikalen, wodurch a-thermische Reaktionskanäle eröffnet werden.[23]
Je nach Prozessführung, insbesondere hinsichtlich der eingebrachten Substrattemperaturen, existiert die thermische CVD Prozesskette parallel zu den a-thermischen Kanälen, so dass der Gesamtprozess eine Superposition beider Pfade darstellt.[57]

Ein etabliertes Modell für die qualitative Beschreibung des PACVD Pfades basiert auf einer Reaktionskette, deren Initiierung und Propagation in der Gasphase stattfindet, und deren Terminierung eine heterogene Reaktion an der Oberfläche darstellt.[64,50] Die Initiierung erfolgt durch direkte Elektronenkollision und/oder durch Reaktionen mit Radikalen, und beinhaltet eine Fragmentierung des Präkursormoleküls, die unter Umständen stufenweise propagiert wird. Die Reaktionskinetik wird durch Kollisionsfrequenz, Partialdrücke der einzelnen Gase und Bildungsrate der Plasmaspezies bestimmt. Elektronentemperatur und Wirkungsquerschnitt sind hierbei maßgebend.
Die Terminierung an der Oberfläche erfolgt entweder durch direkte Chemisorption von Präkursorradikalen, welche die aufwachsende Schicht bilden, oder ist das Resultat einer chemischen Reaktion zwischen physisorbierten Präkursorfragmenten und angeregten oder ionisierten energiereichen Prozessgasspezies, die mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten. Die Kinetik der Terminierung kann durch die Oberflächentemperatur (thermischer CVD Pfad) oder durch das Bombardement von energiereichen Teilchen des Plasmas dominiert werden (a-thermischer Pfad).
Für die Schichtabscheidung ist insbesondere wichtig, eine Terminierung als homogene Gasphasenreaktion zu vermieden, da dies zu Partikelbildung führt und die Schichtqualität mindert. Andererseits kann eine unzureichende Initiierung und Propagation Qualitätseinbußen verursachen, wenn unfragmentierte Präkursormoleküle zur unerwünschten Inkorporationen und Verunreinigungen führen.

2.3.6 Reaktortypen

Die einfachste Möglichkeit, Plasma CVD Schichten abzuscheiden, ist das Zünden einer Glimmentladung durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen zwei Elektroden in einer Vakuumkammer, wie sie von Archer erstmals im Rahmen der TiN Abscheidung publiziert wurde.[20] Hierbei werden die zu beschichtenden Substrate als Kathode gepolt, und die gas-

förmigen Reaktanten in den Kathodenglimmsaum eingeleitet. Der Arbeitsdruckbereich wird durch die Glimmentladung bestimmt, welche nur im Bereich zwischen 1 und 1000 Pa stabil brennt, wobei üblicherweise bei Drücken zwischen 50 und 500 Pa gearbeitet wird. Die Entladungsspannungen werden durch das Paschen´sche Gesetz festgelegt, und liegen typischerweise zwischen 400 und 1200 V.[52] Auf Grund der Betriebsweise eines solchen DC Plasmas im Bereich der abnormalen Glimmentladung besteht die Gefahr der Bogenentladung bei hohen Leistungsdichten. Durch die Verwendung einer gepulsten Gleichspannung kann diese Problematik entschärft werden, in dem periodische Spannungsimpulse im µs-Bereich den Aufbau von Bogenentladungen unterdrücken. Ferner ist hierdurch die Plasmaleistung im Prozess von der Scheitelspannung und der Stromdichte entkoppelbar, wodurch unter anderem das Aufheizen der Kathode und der Werkstücke regelbar wird.[65]

Da die Substrate selbst als Kathode für die Entladung dienen, und die Schichtabscheidung wesentlich im Kathodenglimmsaum und im Dunkelraum geprägt wird, ermöglichen DC Plasmen eine homogene Beschichtung 3-dimensionaler Werkstücke.[66] Allerdings können nur elektrisch leitende Materialien beschichtet werden. Gleiches gilt für die abzuscheidenden Schichten.

Dieser Nachteil kann umgangen werden, indem die Glimmentladung durch ein kapazitiv eingekoppeltes Hochfrequenzfeld erzeugt wird. Die übliche Frequenz bei solchen RF Plasmen beträgt 13,56 MHz. Prinzipiell laufen in den RF Plasmen die gleichen Reaktionen wie in den DC Plasmen ab, jedoch bilden sich nicht die typischen Glimm- und Dunkelbereiche aus, da die Elektroden abwechselnd Kathode und Anode darstellen. Vielmehr liegt in der Vakuumkammer eine Art diffuse Glimmwolke zwischen den Elektroden vor. Abbildung 2.16 zeigt Aufnahmen von DC und RF Plasmen, deutlich zu Erkennen ist der homogene Glimmsaum im DC Plasma, der die Geometrie exakt umgibt.

Abb. 2.16: Aufnahmen mit Blick in das Plasma einer DC- und RF Entladung.

Die alternierende Ausbildung des elektrischen Feldes und die Massendifferenz haben zur Folge, dass die Elektronen den Feldwechseln sofort folgen können, während die trägen Ionen nur langsam auf die Umpolung reagieren. Hieraus resultiert die Tatsache, dass die Elektronen eine höhere Beschleunigung, und damit eine höhere kinetische Energie erreichen als in den DC Plasmen. Somit steigt auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Ionen und Kollisionsprozessen, was zu einen 10- bis 100-fach größeren Ionisationsgrad führt.[66,50]

2.3.7 Prozessparameter

Die kritischen Parameter der thermischen CVD, wie Präkursorfluss und Substrattemperatur, behalten auch in der plasmaunterstützten Abscheidung ihre Bedeutung. Als weitere Parameter kommen nun die Größen des Plasmas, wie Elektronentemperatur und Ionisationsgrad hinzu, welche für die plasma-chemischen Reaktionen verantwortlich sind. Diese Parameter werden entscheidend durch die Art der Plasmaerzeugung bestimmt, die ihrerseits durch die Größen Druck, Leistungseinkopplung und Anregungsfrequenz charakterisiert wird.

Auf Grund der zusätzlichen heterogenen Wechselwirkungen zwischen Plasma und Oberfläche entsteht ein komplexes Netzwerk von ineinandergreifenden Parametern, wie es in Abbildung 2.17 dargestellt ist. Es wird deutlich, dass sich durch die Variation eines Parameterblockes weitreichende Konsequenzen im Gesamtsystem ergeben.

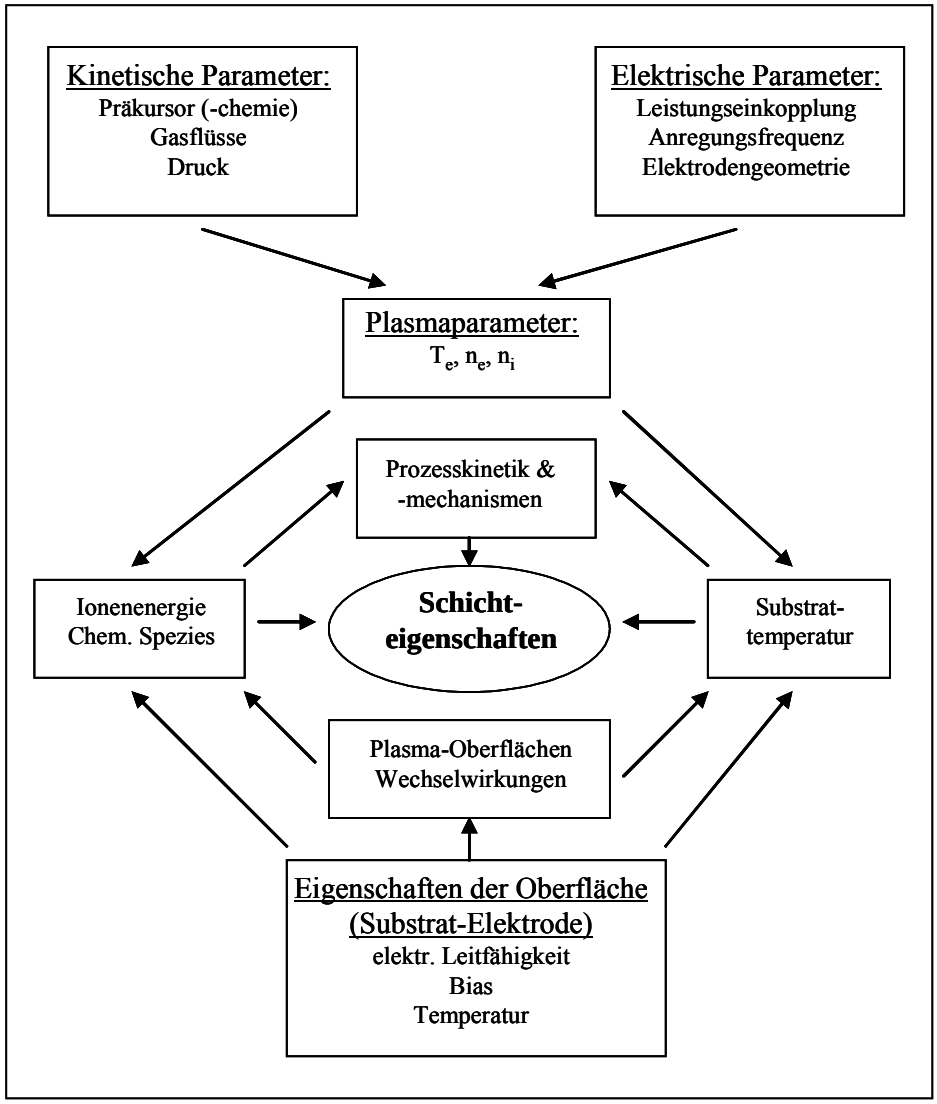

Abb. 2.17: Komplexität bezüglich der Wechselwirkungen in der Plasma CVD.[50]

Kapitel 3 Stand der Forschung

3.1 Titan-Stickstoff Verbindungen

Im System Titan-Stickstoff sind bis dato drei verschiedene stabile Nitrid-Phasen bekannt. Das technisch bedeuternste δ-TiN kristallisiert in der B1 Struktur (NaCl-Typ) mit Titanatomen auf den Plätzen eines kubischen flächenzentrierten Gitters, während die Stickstoffatome die Oktaederlücken füllen. Als interstitielle Phase, begründet durch die unterschiedlichen Atomradii, wird TiN innerhalb der intermetallischen Phasen zu den Hägg-Phasen zugeordnet, welche wegen ihrer hohen Härte und Schmelztemperaturen technologisch interessant sind. Neben einer geringen kovalenten Komponente besitzt TiN auch starke metallische Bindungsanteile, die für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind.[67]

(a) (b)

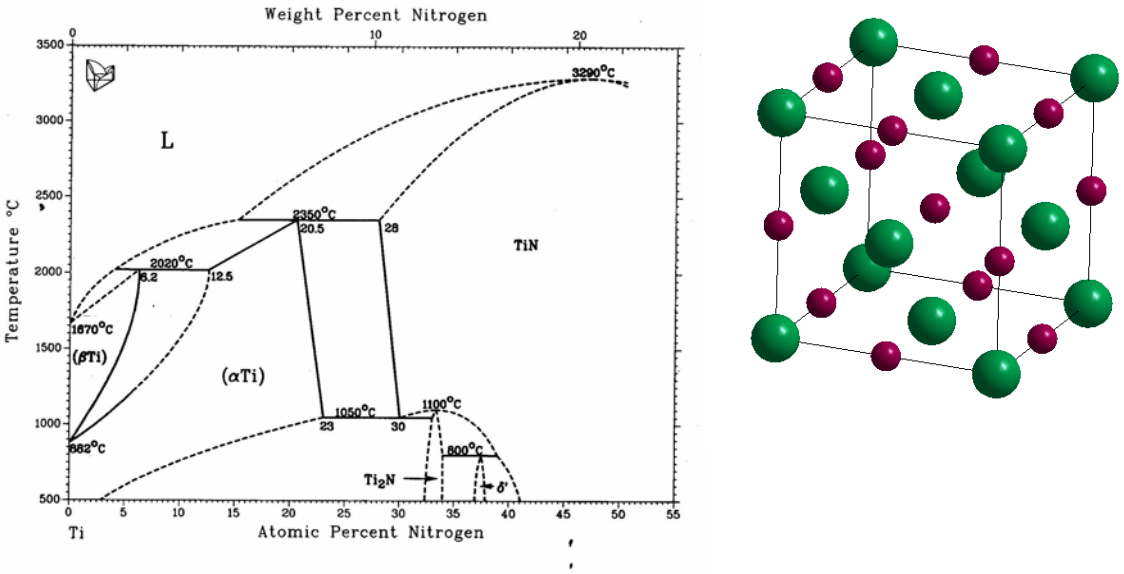

Abb. 3.1: (a) Phasendiagramm Titan-Stickstoff,[68] (b) Kugelmodel des δ-TiN Kristallgitters; Titan (grün) und Stickstoff (violett).

Innerhalb des Titan-Stickstoff Phasendiagramms zeigt δ-TiN einen breiten Existenzbereich ober- und unterhalb der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung, so dass die geordnete Gitterstruktur durch konstitutionelle Leerstellen bis zum Schmelzpunkt bei 3290 °C aufrechterhalten bleibt.

Als weitere Phasen existieren in einem schmalen Existenzbereich das tetragonale δ`-TiN (~38 at. % N) und das raumzentrierte tetragonale Ti_2N (~33 at. % N), welche jedoch bei 1100 bzw. 800 °C in die stabile δ-TiN Phase zerfallen.[68]

Die hohe Härte der intermetallischen Hägg-Phasen wurde bereits angedeutet, und ist maßgebend für die technologische Bedeutung des δ-TiN als Hartstoffbeschichtung. Seit Jahrzehnten werden Werkzeuge im Maschinenbau durch chemische oder physikalische Abscheidung beschichtet, um die Standzeiten zu erhöhen.[15] Weiterhin gelten TiN Schichten als Kandidaten für Diffusionsbarrieren in der Mikroelektronik.[69] Ein weiteres Anwendungsfeld sind Kontakte in Solarzellen, um eine gute elektrische Leitfähigkeit mit mechanischer Stabilität zu verbinden.[70] Darüber hinaus wird TiN wegen seiner goldenen Farbe in Dekorationsschichten verwendet.[71] Hierbei lassen sich durch gezielten Sauerstoffeinbau in das Stickstoffuntergitter Oxynitrid Phasen (TiN_xO_y) mit einem breiten Farbspektrum herstellen.[72]

3.2. Titan-Sauerstoff Verbindungen

Im System Titan-Sauerstoff sind zahlreiche Oxide je nach Oxidationsstufe des Titans bekannt.[68] Neben dem kubischen Ti(II) Oxid (B1 Struktur) und dem hexagonalen Ti(III) Oxid, soll an dieser Stelle hauptsächlich das technologisch wichtige Titan(IV) Oxid (TiO_2), das in den drei Modifikationen Brookit, Anatas und Rutil kristallisiert, erwähnt werden.

Die polymorphen Transformationen der metastabilen Brookit (orthorhomisch) und Anatas (tetragonal) Strukturen in die thermodynamisch stabile Rutil (tetragonal) Phase sind irreversibel. Der Umwandelungstemperaturbereich hierbei liegt zwischen 600 und 890 °C.[73,74]

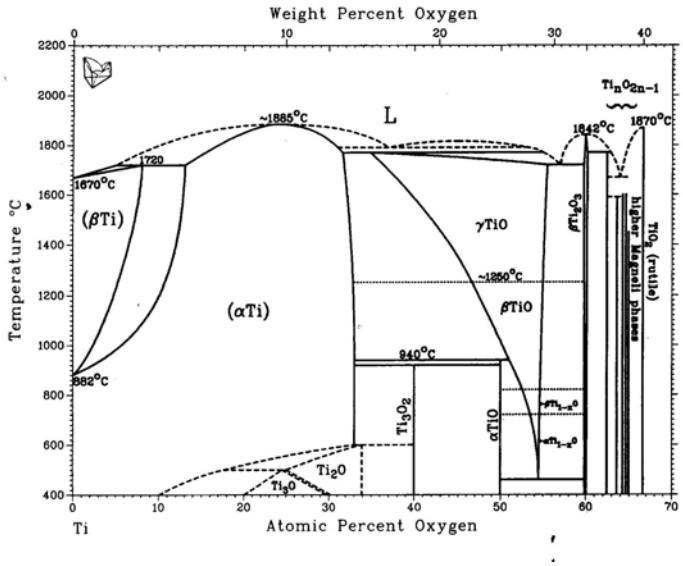

Abb. 3.2: Phasendiagramm Titan –Sauerstoff.[68]

Die technologische Bedeutung des Titan(IV) Oxides liegt in dessen Halbleitereigenschaft begründet. Zwar wird TiO_2 seit langer Zeit als Weißpigment in großem Maßstab verarbeitet, aber seit der Beschreibung des photokatalytischen Effektes durch Fujishima und Honda[75] besteht ein enormes Interesse, Titanoxid Schichten in der heterogenen Photokatalyse zu nutzen. Als n-Typ Halbleiter besitzt TiO_2 die Eigenschaft, durch Photonenabsorption im UV-Bereich Elektronen-Loch Paare zu bilden, welche in Redox Reaktionen an der Oberfläche genutzt werden können. So besitzt das Valenzband-Loch die Fähigkeit, adsorbierte Moleküle zu oxidieren, während das Leitungsband-Elektron Reduktionen ermöglicht.[76] Hieraus ergeben sich interessante Anwendungen, wie der photokatalytische Schadstoffabbau oder die photoinduzierte Hydrophilie, wobei die Anatas Modifikation die höhere Aktivität zeigt.

Die Rutil Phase hingegen, mit dem höheren Brechungsindex, ist für Anti-Reflex Anwendungen von Bedeutung.[59]

3.3 Plasmaunterstützte CVD im System Titan-Stickstoff-Sauerstoff

3.3.1 Kenntnisstand

Die chemische Gasphasenabscheidung von Titannitrid-Schichten beruht auf der Umsetzung von Titantetrachlorid in einer Wasserstoff-Stickstoffatmosphäre, die durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden kann:

$$TiCl_4 + ½\ N_2 + 2\ H_2 \rightarrow TiN + 4\ HCl \qquad \text{Gl. 3.1}$$

Erst bei Reaktionstemperaturen zwischen 800 und 1000 °C läuft diese Reaktion zu Gunsten der Produkte ab, da in diesem Temperaturbereich die freie Enthalpie ΔG negativ wird.

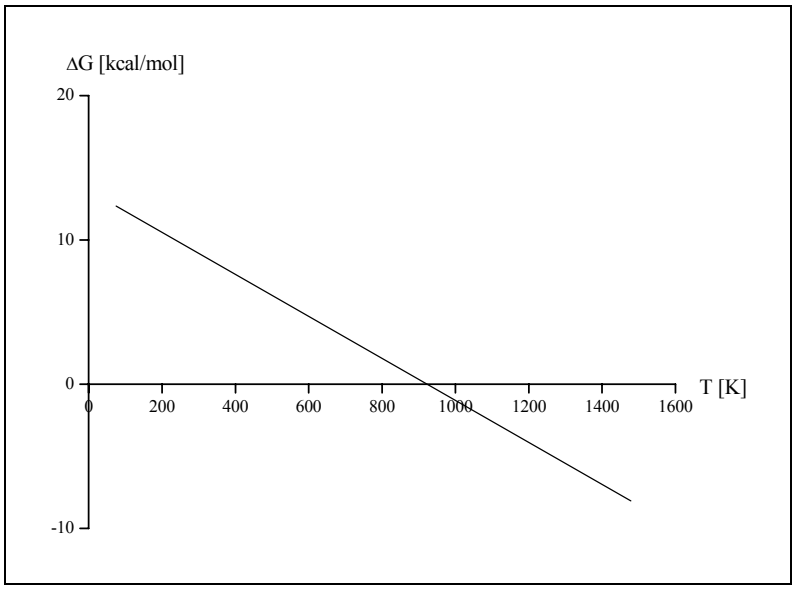

Abb. 3.3: Verlauf der freien Enthalpie bei der Reaktion nach Gleichung 3.1.[20]

Archer publizierte erstmals die Herstellung von TiN Schichten in einem DC Plasma CVD Prozess mit dem Ziel, die Abscheidetemperaturen für die Beschichtung von Werkzeugstählen deutlich zu senken.[20] Hierdurch wurde gezeigt, dass die Verwendung eines „kalten" Plasmas die Bildung des TiN gemäß Gleichung 3.1 außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes erlaubt, bei Reaktionstemperaturen zwischen 250 und 600 °C. Die

Schichten zeigten allerdings erst bei Abscheidungstemperaturen von 400 °C eine dauerhafte Substrathaftung.

In den folgenden zahlreichen Publikationen wurde systematisch der Einfluss der verschiedenen Prozessgrößen Temperatur, Gaszusammensetzung und Plasmaparameter auf Morphologie, Mikrostruktur, chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften untersucht.

Rie et al. sowie Eisenberg stellten fest, dass die Morphologie von PACVD TiN Schichten durch eine knospenartige Erscheinung gekennzeichnet wird, während thermische CVD Schichten scharfkantige Kristallite aufweisen.[21,22] Dennoch liegt ein dichter und kompakter Schichtaufbau vor, mit Schichthärten von 2000 HV. Ferner wurde festgestellt, dass die Substrattemperaturen, bei konstanter $TiCl_4$ Konzentration, kaum einen Einfluss auf die Wachstumsraten der Schichten besitzen, sondern vielmehr auf die Härte und den Verschleißwiderstand, was größtenteils auf die zunehmende Chlorinkorporation mit sinkenden Substrattemperaturen zurückgeführt wurde.[33] Neben diesem Temperatureinfluss wurde eine Korrelation des Chlorgehaltes in den Schichten mit dem Volumenanteil des $TiCl_4$ im Prozess beschrieben. Zwar ließ sich die Abscheidungsrate durch Anheben der Präkursorkonzentration steigern, aber dadurch stieg der Einbau von Chlor Schichten. Kikuchi berichtet hierzu jedoch eine Tolerierbarkeit von bis zu 5 gew. % Chlor, um einen ausreichenden Verschleißwiderstand zu gewährleisten.[77] In diesem Kompromiss zwischen wirtschaftlich geprägter Steigerung der Wachstumsrate und der möglichst hohen mechanischen Schichtstabilität, basierend auf geringen Chlorkontaminationen, stellen die Plasmaparameter zusätzliche Eingriffsmöglichkeiten dar. Rie publizierte hierzu eine Reduktion des Chlorgehaltes um bis zu 50 % bei einer Spannungserhöhung von 400 auf 650 Volt.[33]

Detaillierte Studien zur resultierenden Stöchiometrie in TiN ausgehend von verschiedenen Plasmaparametern und Gaszusammensetzungen wurden von Crummenauer, Mayr und Stock durchgeführt.[78,79] Das Vorliegen von unter- oder überstöchiometrischen TiN_x Schichten, $x<1$ bzw. $x>1$, wurde durch die $TiCl_4$ und Stickstoff Partialdrücke bestimmt. Sowohl durch die Wahl der Substrattemperatur, als auch der Plasmaleistungsdichte konnten innerhalb der jeweiligen Gaszusammensetzung stöchiometrische TiN Schichten abgeschieden werden. Beispielsweise war bei 350 °C die dreifache Stickstoffkonzentration als bei 500 °C notwendig, um ein Ti:N Verhältnis von 1:1 zu erreichen. Der gleiche Trend zeigte sich bei unterschiedlichen Leistungsdichten ab: Eine geringere Leistung erforderte eine höhere Stickstoffkonzentration. Darüber hinaus zeigten unterstöchiometrische $TiN_{x<1}$

Schichten deutliche höhere Schichthärten mit 4000 $HV_{0,025}$ im Vergleich zu stöchiometrischen TiN Schichten mit 2800 $HV_{0,025}$.
Durch eine Entkopplung von Substrattemperatur und Plasmaleistung stellte Crummenauer bezüglich des Schichtaufbaus fest, dass der Übergang von einer feinkörnigen Mikrostruktur hin zur Ausbildung eines kolumnaren Wachstums sowohl durch die Substrattemperatur als auch durch die Leistungsdichte beeinflusst wurde.[79] Eine hohe Plasmaleistung verschob den Strukturübergang zu niedrigeren Temperaturen hin, was dadurch erklärt wurde, dass die zunehmende Defektdichte sowie die erhöhte Sputterwirkung eine Kolumnarstruktur fördert. Veprek et al. bestätigten diesen Einfluss der Leistungsdichte auf den Schichtaufbau und berichteten zudem von einem Einfluss auf Orientierung und Größe der Kristallite.[80]

Plasmadiagnostische Untersuchungen mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) führten Ishii et al. durch,[81] wobei $TiCl_4$ sowohl in einer H_2-N_2 als auch in einer H_2-NH_3 Atmosphäre zu TiN umgesetzt wurde. In beiden Fällen wurden Emissionslinien von angeregten und ionisierten Spezies des Titans (Ti* und Ti^+) und des Stickstoffes (N_2* und N_2^+) detektiert. Weiterhin lagen angeregte Wasserstoffmoleküle und -radikale sowie NH-Radikale vor. Es wurde festgestellt, dass: (1) die Intensitäten der Emissionslinien mit zunehmender Plasmaspannung, insbesondere ab 500 Volt, steigen, (2) die Abscheideraten nahezu linear mit der Spannung wachsen und (3) im ammoniakhaltigen Plasma die Abscheideraten wesentlich höher waren, als im H_2-N_2 Plasma. Als Ursprung für die gesteigerte TiN Bildung wurde die stärkere NH-Radial Intensität im ammoniakhaltigen Plasma angenommen, da die NH-Radikale als Schlüssel für die TiN Abscheidung angesehen wurden. Die Bildung dieser Radikale verläuft durch Ionen-Radikal Reaktionen im H_2-N_2 Plasma weniger effizient, als mit Hilfe des Ammoniaks und dessen Dissoziationskette.
Mogensen et al. postulierten, ebenfalls basierend auf optischer Emissionsspektroskopie unter Variation der $TiCl_4$-H_2-N_2 Gaszusammensetzung, ein Modell zur TiN Bildung.[82] Hiernach werden $TiCl_x$ Moleküle (x:1-4), deren sukzessive Chloreliminierung bereits in der Gasphase initiiert wird, an der Oberfläche adsorbiert. Für die Eliminierung des Chlors sind zwei Mechanismen wahrscheinlich: Elektronenkollisionen mit $TiCl_4$ und Reaktionen mit Wasserstoffradikalen, welche aus Elektronenkollisionen des molekularen Wasserstoffes hervorgehen. Anschließend erfolgt die endgültige Chloreliminierung der Adsorbate an der Oberfläche durch Wasserstoffradikale und eine Reaktion des ionisierten Titans mit angeregten Stickstoffspezies (Terminierung).

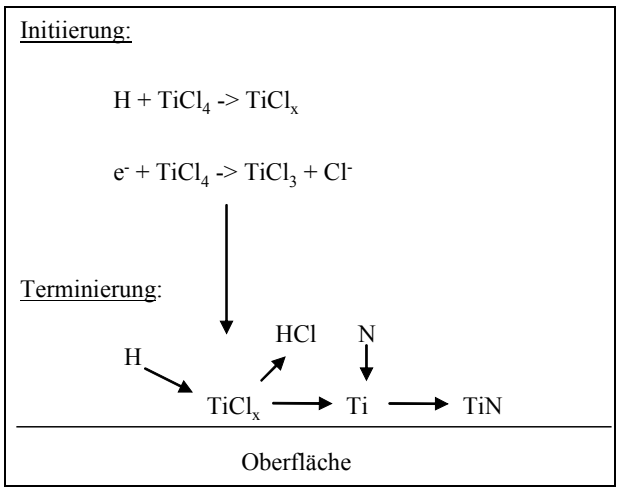

Abb. 3.4: Phänomenologisches Modell zur Bildung von TiN aus $TiCl_4$ im PACVD Prozess nach Mogensen.[82]

Mogensen erwähnte zwar keine NH-Radikale für die TiN Bildung, aber eine erhöhte Leistungseinkopplung führte ebenfalls zum Anstieg der Emissionsintensitäten von Titan und Stickstoff sowie zu höheren Abscheideraten. Weiterhin erreichte das Schichtwachstum ein Maximum, was auf eine Zunahme der homogenen Gasphasenreaktionen mit ansteigender Plasmaspannung zurückgeführt wurde. Durch zu hohe Leistungseinkopplung verschieben sich Anregungs- und Ionisationsprozesse des oberflächennahen Kathodenfallgebietes hin zur positiven Säule des Plasmas im Volumen. Die Terminierung der Reaktionskette findet in solchen Fällen nicht mehr an der Substratoberfläche statt und führt zur Bildung von TiN Partikel.[83]

Zur weiteren Senkung der Prozesstemperaturen und zur Eliminierung der Chlorinkorporation griff Suhr auf titanhaltige metall-organische Präkursoren zurück.[24] Insbesondere Titan-Alkylamide, wie $Ti[N(CH_3)_2]_4$ und $Ti[N(C_2H_5)_2]_4$, konnten eine plasmaunterstützte Schichtabscheidung bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C ermöglichen. Die Schichten zeigten einen Titangehalt von 60 gew. %, nur 5 gew. % Stickstoff und hohe Anteile an Kohlenstoff. Durch zusätzliche Stickstoffanteile im Gaszufluss und einer Erhöhung der Substrattemperatur konnten Ti(CN) Schichten mit 12 gew. % Stickstoff hergestellt werden. Weber et al. wiesen mit Hilfe des Isotops $^{15}N_2$ nach, dass der Stickstoff in TiN Schichten bei der Verwendung der Alkylamide fast vollständig aus den Plasmaspezies stammt, und nicht aus den Amid-Liganden.[84] Es ist jedoch anzumerken, dass hierbei ein leistungsstar-

kes Mikrowellenplasma verwendet wurde, welches einen hohen Ionisationsgrad ermöglicht.

Rie at al. und Stock et al. verfolgten das Ziel, die Schichteigenschaften bei der Verwendung der Alkylamide in DC Plasmen zu kontrollieren.[85,86] Im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C konnte keine Veränderung im Schichtaufbau festgestellt werden. Es lagen dicht gewachsene, nicht-kolumnare Deposite vor, deren Oberflächen durch eine rundliche knospenartige Morphologie geprägt waren. Ferner wurde Ti(CN) als kristalline Phase vorgeschlagen, wobei aus Intensität und Reflexverbreiterung in Röntgenbeugungsdiagrammen geschlossen wurde, dass die Kristallinität bei höheren Temperaturen abnimmt. Ebenfalls stieg der Kohlenstoffgehalt in den Schichten mit zunehmender Temperatur. Es wurden bei Substrattemperaturen < 400 °C Schichthärten von $HV_{0,01}$ 2000 ermittelt, die nur eine geringfügige Temperaturabhängigkeit zeigten.

Titan-iso-Propoxid, $Ti(O^iPr)_4$, das wegen seiner bereits vorliegenden Ti-O Bindungen in der thermischen CVD zu Abscheidung von hochwertigen Titanoxid Schichten geeignet ist,[38,87] wurde ebenfalls in plasmaunterstützte Prozesse integriert. Im Fokus hierbei standen überwiegend photokatalytisch aktive und hydrophile TiO_2 Schichten, wobei auf Grund des elektrischen Widerstandes fast ausschließlich mit Hochfrequenz-Plasmen (RF und Mikrowellen) gearbeitet wurde.

Nakamura untersuchte eingehend die Dekomposition von $Ti(O^iPr)_4$ in einem Wasserstoff-Sauerstoff Plasma bei variablem Mischungsverhältnis.[88] An Hand der erreichbaren Abscheiderate wurde festgestellt, dass ein deutlicher Wasserstoffüberschuss (80 Vol. %) zu einer maximalen TiO_2 Abscheidung führte, wohingegen die Substrattemperatur kaum einen Einfluss zeigte. Aus den OES Untersuchungen wurde abgeleitet, dass H-Radikale im Plasma, deren maximale Bildungsrate bei geringer Sauerstoffzugabe erreicht wurde, die Dekomposition des Präkursors bestimmen. Hierbei erfolgt, wie in Abbildung 3.5 skizziert, eine Dissoziation (1) des $Ti(O^iPr)_4$ mit der Abspaltung von iso-Propyl-Liganden durch Assoziation von Wasserstoffradikalen an die elektronenreiche Sauerstoffbrücke. Die iso-Propyl-Liganden finden sich im Weiteren als Propen (2) und nach Reaktion mit OH-Radikalen in iso-Propanol (3) wieder.

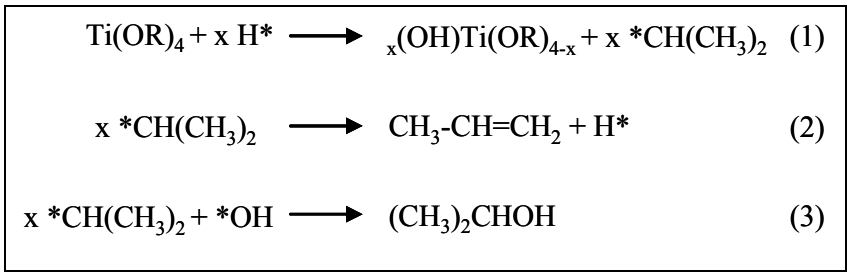

Abb. 3.5: Wesentliche Reaktionen im H_2-O_2 Plasma bei der Dekomposition.[88]

Die dissoziierten Präkursormoleküle bilden in der Gasphase Präkursor-Cluster mit [O-Ti-O] Netzwerken aus, deren Absorption an der Substratoberfläche zur Schichtbildung führt.

Aus weiteren Arbeiten ist zu entnehmen, dass die Substrattemperaturen die Schichteigenschaften maßgeblich beeinflussen. Mit steigender Temperatur wurde eine kontinuierliche Zunahme des Brechungsindexes sowie eine Abnahme der Kohlenstoffinkorporationen beobachtet.[89,90] Bezüglich der Abscheideraten wurden teilweise konträre Ergebnisse publiziert, wobei allerdings auch unterschiedliche Versuchsbedingungen in den jeweiligen Studien zu berücksichtigen sind. Während Nakamura in einem Mikrowellenplasma keine Temperaturabhängigkeit feststellte, berichteten Woo, Maeda und Park eine deutliche Zunahme der Wachstumsrate bei Erhöhung der Temperaturen.[90-92] Diese Diskrepanz erklärt sich möglicherweise durch den Unterschied zwischen RF- und Mikrowellenplasma. Der hohe Ionisierungsgrad der Mikrowellenanregung erlaubt eine nahezu vollkommene Dekomposition des Präkursors, so dass der Beitrag des thermisch aktivierten Schichtwachstums nahezu unbedeutend ist. In den RF-Plasmen hingegen sind diese Beiträge ab einer gewissen Oberflächentemperatur nicht mehr zu vernachlässigen. Insbesondere ab 220 bzw. 300 °C wurde eine starke Zunahme der Wachstumsrate beobachtet.[91,93]
Ähnlich sind auch die publizierten Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung zu interpretieren. Beugungsreflexe der Anatas-Phase wurden teilweise bereits bei Substrattemperaturen von 280 °C in Remote-Plasmen beobachtet,[92] während eine mangelnde Oberflächenmobilität und starke Ionenpenetration überwiegend zu amorphen Schichten führten.[93]

Publikationen über die Verwendung von Titan-iso-Propoxid zur Schichtabscheidung in DC Plasmen hingegen sind äußerst rar. Mayr und Stock berichteten im Zusammenhang mit der Substitution des $TiCl_4$ durch metall-organische Präkursoren über Ti(O,C,N) Hartstoffschichten.[78] Die Schichten im untersuchten Temperaturbereich zwischen 500 und 700 °C

wiesen bezüglich der Morphologie, des Schichtaufbaus und der chemischen Zusammensetzung keine Unterschiede auf. Es lagen dichte, teilweise kolumnare Deposite vor, deren Elementgehalte 60 gew. % Titan, 25 gew. % Stickstoff, 4 gew. % Sauerstoff und weiteren Anteilen an Kohlenstoff betrugen. Die Reflexe der Röntgenbeugungsdiagramme wurden zwischen den isomorphen TiC, TiN und TiO Phasen eingeordnet. Die Schichthärte von 1400-1700 $HV_{0,015}$ lag unter derjenigen von TiN.

Von spärlichem Informationsgehalt sind die Arbeiten von Wierzchon et al., welche von Ti(OCN) Schichten zwischen 450 und 550 °C mit einer Härte von 2100 $HV_{0,05}$ berichten.[94] Yulong et al. berichteten über Testergebnisse von Ti(CNO)-Beschichtungen auf HSS Bohrern mit einer 7-fachen Standzeiterhöhung.[95] In den untersuchten Temperaturbereich zwischen 120 und 420 °C lagen kolumnare Schichtstrukturen vor, mit Beugungsreflexen, die als Ti(CNO) Phase interpretiert wurden. Ferner wirkten sich höhere Temperaturen positiv auf die Kristallinität aus. Mittels XPS Analysen wurde der Bindungszustand des Titans zwischen Titanoxid und –nitrid eingeordnet.

3.3.2 Fazit

Während die skizzierten Ergebnisse bezüglich halogenhaltiger Titanpräkursoren in der PACVD reichhaltige Informationen liefern und, zumindest phänomenologisch, in der Fachwelt als nahezu verstanden gelten, ist die Situation bei den metall-organischen Vorstufen als nicht befriedigend zu bezeichnen. Insbesondere aus den Arbeiten des letzten Abschnittes werden große Lücken bezüglich der strukturellen und chemischen Zusammensetzung in den Schichten deutlich. Es liegen keine Kenntnisse über den Einfluss des Plasmas auf die Ausbildung der Festkörperphase und die Bindungszustände der konstituierenden Elemente vor. Ferner fehlen Korrelationen zwischen Mikrostruktur und mechanischen Schichteigenschaften, wie Härte und Adhäsion.

Ein Ausschöpfen des Potenzials in der Herstellung von Hartstoffschichten mittels metall-organischen Vorstufen ist auf eine detaillierte Strukturaufklärung angewiesen und technologisch nur durch das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Prozessgrößen und Schichteigenschaften möglich.

Kapitel 4 Experimentelle Arbeiten

4.1 Konzeption und Aufbau der PACVD Anlage

Zur Durchführung der Plasma CVD Schichtversuche für diese Arbeit wurde zunächst eine entsprechende Versuchsanlage konstruiert und aufgebaut. Als Grundlage hierzu dienten Anlagenkonzepte wie sie auch in der Industrie für Plasmabehandlungen, insbesondere Puls-Plasmanitrieren und konventionelle PACVD Verfahren mittels Metallchloriden, Verwendung finden. Durch den vorgesehenen Einsatz der metall-organischen Vorstufe waren jedoch Modifizierungen an solchen Anlagenkonzepten notwendig, welche insbesondere das Handling und die Prozesszufuhr der Präkursoren, die zum Teil eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit aufweisen, betreffen.

Die zentralen Komponenten der PACVD Anlage, wie Vakuumrezipient, Gasversorgung, Pumpenaggregat und Plasmagenerator, wurden entsprechend dem vorgesehenen Einsatzzweck als Forschungs- und Pilotanlage dimensioniert und auf einander abgestimmt. Peripheriekomponenten, wie Mess- und Regeleinheiten für Temperatur, Druck und Volumenströme stellten einen reproduzierbaren Prozessablauf und eine kontinuierliche Überwachung sicher. In Abbildung 4.1 ist die Anordnung der Anlagenkomponenten schematisch dargestellt, während Abbildung 4.2 die realisierte Anlage zeigt.

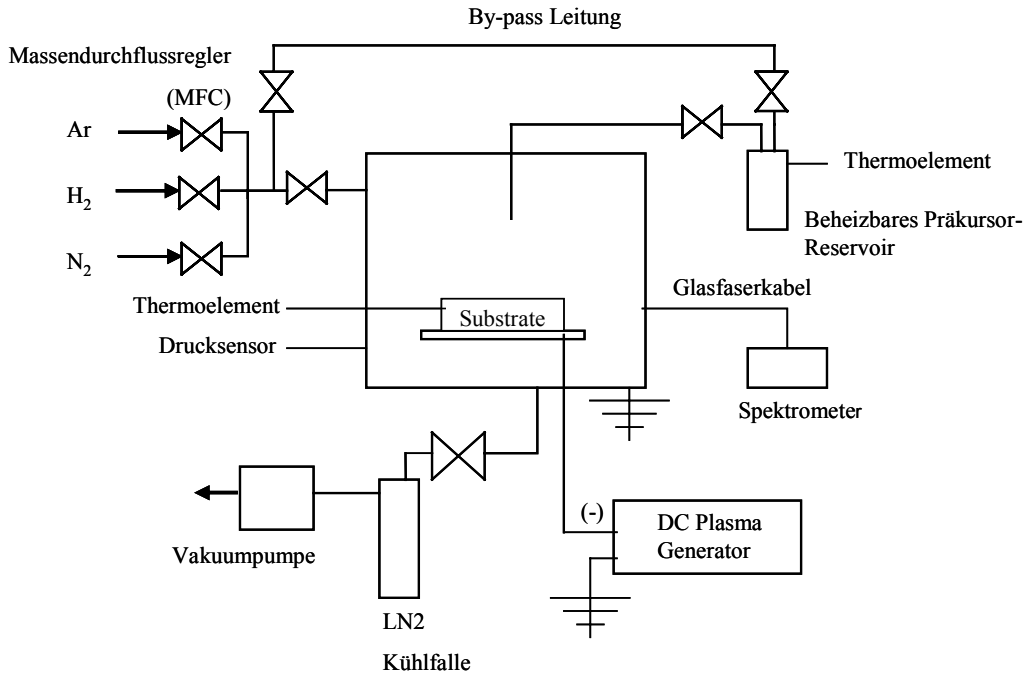

Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der PACVD Anlage mit einzelnen Komponenten.

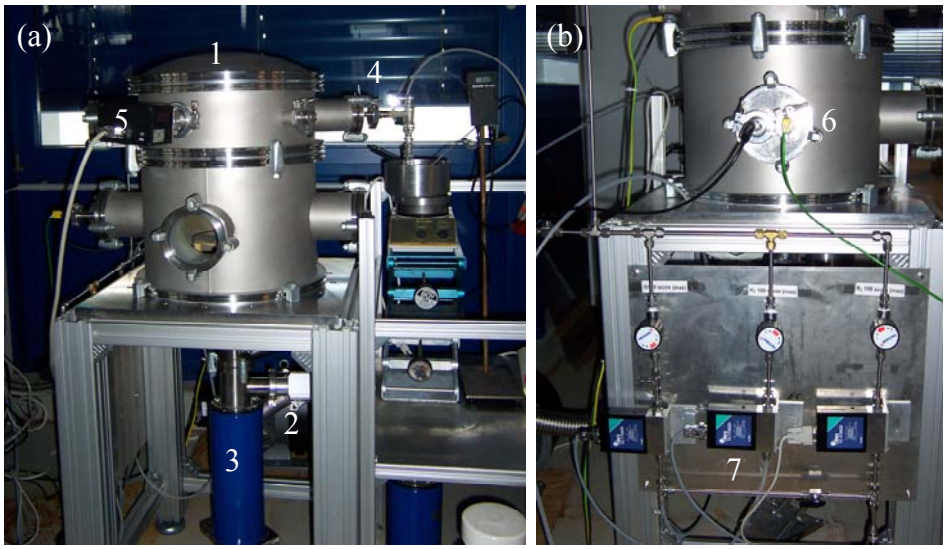

Abb. 4.2: Aufnahmen, (a) frontal und (b) seitlich, der realisierten PACVD Anlage am Institut für Neue Materialien. 1. Vakuumkessel, 2. Drosselventil, 3. Kühlfalle, 4. Präkursoreinlass, 5. Druckmessung, 6. Durchführung Stromversorgung und Thermoelement, 7. Massendurchflussregler (Gasversorgung).

Als Vakuumrezipient diente ein in Edelstahl (DIN 1.4301) gefertigter zylindrischer Kessel mit einem Nutzvolumen von ca. 60 Litern, der auf eine ebene Grundplatte montiert wurde.

Die Bestückung der Kammer mit den zu beschichtenden Proben erfolgte über einen abnehmbaren gewölbten Deckel in Klöpperbauweise. Mehrere seitliche Flansche verschiedenen Durchmessers an der Kammer erlaubten ein flexibles Anflanschen von Durchführungen, Schaugläsern und Messinstrumenten. Durch einen Absaugstutzen in der Grundplatte wurde über eine nachfolgende Flüssigstickstoff-Kühlfalle das Gasvolumen während der Prozesse mit Hilfe einer trocken laufenden Vakuumpumpe (VARIAN TriScroll 600) abgeführt. Das Ausfrieren von überschüssigem Präkursor in der Kühlfalle diente vor allem zum Schutz der Pumpe. Ein Drosselventil am Absaugstutzen bot die Möglichkeit der Downstream Druckregelung in der Kammer durch Variation des Leitwertes.

Das Einleiten von Prozess- und Reaktivgasen in die Anlage erfolgte über ein in Edelstahlrohren gefasstes Dosier- und Zuleitungssystem. Die Regelung der einzelnen Gasströme wurde durch elektronische Massendurchflussregler (MFC) realisiert, die aus handelsüblichen Gasflaschen (300 bar) gespeist wurden. Auf diese Weise konnte eine definierte Atmosphärenzusammensetzung in der Kammer aus bis zu drei verschiedenen Gasströmen geschaffen werden.

Das Plasma wurde in Form einer Gleichstromglimmentladung zwischen den kathodisch gepolten Substraten, die auf einem runden Kathodenteller positioniert waren, und der als Gegenelektrode fungierenden geerdeten Rezipientenwand gezündet. Verwendet wurde ein DC Plasmagenerator (MAGPULS BP1000) mit einer Nennleistung von 1 kW und einer maximalen Ausgangsspannung von 1000 Volt. Wahlweise war es möglich, das Plasma bei konstanter Ausgangsspannung oder im Pulsbetrieb zu erzeugen.

Das Einleiten des Präkursors in die Kammer erfolgte mittels eines Edelstahlrohres, das atmosphärenseitig über einen Absperrhahn mit einem zweihalsigen Glaskolben verbunden war, der als Reservoir für den Präkursor diente. Ein Gaseinlass am Kolben bot die Möglichkeit, einen Trägergasstrom mit Hilfe einer By-pass Leitung aus dem Gasdosiersystem für eine reproduzierbare Prozesszufuhr des Präkursors zu verwenden. Vakuumseitig wurde der Präkursor in einem konstanten Abstand von zirka 10 cm über den Substraten in das Plasma eingeleitet. Ein temperierbares Ölbad und Heizummantelungen der atmosphärenseitigen Zuleitung stellten eine ausreichende Verdampfungsmöglichkeit des Präkursors im Vorratskolben bei gegebenem Prozessdruck sicher und verhinderten eine Kondensation in der Zuleitung.

Ein im Substrathalter integriertes Thermoelement diente zur Temperaturkontrolle der Substrate während der Prozesse. Ferner wurde der Kammerdruck durch eine Kombinationsva-

kuummessröhre aus Piranisensor und Alpert-Bayard Ionisationsvakuummeter erfasst. Auf Grund der gasartspezifischen Druckmessung durch das Wärmeleitungsprinzip des Piranisensors ist der wahre Prozessdruck mittels Kalibrierkurven für die jeweilige Gasart aus dem angezeigten Druck zu ermitteln, da die Drucksensoren üblicherweise auf Stickstoff kalibriert sind. Insbesondere bei Gasgemischen ist die Druckangabe zunehmend Fehler behaftet.

4.2 Durchführung der Schichtabscheidung

4.2.1 Präkursorwahl und Prozessparameter

Zur Abscheidung der titanbasierenden Schichten diente kommerziell erhältliches Titan-tetra-iso-propoxid, $Ti(O^iPr)_4$, als Präkursor. Die klare, bei Raumtemperatur flüssige Verbindung zeichnet sich durch einen ausreichend hohen Dampfdruck aus, 1,33 x 10^{-1} mbar bei 49 °C,[26] wodurch die Prozesszufuhr leicht gewährleistet werden konnte. Ein weiterer Vorteil des Präkursors ist die Abwesenheit von Chlor im molekularen Aufbau, so dass anlagenschädlicher und entsorgungsproblematischer Chlorwasserstoff (HCl) im Prozess vermieden wird.

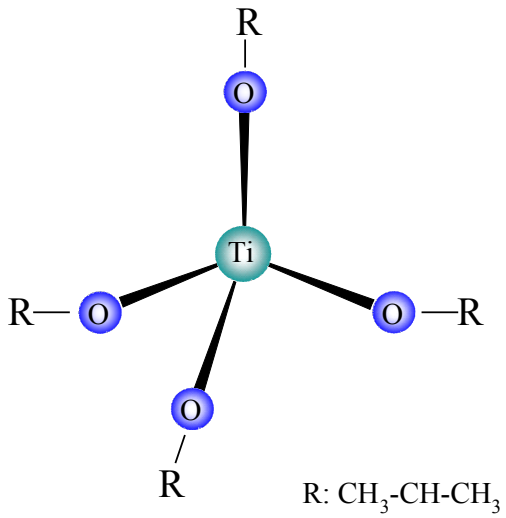

Abb. 4.3: Molekularer Aufbau des Präkursors $Ti(O^iPr)_4$.

Darüber hinaus stellt $Ti(O^iPr)_4$ eine weitaus kostengünstigere Alternative zu weiteren metall-organischen Titanspendern, beispielsweise den Titan-Alkylamiden, dar.*

Durch die bereits im Präkursor vorliegenden Ti-O Bindungen wurde auf eine zusätzliche Sauerstoffquelle verzichtet, und als Prozessgase wurden Wasserstoff, Argon und Stickstoff in der Reinheitsklasse 5.0 verwendet.

Zur dosierten Einkopplung der Plasmaleistung und zur Reduzierung von Bogenentladungen wurde mit einem gepulsten DC Plasma gearbeitet. Durch die Variation der Pausezeiten zwischen den rechteckigen Spannungspulsen kann die Leistungseinkopplung ohne eine Veränderung der Ausgangspannung *U* oder der Stromstärke *I* erfolgen. Die mittlere Leistung ist durch die Pulsdauer und –pause, t_{puls} bzw. $t_{pause,}$ nach Gl. 4.1 gegeben.

$$P = U \cdot I \cdot \frac{t_{puls}}{t_{puls} + t_{pause}} \qquad \text{Gl. 4.1}$$

Auf eine zusätzliche Probenheizung konnte verzichtet werden, da durch die Glimmentladung die Substrate auf der Kathode ausreichend erhitzt wurden. Die Variation der Pulspausen diente als Temperaturregelung.

Die einzelnen Prozessparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Es wurden Abscheidungen unter den Gesichtspunkten Plasmaspannung, Temperatur und Atmosphärenzusammensetzung durchgeführt, um die Einflüsse der Prozessparameter auf die Schichtcharakteristik zu untersuchen und zu beschreiben.

Tabelle 4.1: Prozessparameter während der Schichtabscheidung.

Parameter	Wertebereich
Substrattemperatur	200-350 °C
Plasmaspannung	520-750 Volt
Pulsdauer	650 µs
Pulspause	50-450 µs
Temperatur Präkursorvorlage	38 °C
q_{pV} (H_2)	70 sccm
q_{pV} (Ar)	10 sccm
q_{pV} (N_2)	0-30 sccm
	(0-27,3 Vol. % N_2)
Prozessdruck	50-250 Pa

* vgl. Katalog STREM chemicals for research

4.2.2. Prozessablauf

Als Substrate wurden runde Stahlscheiben (ST-37) mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 5 mm verwendet, die in mehreren Stufen geschliffen und mit Diamantsuspension poliert wurden. Die im Rasterkraftmikroskop (AFM) ermittelte mittlere Rauheit (Ra) der polierten Substrate betrug 2,3 nm. Unmittelbar vor der Chargierung in der Anlage wurden die Proben im Ultraschallbad mit iso-Propanol gereinigt und einige Minuten im Trockenschrank bei 110 °C gelagert.

Der Prozessablauf ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Kammer wurde bis auf einen Druck $< 1x10^{-3}$ mbar evakuiert und mit Argon gespült, um ein möglichst sauberes Basisvakuum zu erreichen. Anschließend wurden die entsprechenden Prozessgase mit ihrem jeweiligen Volumenstromverhältnis eingelassen, und der gewünschte Prozessdruck konnte über das Drosselventil eingestellt werden. Nach Zünden des Plasmas wurden die Substrate durch den Ionenbeschuss, abhängig von den Plasmaparametern (Druck, Spannung und Tastverhältnis) aufgeheizt. Nachdem die Substrattemperatur einen konstanten Wert erreicht hatte, wurde der Präkursor durch öffnen der By-pass Leitung mit Hilfe des konstanten Argonträgergasstromes in den Prozess eingeleitet.

Nach Abschluss der Beschichtungsphase, zwischen 60 und 120 Minuten, wurde die Präkursorzufuhr gestoppt und das Plasma einige Minuten weiter aufrecht erhalten, um eine Umsetzung der Restmenge an Präkursor weitestgehend abzuschließen. Danach wurden die Proben bei abgeschaltetem Plasma im Argonstrom abgekühlt, bevor die Kammer zur Entnahme der Proben belüftet wurde.

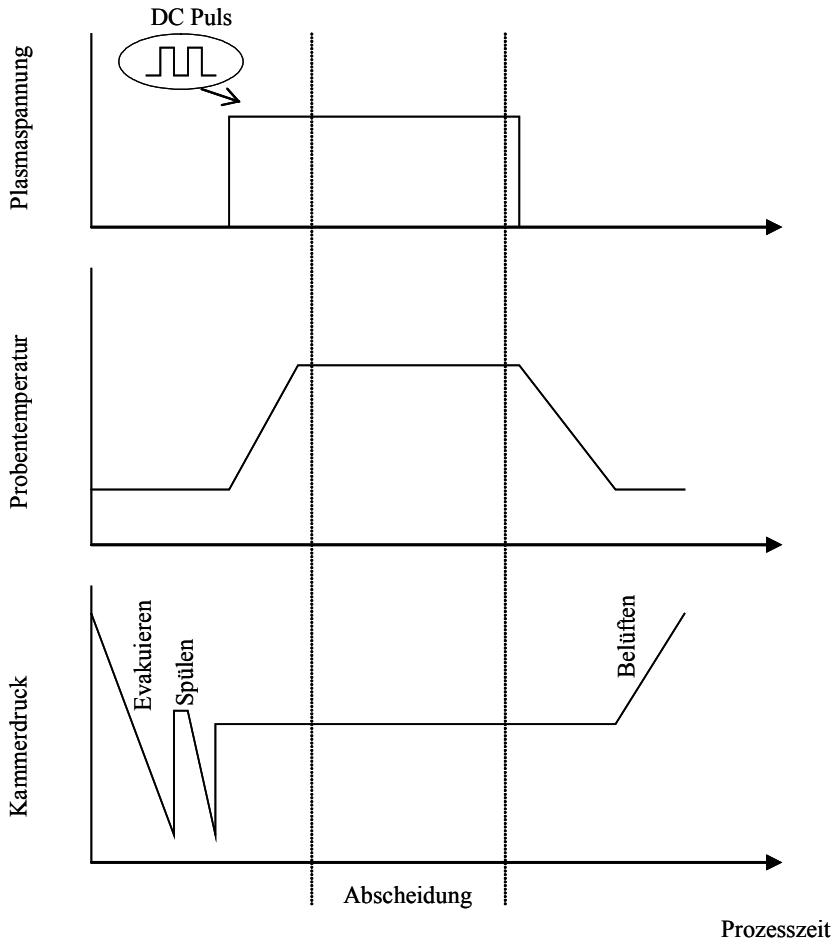

Abb. 4.4: Qualitativer Verlauf von Kammerdruck, Probentemperatur und Plasmaspannung während des Gesamtprozesses.

4.3 Charakterisierung der Schichten

4.3.1 Morphologie und Mikrostruktur

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde die Oberflächenmorphologie der Schichten durch Detektion der emitierterten Sekundärelektronen abgebildet und untersucht. Hierzu standen Elektronenmikroskope der Firmen FEI (Quanta 400 ESEM FEG), JEOL (JSM-6400F) und ZEISS (DSM 950) zur Verfügung. Zusätzliche Informationen bezüglich der Topografie und der Rauheit konnten durch Aufnahmen im Rasterkraftmikroskop (AFM) gewonnen werden, wozu ein Gerät von JEOL (JSPM-5200) eingesetzt wurde. Die Wachstumsstruktur der Schichten wurde ebenfalls im Elektronenmikroskop durch Querschnittaufnahmen an Bruchkanten abgebildet.

Ein Zugang zum mikrostrukturellen Aufbau in den Schichten konnte im Transmissionselektronenmikroskop (TEM, PHILIPS CM200 FEG) gewonnen werden. Zur Erhöhung des Probendurchsatzes und zur Umgehung der aufwendigen Ausdünnungspräparation wurde von den Proben mechanisch Schichtmaterial entnommen und für die Untersuchungen aufgenommen. An ausreichend dünnen Materialstellen war es daher möglich, TEM und Elektronenbeugungsaufnahmen durchzuführen. Auf Grund des ordnungszahlabhängigen geringen Streuvermögens von Titan (Z=22) wurden die TEM Aufnahmen in einer Bildbearbeitungsprozedur kontrastverstärkt. Hierzu wurden original Aufnahmen mit deren invers-Fourier-transformierten überlagert.

Röntgenbeugungsspektren (XRD) wurden zur Kristallstrukturanalyse herangezogen und bei Raumtemperatur in einen Siemens Diffraktometer D-500 mittels Kupfer K_α Strahlung (Wellenlänge 0,15418 nm) aufgenommen. Eine Abschätzung der Kristallitgröße ohne Berücksichtigung von Spannungseinflüssen erfolgte über die Halbwertsbreite der Reflexe nach der Scherrer Formel.

4.3.2 Elementanalyse und Bindungszustände

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmt. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Emission von Photoelektronen mit element-charakteristischer Bindungsenergie E_B nach Anregung des Festköpers mit Photonen der Energie hv. In der Analyse zugänglich ist die kinetische Energie E_{kin} der emittierten Photoelektronen. Als Grundlage für die Bestimmung der Bindungsenergien dient die Energiebilanz

$$E_{kin} = hv - E_B - \Phi, \qquad \text{Gl. 4.2}$$

mit Φ als Austrittsarbeit des Elektrons.[96,97]

Neben der Elementanalyse ist es in hochauflösenden Messungen möglich, weitergehende Informationen über die chemische Umgebung einer Atomsorte zu erhalten. In sogenannten „chemical shifts“, den Verschiebungen der Bindungsenergie, werden Bindungsverhältnisse und Valenzen der Elemente deutlich.[96,97]
Da die Informationstiefe dieser Methode nur einige Nanometer beträgt, können nur oberflächennahe Bereiche untersucht werden. Um Informationen aus dem Schichtinneren zu gewinnen und Oberflächeneinflüsse, wie Adsorbate, zu eliminieren, wurden die Proben in-situ einer Argon-Sputterbehandlung unterzogen. Die XPS Analysen wurden in einem Surface Science Instrument M-Probe mittels Aluminium K_α Strahlung als Anregungsquelle durchgeführt. Als Referenz diente der Kohlenstoff C 1s Peak bei 284,6 eV.

Einige Tiefenprofile bezüglich der vertikalen Elementverteilung in den Schichten konnten durch optische Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) in der Firma Metaplas Ionion in Bergisch-Gladbach angefertigt werden.
Hierbei erfolgt simultan eine Sputtererosion des Schichtmaterials und Analyse der erodierten Elemente durch Emissionsspektren. Der Vorteil dieser Methode sowie deren bevorzugter Einsatz in der Industrie ist insbesondere durch die kurze Analysenzeit und dem erzielbaren Probendurchsatz begründet. Andererseits müssen auf Grund der hohen Sputterrate (1-10 µm/min.), der element- und bindungsspezifischen Sputterausbeute sowie des Durchmessers des abgetragenen Schichtbereiches von 2-4 mm im Brennfleck Einbußen auf Seiten der Auflösung hingenommen werden.[98]

Eine Quantifizierung der Elemente ist nur durch eine Kalibrierung mittels Referenzproben möglich, weshalb im Rahmen dieser Arbeit nur ein qualitativer Verlauf der Elementverteilung zugänglich war.

4.3.3 Mechanische Schichteigenschaften

Ein industriell interessantes Applikationspotenzial von CVD Schichten wird durch deren gewünschte Resistenz gegenüber mechanischer Beanspruchung gerechtfertigt, so dass auf die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften durch Indentierungsmessungen und NanoScratch-Tests näher eingegangen wird.

Indentierungsmessungen

Die Bestimmung der Schichthärte erfolgte als Universal- (HU) und plastische Härte (HU_{pl}) aus Indentierungsmessungen in einem Messzyklus mit kontinuierlich ansteigender und abnehmender Belastung durch einen Vickers-Indenter. Die Messgröße hierbei ist die Eindringtiefe bei entsprechender Last. Zur Berechnung der Härte, als Quotient von Last und Fläche, muss zunächst die wirksame Fläche aus der Eindringtiefe und der Geometrie des verwendeten Eindingkörpers berechnet werden.

Die Universal- oder Martenshärte wird definiert als der Quotient aus maximaler Kraft und der wirksamen Fläche bei maximaler Eindringtiefe. Da sich die Deformation unter der angelegten Last sowohl aus elastischen als auch plastischen Anteilen zusammensetzt, wird bei der Universalhärte nicht zwischen diesen beiden Komponenten differenziert. Die plastische Härte hingegen bezieht sich auf eine reduzierte Eindringtiefe h_r, welche aus der Tangente der Entlastungskurve berechnet wird. Experimentell wurde für einige Materialien eine gute Korrelation von Vickershärte und plastischer Härte beobachtet.[99]

Neben der plastischen Härte ist aus der Entlastungskurve auch ein reduzierter E-Modul (E^*) bestimmbar, der über die Poisson-Zahl ν mit dem E-Modul in folgender Beziehung steht:[100]

$$E^* = E(1 - \nu^2) \qquad \text{Gl. 4.3}$$

Ein weiteres Kriterium waren die elastischen und plastischen Anteile während der Indentierung. Die gesamte Verformungsarbeit W_{total} ergibt sich als Integration der Belastungskurve F_1 über die Eindringtiefe h, wobei die Grenzen jeweils durch die Anfangstiefe h_0 und die Maximaltiefe h_{max} bei der Endkraft gegeben sind.

$$W_{total} = \int_{h_0=0}^{h_{max}} F_1(h)dh \qquad \text{Gl. 4.4}$$

Für die elastische Arbeit gilt die Integration der Entlastungsfunktion F_2 zwischen verbleibender und der maximaler Eindringtiefe h_{min} bzw. h_{max}.

$$W_{elastisch} = \int_{h_{min}}^{h_{max}} F_2(h)dh \qquad \text{Gl. 4.5}$$

Der prozentuale Anteil der plastischen Verformungsarbeit kann somit aus den beiden Anteilen berechnet werden:

$$W_{plastisch} = (1 - \frac{W_{elastisch}}{W_{total}})100\% \qquad \text{Gl. 4.6}$$

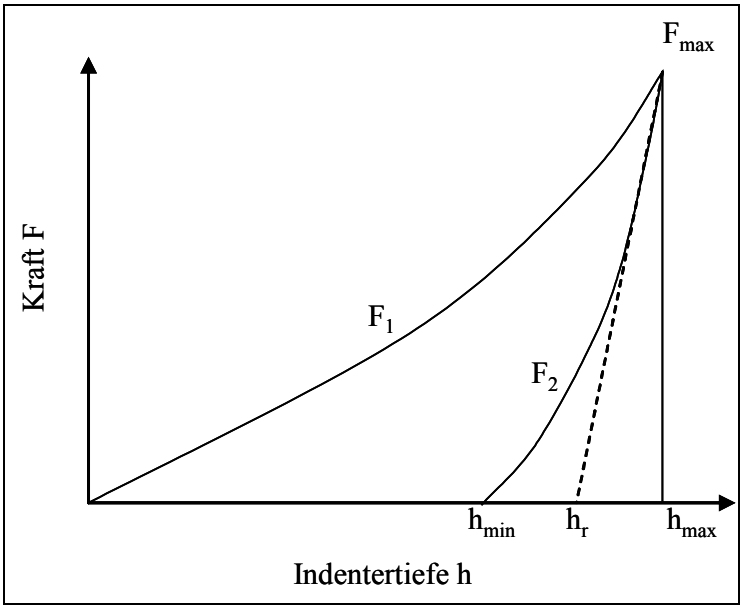

Abb. 4.5: Zur Berechnung von Universalhärte, plastischer Härte und Verformungsanteilen durch Indentierungsmessungen.[101]

Bei der Messung der Härte von dünnen Schichten sind Einflüsse auf das Messergebnis zu beachten, die sowohl aus der Schichtdicke als auch aus der Paarung Schichtmaterial-Substratmaterial herrühren. In der Darstellung des Härteverlaufes als Funktion der Indentertiefe, Abbildung 4.6, lassen sich verschiedene Stadien mit unterschiedlich ausgeprägten Einflussfaktoren auf das Messergebnis erkennen: Zu Begin der Indentierung ist die Härte stark von Oberflächeneinflüssen geprägt und steigt mit zunehmender Eindringtiefe bis zu einem Plateau an. In diesem Bereich ist die Schichthärte weitgehend konstant und wird

kaum durch äußere Faktoren beeinflusst. Mit zunehmender Eindringtiefe steigt der Einfluss des Substrates, so dass im Falle eines weichen Probenmaterials die Härte abnimmt. Bückle stellte empirisch fest, dass die Härte von dünnen Schichten weitestgehend nicht durch das Substrat beeinflusst wird, wenn die Eindringtiefe unterhalb zehn Prozent der Schichtdicke liegt. In der Modellvorstellung ist die Ausdehnung der plastischen Zone unterhalb der Indenterspitze gänzlich auf das Schichtmaterial beschränkt.[102]

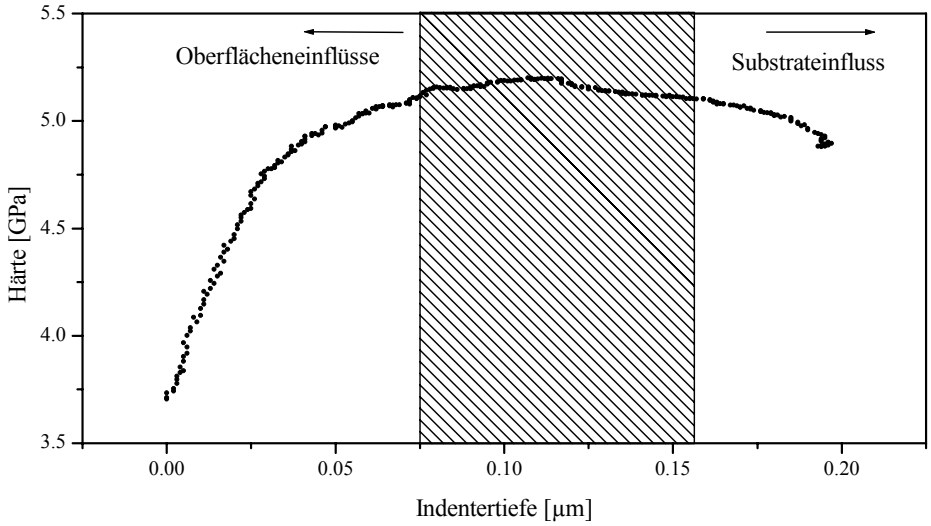

Abb. 4.6: Härteverlauf in der Schicht mit Einflussfaktoren auf die Messung.

Die Indentierungsmessungen wurden mittels eines FischersScope H100 bei einer maximalen Last von 10 mN, die innerhalb von 30 Sekunden aufgebracht wurde, durchgeführt. Ferner konnte an Hand sogenannter „Umwertabellen“ eine Vickershärte ($HV_{0,001}$) angegeben werden, die jedoch nur zur Orientierung an Härtedaten in der Literatur diente.

Nano-Scratch Test

Das Prinzip beruht darauf, dass eine Diamantspitze mit konstanter Geschwindigkeit über die Probenoberfläche gezogen wird, und somit eine Ritzspur erzeugt. Dabei kann eine konstante oder progressive Last aufgebracht werden. Der sich einstellende Verlauf der Ritztiefe und des Reibungskoeffizienten gibt Aufschluss über das Schädigungs- und Versagensverhalten der Schichten. Durch eine kontinuierliche Lasterhöhung während der Ritzerzeugung lässt sich der Beginn von definierbaren Schichtschäden, wie die Bildung erster Risse oder der Beginn des Abplatzens der Schicht, an kritische Lasten (L_c) koppeln, welche als

Unstetigkeiten im Reibungskoeffizienten oder im Auftreten von akustischen Emissionen, sogenannten „Bursts“, erkennbar werden.[103]

Ein Zusammenhang zwischen der messbaren kritischen Last L_c und der Schichthaftung an der Grenzfläche Substrat-Schicht ist immer noch Gegenstand der Forschung.[104]

Benjamin und Weaver beschrieben die Delamination der Schicht durch resultierende Scherkräfte im Interface-Bereich während der Ritzerzeugung, je nach Geometrie und Substrateigenschaften. In der mechanischen Analyse wurde jedoch auf ein voll-plastisches Materialverhalten zurückgegriffen, um die wirksamen Schubspannungen zu berechnen, welches jedoch selten anwendbar ist.

Laugier ging von einem Griffith- Modell aus, in dem freiwerdende überschüssige Deformationsenergie in die Grenzflächenenergie während der Delamination fließt.[105]

Die Adhäsionsarbeit W ist hiernach durch die Schichtdicke s, dem E-Modul und der wirksamen Spannung σ gegeben.

$$W = \frac{1}{2}\frac{\sigma^2}{E}s \qquad \text{Gl. 4.7}$$

Für die weitere Berechnung der Adhäsionsarbeit ist die wirksame Spannung in der komplexen Situation während des Ritzstests notwendig. Rickerby und Bull beschreiben das Spannungsfeld vor der Indenterspitze als Resultat von drei verschiedenen Spannungen: (1) ein elastisch-plastisches Spannungsfeld unter der Indenterspitze, (2) den inneren Spannungen in der Schicht und (3) einer tangentialen Reibspannung.[104] Ferner ist die wirksame Schubspannung zur Delamination eine Summe dieser drei Komponenten, und ist nach Rickerby und Bull

$$\sigma = \frac{\nu F}{A}, \qquad \text{Gl. 4.8}$$

mit der Poisson-Zahl ν, der Kraft F und dem Querschnitt A des deformierten Materials vor der Indenterspitze. Durch die Formulierung der Kraft mittels der kritischen Last und des Reibungskoeffizienten

$$F = L_c \mu_c \qquad \text{Gl. 4.9}$$

lässt sich aus Gleichung 4.7 ein Zusammenhang von kritischer Last und Adhäsionsarbeit herstellen:

$$L_c = \frac{A}{\nu\mu}\sqrt{\frac{2EW}{s}} \qquad \text{G. 4.10}$$

Es sei jedoch angemerkt, dass die experimentell ermittelten kritischen Lasten stark durch die Versuchsbedingungen, wie Belastungsrate, Vorschubgeschwindigkeit und Geräteparameter, beeinflusst werden.[106]

Zur Beurteilung der Schichtadhäsion wurden Ritztests in einem Nano-Scratch Tester® der Firma CSM mit progressiver Belastung von 0 bis 100 mN und konstanter Stylusgeschwindigkeit von 1 mm pro Sekunde durchgeführt, wobei der Verlauf von Ritztiefe, Tangentialkraft und Reibungskoeffizient aufgezeichnet wurde. Zusätzlich konnten ausgewählte Stellen der Ritzspur mit einem Mikroskop angefahren und beobachtet werden.

4.3.4 Beurteilung der hydrophilen Oberflächeneigenschaften

In Kapitel 3 wurde auf die photoinduzierte Hydrophilie von Titanoxid Schichten hingewiesen, die es erlaubt, die vollständige Benetzung durch Wassertropfen mittels UV Bestrahlung gezielt einzuleiten.
Das Benetzungsverhalten der Schichtoberflächen gegenüber destilliertem Wasser wurde in Kontaktwinkelmessungen mit Hilfe eines Goniometers, Krüss G2, charakterisiert. Die photoinduzierte Hydrophilie wurde durch die Messung der Kontaktwinkel nach vorheriger zeitabhängiger UV Exposition der Proben untersucht. Als Anregungsquelle diente eine UV Lampe mit der Wellenlänge 396 nm.

4.4 Optische Emissionsspektroskopie

Die im Plasma gebildeten angeregten und ionisierten Spezies relaxieren und rekombinieren in ihre Grundzustände unter Abgabe von Photonen. Die Wellenlängen dieser Strahlungsprozesse sind für die jeweiligen Spezies und Übergänge charakteristisch und können in Emissionsspektren zur Bestimmung der vorliegenden Spezies herangezogen werden.
Diese optische Emissionsspektroskopie (OES) ist eine nützliche und oft eingesetzte Methode zur Diagnostik und zur Kontrolle von Plasmaprozessen. Letzteres wird durch das Beobachten von ausgewählten Spektrallinien möglich, um beispielsweise Endpunkte bei

Plasmaätzprozessen festzulegen oder Abscheidungsprozesse durch Intensitätsschwellenwerte und das Auftreten festgelegter Emissionslinien zu definieren.[107] Ferner ist die OES ein sogenanntes nicht-invasives Verfahren, da das Plasma selbst durch die Messung nicht gestört wird.[55]

Trotz des relativ einfachen Handlings und der Automatisierbarkeit der Prozesskontrolle ist zu beachten, dass sich Spektrallinien verschiedener Elemente und Spezies überlagern können und teilweise nicht alle auftretenden Wellenlängen in Tabellenwerken aufgeführt sind, so dass eine gesicherte Zuordnung nicht bei jeder Spektrallinie erfolgen kann. Um dennoch die intensitätsstärksten Emissionslinien zu identifizieren, wurden in dieser Arbeit zunächst die Spektren der einzelnen Gase (H_2, Ar und N_2) separat aufgenommen.

Verwendet wurde ein portabler Spektrometer der Firma StellarNet (EPP 2000C UV-Vis) mit einem Scan-Bereich von 200-850 nm und einer Auflösung von maximal 0,5 nm. Die Aufnahme der Emissionsspektren erfolgte über eine Kollimatorlinse, die an ein Quarzschauglas angebracht wurde. Über ein Glasfaserkabel wurde die Strahlung in den Spektrometer zur Spektralzerlegung geleitet. Die Darstellung und Auswertung des Emissionsspektrums erfolgte mittels geeigneter Software (SpectraWiz®) an einem PC.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Morphologie und Schichtaufbau

5.1.1 Temperatureinfluss

Zunächst wurde die Plasmaspannung konstant auf 600 Volt eingestellt, und die Beschichtungstemperatur durch Variation des Tastverhältnisses stufenweise erhöht.
Die Morphologie der hierbei erhaltenen Schichten lassen nach Untersuchungen im Elektronenmikroskop und Rasterkraftmikroskop eine Temperaturabhängigkeit erkennen.
Bei Substrattemperaturen von 220 °C wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) keine Morphologien erkennbar, was auf eine äußerst ebene Oberfläche schließen lässt. Mangels unzureichender Sekundärelektronenemission konnte kein kontrastreiches Abbild der Oberfläche mit ausreichender Auflösung geschaffen werden, weshalb auf eine Darstellung der Aufnahmen an dieser Stelle verzichtet wurde.
Eine deutliche Morphologieausbildung wurde im REM hingegen bei Substrattemperaturen von 290 °C beobachtet, welche in Abbildung 5.1 bei unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt ist. Hiernach liegt eine globulare Oberflächenbeschaffenheit vor, die durch eine dichte Koaleszens kugelförmiger Partikel mit einem Durchmesser von zirka 200 nm gekennzeichnet ist. Es ist ferner festzustellen, dass eine schmale Größenverteilung der kugelförmigen Erhebungen vorliegt.
Ein völlig verändertes Abbild der Oberfläche bot sich nach einer weiteren Erhöhung der Beschichtungstemperatur auf 350 °C. In Abbildung 5.2 ist eine feinkörnige Morphologie zu erkennen, die eine zerklüftete und porenhaltige Oberfläche hinterlässt. Es liegt keine dicht gewachsene kompakte Schichtoberfläche vor. Im Vergleich zu den Schichten bei 290 °C scheinen die ehemals diskreten rundlichen Partikel nun aus vielen kleinen agglomerierten Partikeln aufgebaut zu sein.

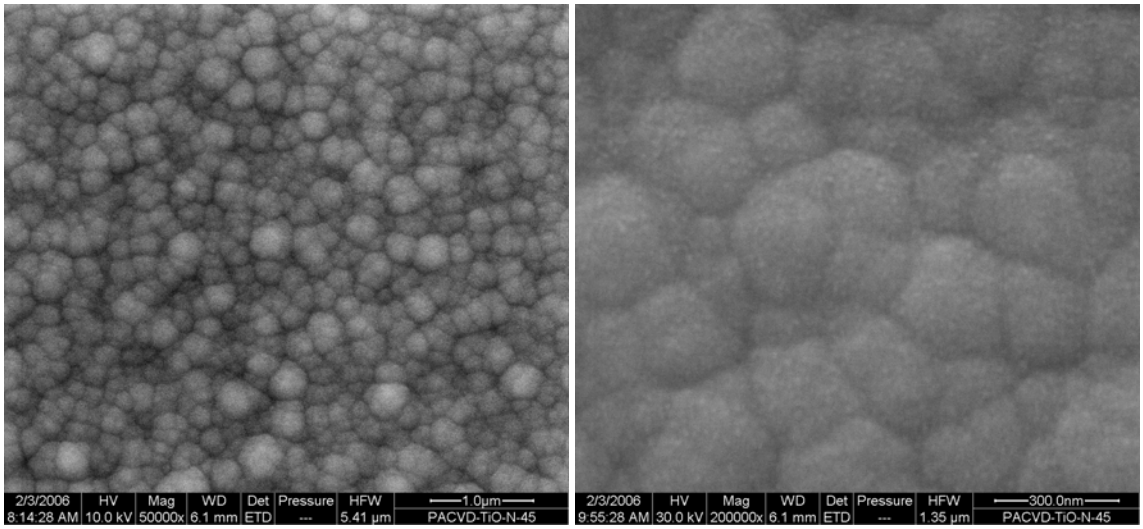

Abb. 5.1: REM Aufnahmen einer PACVD Schicht bei unterschiedlicher Vergrößerung, Plasmaspannung 600 Volt, Substrattemperatur 290 °C.

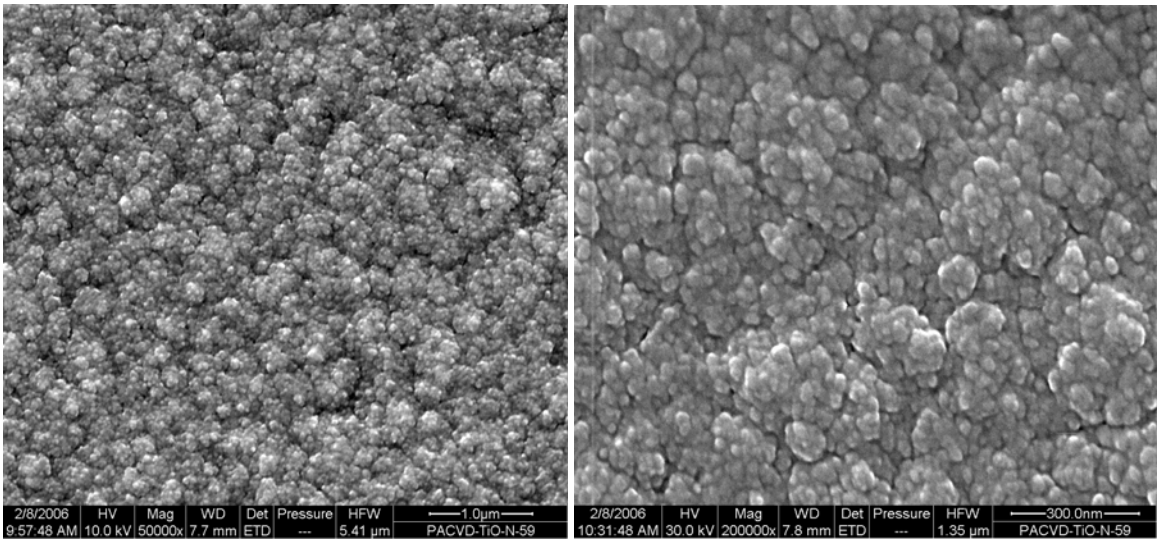

Abb. 5.2: REM Aufnahme einer PACVD Schicht bei unterschiedlicher Vergrößerung, Plasmaspannung 600 Volt, Substrattemperatur 350 °C.

Der Morphologieübergang mit zunehmender Abscheidetemperatur wurde noch deutlicher im Rasterkraftmikroskop (AFM) beobachtet. Abbildung 5.3 zeigt dies durch Aufnahmen an PACVD Schichten bei 220, 290 und 350 °C.

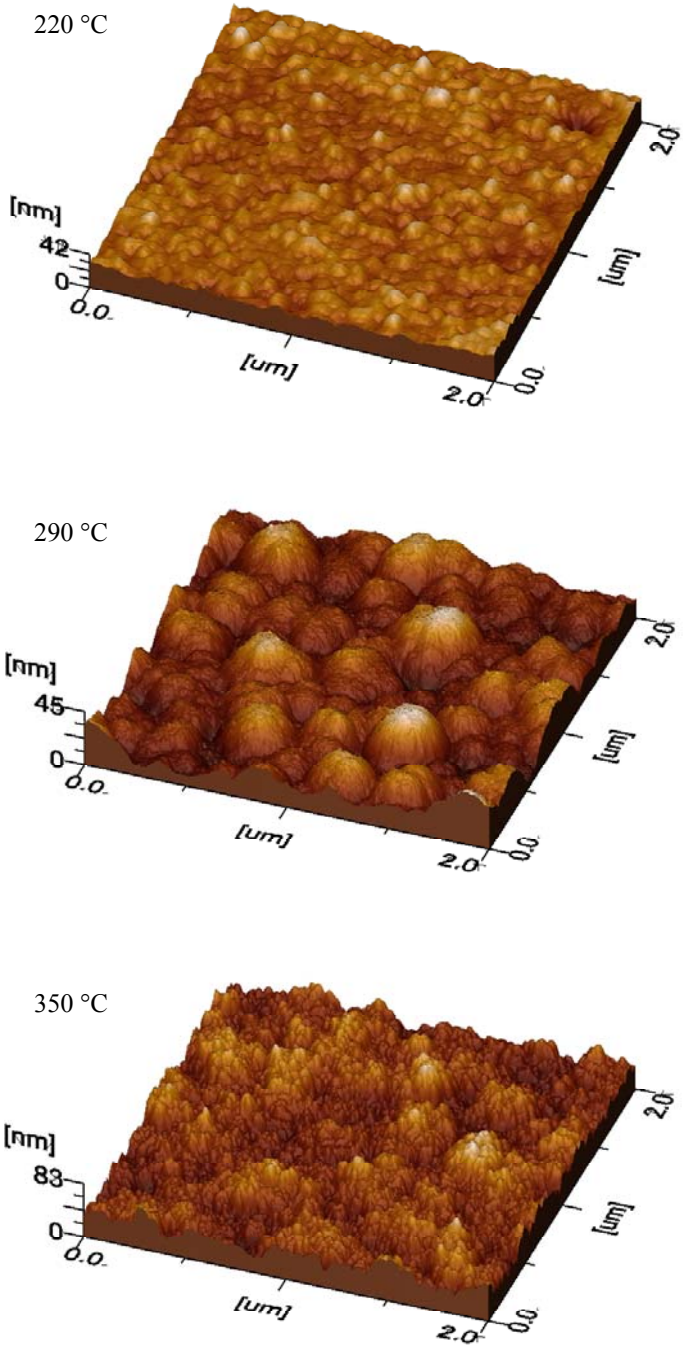

Abb. 5.3: 3-D Darstellung der AFM Aufnahmen der PACVD Schichten mit Morphologie-entwicklung bei verschiedenen Substrattemperaturen, Plasmaspannung 600 Volt.

Zunächst war es im Gegensatz zur Elektronenmikroskopie möglich, die Oberflachenmorphologie der Schichten abzubilden, die bei Substrattemperaturen von 220 °C abgeschieden wurden. Hiernach liegen auch bei 220 °C dichte kompakte Oberflächen vor, die aus diskreten Inseln bestehen, deren Größe jedoch deutlich unterhalb derer bei 290 °C liegt. Die ermittelte mittlere Rauheit Ra betrug 2,5 nm und liegt damit nur geringfügig über der Rauheit der polierten Substrate mit 2,3 nm.
Das Vorliegen von kugelförmigen Partikeln bei 290 °C in den AFM Aufnahmen unterstreicht die zuvor geschilderten REM Ergebnisse. Ein Ausmessen der „Pseudokörner“ ergab einen Durchmesser von zirka 200-400 nm, als mittlere Rauheit wurde 5,8 nm ermittelt. Bei 350 °C ist im AFM die globulare Morphologie noch im Ansatz zu erkennen, aber die Oberfläche erscheint hier deutlich zerklüftet, was sich in der mittleren Rauheit von 9,2 nm ausdrückt. Ähnlich wie im Elektronenmikroskop entsteht auch im Rasterkraftmikroskop der Eindruck, dass sich die Inseln aus vielen kleinen Partikeln zusammensetzen, oder die Oberflächen der ursprünglichen Primärinseln zerklüftet werden.

Durch Abzählen der Inseln innerhalb eines 1x1 μm^2 Rasters in AFM Aufnahmen wurden Inselflächendichten bei den einzelnen Substrattemperaturen gewonnen, die in Abbildung 5.4 dargestellt sind. Bei 350 °C wurde die Anzahl der zuvor erwähnten Primärinseln ermittelt.

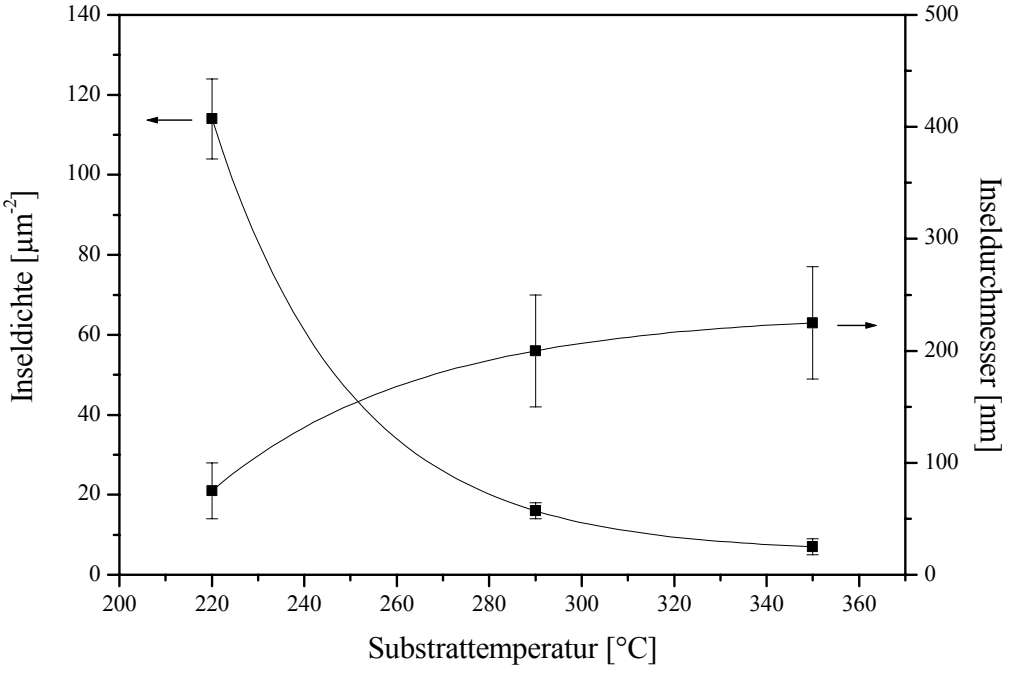

Abb. 5.4: Flächendichte und Durchmesser der Inseln als Funktion der Substrattemperatur.

Es wird deutlich, dass die Inseldichte insbesondere zwischen 220 und 290 °C stark abnimmt, während die weitere Temperaturerhöhung auf 350 °C nur noch einen leichten Rückgang der Flächendichte mit sich bringt. Der Rückgang der Inseldichte ist mit einer Zunahme der Inselgröße verbunden, insbesondere zwischen 220 und 290 °C.

Diese Temperaturabhängigkeit der Inseldichte und -größe kann auf der Basis der Modellvorstellungen bezüglich der Oberflächenprozesse aus Kapitel 2 diskutiert werden. Auf Grund einer konstanten Verdampfungstemperatur und Prozesszufuhr des Präkursors während der Versuchsreihen kann die Übersättigung im chemischen Potenzial als feste Größe angesehen werden, so dass Keimbildung und –wachstum auf die Variation der Oberflächentemperatur reduziert werden.
Nachdem die kritische Keimgröße durch die Übersättigung der Gasphase und die jeweils herrschende Oberflächentemperatur definiert wurde, bestimmen diffusionsgesteuerte Anlagerungs- und Abspaltungsprozesse das weitere Wachstum. Mit Hilfe von Ratengleichungen für die Anlagerungs- und Abspaltungsfrequenz, R_{an} und R_{ab}, in Form einer Bolzmann-Statistik ist das Aufstellen einer Nettoanlagerungsrate möglich:

$$R_{netto} = R_{an} - R_{ab} = \nu_D \{\exp\left(\frac{-E_{an}}{k_b T}\right) - \exp\left(\frac{-E_{ab}}{k_b T}\right)\} \qquad \text{Gl. 5.1}$$

Die Energiebarriere E_{an} des ersten Terms wird durch Oberflächendiffusion überwunden, während für die zweite Energieschwelle E_{ab} neben der Diffusionskomponente zusätzlich Bindungsenergien aufzuwenden sind. Das Maß dieser Bindungsenergie wird weiterhin dadurch bestimmt, wie viele Bindungspartner das entsprechende Teilchen besitzt. Mit zunehmender Substrattemperatur wird die Energiebarriere zur Ablösung vom Keim, insbesondere der Teilchen mit wenigen Bindungspartnern, leichter überwunden.
Begünstigt durch die thermisch induzierte Mobilitätszunahme an der Oberfläche wirkt sich das Bestreben des Systems zur Minimierung der Grenzflächenenergie aus. In der Konsequenz wachsen, vergleichbar mit der Ostwald-Reifung, größere Inseln auf Kosten der kleinen.
Diese Argumentation erklärt die Morphologieänderung im unteren und mittleren Temperaturbereich und wurde durch Simulationen von PVD Prozessen untermauert.[108] Sie kann allerdings die drastische Änderung der Topografie bei 350 °C nur unbefriedigend erklären. Ein Grund für diese Unzulänglichkeit resultiert aus der Tatsache, dass es sich bei der

Schichtabscheidung um eine chemische Reaktion handelt. Aus Untersuchungen bezüglich thermisch aktivierter CVD ist bekannt, dass die thermische Dekomposition von Titan-iso-Propoxid erst bei Temperaturen > 250 °C einsetzt[38] und die Schichtabscheidung bei T< 325°C mangels thermischer Aktivierung immer noch stark gehemmt ist.[87] Weiterhin zeigte die Morphologie solcher Schichten mit zunehmender Substrattemperatur einen Übergang von globularen zu facettierten Topografien.[44]

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse kann für die hier vorliegende Situation angenommen werden, dass im unteren Temperaturbereich bis 290 °C plasma-chemische Reaktionen in der Dekomposition des Präkursors dominieren und die Morphologie eine Folge der erhöhten Oberflächenmobilität darstellt. Bei 350 °C sind jedoch thermische Dekompositionsanteile bereits so präsent, dass sie die Oberflächenmobilität der adsorbierten Präkursorfragmente und die Morphologie maßgeblich beeinflussen.

5.1.2 Einfluss des Plasmas

Bei konstanter Substrattemperatur wurde die Plasmaspannung variiert, um deren Einfluss auf die Morphologie soweit als möglich von der Temperatur entkoppelt zu betrachten. Nach den in Abbildung 5.5 dargestellten REM Aufnahmen zeigt eine Schicht bei 680 Volt Plasmaspannung eine dicht gewachsene Morphologie, während bei 600 Volt die Oberfläche zerklüftet und weniger kompakt erscheint.

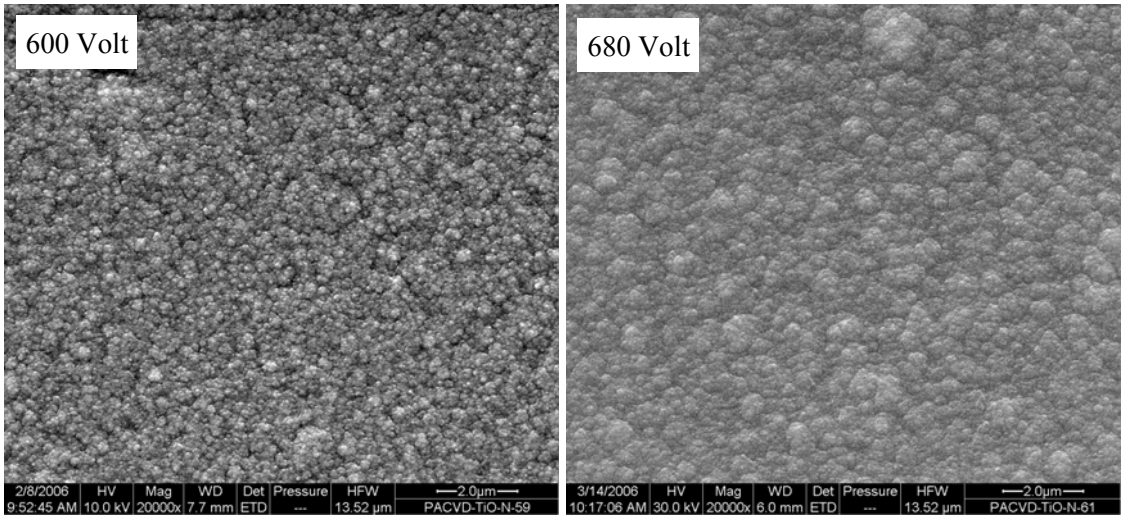

Abb. 5.5: REM Aufnahmen von Schichtoberflächen bei unterschiedlicher Plasmaspannung, Substrattemperatur 350 °C.

Noch deutlicher wird der Unterschied bei der Betrachtung der AFM Aufnahmen in Abbildung 5.6. Im Gegensatz zu einer schroffen und klüftigen Oberfläche liegt nach einer Erhöhung der Plasmaspannung von 600 auf 680 Volt eine rundliche und dicht gewachsene Topografie vor.

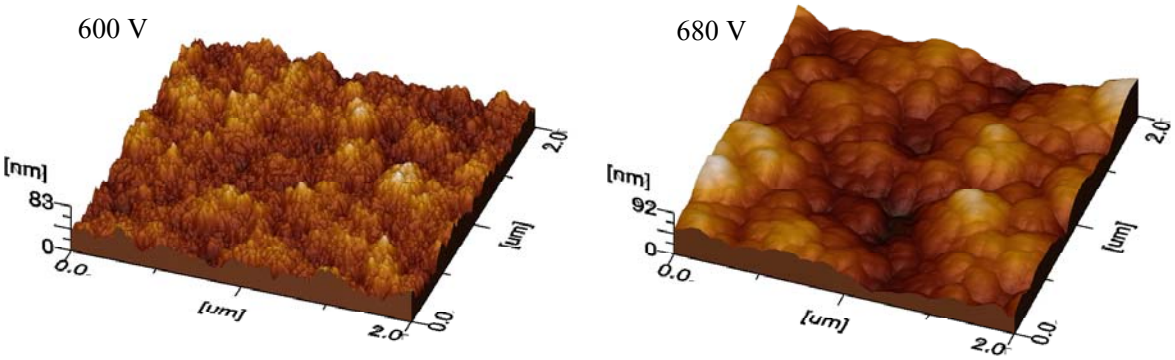

Abb. 5.6: 3-D Darstellung der AFM Aufnahmen der Schichten aus Abbildung 5.5 bei unterschiedlicher Plasmaspannung, Substrattemperatur 350 °C.

Die Erhöhung der Plasmaspannung beeinflusst die Wechselwirkungsprozesse zwischen der Oberfläche und den Plasmateilchen des Kathodenfall-Gebietes. Die Zunahme der elektrischen Feldstärke führt sowohl zu einer Erhöhung des Ionisationsgrades als auch zur Verstärkten Penetration der Oberfläche durch energiereiche Ionen, einem sogenannten Ionen-Bombardement. Als Folge dieses verstärkten Ionenbeschusses werden schwach gebundene Teilchen zunehmend zur Desorption gezwungen und die Ablösung von Atomen aus der Festkörperoberfläche forciert. Die schroffe und aus vielen kleinen Agglomeraten bestehende Oberfläche bei 600 Volt ist unter den Bedingungen bei 680 Volt nicht mehr stabil, so dass eine verstärkte Oberflächenmobilität, simultane Schichtpenetration während des Wachstums und zunehmende Sputter-Effekte der globularen und kompakten Morphologieausbildung zuzuschreiben sind.

Vor diesem Hintergrund stellen Oberflächentemperatur und Plasmaspannung konkurrierende Einflüsse auf Morphologie und Topografie dar. Der Temperatureinfluss, der insbesondere bei 350 °C durch die Zunahme der thermischen CVD Komponente zu dominieren scheint, wird durch das verstärkte Ionen-Bombardement bei erhöhter Plasmaspannung unterdrückt. Somit wird durch das Eingreifen in diese Balance mittels der Prozessparameter Temperatur und Plasmaleistung die Morphologie der Plasma CVD Schichten steuerbar.

5.1.3 Schichtaufbau

Bei Untersuchungen an Bruchkanten wurden keine strukturellen Variationen im Schichtaufbau innerhalb der Parametermatrix beobachtet. In Abbildung 5.7 (a, b) sind repräsentativ Bruchkanten von Schichten dargestellt, die bei 300 °C bei verschiedenen Beschichtungszeiten abgeschieden wurden. Hiernach verlaufen die Bruchflächen weitestgehend glatt und zeigen einen feinkörnigen, dichten Schichtaufbau, der keine Ansätze für das Ausbilden einer kolumnaren Wachstumsstruktur aufweist. Ferner spiegelt sich eine längere Beschichtungsdauer in der unterschiedlichen Schichtdicke wider.
Bekannterweise stellen in DC-Plasmen scharfe Kanten der Substratgeometrie Orte erhöhter Feldstärke dar, so dass es an diesen Stellen zu strukturellen Inhomogenitäten bei der Abscheidung kommen kann.[65] Abbildung 5.7 (c) zeigt die Bruchfläche einer Schicht bei einer erhöhten Leistungsdichte in unmittelbarer Nähe einer spitzwinkligen Substratkante. Die Wachstumsstruktur weist hier erste Anzeichen eines säulenartigen Aufbaus auf, der dennoch zu einer dichten und kompakten Schicht führt.
Es bleibt festzuhalten, dass in dem untersuchten Temperatur- und Spannungsbereich kein Übergang der Wachstumsstruktur stattfindet. Lokal können durch hohe Feldstärken „hot spots“ entstehen, an denen die Schicht durch erhöhten Ionenbeschuss zu kolumnarem Wachstum tendiert. Ferner resultiert aus dem verstärkten Bombardement gleichzeitig eine erhöhte Oberflächentemperatur, welche ebenfalls ein Säulenwachstum einleitet.

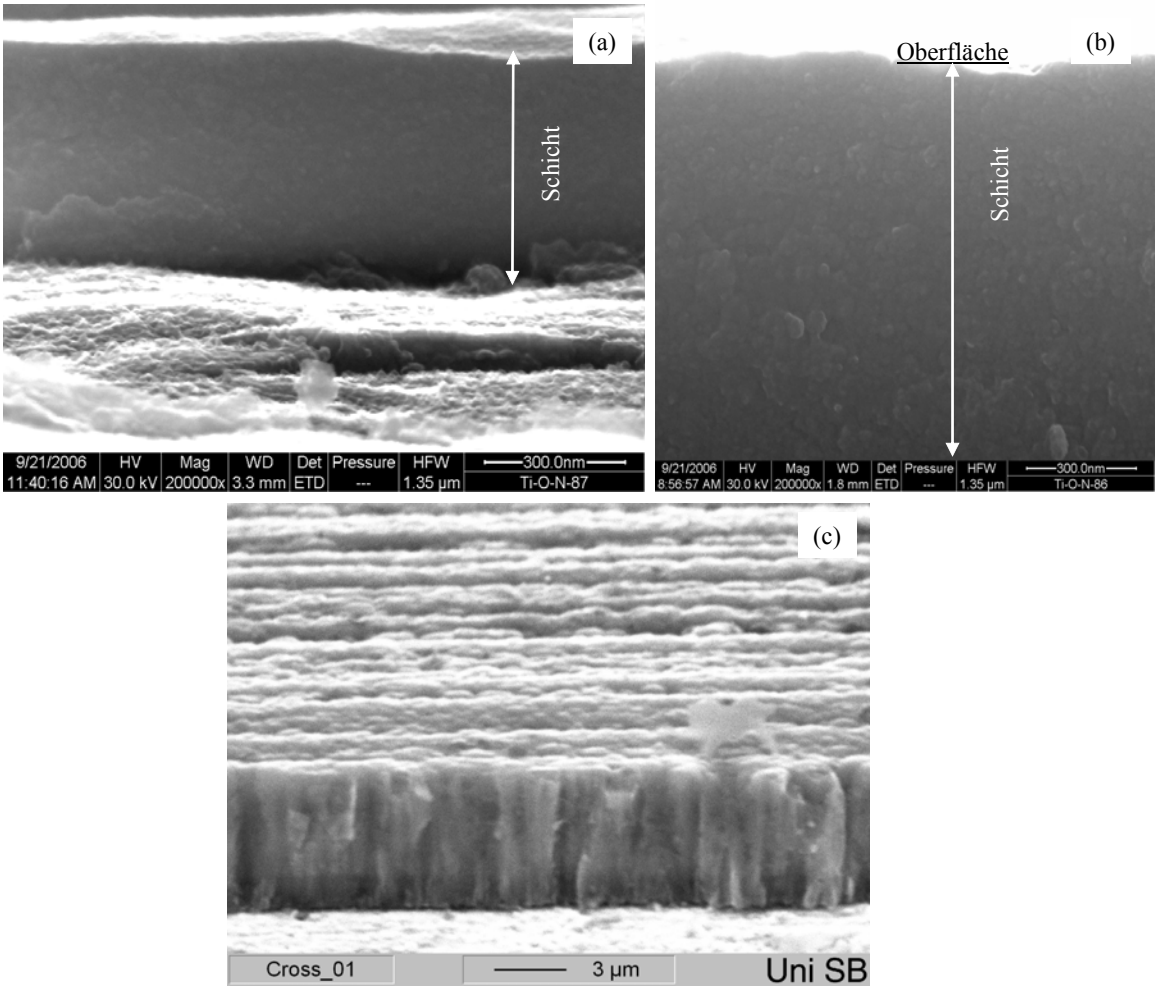

Abb. 5.7: Aufnahmen von Bruchkanten im REM: (a) Substrattemperatur 300 °C, Plasmaspannung 600 Volt, Beschichtungsdauer 90 min., (b) wie (a) jedoch Beschichtungszeit 3 h, (c) an spitzen Kanten bei erhöhter Leistungsdichte.

5.2 Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur

5.2.1 Stickstofffreies Plasma

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Schichten, die in einem Wasserstoff-Argon Plasma ohne Stickstoffzugabe abgeschieden wurden, ergaben zunächst keinerlei Hinweise auf das Vorliegen einer kristallinen TiO_2 Phase. Auch eine Variation der Plasmaspannung führte nicht zum Auftreten von Beugungsreflexen. Erst eine thermische ex-situ Nachbehandlung bei 400 °C mit Atmosphärenkontakt führte zur Kristallisation in der Anatas Phase, während die Behandlung unter Ausschluss von Luft-Sauerstoff im Vakuum nicht zur Kristallisation führte. Dies deutet auf ein Sauerstoffdefizit hin, das durch Diffusion ausgeglichen wird.

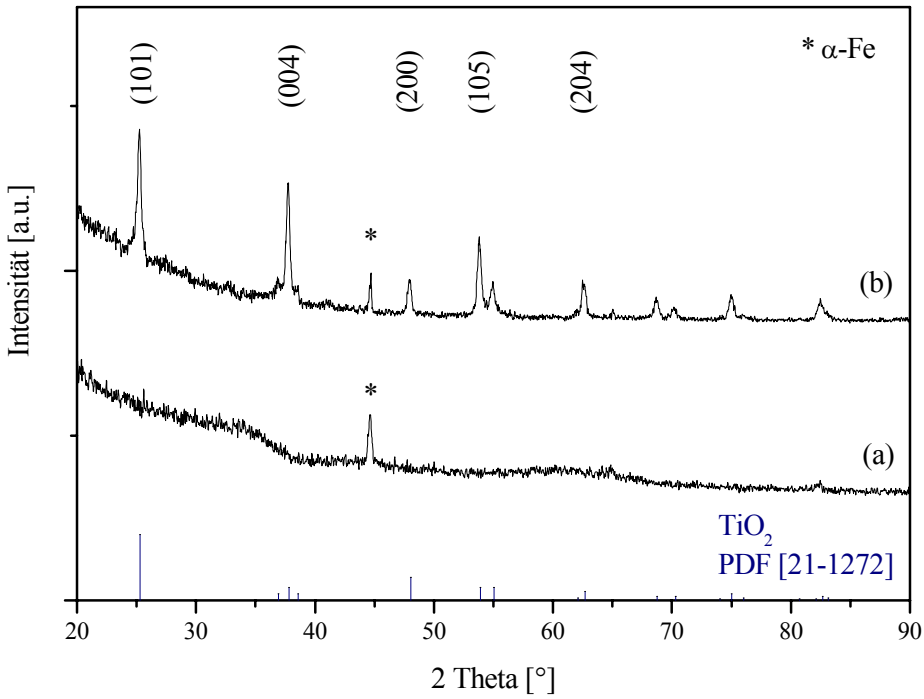

Abb. 5.8: Röntgendiffraktogramme einer (a) amorph abgeschiedenen Schicht bei 200 °C, 600 Volt, (b) nach einer thermischen Behandlung für 1 h bei 400 °C und der Anatas Referenz.[109]

Nach einer Erhöhung der Substrattemperatur auf 300 °C wurden Beugungsreflexe festgestellt, die gemäß Abbildung 5.9 einer kubischen TiO Phase[110] (B1 Kristallstruktur) zugeordnet werden konnten.

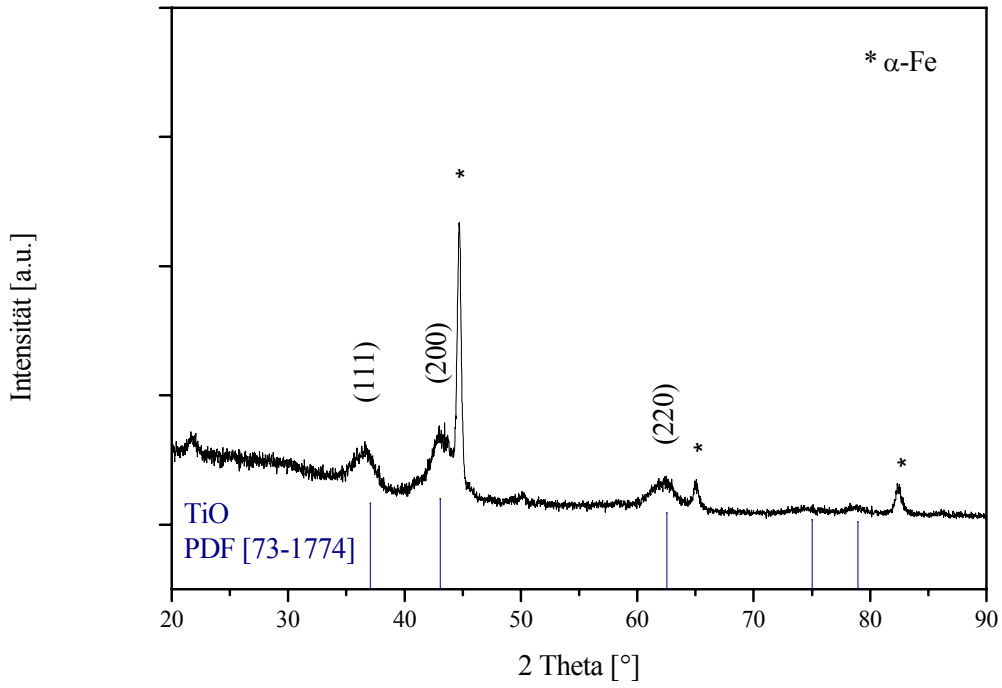

Abb. 5.9: Röntgendiffraktogramm einer Titanoxid Schicht, 300 °C, 600 Volt.

Offensichtlich wird die Ausbildung einer ferngeordneten Titan(IV) Oxid Phase während der plasmaunterstützten Abscheidung unterdrückt, so dass zunächst eine amorphe Phase gebildet wird, die durch eine thermische Aktivierung bei ausreichendem Sauerstoffpartialdruck in die Anatas Phase überführt werden kann.

Ein möglicher Grund für das Ausbleiben einer kristallinen TiO_2 Phase wäre eine unzureichende thermische Energie an der Oberfläche und einer damit verbundenen unvollständigen Dekomposition des Titan-iso-Propoxids. Ferner könnte ein Mangel an Oberflächenmobilität die Ausbildung einer Anatas Struktur behindern. Hierfür sprechen die Erkenntnisse aus Studien zur thermisch aktivierten CVD, wonach die Ausbildung einer Anatas Phase erst bei Temperaturen zwischen 270 und 350 °C beobachtet wurde.[44,111] Aus den Arbeiten von Park et al. ist ferner zu entnehmen, dass die Anatas Phase erst bei 280 °C in einem Remote RF-Plasma abgeschieden werden konnte.[92]

Das jedoch auch bei einer Substrattemperatur von 300 °C in dieser Arbeit kein Anatas, sondern eine kubische TiO Phase vorlag, kann auf die Plasma-Oberflächen Wechselwirkungen, genauer das Ionen-Bombardement, zurückgeführt werden.
Der Beschuss durch energiereiche Teilchen des Plasmas erhöht die Defektdichte an der Oberfläche, was zu einer erhöhten Anzahl an potenziellen Keimzentren für die Abscheidung führt. Andererseits hinterlässt das Ionen-Bombardement eine hohe Defektdichte in der wachsenden Schicht. Insbesondere in dem verwendeten DC Plasma sind diese Bombardement-Effekte, im Gegensatz zu einem Remote-Plasma, auf Grund der hohen Feldstärke im Kathodenfall nicht zu vernachlässigen, so dass die simultane Penetration während des Schichtwachstums die Ausbildung von stabilen Anatas Kristalliten unterdrückt.[44]
Eine reduzierend wirkende Wasserstoff-Argon Atmosphäre im Plasma erscheint weiterhin dafür verantwortlich, dass sich bei 300 °C eine kubische Titan(II) Oxid Phase ausbildet.
Dennoch kann das Vorliegen von Anatas Kristallitkeimen in den amorphen Schichten nicht ausgeschlossen werden. Hierauf deutet die beobachtete rasche Kristallisation während der kurzzeitigen thermischen Behandlung hin, die ohne eine merkliche Inkubationszeit für eine Keimbildung verläuft.

5.2.2. Stickstoffhaltige Plasmen

Durch sukzessive Erhöhung des Stickstoffanteils in der Gasatmosphäre wurden bei 290 °C Schichten abgeschieden, welche einen Farbwechsel von schwarz-blau nach kupferfarben und violett aufwiesen. Abbildung 5.10 beinhaltet die Beugungsdiagramme der Schichten bei verschiedenen Stickstoffgehalten. Ausgehend von stickstofffreien Plasmen (TiO Phase) wurde festgestellt, dass die Reflexe mit der Stickstoffzufuhr zunächst schwächer ausfallen und eine Verbreiterung erfahren. Bei 8,6 Vol. % Stickstoff lagen hingegen deutlich schärfere Reflexe vor. Eine weitere Erhöhung der Stickstoffzufuhr hatte eine erneute Abnahme der Reflexintensitäten und der Kristallinität in den Schichten zur Folge. Ferner wurde mit der Stickstoffzufuhr bezüglich der Lage der Reflexmaxima eine Abnahme der Bragg-Winkel beobachtet, was eine Zunahme der Gitterkonstante bedeutet. Dies lässt auf den Einbau von Stickstoff in das TiO Gitter schließen, der zu einer Ti(ON) und TiN Phase führt.[72,112]

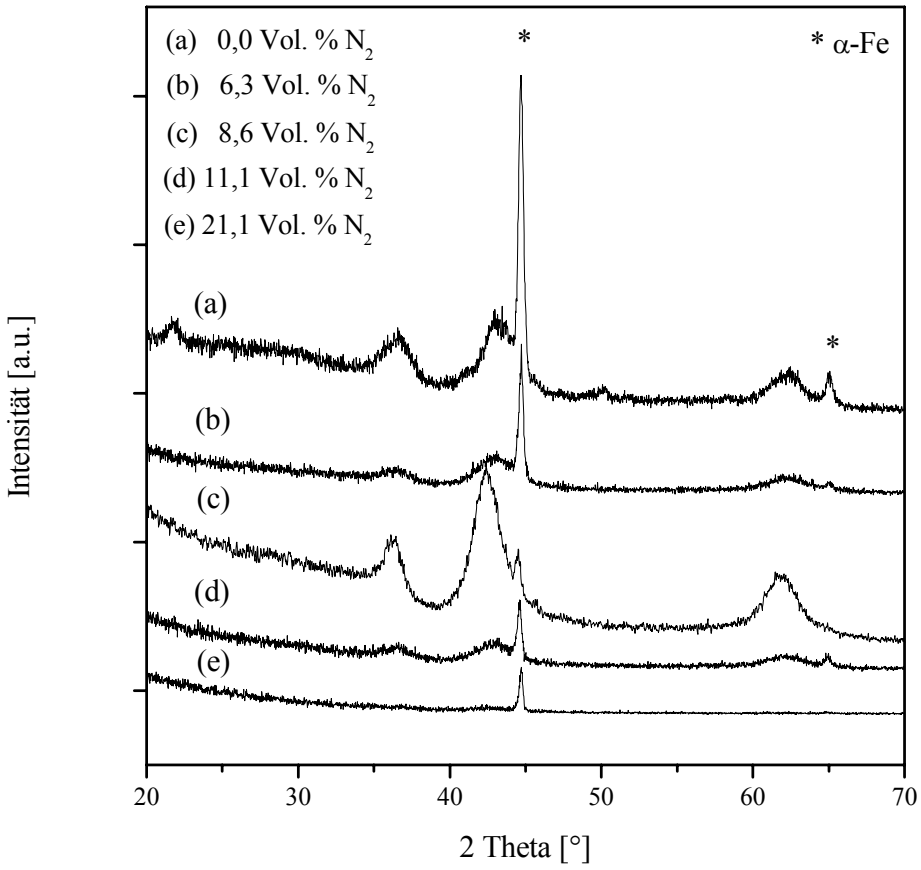

Abb. 5.10: Röntgenbeugungsdiagramme bei unterschiedlichem Stickstoffanteil im Plasma; Spannung 600 Volt, Substrattemperatur 290 °C.

Eine detaillierte Betrachtung des Beugungsdiagramms aus Abbildung 5.10 (c) lässt erkennen, dass die Positionen der Reflexe sehr gut mit den Bragg-Winkeln von Titannitrid[113] übereinstimmen. Deutlich zu identifizieren sind (111), (200) und (220) Netzebenen, während die (311) und (222) Ebenen nur ansatzweise erkennbar sind. Auf Grund der Reflexbreite sind weiterhin kleine Kristallite zu vermuten, deren mittlere Größe $<d>$ ohne Berücksichtigung von Eigenspannungen und Defekten nach der Scherrer Formel anhand der (200) und (220) Reflexe auf 5 nm geschätzt werden konnte. Eine Betrachtung der relativen Intensitäten der Reflexe lieferte keine Hinweise auf eine Vorzugsrichtung. Anzumerken ist, dass in den Beugungsdiagrammen Beiträge einer amorphen Phase vorlagen. Auf eine Bestimmung des kristallinen Anteils musste auf Grund apparativer Einschränkungen verzichtet werden. Die geringe Kristallitgröße und der amorphe Untergrund deuten jedoch auf eine teilkristalline Schicht hin.

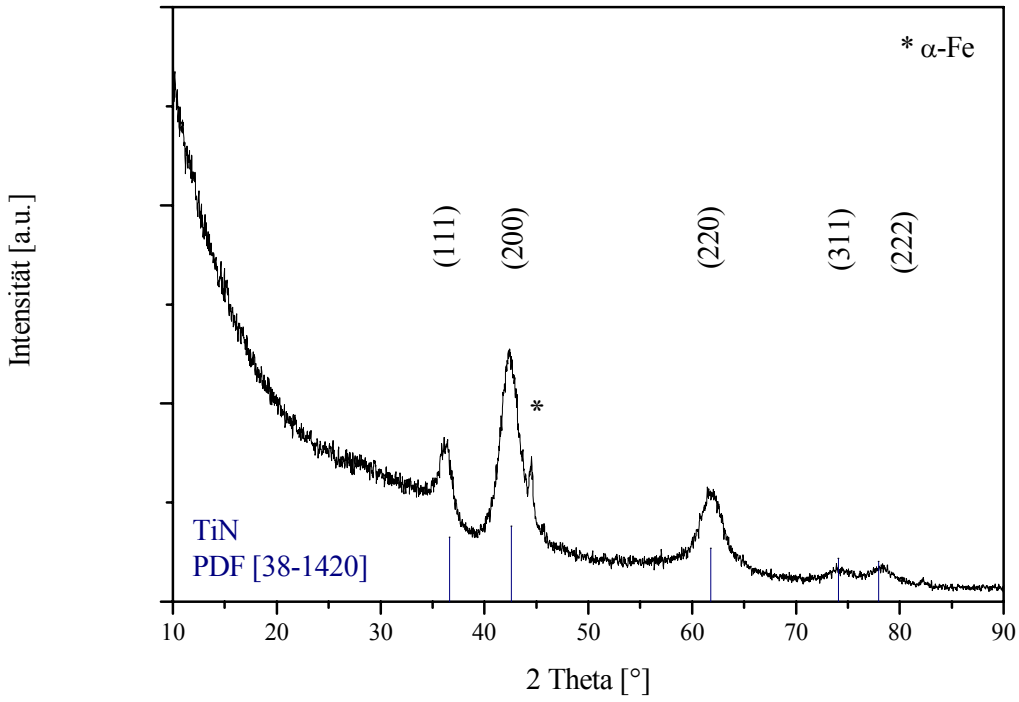

Abb. 5.11: Röntgenbeugungsdiagramm aus Abb.5.12 (c), 8,6 Vol. % N_2, 600 Volt und 290 °C, zuzüglich identifizierter Netzebenen nach der TiN Referenz.[113]

Im Transmissionselektronenmikroskop konnte die kristalline Phase nachgewiesen werden. Die Ausmaße der erkennbaren Kristallite in hochauflösenden TEM Aufnahmen in Abbildung 5.12 (a) liegen ebenfalls mit 5-6 nm in der Größenordnung der Scherrer-Abschätzung. In Elektronenbeugungsaufnahmen, Abb. 5.12 (b), sind (111), (200) und (220) Netzebenen der B1 Struktur durch scharfe Debye-Scherrer Ringe zu identifizieren, und die ermittelten Netzebenenabstände, dargestellt in Abbildung 5.12 (c), stimmen mit denen der Titannitrid Referenz sehr gut überein.[113] Mit Hilfe von Gl. 5.2 wurde eine Gitterkonstante von 0,420 nm ermittelt.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \text{Gl. 5.2}$$

Es ist anzumerken, dass die Besetzung des interstitiellen Stickstoff Untergitters in TiN auch durch Kohlenstoff oder Sauerstoff möglich ist, woraus Änderungen der Gitterkonstanten resultieren. Dies ist insofern denkbar, da diese Elemente bereits im molekularen Aufbau des Präkursors vorliegen. Die Gitterkonstanten der isomorphen TiO, TiN und TiC

Phasen werden mit 0,418, 0,422 und 0,432 nm angegeben,[110,113,114] so dass der ermittelte Gitterparameter von 0,420 zwischen TiO und TiN liegt.

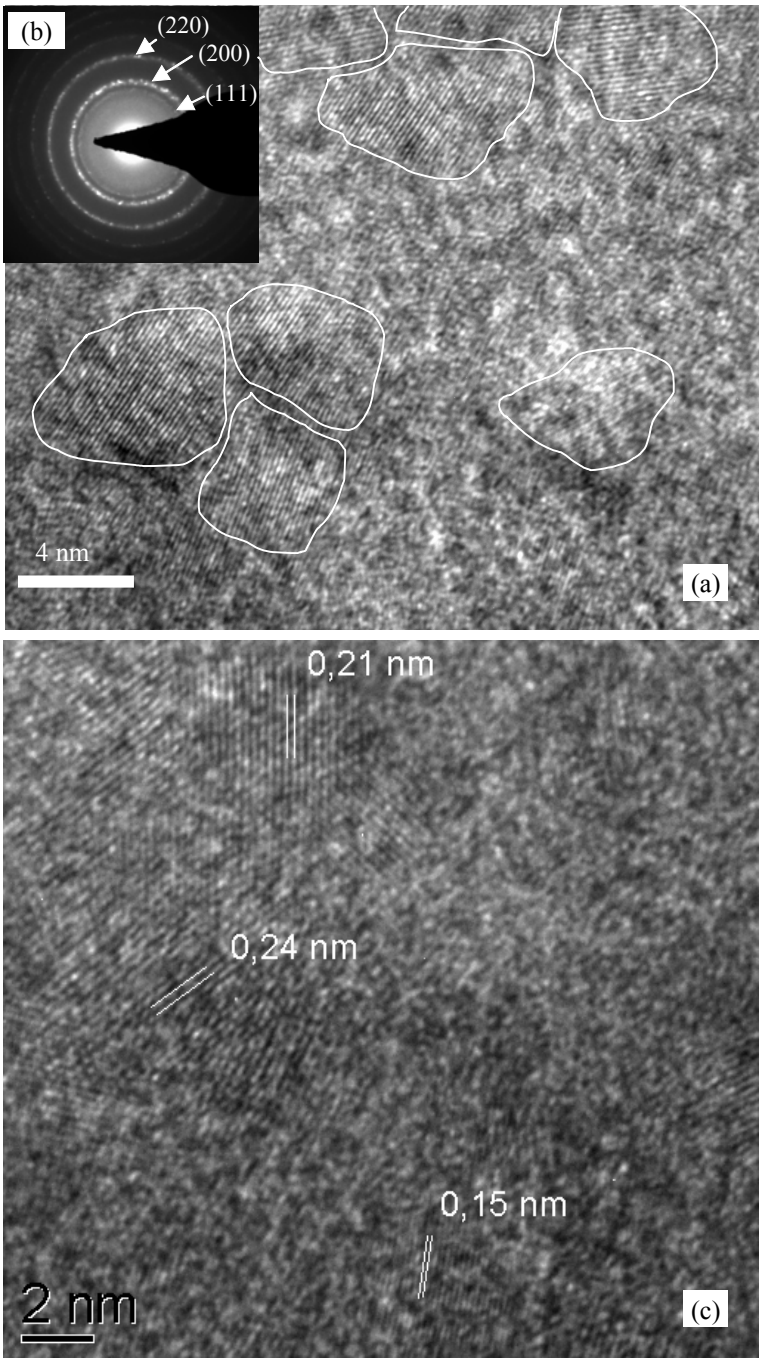

Abb. 5.12: (a) HR-TEM Aufnahme mit (b) Elektronenbeugung und (c) Netzebenabständen. (8,6 Vol. % N_2, 600 Volt, 290 °C)

Ferner ist den HR-TEM Aufnahmen zu entnehmen, dass keine vollständige Kristallinität in den Schichten vorliegt. Vielmehr ist von nanoskaligen Kristalliten auszugehen, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind. Bezüglich der Klassifizierung von nanostrukturierten Materialien[3,8] ist diese Mikrostruktur als nanokristallin-amorphe Komposit Schicht zu bezeichnen.

Es wird an dieser Stelle resümiert, dass sich durch die Stickstoffzufuhr im Prozess aus der Titanoxid Phase nanoskalige Titannitrid Kristallite ausbilden. Für eine TiN Phase spricht insbesondere die Lage der Beugungsreflexe. In Publikationen bezüglich der mikrostrukturellen Auswirkungen des Sauerstoffeinbaus in das interstitielle TiN Gitter[72,112] wurde ebenfalls von einer Verschiebung der Bragg-Winkel berichtet. Darüber hinaus wurde mit zunehmendem Sauerstoffeinbau, und dem damit verbundenen Anstieg der Gitterdefekte, ein Verlust der Kristallinität in der Ti-N-O Phase festgestellt. Dies korreliert mit der beobachteten Reflexverbreiterung in Abbildung 5.10 (b) nach Beginn der Stickstoffzufuhr. Vaz et al. berichteten von einer Segregation in einer Ti-O-N Phase unter dem Einfluss eines Ionen-Bombardements mit der Bildung einer polykristallinen TiN Phase.[72]
Auf Grund der starken Affinität von Titan zu Sauerstoff und einer direkten Ti-O Bindung im Präkursor wird das Vorliegen von Sauerstoff im interstitiellen Gitter in TiN als realistisch eingeschätzt.

Neben dem Stickstoffanteil im Plasma weisen die Beugungsspektren in Abbildung 5.13 darauf hin, dass die Plasmaspannung ebenfalls die Ausbildung der kristallinen Phase beeinflusst. Es ist weiterhin gemäß Abbildung 5.14 festzustellen, dass sich die nanokristalline Titannitrid Phase, im Gegensatz zur TiO Phase, bereits bei Substrattemperaturen von 200 °C ausbildet. Eine Erhöhung der Temperatur auf 290 °C brachte eine Steigerung der Kristalliniät mit sich, wo hingegen eine weitere Temperaturerhöhung keine Veränderung der Reflexintensitäten und -verbreiterungen zeigte.

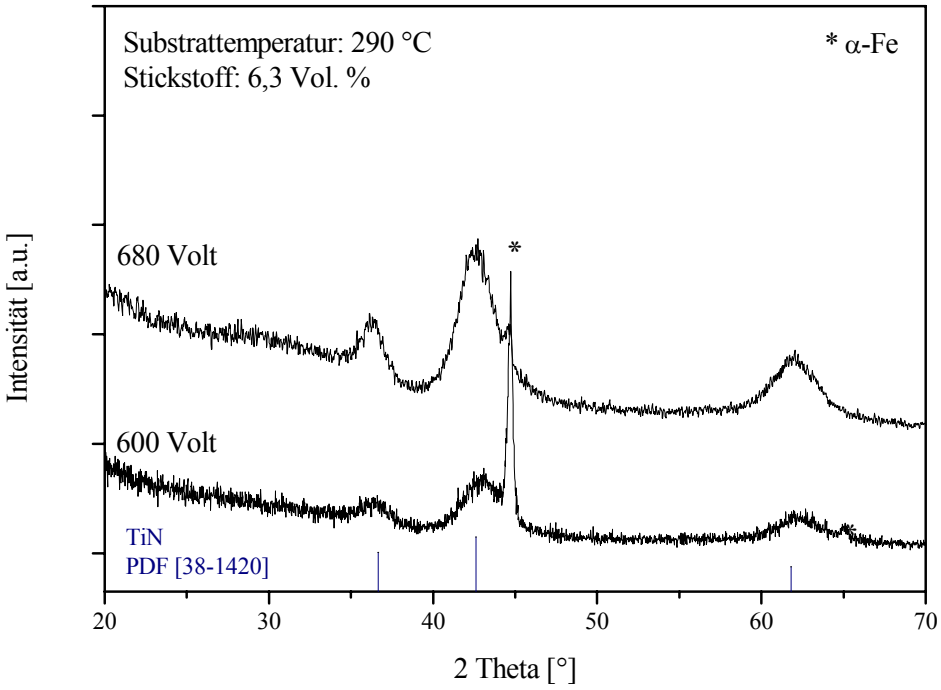

Abb. 5.13: Röntgenbeugungsdiagramme bei verschiedenen Plasmaspannungen.

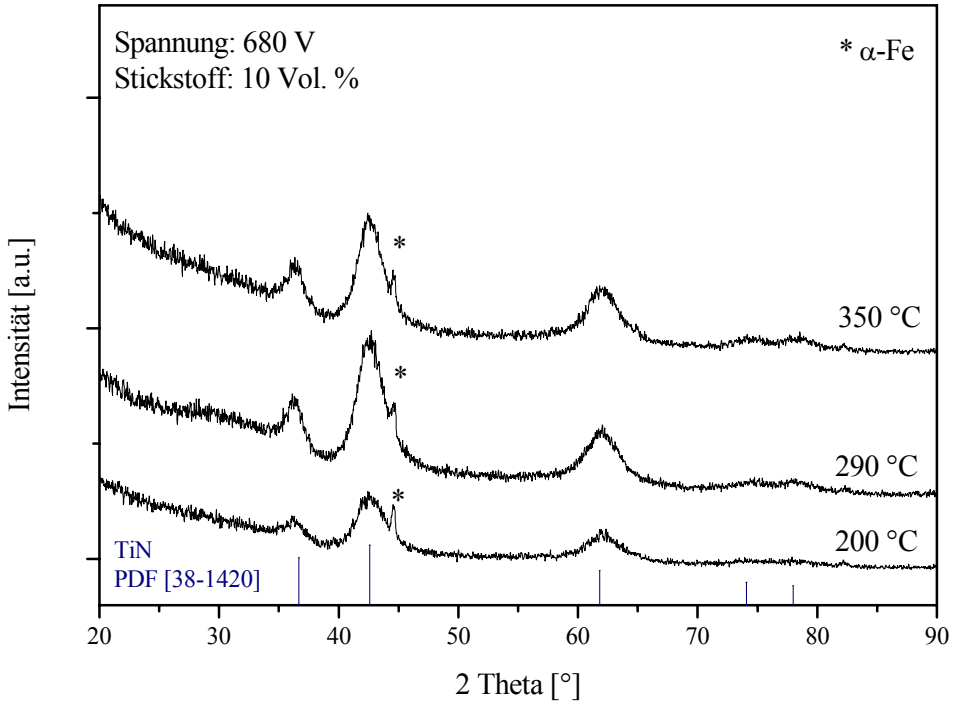

Abb. 5.14: Röntgenbeugungsdiagramme bei variabler Substrattemperatur.

Basierend auf diesen Beobachtungen ist die Ausbildung der kristallinen TiN Phase als direkte Folge der plasmaunterstützten Prozessführung anzusehen. Insbesondere werden thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen hierbei möglicherweise umgangen, was mit Blick auf die geringen Reaktionstemperaturen von 200 °C, die präkursor-intrinsischen Ti-O Bindungen und die Standardbildungsenthalpien $\Delta H\ (273\ K)$ von TiO_2 (-994,1 kJ/mol) und TiN (-337 kJ/mol)[115] deutlich wird.

Ein Vergleich zu den rein thermisch aktivierten LP-CVD Prozessen zeigt, dass im Temperaturbereich < 500 °C keine kristalline Titannitrid Phase gebildet wird.[116,117] Als Gründe hierfür wären die fehlende Reduktion des Titanpräkursors und das inerte Verhalten des Stickstoffes bei diesen Temperaturen zu nennen.

Während der plasmaunterstützten Abscheidung hingegen liegen angeregte und ionisierte Stickstoffspezies vor, die sich auch bei niedrigen Temperaturen durch eine hohe Reaktionsfreudigkeit auszeichnen, wodurch die Titannitridbildung außerhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur erreicht wird. Insbesondere erlaubt das simultane Bombardement während der Schichtabscheidung auf Grund einer erhöhten Keimzentrendichte die Ausbildung vieler kleiner Kristallite. Im Gegensatz zu den amorphen TiO_x Schichten bei 200 °C sind die TiN Kristallitkeime in der B1 Struktur unter den Prozessbedingungen stabil und erlauben die Etablierung einer Fernordnung. Hierzu ist neben einem entsprechenden Stickstoffgehalt im Plasma ein ausreichender Plasmaeinfluss notwendig, um die thermischen Beiträge in der CVD Oberflächenreaktion zu unterdrücken. Das zeigte die Beobachtung, dass mit zunehmender Substrattemperatur, insbesondere bei 350 °C, der Stickstoffanteil in der Atmosphäre und die Plasmaspannung erhöht werden musste, um eine gleichbleibende Kristallinität zu erreichen.

Ähnlich wie im Falle der Oberflächenmorphologie wird auch die Mikrostruktur durch die dominierende Komponente im Dualismus von thermischen und plasma-aktivierten CVD Pfaden bestimmt. Die Entladungsspannung als proportionale Größe zur Elektronentemperatur bietet die Möglichkeit, ein hochreaktives Ambiente für die Evolution einer thermodynamisch gehemmten kristallinen Phase zu schaffen.

5.3 Chemische Zusammensetzung

5.3.1 Titanoxid Schichten

Zunächst sei der Einfluss der Plasmaspannung auf die Elementzusammensetzung in stickstofffreien Schichten dargestellt. In Abbildung 5.15 ist dies als Titan:Sauerstoff Verhältnis und als Kohlenstoffgehalt dargestellt, welche im unteren Temperaturbereich, bis 200 °C, abgeschieden wurden.

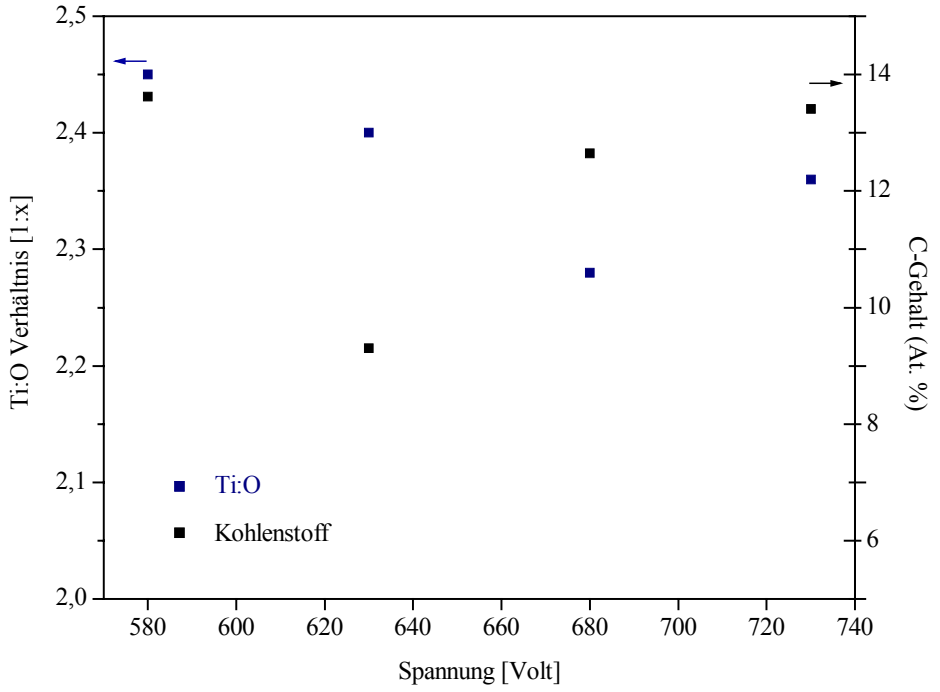

Abb. 5.15: Elementverteilung (aus XPS nach 5 min. Sputtern) in Form des Titan:Sauerstoff Verhältnisses und Kohlenstoffgehaltes bei stickstofffreiem Plasma als Funktion der Plasmaspannung, Substrattemperatur 200 °C.

Die Schichten weisen einen deutlichen Sauerstoffüberschuss auf, welcher mit ansteigender Plasmaspannung bis 680 Volt zunächst abnimmt. Die weitere Spannungserhöhung führt zum Anstieg des Ti:O Verhältnisses. Die exakte Stöchiometrie von 1:2 in TiO_2 wird in keinem Falle erreicht.

Ein ähnlicher Trend ist bei dem Kohlenstoffgehalt in den Schichten festzustellen. Auch hier sind die Kohlenstoffinkorporationen von der Plasmaspannung abhängig und warten bei 630 Volt mit ihren geringsten Gehalten auf. Bei minimalem Verunreinigungsgrad konnte demnach das Optimum bezüglich der Ti:O Stöchiometrie nicht erreicht werden. Ein signifikanter Temperatureinfluss auf die Elementverteilung konnte in dem untersuchten Parameterfenster nicht festgestellt werden.

Im Vergleich der XPS Spektren zwischen der Originaloberfläche und nach der 5-minütigen Sputterbehandlung wurde eine starke Kohlenstoffanreichung (30 Atom %) an der Probenoberfläche beobachtet. Die qualitative GDOS Analyse in Abbildung 5.16 zeigt nach anfänglichen Schwankungen eine Konstanz der Elementverteilung. Die Analyse ist unter Berücksichtigung der Schichtdicke von 1-2 µm, der hohen und inhomogenen Sputterrate sowie der mangelnden Ortauflösung zu betrachten. Im Gegensatz zur XPS werden chemische Inhomogenitäten auf vertikaler Nanometer-Skala und Oberflächeneinflüsse (Adsorbate) nicht erfasst.

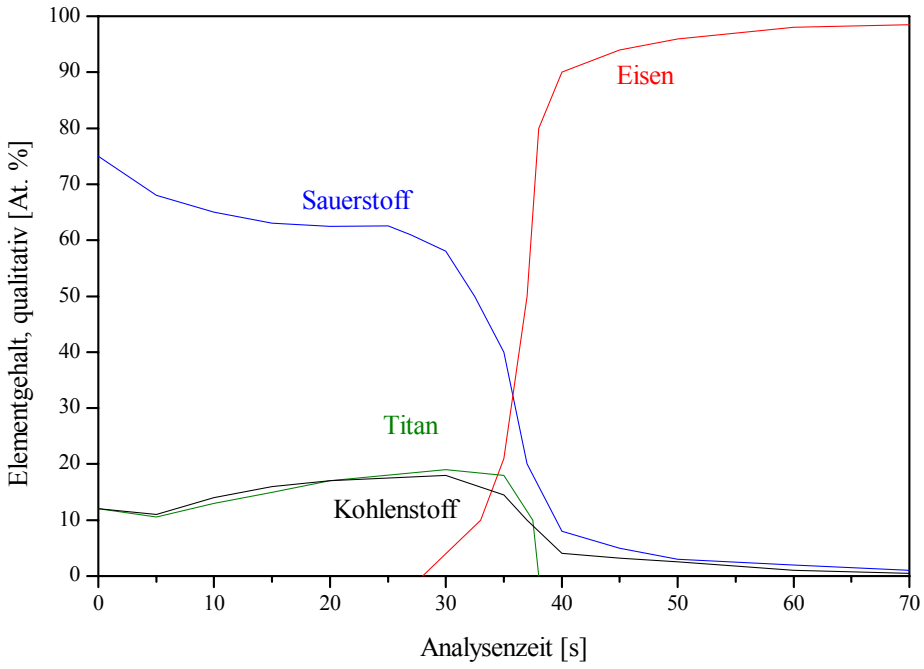

Abb. 5.16: GDOS Tiefenprofil einer TiO_x Schicht mit qualitativem Verlauf der Elementverteilung, Plasmaspannung 600 Volt, Substrattemperatur 300 °C.

Als Ursprung für den beobachteten Kohlenstoffgehalt in den Schichten kommen nur organische Präkursorliganden und deren Fragmente in Frage, die entweder nicht vollständig entfernt wurden, oder nach erfolgter Abspaltung nicht in ausreichendem Maße desorbieren konnten. Insbesondere in dem untersuchten Temperaturbereich ist der Beitrag der thermischen Energie hierzu an der Substratoberfläche sehr gering. Die Dekomposition und Desorption wird in hohem Maße durch das Plasma initiiert und forciert, wodurch die anfängliche Minimierung des Kohlenstoffgehaltes und das Verhältnis von Ti:O mit zunehmender Plasmaspannung plausibel erscheinen. Mit einer weiteren Erhöhung der Plasmaleistung wäre zu erwarten, dass die Effizienz der plasma-aktivierten Ligandenabspaltung und die Desorption von Kohlenstoffverunreinigungen verbessert werden, beispielsweise durch den zunehmenden Sputter-Effekt. Eine mögliche Erklärung dafür, dass dies jedoch nicht beobachtet wurde, ist in einer Veränderung der Präkursorfragmentierung zu sehen. Mit zunehmender Leistungseinkopplung treten Plasmawechselwirkungen mit den Kohlenwasserstoff-Liganden in den Vordergrund und hemmen Wasserstoff-Radikal Wechselwirkungen mit der Sauerstoffbrücke.

Der globale Sauerstoffüberschuss erscheint zunächst widersprüchlich, da in Titanoxid für gewöhnlich Leerstellen auf Sauerstoff-Gitterplätzen vorliegen, welche mit der Bildung Ti^{+3} Ionen kompensiert werden. Hieraus resultiert eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit und eine blaue Einfärbung der Schichten.[93] Die beobachtete schwarz-blaue Schichtfarbe ist dem Kohlenstoffgehalt und den reduzierten Titan-Ionen zuzuordnen.

Einen tieferen Einblick in die Bindungszustände der vorliegenden Elemente konnte durch hochaufgelöste XPS gewonnen werden. In Abbildung 5.17-19 sind die Spektren mit Bindungsenergien des Titans, Sauerstoffs und Kohlenstoffs dargestellt, aufgenommen mit einer Auflösung von 0,1 eV.
Im Falle des Titans sind die Hauptmaxima der Bindungsenergie bei 459,2 und 465,2 eV im Ti $2p_{3/2}$ bzw. $2p_{1/2}$ Spektrum zu finden, welche als typische Verschiebungen (chemical shifts) von elementarem Titan hin zu Ti^{+4} in TiO_2 identifiziert werden können.[91,118,119] Darüber hinaus zeigen die Spektren einen zweiten Bindungszustand, erkennbar als Schulter der niederenergetischen Flanken bei 457,6 bzw. 464 eV, was auf eine niedrigere Oxidationsstufe in Form von Ti^{+3} hinweist.[120] Mit zunehmender Substrattemperatur wurden zusätzlich Anteile von zweiwertigem Titan bei 456,4 eV[120] detektiert.

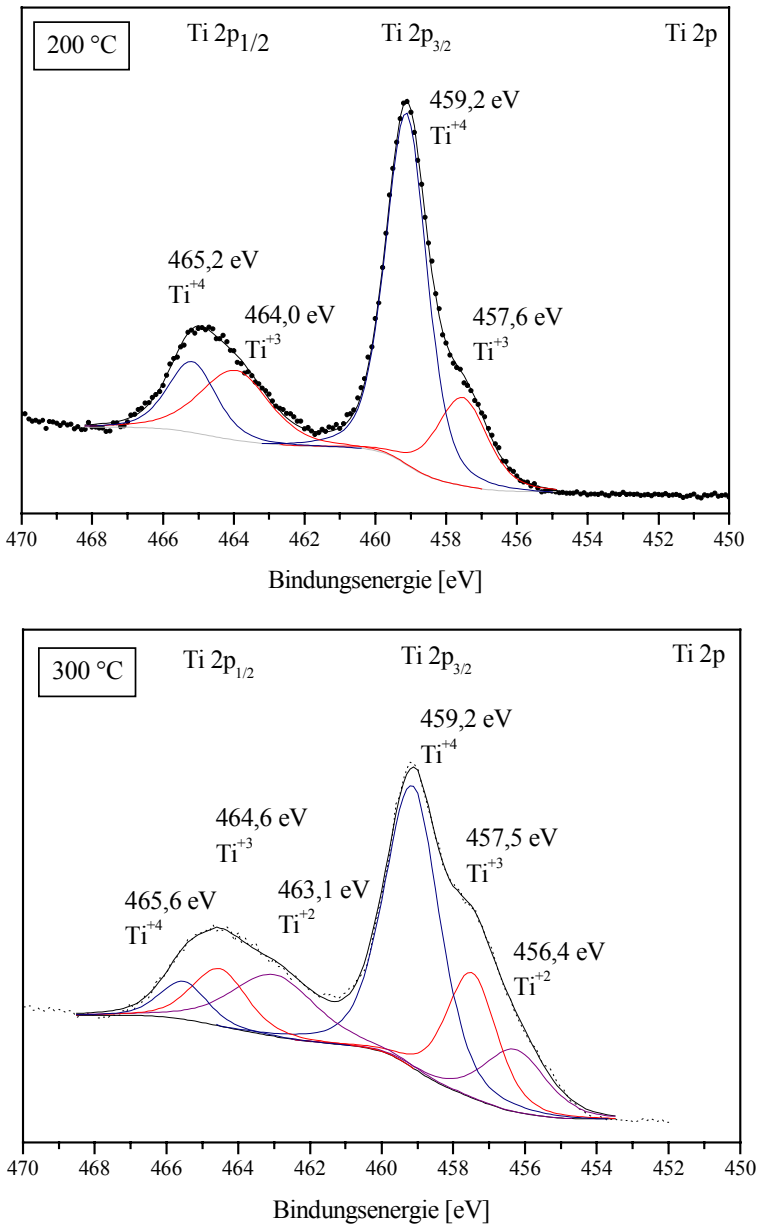

Abb. 5.17: Bindungszustände in den Titan 2p Spektren in Titanoxid Schichten bei 200 und 300 °C, Plasmaspannung 600 Volt.

Im Spektrum des Sauerstoffs (O 1s) ist das Maximum der Bindungsenergie bei 530,6 eV erkennbar, welche als typische Titan-Sauerstoff Bindung in Oxiden identifiziert werden kann.[121] Eine Verbreiterung auf Seiten der höheren Energie, insbesondere bei 531,5 eV,

deutet auf die Anwesenheit weiterer Sauerstoffbindungen in Form von Hydroxyl-Gruppen hin.[121,122]

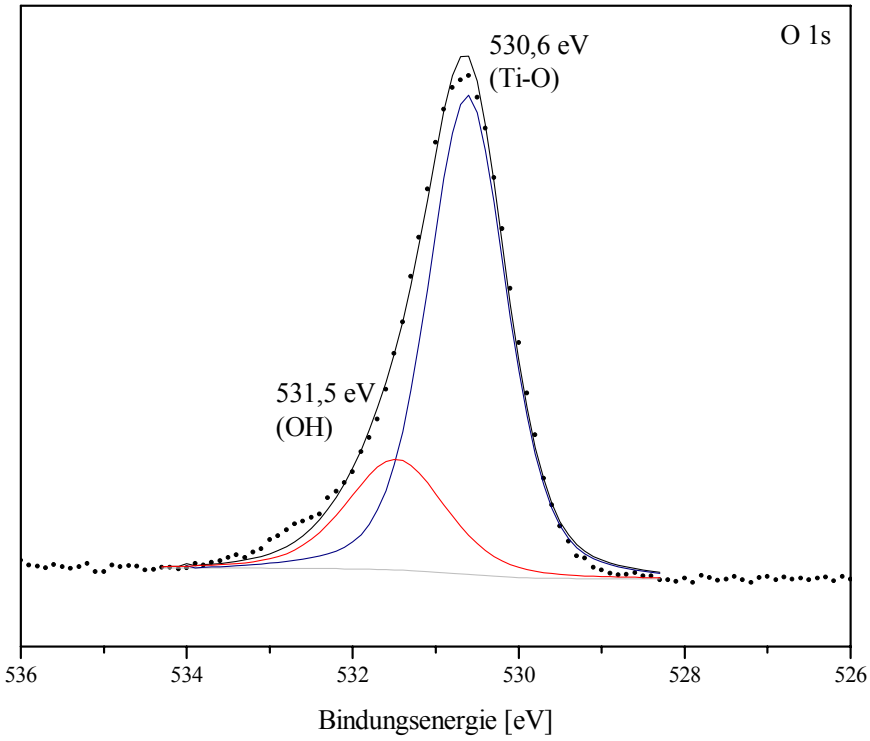

Abb. 5.18: Bindungszustände des Sauerstoffes in den Titanoxid Schichten, Substrattemperatur 200 °C, Plasmaspannung 600 Volt.

Im Falle des Kohlenstoffes zeigen die C 1s Spektren in Abbildung 5.19 Bindungszustände, die auf organische Präkursorliganden hindeuten. Das Maximum bei 284,6 eV ist einer C-C Bindung in Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben, während weitere Schultern, insbesondere bei 285,5 eV, als Kohlenstoff-Sauerstoff Bindungen interpretiert werden können.[44,119] Die Kohlenstoffkontamination spricht entweder für eine unvollständige Abspaltung der iso-Propyl Liganden oder deren unzureichende Desorption nach der Abspaltung. Bei 300 °C wurden im Gegensatz zu der niedrigeren Substrattemperatur Ti-C Beiträge detektiert, die auf eine Substitution des Sauerstoffes in den Ti-O Bindungen durch Kohlenstoff hinweisen.

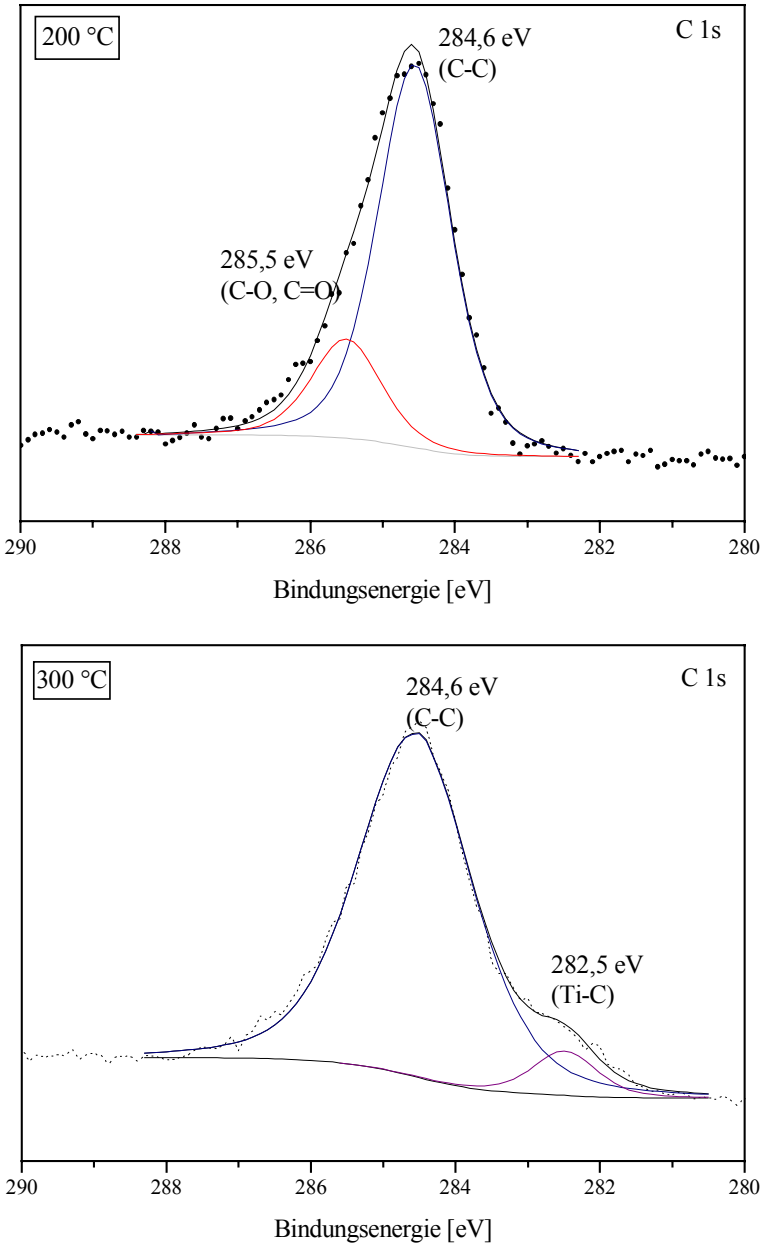

Abb.5.19: Bindungszustände des Kohlenstoffs in Titanoxid Schichten bei 200 °C und 300 °C, Plasmaspannung 600 Volt.

Die Analyse der Bindungszustände belegt, dass die Schichten nach der plasmaunterstützten Abscheidung in einer Wasserstoff-Argon Atmosphäre aus Titanoxid bestehen. Ferner erweisen sich neben den Ti-O Bindungen Hydroxyl-Gruppen und C-O Bindungen als zusätzliche Sauerstoffquellen und erklären den Sauerstoffüberschuss. In der detaillierten Betrachtung des Oxids ist von einem überwiegendem Anteil an Ti^{+4} auszugehen. In einer Integralanalyse des Ti $2p_{3/2}$ Spektrums in Abbildung 5.17 wurde ein Ti^{+3} Anteil von 23 % ermittelt. Bei 300 °C steigen die Anteile des dreiwertigen Titans weiter an. Zusätzlich liegen Ti^{+2} Beiträge vor, die durch die identifizierte TiO Phase in der Röntgenbeugung erklärt werden können aber auch in TiC wiederzufinden wären. Die geringen Ti^{+2} Anteile sprechen ebenfalls für die schwachen TiO Reflexe.

Die detektierten Ti^{+3} Anteile können verschiedenen Ursprüngen zugeordnet werden: Zunächst ist eine Sputterbehandlung der Probenoberfläche mit einer bevorzugten Sputterrate auf Seiten des Sauerstoffs verbunden und führt zur Bildung von Ti-Ionen niederer Valenz, um das Anionendefizit zu kompensieren. Bei einer Sputter-Spannung von mehreren keV ist dies bereits nach wenigen Minuten beobachtbar.[117] Als weiterer Grund für die Ti^{+3} Anteile wäre eine prozess-intrinsche Reduktion des Ti^{+4} Kations durch den vorliegenden Wasserstoff denkbar. Lynch et al. beschrieben beispielsweise ein Verfahren zur Reduktion von TiO_2 zu Ti_2O_3 und TiO mittels einer Behandlung im Wasserstoff-Plasma.[123]
Der Einfluss der Sputterbehandlung wird im vorliegenden Fall auf Grund einer geringen Energiedichte von 1,5 keV/mm^2 und einer kurzen Dauer von 5 Minuten als sekundär angesehen. In Abbildung 5.20 ist der Einfluss der Argon-Sputterbehandlung auf das Ti 2p Spektrum an einer TiO_2 Referenzprobe dargestellt, die mittels thermischer CVD abgeschieden wurde.[44] Es wird deutlich, dass ein merklicher Ti^{+3} Anteil bei einer Behandlungsdauer von 15 Minuten vorliegt. Jedoch ergab eine Integralanalyse nach 15 Minuten Sputterbehandlung einen Ti^{+3} Anteil von nur 9 %, was die obige Annahme bestätigt. Der Großteil des dreiwertigen Titans und die Ti^{+2} Beiträge sind somit prozess-intrischen Ursprungs. Atomarer Wasserstoff zeichnet sich durch eine hohe Diffusionsfähigkeit aus und kann sehr leicht in die Schichten eindringen, wobei Ti^{+4} Kationen reduziert werden. Das Vorliegen von atomarem Wasserstoff im Plasma und die erhöhte Oberflächendefektdichte wirken sich hierbei verstärkend auf die Adsorption und Diffusion aus.[76] Auch auf Grund des Fehlens einer oxidierend wirkenden Komponente wird in dem vorliegenden Fall die reduzierende Wirkung des Wasserstoffes als primäre Ursache für die Titansuboxide angesehen. In Publikationen anderer Arbeitsgruppen,[91,124] welche die Abscheidung in sauer-

stoffhaltiger Plasma-Atmosphäre durchführten, sind keine Hinweise auf Ti^{+3} und Ti^{+2} Anteile zu finden.

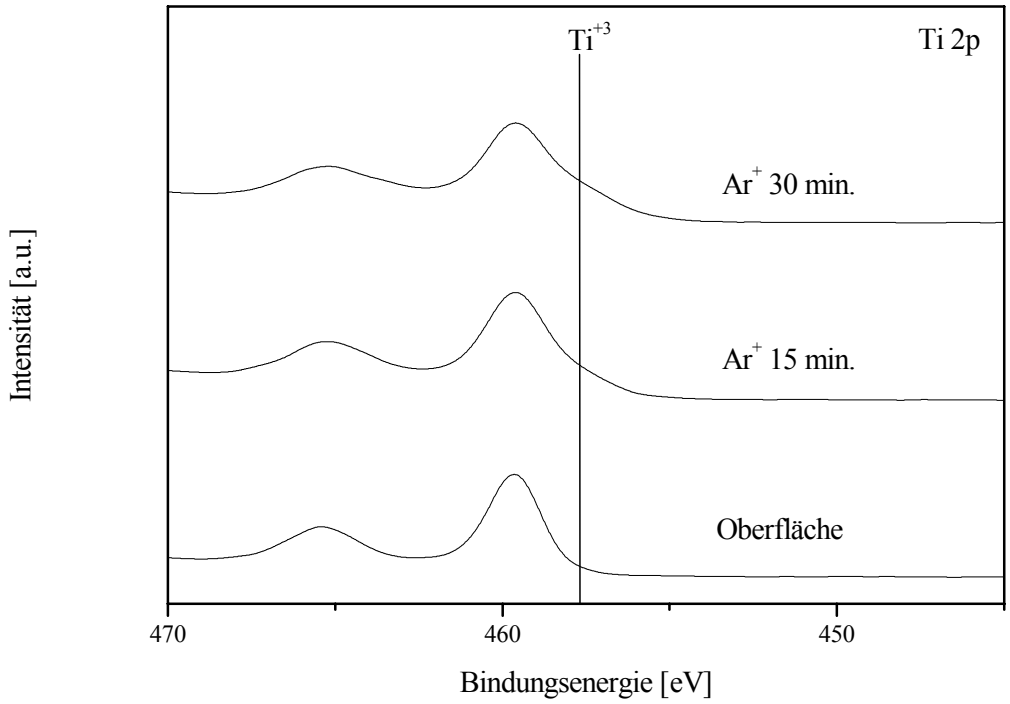

Abb. 5.20: XPS Analyse des Titan 2p Spektrums einer TiO_2 Referenzprobe nach verschiedenen Sputterzeiten.[44]

5.3.2 Nanokristalline Nitrid Schichten

Wie Abbildung 5.21 verdeutlicht, hatte die erhöhte Stickstoffkonzentration im Plasma eine Substitution des Sauerstoffes durch den Stickstoff in den Schichten zur Folge. Dem Gegenüber war bezüglich des Titan- und Kohlenstoffgehaltes nur eine geringfügige Variation festzustellen.

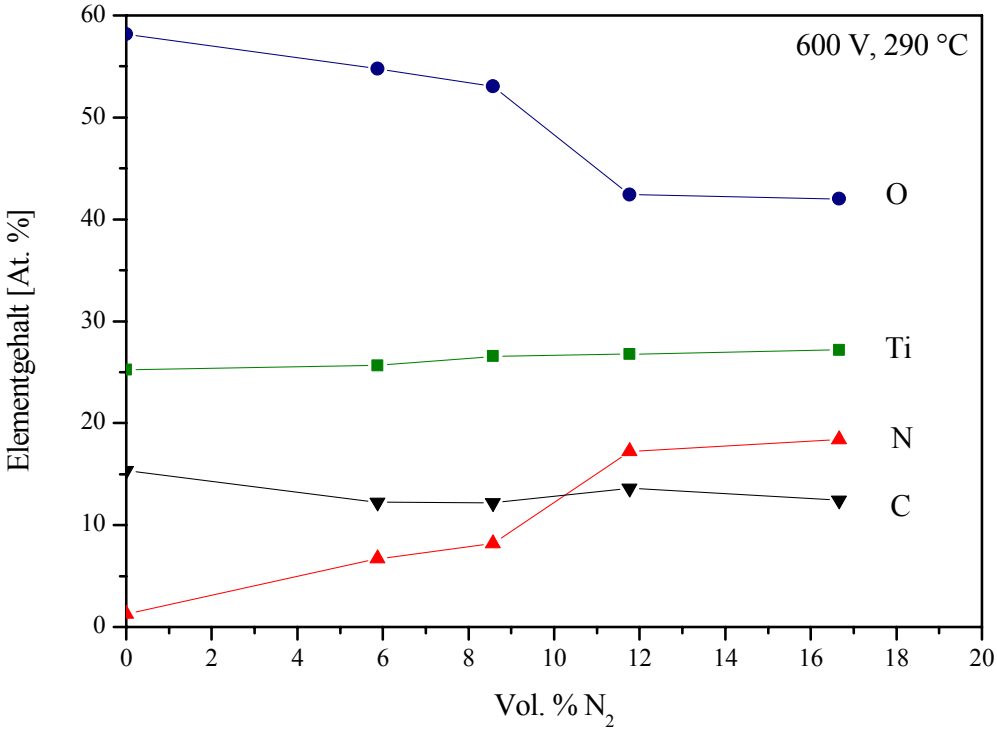

Abb. 5.21: Elementverteilung in den nanokristallinen Schichten bei variablem Stickstoffluss (aus XPS nach 10 min. Sputtern).

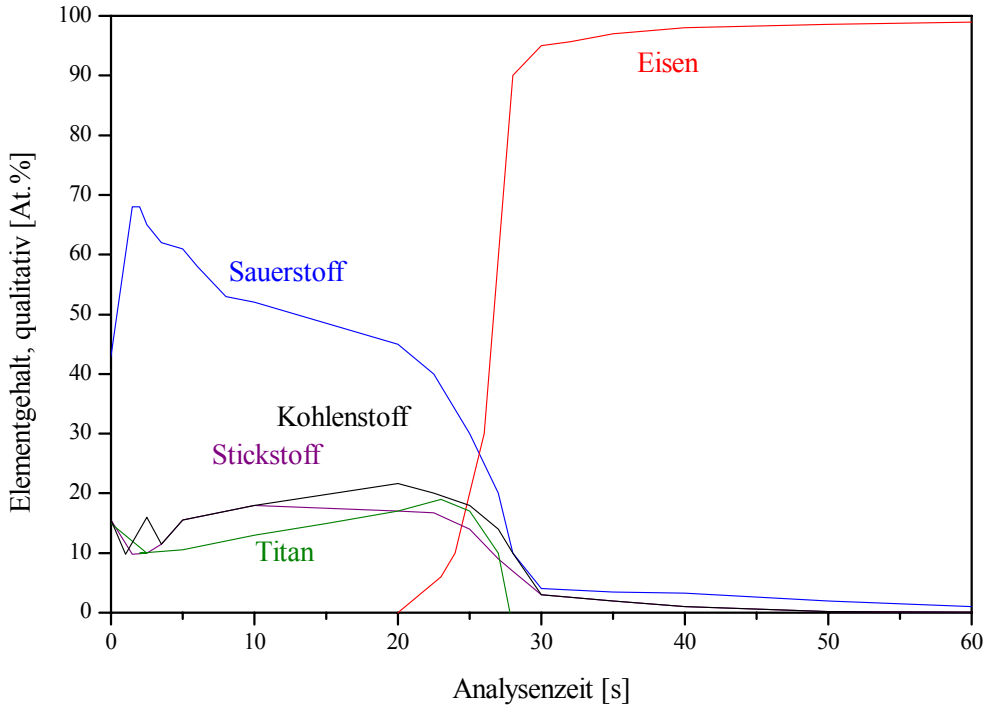

Abb. 5.22: GDOS Tiefenprofil mit qualitativem Verlauf der Elementverteilung in einer stickstoffhaltigen PACVD Schicht, 11,1 Vol. % N_2, 600 Volt und 290 °C.

Im GDOS Tiefenprofil in Abbildung 5.22 sind insbesondere in der ersten Hälfte der Schicht starke Variationen der Elementgehalte zu erkennen, deren Ursprünge dem Messprinzip zuzuschreiben sind.

Eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Elemente durch hochaufgelöste XPS lieferte weitere Informationen bezüglich der vorliegenden Bindungszustände.

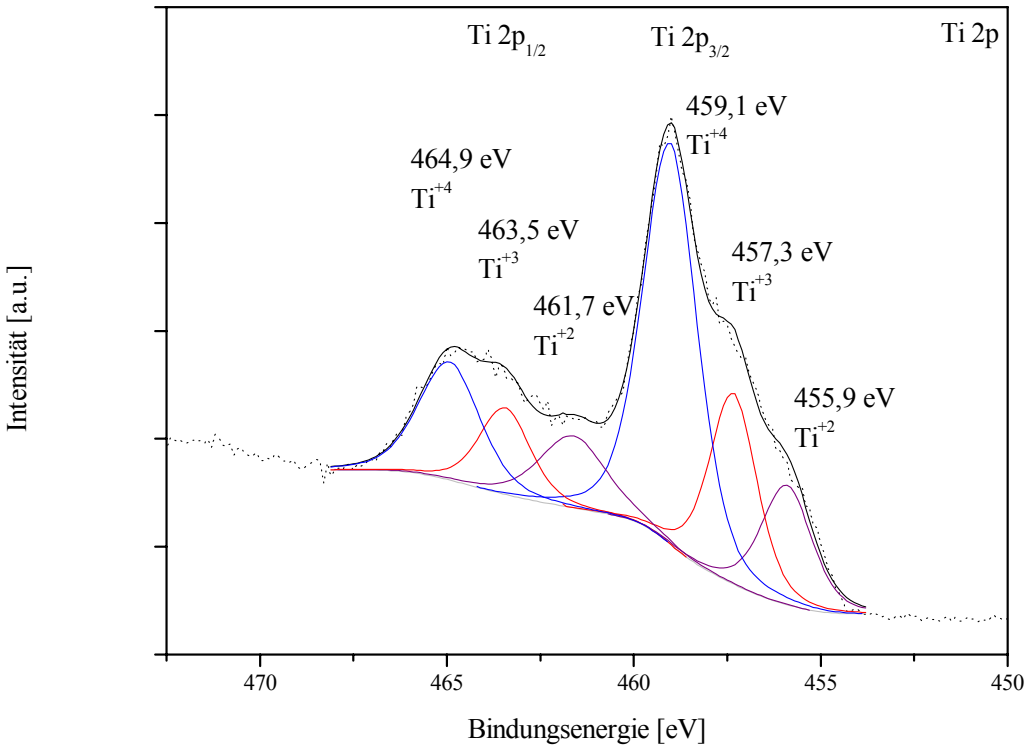

Abb. 5.23: Bindungszustände in den Titan 2p Spektren der nanokristallinen TiN Schichten.

In den in Abbildung 5.23 dargestellten Ti $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Spektren sind ebenfalls mehrere Bindungszustände des Titans in den nanokristallinen TiN Schichten zu erkennen: Zum einen bei 459,1 und 464,9 eV, welche sich mit den Bindungsenergien des Ti^{+4} aus den Titanoxid Schichten decken. Weiterhin zeigt der Ti^{+3} Bindungszustand bei 457,3 bzw. 463,5 eV eine starke Präsenz. Eine zweite Schulter ist bei 455,9 eV und 461,7 eV zu erkennen, welche Ti^{+2} zugeordnet werden kann.[120]

Die Bindungsenergie einer Titan-Stickstoff Bindung in TiN ist in der Literatur bei 455 eV zu finden.[118] Ferner führt die Anwesenheit von Sauerstoff in TiN zu Ausbildung von Ti-

tan-Ionen höherer Valenz,[116,117] so dass der Bindungszustand bei 457,3 eV als Ti^{+3} in einer TiN(O) Phase angesehen werden kann.[125]

Diese These der Ti-N Bindungen wird bei der Betrachtung des Stickstoffes erhärtet, dessen N 1s Spektrum in Abbildung 5.24 dargestellt ist. Hiernach ist das Maximum der Bindungsenergie bei 397,0 eV laut Literatur[118] einer Ti-N-Bindung in Titannitrid zuzuordnen.

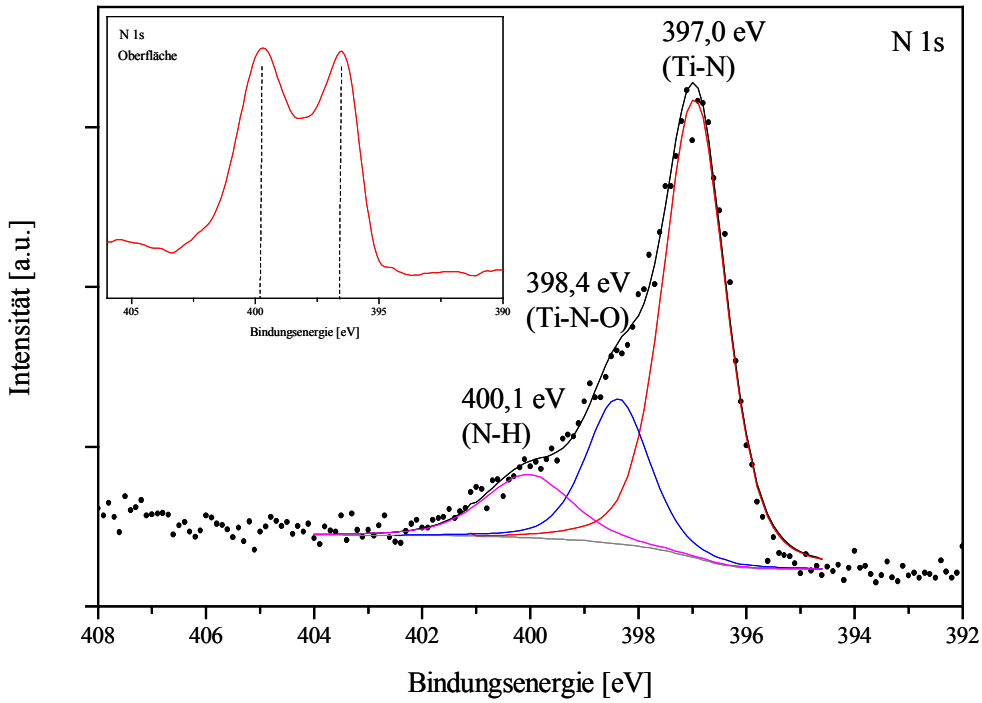

Abb. 5.24: Bindungszustände des Stickstoffs in nanokristallinen TiN Schichten, inkl. Bindungszustände an der Oberfläche.

Ferner sind zwei weitere Bindungszustände bei 398,4 und 400,1 eV vorhanden. Bei ersterem wird von einer Ti-N Bindung ausgegangen, welche durch den Einbau von Sauerstoff in das TiN Gitter verschoben ist. Eine Sauerstoffinkorporation in Titannitrid führte nach Saha und Tompkins zum Auftreten einer vergleichbaren Schulter im N 1s Spektrum.[118]

Der Bindungszustand bei 400,1 eV, welcher insbesondere an der Oberfläche sehr stark ausgeprägt war, konnte einer N-H Bindung zugeordnet werden.[126] Es ist anzunehmen, dass es sich um stickstoffhaltige organische Adsorbate handelt.

Bezüglich des Sauerstoffes, dargestellt in Abbildung 5.25, sind keine Unterschiede zu den im vorigen Abschnitt diskutierten Titanoxid Schichten festzustellen. Das Maximum der

Bindungsenergie bei 530,8 eV repräsentiert eine Ti-O Bindung. Eine Schulter bei 531,9 eV kann einer Oxynitrid Phase zugeordnet werden, wobei auch eine Hydroxyl-Gruppe mit 531,5 eV möglich ist.

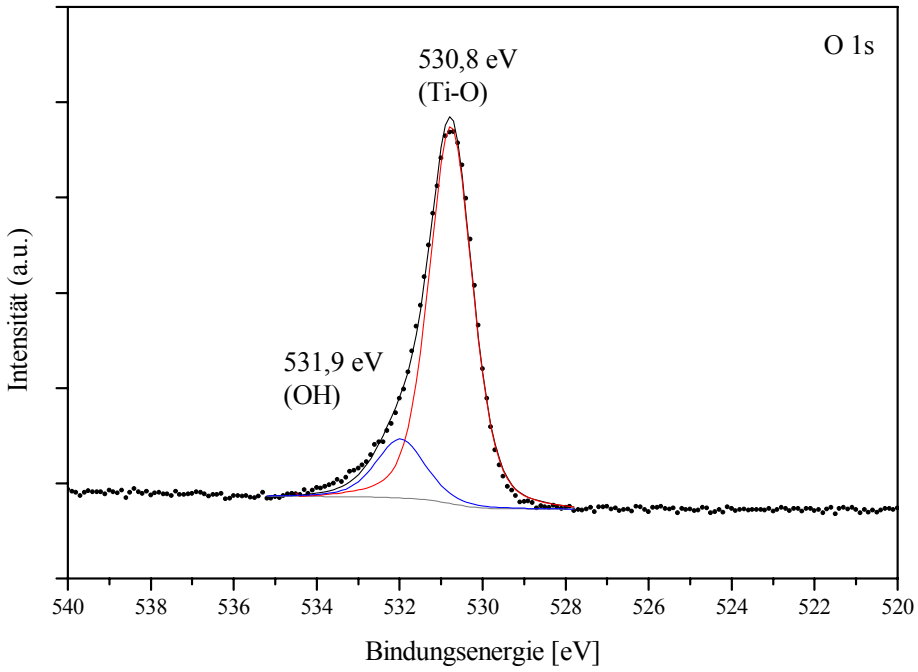

Abb. 5.25: Bindungszustände des Sauerstoffs in nanokristallinen TiN Schichten.

Auch C 1s Spektrum des Kohlenstoffes liegt das Hauptmaximum ähnlich den TiO_x Schichten bei 284,8 eV, was erneut auf C-C Bindungen hinweist, die ihren Ursprung in den organischen Liganden besitzen. Ebenfalls deutet eine Schulter bei 286,1 eV auf sauerstoffhaltige Kohlenstofffragmente in Form einer C-O Bindung hin.[127] Auf der niederenergetischen Flanke des Spektrums ist eine weitere Schulter zu erkennen, welche mit 282,5 eV eine Ti-C Bindung repräsentiert.[128] Ein Titankarbid Anteil wird weiterhin durch den Ti^{+2} Bindungszustand im Titansspektrum gerechtfertigt. Eine exakte Differenzierung zwischen TiN und TiC im Ti^{+2} Bindungszustand ist auf Grund der nahezu identischen Bindungsenergie nicht möglich.

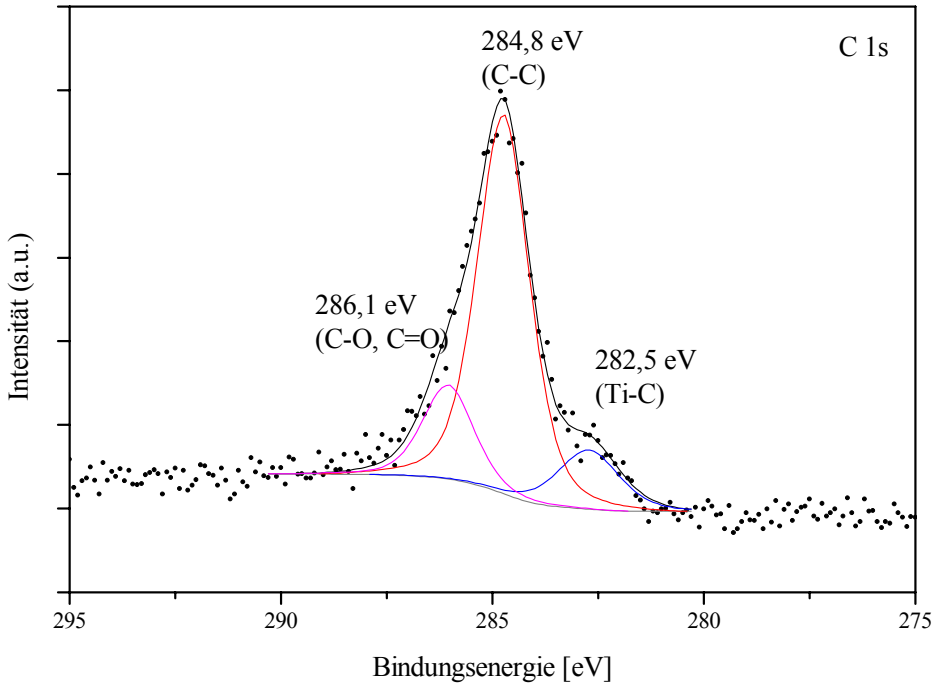

Abb. 5.26: Bindungszustände des Kohlenstoffs in den nanokristallinen TiN Schichten.

5.4 Strukturelle Modellvorstellung

Die Ergebnisse der mikrostrukturellen und chemischen Untersuchungsmethoden zeigen, dass Titan-iso-Propoxid in stickstofffreien und stickstoffhaltigen Plasmen zu unterschiedlichen Phasen in den Schichten führt. Während im Wasserstoff-Argon Plasma amorphe TiO_2 bzw. schwach kristalline TiO Schichten mit Verunreinigungen, bestehend aus kohlenstoff- und sauerstoffhaltigen Präkursorfragmenten, abgeschieden werden, so führt die Zufuhr von Stickstoff in den Prozess zur sukzessiven Substitution des Sauerstoffes in den Schichten. Insbesondere werden hierbei die thermodynamisch favorisierten Ti-O Bindungen der Oxid Phase durch plasma-aktivierte energiereiche Stickstoffspezies überwunden, so dass zunehmend Ti-N Bindungen gebildet werden. Dies wird weiterhin durch das reduzierende Potenzial des Wasserstoffes im Plasma ermöglicht.

Das Vorliegen des nitridisch gebundenen Stickstoffes, als TiN und TiN(O), sowie die geringen Beiträge von Ti-C Bindungen bekräftigen die erste These im Anschluss an die

Röntgenbeugungsdiagramme und HR-TEM Untersuchungen. Die kristalline Phase wird als Titannitrid mit geringem Sauerstoff und Kohlenstoffeinbau in Form von TiN(OC) angesehen. Die geringe Kristallitgröße, die amorphen Bereiche in den TEM-Aufnahmen, die Anteile von Ti^{+4} Valenzen und Ti-O Bindungen sprechen eindeutig für die Existenz einer weiteren zweiten Phase.

Es wird eine Modellvorstellung vorgeschlagen, welche an die Konzepte der nanokristallinen-amorphen Komposite angelehnt ist.[16,129] Gemäß Abbildung 5.27 wird von einer Komposit Schicht ausgegangen, bestehend aus nk-TiN und einer amorphen Titanoxid Matrix-Phase (a-TiO_x). Die Kohlenstoffverunreinigen werden in der amorphen TiO_x Phase und an den Korngrenzen vermutet, worauf EDX Analysen im TEM hindeuten. Auf Grund der Probenpräparation und der geringen Kristallitgröße sind die EDX Informationen äußerst kritisch zu betrachten.

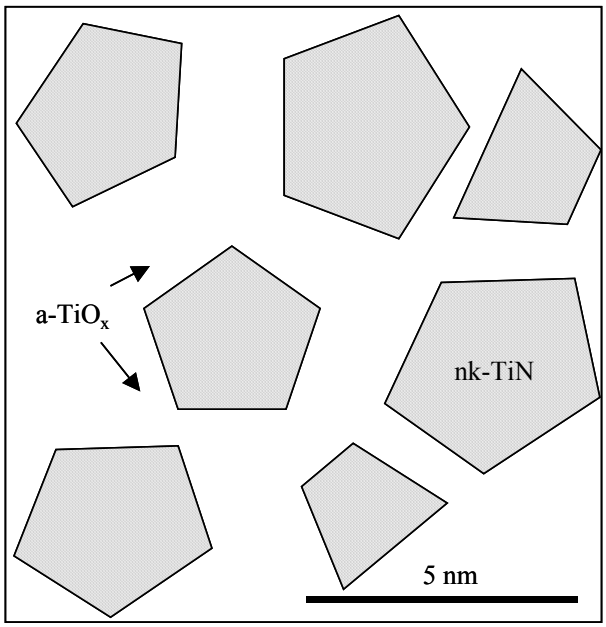

Abb. 5.27: 2-dimensionale Modellvorstellung zur nanokristallinen Titannitrid/amorphen Titanoxid (nk-TiN/a-TiO_x) Komposit Schicht.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Nitrid Schichten wurden Röntgenbeugungsdiagramme nach einer einstündigen thermischen Nachbehandlung unter Atmosphärenkontakt bei 400 und 500 °C aufgenommen. Wie aus Abbildung 5.28 hervorgeht, bleibt die Titannitrid Phase auch nach der thermischen Behandlung bei 400 °C stabil, wohinge-

gen nach der einstündigen Behandlung bei 500 °C eine Phasenumwandlung festzustellen ist. Gemäß Abbildung 5.28 (c) liegt TiO_2 in der Anatas und Rutil Modifikation vor, wobei die Nitrid Phase noch anhand des (200) Reflexes nachweisbar ist.

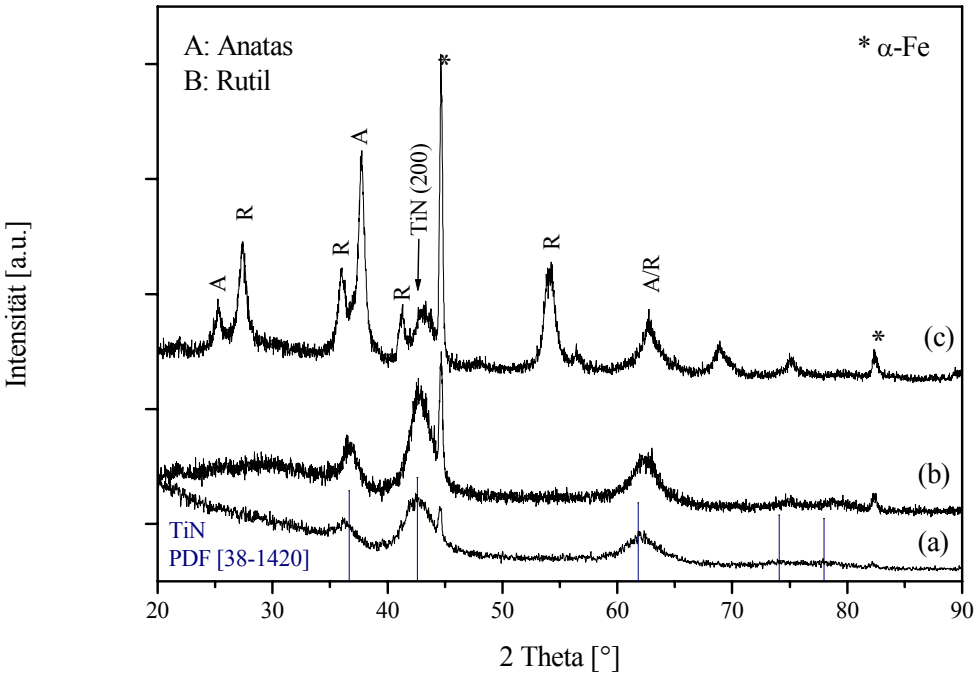

Abb. 5.28: Röntgendiffraktogramme einer nk-TiN/a-TiO_x Schicht vor (a) und nach jeweils einstündiger thermischer Behandlung bei 400 °C (b) und 500 °C (c).

Diese Phasenumwandlung in die TiO_2 Phase wird durch die Minimierung der freien Enthalpie ΔG gerechtfertigt, die bei der Oxidation des TiN zu TiO_2 bei Standardbedingungen bereits -581 kJ/mol beträgt.[130]

Wie bereits im Abschnitt 5.2.1 dargestellt wurde, zeigten amorphe Titanoxid Schichten bereits nach einer Stunde bei 400 °C eine Kristallisation in der Anatas Modifikation. Die bei den nanokristallinen TiN Schichten unterdrückte Phasenumwandlung bei dieser Temperatur ist auf eine reduzierte Mobilität und Diffusion zurück zuführen.[131] Die nk-TiN/a-TiO_x Schichten stellen daher eine plasma-indizierte metastabile Phase dar.

5.5 Emissionsspektren

In den optischen Emissionsspektren konnten angeregte Stickstoffspezies (N I) als Hauptbestandteile in den Plasmen identifiziert werden. Wie in Abbildung 5.29 (a) ersichtlich, sind die Emissionslinien des Stickstoffes bereits bei geringen Stickstoffkonzentrationen sehr stark gegenüber den weiteren Spezies Wasserstoff (H I) und Argon (Ar I) ausgeprägt, was auf das unterschiedliche Anregungspotenzial (N_2*=11,1 eV, Ar*=13,5 eV)[132] zurückzuführen ist. Nach Zugabe des Präkursors wurden, wie in Abbildung 5.29 (b) erkennbar, deutliche Titanemissionen beobachtet, die auf eine Dekomposition des Präkursors in der Gasphase hinweisen.

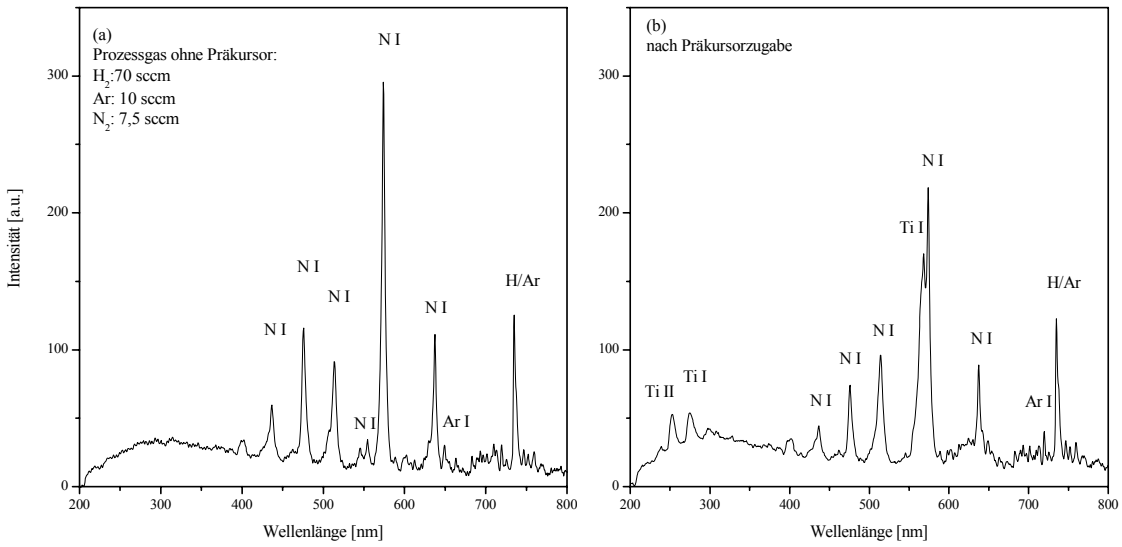

Abb. 5.29: Emissionsspektren des Reaktivgas-Plasmas (a) und nach Präkursorzugabe (b).

Die gleichen Titanemissionen wurden auch im Wasserstoff-Argon Plasma während der Abscheidung von TiO_x Schichten beobachtet, woraus ableitbar ist, dass die Präkursordekomposition in der Gasphase in beiden Fällen ähnlich verläuft. Bekanntermaßen werden Wasserstoffradikale als Schlüssel in der Präkursorfragmentierung angesehen.[88,133]
Aus diesem Grund ist in der plasmaunterstützten Abscheidung von Titannitrid Schichten eine hohe Wasserstoffkonzentration im Plasma notwendig, die ein schmales Prozessfenster in der Stickstoffkonzentration erlaubt. Die untere Konzentrationsgrenze wird durch ein

Mindestmaß an Stickstoff zur TiN Bildung gegeben, während eine zu hohe Dichte an angeregten Stickstoffspezies die Effektivität der Wasserstoffradikale in der Präkursordekomposition und Titanreduktion einschränkt, so dass die Ausbildung einer kristallinen TiN Phase verhindert wird. In Abbildung 5.30 ist zu erkennen, dass die Intensitäten der angeregten Stickstoffspezies mit zunehmendem Stickstoffanteil ansteigen, während die Wasserstoffemission nahezu konstant bleibt.

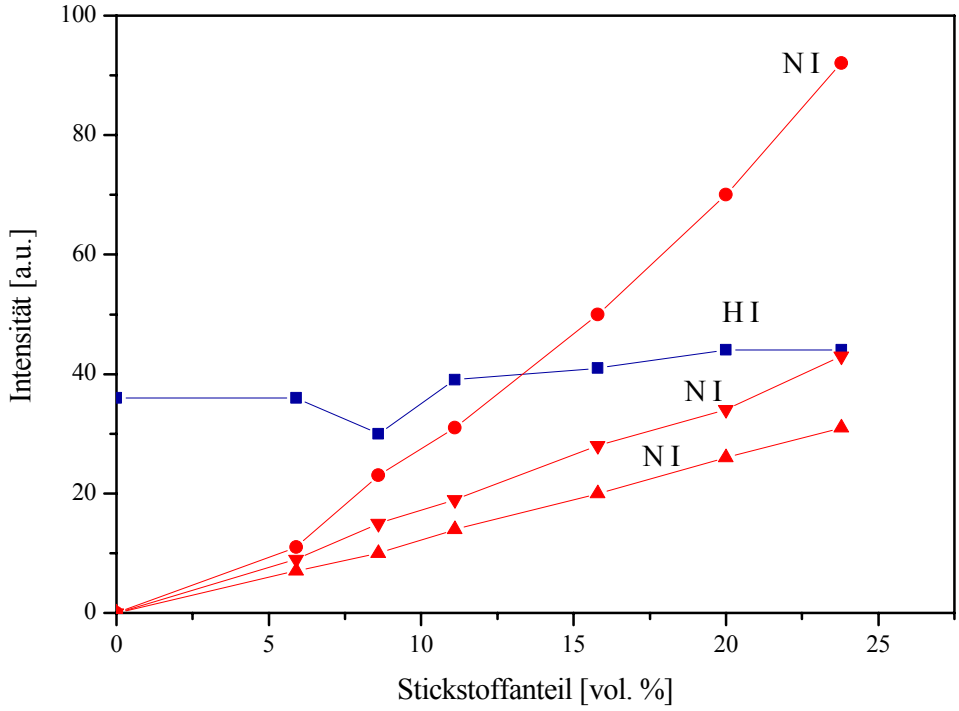

Abb. 5.30: Intensitäten im Emissionsspektrum von Wasserstoff und Stickstoffspezies als Funktion des Stickstoffanteils.

Mit steigender Plasmaspannung wurde für alle Emissionslinien eine stetige Zunahme der Intensitäten beobachtet, was eine erhöhte Dichte der vorliegenden Spezies im Plasma bedeutet und auf einen Anstieg der Elektronentemperatur zurückzuführen ist. Dies hat zur Folge, dass sowohl die plasma-chemischen Gasphasenreaktionen forciert werden als auch Ionen-Bombardement Einflüsse verstärkt zu Tage treten. Hieraus resultiert der zunehmende Anteil von a-thermischen „Nicht-Gleichgewichts“ Reaktionen welche die TiN Bildung forcieren und die thermischen CVD Pfade der Oberflächenreaktionen, welche die Ti-O Bindungen favorisieren, unterdrücken.

5.6 Mechanische Schichteigenschaften

5.6.1 Gaszusammensetzung und Schichthärte

Die gemessenen Schichthärten mit sukzessiver Erhöhung des Stickstoffanteiles im Plasma zeigen gemäß Abbildung 5.31 zunächst ausgehend von stickstofffreien Titanoxid Schichten einen Härteanstieg mit einem Maximum im Bereich von ca. 3 bis 8 Vol % Stickstoff in der Atmosphäre. Eine weitere Erhöhung der Stickstoffkonzentration führt zu einem Härteverlust der Schichten, unterhalb der ursprünglichen Härte von Oxid Schichten. Weiterhin wird eine deutliche Diskrepanz zwischen Universal- und plastischer Härte im Bereich des Härtemaximums beobachtet, da der Anteil der plastischen Deformation ($W_{pl.}$) auf 26 % der Gesamtverformungsarbeit während der Indentierung zurückgeht.

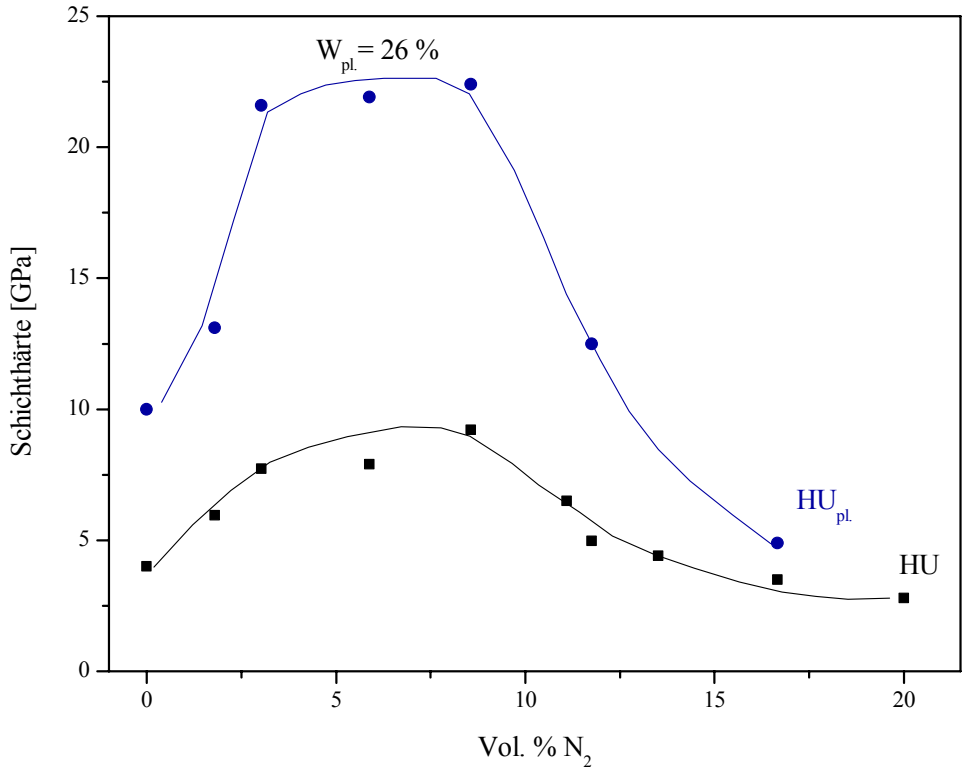

Abb. 5.31: Verlauf der Universal- und plastischen Härte als Funktion des Stickstoffanteiles im Plasma bei konstanter Spannung und Temperatur (600 V, 290 °C).

Es wird deutlich, dass die Schichthärte empfindlich vom Stickstoffanteil abhängt, und plastische Härten HU_{pl} > 20 GPa nur bei einem relativ geringen Stickstoffangebot in der Atmosphäre erreicht werden. Darüber hinaus liefert ein Vergleich mit den bereits diskutierten Ergebnissen der Röntgenbeugung und den TEM Aufnahmen, dass die hohen Schichthärten mit dem Vorliegen der nanokristallinen Titannitrid Phase zusammenhängen. Der Vergleich mit publizierten Härtedaten von Titannitrid (HU_{pl}. 21-25 GPa)[134-136] zeigt, dass diese Schichthärten erreicht werden. Die gemessenen reduzierten E-Moduli, Abb. 5.32, weisen ebenfalls ein Maximum von 214 GPa im Bereich der nanokristallinen TiN Phase auf.

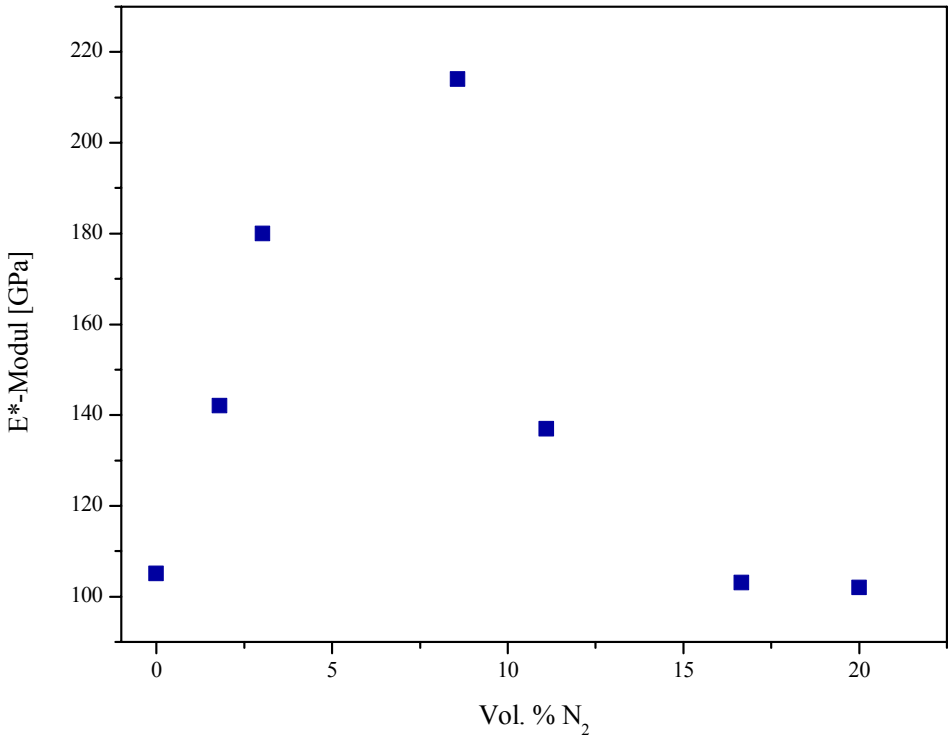

Abb. 5.32: Verlauf der reduzierten E-Moduli auf Funktion des Stickstoffanteils im Plasma.

5.6.2 Plasmaspannung und Schichthärte

In der Betrachtung der Härte von Titanoxid Schichten in Abbildung 5.33 (a) ist eine stetige Härtezunahme mit ansteigender Plasmaspannung zu erkennen. Im stickstoffhaltigen Plasma, Abbildung 5.33 (b), erfolgte nach anfänglich stetiger Zunahme ein Härtesprung zwischen 570 und 600 Volt.

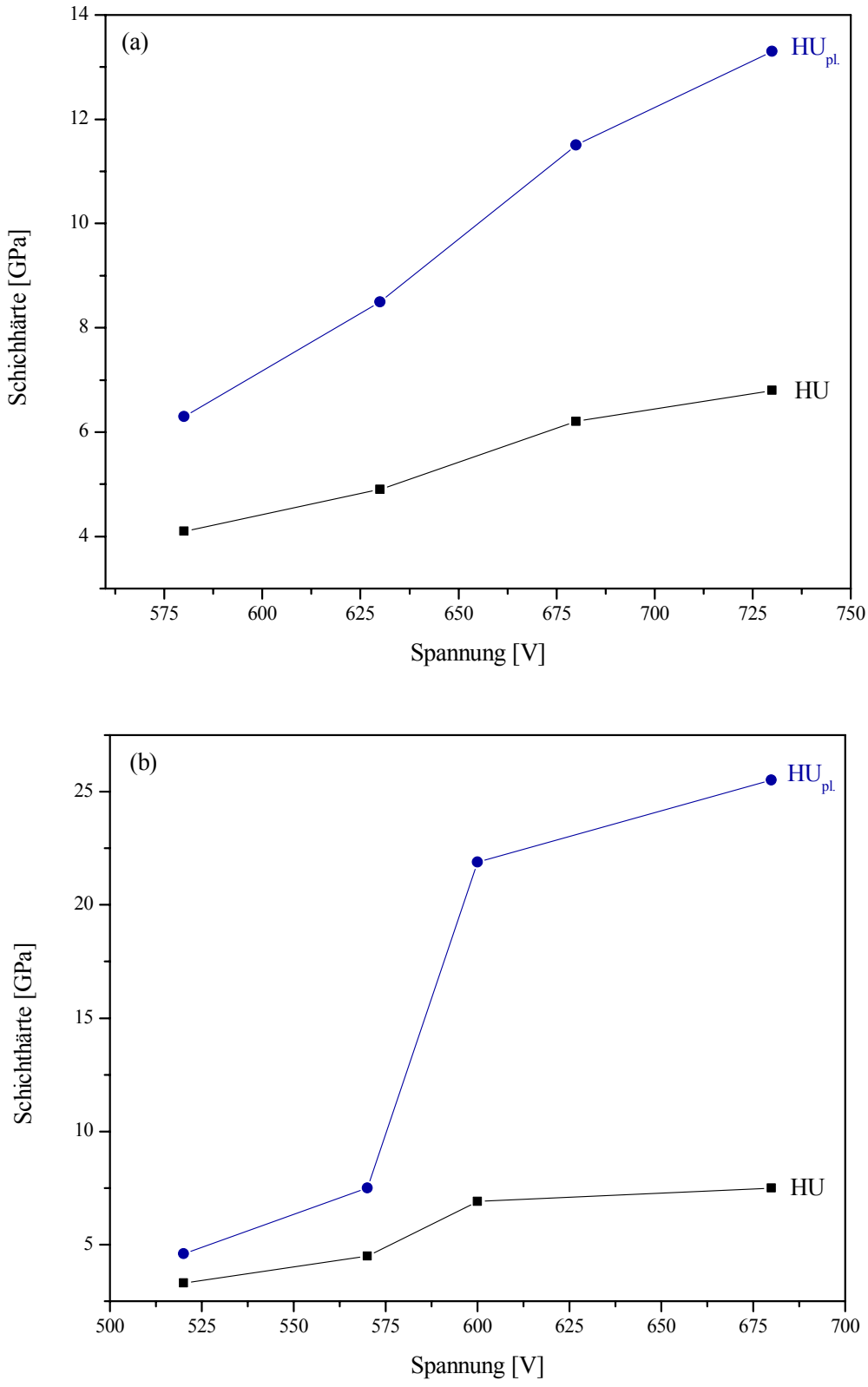

Abb. 5.33: Verlauf der Universal- und plastischen Härte bei variabler Plasmaspannung, (a) Titanoxid Schichten und (b) nk-TiN Schichten im stickstoffhaltigen Plasma (6,3 Vol. %), Substrattemperatur 290 °C.

In dieser Gegenüberstellung der plasma-induzierten Härtesteigerung fällt neben den absoluten Härtedaten die unterschiedliche Entwicklung der Schichthärten auf, was auf verschiedene Einflüsse des Plasmas hierbei schließen lässt.
Da in den Titanoxid Schichten keine Phasentransformation amorph-kristallin beobachtet wurde, ist der nahezu lineare Härteanstieg auf eine kontinuierliche Verdichtungszunahme der Schichten durch das Bombardement des Plasmas zurückzuführen.[44] Zum Vergleich hatte eine Phasentransformation in die Anatas Phase durch thermische Nachbehandlung einen Anstieg der plastischen Härte von 8,5 auf 15,1 GPa zur Folge.
In den stickstoffhaltigen Schichten ist eine stetige Zunahme ebenfalls zunächst im unteren Spannungsbereich festzustellen, jedoch korreliert der anschließende sprunghafte Härteanstieg mit dem mikrostrukturellen Übergang von amorph nach nk-TiN. Ein Ähnliches sprunghaftes Ansteigen der Schichthärte stellte auch Gloriant bei der Ausscheidung von nanokristallinen Phasen aus glasartigen Legierungen fest.[137]

5.6.3 Deformationsmechanismen

Auf Grund der fehlenden Gitterperiodizität in einer amorphen Phase ist ein klassisches Versetzungsmodell nicht anwendbar, um die Deformationsmechanismen zu diskutieren. Bei Raumtemperatur findet in amorphen Materialien eine inhomogene Verformung statt, die durch eine extreme Lokalisierung der Deformation in Scherbändern gekennzeichnet ist.[138] Das Gegeneinanderscheren einzelner Atome und Atomcluster während der Verformung wird durch das „freie“ Volumen, resultierend aus der verminderten Packungsdichte des amorphen Zustandes, ermöglicht. Eine plasma-induzierte Reduktion des „freien“ Volumens als Folge des Ionen-Bombardements erklärt die erschwerte Deformation in den amorphen Titanoxid Schichten.

Die Deformation in kristallinem Titannitrid verläuft über Versetzungsbewegungen auf den (111) Gleitebenen der B1 Struktur. Die notwendige Schubspannung zur Aktivierung einer Versetzungsquelle im Hinblick auf die Korngröße $<d>$ in feinkristallinen Materialien ist durch den Schubmodul G und den Burgersvektor b gegeben:[136]

$$\tau = \frac{4Gb}{<d>} \qquad \text{Gl. 5.3}$$

Bei den ermittelten geringen Korngrößen von 5 nm und den Literaturdaten des E-Moduls, Burgersvektors und der Poissonzahl für Titannitrid (E=250 GPa, b=0,173 nm und ν=0,25)[136,139] wäre eine Schubspannung von 8,5 GPa bzw. eine Fließspannung von mindestens 17 GPa notwendig. In einer ersten groben Näherung ist die Schichthärte die dreifache Fließspannung,[140] so dass reine TiN Schichten bei der vorliegenden Körngröße eine Härte von 51 GPa aufweisen müssten, falls es sich um versetzungsbasierte Verformungen innerhalb der Kristallite handelt. Somit erscheinen Versetzungsreaktionen und „pile-ups“ nach der klassischen Hall-Petch Beziehung in den vorliegenden nanokristallinen Schichten unwahrscheinlich. Erst bei einer Kristallitgröße von 10 nm würden nach der obigen Abschätzung die gemessenen Härtedaten von 25 GPa erreicht.

Als kritischer Korngrößenbereich beim Wechsel von intra- zu interkristallinen Deformationsmechanismen wird $<d> \sim 10$ nm angesehen,[13] so dass in den vorliegenden nanokristallinen Schichten die amorphe Titanoxid Matrix Phase für die Deformationsmechanismen von Bedeutung ist. Die plastische Deformation des amorphen Schichtmaterials wird de facto eingeschränkt, sobald die nanokristalline Phase auftritt, was sich in den deutlich höheren plastischen Härten widerspiegelt. In gleicher Weise verhalten sich die reduzierten E-Moduli. Das Verhältnis von Härte und reduziertem E-Modul H^3/E^{*2} wird als direkt proportional zum Widerstand gegen plastische Deformation angesehen.[141] Abbildung 5.34 verdeutlicht die Auswirkung der nanokristallinen Phase auf diesen Parameter.

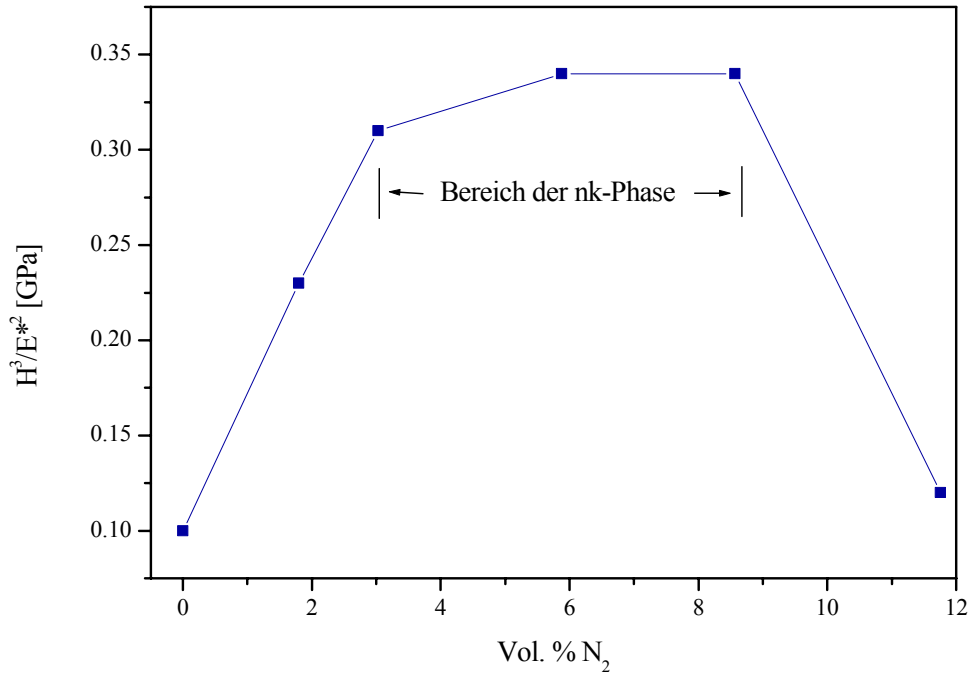

Abb. 5.34: Widerstand gegen plastische Deformation als H^3/E^{*2} Verhältnis während der Ausbildung der nk-Phase, Plasmaspannung 600 Volt, Substrattemperatur 290 °C.

Durch einen verringerten Gesamtvolumenanteil der amorphen Phase sind die Möglichkeiten zur inhomogenen Verformung in Scherbändern eingeschränkt. Ferner ist deren Ausbildung durch das verstärkte Vorliegen von Phasengrenzflächen amorph-kristallin beschnitten. Neben der inhomogenen Deformation in der amorphen Matrix sind weitere Mechanismen wie Korngrenzengleiten und Kornrotation denkbar. Da die Nanokristallite keine sterische Hinderung für die Rotation aufweisen, beispielsweise durch eine bevorzugte Wachstumsrichtung oder stängelförmige Gestalt, und weiterhin keine scharfe Grenzfläche zwischen der oxidischen Matrix und den nitridischen Kristalliten vorliegt, beispielsweise durch eine völlige Nicht-Mischbarkeit beider Phasen, sind diese Mechanismen durchaus wahrscheinlich.

5.6.4 Scratch-Test

Die Scratch-Tests verdeutlichten ebenfalls die unterschiedliche mechanische Stabilität der amorphen und nanokristalinen Schichten. Während des NanoScratch-Tests an amorphen

Schichten wurden auffällige Schwankungen bei der Tangentialkraft und im Reibungskoeffizienten beobachtet. In Abbildung 5.35 (a) deuten die sprunghaften Verläufe bei 45 mN und insbesondere bei 65 mN auf Schichtschädigungen hin. Dem gegenüber konnten an den nanokristallinen Schichten, Abb. 5.35 (b), keine Hinweise auf eine Schichtschädigung innerhalb des Messbereiches festgestellt werden.

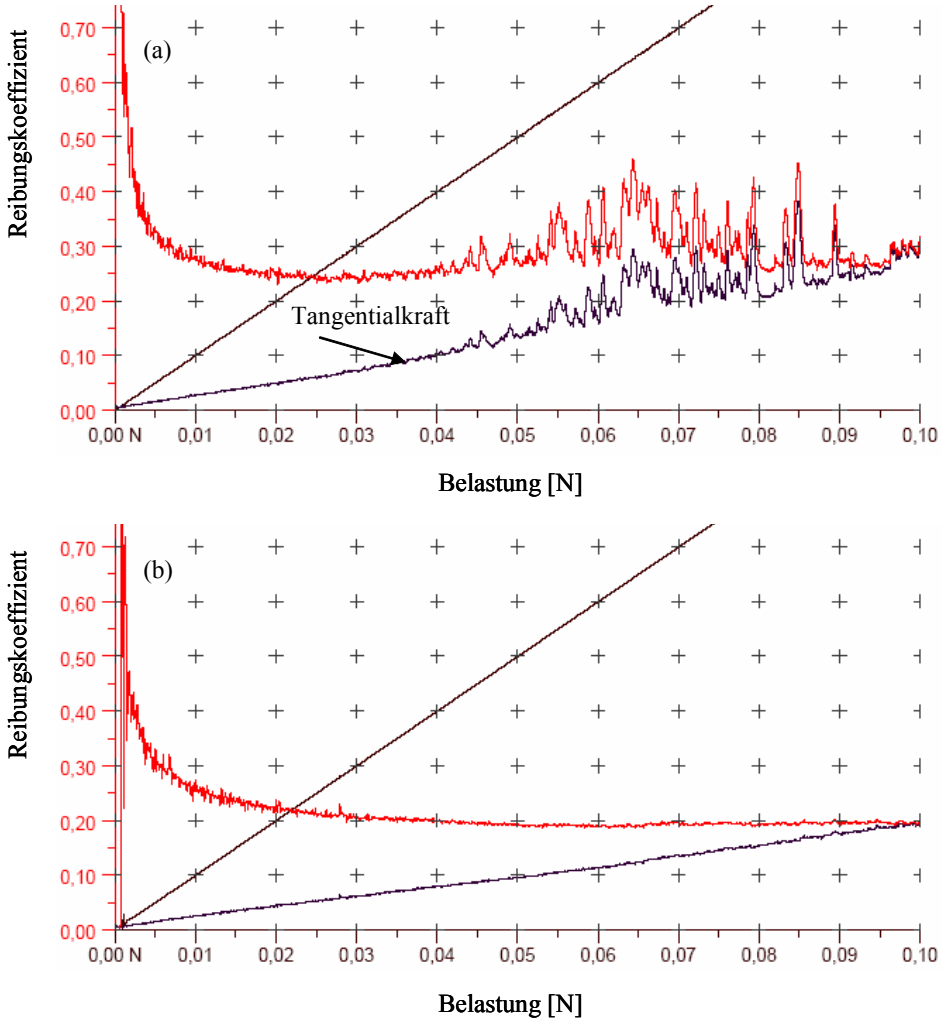

Abb. 5.35: Verläufe des Reibungskoeffizienten und der Tangentialkraft während des nano-Scratch-Tests an (a) amorphen und (b) nanokristallinen Schichten.

Bei der Betrachtung der Ritzspuren im Mikroskop werden diese Hinweise bestätigt. In Abbildung 5.36 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Ritzspuren von amorphen und nanokristallinen Schichten an Stellen äquivalenter Belastung (65 mN) dargestellt. Während sich ein ausgeprägtes Schadensbild an den amorphen Schichten darbietet, mit stark von Rissen durchzogener Ritzspur und deutlichem Schichtabplatzen, zeigt die na-

nokristalline Schicht keine Delaminations- und Dekohäsionserscheinungen. Ferner ist die Ritzspur der nanokristallinen Schicht deutlich schmaler als im Fall der amorphen Schicht, was auf eine geringere Eindringtiefe des Indenters schließen lässt.

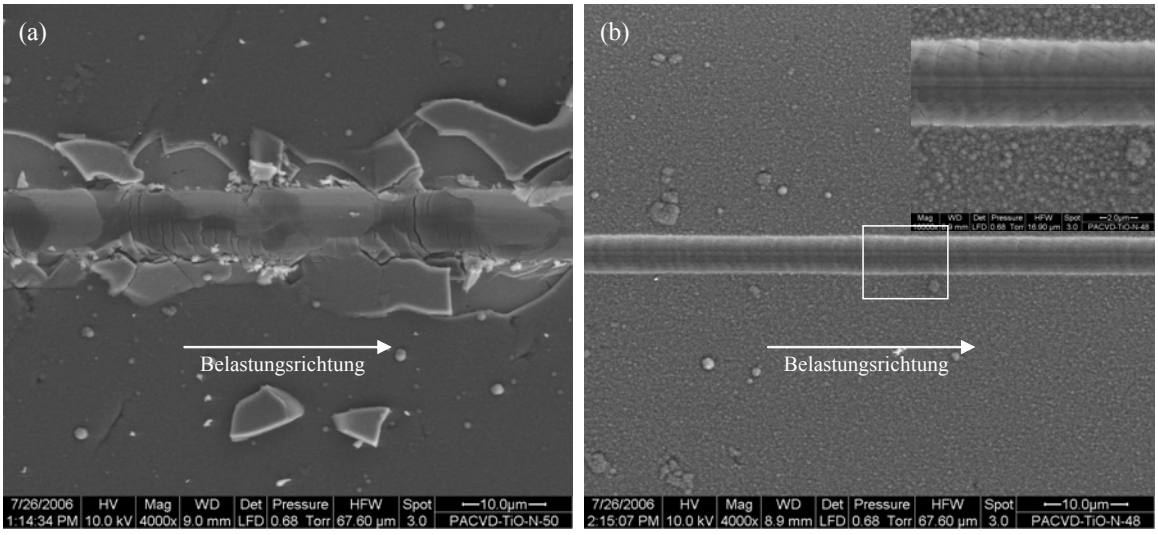

Abb. 5.36: Ritzspuren an Stellen äquivalenter Belastung (65 mN) im Elektronenmikroskop, (a) amorphe und (b) nanokristalline Schichten.

Das Schadensbild der amorphen Schicht ist als typisches adhäsives Schichtversagen einzustufen,[45,142] was aus den abgeplatzten flächenhaften Schichtfragmenten seitlich der Ritzspur erkennbar ist. Es ist die Folge einer Deformationsdiskontinuität an der Grenzfläche Substrat/Schichtmaterial, die im Interfacebereich zu Schubspannungen führt, deren Abbau durch Delamination erreicht wird. Der stark von Rissen durchzogene Schichtbereich unterhalb der Indenterspitze weist Dekohäsionserscheinungen auf, die auf eine geringe Festigkeit des Schichtmaterials hindeuten.

5.7 Hydrophile Eigenschaften

Zur Beurteilung der hydrophilen Eigenschaften von Titanoxid Schichten, insbesondere nach Anregung mit UV Strahlung, wurden die Kontaktwinkel nach verschiedenen UV Expositionen gegen Wasser gemessen. Aus Abbildung 5.37 geht für thermisch nachbehandel-

te, in der Anatas Modifikation kristallisierte, Titanoxidschichten eine deutliche Abhängigkeit der Benetzung durch die Abnahme der Kontaktwinkel nach UV Bestrahlung hervor. An amorph abgeschiedenen Schichten konnte diese Eigenschaft nicht festgestellt werden. Hier wurde sogar eine Zunahme der Kontaktwinkel beobachtet.

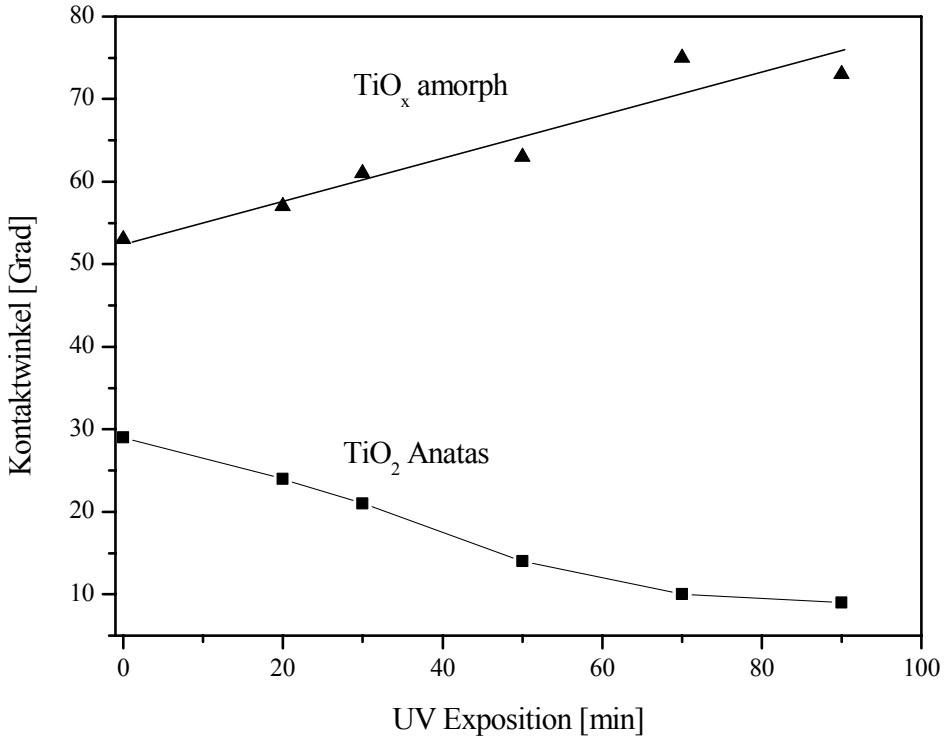

Abb. 5.36: Kontaktwinkel der amorphen Titanoxid und Anatas Schichten gegen Wasser nach verschiedenen UV Expositionen (λ:396 nm).

Die Ursache für diese photoinduzierte Hydrophilie ist die Halbleitereigenschaft des Titanoxids, die Elektronen-Loch Paarbildung durch Photonenanregung. Die verstärkte Bildung von hydrophil wirkenden OH-Gruppen mit zunehmender UV Exposition an der Oberfläche der Anatas Phase führt zur verbesserten Benetzbarkeit der Oberfläche durch den Wassertropfen bis der Kontaktwinkel unter 10° sinkt und eine nahezu vollständige Filmbildung erreicht wird.

5.8 Anwendungspotenziale

5.8.1 Niedertemperatur-Hartstoffbeschichtungen und Korrosionsbeständigkeit

Die zuvor beschriebenen Schichthärten von 25 GPa bzw. 2100 $HV_{0,001}$, die in den nanokristallinen Komposit-Schichten (nk-TiN/a-TiO_x) erreichbar sind, weisen die Voraussetzung für den Einsatz als Hartstoffmaterialien auf, da als Kriterium hierfür zuweilen eine Schichthärte >20 GPa[143] und HV 1000[139] angesehen wird.
Das große Potenzial in der möglichen Anwendung als Hartstoffbeschichtung lässt sich insbesondere aus der für CVD Prozesse vergleichsweise niedrigen Substrattemperatur < 300 °C ableiten, auch wenn heutige Superhartstoff-Schichten Härtedaten > 40 GPa aufweisen.[143] Ein direkter Vergleich zwischen industriellen PVD Titannitrid und den nanokristallinen TiN Komposit Schichten in den Indentierungsmessungen stellt Tabelle 5.1 dar.

Tab. 5.1: Vergleich der mechanischen Schichteigenschaften von PACVD Schichten aus dieser Arbeit, und industriell hergestellten PVD TiN Schichten.

Schichttyp	HU [GPa]	$HU_{pl.}$ [GPa]	$HV_{0,001}$	E* [GPa]
nk-TiN/a-TiO_x (PACVD)	9,2	22,9	2100	214
TiN (PVD)	10,4	22,4	1900	275

Es wird deutlich, dass die nanokristallinen TiN PACVD Komposit Schichten bezüglich ihrer Schichthärte mit PVD TiN Schichten konkurrieren können. Durch den geringeren reduzierten E-Modul als Folge der zweiten amorphen Oxid Phase weisen sie im Bezug auf den H^3/E^{*2} Parameter (nk-TiN/a-TiO_x 0,34, TiN 0,14) ein vielversprechendes Potenzial hinsichtlich Abrasionsbeständigkeit und Festigkeit auf. Die Schichthärte wird mittlerweile nicht mehr als alleiniges Kriterium in der Beschichtungstechnologie angesehen, sondern

die Relation vom Härte und E-Modul, welche durch den Wechsel von ein- zu mehrphasigen Schichtwerkstoffen steuerbar ist.[100,144] Einphasige Schichtwerkstoffe mit hoher Härte sind ebenfalls durch einen hohen E-Modul gekennzeichnet, wodurch die Anfälligkeit für sprödes Versagen steigt. Im Visier der Entwicklung stehen daher Materialien mit hoher Härte und geringerem E-Modul, um die wirksamen Lasten im Schichtmaterial besser zu verteilen und Spannungskonzentrationen abzubauen.[135,145]

Neben diesen Schichteigenschaften werden insbesondere die Prozesseigenschaften als vielversprechend angesehen. Durch die plasmaunterstützte Abscheidung mit Hilfe des konkurrenzfähigen Titan-iso-Propoxids wird der Vorteil der PVD Technologie, niedrigere Prozesstemperaturen als die CVD, eingestellt. Gleichzeitig wird der Vorteil der CVD Prozesse beibehalten, indem die konturgetreue Abscheidung auf komplexen Geometrien und in Bohrungen möglich ist.

In Abbildung 5.38 sind Umform- und Schneidwerkzeuge dargestellt, welche mittels des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahrens beschichtet wurden und sich in der industriellen Erprobungsphase befinden.

Abb. 5.38: Umform- und Schneidwerkzeuge mit PACVD nk-TiN/a-TiOx Beschichtung.

Zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit wurden Stahlsubstrate mit einer nk-TiN/a-TiO_x Beschichtung für 48 h zur Salz-Sprühnebel Prüfung nach DIN 50021-SS eingelagert. Abbildung 5.39 beinhaltet Aufnahmen vor und nach der Einlagerung. Während an dem Referenzstahlsubstrat ein deutlicher flächenhafter Korrosionsangriff festzustellen ist, zeigt die beschichtete Probe offenbar keine Korrosionserscheinungen.

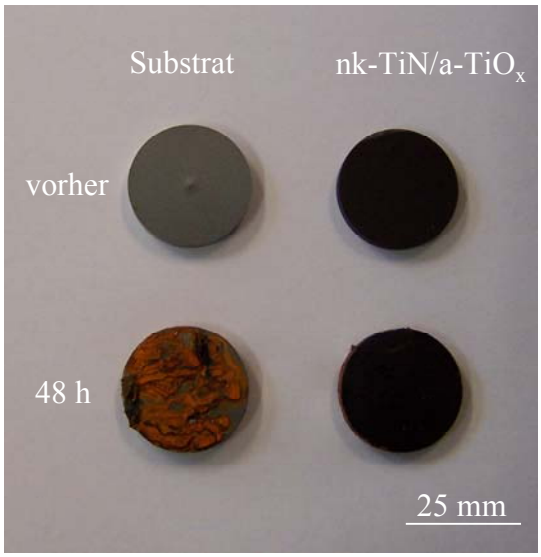

Abb. 5.39: Substrate mit nk-TiN/a-TiOx Beschichtung vor und nach 48-stündiger Einlagerung im Salz-Sprühnebel Test.

5.8.2 Plasmanitrieren als Vorbehandlung

Es ist ein bekanntes Phänomen, dass es bei harten Schichten auf einem weichen Substratmaterial zu Haftungsproblemen kommen kann. Dieser sogenannte „Eierschalen-Effekt", rührt daher, dass die Lasteinwirkung von der Beschichtung direkt an das Substrat weitergeleitet wird, welches sich zunehmend verformt. Diese deutlich erhöhte Verformung führt zu Spannungen zwischen Schicht und Substrat, so dass es zum Abplatzen der Beschichtung kommen kann. Eine Möglichkeit zur Verhinderung solcher Phänomene ist das Aufhärten der Substratoberfläche, so dass die Tragfähigkeit des Materials gesteigert wird.[146]
Da das in dieser Arbeit entwickelte Anlagenkonzept Ähnlichkeiten zur Plasmanitriertechnologie aufweist, bot es sich an, Plasmanitrierversuche zur Randschichthärtung der Substrate als Vorhandlung durchzuführen.

Das Plasmanitrieren als thermo-chemische Randschichtumwandlung stellt keine Schichtabscheidung dar. Durch den interstitiellen Einbau von Stickstoff im Eisengitter und durch intermetallische Nitridausscheidungen werden Härtesteigerungen in Randschichtbereichen möglich, deren Mechanismen auf Mischkristall- und Dispersionshärtung beruhen. Unter Zuhilfenahme des Plasmas lässt sich diffusionsfähiger Stickstoff generieren, so dass dessen Aufnahme im Eisen bereits bei sehr geringen Temperaturen möglich wird.
Man geht heutzutage davon aus, dass angeregte Stickstoffatome an der Oberfläche mit Eisen zu Eisennitrid (FeN) reagieren, welches jedoch instabil ist und in die hexagonale ε-Phase ($Fe_{2-3}N$) und kubische γ´-Phase (Fe_4N) zerfällt. Der hierdurch abgegebene Stickstoff wird im Gitter interstitiell eingelagert.[50] Je nach Prozessbedingungen und Stahlzusammensetzung, insbesondere Kohlenstoff- und Legierungsbestandteile, lassen sich im Wesentlichen zwei Randschichttypen erzeugen: Eine reine Diffusionsschicht mit interstitiellem Stickstoff im Eisengitter und eine Verbindungsschicht, welche die oben genannten Eisennitridausscheidungen enthält. Die Tiefenhärtung und die Dicke der Verbindungs- bzw. Diffusionsschicht folgen einem parabolischen Zeitgesetz, wobei eine exponentielle Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizieten von Stickstoff im Eisen vorliegt.
Der Vorteil für die Anwendung liegt darin, dass ein kontinuierlicher Härteverlauf von einem sehr harten Randbereich zu einem duktilen Kern im Werkstück erzielt werden kann, wodurch Verschleißschutz mit Zähigkeit kombiniert wird.

Es wurden Plasmanitrierbehandlungen bei einer konstanten Substrattemperatur von 350 °C für 3 Stunden mit verschiedenen Stickstoffkonzentrationen im Plasma durchgeführt. Die Volumenströme der weiteren Gase Wasserstoff und Argon wurden wie in den Versuchen zur Schichtabscheidung konstant gehalten. Aus den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 5.40 ist zu entnehmen, dass bei 20 Vol. % Stickstoff neben α-Eisen erste Reflexe einer zweiten Phase auftreten. Deutliche Reflexe werden ab 33,3 Vol. % sichtbar und sind überwiegend der γ´-Fe_4N Phase[147] zuzuordnen. In geringen Anteilen ist ebenfalls die ε-$Fe_{2-3}N$ Phase vorhanden.

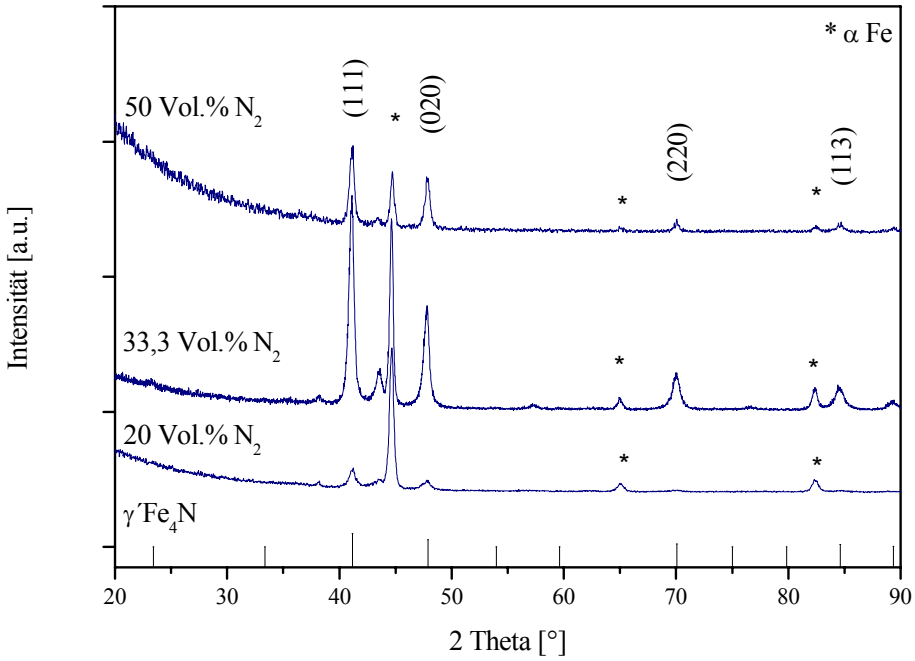

Abb. 5.40: Röntgenbeugungsdiagramme von plasmanitrierten Substraten bei variiertem Stickstoffgehalt im Plasma, Plasmaspannung 600 Volt, Prozesstemperatur 350 °C, Behandlungsdauer 3h.

Bezüglich der Oberflächenhärte konnte ein deutlicher Härteanstieg nach der Plasmanitrierbehandlung festgestellt werden. Während an den unbehandelten Stahlsubstraten eine plastische Härte von 1,3 GPa gemessen wurde, zeigten die nitrierten Proben plastische Härten von 4,0 (20 vol. % N_2) und 4,7 (33,3 vol. % N_2) GPa. Diese mehr als 3-fache Steigerung der Oberflächenhärte des Substratmaterials weist auf die Möglichkeit hin, die Tragfähigkeit des Substrates vor der Beschichtung zu erhöhen. In Abbildung 5.41 ist der Verlauf der Universalhärte während einer Indentierung bis 300 mN an einer identischen Beschichtung auf unbehandeltem und plasmanitiertem Substratmaterial dargestellt. Es wird deutlich, dass der Härterückgang im Substratmaterial bei der nitrierten Probe wesentlich reduziert wird.

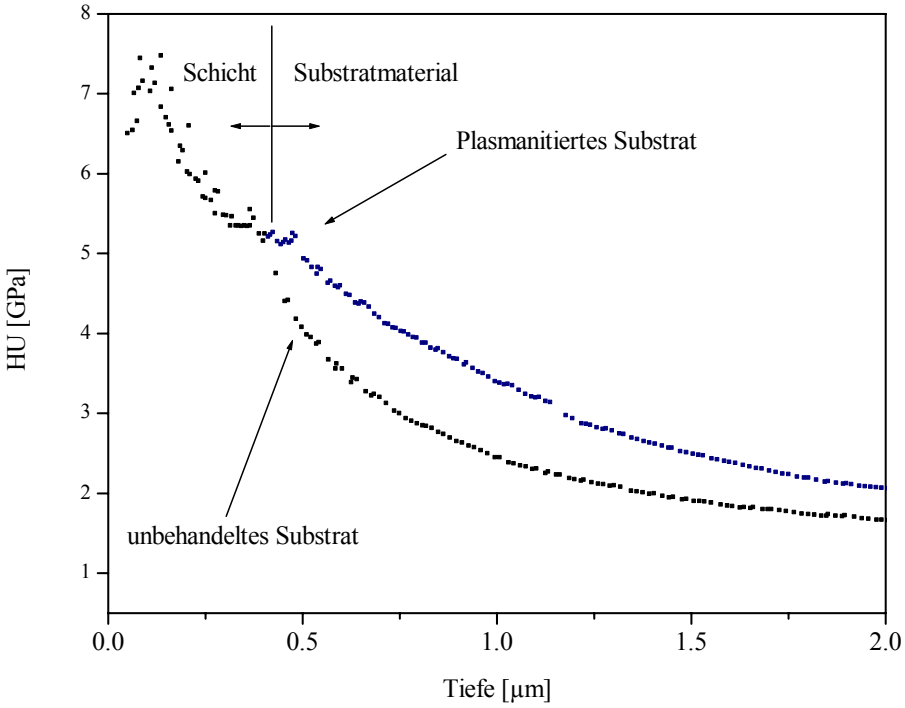

Abb. 5.41: Verlauf der Universalhärte als Funktion der Indentertiefe bei einer nk-TiN/a-TiO_x Beschichtung auf einem unbehandelten und einem plasmanitrierten Substrat.

Die Verfahrenskombination von Plasmanitrieren und Plasma CVD Beschichtung in einem zwei-stufigen Prozess in einer Anlage ist somit auch bei der Verwendung des metall-organischen $Ti(O^iPr)_4$ Präkursors wirksam. Ferner wurde hierdurch ebenfalls dokumentiert, dass eine Umsetzbarkeit des Schichtkonzeptes nk-TiN/a-TiO_x in die industrielle Praxis erreicht werden kann.

Zusammenfassung

Durch die Implementierung von Titan-iso-Propoxid als metall-organische Vorstufe in einen plasmaunterstützten CVD Prozess wurden titanbasierende sauerstoff- und stickstoffhaltige Schichten abgeschieden, wobei die Reduzierung der Substrattemperaturen im CVD Prozess die Motivation hierzu darstellte.

Es wurde beobachtet, dass durch die Wahl der Prozessparameter Substrattemperatur, Plasmaleistung und Prozessgaszusammensetzung Morphologie, Mikrostruktur und Bindungszustände der vorliegenden Elemente in den Schichten beeinflussbar sind. Von zentraler Bedeutung ist der Dualismus von thermischen und plasma-aktivierten Reaktionspfaden im CVD Gesamtprozess. Durch die jeweilige Parameterwahl lässt sich die Dominanz einer der beiden Pfade gezielt herbeiführen.

Die Oberflächenmorphologie wurde durch die Konkurrenz von Oberflächentemperatur und Plasmaspannung bestimmt. Im unteren Temperaturbereich, bei der rein plasma-aktivierten Dekomposition, bildeten sich selbstähnliche globulare Topografien aus, die durch Oberflächendiffusionsprozesse bestimmt werden. Mit der zunehmend einsetzenden thermischen CVD Komponente im oberen Temperatursegment von 300 bis 350 °C erfolgte ein Morphologieübergang, der auf eine Änderung des Dekompositions-Mechanismus und die Rahmenbedingungen für die Diffusion zurückzuführen ist. Durch eine Forcierung der Plasmakomponente in Form einer erhöhten Plasmaspannung wurde dieser Morphologieübergang kompensiert.

Plasmaleistung und Atmosphärenzusammensetzung spiegelten sich in der Mikrostruktur wider. Während Wasserstoff-Argon Plasmen zu Titanoxid Schichten führten, deren Kristallisation in einer Anatas Phase als Folge des Ionen-Bombardements während der Abscheidungsprozesse gehemmt war, wurde in stickstoffhaltigen Plasmen die Ausbildung einer nanokristallinen Titannitrid Phase in den Schichten erreicht. In der Evolution der nanokristallinen Phase konnte ein direkter Zusammenhang mit der vorliegenden Stickstoffkonzentration und der eingekoppelten Plasmaspannung festgestellt werden. Auf Grund der niedrigen Substrattemperatur von 200 °C und den existierenden Titan-Sauerstoff Bin-

dungen im Präkursor ist die analytisch nachgewiesene Nitrid Phase eine Folge von a-thermischen „Nicht-Gleichgewichtsreaktionen“ der plasmaunterstützten Prozessführung.
Auf Basis von mikrostrukturellen Untersuchungen und intensiver Analysen der Bindungszustände wurde erstmals vorgeschlagen, von nanostrukturierten Schichten in Form eines nk-TiN/a-TiO_x Komposits auszugehen. Die Komposit Struktur erwies sich bis zu einer Temperaturerhöhung von 100 °C über ihre Abscheidungstemperatur hinaus als stabil. Bei 500 °C erfuhr diese plasma-induzierte meta-stabile Mikrostruktur eine Phasenumwandlung in die thermodynamisch favorisierte TiO_2 Phase.

Die Mikrostruktur der Schichten spiegelte sich auch in den Schichteigenschaften Benetzungsverhalten und mechanische Stabilität wider. Amorphe Titanoxid Schichten zeigten keine Anzeichen für eine photo-induzierte Hydrophilie. Hierzu war eine thermische Nachbehandlung in die photoaktive Anatas Phase notwendig. Ein nahezu linearer Anstieg der Schichthärte mit zunehmender Plasmaspannung, der auf eine kontinuierliche Verdichtung der Deposite durch die Plasma-Oberflächen Wechselwirkungen des Ionen-Bombardements zurückgeführt wurde, kennzeichnete die Titanoxid Schichten. Mit der Ausbildung der nanokristallinen Titannitrid Phase wurde hingegen ein sprunghafter Anstieg der Schichthärte beobachtet. Aus der geringen Kristallitgröße von 4-6 nm wurde abgeleitet, dass eine plastische Deformation über Versetzungsaktivitäten innerhalb der Kristallite unwahrscheinlich erscheint. Die plastische Deformation findet als inhomogene Verformung in der amorphen Oxid Phase statt, wobei durch die Ausbildung der nanokristallinen Phase die Möglichkeiten hierzu eingeschränkt werden.
Die erreichbaren plastischen Härten von bis zu 25 GPa sind mit Schichthärten einphasiger Titannitrid Hartstoffbeschichtungen vergleichbar. Durch die vorgeschlagene zweite amorphe Oxid Phase wurden niedrigere reduzierte E-Moduli erzielt, woraus sich aus der Sicht der Anwendungspotenziale und derzeitigen Entwicklungstendenzen von Hartstoff-Beschichtungen höhere Härte zu E-Modul Verhältnisse ergeben.

Hinsichtlich der Anforderungen an ein Verfahren zur Herstellung funktionaler nanostrukturierter Schichten in der Aufgabenstellung wurden mit dieser Arbeit folgende wichtige Ziele erreicht: (1) Die Abscheidung von nanokristallinen Schichten ist bei Temperaturen unter 350 °C gelungen. (2) Die Implementierung der metall-organischen Vorstufe Titan-iso-Propoxid in dem industrienahen DC Plasma ermöglicht dies auch in einem wirtschaftlich vertretbaren Rahmen.

Ausblickend sei angemerkt, dass mit diesem Verfahren homogene Hartstoffbeschichtungen auf thermisch sensiblen metallischen Werkstoffen möglich sind. Dem dichten und kompakten Schichtaufbau kann weiterhin eine Eignung als Korrosionsbarriere zugeschrieben werden. Ferner ist das Verfahren dazu geeignet Kombinationsprozesse, wie die thermochemische Oberflächenbehandlung mit nachfolgender Hartstoffbeschichtung, zu realisieren. Dies belegt die hohe Praxiskompatibilität des Prozesses.

Basierend auf den Ergebnissen wurde eine kommerzielle Nutzung des Verfahrens angestrebt.

Literatur

[1] Guozhong Cao (Ed.), *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press London (2004)

[2] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 33 (1989) 223

[3] H. Gleiter, *Acta Mater.* 48 (2006) 1

[4] A. Hullmann, *Nature Nanotechnology* 1 (2006) 81

[5] Ph. Ball, *MRS Bullentin* 30 (2005) 149

[6] Ph. Walter, E. Welcomme, Ph. Hallégot, N. J. Zaluzec, Ch. Deeb, J. Castaing, P. Veyssierè, R. Bréniaux, J.-L. Léveque, G. Tsoucaris, *Nano Lett.* 6 (2006) 2215

[7] M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D. C. Meyer, *Nature* 444 (2006) 286

[8] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 3

[9] R. W. Siegel, G. E. Fougere, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 205

[10] H. Hahn, K. A. Padmanabhan, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 191

[11] J. Schiotz, F. D. Di Tolla, K. W. Jacobsen, *Nature* 391 (1998) 561

[12] H. S. Kim, Y. Estrin, M. B. Bush, *Acta Mater.* 48 (2000) 493

[13] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 113

[14] X. Qi, E. Aust, N. Eigen, F. Gärtner, Th. Klassen, R. Bormann, *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006) 427

[15] E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Maes, A. Erdle in: *Moderne Beschichtungsverfahren*, F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005)

[16] J. Patscheider, T. Zehnder, J. Matthey, M. Diserens in: *Nanostructured Thin Films and Dispersion Strengthened Coatings*, A. A. Voevodin, D. V. Shtansky, E. A. Levashov, J. Moore (Eds.), Kluver Academic Publishers Dordrecht Boston London (2004)

[17] P. H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, H. Clemens, *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 1071

[18] L. Vescan, in: *Handbook of Thin Film Process Technology*, D. A. Glockner and I. Shah (Eds.) IOP Publishing Bristol Philadelphia (1995)

[19] S. Eskildsen, C. Mathiasen, M. Foss, *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 18

[20] N. J. Archer, *Thin Solid Films* 80 (1981) 221

[21] K. T. Rie, Th. Lampe, S. Strämke, *Z. Werkstofftech.* 17 (1986) 109

[22] S. Eisenberg, *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.* 20 (1989) 429

[23] S. Veprek, *Thin Solid Films* 130 (1985) 135

[24] H. Suhr, *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 233

[25] A. C. Jones, *Chemical Vapor Deposition* 4 (1998) 169

[26] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1317

[27] M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 2405

[28] S. Mathur, H. Shen, in: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 4*, H. S. Nalwa (Ed.) American Scientific Publisher (2004)

[29] S. Mathur, J. Altmayer, H. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 2042

[30] S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, *Thin Solid Films* 502 (2006) 88

[31] S. Mathur, M. Veith, Th. Ruegamer, E. Hemmer, H. Shen, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1304

[32] S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H.-B. Gao, *Chemical Vapor Deposition* 8 (2002) 277

[33] K. T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, *Vakuum in der Praxis* 4 (1994) 259

[34] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chemical Vapor Deposition* 1 (1995) 8

[35] A. Szabo, in: *Moderne Beschichtungsverfahren*, F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005)

[36] P. O´Brien, N. L. Pickett, D. J. Otway, *Chemical Vapor Deposition* 8 (2002) 237

[37] E. P. Boyd, D. R. Ketchum, H. Deng, S. G. Shore, *Chemistry of Materials* 9 (1997) 1154

[38] W. L. Gladfelder, R. C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L. Y. Tsung, M. J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S. A. Campbell, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10 (2000) 105

[39] S. Benayoun, J. J. Hantzpergue, A. Bouteville, *Thin Solid Films* 389 (2001) 187

[40] S. Samoilenkov, G. Wahl, E. Than, *Vakuum in Forschung und Praxis* 18 (2006) 37

[41] M. Boman, J. Carlsson, *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 221

[42] J. F. Loan, J. J. Sullivan, *Semiconductor International* 18 (1995) 4

[43] H. O. Pierson (Ed.), *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Noyes Publications New York (1998)

[44] S. Mathur, P. Kuhn, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 807

[45] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil Trans. Roy. Soc. London* A243 (1951) 299

[46] S. D. Lubetkin, W. J. Dunning, *Journal of Crystal Growth* 67 (1984) 521

[47] A. C. Levi, M. Kotrla, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 299

[48] H. Bethge, K. W. Keller, E. Ziegler, *Journal of Crystal Growth* 3, 4 (1968) 184

[49] J. M. Howe (Ed.), *Interfaces in Materials*, John Wiley & Sons Inc. New York (1997)

[50] A. Grill (Ed.), *Cold Plasma in Materials Fabrication*, IEEE Press New York (1994)

[51] I. Langmuir, *Phys. Rev.* 33 (1929) 954

[52] H. Pulker, *Vakuum in Forschung und Praxis* 1 (1995) 11

[53] B. Chapman (Ed.), *Glow discharge processes*, John Wiley & Sons New York Chichester Brisbane Toronto Singapore (1980)

[54] S. Eisenberg, *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.* 21 (1990) 242

[55] S. M. Rossnagel in: *Thin Film Processes 2*, J. L. Vossen, W. Kern (Eds) Academic Press, INC., San Diego (1991)

[56] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg (Eds.), *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing,* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005)

[57] R. Reif, W. Kern in: *Thin Film Processes 2*, J. L. Vossen, W. Kern (Eds) Academic Press, Inc., San Diego (1991)

[58] W. Ensinger, *Surface and Coatings Technology* 80 (1996) 35

[59] P. J. Martin, *Journal of Materials Science* 21 (1986) 1

[60] D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, Y. Yin, A. Durandet, R. W. Boswell, *Surface and Coatings Technology* 82 (1996) 326

[61] R. F. Bunshah, C. V. Deshpandey, *Surface and Coatings Technology* 27 (1986) 1

[62] A. Inspektor-Koren, *Surface and Coatings Technology* 3 (1987) 31

[63] S. Veprek, C. Brendel, H. Schäfer, *Journal of Crystal Growth* 9 (1971) 266

[64] R. R. Manory, *Thin Solid Films* 156 (1988) 79

[65] H. Feller, H. P. Lorenz, *Materials Science and Engineering* A140 (1991) 534

[66] G. G. Lister, *Vacuum* 45 (1994) 525

[67] H. Holleck, *Surface and CoatingsTechnology* 43/44 (1990) 245

[68] H. A Wriedt, J. L. Murray in:*Binary Alloy Phase Diagrams* Vol 2, Th. B. Massalski (Ed.) American Society for Metals Ohio (1986)

[69] R. Leutenecker, B. Fröschle, U. Cao-Minh, P. Damm, *Thin Solid Films* 270 (1995) 621

[70] S. Logothetidis, G. M. Matenoglou, S. Kassaventis, *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 453

[71] R. Constantin, B. Miremad, *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 728

[72] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S. M. C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Revière, K. Pischow, J. de Rijk, *Thin Solid Films* 447 (2004) 449

[73] N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, R. Mercier, *Thin Solid Films* 300 (1997) 113

[74] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Lee, C. Ziegler, H. Gnaser, *Surface Science* 600 (2006) 4347

[75] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 37 (1972) 238

[76] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735

[77] N. Kikuchi, Y. Oosawa, A. Nishiyama, *9th. Intern. Conf. on Chemical Vapour Deposition, Electronical Society* (1984)147

[78] P. Mayr, H.-R. Stock, *J. Vac. Sci. Technol. A 4*, 6 (1986) 2726

[79] J. Crummenauer, H.-R. Stock, P. Mayr, *Materials and Manufacturing Processes* 10 (1995) 1267

[80] J. Patscheider, Li Shizhi, S. Veprek, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 16 (1996) 341

[81] Y. Ishii, H. Ohtsu, T. Adachi, H. Ichimura, K. Kobayashi, *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 279

[82] K. S. Mogensen, S. Eskildsen, C. Mathiasen, J. Bottiger, *Surface and Coatings Technology* 102 (1998) 41

[83] S. Ma, K. Xu, J. He, *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 1023

[84] A. Weber, R. Nikulski, C.-P. Klages, M. E. Gross, R. M. Charatan, R. L. Opilan, W. L. Brown, *Applied Surface Science* 91 (1995) 314

[85] K. T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, *Surface and Coatings Technology* 74 (1995) 362

[86] H.-R. Stock, H. Berndt, P. Mayr, *Surface and Coatings Technology* 46 (1991) 15

[87] Zh.-X. Chen, A. Derking, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1137

[88] M. Nakamura, S. Kato, T. Aoki, L. Sirghi, Y. Hatanaka, *Thin Solid Films* 401 (2001) 138

[89] H. J. Frenck, W. Kulisch, M. Kuhr, R. Kassing, *Thin Solid Films* 201 (1991) 327

[90] W. G. Lee, S. I. Woo, J C. Kim, S. H. Choi, K. H. Oh, *Thin Solid Films* 237 (1994) 105

[91] M. Maeda, T. Watanabe, *Thin Solid Films* 489 (2005) 320

[92] D.-W. Park, K.-H Ahn, Y-B. Park, *Surface and Coatings Technology* 171 (2003) 198

[93] G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin, G. A. Rizzi, *Thin Solid Films* 371 (2000) 126

[94] T. Wierzchon, J. R. Sobiecki, D. Krupa, *Surface and Coatings Technology* 59 (1993) 217

[95] S. Yulong, P. Hongrui, X. Yan, X. Guanhwen, Z. Cheng, L. Shizhi, *Surface and Coatings Technology* 132 (2000) 26

[96] D. Briggs, M. P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis Vol. 1, Auger and X-Ray Photo-Electron Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1990)

[97] O. Brümmer (Hrsg.), *Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1980)

[98] R. E. Galindo, E. Forniés, J. M. Albella, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6185

[99] H.-H. Behncke, *Härterei-Technische Mitteilungen* 48 (1993) 3

[100] D. Galvan, Y. T. Pei, J. Th. M. De Hosson, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6718

[101] D. Dengel, C. Heermant, *Materials Testing* 38 (1996)

[102] A. C. Fischer-Cripps, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4153

[103] J. Sekler, P. A. Steinmann, H. E. Hintermann, *Surface and Coatings Technology* 36 (1988) 519

[104] D. S. Rickerby, S. J. Bull, *Surface and CoatingsTechnology* 36 (1988) 503

[105] M. T. Laugier, *Thin Solid Films* 117 (1984) 243

[106] S. D. Brown, K. L. Mittal (Ed.), in: *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, VSP Utrecht (1995)

[107] E. Schmachtenberg, A. Hegenbart, *Vakuum in Forschung und Praxis* 17 (2005) 318

[108] S. Esch, M. Breeman, M. Morgenstern, Th. Michely, G. Comsa, *Surface Science* 365 (1996) 187

[109] International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File [21-1272]

[110] International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File [73-1774]

[111] S.-H. Jung, S.-W. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 3147

[112] K. Yokota, K. Nakamura, T. Kasuya, S. Tamura, T. Sugimoto, K. Akamatsu, K. Nakao, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 2011

[113] International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File [38-1420]

[114] International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File [32-1383]

[115] A. D. and M. K. McQuillan (Eds.), *Titanium,* Butterworth Publication Ltd. London (1956)

[116] F. Fabreguette, L. Imhoff, J. Guillot, B. Domenichini, M. C. Marco de Lucas, P.Sibillot, S. Bourgeois, M. Sacilotti, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 396

[117] J. Guillot, J.-M. Chappé, O. Heintz, N. Matrin, L. Imhoff J. Takadoum, *Acta Mater.* 54 (2006) 3067

[118] N. C. Saha, H. G. Tompkins, *J. Appl. Phys.* 72 (19992) 3072

[119] A. Sonnenfeld, R. Hauert, P. R. Rohr, *Plasma Chem. Plasma Processes* 26 (2006) 319

[120] M.-S. Wong, H. P. Chou, T.-S. Yang, *Thin Solid Films* 494 (2006) 244

[121] J. F. Marco, A. Cuesta, M. Gracia, J. R. Gancedo, P. Panjan, D. Hanzel, *Thin Solid Films* 492 (2005) 158

[122] S. S. Huang, J. S. Chen, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 13 (2002) 77

[123] D. E. Bullard, D. C. Lynch, *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 28 (1997) 1069

[124] N. C. da Cruz, E. C. Rangel, J. Wang, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, S. G. C. Castro, M. A. B. Moraes, *Surface and Coatings Technology* 126 (2000) 123

[125] I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek, *Thin Solid Films* 303 (1997) 246

[126] K. Kawata, H. Sugimura, O. Takai, *Thin Solid Films* 407 (2002) 38

[127] V. Rupertus, *Thin Solid Films* 200 (2006) 170

[128] G. Li, L. F. Xia, *Thin Solid Films* 396 (2001) 16

[129] C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P. N. Gibson, H. Hruby, J. Mussil, J. Vlcek, *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 405

[130] M. Wittmer, J. Noser, H. Melchior, *J. Appl. Phys.* 55 (1981) 6659

[131] S. H. Mohamed, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese. M. M. Wakkad, M. Wuttig, *Thin Solid Films* 468 (2004) 48

[132] A. Qayyum, S. Zeb, M. A. Naveed, S. A. Ghauri, M. Zakaullah, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 103303

[133] J. P. A. M. Driessen, A. D. Kuypers, J. Schoonman, *Surface and Coatings Technology* 110 (1998) 173

[134] J. Musil, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 322

[135] P. Jedrzejowski, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Thin Solid Films* 466 (2004) 189

[136] F. Kauffmann, G. Dehm, V. Schier, A. Schattke, Th. Beck, S. Lang, E. Arzt, *Thin Solid Films* 473 (2005) 114

[137] Th. Gloriant, *Journal of Non-Crystalline Solids* 316 (2003) 96

[138] Neunäuser, W. J. Bartz (Hrsg.), in: *Glasartige Metalle, Eigenschaften, Struktur und Anwendungen*, Kontakt und Studium Band 290, Expert Verlag Böblingen (1990)

[139] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 28 (1997) 59

[140] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu. H. Du, *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 74

[141] S. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil, *Surface and Coatings Technology* 174 (2003) 725

[142] S. J. Bull, *Surface and Coatings Technology* 50 (1991) 25

[143] (a) J. J. Musil in: *Nanostructured Thin Films and Dispersion Strengthened Coatings*, A. A. Voevodin, D. V. Shtansky, E. A. Levashov, J. Moore (Eds.), Kluver Academic Publishers Dordrecht Boston London (2004)
(b) S. Veprek, S. Reiprich, *Thin Solid Films* 268 (1995) 64

[144] A. Leyland, A. Matthews, *Surface and Coatings Technology* 177 (2004) 317

[145] X. Z. Ding, X. T. Teng, Y. C. Liu, *J. Vac. Sci. Technol.* A 22 (2004) 2351

[146] Y. He, I. Apachitei, J. Zhou, J. Duszcyk, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2534

[147] International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File [77-2006]