

**Untersuchungen zur Synthese von
c-BN-Schichten mit ECWR-PACVD und
Boran-Ammonia als Eduktmaterial**

Dissertation

Alain Schumacher

Vom Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation.

D 386

Betreuer und Erstgutachter: Prof. Dr. H. Oechsner
Zweitgutachter: Prof. Dr. H.M. Urbassek

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 19.07.2000

Abstract

1	Einleitung	I
2	Grundlagen	I
2.1	Eigenschaften und Synthese von c-BN - Schichten	1
2.1.1	Modifikationen von Bornitrid.....	1
2.1.2	PVD- und PACVD-Synthese von Bornitrid.....	4
2.1.3	Boran-Ammonia (BH ₃ NH ₃).....	6
2.1.4	Allgemeine experimentellen Bedingungen zur c-BN-Synthese.....	8
2.2	c-BN-Wachstumsmodelle	10
2.3	Plasmaphysikalische Grundlagen	12
2.3.1	Plasmakenngrößen.....	12
2.3.2	Prinzip der Plasmaerzeugung mittels Elektronenzyklotron-Wellenresonanz	15
2.3.3	Prinzip des Hochfrequenz-Self-Biasing	17
2.4	Grundlagen zum Verdampfungsprozeß	19
3	Analyseverfahren	22
3.1	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	22
3.2	Augerelektronenspektroskopie - AES	25
3.3	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) im MCs⁺-Modus	26
3.4	Ellipsometrie	27
3.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM-Analyse)	28
4	Experimenteller Aufbau	29
4.1	Die Zweikreis-Plasmaquelle	32
4.1.1	Der ECWR-Kreis.....	33
4.1.2	Der Diodenkreis.....	35
4.2	Die Verdampferanlage	38
4.3	Systeme zur Prozeßanalytik	42
4.3.1	Das Quadrupolmassenspektrometer.....	42
4.3.2	Der Optical Multichannel Analyser (OMA).....	42
4.3.3	Der Gegenfeldanalysator.....	44
5	Untersuchungen zum Verdampfungsprozeß von Boran-Ammonia BH₃NH₃	46
5.1	Vorbereitungen zum Verdampfungsprozeß	46
5.2	Untersuchungen zum Verdampfen von BH₃NH₃	47
5.3	Optische Emissionsspektroskopie an BH₃NH₃-Ar-Gasgemischen	55
5.4	Massenspektrometrische Untersuchungen am BH₃NH₃-Dampf	62
5.5	Zusammenfassung	66

6	<i>Deposition und Charakterisierung von Bornitrid-Schichten</i>	68
6.1	Wahl der Depositionsparameter	68
6.2	Vorbereitungen zum Depositionsprozeß	71
6.3	Schichtzusammensetzung	72
6.3.1	Schichtstöchiometrie.....	72
6.3.2	Einfluß der Substrattemperatur.....	75
6.4	Synthese von c-BN-Schichten	78
6.4.1	Variation der Ionenenergie.....	78
6.5	Strukturelle Eigenschaften der c-BN-Schichten	81
6.5.1	Infrarotmessungen	81
6.5.2	AES-Analysen	83
6.5.3	Schichtdickenvariation.....	85
6.5.4	TEM-Analyse	87
6.5.5	Diskussion.....	89
6.6	Stabilität der BN-Schichten	92
6.7	Schlußfolgerung	94
6.8	Elastische Eigenschaften der c-BN-Schichten	95
7	<i>Zusammenfassung</i>	100
	<i>Literaturverzeichnis</i>	102

Abstract

Boron nitride films were deposited by controlled plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) on the basis of borane-ammonia (BH_3NH_3) as B- and N- supplier. Having a high vapor pressure, this white crystalline solid of less toxicity in comparison to generally used boron precursors can easily be transferred into the gas phase by moderate heating. Together with argon as working gas the BH_3NH_3 -vapor is led into a two-circuit plasma source utilizing the electron cyclotron wave resonance technique (ECWR) for ionization and dissoziation of the gas mixture by electron impact in the low pressure range ($\sim 10 \mu\text{bar}$). For a precise adjustment of the energy of the ionic plasma species arriving at the growing film, an r.f.-diode circuit is superimposed to the discharge.

Since for a controlled film deposition by PACVD a stationary plasma composition is mandatory, the evaporation characteristics of the reactant source was determined primarily. Therefore the evolution of the plasma and the vapor composition in dependence of evaporation time and temperature was investigated by optical emission spectroscopy (OES) and by mass spectrometric measurements respectively. By these investigations it was shown that stationary plasma conditions are established in a temperature range of $120 - 160^\circ\text{C}$. This behavior can be explained by a change in the chemical composition of the reactant during the evaporation process.

In the following thin boron nitride films were deposited onto Si(100)-substrates for fixed partial pressures of BH_3NH_3 ($2,9 \mu\text{bar}$) and argon ($9,3 \mu\text{bar}$, $F_{\text{Ar}}=5 \text{ sccm}$). For all experiments the plasma power as well as the substrate temperature was kept at 200 W ($B_0=34 \text{ G}$) and 380°C , respectively. By a defined tuning of the r.f.-amplitude in the diode circuit it was demonstrated that the energy of the ionic species arriving at the growing film is an essential process parameter for c-BN growth. For these experiments c-BN growth took place in a small „energy window“ with a width of about 25 eV . The maximum c-BN content was achieved at 107 eV .

The fraction of h-BN and c-BN phases were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). At a film thickness of 61 nm the volume fraction of c-BN, derived from the IR-absorption peak areas of h-BN at 1385 cm^{-1} and c-BN at 1081 cm^{-1} , already achieved $68 \text{ vol}\%$. This is due to an early starting point of c-BN growth, which was confirmed by cross sectional high resolution transmission electron microscopy measurements (HRTEM). Furthermore these investigations confirmed the growth of a thin amorphous BN-layer followed by a (0002)-textured h-BN-film primarily to the c-BN-nucleation step as commonly observed in literature. After the c-BN-nucleation step has finished the growth of a nearly pure c-BN-phase is achieved. This was emphasized by auger electron spectroscopy.

By means of secondary ion mass spectrometry in the MCs^+ -mode (MCs^+ -SIMS) it was shown that the c-BN-films contain a certain amount of hydrogen, which can be estimated to be around 10 – 15 at%. Since in FTIR no perceptible amount of B-H- or N-H-bindings in the c-BN-films could be detected, it must be concluded that the hydrogen is located as H_2 -molecules in the c-BN-network. Finally the elastic properties of a c-BN-film were estimated by calculations, based on Brillouin light scattering (BLS) results.

1 Einleitung

Kubisches Bornitrid (c-BN) ist mit einer Härte von ca. 70 GPa neben Diamant (100 GPa) das zweithärteste Material. Dabei zeichnet sich c-BN insbesondere durch seine chemische Beständigkeit, eine hohe thermische Leitfähigkeit sowie eine hohe optische Transparenz aus und ist somit interessant für ein breites Gebiet technologischer Anwendungen. So wäre z.B. der Einsatz von dünnen c-BN-Schichten zum Verschleißschutz auf Werkzeugen denkbar. Besonders auf diesem Gebiet hätte c-BN gegenüber Diamant einen entscheidenden Vorteil. Während Diamant bei höheren Temperaturen ($>600^{\circ}\text{C}$) mit Metallen wie Wolfram, Tantal, Eisen, Titan und Zirkonium reagiert, wobei es zur Karbidbildung an den Werkstückoberflächen kommt, bleibt c-BN bis zu Temperaturen oberhalb 1500°C thermisch stabil. Weiter bietet sich die Möglichkeit, aktive Hochtemperatur-Halbleiterbauelemente sowie photoaktive Halbleiterelemente für den UV-Bereich zu entwickeln.

Zur Zeit stehen zur erfolgreichen Synthese von c-BN in Form dünner Schichten die PVD- (Physical Vapor Deposition) und PACVD-Verfahren (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) zur Verfügung. In beiden Fällen geschieht die Synthese der kubischen BN-Phase unter intensivem Ionenbeschuß. Dabei sind im Vergleich zu der HPHT-Methode (High Pressure High Temperature) die Abscheidebedingungen wesentlich moderater, wodurch eine breite Palette von Substratmaterialien beschichtet werden kann. Bei den PVD-Prozessen liegt die zur Schichtbildung erforderliche Borkomponente in fester Form (Borpulver, Bor- oder h-BN-Target) vor und wird durch Verdampfen, Sputtern oder Laserablation in die Gasphase überführt. Bei den PACVD-Prozessen stehen die eingesetzten Borlieferanten in der Regel als Gas oder Flüssigkeit zur Verfügung. Diese sind meistens extrem giftig, explosiv oder ätzend (z.B. B_2H_6 ; BCl_3 ; BF_3), was einen Einsatz im industriellen Maßstab aufgrund der dabei entstehenden Anlagekosten unrentabel macht. Allerdings haben die PACVD-Verfahren gegenüber den PVD-Verfahren den entscheidenden Vorteil der konturengetreuen homogenen Schichtabscheidung ohne aufwendige Substratmanipulation.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung Untersuchungen zur Abscheidung von c-BN-Schichten auf der Basis von Boran-Ammonia (BH_3NH_3) als Borprecursor durchgeführt. Ein bedeutender Vorteil dieses weißen kristallinen Pulvers ist, neben seinem stabilen Aggregatzustand unter Raumbedingungen, vor allem die geringe Giftigkeit im Vergleich zu den im allgemeinen eingesetzten Borlieferanten. Es dürfte daher für die Beschichtungspraxis von wesentlichem Interesse sein.

Dank seines hohen Dampfdrucks läßt sich BH_3NH_3 bei moderaten Verdampferemperaturen ($<200^{\circ}\text{C}$) über eine geeignete Verdampferanlage in die Gasphase überführen. In dieser Arbeit wird zusammen mit Argon als Arbeitsgas der Dampf über beheizte Edelstahlrohrleitungen in ein Zweikreis-Plasmaquellenmodul geführt, wo unter Ausnutzung der Elektronenzyklotron-Wellenresonanz (ECWR) ein Hochfrequenz-Niederdruckplasma aus einem BH_3NH_3 -Ar-

Gasgemisch ($\sim 10\mu\text{bar}$) unterhalten und der Reaktant durch Elektronenstoß ionisiert und dissoziiert wird. Ein wesentlicher Vorteil bei diesem Modul ist, daß die Plasmaerzeugung elektrodenlos geschieht, wodurch im Vergleich zu konventionellen Glimmentladungsverfahren Plasmaerzeugung und Prozesse am Substrat entkoppelt sind. Es lassen sich somit hohe Ionenstromdichten erreichen, ohne dabei die Energie der Ionenkomponente zu beeinflussen. Zur gezielten Einstellung der auf das Substrat auftreffenden ionisierten Plasmateilchen ist dem ECWR-Plasma ein Hochfrequenz-Diodenkreis überlagert. Durch Einsatz eines Hf-Bias zur Ionenbeschleunigung wird dabei im zeitlichen Mittel ein quasineutraler Teilchenstrom auf das Substrat extrahiert, wodurch auch die Abscheidung von dielektrischen Schichten möglich ist.

Um den Schichtabscheidungsprozeß besser kontrollieren zu können, wurde im Vorfeld zu den BN-Depositionsexperimenten das Abdampfverhalten von BH_3NH_3 analysiert. Dazu wurden massenspektrometrische Messungen an den Boran-Ammonia-Dämpfen durchgeführt sowie die Entwicklung der Plasmazusammensetzung mittels optischer Emissionsspektroskopie in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur untersucht.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden anschließend Depositionsexperimente zur Synthese der kubischen Bornitrid-Phase durchgeführt.

Zur Bestimmung der Phasenanteile an sp^2 - und sp^3 -konfigurierten BN im Schichtvolumen wurde die fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) eingesetzt. Mittels hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen an Probenquerschliffen konnten Informationen über den strukturellen Aufbau der c-BN-Schichten gewonnen werden. Die Schichtstöchiometrie wurde mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) bestimmt. Zusätzlich lieferte die AES auch Informationen über die Struktur der in der Probenoberfläche vorliegenden Konfiguration der BN-Bindungen. Untersuchungen mit der Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie im MCs^+ -Modus (MCs^+ -SIMS) lieferten Aufschlüsse über mögliche Wasserstoffanteile in den Schichten. Weiter werden Untersuchungen mit der Brillouin-Lichtstreuung an einer c-BN-Schichtdickenserie vorgestellt.

2 Grundlagen

2.1 Eigenschaften und Synthese von c-BN - Schichten

Aufgrund seiner besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften dürfte kubisches Bornitrid, sowohl auf dem Gebiet der Forschung als auch im Bereich technologischer Anwendungen, in Zukunft von wesentlichem Interesse sein. Im Gegensatz zu Diamant und Graphit liegt Bornitrid in der Natur nicht als Rohmaterial vor und muß deshalb auf synthetischem Wege hergestellt werden. Dabei lassen sich je nach Depositionsbedingungen vier verschiedene kristalline Modifikationen herstellen, wovon zwei graphitähnlicher und zwei diamantähnlicher Struktur sind. In dem folgenden Kapitel soll ein kurzer Überblick über das Material Bornitrid, speziell die superharte Komponente, kubisches Bornitrid (c-BN), sowie die bisher hierfür erprobten Syntheseverfahren gegeben werden. Besonderes Augenmerk gilt hierbei dem Verfahren der plasmagestützten chemischen Gasphasenabscheidung (PACVD) sowie der hierzu eingesetzten Precursormaterialien.

2.1.1 Modifikationen von Bornitrid

Die graphitähnlichen Strukturen von BN (h-BN; r-BN; t-BN)

Das **hexagonale** Bornitrid weist eine dem Graphit sehr ähnliche Struktur auf und wird aufgrund seiner Ähnlichkeit und seiner Farbe auch als „weißer Graphit“ bezeichnet. Die Schichtstruktur von hexagonalem Bornitrid (h-BN) besteht, wie in *Abb. 2.1* schematisch dargestellt, aus einem ebenen Netzwerk von B_3N_3 -Sechsecken, die direkt übereinander gestapelt sind. In der Stapelfolge wechseln sich Stickstoff und Boratome in den benachbarten Schichten ab (Stapelfolge ABAB), im Gegensatz zum Graphitgitter, wo die benachbarten Schichtebenen gegeneinander verschoben sind. Das **rhomboedrische** Bornitrid, als zweite graphitähnliche Modifikation, unterscheidet sich von hexagonalem Bornitrid dadurch, daß die benachbarten Ebenen gegeneinander verschoben sind und sich in der Stapelfolge ABCABC der BN-Hexagone wiederholen. Neben diesen beiden Strukturen existiert noch das sogenannte **turbostratische** Bornitrid. Hierbei handelt es sich um hexagonales Bornitrid, bei dem zwar die Gitterkonstante in Richtung der Gitterebene erhalten bleibt, die Stapelordnung jedoch verloren geht und die einzelnen Gitterebenen deshalb statistisch orientiert sind, analog zu turbostratischem Graphit. Innerhalb der Gitterebene sind die Gitteratome von h-BN trigonal planar angeordnet und sp^2 -hybridisiert. Die zwischenatomaren Kräfte sind aufgrund des Dipolmoments der B-N-Bindungen etwas größer als bei Graphit, liegen jedoch in der gleichen Größenordnung.

Im Vergleich zu C-C-Bindungen besitzen die BN-Bindungen wegen der verschiedenen Elektronegativitäten von Bor und Stickstoff einen ionischen Bindungsanteil von 0,22 [Pau60]. Dieser führt zu der im Vergleich zu Graphit veränderten Stapelfolge der Gitterebenen und

darüber hinaus zu einem anderen elektronischen Verhalten. Im Gegensatz zum elektrisch leitenden Graphit ist das hexagonale Bornitrid ein Isolator. Der Grund hierfür liegt darin, daß die π -Elektronen nicht delokalisiert, sondern wegen der teilweise polaren Bindung bevorzugt an den Stickstoffatomen lokalisiert sind.

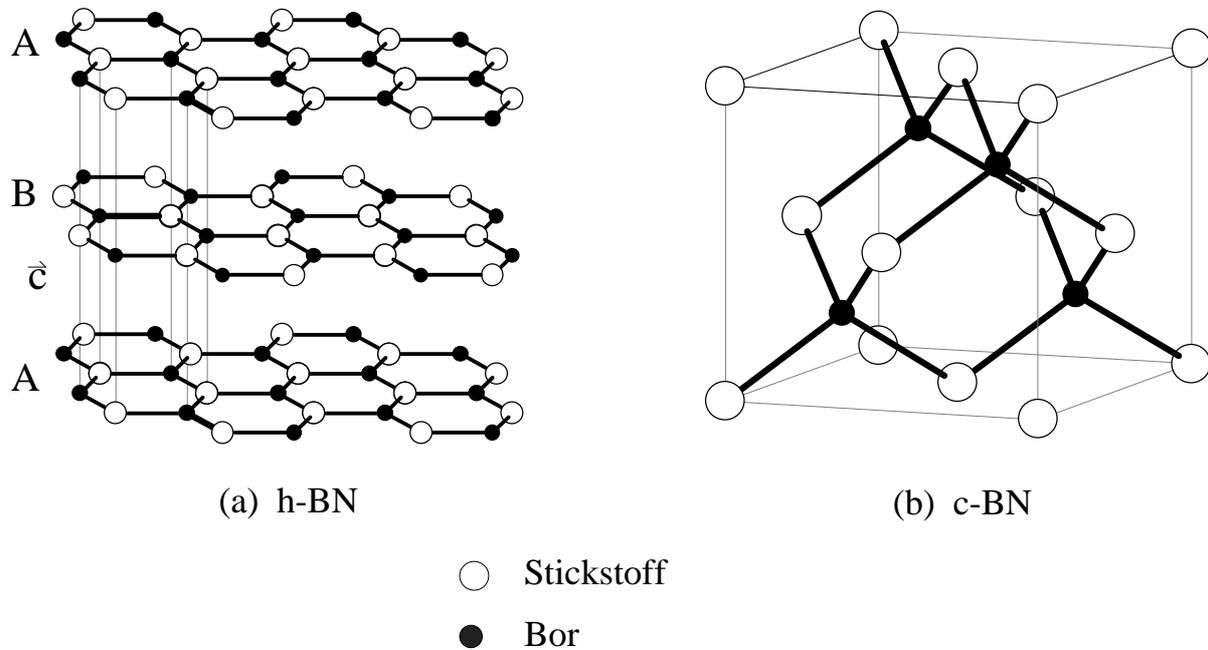


Abb. 2.1: Kristallographische Struktur von (a) hexagonalem Bornitrid (h-BN) und (b) der Elementarzelle von kubischem Bornitrid (c-BN).

Die diamantähnlichen Strukturen von BN (c-BN; w-BN)

Die Gitterstruktur des **kubischen** Bornitrids (c-BN) weist eine große Ähnlichkeit mit dem Diamantgitter auf. Jedes Bor- bzw. Stickstoffatom sitzt im Mittelpunkt eines regulären Tetraeders, das von vier Stickstoff- bzw. Boratomen gebildet wird. Wie bei Diamant befinden sich die Valenzelektronen des kubischen Bornitrids in sp^3 -Hybridzuständen. Die Elementarzelle des kubischen Bornitrids unterscheidet sich von der des Diamants nur dadurch, daß die ineinander geschachtelten fcc-Gitter jeweils mit Bor- bzw. Stickstoffatomen besetzt sind (Siehe *Abb. 2.1*). Die Unterschiede der makroskopischen Eigenschaften zwischen Diamant und c-BN beruhen, wie bei der hexagonalen Modifikation, auf der Polarität der BN-Bindung im Gegensatz zur rein kovalenten C-C-Bindung. Analog zum „hexagonalen“ Diamant existiert auch hier eine zweite kristallographische Konfiguration hoher Dichte, das sogenannte **wurtzitische** Bornitrid, das gegenüber der dichten und kompakten Stapelfolge ABCABC des c-BN, eine weniger dichte Struktur (Stapelfolge ABAB) aufweist.

Diese hohe Packungsdichte macht das kubische Bornitrid nach dem Diamant zum zweithärtesten Material (ca. 70 GPa). Ein besonderer Vorteil des kubischen Bornitrids gegenüber Diamant ist seine chemische Stabilität gegenüber eisenhaltigen Metallver-

bindungen [Vel91] bis zu Temperaturen von ca. 1600 K. Weiter hat c-BN, im Vergleich zu Diamant, eine höhere Oxidationsbeständigkeit, da sich an Luft eine dünne B_2O_3 -Schicht an der Oberfläche ausbildet, die eine vollständige Oxidation des Volumenmaterials verhindert. Eine extrem hohe Wärmeleitfähigkeit bei einem gleichzeitig sehr hohem spezifischen Widerstand machen c-BN zu einem interessanten Material für elektronische Anwendungen. In *Tab. 2.1* sind die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften von Bornitrid im Vergleich zu Diamant dargestellt.

	Graphit	h-BN	Diamant	c-BN
Gitterstruktur	Hexagonal	hexagonal	Zinkblende	Zinkblende
Gitterkonstante [Å]	a 2,46 c 6,71	a 2,504 c 6,660	3,56	3,615
Bindungslängen [Å]	a 1,420 c 3,354	a 1,446 c 3,330	1,544	1,57
Dichte [g / cm³]	2,267	2,27	3,515	3,47
Wärmeleitfähigkeit [W / mK]	6,4 – 10,8	ca. 1	ca. 2000	ca. 800
Elektrische Leitfähigkeit [(Ωcm)⁻¹]	a 10 ⁴ c 1	< 10 ⁻¹⁵	< 10 ⁻¹⁵	ca. 10 ⁻¹⁰
Optischer Bandabstand [eV]	-0,04 metallisch	4,5 ± 0,5 direkter	5,54 indirekter	6,0 ± 0,5 indirekter
Brechungsindex (λ = 589,3 nm)	-	1,72	2,417	2,12
Thermische Stabilität an Luft	-	> 1500 °C	ca. 600 °C	> 1500 °C
Dotierbarkeit	-	-	p(B)	p(Be); n(Si)
Härte [GPA]	-	ca. 8 – 12	100	ca. 70
Elastizitätsmodul [GPA]	a 18,8 c 5,24	a 87,0 c 34,4	1050	712

Tab. 2.1: *Physikalische und chemische Eigenschaften von Graphit, h-BN, Diamant und c-BN im Vergleich [Dem93; Rei96a].*

Die in der Tabelle aufgeführten Eigenschaften von c-BN deuten auf ein breites Anwendungsgebiet hin. So kommen einerseits Beschichtungen in Frage, die vorwiegend Nutzen aus den mechanischen Eigenschaften des c-BN ziehen, wie z.B. Beschichtungen von

Schneidplatten, Fräsen usw., andererseits Anwendungen, die auf c-BN als Hochtemperatur-Halbleiter im weitesten Sinne abzielen. In beiden Fällen ist es notwendig, dünne c-BN-Schichten direkt auf unterschiedliche Substrate aufzubringen. Während es im ersten Fall wichtig ist, relativ dicke (μm) Schichten mit guter Haftung zu deponieren, deren kristalline Qualität von „minderer“ Bedeutung ist, liegt der Schwerpunkt im Fall elektronischer Anwendungen auf der Deposition dünner Schichten (Monolagen bis einige nm) möglichst einkristalliner Güte.

2.1.2 PVD- und PACVD-Synthese von Bornitrid

Die erste erfolgreiche Synthese von kubischem Bornitrid im Labormaßstab wurde im Jahre 1957 mit dem HPHT-Verfahren (High Pressure High Temperature) von Wentorf [Wen57] durchgeführt. Diese Methode ist jedoch wegen der dabei vorliegenden extremen Arbeitsbedingungen (5 GPa, 1000 °C) nicht geeignet um die in der Industrie vorliegenden Substratmaterialien direkt zu beschichten. Deshalb wurde in den letzten zehn Jahren intensiv an anderen Synthesemethoden, wie den PVD (Physical Vapor Deposition) und den PACVD-Verfahren (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) gearbeitet, wobei die Substrattemperaturen i.a. zwischen 200°C und 600°C liegen. Die mittels dieser Verfahren deponierten c-BN- Proben sind in aller Regel nanokristallin mit Kristallitgrößen im Bereich von 10 nm.....100 nm. Bisher aber zeigen diese Schichten einen hohen Wert kompressiver mechanischer Spannung, der mit zunehmender Filmdicke zum Versagen der Haftung an der Grenze Schicht / Substrat und damit zum Abplatzen der Schicht führt.

PVD-Verfahren

Bei den PVD-Verfahren liegen die Ausgangsstoffe in fester Form vor und werden durch Zerstäuben oder Verdampfen in die Gasphase überführt. So wird z.B. im Falle der c-BN-Abscheidung mittels IBAD-Verfahren (Ion Beam Assisted Deposition) die Borkomponente wahlweise durch Elektronenstrahlverdampfung von Bor [Bou94, Kes92, Kes93, Kes94], Sputtern eines Bortargets [Tan93] oder Laserablation eines h-BN-Targets [Dol91, Bal92, Fri94, Med94, Wei99a; Wei99b] zur Verfügung gestellt. Dabei wird die aufwachsende Schicht simultan mit Argon- und/oder Stickstoffionen aus einer oder mehreren separat angeordneten Ionenquellen beschossen. Bei der Methode des Hf-Magnetronzerstäubens wird ein h-BN-Target in einem Argonplasma auf ein Substrat aufgesputtert, wobei dieses zusätzlich mit einem Hf-Bias, zur Einstellung der für das c-BN-Wachstum erforderlichen Ionenenergie, ausgestattet ist [Ulr96a; Ulr96b; Ye98]. Eine alternative Variante für die c-BN-Nukleation bietet die Methode der direkten Plasmastrahldeposition (DPBS) [Oec98], bei der in einem reinen Stickstoffplasma ein h-BN-Target zerstäubt wird. Bei dieser Apparatur handelt es sich um eine sogenannte Zweikreis-Plasmastrahlquelle, deren Funktionsweise ähnlich zu der in dieser Arbeit eingesetzten Depositionseinheit ist (Siehe *Kap. 4.1*). Mit allen diesen Verfahren konnten c-BN-Gehalte mit Werten über 90 Vol% erhalten werden.

PACVD-Verfahren

Im Gegensatz zu den PVD-Verfahren wird bei der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung von BN-Schichten der Borlieferant als Gas oder Dampf in die Plasmakammer geleitet. Im Falle der BN-Synthese mittels PACVD handelt es sich hierbei häufig um wasserstoffhaltige Gase (z.B. Diboran) oder Flüssigkeiten (z.B. N-Trimethylborazin) mit hohem Dampfdruck, die mittels Bubbler über ein Trägergas in die Reaktionskammer geleitet werden. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die Vielzahl der bisher zur BN-Beschichtung mittels PACVD, eingesetzten Borträger. Ein wesentlich detaillierterer Überblick über die auf der Basis dieser Materialien durchgeführten Arbeiten zur c-BN-Synthese ist in [Kon97] und [Kul99] gegeben.

Literaturstelle	Apparatur	Arbeitsgasgemisch
Web93a; 93b	ECR-CVD	$B_3H_3N_3(CH_3)_3 + N_2, Ar$
Kuh95a; 95b	ICP-CVD	$B_3H_3N_3(CH_3)_3 + N_2, Ar$
Osa90	ECR-CVD	$B_2H_6 + N_2, Ar$
Sai91	MW-CVD	$NaBH_4 + NH_3, H_2$
Ich94a, 94b	ICP-CVD	$B_2H_6 + He, Ar, N_2$
Ich90	Therm. Aktiv. Rf-CVD	$H_3BO_3, NaBH_4 + H_2, NH_3$
Kim96	rf-CVD	$B_3N_3H_6$
Men93	Kapazitiv gekoppelte rf-Plasmen	$BF_3 + N_2, H_2$
Loe96	rf-CVD	$(CH_3)_2NH-BH_3 + Ar, H_2$
Sha90	ECR-PECVD	$BF_3 + NH_3$
Dwo94	Magnetfeldunterstützte Kapazitive Glimmentadung	$B_2H_6 + N_2, Ar, He, H_2$
Kom91	rf-CVD	$BCl_3 + NH_3 + H_2 + Ar$

Tab. 2.2: Bisher zur PACVD-Synthese von BN-Schichten eingesetzte Borprecursoren.

Bei allen aufgeführten Experimenten konnten c-BN-haltige Schichten abgeschieden werden, wobei die besten Ergebnisse für die Substanzen N-Trimethylborazin und Diboran erreicht wurden. Wesentlicher Nachteil der meisten dieser Substanzen ist ihre teilweise extreme Giftigkeit sowie Explosionsgefährlichkeit (z.B. B_2H_6) oder die enthaltenen „Verunreinigungen“, die beim Einbau in die Schichten das Wachstum einer ausgeprägten c-BN-Phase verhindern oder sogar ganz unterdrücken können. So ist z.B. bei einer Sauerstoffkonzentration von $> 3\%$ in den Schichten kein c-BN-Wachstum mehr möglich, während bei einem Kohlenstoffeinbau von ca. 15% noch c-BN-Nukleation erfolgt [Kul99]. Trotzdem ist der Einbau von Kohlenstoff nicht unbedingt wünschenswert. Beim Einsatz von c-BN als Funktionsschicht bei Werkzeugstählen zur Stahlverarbeitung ist ein Kohlenstoffeinbau nachteilig, da er bei höheren Arbeitstemperaturen zur Eisenkarbidbildung an der Werkstückoberfläche führt. Desweiteren wird in der Literatur über eine

Beeinträchtigung des c-BN-Wachstums durch den in den Precursoren enthaltenen Wasserstoff berichtet [Dwo94; Kul99]. Weiter wurde von Kulisch gezeigt, daß ein zu hoher Wasserstoffanteil im Plasma sogar zur vollständigen Unterdrückung des c-BN-Wachstums führt [Kuh96; Yos96]. Eine einheitliche Vorstellung über den Einfluß des Wasserstoff ist bisher jedoch noch nicht gefunden worden. Arbeiten von Kulisch deuten darauf hin, daß der Wasserstoff hauptsächlich in der am Anfang des Schichtbildungsprozesses aufwachsenden texturierten h-BN-Schicht konzentriert ist. Dies führt zu einer nicht vollständigen Ausrichtung der c-Achse parallel zur Substratoberfläche der h-BN-Zwischenschicht und somit zu einem „inhomogenen“ c-BN-Schichtwachstum bzw. zu h-BN/c-BN-Mischphasen. Ab einem gewissen Wasserstoffgehalt wird die zur c-BN-Nukleation erforderliche (0002)-Textur zu schwach oder gar nicht ausgebildet und es wächst lediglich eine h-BN-Schicht auf [Kul99].

2.1.3 Boran-Ammonia (BH_3NH_3)

Ein möglicher alternativer, bisher jedoch kaum erprobter, Borträger stellt die Substanz Boran-Ammonia - BH_3NH_3 - dar. Dieser Stoff enthält zwar, wie aus der Summenformel hervor geht, immer noch ein erheblicher Anteil an Wasserstoff, hat aber gegenüber den anderen Materialien entscheidende Vorteile in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Hierzu gehört in erster Linie die wesentlich geringere Giftigkeit gegenüber nahezu allen anderen bisher eingesetzten Trägermaterialien. Ausnahmen in diesem Punkt machen nur das N-TMB mit der Summenformel $\text{B}_3\text{H}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ sowie die Substanzen H_3BO_3 und NaBH_4 . Diese Verbindungen enthalten aber neben dem Wasserstoff noch zusätzliche „Verunreinigungen“ wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Natrium. Weiter handelt es sich beim Boran-Ammonia um ein weißes kristallines Pulver mit stabilem Aggregatzustand unter Raumbedingungen, das Dank seines hohen Dampfdruckes bereits durch geringe Wärmezufuhr in die Gasphase überführt werden kann. Tabelle 2.3 gibt eine Übersicht über Experimente bei denen BN-Schichten mittels verschiedenen PACVD-Methoden auf Basis von BH_3NH_3 und unterschiedlichen Arbeitsgasen abgeschieden wurden. Die ersten Arbeiten mit dieser Substanz wurden von Ichinose et al. mittels des thermisch aktivierten r.f.-CVD-Verfahren und Wasserstoff als Arbeitsgas abgeschieden. Hierbei konnte bei Substrat- bzw. Filamenttemperaturen von 800°C bzw. 1700°C eine Schicht abgeschieden werden, die eine starke IR-Absorption im Bereich von 1100 cm^{-1} besitzt was auf eine c-BN-Phase hindeutet. Dieselbe Abscheidemethode wurde von Karim [Kar91; Kar93] eingesetzt, jedoch mit Stickstoff als Arbeitsgas. Die Arbeitsgasdrücke lagen in beiden Fällen im Bereich von 0,1 bis 5 mbar. Das heiße Filament führt hierbei zu einer stärkeren Dissoziation des Gasgemisches [Ich90].

In fast allen Fällen der in Tabelle 2.3 aufgeführten Arbeiten wird vom Auftreten einer mehr oder weniger stark ausgeprägten kubischen Phase berichtet. Jedoch ist die Charakterisierung der Proben oft nur unzureichend, da als einzige Methode zur Identifizierung einer möglichen c-BN-Phase lediglich die Infrarotabsorptions-Spektroskopie heran gezogen wurde. Die IR-

Spektroskopie ist zwar eine schnelle und einfache Methode die in den Schichten vorliegenden Phasen zu detektieren, hat aber hier den Nachteil, daß neben c-BN auch andere Materialien im Bereich von 1080 - 1100 Wellenzahlen infrarot aktiv sind, wie z.B. SiO, B₄C....(Siehe Kap.3.1). Es wären also zusätzliche Messungen zur chemischen Zusammensetzung der Schichten notwendig um sicher zu stellen, daß man nicht durch mögliche Verunreinigungen, einer Fehldeutung unterlegen ist [Kul99]. Weiter wird meistens nur von einer möglicherweise erfolgreichen Abscheidung gesprochen und eine Reproduzierbarkeit der Schichten erscheint schwierig, was wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird, auf die Verdampfungseigenschaften des Boran-Ammonia-Komplexes zurückzuführen ist.

Literatur-stelle	Arbeitsgas	Apparatur	Substrat-temperatur	Vorhandene Phasen	Analyse-methoden
Ichi90	BH ₃ NH ₃ +H ₂	therm. aktivierte r.f.-CVD	800°C	c-BN, a-BN	IR
Kar91; 92; 93; Cam93	BH ₃ NH ₃ +N ₂	therm. aktivierte und reine r.f.-CVD	350°C	c-BN; h-BN	IR
Edd94	BH ₃ NH ₃	ECR	350-575 °C	h-BN	IR; AES
Mic94	BH ₃ NH ₃ +N ₂ +H ₂	Gepulste Plasmadeposition	700 °C	c-BN ; h-BN	Raman; TEM
Kon97	BH ₃ NH ₃ +H ₂	H.f.- und MW- PACVD	500-1000 °C	c-BN; h-BN	IR; XRD
Sch99	BH ₃ NH ₃ +Ar	ECWR-PACVD	380 °C	c-BN; h-BN	IR; AES; MCs ⁺ -SIMS

Tab. 2.3: Auflistung der bisher eingesetzten PACVD-Methoden zur Abscheidung von BN-Schichten auf der Basis von Boran-Ammonia als Borträger.

Eine alternative Methode zu den anderen in der Tabelle aufgeführten Verfahren, ist das in dieser Arbeit beschriebene ECWR-PACVD-Verfahren [Sch99] zur kontrollierten c-BN-Synthese. Bei diesem Verfahren wird ein Hochfrequenz-Niederdruckplasma unter Ausnutzung der Elektronenzyklotron-Wellenresonanz (Siehe Kap. 2.3.2) unterhalten. Aufgrund der hierbei vorliegenden niedrigen Arbeitsgasdrücke (10^{-3} - 10^{-2} mbar) lassen sich hohe Elektronentemperaturen und somit hohe Ionisations- und Dissoziationsgrade [Sch96] erreichen, wodurch eine zusätzliche Heißdraht-Aktivierung überflüssig wird.

2.1.4 Allgemeine experimentelle Bedingungen zur c-BN-Synthese

Beschußparameter und Substrattemperatur

Wie aus der Literatur bekannt, ist sowohl für die PVD- als auch PACVD-Verfahren ein intensiver Ionenbeschuß grundlegende Bedingung zur c-BN-Synthese [Mir94]. Das c-BN-Wachstum findet nur in einem schmalen Fenster statt, welches durch die gegenseitige Verknüpfung von Ionenflußdichte, Aufwachsrate und Ionenenergie definiert ist. Nach Kester et al. [Kes92] ist hierbei der Impulsübertrag pro deponiertem Atom auf die wachsende Schicht der wichtigste Depositionsparameter, wobei eine Mindestionenstromdichte erforderlich ist, da sonst nur BN-Schichten mit sp^2 -Bindungskonfiguration (h-BN) abgeschieden werden. Weiter ist zur Deposition von c-BN-Schichten eine gewisse Substrattemperatur erforderlich [Tan92; Mir95; McC96; Ye00]. Neuere Untersuchungen zeigten, daß die Substrattemperatur weitgehend an Bedeutung verliert, wenn die Nukleationphase einmal abgeschlossen ist. Anschließend ist c-BN-Wachstum ohne zusätzliche Substratheizung sowie reduzierter Ionenenergie möglich [Ye00]. Dies deutet darauf hin, daß die c-BN-Nukleationstufe das Depositionsfenster bestimmt.

In den *Abb. 2.2 a* und *b* sind einige experimentelle Daten zusammengestellt, welche die oben erwähnte Verknüpfung der wesentlichen Parameter zur c-BN-Deposition, widerspiegeln. Der Autor [Rei94] hat sich hierbei auf PVD-Prozesse, insbesondere auf IBAD-Prozesse beschränkt, weil sich im Vergleich zu den PACVD-Verfahren die Beschichtungsparameter, wie Borfluß und Ionenstromdichte, gezielt quantifizieren lassen [Tan92; Kes92; Bou94]. Wegen der starken Abweichungen der jeweils angegebenen Ionen- und Borflüsse wurde auf einen Parameter $F = F_{\text{Ion}}/F_{\text{Bor}}$, der die Anzahl der pro Boratom auftreffenden Ionen angibt, normiert. Die Ionenflüsse setzen sich im wesentlichen aus den Ionen des jeweils eingesetzten Arbeitsgases oder Arbeitsgasgemisches, in der Regel Stickstoff und/oder Argon, zusammen. Je nach Depositionsmethode können auch geringe B^+ -Anteile im Ionenfluß [Haa00] enthalten sein. Trägt man die erhaltenen F -Werte gegen die Ionenenergie auf, so ergeben sich zwei Grenzlinien, $F_C(E)$ und $F_h(E)$, innerhalb derer c-BN-Wachstum auftritt. Unterhalb von $F_h(E)$ werden hauptsächlich h-BN-Schichten abgeschieden, während für Werte oberhalb von $F_C(E)$ bedingt durch den massiven Ionenbeschuß kein Wachstum mehr möglich ist („Resputter-Bereich“). Eine ähnliche Eingrenzung des Wachstumsfensters ergibt sich, wenn man bei fester Ionenenergie F als Funktion von der Substrattemperatur T_S aufträgt. Signifikant bei diesen Messungen ist die Tatsache, daß sich in einem gewissen Rahmen kleine Ionenstromdichten durch höhere Ionenenergien kompensieren lassen und umgekehrt unter der Voraussetzung, daß eine gewisse Mindeststromdichte nicht unterschritten wird [Mes92]. Dies trifft ebenfalls für die Abhängigkeit $F(T_S)$ zu.

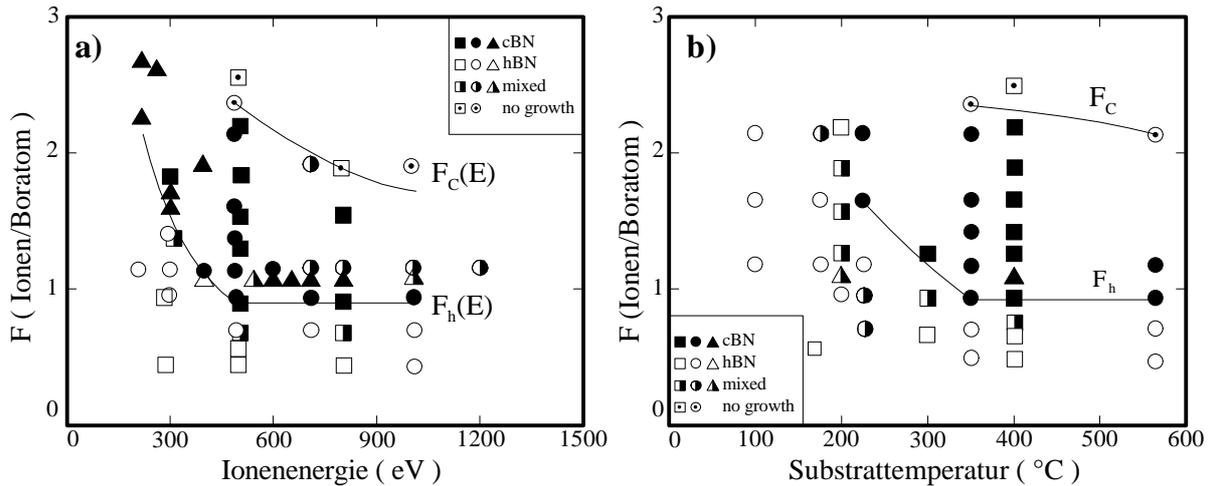


Abb. 2.2: *F*-Werte in Abhängigkeit der a) Ionenenergie und b) Substrattemperatur [Rei94; Rei95]. Die eingetragenen Daten sind von: Quadrate [Kes92]; Dreiecke [Bou94]; Kreise [Tan92].

Bei den PACVD-Prozessen hat die Substrattemperatur zwei Funktionen. Zum einen ist, wie auch bei den PVD-Prozessen, eine gewisse Mindesttemperatur zur c-BN-Nukleation erforderlich, zum anderen begrenzen hohe Substrattemperaturen den Wasserstoffeinbau, der sich ungünstig auf die Ausbildung einer ausgeprägten c-BN-Phase auswirken kann (Siehe Kap 2.1.2). Während bei PVD-Prozessen die Borauftreffraten durch Schichtwachstum ohne zusätzlichen Ionenbeschuss bestimmt werden, wird im Falle der PACVD-Prozesse die Boraufwachsrate aus der Depositionsrate bestimmt. Der Wert F' berechnet sich nach Gl. 1 aus dem Verhältnis der Anzahl $N_{Ion} = \frac{j_{Ion}}{e_0}$ der während der Deposition pro Zeit und Flächeneinheit auf die Schicht treffenden Ionen und der Anzahl an Borteilchen $N_{Bor} = \frac{r_{h/c} \cdot R}{2 \cdot m}$ die pro Zeit und Flächeneinheit in die Schicht eingebaut werden.

$$F' = \frac{N_{Ion}}{N_{Bor}} = \frac{2 \cdot j_{Ion} \cdot m}{e_0 \cdot R \cdot r_{h/c}} \quad (\text{Gl. 1})$$

R : Depositionsrate [cm/s]

$r_{h/c}$: Dichte für h-BN (2,27 g/cm³) bzw. c-BN (3,47 g/cm³)

e_0 : Elementarladung (1,60219 · 10⁻¹⁹ As)

m : $(m_B + m_N)/2 = 2,06547 \cdot 10^{-23}$ g; mittlere Masse von ¹¹B und ¹⁴N

j_{Ion} : Ionenstromdichte [A/cm²]

Dabei wird vorausgesetzt, daß gleiche Konzentrationen an Stickstoff (c_N) und Bor (c_B) in den Schichten vorliegen (Siehe Kap. 6.3.1).

Stöchiometrie

Weiter muß neben einem intensiven Ionenbeschuß das Verhältnis c_N/c_B , der in den BN-Schichten vorliegenden Konzentrationen an Stickstoff (c_N) und Bor (c_B), im Bereich von 0,9.....1,1 liegen, damit die Ausbildung der c-BN-Phase überhaupt erfolgen kann [Hac94; Rei95].

2.2 c-BN-Wachstumsmodelle

Zur Beschreibung der Nukleations- und Wachstumsmechanismen der c-BN-Schichtabscheidung unter gleichzeitigem Ionenbeschuß sind aus der Literatur zur Zeit drei Modelle bekannt, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.

Das Sputtermodell

Der Grundgedanke des von Reinke et al. [Rei93; Rei94; Rei96] vorgeschlagenen Modells beruht auf Sputterprozessen, die während des Schichtwachstums unter intensivem Ionenbeschuß ablaufen. Dabei wird angenommen, daß die Zerstäubungsausbeute für c-BN geringer ist als für h-BN und damit beim Beschuß mit energiereichen Ionen das h-BN die instabilere Phase darstellt.

Dieses Modell fordert also, daß die Sputterausbeuten von h-BN und c-BN deutlich unterschiedlich sind. Experimentelle Untersuchungen zum Zerstäubungsverhalten von h-BN und c-BN zeigten zwar eine gewisse Selektivität beim Sputterprozeß konnten die Forderungen des Modells aber nicht bestätigen [Dwo94; Rob96].

Weiter läßt sich die Transformation c-BN \Rightarrow h-BN knapp unterhalb des „Resputterbereichs“, wie dies von einigen Autoren [Tan92; Ye98] beobachtet wird, nicht erklären.

Das kompressive Streßmodell

Bei dem HTHP-Verfahren findet unter hohen Drucken und Temperaturen eine Umwandlung von h-BN in c-BN statt, da c-BN unter diesen Bedingungen die thermodynamisch stabilere Phase ist. Dabei liefern die hohen Temperaturen die zur Phasenumwandlung erforderliche thermische Energie.

Bei der Synthese von dünnen c-BN-Schichten wird die zur c-BN-Nukleation notwendige Energie durch den intensiven Ionenbeschuß während des Schichtwachstums geliefert. Nach McKenzie et al. [McK93a; McK93b; McK96] wird dabei in den Schichten ein biaxialer kompressiver Streß erzeugt, der zur Nukleation der kubischen Bornitridphase ausreichend hoch ist. Somit wird auch bei niedrigen Temperaturen, in der Regel im Bereich von 200 – 600°C und niedrigen Arbeitsdrücken mit dem Ionenbeschuß als „Motor“, die Ausbildung einer sp^3 -konfigurierten BN-Phase möglich. Mathematisch läßt sich der kompressive Streß als ein biaxialer Tensor σ schreiben:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{s} & & \\ & \mathbf{s} & \\ & & 0 \end{bmatrix} = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} \mathbf{s} & & \\ & \mathbf{s} & \\ & & \mathbf{s} \end{bmatrix} + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \mathbf{s} & & \\ & \mathbf{s} & \\ & & -2\mathbf{s} \end{bmatrix} \quad (\text{Gl. 2})$$

Der hydrostatische Druck wird dabei vom ersten Tensor gegeben, während der zweite eine reine Scherspannung darstellt.

Zusätzlich vermag dieses Modell die Ausbildung einer h-BN-Zwischenschicht mit (0002)-Textur im Vorfeld der c-BN-Nukleation zu erklären. Hexagonales BN ist ein stark anisotropes Material, mit einer großen Kompressibilität in Richtung der c-Achse und einer geringen senkrecht dazu. Wird ein solches Material einem hohen kompressiven Streß ausgesetzt, so hängt die freie Energie des Systems stark von der Kristallorientierung ab. Aus Berechnungen geht hervor, daß die freie Energie am niedrigsten ist, wenn die c-Achse in der Streßebene liegt. Die bevorzugte Orientierung unter ausreichendem Ionenbeschuß ist somit eine Konsequenz des sich hierbei ausbildenden Stresses. Grenzen des Streßmodells treten aber bei der Erklärung des c-BN-Wachstums in sehr dünnen Schichten auf, da hier im allgemeinen der Streß zu gering ist, um c-BN-Wachstum zu ermöglichen.

Das Subplantationsmodell

Unter Subplantation (Subsurface implantation) versteht man den Einbau von energiereichen Teilchen direkt unterhalb der Oberflächen. Dies führt zu einer lokalen Dichteerhöhung, was in einer Zunahme des sp^3 -Gehalts im betrachteten Volumen resultieren sollte, da sich der Hybridisierungszustand einer Bindung den lokalen Dichteverhältnissen anpaßt. Ein geringe lokale Dichte führt zur vermehrten sp^2 -Bildung, während eine Dichteerhöhung die sp^3 -Hybridisierung begünstigt. Dieses Modell wurde ursprünglich zur Beschreibung des ta-C-Wachstums (ta-C: highly tetrahedral bonded amorphous carbon) unter Ionenbeschuß entwickelt und von Robertson [Rob96] auf die c-BN-Schichtabscheidung angepaßt.

Dringen die schichtbildenden Teilchen selbst als energiereiche Ionen oder Neutrale in die wachsende Schicht ein, so spricht man von direkter Subplantation wie z.B. C^+ bei der ta-C-Abscheidung. Im Falle der c-BN-Synthese liegt im allgemeinen die zweite Variante, die indirekte Subplantation vor, da für die hierbei eingesetzten Abscheideverfahren meist nur Stickstoff als energiereiches sichtbildendes Teilchen vorliegt, während die Borteilchen (Sputtern oder Verdampfen) in der Regel als Neutrale angeboten werden. Diese haben einen zu geringen Energiebetrag um direkt in die Oberfläche einzudringen und durch Besetzen von Zwischengitterplätzen eine zur c-BN-Nukleation ausreichende Dichteerhöhung hervorzurufen. Eine Erhöhung der Dichte wird daher durch hohe Edelgas- und / oder Stickstoffionenströme eingeleitet. Hierbei werden die Boratome durch den Ionenbeschuß in die oberen Atomlagen der wachsenden Schicht versetzt. Dabei spielt das Verhältnis F (Siehe Abb. 2.2) sowie die Energie der Ionen eine entscheidende Rolle. Für kleine F wird die Schicht nur

von wenigen Ionen plattiert und es kommt zu keiner bedeutenden Verdichtung des Netzwerks. Bei Steigerung des F-Wertes nimmt die Anzahl der Versetzungen und somit die Dichte des Netzwerks zu. Das Subplantationsmodell erlaubt jedoch keine Erklärung des im Anfangsstadium bei der c-BN-Deposition auftretende a – BN \implies h-BN \implies c-BN-Schichtfolge.

2.3 Plasmaphysikalische Grundlagen

In den nun folgenden Abschnitten werden die zur Charakterisierung eines Hf-Niederdruckplasmas erforderlichen Grundgleichungen sowie die zur Erklärung der Funktionsweise des hier eingesetzten Depositionsmoduls erforderlichen physikalischen Prinzipien kurz eingeführt. Für eine detaillierte Herleitung der entsprechenden Formeln wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [Hud 65; Ses 73; Che 74].

2.3.1 Plasmakenngrößen

Aus physikalischer Sicht versteht man unter einem Plasma ein teilweise ionisiertes Gas, bestehend aus einem quasineutralen Gemisch von freien Elektronen, Ionen und Neutralteilchen [Che74]. Der Plasmazustand selbst wird auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet.

Die wichtigsten Größen zur Charakterisierung eines Plasmas sind die Elektronentemperatur und die Plasmadichte. Aus diesen beiden Grundgrößen lassen sich die Debyelänge und der Ionisierungsgrad sowie die Ströme aus dem Plasma bestimmen. Bei den hier eingesetzten Hochfrequenz-Niederdruckplasmen besteht kein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen, Ionen und Neutralteilchen.

- **Elektronen-, Gas- und Iontemperatur**

Da die Teilchen im Plasma in der Regel eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung besitzen, ist es möglich ihnen eine Temperatur zuzuordnen:

$$T_e \gg T_i, T_0 \quad \text{und} \quad T_i \approx T_0 \quad (\text{Gl. 3})$$

T_i : Iontemperatur

T_0 : Neutralteilchentemperatur

T_e : Elektronentemperatur

- **Plasmadichte**

Die Existenzbedingung für einfach ionisierte Plasmen fordert, daß im quasineutralen Volumen im Mittel Elektronen- und Ionendichte gleich sind:

$$n_e = n_i \equiv n \quad (\text{Gl. 4})$$

n_e : Elektronendichte; n_i : Ionendichte; n : Plasmadichte

- **Ionisierungsgrad**

Der Ionisierungsgrad α ist definiert als Verhältnis von Ionendichte und der Summe an Ionen- und Neutralteilchendichte:

$$\alpha = \frac{n}{n + n_0} \quad (\text{Gl. 5})$$

n_0 : Neutralteilchendichte

Typische Werte für Niederdruckplasmen im Druckbereich der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-2} mbar liegen bei $T_e = 10^4$ - 10^5 K und $T_i \approx T_0 = 10^2$ - 10^3 K. Die Plasmadichten liegen bei 10^{10} - 10^{11} cm³, was einem Ionisierungsgrad von 10^{-3} - 10^{-4} entspricht.

- **Debye-Länge l_D :**

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e_0^2}} \quad (\text{Gl. 6})$$

e_0 : Elementarladung

ϵ_0 : Vakuum-Dielektrizitätskonstante

k : Boltzmannkonstante

Die Debye-Länge stellt ein Maß für die Reichweite (bzw. einen Abschirmradius) der Coulombkräfte im Plasma dar und beträgt in Niederdruckplasmen 10^{-5} bis 10^{-4} m.

- **Elektronen- und Ionensättigungsstromdichten**

Aus einem Plasma fließen aufgrund der thermischen Beweglichkeit der Ladungsträger ständig Ströme auf die Begrenzungsflächen. Mittels der kinetischen Gastheorie erhält man für ein Niederdruckplasma unter Annahme einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen für die Elektronensättigungsstromdichte:

$$j_e^s = 1/4 n \langle v_e \rangle e_0 = n e_0 \sqrt{\frac{k T_e}{2 \pi m_e}} \quad (\text{Gl. 7})$$

m_e : Elektronenmasse

$\langle v_e \rangle$: mittlere Elektronengeschwindigkeit einer Maxwellverteilung

Die Ionensättigungsstromdichte wird durch den Potentialabfall zwischen Plasmamitte und Plasmarand (Siehe *Abb. 2.3*) bestimmt. Im Freiflugfall (Bohm-Boyd-Theorie) fließt ein gerichteter Ionensättigungsstrom auf die Plasmawand. Für die Ionensättigungsstromdichte gilt:

$$j_i^s = ne_0 \mathbf{a} v_0 = \mathbf{a} e_0 n \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}} \quad (\text{Gl. 8})$$

- M_i : Ionenmasse
- \mathbf{a} : numerischer Korrekturfaktor (< 1)
- v_0 : Driftgeschwindigkeit der Ionen im Potentialgefälle

Der Faktor α berücksichtigt den Dichte- und Potentialabfall zur Wand. Hierbei ist n die Plasmadichte in der Plasmamitte.

• Plasmawandspannung

Aufgrund der wesentlich geringeren Masse der Elektronen wäre der auf die Wände des Plasmagefäßes fließende Elektronensättigungsstrom erheblich größer als der Ionen-sättigungsstrom. Wegen der Quasineutralitätsbedingung legt sich das Plasma auf ein positives Potential -„Self-Bias-Potential“- gegenüber den umgebenden Wänden (Siehe *Abb. 2.3*). Es bildet sich eine positive Raumladungsschicht, in der die Elektronen abgebremst werden, wodurch nur noch ein dem Ionensättigungsstrom betragsmäßig gleich großer Elektronen-anlaufstrom auf die Plasmawände fließt:

$$j_e^a = j_e^s \cdot e^{-\frac{e_0 U_{Pl-W}}{kT_e}} \quad (\text{Gl. 9})$$

U_{Pl-W} : Potentialdifferenz Plasma - Wand

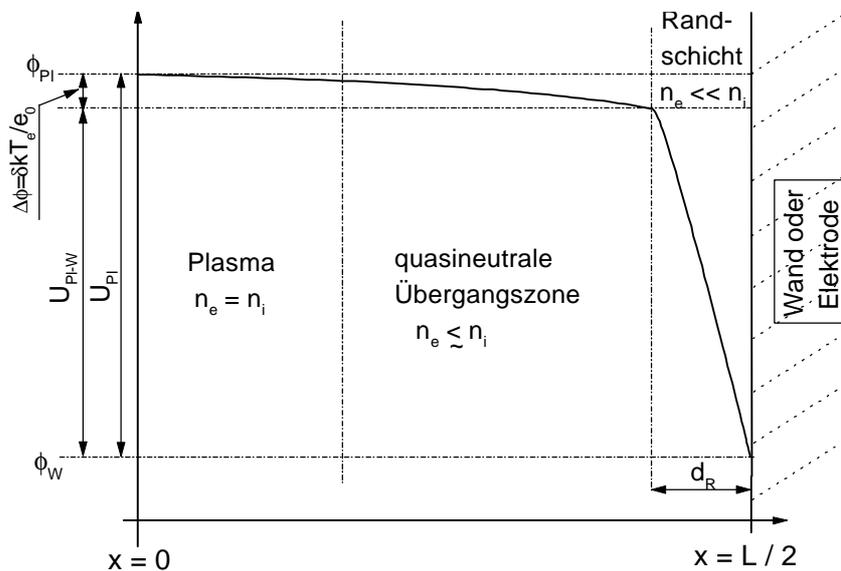


Abb. 2.3: Potentialverlauf $f(x)$ und Spannungen vor einer in Kontakt mit dem Plasma stehenden Wand oder Elektrode. Hierbei steht f_{Pl} für das Plasmapotential, f_W für das Potential der begrenzenden Wand und f_{Pl-W} für das Potential der Randschichtgrenze. Df ist der Spannungsabfall in der quasineutralen Übergangszone -„Bohm – Vorschicht“- zwischen Plasmamitte und Plasmarand.

- **Plasmarandschicht**

Bedingt durch die Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand bildet sich eine positive Raumladungsschicht (Siehe *Abb. 2.3*) mit der Dicke

$$d = n^{-1/2} T_e^{-1/4} U_{Pl-W}^{3/4} \left[\frac{2}{3} \frac{e_0}{a \sqrt{e_0 k}} \right]^{1/2} \quad (\text{Gl. 10})$$

aus.

Für die auf die Wand fließende Ionensättigungsstromdichte ergibt sich nach dem Child-Langmuir-Gesetz:

$$j_i^s = \frac{4}{9} e_0 \sqrt{\frac{2e_0}{M_i}} \frac{U_{Pl-W}^{3/2}(x)}{d^2} \quad (\text{Gl. 11})$$

2.3.2 Prinzip der Plasmaerzeugung mittels Elektronenzyklotron-Wellenresonanz

Zur Plasmaerzeugung wird in dieser Arbeit die Methode der Elektronenzyklotron-Wellenresonanz (ECWR) eingesetzt. Hierbei wird einer elektrodenlosen, induktiv erzeugten Hf-Niederdruckentladung ein statisches Magnetfeld B_0 senkrecht zur Achse der energieeinkoppelnden Spule (Siehe *Kap. 4.1.1*) überlagert. Für bestimmte Magnetfeldflußdichten B_0 ist dann ein resonanzartiger Anstieg der Plasmadichte bzw. Ionenstromdichte zu beobachten. Dabei fällt das Ladungsträgermaximum zusammen mit einem Minimum der Hf-Amplitude zwischen den Spulenden. Der von Neuert entdeckte Effekt [Neu48] wird als Elektronenzyklotronwellen-Resonanz bezeichnet. Die in den Veröffentlichungen von Pfeiffer [Pfe66] und Sager [Sag71] dargestellten theoretischen Ansätze zur Erklärung dieses Effektes beruhen im wesentlichen auf der Wechselwirkung einer ebenen elektromagnetischen Welle mit dem Plasma, deren Wellenvektor k parallel zu B_0 verläuft. Eine ebene Welle kann, mathematisch gesehen, als Superposition einer links- und einer rechtszirkular polarisierten Komponente dargestellt werden. Für Magnetflußdichten $B_0 = 0$ G kann sich die Welle aufgrund der Plasmaleitfähigkeit nicht ungedämpft im ganzen Volumen ausbreiten. Wird B_0 aber derart erhöht, daß die normierte Elektronenzyklotronfrequenz $\mathbf{b} > 1$ wird, so kann die rechtszirkular polarisierte Komponente der Welle ungedämpft in das Plasma eindringen, während die linkszirkular polarisierte Komponente weiterhin dem Skin-Effekt unterliegt.

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{w}_c}{\mathbf{w}_{ind}} > 1 \quad (\text{Gl. 12})$$

$\mathbf{w}_c = e_0 B_0 / m_e$: der Elektronenzyklotronfrequenz

$\mathbf{w}_{ind} = 2\pi f_{ind}$: Kreisfrequenz der anregenden elektromagnetischen Welle

Für den Idealfall einer senkrecht zu k und B_0 unendlich ausgedehnten Plasmaschicht der Dicke d mit ortsunabhängiger Plasmadichte [Sag71] gilt für die geometrische Resonanzbedingung einer stehenden Welle, bei der ein Maximum der Plasmadichte erreicht wird:

$$k_r = \frac{p}{d} \cdot C_m \quad (\text{mit } C_m = 2m+1 \quad \text{und} \quad k_r = \frac{2p}{l}) \quad (\text{Gl. 13})$$

k_r : Wellenvektor der rechtszirkular polarisierten Welle

$m \in N_0$: Ordnung der Resonanz

Gleichbedeutend damit ist:

$$d = \left[\frac{2m+1}{2} \right] \cdot \frac{l_V}{n_r} \quad (\text{Gl. 14})$$

n_r : Brechungsindex des Plasmas für die rechtszirkularpolarisierte Komponente der linear polarisierten Welle

l_V : Vakuumwellenlänge

Die Resonanzbedingung für Maxima der Plasmadichte ist genau dann erfüllt wenn ungeradzahlig Vielfache der halben Wellenlänge der rechtsdrehenden Komponente im Plasma $\lambda_r = \lambda_V / n_r$ gleich der Dimension d des Plasmabehältnisses sind. Durch Veränderung der Magnetflußdichte B_0 wird der Brechungsindex des Plasmas für die rechtsdrehende Teilwelle und deren Wellenlänge an die vorgegebene Geometrie angepaßt.

Nach Oechsner [Oec74] gilt für die Plasmadichte (bzw. Ionenstromdichte) in den verschiedenen Resonanzordnungen μ näherungsweise:

$$n_e = \frac{C_m^2}{d^2} \frac{p e_0 m_e c_0^2 / e_0^2 (b_m - 1)}{1 + \left(\frac{C_m}{d (b_m - 1)^2 \frac{k T_e}{4 m_e f_{ind}^2}} \right)} \quad (\text{Gl. 15})$$

Zur Erzeugung der jeweiligen Resonanzzustände, gekennzeichnet durch β_μ , ist jeweils eine bestimmte Mindestdichte des Plasmas [Oec70] erforderlich, die mit steigender Ordnung μ anwächst. f_{ind} ist die Frequenz der anregenden elektromagnetischen Welle.

2.3.3 Prinzip des Hochfrequenz-Self-Biasing

Durch Ausnutzung des sogenannten „*Hochfrequenz-Self-Bias-Effekts*“ läßt sich die Energie der ionischen Komponente der Plasmateilchen gezielt einstellen [Oec89, Oec90, Web93]. Bringt man eine hochfrequenzführende Elektrode in ein auf beliebige Weise erzeugtes Plasma, so legt sich dieses wegen der wesentlich höheren Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu den Ionen, auf ein positives Potential gegenüber der Elektrode [Siehe *Kap.2.3.1*]. Dabei wird die Größe des Potentialunterschiedes zwischen Plasma und der Hf-Elektrode hauptsächlich durch die Amplitude der angelegten Hochfrequenzspannung U_{Hf} bestimmt. Die an der Randschicht abfallende „*Self-Bias-Spannung*“ U_{SB} kann die Plasmawandspannung U_{Pl-W} weit übertreffen wodurch ein hochenergetischer Beschuß der Wand erreicht wird. Nach Sager [Sag72] gilt hierbei für die entstehende Ionenbeschleunigende Gleichspannung:

$$U_{SB} = U_{Hf} + \frac{kT_e}{2e_0} \ln\left(\frac{M_i}{2pm_e}\right) \quad (\text{Gl. 16})$$

Vor der Elektrode entsteht so eine Plasmagrenzschicht, deren Dicke mit der Frequenz der überlagerten Hf-Spannung oszilliert. Ist die Periodendauer eines Hf-Zyklus wesentlich kleiner als die Ionenlaufzeiten in der Plasmagrenzschicht, so gelangt ein konstanter monoenergetischer Ionenfluß auf die Elektrode [Mar96].

In *Abb. 2.4* ist der Strom- und Spannungsverlauf an einer im Kontakt mit dem Plasma stehenden, Hf-führenden Elektrode für die Dauer einer Hf-Periode dargestellt. Während der gesamten Periodendauer T fließt ein konstanter Ionenstrom I_i^s (Ionensättigungsstrom) auf die Elektrode. Nur in einem kurzen Zeitintervall nähert sich das Plasma der Elektrode soweit, daß ein scharfer Elektronenanlaufstrompuls $I_e^a(t)$ auf die Elektrode fließen kann, der den während einer gesamten Periode geflossenen Ionenstrom vollständig kompensiert.

$$\int_0^T I_i^s dt = \int_0^T I_e^a(t) dt \quad (\text{Gl. 17})$$

Im zeitlichen Mittel ist der auf die Elektrode fließende Strom gleich null, d.h. ein vollständig ladungskompensierter Teilchenstrom fließt auf die Elektrode. Dies ist eine wichtige Voraussetzung zur Behandlung oder Abscheidung von dielektrischen Proben mittels plasmagestützter Verfahren.

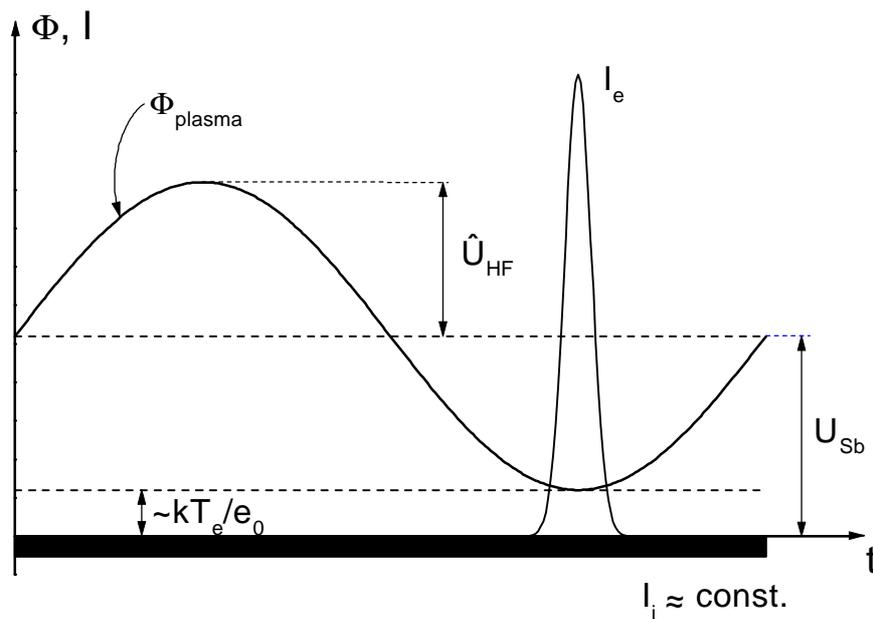


Abb. 2.4: Strom- und Spannungsverlauf an einer Hf-führenden Elektrode in Kontakt mit dem Plasma.

In der vorliegenden Arbeit ist dem ECWR-Plasma ein kapazitiver Hochfrequenzkreis [Siehe Kap. 4.1] bestehend aus der Bodenplatte des Plasmagefäßes und dem geerdeten Substrathalter als Gegenelektrode, überlagert. Hierbei ist die Bodenplatte als Hf-führende Elektrode über einen „Blocking-Kondensator“ im Anpaßnetzwerk an den Hf-Generator gekoppelt, sodaß im Kreis kein Gleichstrom fließen kann. Die gesamte zwischen Substrat und Bodenplatte abfallende Hf-Amplitude (Siehe Abb. 2.5), teilt sich entsprechend dem Kapazitätenverhältnis C_{BP}/C_S der vor den Elektroden entstehenden kapazitiv dominierten Randschichten auf [Goe96]. Dabei hängen C_{BP} und C_S wiederum von den entsprechenden Randschichtdicken d_{BP} und d_S sowie den beiden Elektrodenflächen A_{BP} und A_S ab. Nach Maissel und Koenig [Koe70] bzw. [Man88] gilt demnach für den Zusammenhang zwischen Elektrodenflächen - A_{BP} , A_S - und der sich vor ihnen ausbildende „Self-Bias“-Spannungen U_{SB}^{BP} und U_{SB}^S :

$$\frac{U_{SB}^S}{U_{SB}^{BP}} = \left(\frac{A_{BP}}{A_S} \right)^n \quad (\text{Gl. 18})$$

mit: $1 < |n| \leq 4$

Abb. 2.5 zeigt den stark vereinfachten Potentialverlauf vor den beiden Elektroden des dem Plasma überlagerten Hf-Diodenkreises. Der in Gl. 18 eingeführte Exponent n ergibt sich bei Maniv [Man88] zu $n=2$ für die Forderung, daß die auf die Elektroden fließenden Ionenströme gleich sind bzw. zu $n=4$ für die von Koenig gemachten Annahme gleicher Ionenstromdichten.

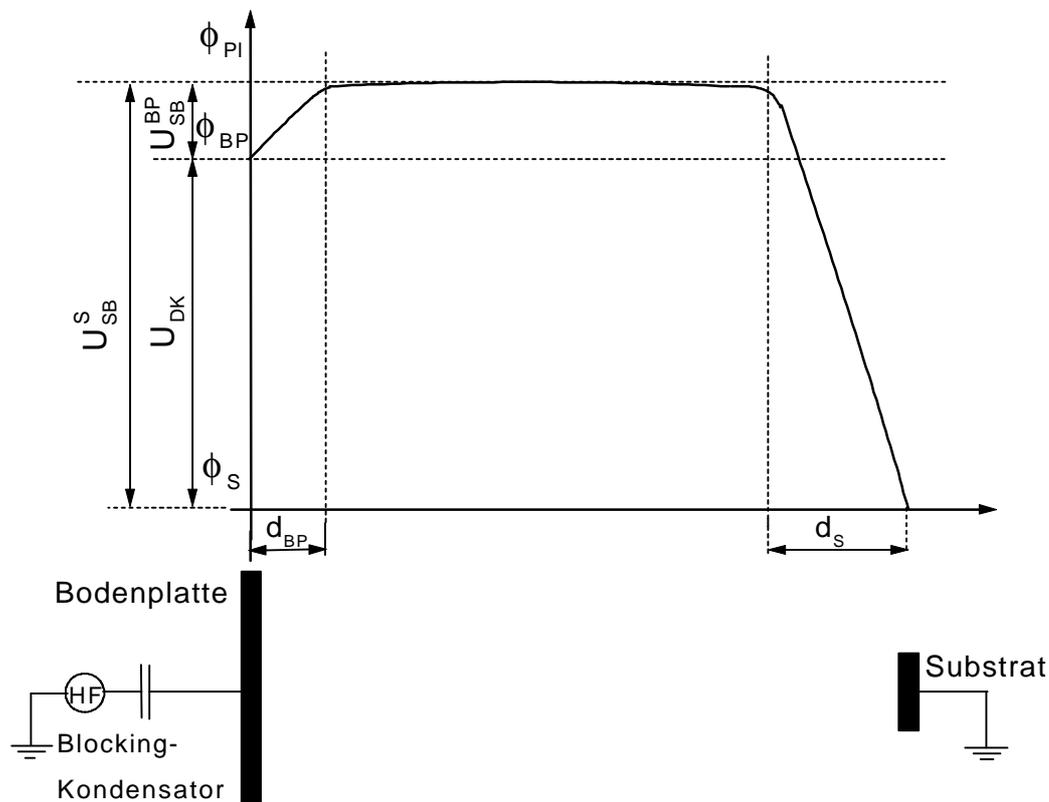


Abb. 2.5: Potentialverlauf vor den Elektroden eines dem Plasma überlagerten Hf-Diodenkreises. U_{DK} ist die Bias-Differenzspannung.

Die Bias-Differenzspannung $U_{DK} = U_{SB}^S - U_{SB}^{BP}$ zwischen den Elektroden des kapazitiven Kreises kann am Matchboxausgang gegen Masse abgegriffen werden [Goe96] und dient bei den späteren Beschichtungsversuchen als Maß für die über die Senderleistung jeweils eingestellte Ionenenergie.

2.4 Grundlagen zum Verdampfungsprozeß

Beim Verdampfen im Vakuum wird das in der Verdampferquelle befindliche Beschichtungsmaterial so hoch erhitzt, bis sich ein ausreichend hoher Dampfdruck gebildet hat und damit eine gewünschte Verdampfungs geschwindigkeit erreicht ist. Der über einer Flüssigkeit oder beim Sublimieren über einem festen Körper auftretende Dampfdruck ist eine Funktion der Temperatur. Wenn beide Phasen (fest bzw. flüssig und dampfförmig) in einem auf gleicher Temperatur befindlichem abgeschlossenen Gefäß nebeneinander bestehen, bildet sich ein Gleichgewicht aus und der entstehende Gleichgewichtsdruck wird als Sättigungsdampfdruck p_D bezeichnet und ist nach der Gleichung von Clausius-Clayperon gegeben durch [Atk90]:

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{Q_D}{T(V_{Gas} - V_{fest/fl})} \quad (\text{Gl. 19})$$

T : Temperatur des Verdampfungsmaterials

Q_D : Verdampfungswärme

V_{Gas} : Molvolumen des Dampfes

$V_{fest/fl}$: Molvolumen der verdampfenden Flüssigkeit bzw. des sublimierenden Festkörpers

Durch Integration der Clausius Clayperonschen Gleichung unter der Bedingungen, daß $V_{Gas} \gg V_{fest/fl}$ und daß bei den im Vakuum herrschenden Sättigungsdampfdrücken die Gesetze für ideale Gase $V_{Gas} = RT/p_D$ anwendbar sind, erhält man:

$$p_D = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (\text{Gl. 20})$$

A : Integrationskonstante

B : von der Verdampfungswärme des Verdampfungsmaterials abhängige Konstante

Nach den gaskinetischen Gesetzen ist die Anzahl der pro Zeiteinheit aus der Oberfläche austretenden Dampfteilchen N [$1/\text{cm}^2\text{s}$] gegeben durch:

$$N = \frac{nc}{4} = 26,4 \cdot 10^{21} \frac{p_D}{\sqrt{MT}} \quad (\text{Gl. 21})$$

c : mittlere Geschwindigkeit der Dampfteilchen [cm s^{-1}]

n : Teilchenzahldichte [cm^{-3}]

M : relative Molekülmasse der abdampfenden Teilchen

T : Temperatur der Verdampfungsquelle

Die je Zeit- und Flächeneinheit abdampfende Menge G in [$\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$] berechnet sich mit $m = M / L$ und $L = 6,023 \cdot 10^{23}$ und der vorherigen Gleichung zu:

$$G = K \cdot p_D \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (\text{Gl. 22})$$

K : Rechenkonstante $K = 0.044 [10^{-3}\text{s K} / \text{cm g}]$

Die bisher gemachten Überlegungen gelten für den Fall, daß das Verdampfungsbehältnis geschlossen bzw. die abdampfende Oberfläche konstant bleibt und sich ein Gleichgewichtszustand zwischen verdampfenden und kondensierenden Teilchen des Verdampfungsgutes einstellt. Ist das Gefäß aber mit einer Öffnung verbunden von der aus der Dampf, wie im hier vorliegenden Fall (Siehe *Kap. 4.2*) in eine sich in einem UHV-

Rezipienten befindlichen Beschichtungskammer geleitet wird, so kann sich kein Gleichgewichtszustand ausbilden da, die verdampften Atome oder Moleküle zum Teil an den Gefäßwänden kondensieren oder über das Pumpensystem verloren gehen. Es steht also im Laufe des Verdampfungsprozesses immer weniger Ausgangsmaterial zur Verfügung. Wird dabei die abdampfende Oberfläche kleiner, so ist ein ständiges Nachregeln der Verdampfertemperatur erforderlich will man den Partialdruck an Dampf in der Beschichtungskammer konstant halten.

3 Analyseverfahren

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit zur Schichtcharakterisierung eingesetzten Analyseverfahren beschrieben.

3.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie können auf schnellem und einfachem Wege Aufschlüsse über die in den Schichten vorliegenden Bindungskonfigurationen gewonnen werden. Das zur Verfügung stehende FTIR-Spektrometer MX1 der Fa. Nicolet erlaubt die Messung der Proben­transmission im Wellenzahlenbereich von $400\text{--}5200\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und deckt somit den für die BN-Schichten interessanten Bereich ab. Sei I_0 die Intensität des auf die Probe fallenden Lichtes und I die transmittierte Intensität, so gilt für die Transmission T :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (\text{Gl. 23})$$

Die Absorption ist definiert durch:

$$A = \log\left[\frac{1}{T}\right] = \log\left[\frac{I_0}{I}\right] \quad (\text{Gl. 24})$$

In *Abb. 3.1* ist das vom Si-Untergrund bereinigte Infrarot-Absorptionsspektrum einer 1200 \AA dicken BN-Schicht mit h-BN- und c-BN-Phasenanteilen dargestellt. Da bei der FTIR in Transmission auch die charakteristischen Absorptionen des Substratmaterials mit gemessen werden, wurde für jede Messung jeweils ein IR-Spektrum eines unbeschichteten Substrates (hier Si(100)) aufgenommen und hiermit das Gesamtspektrum korrigiert.

Hierbei sind deutlich die zwei charakteristischen Absorptionsbanden der sp^2 -Bindungskonfiguration von hexagonalem Bornitrid bei ca. 1390 cm^{-1} und 785 cm^{-1} zu erkennen. Die erstere der beiden kann der B-N-Streckschwingung (in-plane), die zweite der B-N-B-Biegeschwingung (out-of-plane) zugeordnet werden [Gei66]. Die bei ca. 1080 cm^{-1} auftretende starke Absorptionsbande kann dem transversal optischen Phonon ω_{TO} (Reststrahlenbande eines ionischen Kristalls) zugewiesen werden und deutet auf die Präsenz einer ausgeprägten kubischen Phase hin [Gie67]. Zu bemerken ist weiterhin, daß im h-BN-Absorptionspeak bei 1390 cm^{-1} auf der Seite höherer Wellenzahlen eine leichte Schulter ausgebildet ist, welche auf einen Peak bei ca. 1540 cm^{-1} zurückzuführen ist. Ursprung dieser Absorption sind möglicherweise Zweiphononen-Prozesse [Gei66] oder symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen zwischen benachbarten B-N-Zick-Zack-Ketten.

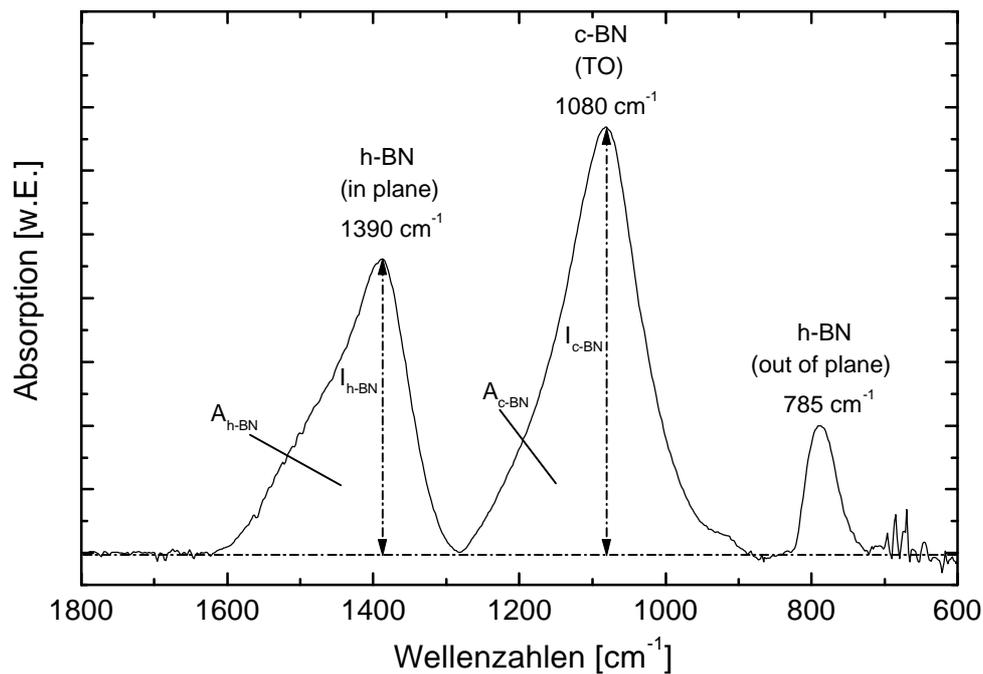


Abb. 3.1: Infrarot-Absorptionsspektrum einer BN-Schicht mit h-BN und c-BN-Phasenanteilen.

Bildet man das Verhältnis der Absorptionsintensitäten I_{785} / I_{1390} der BN-Streck- und Biegeschwingung so können Aussagen über die Orientierung des h-BN-Anteils getroffen werden. Bei der BN-Biegeschwingung verläuft die Schwingungsebene senkrecht zur Ebene der B_3N_3 -Sechsecke und somit parallel zur c-Achse des hexagonalen Gitters. Verläuft nun die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes parallel zur c-Achse, so liegen der Dipolvektor der Biegeschwingung und der E-Vektor des einfallenden Infrarotlichtes in einer Ebene. Dies hat eine stärkere Absorption zur Folge. Im Falle einer dazu senkrechten Polarisationsrichtung vermindert sich die Absorption in entsprechendem Maße. Bei den hier durchgeführten Infrarotmessungen wurde immer mit senkrechtem Einfallswinkel gearbeitet. Somit war die Polarisationsebene des einfallenden IR-Lichtes stets parallel zum Substrat und das Verhältnis I_{785} / I_{1390} konnte als direktes Maß für die Orientierung der h-BN-Schichtebenen genutzt werden. Liegen die hexagonalen Ebenen parallel zum Substrat so ist das Verhältnis gering; bei vermehrtem Aufrichten dieser Ebenen steigt das Verhältnis an. Aus der Literatur ist allgemein bekannt, daß bei der c-BN-Schichtabscheidung im Anfangsstadium des Depositionsprozesses zuerst eine stark texturierte h-BN-Schicht mit einer zum Substrat parallel orientierten c-Achse aufwächst. Da diese Zwischenschicht eine für die c-BN-Nukleation notwendige Bedingung darstellt, kann dieses Verhältnis als Unterstützung bei der Suche nach einem möglichen Parameterbereich für die c-BN-Synthese herangezogen werden. Weitere mögliche Absorptionen die bei den hier deponierten Schichten, bedingt durch den eingesetzten Borprecursor, auftreten können liegen im Wellenzahlenbereich zwischen

3500 cm^{-1} und 2300 cm^{-1} . Es handelt sich dabei um die N-H- bzw. B-H-Streckschwingung bei 3500 cm^{-1} bzw. 2530 cm^{-1} . Diese Schwingungen können als Maß für den im Netzwerk vorliegenden Wasserstoffanteil gewertet werden. Molekularer Wasserstoff der in ungebundener Form im Netzwerk vorliegt, ist nicht infrarotaktiv und läßt sich nicht auf diesem Wege nachweisen. Eine weitere Absorptionsbande mit geringer Oszillatorenstärke liegt bei 910 cm^{-1} und kann einer B-H-Biegeschwingung zugeordnet werden. Diese tritt nur bei sehr hohen Wasserstoffkonzentrationen auf [Dwo94].

Neben dem Nachweis der verschiedenen in den Proben vorliegenden Bindungskonfigurationen, können die IR-Absorptionsbanden auch dazu genutzt werden um Abschätzungen über die im Schichtvolumen der Probe vorliegenden Phasenanteile zu erhalten. Hierzu können entweder die Höhen der Absorptionspeaks I_{c-BN} (1080 cm^{-1}) und I_{h-BN} (1390 cm^{-1}) oder alternativ die Peakflächen, A_{c-BN} und A_{h-BN} der entsprechenden Peaks zur Quantifizierung des c-BN-Gehalts C_{c-BN} heran gezogen und nach folgender Formel berechnet werden.

$$C_{c-BN} = \frac{A_{c-BN}}{A_{c-BN} + A_{h-BN}} \times 100\% \quad (\text{Gl. 25})$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Peakflächen zur Quantifizierung des c-BN-Gehalts benutzt, wobei die Flächen durch Anfitten mit Gaußfunktionen ermittelt wurden. Die Oszillatorenstärken für beide Absorptionsbanden wurden dabei gleich 1 gesetzt, da bisher noch keine einheitlichen (nicht vergleichbare) Werte hierfür existieren [Jäg94, Yok91, Ich94].

Zum Schluß sei noch zu erwähnen, daß mögliche Fehldeutungen bzw. Unsicherheiten bei der Identifizierung der c-BN-Phase auftreten können, da im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} weitere infrarotaktive Banden anderer Verbindungen liegen. So können z.B. bei geringen Absorptionen Fehldeutungen auftreten, da bei 1100 cm^{-1} Streckschwingungen von Si-O-Bindungen absorbieren [Boy82]. Diese können bei Sauerstoffeinbau auf Interstitials im Si-Substrat bzw. auf Oxidation desselben zurückgeführt werden. Weiter muß berücksichtigt werden, daß auch das wurtzitische Bornitrid bei etwa 1100 Wellenzahlen [McK90] sowie B_4C bei 1080 cm^{-1} [Kuh95] und B_3N bei 1055 cm^{-1} [Sai93] infrarotaktiv sind. Widany [Wid97] berichtet über zusätzliche schwache Absorptionsbanden des hexagonalen Bornitrids im Bereich von 1000 – 1200 cm^{-1} . Um also eine zweifelsfreie Aussage über die Präsenz einer kubischen Bornitrid-Phase machen zu können, müssen weitere Meßverfahren herangezogen werden, die zum einen Aufschluß über die chemische Zusammensetzung der Schichten liefern und zum anderen eine zusätzliche Überprüfung der Existenz einer kubischen Phase erlauben.

3.2 Augerelektronenspektroskopie - AES

Der Augerelektronenspektroskopie liegt der sogenannte Auger-Effekt [Aug25] zugrunde. Dabei wird durch ein Primärelektron ein tiefliegendes Niveau X eines Probeatoms ionisiert. Der so entstandene freie Platz wird von einem Elektron eines höherliegenden Energieniveaus Y besetzt. Die dabei freigesetzte Energie wird entweder als Röntgenquant emittiert oder aber strahlungslos an ein weiteres Elektron aus dem höheren Niveau Z abgegeben, welches dann als Augerelektron mit einer für den Prozeß und das Probenatom charakteristischen kinetischen Energie emittiert wird. Da es sich bei der AES um einen Zwei-Elektronen-Prozeß handelt, können mit diesem Verfahren Wasserstoff und Helium nicht nachgewiesen werden.

In der Oberflächenanalytik wird die Augerelektronenspektroskopie zur Identifizierung der Oberflächenzusammensetzung von Festkörpern eingesetzt, indem man diese mit einem Primärelektronenstrahl beschießt und mittels einer entsprechenden Analysatoreinheit das von der Probe kommende Sekundärelektronenspektrum, in dem auch die Augerübergänge überlagert sind, registriert [Gra83]. Weiter ist es möglich, hochaufgelöste Sputterzeitprofile von dünnen Schichten durch einen kontinuierlichen Abtrag der zu analysierenden Schicht mittels Edelgasionenbeschuß bei gleichzeitiger AES-Analyse zu ermitteln. Somit kann eine tiefenabhängige Elementverteilung in den untersuchten Schichten erhalten werden.

In dieser Arbeit wurde die AES-Analyse zur Bestimmung der Elementkonzentrationen in den mittels ECWR-PACVD deponierten BN-Schichten eingesetzt. Für die in der Probe vorliegende atomare Konzentration C_X des Elementes X gilt:

$$C_X = \frac{I_X / S_X}{\sum_i (I_i / S_i \cdot d_i)} \quad (\text{Gl. 26})$$

C_X : Konzentration der Atomsorte X in der Schicht

I_X ; I_i : AES-ptp-Intensität für das Element X bzw. i

S : Relativer Empfindlichkeitsfaktor

d : Maschinenparameter bei der Analyse

Dabei sind I_i und I_X , die aus dem differenzierten Sekundärelektronenspektrum $dN(E)/dE$ gewonnenen peak-to-peak-Amplituden der in der Probe enthaltenen Elemente [Wes98].

Neben der Bestimmung der Elementenzusammensetzung der Probe ist es mittels der Augerelektronenspektroskopie auch möglich, Aussagen über die in der Schicht vorliegende Bindungskonfiguration zu erhalten. Dies wird am Beispiel der in Abb. 3.2 dargestellten differenzierten AES-Signale des Bor_{KLL}-Übergangs von BN-Schichten mit unterschiedlichem c-BN-Gehalt deutlich [Wes98].

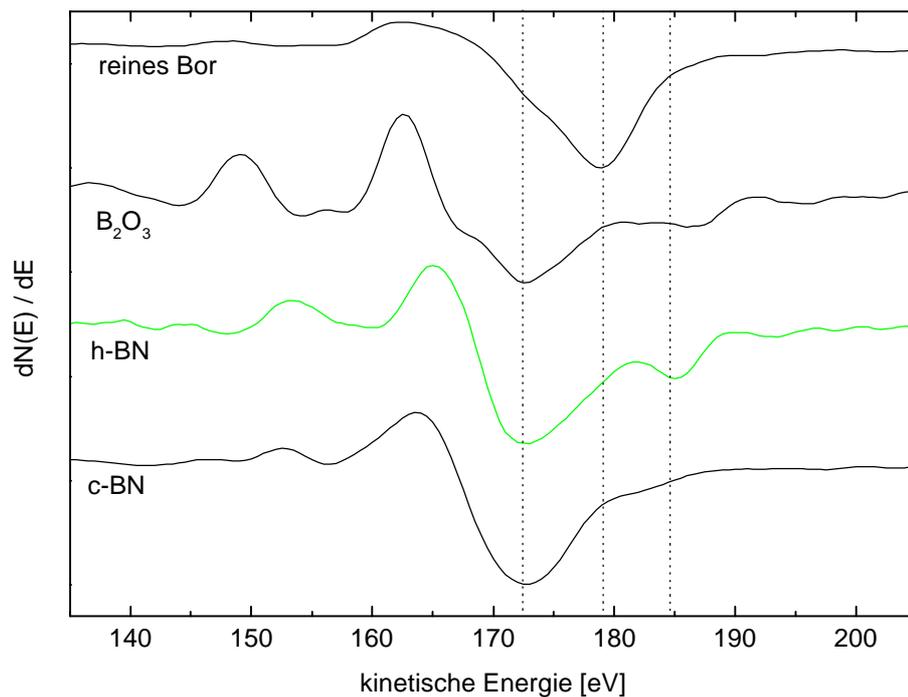


Abb. 3.2: Differenziertes Signal der B_{KLL} -Augerübergänge für Schichten mit unterschiedlichen Borverbindungen.

Die Verschiebung des B_{KLL} -Übergangs zu kleineren Emissionsenergien wird durch größere Bindungsenergien der Valenzelektronen verursacht, so daß der energetische Abstand zwischen K- und L- Schale schrumpft [Wes98]. Weiter tritt beim h-BN im Vergleich zu c-BN ein zusätzlicher Peak bei ca. 184 eV auf. Dies wird durch die unterschiedlichen Verläufe der Zustandsdichte des Valenzbandes von h-BN und c-BN begründet. Auf der niederenergetischen Seite des B_{KLL} -Übergangs werden weitere Strukturen durch Plasmonenverluste geliefert. Diese sind bei der reinen h-BN-Probe wesentlich stärker ausgeprägt als bei der c-BN-Probe, weil hier neben Bulk- und Oberflächenplasmonen zusätzlich noch die Anregung von π -Plasmonen auftritt. Für eine wesentlich detailliertere Darstellung der Augerelektronenspektroskopie an BN-Probe sei auf die Dissertation von Westermeyr verwiesen [Wes98].

3.3 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) im MCs^+ -Modus

Da bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Proben mittels AES keine Informationen über den möglicherweise vorliegenden Wasserstoff erhalten werden können, wurden die BN-Schichten zusätzlich mittels SIMS im MCs^+ -Modus untersucht. Die MCs^+ -Messungen wurden mit einer Cameca ims 4f Ionenmikrosonde [Cam88; Fuc90] durchgeführt, wobei beim Beschuß mit einem Cs^+ -Primärionenstrahl MCs^+ -Molekülonen detektiert werden, die durch Kombination eines neutralen M-Atoms aus der Probe mit einem rückgestreuten Cs^+ -Ion entstehen [Gna91].



Detektiert wurden bei den hier untersuchten Proben die Intensitäten der Molekülionen BCs^+ , NCs^+ , OCs^+ , CCs^+ sowie HCs^+ zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes. Für die gemessenen MCs^+ -Ionenintensitäten gilt folgende Beziehung:

$$I_{MCs^+} \propto I_p \cdot Y_{tot} \cdot c_m \cdot f(I_{Cs^+}) \quad (\text{Gl. 28})$$

I_p : Primärteilchenstrom

Y_{tot} : totale Sputterausbeute

c_m : Elementkonzentration von M

$f(I_{Cs^+})$: Funktion des reemittierten Cs^+ -Ionenstromes

3.4 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie wurde neben dem Tiefenprofilometer (Dektak 3030) als zusätzliche Methode zur Bestimmung der Schichtdicken d insbesondere bei dünnen Schichten ($d < 1000 \text{ \AA}$) eingesetzt. Dabei wird ausgenutzt, daß sich der Polarisationszustand einer auf eine Oberfläche auftreffende Lichtwelle bei der Reflexion bzw. beim Durchgang durch die zu analysierende Schicht in Abhängigkeit von deren optischen Eigenschaften ändert.

Bei dem hier eingesetzten Ellipsometer wird das Licht eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) mit einem Winkel von 45° zur Einfallsebene polarisiert und fällt dann unter einem Winkel von $\varphi = 70^\circ$ auf die Probe. Da die parallel und senkrecht zur Oberfläche schwingenden Komponenten des elektrischen Feldvektors gemäß den Fresnelformeln unterschiedliche Reflexionskoeffizienten besitzen, kommt es zu einer materialabhängigen Änderung der Amplitude der beiden Komponenten wodurch sich der Polarisationszustand der reflektierten Lichtwelle ändert. Dieser ergibt sich aus der Überlagerung der Teilwellen durch Vielfachreflexion an der Vorder- und der Rückseite einer dünnen Schicht:

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{(r_{1p} + r_{2p} \exp(-d)) \cdot (1 + r_{1p} r_{2p} \exp(-d))^{-1}}{(r_{1s} + r_{2s} \exp(-d)) \cdot (1 + r_{1s} r_{2s} \exp(-d))^{-1}} = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (\text{Gl. 29})$$

r_p, r_s : Amplitude der parallelen bzw. senkrechten Komponente der reflektierten Lichtwelle

$r_{1p}, r_{2p}, r_{1s}, r_{2s}$: Fresnel-Reflexionskoeffizienten an der Vorder- bzw. Rückseite der dünnen Schicht

d : beschreibt die Phasenänderung

Ψ, Δ : Ellipsometrische Winkel (werden gemessen)

Sind die ellipsometrischen Winkel bekannt, so erhält man die Phasenverschiebung d , woraus mittels folgender Gleichung für transparente Schichten bei bekanntem Brechungsindex n die Schichtdicke d bestimmt werden.

$$d = \frac{4p \cdot n \cdot d \cdot \cos j}{I} \quad (\text{Gl. 30})$$

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM-Analyse)

Um Informationen über die Struktur der c-BN-Schichten zu erhalten wurden Hellfeldaufnahmen dünner BN-Proben mittels eines Transmissionselektronenmikroskops JEM 2010 aufgenommen. Die Proben wurden als Probenquerschliffe präpariert. Die dazu zur Verfügung stehenden Präparationsmethoden waren die Ultramikrotomie und das Ionenstrahldünnen.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TEM-Analysen wurden die Elektronen auf 200 keV beschleunigt und anschließend durch magnetische Kondensorenlinen auf die Probe fokussiert. Auf ihrem Weg durch die Probe wechselwirken die Elektronen mit den Atomen, wobei Absorption, Beugung sowie elastische und inelastische Streuung auftreten können. Eine Kombination aus Zwischenlinsen und Projektionslinse bilden die transmittierten Elektronen auf einen Leuchtschirm ab. Zur Dokumentation sind in das Mikroskop eine Digital- und eine Videokamera eingebaut. Durch die hohe Beschleunigungsspannung und die entsprechend kleine Wellenlänge der Elektronen ($2,8 \cdot 10^{-15}$ m) können atomare Strukturen identifiziert werden. Die Punkt-zu-Punkt Auflösung des Mikroskops beträgt 0,19 nm und liegt damit unterhalb der Atomabstände der meisten Kristalle (0,2-0,6 nm). Durch die digitale Bildaufnahme ist es möglich Bilder, mathematisch auszuwerten. Mit Hilfe der FFT (Fast Fourier Transformation) kann nachträglich aus Teilbereichen der Aufnahme, eine dem Elektronenbeugungsbild äquivalente Information extrahiert werden. Dadurch ist es möglich, verschiedene Bereiche einer Schicht anhand ihrer Kristallstruktur zu identifizieren.

4 Experimenteller Aufbau

Zur Deposition von Bornitridschichten wurde eine ECWR-PACVD-Apparatur, deren Kernstück eine Zweikreis-Plasmaquelle ist, eingesetzt. Da der Aufbau und die Funktionsweise bereits ausführlich in [Goe96] dargestellt sind, soll an dieser Stelle auf die apparativen Änderungen eingegangen werden, die zur Abscheidung der BN-Schichten auf Basis des Boran-Ammonia-Komplexes als Precursormaterial erforderlich waren. Weiter wird ein Überblick über die wesentlichen Bestandteile der Apparatur sowie die hiermit verbundenen physikalischen Grundlagen gegeben.

In *Abb. 4.1* ist eine Übersichtszeichnung der PACVD-Beschichtungsapparatur dargestellt. Die vier Hauptkomponenten der Apparatur sind:

- der UHV-Rezipient mit dem integrierten Zweikreis-Plasmamodul, bestehend aus dem ECWR-Kreis zur Anregung eines Hochfrequenz-Niederdruckplasmas und dem Hochfrequenz-Diodenkreis, zur gezielten Einstellung des Ionenbeschleunigungspotentials am Substrat.
- die Vorkammer mit dem Schleusensystem für den Proben transfer,
- der Verdampferanlage zum Überführen des BH_3NH_3 -Komplexes in die Gasphase, sowie
- den Systemen zur Prozeßanalytik.

Mittels zweier Turbomolekularpumpen (Balzers TPU 330, LH Turbovac 360) wird ein Restgasdruck von 10^{-8} mbar in der Hauptkammer erreicht. Zur Bestimmung des Restgasdruckes in der Haupt- und in der Schleusenkammer werden zwei Penning-Röhren eingesetzt. Zur Totaldruckmessung in der Plasmakammer während des Beschichtungsprozesses steht ein kapazitives Manometer (MKS Baratron Meßbereich 0.1 bis 10^{-5} Torr) zur Verfügung. Die Druckmessung in diesem Gerät ist von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Gasspezies unabhängig und gewährleistet somit eine zuverlässige Bestimmung des Arbeitsgasdruckes auch in Reaktivgasplasmen. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, weil hier die Druckmessung in der Plasmakammer zur Regelung des Verdampfungsprozesses, wie in *Kap.4.2* beschrieben, herangezogen wird. Der Gasdruck an Argon und / oder Stickstoff wird über Massendurchflußreglern (Tylan: Ar: $F_{\text{max}} = 10$ sccm, N_2 : $F_{\text{max}} = 20$ sccm) eingestellt. Zusätzlich läßt sich mit einem von unten an die Plasmakammer angepaßten Leitwertregler für einen fest eingestellten Gasfluß der Druck in der Plasmakammer variieren.

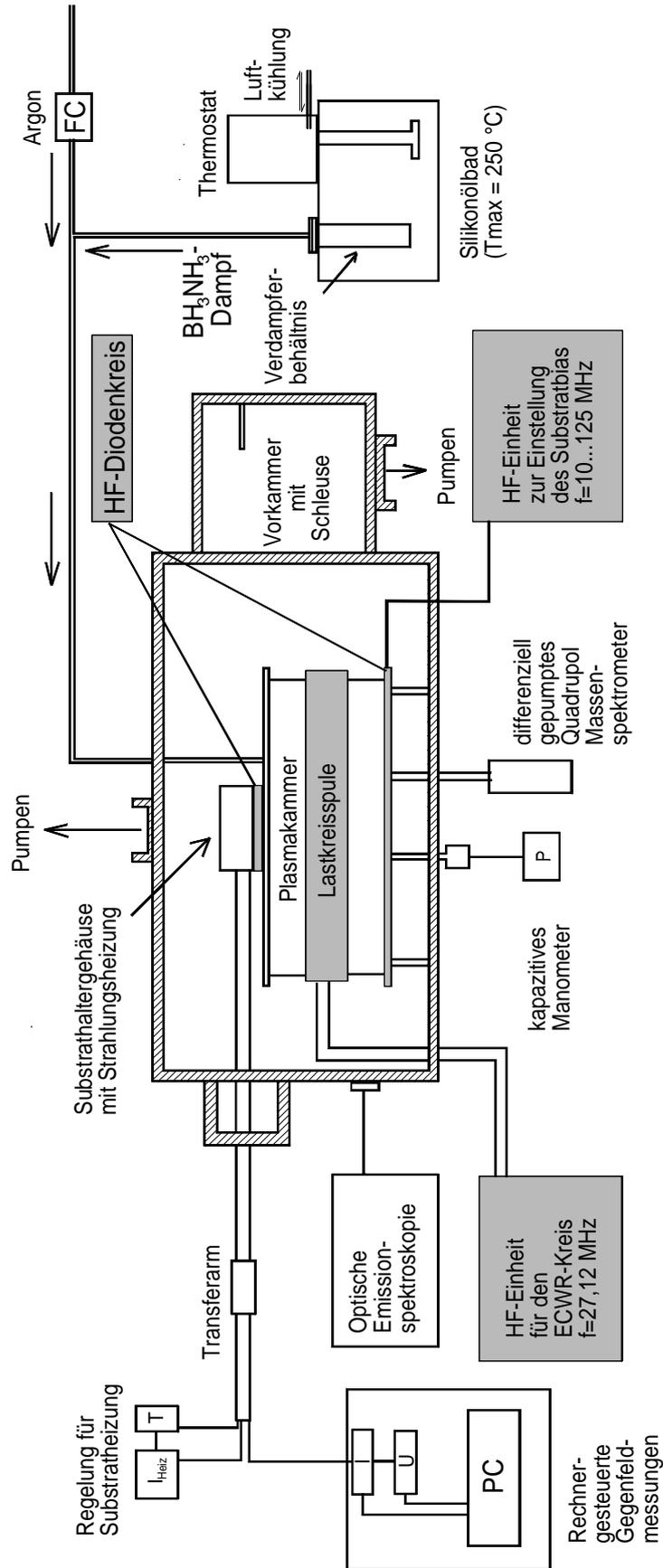


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der PACVD – Beschichtungsapparatur.

Zum Betrieb der Zweikreis-Quelle stehen zwei Hf-Sender (Siehe *Kap. 4.1.1*; *Kap. 4.1.2*) zur Verfügung. Die Einstellung der ECW-Resonanz (Siehe *Kap. 4.1.1*) geschieht mittels eines symmetrisch in Längsrichtung der Beschichtungskammer angeordneten Helmholtz-Magnetspulenpaar (hier nicht eingezeichnet).

Der Substratmanipulator besteht aus einem geerdeten rechteckigen Edelstahlgehäuse, das eine elektronisch gesteuerte Strahlungsheizung beherbergt, die Substrattemperaturen bis 500°C ermöglicht. An der Unterseite des Substrathalters kann der Probenhalter mit den Substraten über die Schleusenkammer seitlich eingeschoben werden. In den geerdeten Probenhalter, der gleichzeitig eine Elektrode des Hf-Diodenkreises bildet, ist ein Gegenfeldanalysator (Siehe *Abb. 4.10*) zur Bestimmung der Ionenbeschußparameter sowie ein Widerstandsthermometer (Pt 100), das mit der Heizungsregelung verbunden ist, untergebracht. Um die Substrate während der „Einbrennphase“ des reaktiven Plasmas abzuschirmen, ist an der Deckelplatte des Plamagefäßes ein stufenlos verstellbarer Shutter mit einer Beschichtungsöffnung von $\phi = 18$ mm angebracht. Nach Stabilisierung des Plasmas kann dann die Öffnung, zur Bestimmung der jeweiligen Beschußparameter, vor den Gegenfeldanalysator und anschließend vor eines der beiden Substrate (Siehe *Abb. 4.10*) verschoben werden. Somit können in einem Beschichtungsprozeß zwei Schichten mit unterschiedlichen Depositionsbedingungen abgeschieden werden.

4.1 Die Zweikreis-Plasmaquelle

Im Folgenden soll das Zweikreis-Plasmaquellenmodul, das den eigentlichen Beschichtungsreaktor der ECWR-PACVD-Apparatur bildet, eingehend beschrieben werden.

Das Modul setzt sich zusammen aus:

- der rechteckigen Plasmakammer mit den Innenmaßen Länge 250 mm, Breite 175 mm und Höhe 100 mm. Sie besteht aus einem rechteckigen Rahmen, der unten und oben durch eine Boden- bzw. Deckplatte aus Edelstahl abgeschlossen ist, wobei vier Wände von Tempax-Glasscheiben gebildet werden. Die Deckelplatte ist zusätzlich mit einer Führung für das Shutterblech (hier nicht eingezeichnet) mit der Beschichtungsöffnung versehen.
- dem ECWR-Kreis (rot eingezeichnet) zur Plasmaerzeugung und
- dem Hf-Diodenkreis (blau eingezeichnet) zur Einstellung der Ionenbeschleunigungsspannung.

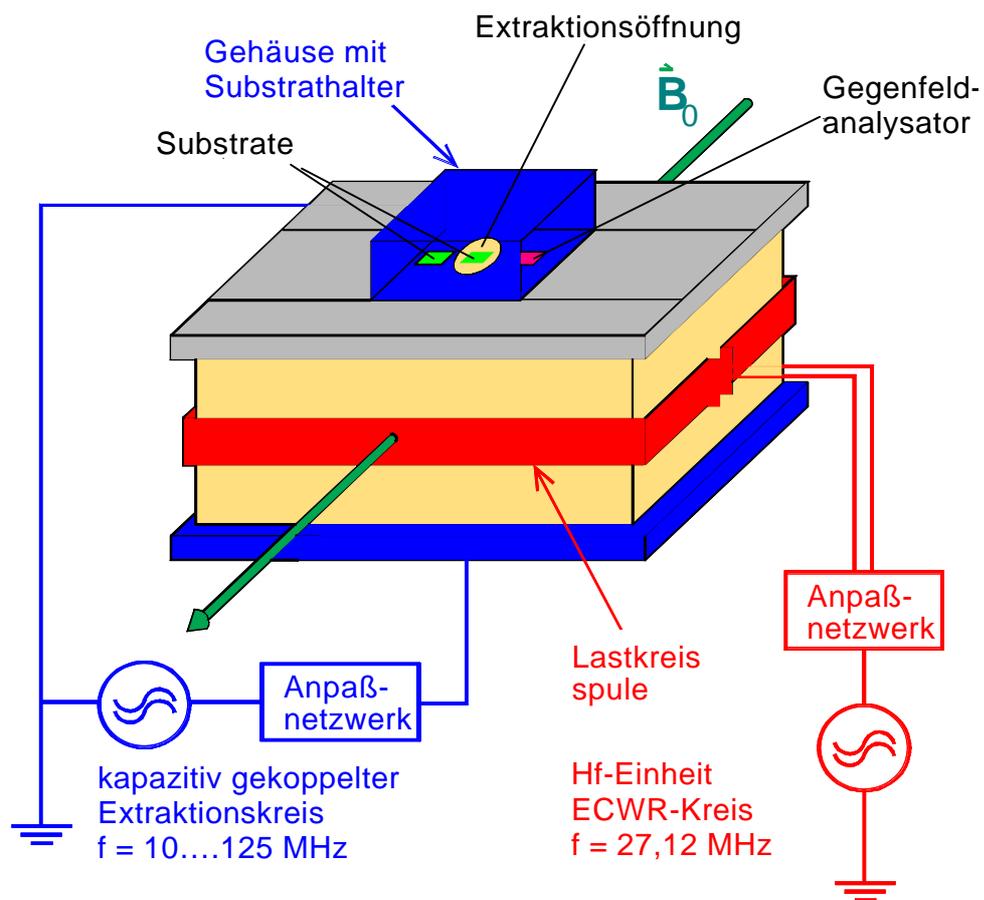


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Zweikreis-Plasmaquellenmoduls.

4.1.1 Der ECWR-Kreis

Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Apparatur wird mit der Methode der Elektronenzyklotronwellen-Resonanz -ECWR- ein Hochfrequenz-Niederdruckplasma in einem Druckbereich von 1 bis 15 μbar erzeugt. Wie in *Abb. 4.2* und *Abb. 4.3* dargestellt, wird die Hochfrequenzleistung durch eine um das Plasma gelegte einwindige Rechteckspule aus Kupfer induktiv eingekoppelt. Sie ist über ein galvanisch trennendes Anpaßnetzwerk und einen Durchgangsmeißkoppler zur Leistungsmessung mit einem Hochfrequenzgenerator (Fa. Dressler MPG 277) -Arbeitsfrequenz von 27,12 MHz - über ein Anpaßnetzwerk verbunden. Zur Einstellung der ECW-Resonanz ist dem Plasma ein homogenes statisches Magnetfeld senkrecht zur Längsachse des Plasmagefäßes überlagert.

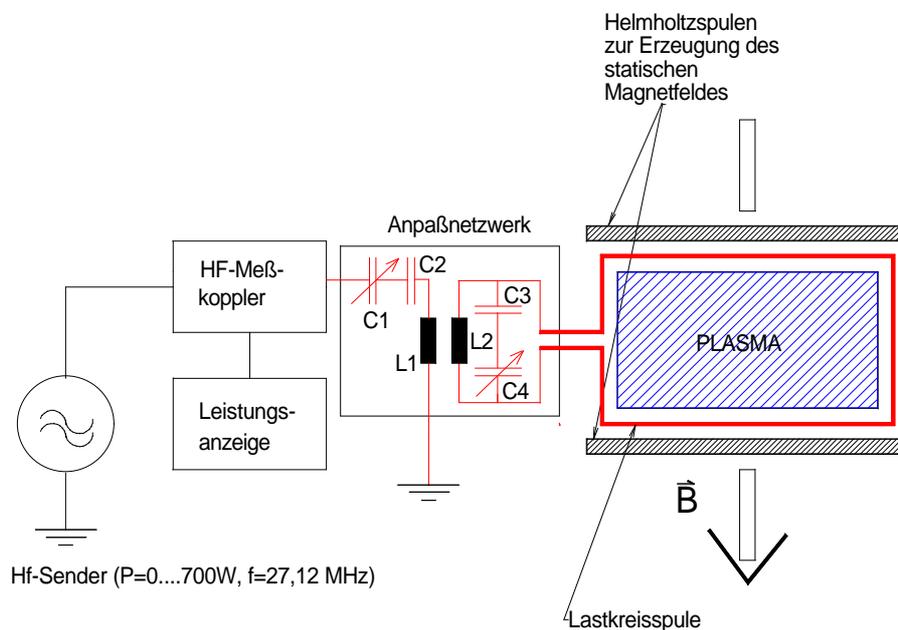


Abb. 4.3: *Prinzipieller Aufbau des ECWR-Kreises mit Anpaßnetzwerk und Hf-Meßkoppler zur Leistungsmessung. Durch den Einsatz einer 15 mm breiten Lastkreisspule, mußte das bei Goebel [Goe96] eingesetzte Anpaßnetzwerk um die Festkondensatoren C2 (300 pF) bzw. C3 (100pF) erweitert werden.*

Die von Goebel [Goe96] eingesetzte Rechteckkupferspule (1 mm Cu-Blech) mit einer Breite von 80 mm, wurde hier durch eine Cu-Rechteckspule (1 mm Cu-Blech) mit einer Breite von 15 mm ersetzt, wodurch der Abstand zwischen den Spulenkanten und der Deckel- bzw. Bodenplatte vergrößert wurde. Mit diesem Aufbau konnte auch bei höheren Drucken (ca. 1,4 μbar) in der Hauptkammer ein stabiles Arbeiten mit dem Plasmaquellenmodul gewährleistet werden, da nun im Gegensatz zu vorher, kein „parasitäres“ Plasma mehr zwischen Hf-führender Lastkreisspule und den metallischen Begrenzungsflächen der Plasmakammer zündete. Läuft eine Hf-Welle über eine metallisches Band, so kann es an den Begrenzungskanten zu Spannungsüberhöhungen kommen, die dann zu hohen Feldern

zwischen diesen und den nächstgelegenen Metallflächen und so im ungünstigsten Fall zum Zünden eines Plasmas führen können, was eine gravierende Änderung der Depositionsbedingungen (Ionenstromdichte und Ionenbeschleunigungsspannung) bewirkt. Weiter konnte durch den Einbau der schmälere Spule ein besseres Zündverhalten insbesondere bei niedrigen induktiven Leistungen (ca. 10 W) beobachtet werden. Dies ist wahrscheinlich, auf die mit der kleineren Oberfläche der Spule einhergehenden geringeren kapazitiven Verluste zurückzuführen.

In *Abb. 4.4* ist der Verlauf der Ionenstromdichte in Abhängigkeit der normierten Elektronenzyklotron-Frequenz β (Siehe *Gl.10*) zur Demonstration des ECWR-Effektes an einem reinen Argonplasma dargestellt. Der Arbeitsgasdruck sowie die induktive Leistung betragen dabei analog zu den späteren Depositionsversuchen 12,2 μbar bzw. 200 W. Der ebenfalls im Diagramm aufgetragene Verlauf der Hf-Amplitude U_{LK} an der Lastkreisspule wurde mittels einer Zweiweg-Gleichrichterschaltung [Goe96] gegen Erde abgegriffen. Die Ionenstromdichte wurde mit dem im Substrathalter integrierten Gegenfeldanalysator am Plasmarand bestimmt. Neben dem Hauptmaximum bei $\beta = 3,7$ tritt ein Nebenmaximum bei $\beta = 1,9$ auf. Beide Maxima korrelieren mit jeweils einem Minimum in der Hf-Amplitude. Eine ähnliche Abhängigkeit der Hf-Amplitude von der Magnetfeldstärke wurde bereits von Pfeiffer [Pfe66] beschrieben und als Resonanz erster Ordnung $n(\beta_1)$ interpretiert. Nach Oechsner [Oec74] ist für das Auftreten dieser Resonanz eine Mindestplasmadichte erforderlich. Vergleichende Messungen bei niedrigen induktiven Leistungen (<50 W) zeigten kein derartiges Minimum (vgl. ebenfalls [Goe96]). In der Dissertation von Scheib [Sch96] werden ähnliche Beobachtungen für ein Argonplasma bei 7,0 μbar und einer induktiven Leistung von 150 W beschrieben.

Das bei dieser Messung für höhere β auftretende „schwache Maximum“ ist auf Inhomogenitäten des Plasmas zurückzuführen. Bei einer kontinuierlichen Erhöhung der Magnetfeldstärke über den für die „Hauptresonanz“ erforderlichen Wert, ist das Wandern einer dichten (hellen) Plasmawolke in Richtung der Längsachse des Plasmagefäßes zu beobachten, was zu lokalen Erhöhungen der Stromdichte führt, d.h. in diesem Fall am Ort der Strommessung.

Weiter ist zu bemerken, daß bei der hier vorliegenden Anordnung und einer induktiven Leistung von 200 W ohne Magnetfeld ($B_0 = 0$ G) bereits recht hohe Ionenstromdichten - 0,5 mA/cm^2 - erzielt werden.

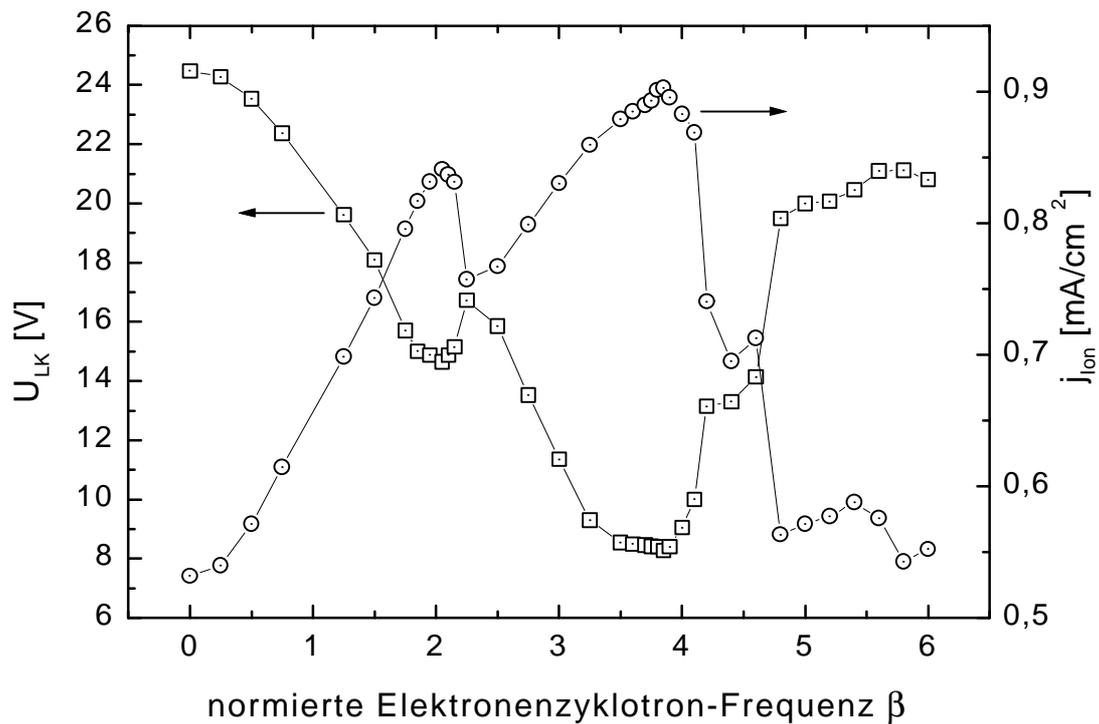


Abb. 4.4: Ionenstromdichte j_{ion} und Hf-Amplitude U_{LK} an der Lastkreisspule als Funktion der normierten Elektronenzyklotron-Frequenz β für ein reines Argonplasma bei 12,2 mbar und 200 W induktiver Leistung.

Die in der Abbildung eingetragenen Werte für β wurden nach Gl.10 berechnet, wobei sich die jeweiligen Magnetfeldstärken für den hier vorliegenden Fall hintereinander geschalteter Spulen mittels $B_0 = I_M \cdot 9,71 \cdot 10^{-4} \text{ T / A}$ [Goe96] bestimmen lassen.

4.1.2 Der Diodenkreis

Durch ein dem Plasma überlagerten Hochfrequenz-Diodenkreis (Extraktionskreis) läßt sich die Energie, der auf die Probe treffenden ionischen Plasmaspezies unter Ausnutzung des „Hochfrequenz-Self-Bias“-Effektes (Siehe Kap. 2.3.3) unabhängig vom Plasmaerzeugungsprozeß gezielt einstellen. Wie in Abb. 4.5 gezeigt, setzt sich der Diodenkreis aus der Bodenplatte des Plasmagefäßes ($A_{BP} = 458,64 \text{ cm}^2$) und dem geerdeten Substrathalter zusammen ($A_S = 2,54 \text{ cm}^2$). Bei einem Flächenverhältnis von $\gamma = A_{BP}/A_S = 180,2$ liegt der hochenergetische Ionenbeschuß nach Gl. 16 auf der Substratseite. Zur Leistungsverorgung steht ein frequenzvariabler, zweikomponentiger Hf-Generator zur Verfügung. Dieser besteht aus einem Hf-Signalgenerator (TF 2015, Marconi Instruments) der einen nachfolgenden Breitband-Leistungsverstärker (WLPG 121, Fa. Dressler, $P_{max} = 120 \text{ W}$) ansteuert. Die Matchbox besteht aus zwei abstimmbaren Kondensatoren, wobei C1 zusätzlich als „Blocking-Kondensator“ dient. Dieser verhindert einen Gleichstromfluß, wodurch sich hohe

ionenbeschleunigende Gleichspannungen vor dem Substrat ausbilden können (Siehe Kap.2.3.3).

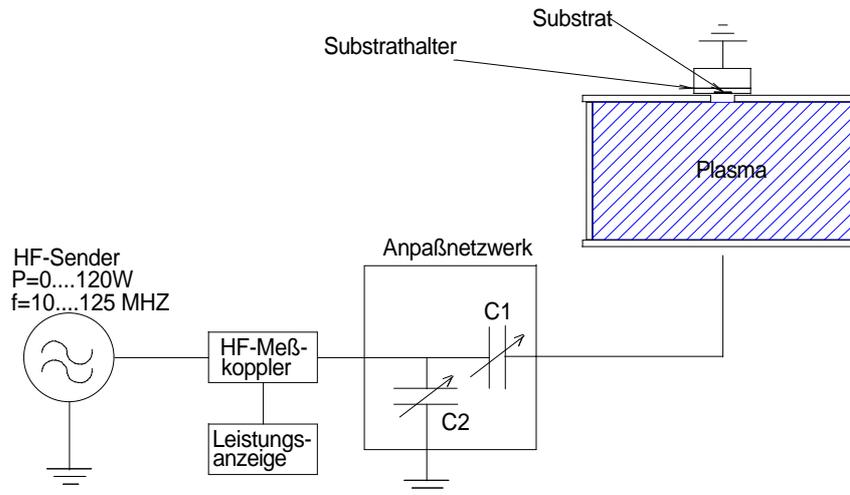


Abb. 4.5: Schematischer Aufbau des Hochfrequenz-Diodenkreises zur Einstellung der Ionenenergie ($C1 = 8,5 \dots 85 \text{ pF}$, $C2 = 19 \dots 190 \text{ pF}$).

Die sich zwischen den Kreiselektroden ausbildende Spannung U_{DK} stellt ein Maß für die Energie der extrahierten Plasmaionen dar. Sie kann mittels einer Spannungsteiler- und Siebschaltung am Ausgang des Anpaßnetzwerkes gegen Erde abgegriffen werden. Die Hf-Spannungsamplitude wird ebenfalls am Matchboxausgang über einen kapazitiven Spannungsteiler mit kombiniertem Meßgleichrichter abgeschätzt [Goe96]. In Abb. 4.6 ist der Zusammenhang zwischen U_{DK} und der Energie der auf das Substrat treffenden Ionen für eine Variation der Hf-Leistung im Diodenkreis von 0 W bis 50 W, dargestellt. Die Arbeitsfrequenz f_{kap} betrug 54,0 MHz. Die Ionenenergie und -stromdichte wurden durch Aufnahme von Gegenfeldkurven mit dem im Substrathalter integrierten Energieanalysators (Siehe Kap. 4.3.3) bestimmt. Die Halbwertsbreiten DE der Ionenenergieverteilungen wurden aus den differenzierten Gegenfeldkurven (Siehe Abb. 4.11) durch Anfitzen von Gaußfunktionen abgeschätzt. Mit zunehmender Ionenenergie steigt DE von 5 eV auf ca. 20 eV. Dies ist möglicherweise auf Stöße in der mit zunehmendem U_{DK} sich aufweitenden Randschicht zurückzuführen [Goe96]. Wie aus dem Diagramm weiter hervorgeht werden durch den Betrieb des Diodenkreises zusätzlich Ladungsträger erzeugt. Dabei steigt die Ionenstromdichte zunächst mit zunehmender Ionenenergie bzw. U_{DK} an, geht dann aber in Sättigung über. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Ionenstromdichte und -energie beim Betrieb des kapazitiven Kreis wurde ebenfalls von Goebel mit der selben Apparatur im Falle von Germanplasma gemessen [Goe96]. Eine Zunahme der Ionenstromdichte von mehr als einer Größenordnung beobachtete der Autor [Goe96] allerdings nur an sehr „schwachen“ Plasmen. Offensichtlich wird durch die große Fläche der heißen Elektrode zusätzlich Leistung in das Plasma eingespeist. Ohne ECWR-Kreis kann aber nur eine sehr schwache Entladung auf kapazitivem Wege unterhalten werden.

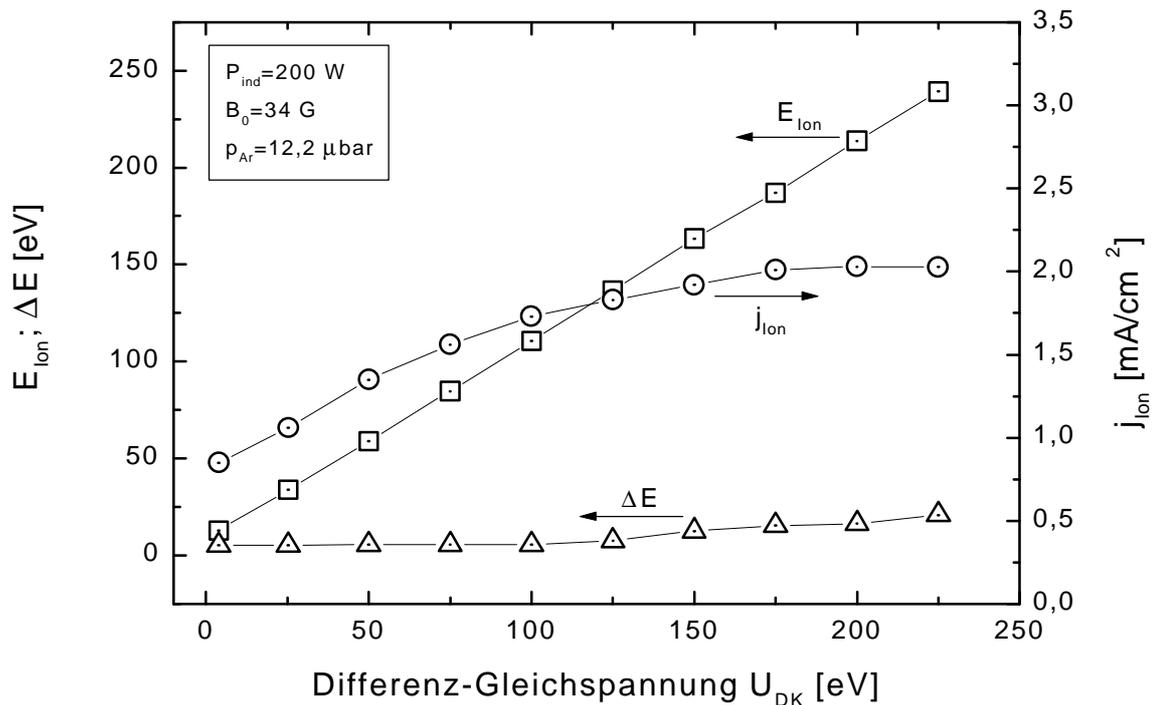


Abb. 4.6: Ionenenergie, -stromdichte und Halbwertsbreite der Ionenenergieverteilung in Abhängigkeit der Differenz-Gleichspannung U_{DK} im Hf-Diodenkreis für ein geometrisches Flächenverhältnis von $g = 180,2$. Die kapazitive Leistung wurde von 0 W bis 50 W variiert.

Um neben der Ionenenergie auch die Ionenenergieverteilung einstellen zu können, ist der Extraktionskreis mit einem frequenzvariablen Sender - $f_{kap} = 10 \dots 125$ MHz - ausgestattet. Mit der in Abb. 4.5 skizzierten Matchbox ließ sich der Diodenkreis für einen Frequenzbereich von 20 MHz bis 74 MHz gut abstimmen. Für niedrigere Frequenzen mußte die Matchbox, wie in Abb. 4.7 gezeigt, durch entsprechende Beschaltung von Spule und Kondensator angepaßt werden.

Der Zusammenhang zwischen der Breite ΔE der Energieverteilung der Ionen, die auf eine im Kontakt mit dem Plasma stehenden Elektrode treffen, läßt sich anhand von Flugzeiteffekten in Hf-modulierten Randschichten erklären. Bei hinreichender Absenkung der Arbeitsfrequenz im Diodenkreis werden die Ionenlaufzeiten durch die beschleunigende Plasmarandschicht vor dem Substrat kleiner als die Periodendauer der Hochfrequenzspannung. Da aber die Ionen zu verschiedenen Zeitpunkten der Hochfrequenzphase in die beschleunigende Plasmarandschicht eintreten, durchlaufen sie daher unterschiedliche Potentialdifferenzen in der Randschicht und erreichen die Hf-führende Elektrode bzw. hier den im Substrathalter enthaltenen Gegenfeldanalysator mit jeweils unterschiedlicher Energie. Dies drückt sich in einer Verbreiterung der Ionenenergieverteilung aus. Durch Erhöhen der Hf-Amplitude im Extraktionskreis erfahren die Ionen eine stärkere Beschleunigung, was eine Verringerung der

Aufenthaltsdauer in der Grenzschicht zur Folge hat. Dies macht sich in einer Zunahme von DE mit steigender Hf-Amplitude bzw. Ionenenergie bemerkbar. Für eine wesentlich detailliertere experimentelle und theoretische Beschreibung der Flugzeiteffekte in Hf-modulierten Randschichten und den hiermit verbundenen Auswirkungen auf die Form und Breite der Ionenenergieverteilungen, sei an dieser Stelle auf [Mar95; Mar96] verwiesen.

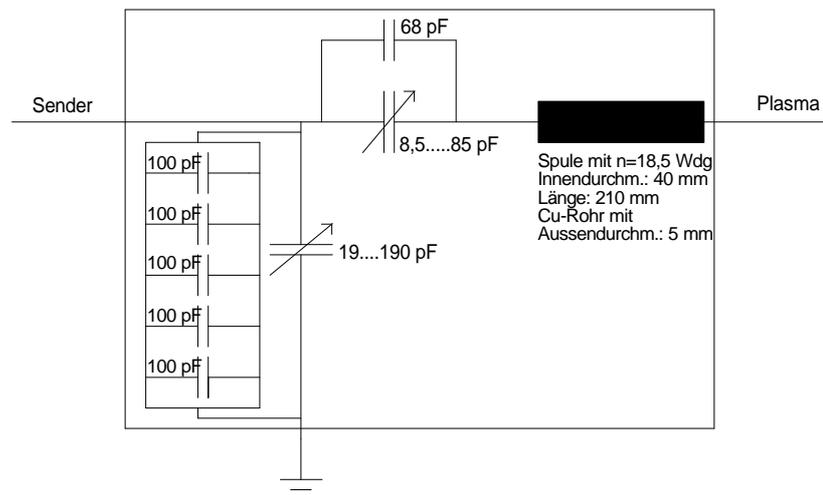


Abb. 4.7: Matchboxkonfiguration des Diodenkreises für den Betrieb mit 10,4 MHz.

4.2 Die Verdampferanlage

Zur Überführung von Boran-Ammonia in die Gasphase mußte eine spezielle Verdampferanordnung konzipiert werden, da bedingt durch die Verdampfungseigenschaften des Reaktanten der Einsatz von Widerstands- oder Elektronenstrahlverdampfer nicht in Betracht kam. Wegen des hohen Dampfdruckes des Eduktmaterials und die damit einhergehende hohe Empfindlichkeit auf bereits geringe Temperaturschwankungen, war eine hohe Temperaturstabilität sowie eine möglichst feine Einstellung bzw. Nachregelung der Heizleistung eine grundlegende Bedingung um den jeweils gewünschten Partialdruck an Boran-Ammonia gut kontrollieren zu können. Da das Verdampfergut während des Verdampfungsprozesses dazu neigt, an den Wänden des Verdampfergefäßes entlang zukriechen, mußte dieses so konstruiert werden, daß die mit BH_3NH_3 beschichtete Innenfläche des Behältnisses eine homogene Temperaturverteilung aufweist. Weiter sollte die Möglichkeit bestehen, den Heizprozeß manuell als auch mit Hilfe der Signalausgabe über einen Drucksensor zu regeln.

In *Abb. 4.8* ist der aus einer Vielzahl von Tests mit unterschiedlichen Verdampferanordnungen resultierende Aufbau dargestellt. Die gesamte Verdampferanlage setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Einer wärmeisolierten Edelstahlwanne als Badgefäß ($T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$) mit den Innenmaßen: Badöffnung [mm] 150 x 130, Badtiefe [mm] 160, erforderliches Füllvolumen [l] 4...6 (Fa. Lauda)
- Zur Energieübertragung der Heizung auf das Temperiergut dient Silikonöl (Rotitherm® H250), das an Luft (ohne Geruchsbelästigung) eine Temperaturbeständigkeit bis 250°C besitzt.
- Der Verdampfer selbst besteht aus einem zylinderförmigen Edelstahlgefäß mit einer Topftiefe von 150 mm und einem Innendurchmesser von 45 mm, das ca. 135 mm in das Silikonölbad eingetaucht ist. An der Stirnseite ist das Gefäß mit einem CF 35 Flansch, in den ein Edelstahlrohr ($\phi_{\text{innen}} = 4$ mm) eingeschweißt ist, versehen. Zum Befüllen des Verdampfers ist in der Zuleitung zum Plasmagefäß ein UHV-Ventil vorgesehen, so daß das Vakuum nicht gebrochen werden muß. In diesem Gefäß können 1,5 g an BH_3NH_3 problemlos verdampft werden, d.h. über die hierbei benetzte Fläche des Verdampfergefäßes ist eine homogene Temperaturverteilung gewährleistet. Um eine Kondensation des Dampfes in der Zuleitung zu vermeiden wird diese während den Experimenten mittels Heizbänder auf einer Temperatur von ca. 100°C gehalten.
- Zum Heizen des Bades steht ein Wärmethermostat (Fa. Lauda, Typ C6CP) zur Verfügung. Es handelt sich hierbei um eine sogenannte Zentrifugal-Drucksaugpumpe mit einer Heizleistung von 2 kW. Die Temperaturkonstanz bei 70°C im Bad wird vom Hersteller auf $0,01^{\circ}\text{C}$ angegeben. Zur Erfassung der Badtemperatur wird ein Pt100-Widerstandsthermometer welcher mit entsprechender Mikroprozeßtechnologie zur Heizregelung verbunden ist, eingesetzt. Die Heizleistung des Thermostaten kann manuell oder mittels eines entsprechenden Steuergerätes (hier Drucksensor) über einen Analogeingang (0...10 V) gesteuert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Prozeßkontrolle bietet ein integriertes Programmiermodul mit 99 Programmsegmenten, was einen vollautomatischen Ablauf des gesamten Verdampfungsprozesses erlaubt. Durch Anschluß an einen externen Rechner, über RS 232 C-Schnittstelle bietet der Wärmethermostat die Option zur vollständigen Prozeßkontrolle. Dabei würde der eigentliche Verdampferprozeß über ein entsprechendes Programm gesteuert und gleichzeitig die zu jedem Zeitpunkt vorliegenden Betriebsparameter, wie Badtemperatur, Druck in der Plasmakammer usw. gespeichert werden. Hiervon wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch kein Gebrauch gemacht.

- Zusätzlich besteht die Möglichkeit, das Bad parallel zum Heizprozeß über Kühlschlangen, die an der Pumpe angebracht sind, zu kühlen. Als Kühlmittel können Wasser oder Luft eingesetzt werden. Dies führt zu einer höheren Stabilität des Verdampfungsprozesses, da die Pumpe dauernd gegen einen Kühlkreis arbeiten muß. Ist z.B. die Heizleistung kurzzeitig zu hoch, so wird die überschüssige Wärmemenge dem Bad schneller entzogen was zu einer raschen Stabilisierung der Temperatur bzw. hier des gewünschten Partialdrucks führt.
- Der gewünschte Partialdruck $p_{BH_3NH_3}$ an BH_3NH_3 -Dampf wird direkt über die Heizleistung geregelt. Dabei wird mittels eines kapazitiven Manometers (Siehe *Abb. 4.8*) der Gesamtdruck p_{PK} in der Plasmakammer gemessen. Dieser setzt sich zusammen aus den Partialdrücken der während der Deposition eingesetzten Prozeßgase:

$$p_{PK} = p_{BH_3NH_3} + p_{Ar} + p_{N_2} \quad (\text{Gl. 31})$$

- Da der Partialdruck an Argon und/oder Stickstoff über Flußregler fest eingestellt wird, kann der Gesamtdruck als Regelgröße für den Partialdruck an Boran-Ammonia-Dampf herangezogen werden. Der zu jedem Zeitpunkt in der Plasmakammer herrschende Druck wird als analoges Signal (0...10 V) an der Steuereinheit des Drucksensors abgegriffen und über eine entsprechende Regelungselektronik (PID-Regler) zur Regelung der Heizleistung benutzt. Der zur Regelung erforderliche Sollwert für den gewünschten Partialdruck an Boran-Ammonia in der Plasmakammer wird durch den Analogwert des dabei resultierenden Gesamtdrucks gegeben.

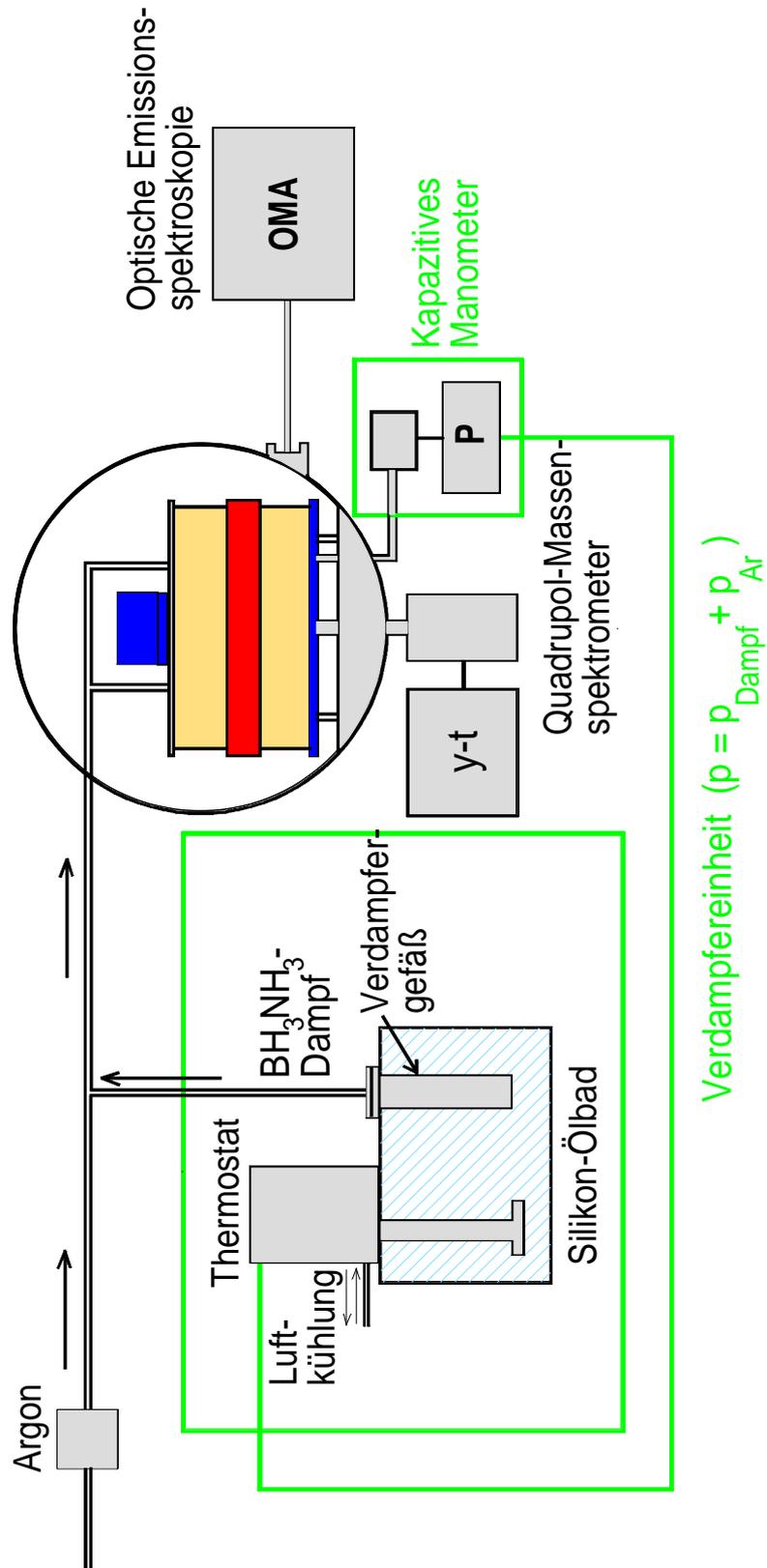


Abb. 4.8: Schematischer Aufbau zum Verdampfen von BH_3NH_3 . Die Edelstahlzuleitungen sind mit einem Heizband umwickelt um eine Kondensation des Dampfes in der Leitung zu vermeiden.

4.3 Systeme zur Prozeßanalytik

Um den Schichtabscheidungsprozeß auf der Basis von Boran-Ammonia besser kontrollieren bzw. steuern zu können wurden folgende in-situ-Analyseverfahren eingesetzt:

- ein Quadrupolmassenspektrometer zur Untersuchung der BH_3NH_3 -Dampfungensammensetzung in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur,
- ein System zur optischen Emissionsspektroskopie OES, mittels dessen die Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur beobachtet werden kann, sowie
- einem in den Substrathalter integrierten Gegenfeldanalysator zur Bestimmung der Depositionsparameter, wie Ionenstromdichte und -energie.

4.3.1 Das Quadrupolmassenspektrometer

Zur Analyse der Zusammensetzung des Boran-Ammonia-Dampfes wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ QMG 064 in Kombination mit dem Steuergerät QMS 064 der Fa. Balzers eingesetzt. Hiermit kann ein Massenbereich von 0...64 amu bei einer Auflösung von 0,5 amu untersucht werden, was für die hier vorliegenden Dampfgemische ausreichend war (Siehe *Kap. 5.4*). Dabei wurde das Modul von unten, neben den im Plasmakammerboden befindlichen Leitwertregler, an die Hauptkammer angeflanscht. Somit strömt der über den Leitwertregler austretende Dampf direkt in Richtung des Quadrupols. Um bei höheren Arbeitsgasdrücken im Bereich von 10 μbar in der Plasmakammer (1 μbar in der Hauptkammer), zuverlässige Spektren registrieren zu können, wurde das Quadrupol differentiell evakuiert. Über eine Eintrittsöffnung von $\varnothing = 1 \text{ mm}$ zur Hauptkammer hin konnte somit eine Druckstufe von drei Größenordnungen für den Betrieb bei den oben angegebenen Drücken aufgebaut werden. Die Intensitäten der einzelnen Massen konnten entweder durch direkte Abfrage am Display des Steuergerätes erhalten oder mittels der Scan-Betriebsart über den Recorder-Ausgang des Gerätes an einen y-t-Schreiber ausgegeben werden.

4.3.2 Der Optical Multichannel Analyser (OMA)

Bei Hf-Niederdruckplasmen handelt es sich um sogenannte Nichtgleichgewichtsplasmen und optisch dünne Plasmen, wodurch Kontinuumsstrahlung bei dem hieraus emittierten Licht nur eine untergeordnete Rolle spielt. Das beobachtete Emissionsspektrum wird daher von diskreten Emissionslinien und -banden (Siehe *Abb. 5.6*) dominiert. Die Wellenlänge der Strahlung reicht bei Niederdruckplasmen, in denen molekulare Gase enthalten sind, vom fernen Infrarot (Vibrations- und Rotationsspektren) bis zum Vakuumultravioletten (Molekül- und Atomspektren). Mittels der optischen Emissionsspektroskopie wurden die hier

vorliegenden Reaktivgasplasmen untersucht. Dabei dienen die beobachteten Wellenlängen oder Frequenzen der einzelnen Emissionslinien als Meßgrößen zur Charakterisierung der im Plasma enthaltenen Teilchensorten und deren Anregungszustand. Die Methode ermöglicht somit die Zusammensetzung bzw. den Zustand des Plasmas unmittelbar (in-situ) zu beobachten, ohne auf das Plasma bzw. die Plasmateilchen in irgendeiner Weise störend einzuwirken.

Wie in *Abb. 4.9* schematisch dargestellt, wird ein Teil der vom Plasma emittierten Intensität über einen Lichtleiter auf den Eintrittsspalt eines Czerny-Turner Monochromators (McPherson) geleitet. Als dispersives Element wird ein Gitter mit 1200 Strichen/mm eingesetzt.

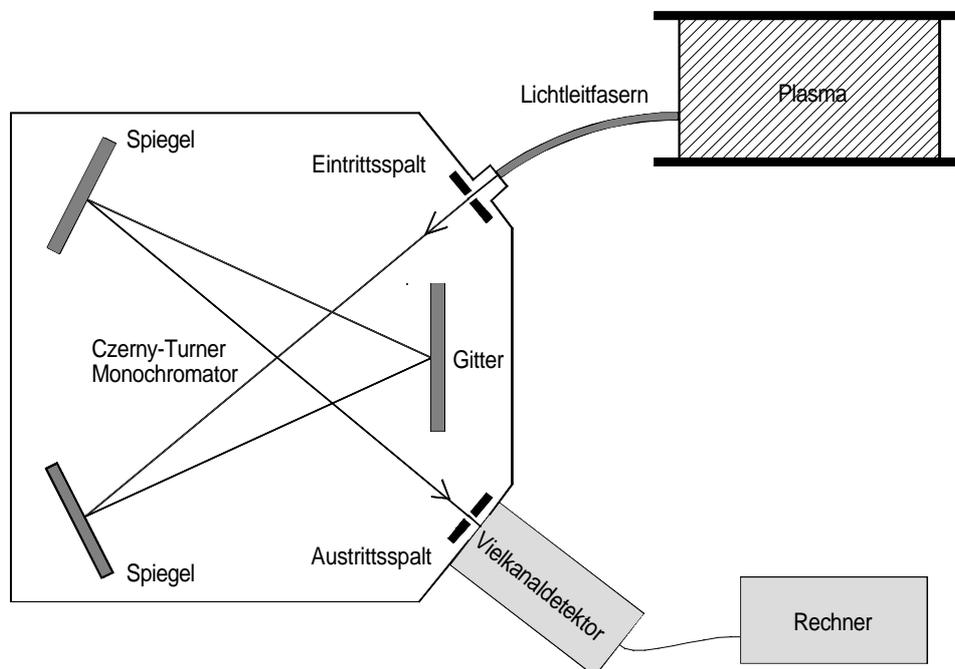


Abb. 4.9: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus zur optischen Emissionsspektroskopie.

Die beiden Spiegel dienen zum Umlenken des eintretenden bzw. des „gefilterten“ Lichtes auf das Gitter bzw. den Austrittsspalt des Monochromators, an dem ein Vielkanaldetektor angebracht ist. Dieser besteht im wesentlichen aus einem Diodenarray mit 1024 Photodioden welche über ein Peltierelement, zur Verbesserung des Signalrauschverhältnisses, bei den hier durchgeführten Messungen auf einer Temperatur von -10°C gehalten wurde. Zum Auskoppeln der zu messenden Intensität aus dem UHV-Rezipienten wurde ein Fenster aus Kodial, das im Wellenlängenbereich von 400 - 2000 nm eine Transmission von ca. 95 % besitzt, verwendet. Für Wellenlängen kleiner 400 nm wird die Intensität des zu detektierenden Lichtes durch die

zunehmende Absorption des Sichtfensters geschwächt. Weiter sei darauf hingewiesen, daß für Wellenlängen größer 500 nm die Empfindlichkeit des Detektors deutlich abnimmt und im Falle eines Vergleichs der Linienintensitäten berücksichtigt werden muß. Die hierzu erforderlichen Kalibrierungsfaktoren sind vom Hersteller angegeben. Ebenso ist zu bedenken, daß durch die Beschichtung der Glaswände des Plasmagefäßes die Transmission in Abhängigkeit der Betriebsdauer des Quellenmoduls zusätzlich geschwächt wird. Dies muß dann berücksichtigt werden wenn die Linienintensitäten als direktes Maß zur Prozeßsteuerung genutzt werden, sowie beim Vergleichen von nach verschiedenen Betriebsdauern registrierten Spektren. Eine wesentlich ausführlichere Darstellung dieses Meßverfahrens ist unter den Literaturstellen [Wie95a] und [Wie95b] gegeben.

4.3.3 Der Gegenfeldanalysator

Eine genaue Kenntnis der Depositionsparameter, wie Ionenenergie und Ionenstromdichte, sind von großer Bedeutung, da sie einen direkten Einfluß auf die Schichteigenschaften [Oec98, Wol00] haben - insbesondere im Falle der Synthese von kubischen Bornitridschichten. In *Abb. 4.10* ist der zur Bestimmung der Beschußparameter eingesetzte Gegenfeldanalysator skizziert. Der gesamte Aufbau ist in den Substrathalter integriert und ermöglicht so eine in-situ Analyse in der Substratebene. Er setzt sich zusammen aus einer

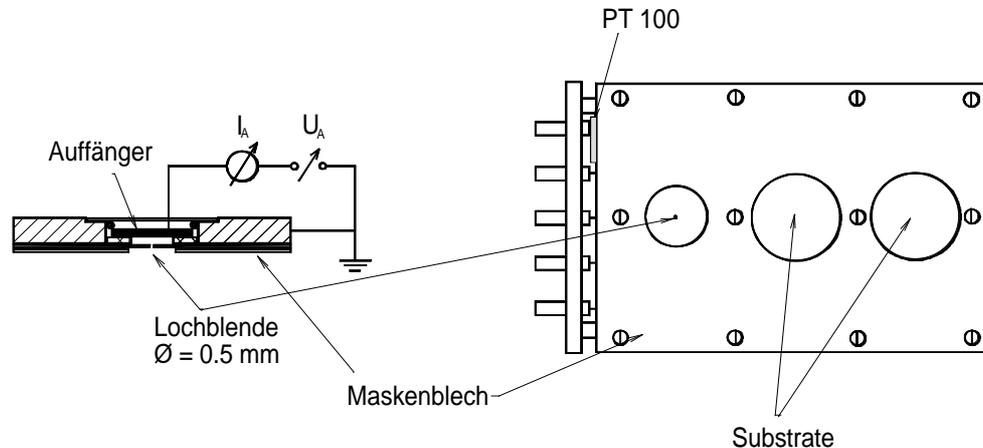


Abb. 4.10: Schemazeichnung des Substrathalters mit integriertem Gegenfeldanalysator.

isoliert angeordneten Kupferscheibe als Auffänger, die im Abstand von 1 mm hinter einer in Kontakt mit dem geerdeten Substrathalter stehenden Edelstahl-Lochblende ($\phi = 0,5$ mm), positioniert ist. Zur Aufnahme einer Gegenfeldkurve wird der Auffänger gegenüber Masse auf eine variable, die jeweilige Teilchensorte retardierende Spannung gelegt und der dabei fließende Strom mittels eines Nanoamperemeters (Keithley 480) gemessen. Die Aufnahme der Gegenfeldcharakteristik $-U_A(I_A)$ kann wahlweise rechnergesteuert durchgeführt oder bei manueller Variation des Retardierungspotentials an einem x-y-Schreiber ausgegeben werden.

Hieraus lassen sich dann die Ionenenergie-, stromdichte sowie die Halbwertsbreite DE der Ionenenergieverteilung ermitteln. In *Abb. 4.11* ist eine typische Gegenfeldcharakteristik dargestellt. Der gemessene Strom $I_A(U_A)$ setzt sich aus dem am Analysator ankommenden Ionen- ($I_{Ion}(U_A)$) und Elektronenstrom ($I_{Elek}(U_A)$) zusammen [Goe96]. Für den hier gezeigten Fall (Betrieb des Diodenkreises) entspricht für $U_A > 0$ V der gemessene Elektronenstrom dem in *Kap. 2.3.3* beschriebenen Elektronenanlaufstrompuls der während jedem Hf-Zyklus für eine kurze Dauer auf den Analysator fließt. Für $U_A \geq (E_{Ion})_{max}/e_0$, ($(E_{Ion})_{max}$: höchste Energie der extrahierten Plasmaionen) wird nur noch ein reiner Elektronenstrom gemessen. Für $U_A < (E_{Ion})_{min}/e_0$ ($(E_{Ion})_{min}$: niedrigste Energie der extrahierten Plasmaionen) ist $I_A = I_{Ion} + I_{Elek}$. Dabei entspricht für $U_A < (E_{Ion})_{min}/e_0$ ($(E_{Ion})_{min}$: niedrigste Energie der extrahierten Plasmaionen) I_{Ion} dem Ionensättigungsstrom. Für ausreichend hohe negative U_A , d.h. „größer“ als die maximale Energie der zur Wand fließenden Elektronen, fließt nur noch der reine Ionensättigungsstrom auf den Analyator (hier nicht dargestellt). Die Differenzierung der Gegenfeldkurve liefert die Energieverteilung der auf das Substrat extrahierten Plasmaionen [Mar95]. Dabei ist die Peaklage ein Maß für die Ionenenergie. Die Halbwertsbreite der Ionenenergieverteilung beträgt in diesem Falle bei 60 eV ca 5,5 eV, was einen wohldefinierten Ionenbeschuss während der Schichtdeposition bestätigt. Der Ionenstrom kann wahlweise durch Integration der Peakfläche der Energieverteilung oder durch Ausmessen der Stufenhöhe DI_A der Gegenfeldkurve [Goe96; Mar95] bestimmt werden. Die Stromdichte ergibt sich dann aus $j_{Ion} = I_{Ion} \cdot 509$ [mA/cm²], wobei 509 der Kehrwert der Lochblendenfläche ($\varnothing = 0,5$ mm) vor dem Analysator ist.

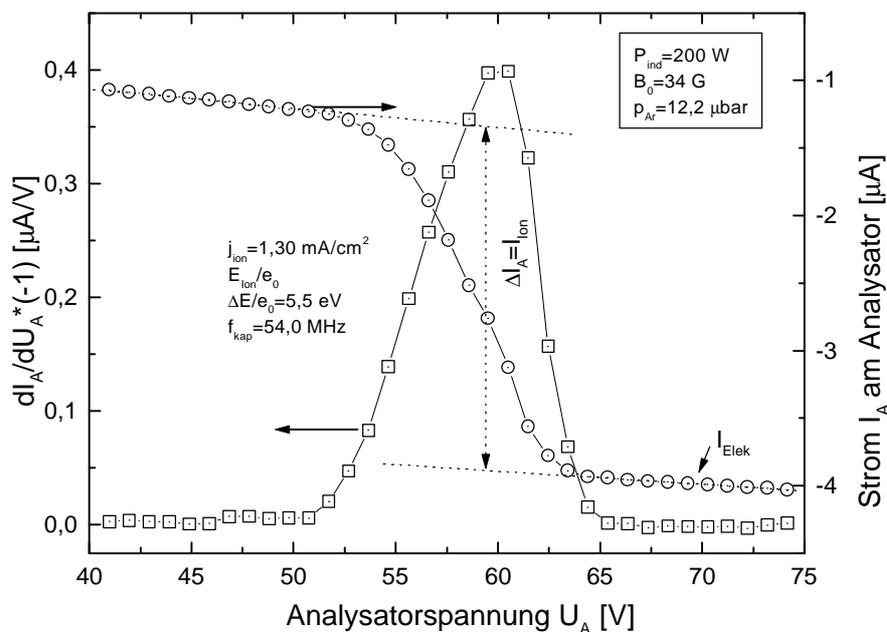


Abb. 4.11: Gegenfeldcharakteristik (Kreise) und durch Differenzierung erhaltene Energieverteilung (Rechtecke) der auf das Substrat extrahierten Plasmaionen, gemessen an einem Ar-ECWR-Plasma mit aktivem kapazitivem Kreis und einer Arbeitsfrequenz $f_{kap} = 54,0$ MHz. Dabei ist $I_A(U_A) = I_{Ion}(U_A) + I_{Elek}(U_A)$.

5 Untersuchungen zum Verdampfungsprozeß von Boran-Ammonia BH_3NH_3

Eine grundlegende Voraussetzung zur kontrollierten PACVD von BN-Schichten ist eine stationäre Plasmazusammensetzung während des Depositionsprozesses. Wie aber in der Literatur (Siehe *Kap. 2.1.2*) bereits angedeutet, können beim Einsatz von BH_3NH_3 zur BN-Synthese, Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften auftreten. Deshalb soll in diesem Teil der Arbeit geklärt werden, ob die Substanz prinzipiell zur reproduzierbaren Deposition von BN-Schichten genutzt werden kann. Im Vorfeld zu den Depositionsexperimenten wurden daher Untersuchungen bezüglich der Verdampfungseigenschaften von BH_3NH_3 und deren Auswirkungen auf die Plasmazusammensetzung während des Verdampfungsprozesses durchgeführt. Die Arbeiten hierzu lassen sich in folgende Schritte unterteilen:

1. Untersuchungen zum Verdampfen von BH_3NH_3 ; da die präzise Kontrolle des Boran-Ammonia-Partialdruckes im Arbeitsgasgemisch grundlegende Voraussetzung für alle nachfolgenden Versuche ist.
2. Untersuchungen zur Entwicklung der Plasmazusammensetzung mittels optischer Emissionsspektroskopie in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur.
3. Unterstützend zu Punkt 2, massenspektrometrische Untersuchungen in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur.

5.1 Vorbereitungen zum Verdampfungsprozeß

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Boran-Ammonia (Bst.: 28 777-1) wurde von der Firma Aldrich-Chemie bezogen. Um für alle durchgeführten Experimente identische Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde vor jedem Verdampfungsvorgang das Verdampfungsbehältnis mit Wasser und Alkohol im Ultraschallbad (ca. 15 min) gereinigt und mit einem Heißluftfön ausgeheizt. Dies war notwendig da sich nach jedem Experiment Rückstände des Boran-Ammonia-Pulvers im Verdampfer befanden, welche aber, wie später noch diskutiert wird, andere Eigenschaften als die Muttersubstanz besitzen. Folglich würde eine Nichtbeachtung dieses Sachverhalts bei jedem Verdampfungsprozeß eine andere Dampfzusammensetzung ergeben und eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wäre nicht gewährleistet.

Nach dem Reinigungsschritt wurde das Behältnis mit einer neuen, mittels einer Ultramikrowaage (4504 MP8 Sartorius, Ablesegenauigkeit $0,1 \mu\text{g}$) abgewogenen Menge an Boran-Ammonia-Pulver gefüllt. Über einen CF 35-Flansch wurde das Verdampfergefäß dann an die Zuleitung aus Edelstahlrohr ($6 \times 1 \text{ mm}$) zum Plasmagefäß angeschlossen. Um für die

Reinigungs- und Beschickungsschritte des Behältnisses das Vakuum nicht brechen zu müssen, ist in die Zuleitung ein UHV-Dosierventil eingebaut. Desweiteren erlaubt dieses Ventil eine langsame Evakuierung des Verdampfergefäßes über die Hauptkammer. Somit konnte auf eine aufwendige Konstruktion zum Abpumpen des Behältnisses mittels einer zusätzlichen Vorpumpe verzichtet werden. Nach ca. zwei Stunden lag der Restgasdruck in der Hauptkammer unterhalb 10^{-7} mbar und der Verdampfungsprozeß konnte eingeleitet werden. Um die Kondensation der Dampfteilchen in der Zuleitung zu vermeiden, wurde diese im Vorfeld jeweils für die Dauer von einer Stunde auf ca. 100°C vorgeheizt. Wie schon in *Kap. 4.2* beschrieben, wird der gewünschte Partialdruck an Boran-Ammonia über die Temperatur des Ölbad es eingestellt. Als Arbeitsgas wurde Argon oder Stickstoff mittels Massendurchflußregler in die Plasmakammer eingelassen. In dem nun folgenden Kapitel wird das Verhalten des Reaktanten bei Erwärmung diskutiert werden.

5.2 Untersuchungen zum Verdampfen von BH_3NH_3

In ersten Vorversuchen wurden kleine Mengen des Precursormaterials mittels einfacher Widerstandsheizung durch Beheizen eines Edelstahlgefäßes, als Kontainer für das Verdampfungsmaterial, mit einem Heizband [Kar93; Mic94] oder einer Heizplatte verdampft. Gegenüber den aus der Literatur bekannten Arbeiten konnte mit dieser Methode hier jedoch kein zufriedenstellendes Ergebnis erhalten werden, da sich eine präzise Kontrolle des Verdampfungsprozesses und somit des BH_3NH_3 -Partialdrucks im Plasmagefäß als schwierig gestaltete. Im Gegensatz zu Michalski et al. [Mic94] und Karim et al. [Kar93] liegt der Arbeitsgasdruck bei der hier eingesetzten Niederdruck-PACVD-Methode mit 12 μbar um ca. 3 Größenordnungen tiefer, wobei der Partialdruck an BH_3NH_3 im Arbeitsgas einige μbar beträgt. Zum BH_3NH_3 -Anteil im Gasgemisch wird von den aufgeführten Autoren keine Angaben gemacht, so daß ein direkter Vergleich zu den hier durchgeführten Untersuchungen nicht möglich ist.

Beim Arbeiten mit ECWR-Niederdruckplasmen müssen jedenfalls hohe Ansprüche an den Verdampfer gestellt werden da kurzzeitige Druckschwankungen zum „Herauslaufen“ des Plasmas aus der ECW-Resonanz führen würden (Siehe *Kap.2.3.2*). Dies hätte Änderungen in den Plasmaparametern und somit in den Depositionsbedingungen zur Folge. Weiter ist bei den ersten Verdampfungsexperimenten aufgefallen, daß im Temperaturbereich um ca. 85°C kleinste Änderungen in der Verdampfertemperatur zu einem unkontrollierbaren Abdampfverhalten der Substanz führen können, während bei höheren Temperaturen ein wesentlich ruhigeres Abdampfverhalten vorlag. Um eine höhere Stabilität des Verdampfungsprozesses zu erreichen wurde daher der Widerstandsverdampfer durch eine Verdampferanordnung mit Silikonölbad ersetzt (Siehe *Kap.4.2*).

Verdampfungscharakteristik

Im Folgenden soll das Abdampfverhalten von BH_3NH_3 beschrieben werden. Dazu wurde das Verdampferbehältnis zunächst mit einer kleinen Menge (50 mg) an BH_3NH_3 gefüllt und die Entwicklung des Drucks in der Plasmakammer, bei erloschenem Plasma, in Abhängigkeit der Temperatur des Ölbad, untersucht. Die Badtemperatur wurde über den im Thermostaten integrierten Pt100-Temperaturwiderstand erfaßt. Um das Einsetzen eines spontanen, unkontrollierten Abdampfens der Substanz zu vermeiden wurde das Ölbad zunächst schrittweise aufgeheizt und somit langsam an den oben bereits erwähnten „kritischen Punkt“ um ca. 85°C , herangeführt. Der eingestellte Partialdruck an Argon betrug hierbei $2,9 \mu\text{bar}$. In *Abb. 5.1 a* und *b* sind der Verlauf der Ölbadtemperatur und des Drucks in der Plasmakammer in Abhängigkeit der Dauer des Verdampfungsprozesses dargestellt. Der Prozeß kann dabei in drei Bereiche unterteilt werden:

Bereich 0: Aufgrund des hohen Dampfdruckes beginnt die Substanz bereits bei niedrigen Verdampfertemperaturen abzukochen. Nach jedem Heizschritt wurde bei konstanter Temperatur für eine gewisse Dauer die Druckentwicklung im Plasmagefäß beobachtet. Da im Vergleich zu einem geschlossenen Verdampfergefäß hier beständig Material über das Leitungssystem in die Hauptkammer geleitet wird, an den Wänden im Rezipienten kondensiert oder über das Vakuumsystem verloren geht, beginnt der Druck nach einer gewissen Verweildauer zu sinken. Durch entsprechende Nachreglung der Badtemperatur wird der Druck konstant gehalten bzw. erhöht.

Bereich 1: Ab einer Badtemperatur von ca. 85°C steigt dann der Druck in der Kammer über eine Zeitspanne von ca. 87 min, trotz $T_{\text{Bad}} = \text{konst.}$, stetig an und durchläuft ein Maximum. Nach einer Gesamtdauer von ca. 166 min ist der Ausgangszustand des Drucks wieder erreicht.

Bereich 2: Zur Aufrechterhaltung des sich dann einstellenden Drucks von $3,1 \mu\text{bar}$ muß anschließend beständig zunehmende Wärmeenergie mit konstanter Heizrate nachgeliefert werden. Durch Erhöhen der Heizrate steigt der Partialdruck an Boran-Ammonia, fällt aber im Gegensatz zum „Bereich 0“ bei konstanter Temperatureinstellung sofort ab (Siehe die „Druckpeaks“ im Bereich 2).

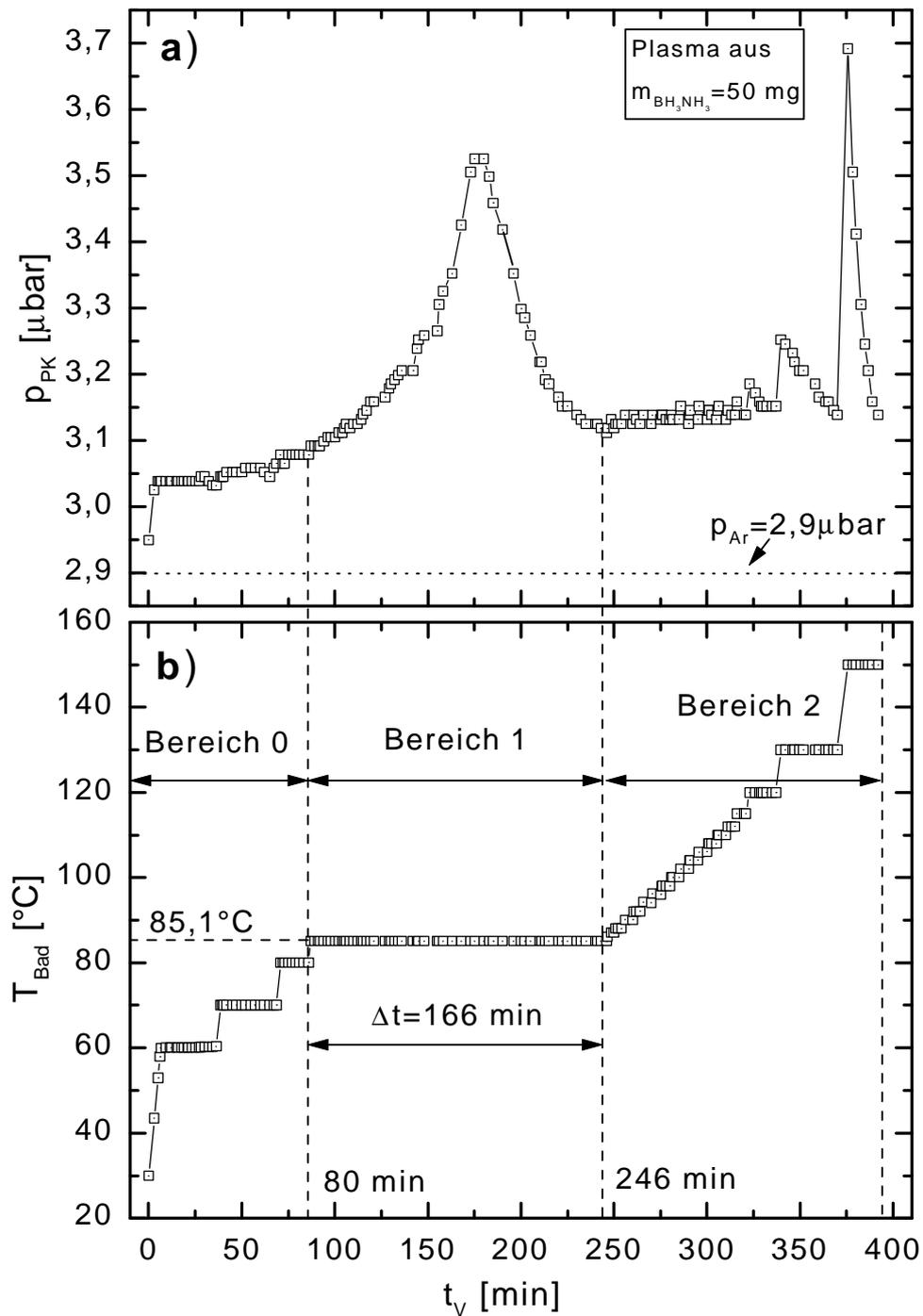


Abb. 5.1: Abdampfverhalten von Boran-Ammonia am Beispiel einer 50 mg Probe a) Druckverlauf p_{PK} in der Plasmakammer als Funktion der Verdampfungsdauer t_v . b) Temperatur T_{Bad} des Siliconölbads in Abhängigkeit von t_v .

Oberhalb einer Temperatur von 160°C fällt trotz starker Heizung der Partialdruck an Boran-Ammonia weiter ab, wie am Beispiel der Verdampfung einer 590 mg-Probe in Abb. 5.2 auf Seite 52 gezeigt wird. Dies kann jedoch nicht auf einen vollständigen Verbrauch des

Reaktanten zurückgeführt werden, da „gewichtsmäßig“ noch mindestens 1/3 der Ausgangsmenge als Restbestand im Verdampfergefäß vorhanden war.

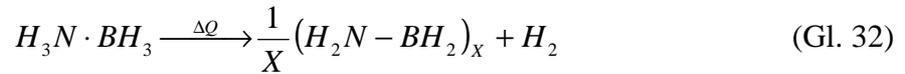
Offensichtlich hat diese Restsubstanz eine andere chemische Zusammensetzung als die Muttersubstanz BH_3NH_3 . Qualitativ läßt sich diese Vermutung durch folgende Beobachtungen untermauern:

- Es liegt ein unterschiedliches Abdampfverhalten in den drei beschriebenen Bereichen vor.
- Oberhalb 160°C konnte für die hier maximal realisierbare Temperatur von 250°C kein merkliches Abdampfen von BH_3NH_3 erhalten werden. Lediglich ein schwacher Ausstoß an Wasserstoff konnte mit dem Quadrupol nachgewiesen werden.
- Weiter zeigten Pulverproben bei denen der Verdampfungsprozeß bei einer Temperatur von 90°C unterbrochen wurde ein anderes Verhalten an Luft als diejenigen, die bis 160°C geheizt wurden. Während sich die 90°C -Proben in Kontakt mit Luft in eine „klebrige“ Masse verwandelten, zeigten die 160°C -Proben optisch keinerlei Veränderungen.
- Ebenso zeigten sich Unterschiede in den Infrarotspektren der Muttersubstanz und der 160°C -Probe.

Diese Beobachtungen lassen sich nach Hu et al. [Hu78] durch die thermische Zersetzung des BH_3NH_3 -Komplexes bei Erwärmung erklären, wobei Wasserstoff in einem sogenannten „Zwei-Stufen-Prozeß“ nach unterschiedlichem Mechanismus freigesetzt wird. Diese Schlußfolgerungen stützen die Autoren auf Untersuchungen an Boran-Ammonia-Proben mittels der thermischen Gravimetrie (TG), der Methode der differentiellen thermischen Analyse (DTA) [Wen70] sowie der Methode der Thermomanometry (TM) [Wen74]. Alle Versuche wurden dabei unter einer Stickstoffatmosphäre von einigen 100 Torr durchgeführt. Bei einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ zeigte sich bei den TG-Messungen im Bereich von 120°C bis 133°C ein starker Massenverlust von ca. 32% der Ausgangsmenge. In Korrelation hierzu ergaben die TM-Untersuchungen einen starken Druckanstieg ebenfalls ab einer Temperatur von ca. 120°C , den die Autoren auf eine heftige Reaktion bei der Wasserstoff freigesetzt wird, zurückführen. Die Messungen mittels der DTA-Technik bestätigten einen stark exothermen Reaktionsablauf. Im Vorfeld findet dabei zunächst bei ca. 112°C (Schmelztemperatur der Substanz [May72]) eine schwach endotherme Reaktion statt und geht dann bei ca. 117°C in einen stark exothermen Ablauf über. Für höhere Temperaturen (bis 200°C) wird der Verlauf der verschiedenen Verdampfungsprozesse als „wesentlich moderater“ beschrieben. Weiter machten die Autoren Temperexperimente an Boran-Ammonia bei verschiedenen Temperaturen. Dabei sammelten sie in Kühlfallen die jeweils abdampfenden Produkte und untersuchten dies zusammen mit dem verbrauchtem Boran-Ammonia mittels Infrarotspektroskopie. Basierend auf diesen Ergebnissen läßt sich nach [Hu78] das Freisetzen

von Wasserstoff als eine „Zwei-Stufen-Reaktion“ formulieren. Dabei sind für die erste Stufe zwei Reaktionswege möglich;

Schritt 1: stark exothermer Reaktionsablauf, mit zwei möglichen Abläufen



während für die zweite Stufe nur ein Weg in Frage kommt:

Schritt 2: „moderater“ Reaktionsverlauf



Basierend auf diesen Modellen kann der Kurvenverlauf in *Abb. 5.1* gedeutet werden. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß im Vergleich zu [Hu78] einerseits der Arbeitsgasdruck bei allen hier durchgeführten Versuchen im Bereich von 1 bis 1,3 μbar lag und zum anderen die Aufheizgeschwindigkeit deutlich unterschiedlich ist. Aufgrund des wesentlich niedrigeren Arbeitsgasdruckes beginnt hier im Gegensatz zu [Hu78] schon bei ca. 85°C der Druck anzusteigen. Während bei [Hu78] die Substanz mit konstanter Heizrate aufgeheizt wird, wird in unserem Fall die Substanz auf konstanter Temperatur gehalten. Die für den Druckanstieg erforderliche Energie, um BH_3NH_3 vermehrt in die Gasphase zu überführen, muß daher vom H_2 -Eliminationsprozeß geliefert werden. Nach Abschluß dieses Prozesses ist, um einen bestimmten Druck aufrecht zu erhalten, ein beständiges Nachheizen erforderlich. Dies wird verständlich wenn man bedenkt, daß sich die Zusammensetzung der Substanz nach den vorher beschriebenen Gleichungen von Bereich 1 zu Bereich 2 geändert hat. Der nach Abschluß des ersten Reaktionsschrittes vorliegende Stoff gehört zur Gruppe der Aminoborane mit monomerem $\text{H}_2\text{B-NH}_2$ als Grundsubstanz. Diese Substanz hat offensichtlich ein von BH_3NH_3 verschiedenes Abdampfverhalten bzw. Dampfdruck. Die weitere Überführung in die Gasphase erfordert daher eine höhere Verdampfer Temperatur. Dabei wird der Substanz weiter Wasserstoff entzogen und es findet eine Umwandlung des Eduktes nach *Gl. 34* statt wobei ein Produkt mit wesentlich niedrigerem Dampfdruck entsteht. Dies erklärt auch den in *Abb. 5.2* gezeigten Kurvenverlauf. Im Laufe der Zeit steht immer weniger verdampfungs-fähiges Material zur Verfügung was ein verstärktes Nachheizen zur Aufrechthaltung des gewünschten Drucks erfordert. Nach einer gewissen Verdampfungsdauer ist der Umsetzungsprozeß vollständig abgeschlossen und für den hier realisierbaren

Temperaturbereich, alle verdampfbare Substanz verbraucht. Dies spiegelt sich in einem starken Abfallen des Drucks p_{PK} in der Plasmakammer wider (Siehe *Abb. 5.2*).

Kontrolliertes Verdampfen der BH_3NH_3 -Verbindung

Soll BH_3NH_3 als Precursor für Beschichtungsverfahren eingesetzt werden, so ist ein stabiler Verdampfungsablauf der Substanz über größere Zeiträume erforderlich. Deshalb wurden zunächst eine Reihe von Vorversuchen zur Regelung des Partialdrucks an BH_3NH_3 -Dampf durchgeführt, wobei jeweils p_{PK} und T_{Bad} in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer t_V aufgenommen wurden. Es zeigte sich, daß durch entsprechende Prozeßführung eine gezielte Kontrolle des Drucks direkt über die Heizleistung möglich ist und dieser über längere Zeit konstant gehalten werden kann. Dabei hängt die Stabilität am Anfang des Verdampfungsprozesses von der Vorheizdauer ab. Die in den folgenden Diagrammen jeweils mit „stationäre Plasmabedingungen“ gekennzeichneten Zeiträume, liegen im Bereich 2 aus *Abb. 5.1* und werden in *Kap. 5.3* erläutert.

In *Abb. 5.2* ist der Temperatur- und Druckverlauf für das Verdampfen einer 590 mg-Probe dargestellt. Vor dem Zeitpunkt $t_V = 0$ min wurde das Verdampferbehältnis in einem Zeitraum von 90 min auf 75°C hochgeheizt, wodurch eine homogene Temperaturverteilung entlang des Behältnisses garantiert war. Anschließend wurde durch schnelles Hochheizen (ca. 3 min) des Verdampfergefäßes auf 92°C , die erste Reaktionsstufe eingeleitet. Nach Ablauf der stark exothermen Reaktionsstufe wurde durch entsprechendes Hochfahren der Badtemperatur ein Gesamtdruck von $7,4 \mu\text{bar}$ in der Plasmakammer eingestellt und für die Dauer von ca. 30 min

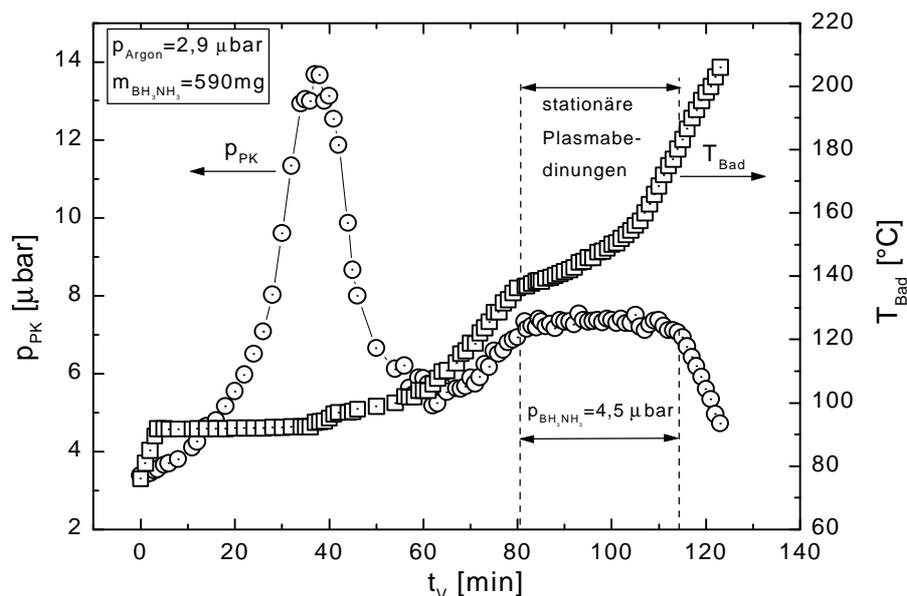


Abb. 5.2: Temperatur- und Druckverlauf beim Verdampfen einer 590 mg BH_3NH_3 -Probe. Der Partialdruck an Boran-Ammonia wurde auf $4,5 \text{ mbar}$ eingestellt.

aufrecht erhalten. Anschließend fällt der Druck p_{PK} in der Kammer stark ab, da aufgrund des bereits diskutierten Umwandlungsprozesses alle verdampfbare Substanz verbraucht ist.

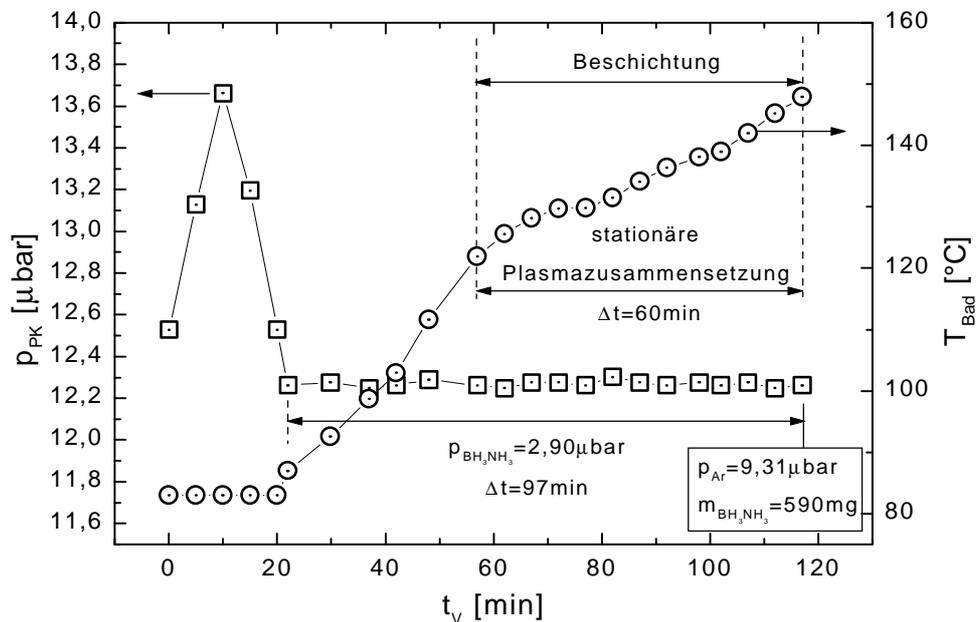


Abb. 5.3: Temperatur- und Druckverlauf beim Verdampfen einer Boran-Ammonia-Probe von 590 mg. Der Partialdruck an BH_3NH_3 wurde auf 2,90 mbar eingestellt.

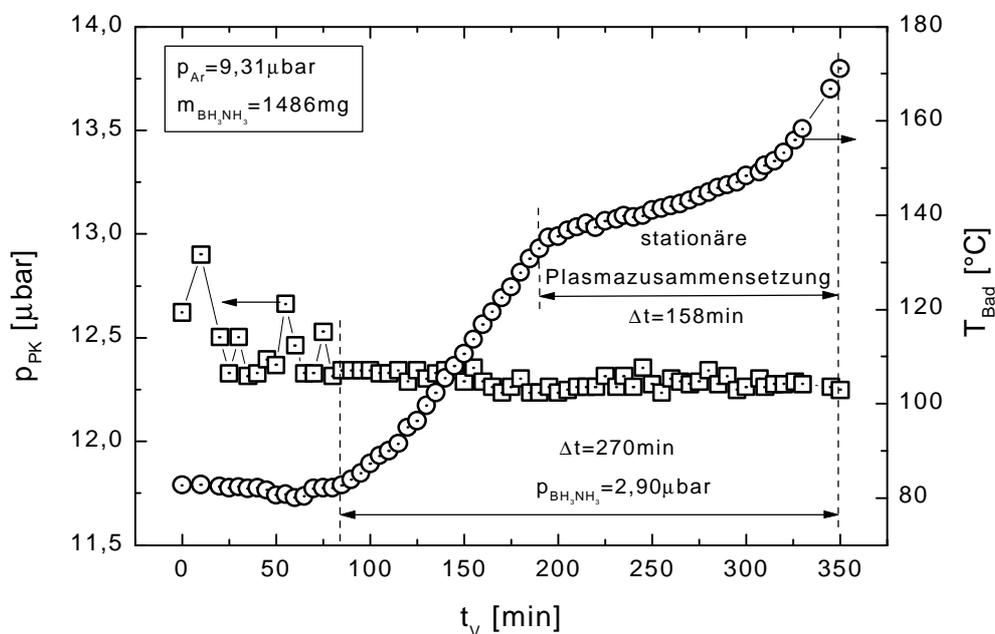


Abb. 5.4: Temperatur- und Druckverlauf beim Verdampfen einer 1486 mg BH_3NH_3 -Probe. Der Druck wurde über die Heizleistung auf 2,90 mbar eingestellt.

Wird bei gleicher Menge an BH_3NH_3 (590 mg) der Boran-Ammonia-Partialdruck reduziert und die Badtemperatur in der Vorheizphase über einen Zeitraum von 120 min an den „kritischen Punkt“ von 85°C herangeführt, so wird der Bereich in dem konstante Druckbedingungen vorliegen verdreifacht (Siehe *Abb. 5.3*). Während der Vorheizphase wird bereits ständig Wasserstoff ausgestoßen, wodurch die Reaktionsstufe 1 bedeutend moderater abläuft und der Verdampfungsprozeß im Gegensatz zum vorherigen Versuch früher kontrolliert werden kann. Weiterhin führt das Verdampfen einer größeren Menge an BH_3NH_3 bei gleichem Partialdruck erwartungsgemäß ebenfalls zu einer Dehnung des Bereichs konstanter Druckbedingungen, wie dies anhand der Kurvenverläufe in *Abb. 5.4* bestätigt wird. Bei diesem Versuch wurde das Ölbad im „kritischen Bereich“ gleichzeitig mittels Druckluft gekühlt, wodurch der Substanz Wärmeenergie entzogen wurde und die heftige Druckentwicklung ausblieb. Dadurch konnte für die Dauer von ca. 250 min ein stabiler Druckverlauf geschaffen werden.

Wird statt Argon Stickstoff als Arbeitsgas eingesetzt, so hat dies keinen Einfluß auf den prinzipiellen Verlauf der Abdampfcharakteristik des Komplexes wie in *Abb. 5.5* dargestellt.

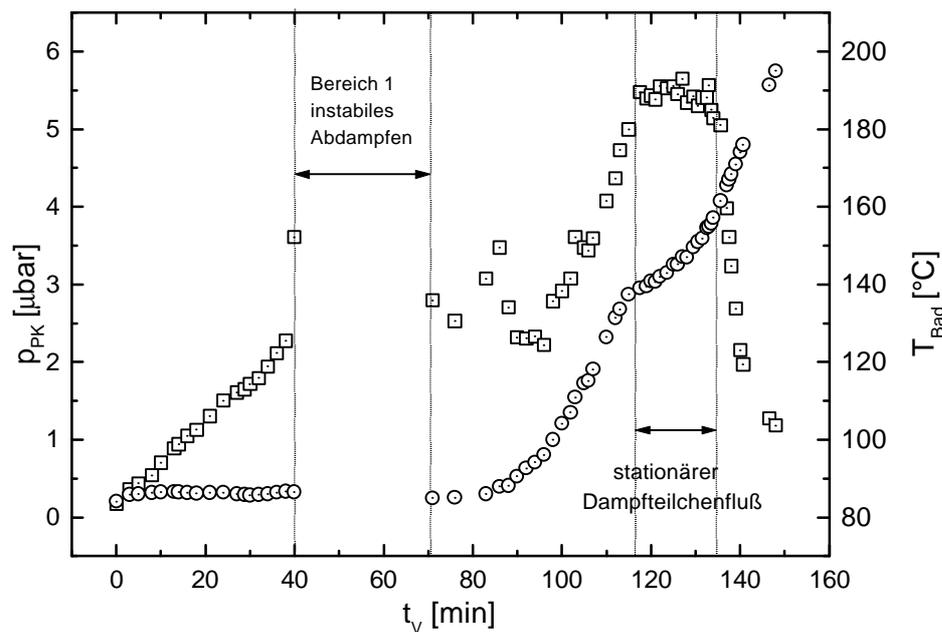


Abb. 5.5: Temperatur- und Druckverlauf in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer beim Verdampfen einer 590 mg Probe. Als Arbeitsgas wurde Stickstoff mit $p_{\text{N}_2} = 4,65 \text{ mbar}$ eingesetzt. Im Bereich 1 wurde die Verdampfer Temperatur konstant gehalten. Zum Bereich „stationäre Dampfteilchenfluß“, siehe Kap. 5.4.

5.3 Optische Emissionsspektroskopie an BH_3NH_3 -Ar-Gasgemischen

Wie im vorhergehenden Kapitel diskutiert, ändert sich in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur die chemische Zusammensetzung der Verbindung BH_3NH_3 . In dem nun folgenden Kapitel soll beschrieben werden in welcher Form sich dies in der Plasmazusammensetzung widerspiegelt, da neben einem druckmäßig stabilen Verdampfungsprozeß auch stationäre Plasmabedingungen für ein kontrolliertes PACVD-Verfahren notwendig sind. Dazu wurden parallel zu den in *Kap. 5.2* vorgestellten Verdampfungsprozessen Untersuchungen mittels optischer Emissionsspektroskopie durchgeführt. Hauptsächlich wurden dabei BH_3NH_3 -Ar-Plasmen, wie sie später bei den BN-Schichtabscheidungen zum Einsatz kamen, betrachtet. Zur Kontrolle der zeit- und temperaturabhängigen Entwicklung der Plasmazusammensetzung diene hierbei ein schmaler Ausschnitt des emittierten optischen Spektrums (Siehe *Abb. 5.6* und *Abb. 5.7*).

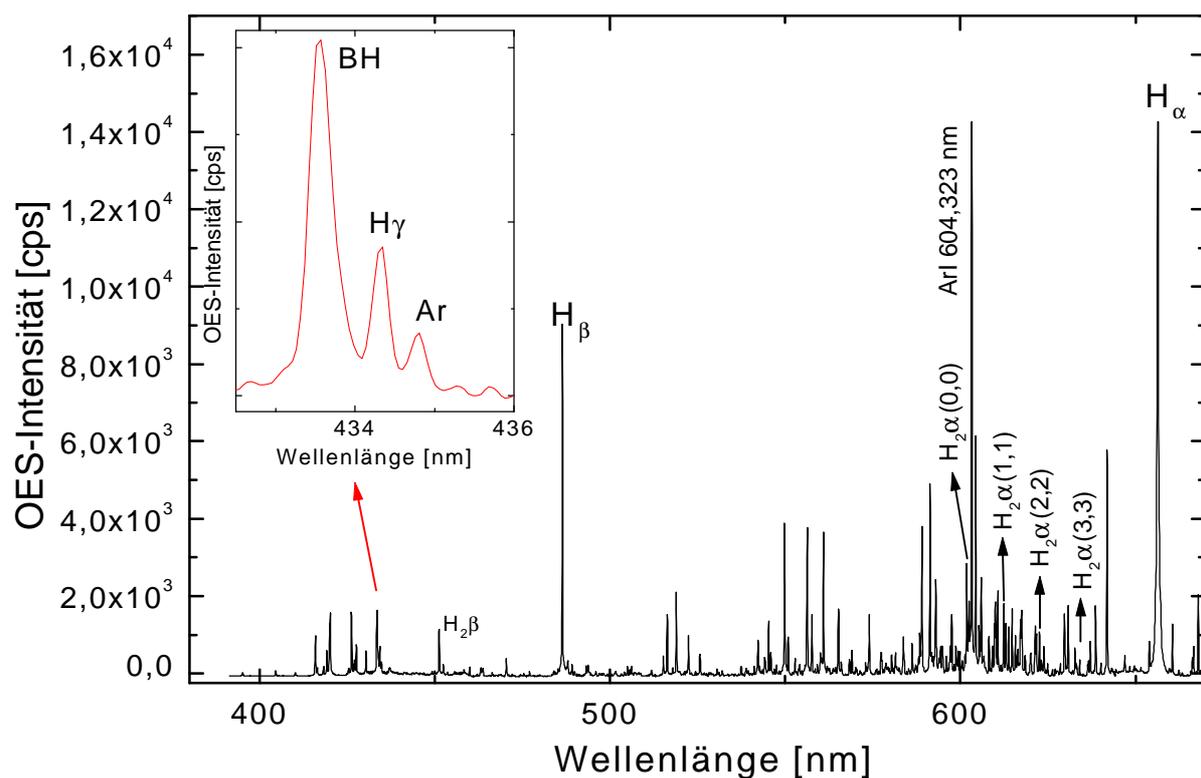


Abb. 5.6: OES-Übersichtsspektrum eines BH_3NH_3 -Ar-Gasgemisches mit $p_{\text{BH}_3\text{NH}_3} = 2,9 \text{ mbar}$ und $p_{\text{Ar}} = 9,3 \text{ mbar}$ bei einer induktiven Leistung $P_{\text{ind}} = 200 \text{ W}$ und $B_0 = 34 \text{ Gauß}$. Die Badtemperatur betrug ca. 130°C .

In *Abb. 5.6* ist ein Übersichtsspektrum eines BH_3NH_3 -Ar-Gasgemisches für den Wellenlängenbereich von $380 \text{ nm} - 670 \text{ nm}$ dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, setzt sich das Plasma aus einer Vielzahl von Emissionslinien resultierend aus den angeregten

bzw. ionisierten BH_3NH_3 -Dissoziationsprodukten sowie den angeregten atomaren bzw. ionischen Übergängen des Argons zusammen. Die dominierenden Linien im aufgeführten Bereich sind die H_α - und H_β -Linien der H-Balmerserie, des im Plasma vorliegenden atomaren Wasserstoffs (Siehe *Tab. 5.1*) sowie eine ArI-Linie des neutralen Argons [Cro96]. Der vergrößert dargestellte Bereich zeigt die im Folgenden zur Kontrolle des Verdampfungsablaufs benutzten Linien der BH-Molekülbande (433,2 nm) und die H_γ -Linie (434,1 nm). Im Wellenlängenbereich oberhalb 670 nm (nicht gezeigt) wird das Spektrum von den ArI-Linien des neutralen Argon dominiert. Unterhalb 350 nm wird das emittierte Licht von der BN-Beschichtung der Glaswände des Plasmagefäßes vollständig absorbiert. Während sich eine Vielzahl der optischen Übergänge nach Crollly [Cro96] für Argon gut zuordnen lassen, ist dies für die möglichen optischen Übergänge der dissoziierten Boran-Ammonia-Verbindung, aufgrund der Linienvielfalt sowie mangelnder Literaturdaten kaum möglich.

In *Tab. 5.1* sind einige aus der Zersetzung des wasserstoffhaltigen Precursors BH_3NH_3 resultierende, charakteristische optische Emissionslinien, welche sich im Spektrum eindeutig identifizieren lassen, zusammengestellt. Zur Kontrolle der Plasmazusammensetzung während

Übergang	Wellenlänge [nm]	Energieniveau [eV]	Schwelle
H_α (n=3) \rightarrow (n=2)	656,3	12,09	19,5
H_β (n=4) \rightarrow (n=2)	486,1	12,74	19,5
H_γ (n=5) \rightarrow (n=2)	434,1	13,05	19,5
BH-Emissionsbande	424,59 –		
$\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma$	443,37		

Tab. 5.1: Zusammenstellung der von Boran-Ammonia-Produkten eindeutig zu identifizierenden optischen Emissionsübergänge.

des Verdampfungsprozesses wurden die in der Tabelle fett eingetragenen Linien verwendet. Eine Änderung der Dampfzusammensetzung mit $T_{\text{Bad}}(t)$ bei $p_{\text{BH}_3\text{NH}_3} = \text{konst}$ und $p_{\text{Ar}} = \text{konst}$ hat direkten Einfluß auf die Plasmazusammensetzung, was sich in den OES-Intensitäten der verschiedenen Dissoziationsprodukten, widerspiegelt [Sch96]. Dies wird am Beispiel für die BH-Linie sowie die H_γ -Linie in *Abb. 5.7* deutlich. Die Spektren wurden während dem in *Abb. 5.3* dargestellten Verdampfungsprozeß einer 590mg BH_3NH_3 -Probe zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen.

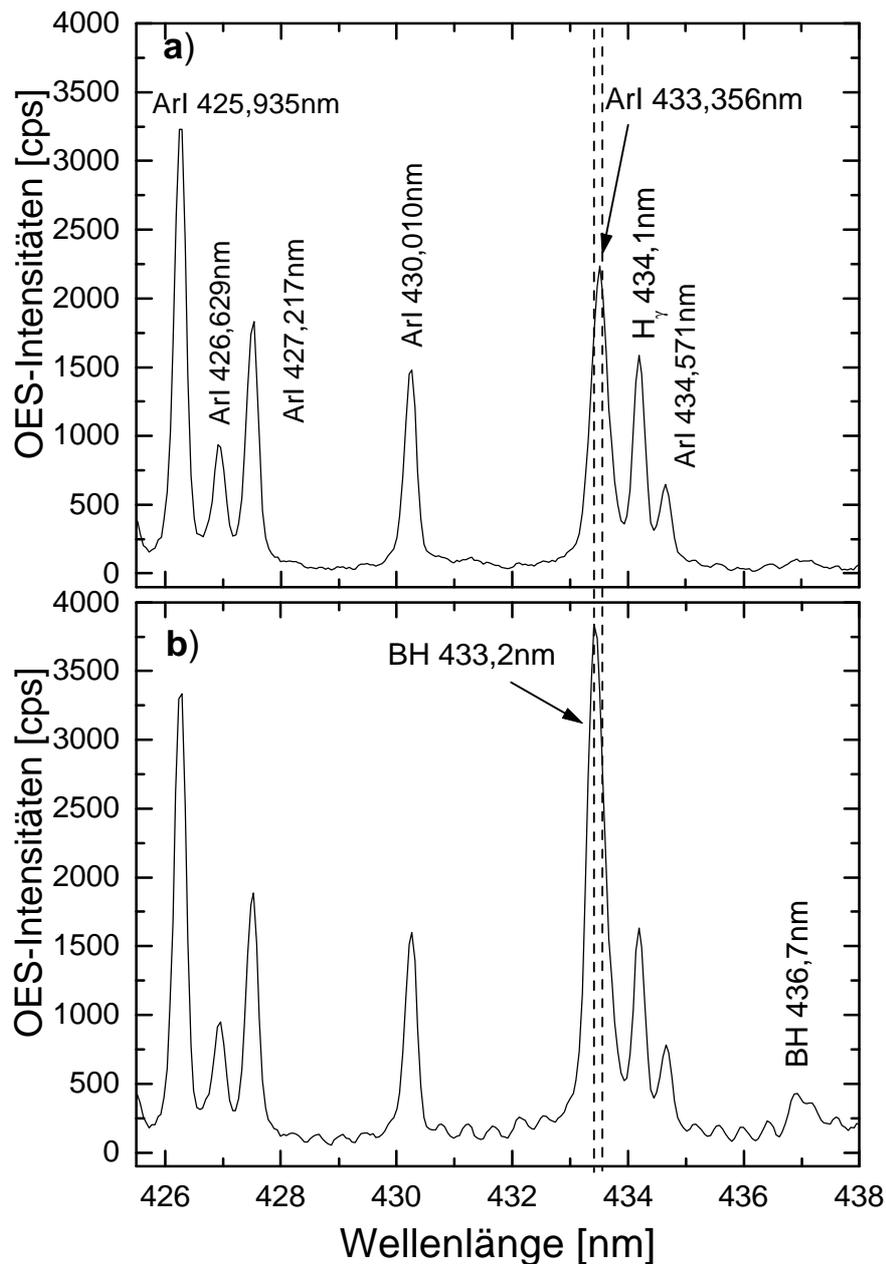


Abb. 5.7: Vergleich zweier OES-Spektren im Wellenlängenbereich von 425,5 nm bis 438 nm aufgenommen während eines Verdampfungsprozesses a) bei $T_{\text{Bad}} = 83^\circ\text{C}$ und $p_{\text{PK}} = 12,2 \text{ mbar}$ und b) bei $T_{\text{Bad}} = 142^\circ\text{C}$ und $p_{\text{PK}} = 12,2 \text{ mbar}$. Plasmabetriebsbedingungen: $P_{\text{ind}} = 200 \text{ W}$; $B_0 = 34 \text{ G}$; $p_{\text{Ar}} = 9,3 \text{ mbar}$.

Ein Vergleich der Spektren in Abb. 5.7 a) und b) zeigt, daß trotz gleichem Partialdruck an BH_3NH_3 -Dampf und Argon sowie gleichen Plasmabetriebsbedingungen eine unterschiedliche Plasmazusammensetzung vorliegt. So wird im Falle niedriger Badtemperatur ($T_{\text{Bad}} = 83^\circ\text{C}$) das Spektrum hauptsächlich von den ArI-Linien des Argons [Cro96] dominiert. Lediglich die H_γ -Linie deutet für den dargestellten Wellenlängenbereich auf das Vorhandensein einer anderen Substanz im Plasma hin. Bei einer Badtemperatur von 142°C hingegen, liegt eine stark ausgeprägte Emissionslinie bei 433,2 nm vor. Diese ist auf die BH-Linie der BH-

Molekülbande zurückzuführen. Parallel dazu tritt eine schwache BH-Emissionslinie bei 436,7 nm auf. Offensichtlich spiegelt sich die im vorherigen Kapitel beschriebene zeitliche und temperaturabhängige Änderung des Abdampfverhaltens auch in der Plasmazusammensetzung wieder.

Während in *Abb. 5.7 b)* die Präsenz von BH-Molekülen im Plasma durch die starke Emissionslinie bei 433,2 nm bestätigt wird, kann über das Vorhandensein von BH-Teilchen im Plasma im Falle der niedrigeren Badtemperatur von 83°C keine eindeutige Aussage gemacht werden. Wegen der eng benachbarten ArI-Linie bei 433,356 nm [Cro96] wird eine mögliche, schwach ausgeprägte BH-Emissionslinie von der ArI-Linie bei 433,356 nm überdeckt. Dies wird durch das in *Abb. 5.8* gezeigte OES-Spektrum für den Wellenlängenbereich von 425,5 nm bis 438 nm eines reinen Argonplasmas ($p_{\text{Ar}} = 12,2 \mu\text{bar}$; $P_{\text{ind}} = 200 \text{ W}$; $B_0 = 34 \text{ G}$) verdeutlicht.

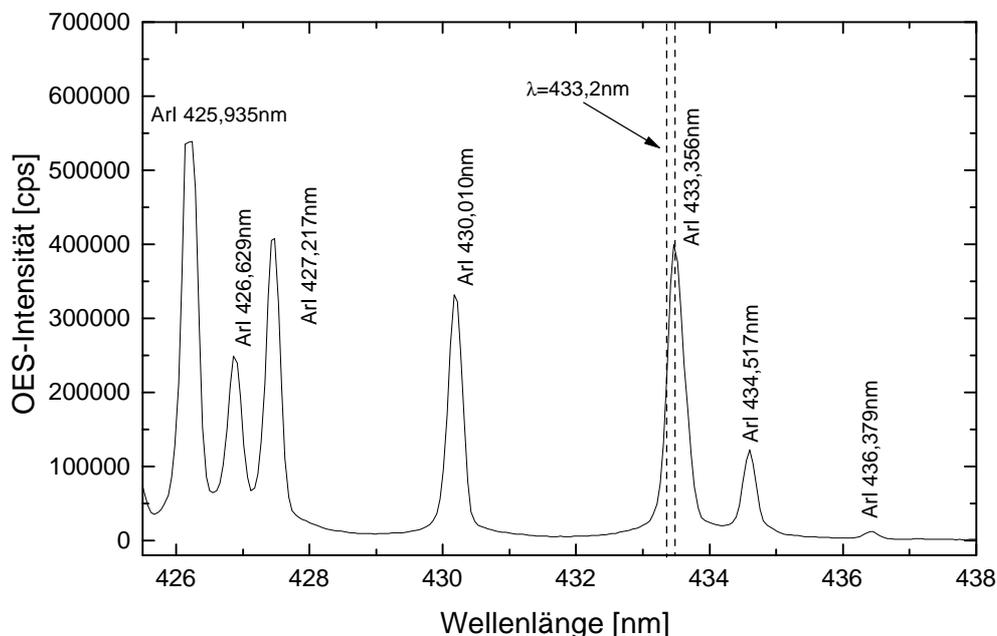


Abb. 5.8: OES-Spektrum im Wellenlängenbereich von 425,5 nm bis 438 nm aufgenommen an einem reinen Ar-Plasma mit $p_{\text{Ar}} = 12,2 \mu\text{bar}$. Plasmabetriebsbedingungen: $P_{\text{ind}} = 200 \text{ W}$; $B_0 = 34 \text{ G}$. Zuordnung der Linien aus [Cro96].

In *Abb. 5.9* ist der zeitliche Verlauf der OES-Intensitäten der BH- und H γ -Linien für den Verdampfungsprozeß nach *Abb. 5.3*, dargestellt. Erst nach einer bestimmten Vorlaufzeit liegen stationäre Plasmabedingungen vor, wie durch den zeitlich konstanten Verlauf aller betrachteten Linienintensitäten bestätigt wird. Dies ist auf die Änderung der Zusammensetzung des Dampfteilchenflusses während dem Verdampfungsprozeß zurückzuführen, wie in *Kap. 5.4* mittels massenspektrometrischer Untersuchungen gezeigt wird.

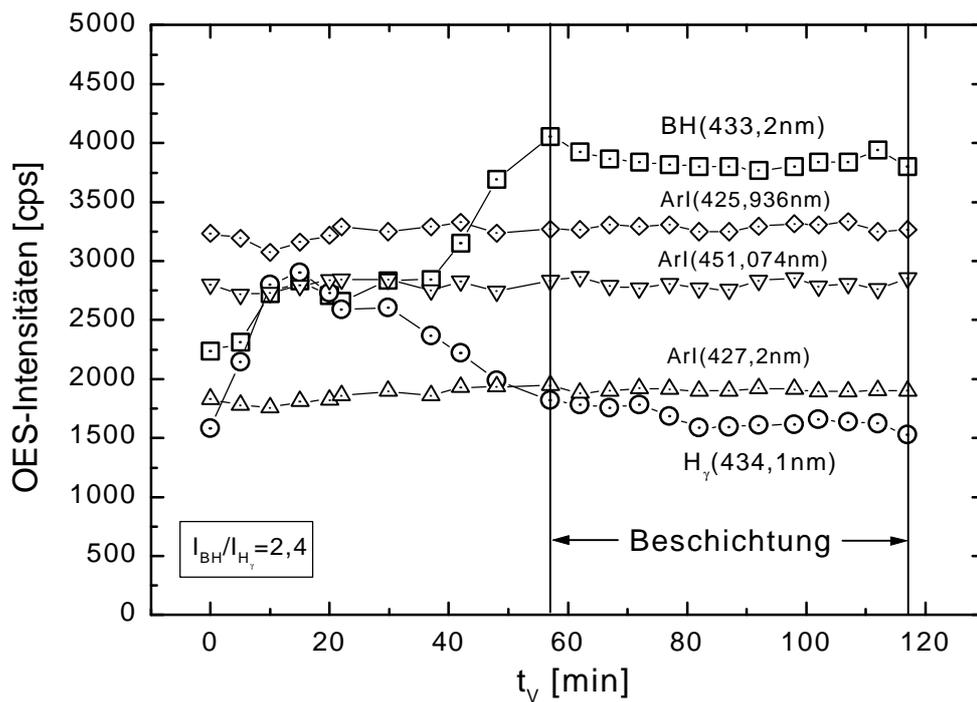


Abb. 5.9: Verlauf der OES-Intensitäten in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer für eine 590 mg BH_3NH_3 -Probe. Zusätzlich sind die zeitlichen Verläufe der markantesten ArI-Linien des untersuchten Bereichs eingezeichnet. Der Zeitraum „Beschichtung“ wurde für die späteren BN-Depositionsexperimente genutzt.

Zu beachten ist an dieser Stelle, daß zur Darstellung der zeitlichen Intensitätsverläufe, die direkt aus den Spektren ermittelten Intensitäten (Höhe der Linie) der entsprechenden Linien herangezogen wurden. In Folge der engen Nachbarschaft zwischen der BH(433,2 nm)- und der ArI(433,356 nm)-Linie überlappen sich beide Emissionslinien. Die eingetragenen Intensitäten für $I_{\text{BH}(433,2\text{nm})}$ sind somit überhöht und müßten eigentlich durch Abzug der Linienstärke $I_{\text{Ar}(433,356\text{nm})}$ korrigiert werden um exakte Aussagen über den tatsächlichen Verlauf der BH-Linie zu erhalten. So könnten z.B. gegenläufige Änderungen dieser beiden Nachbarlinien einen zeitlich konstanten Verlauf von I_{BH} vortäuschen. Wie aber durch den Verlauf der zusätzlich in Abb. 5.9 eingetragenen Ar-Linienintensitäten bestätigt wird, kommt es zu keiner „versteckten“ Änderung der anderen Ar-Linien und es kann von einer stationären Plasmazusammensetzung ausgegangen werden. Die BH-Linie wird somit lediglich überhöht angegeben. Die absolute Höhe hat aber letztendlich auf die Aussagekraft der OES bei der Prozeßkontrolle keinen Einfluß.

In *Abb. 5.10* ist der zeitliche Verlauf der OES-Intensitäten für BH und H_γ für den Verdampfungsprozeß der 1486 mg - Probe dargestellt.

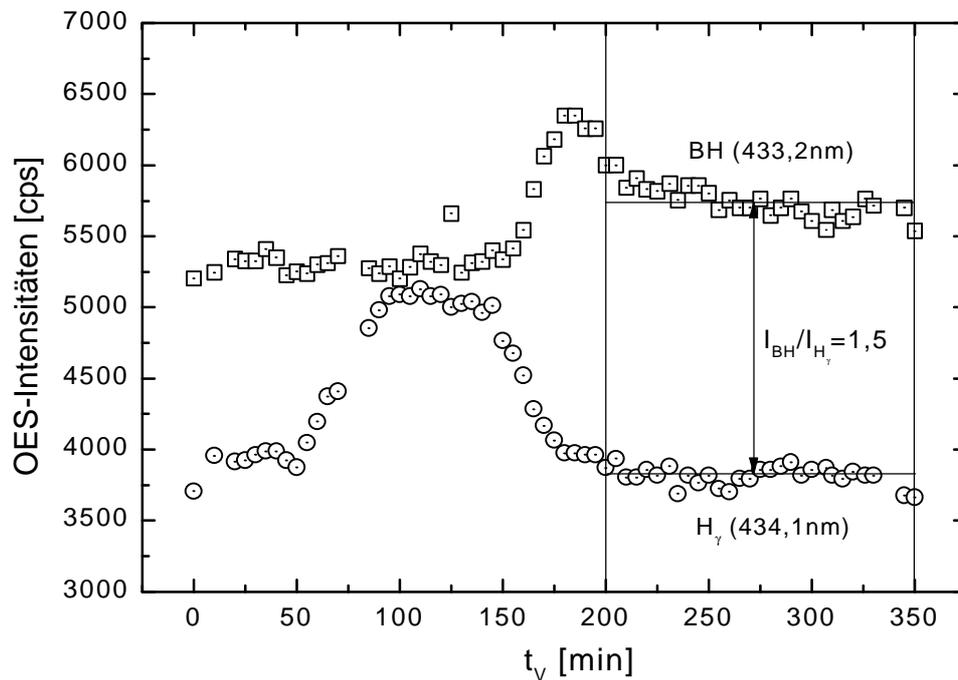


Abb. 5.10: Verlauf der OES-Intensitäten in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer für eine 1486 mg BH_3NH_3 -Probe.

Dabei wird der zeitliche Bereich stationärer Plasmabedingungen im Vergleich zu *Abb. 5.9* um das 2,5 fache erhöht, was dem Verhältnis der Füllmengen (2,51) der beiden Versuche entspricht. Weiter treten durch den wesentlich gestreckteren Verdampfungsprozeß zwei zusätzliche Bereiche auf, in denen das Verhältnis zwischen den Linienintensitäten $I_{\text{BH}}/I_{\text{H}\gamma}$ konstant ist. Markant ist aber, daß für gleichen Arbeitsgasdruck an Argon sowie Partialdruck an BH_3NH_3 die Verhältnisse $I_{\text{BH}}/I_{\text{H}\gamma}$ für beide Verdampfungsprozesse unterschiedlich sind. Während bei geringer Füllmenge und kürzerer Vorheizdauer $I_{\text{BH}}/I_{\text{H}\gamma}$ den Wert 2,4 annimmt, ist im Falle von 2,51 facher Füllmenge und längerer Vorheizdauer $I_{\text{BH}}/I_{\text{H}\gamma}=1,5$.

Anhand dieses Vergleichs soll deutlich gemacht werden, daß eine Erhöhung der Verdampfungsdauer (bei gleichem Partialdruck an BH_3NH_3 -Dampf) durch eine größere Füllmenge an Boran-Ammonia, einen direkten Einfluß auf die Plasmazusammensetzung hat. Detaillierteren Untersuchungen dieses Sachverhalts wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgegangen. Als wesentliche Erkenntnis ist aber an dieser Stelle hervorzuheben, daß immer mit dem selben Verdampfungsprozeß - Füllmenge und zeitlicher Ablauf - gearbeitet werden muß, sollen für alle Experimente gleiche Plasmabedingungen vorliegen.

Variation des BH_3NH_3 -Partialdrucks

In *Abb. 5.11* ist der Zusammenhang zwischen der Dauer des stationären Bereichs und dem jeweils eingestellten Partialdruck für den Verdampfungsprozeß nach *Abb. 5.2*, dargestellt. Bei allen Versuchen wurden 590 mg BH_3NH_3 in das Verdampferbehältnis eingefüllt. Offensichtlich besteht zwischen $p_{\text{BH}_3\text{NH}_3}$ ein exponentieller Zusammenhang, wie durch die angefittete Exponentialfunktion angedeutet wird. Dies ist auf den Umsetzungsprozeß nach *Gl. 32-34* zurückzuführen. Ist ein höherer Partialdruck an BH_3NH_3 erwünscht, so muß nach *Kap. 2.4* die Heizleistung erhöht werden. Gleichzeitig steht also mehr Energie für den Umwandlungsprozeß der Substanz zur Form $(\text{BNH})_x$ bereit, wodurch dieser in Konkurrenz zum Verdampfungsprozeß beschleunigt wird.

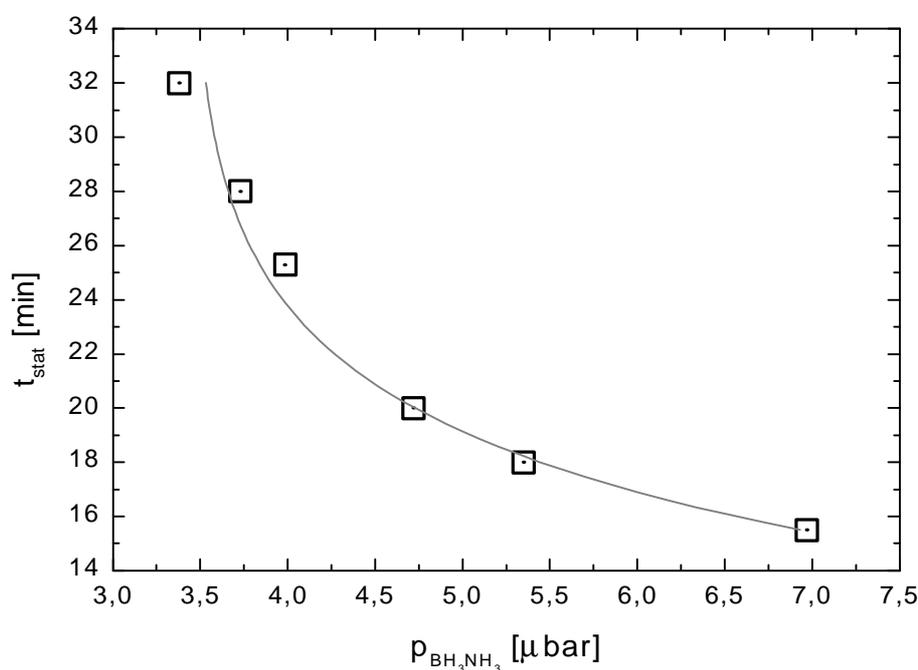


Abb. 5.11: Maximale Dauer t_{stat} des Bereichs stationärer Plasmabedingungen in Abhängigkeit des eingestellten Partialdrucks.

5.4 Massenspektrometrische Untersuchungen am BH_3NH_3 -Dampf

Durch massenspektrometrische Untersuchungen am Boran-Ammonia-Dampf in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur konnte gezeigt werden, daß nach einer gewissen Verdampfungsdauer stationäre Dampfteilchenflüsse vorliegen. Dies bestätigt die im vorherigen Kapitel vorgestellten Untersuchungen mittels der optischen Emissionsspektroskopie an BH_3NH_3 -Ar-Plasmen.

Massenspektrum eines BH_3NH_3 -Dampfgemisches

In Abb. 5.12 ist ein Massenspektrum eines BH_3NH_3 -Dampfgemisches aufgenommen mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMG64), bei einer Badtemperatur von $121,2^\circ\text{C}$ als Balkendiagramm dargestellt.

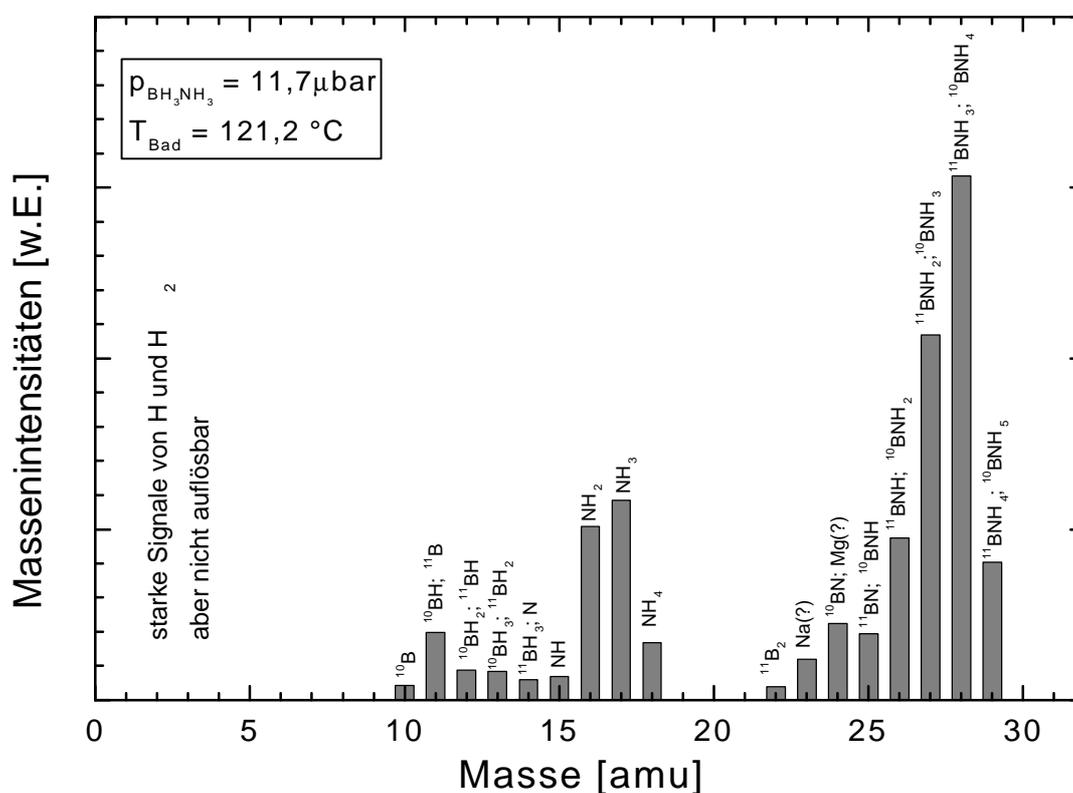


Abb. 5.12: Mittels Quadrupolmassenspektrometer detektierte Massensignale am BH_3NH_3 -Dampf bei einer Badtemperatur von $121,2^\circ\text{C}$. Die Elektronenenergie zur Nachionisation betrug 70 eV (Plasma aus).

Damit der Dampf nicht an den Wänden des Plasmagefäßes kondensiert, wurde im Vorfeld das Plasma bei 200 W Hf-Leistung für 2 Stunden betrieben, wodurch sich die Wände auf ca. 200°C aufheizten. Zur Abschätzung der Temperatur des Plasmagefäßes diente dabei der PT 100 am Substrathalter. Für die Durchführung der oben gezeigten Messung wurde das

Plasma ausgeschaltet. Die Nachionisation geschah dabei, wie auch bei allen im Folgenden dargestellten Messungen, durch Elektronenstoßionisation (70 eV) im Quadrupolmodul.

Die eingetragenen Massenintensitäten sind die Peakhöhen der detektierten Massensignale. Wie aus dem Massenspektrum hervorgeht, sind im Dampfgemisch vorwiegend die Elemente Bor, Stickstoff sowie Wasserstoff vorhanden, welche in verschiedenen Verbindungen der Form BH_x ($x=1,2,3$), NH_y sowie BNH_y ($y=1,2,3,4$) detektiert werden. Weiter werden noch Anteile an elementarem ^{11}B und dessen Isotop ^{10}B gemessen. Aufgrund von Dissociationsprozessen bei der Nachionisation der Dampfteilchen im Massenspektrometer kann letztendlich keine qualitative Aussage bezüglich der tatsächlichen Zusammensetzung des Dampfteilchen-flusses gemacht werden. Daß der Dampfteilchenfluß nicht aus reinen BH_3NH_3 -Molekülen besteht, wurde bereits im vorherigen Kapitel durch das Abdampfverhalten und die dabei entstehenden Produkte angedeutet. Eine Quantifizierung der Dampfzusammensetzung ist hier aber von geringer Bedeutung, da die Massenspektrometrie im wesentlichen zur Beobachtung der zeitlichen Entwicklung des Dampfteilchenflusses benutzt wurde. Hierbei waren nur die verschiedenen Intensitäten sowie deren relative Verläufe von Interesse. Neben den Grundbausteinen des Precursormaterials sind möglicherweise auch Natrium sowie andere geringe Verunreinigungen in der Substanz enthalten. Diese sind aber wegen der geringen Massenauflösung von 0,5 amu des verwendeten Massenspektrometers nicht nachweisbar. Die Herkunft dieser Verunreinigungen ist auf das vom Hersteller gewählte Verfahren zur BH_3NH_3 -Synthese zurückzuführen. Über mögliche Wasserreste kann ebenfalls keine Aussage getroffen werden, da sich die für H_2O charakteristischen Signale mit denen von NH_2 , NH_3 sowie NH_4 überlagern. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Wasseranteile gering sind, da der mittels AES nachgewiesene Sauerstoffanteil in den Schichten im Bereich von 1%-2% liegt. Etwaige Verunreinigungen hervorgerufen durch Ausgasungen der Innenflächen des Verdampferbehältnisses konnten in dem detektierten Massenbereich bis zur Badtemperatur $T_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$ ebenfalls ausgeschlossen werden. Dies wurde durch massenspektrometrische Untersuchungen mit leerem Verdampfergefäß überprüft. Wegen der zu starken Signalintensitäten konnte Wasserstoff mit der hier eingesetzten Anordnung beim Betrieb im „Scan-Modus“ nicht mit registriert werden.

Aus der Literatur bekannte Messungen berichten von einer ähnlichen Fragmentzusammensetzung bei der Massenspektrometrie an BH_3NH_3 -Dampf [Edd94; Kur68]. Die Autoren benutzten dabei ebenfalls 70 eV-Elektronen für den Nachionisationsprozeß. Im Gegensatz zur Literatur konnte in unserem Fall bei keiner der eingestellten Badtemperaturen die Massen 30 amu bzw. 31 amu, die dem Molekül BNH_5 bzw. dem Muttermolekül BH_3NH_3 , entsprechen, nachgewiesen werden. Dies kann zum einen an den unterschiedlichen Verdampfungsverläufen, z.B. verschiedene Vorheizdauern bei denen möglicherweise schon das Boran-Ammonia-Molekül verbraucht wird, zum anderen aber auch an den unterschiedlichen Versuchsaufbauten liegen. Bei den hier durchgeführten Arbeiten gelangte

der Dampf über die geheizte Edelstahlleitung und die heiße Plasmakammer (ca. 200°C) ins Massenspektrometer. Dabei kommt es zum Kontakt mit den Wänden, was ebenfalls einen Zerfall der Moleküle hervorrufen kann [Kur68]. Messungen mittels der Thermischen Desorptionsmassenspektrometrie (TDMS) bestätigen diese Vermutungen. Bei dieser Methode wurde das Pulver in einem Kupfertiegel mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ verdampft und gelangte dabei ohne Kontakt mit irgendwelchen Wänden in das Massenspektrometer. Dabei konnte BH_3NH_3 zunächst in bedeutenden Mengen nachgewiesen werden und nahm erst bei höheren Temperaturen stark ab.

Zeitliche Entwicklung der Dampfzusammensetzung

Ändert sich in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und der -temperatur die chemische Zusammensetzung des Eduktes, so wäre ebenfalls eine zeit- und temperaturabhängige Änderung der Dampfzusammensetzung zu erwarten. Durch Beobachtung des Verlaufs der Massenintensitäten (Siehe *Abb. 5.13*), der im Massenspektrometer nachgewiesenen Fragmente während eines Verdampfungsprozesses konnte gezeigt werden, daß sich die Dampfzusammensetzung zunächst in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur ändert, dann aber in einen stationären Zustand übergeht. Die im Folgenden gezeigten Messungen wurden bei Betrieb des Plasmas durchgeführt.

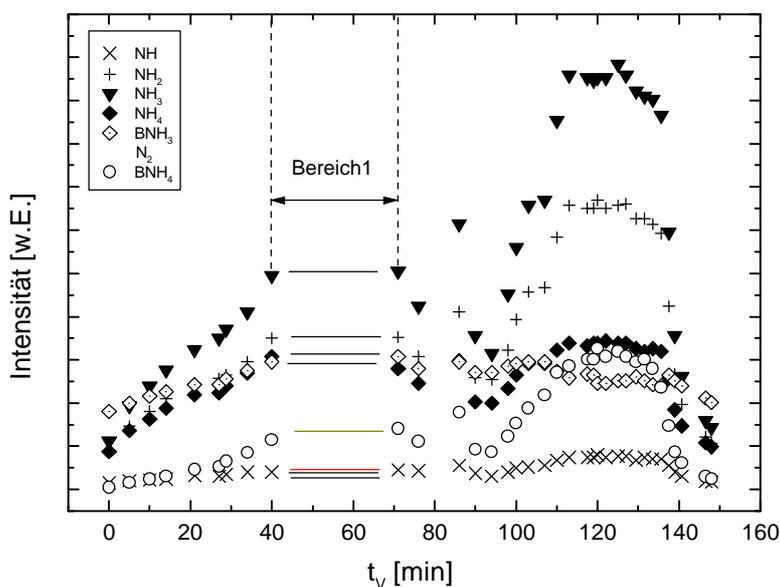


Abb. 5.13: Verlauf der mittels Quadrupol detektierten Massen in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer. Zusätzlich zum Boran-Ammonia-Dampf wurde Stickstoff mit $p_{\text{N}_2} = 4,65 \text{ mbar}$ (Plasma an $P_{\text{ind}} = 150 \text{ W}$).

Der zeitliche Verlauf der Signalintensitäten der verschiedenen detektierten Massen ist analog zu den in *Kap. 5.2* diskutierten Messungen. Im Bereich 1 aus *Abb. 5.13* wurden keine Massenspektren aufgenommen, da ein Scan über den gesamten Massenbereich (1...64 amu) 2 Minuten dauert und die zu starken Schwankungen des Verdampfungsprozesses somit nur

geringe Aussagekraft haben. Weiter ist aus dem Diagramm zu entnehmen, daß sich verschiedene Massenintensitäten relativ zueinander ändern und erst ab $t=110$ min bis kurz vor Abschluß des Prozesses, stationär sind. Dies ist in einem vergrößerten Ausschnitt in *Abb. 5.14* gezeigt.

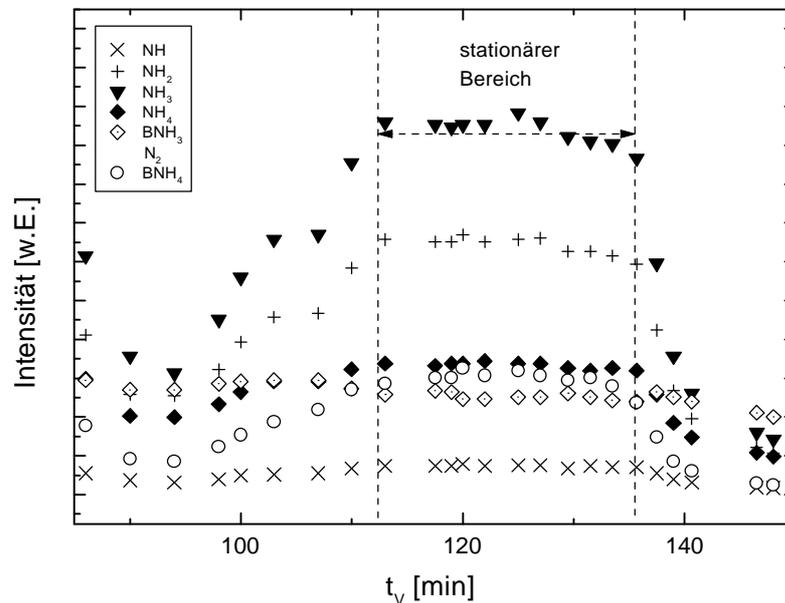


Abb. 5.14: Vergrößerter Ausschnitt aus *Abb. 5.13*. Ab $t \gg 110$ min liegen stationäre Bedingungen bezüglich der Zusammensetzung des Dampfteilchenflusses vor. Zusätzlich zum Boran-Ammonia wurde Stickstoff mit $p_{\text{N}_2} = 4,65 \text{ mbar}$ als Arbeitsgas in die Plasmakammer eingelassen (Plasma an $P_{\text{ind}} = 150 \text{ W}$).

Im Vergleich zu den in *Abb. 5.12* und *Abb. 5.15* gezeigten Messungen ohne bzw. mit Argon als Arbeitsgas, konnten bei der Messung in *Abb. 5.13* (bzw. *Abb. 5.14*) nur die Massen 28 ($\text{BNH}_3 \text{ N}_2$), 29 (BNH_4), 15 (NH), 16 (NH_2), 17 (NH_3) und 18 (NH_4) sowie Wasserstoff (nicht eingetragen) deutlich nachgewiesen werden. Weiter sind die Signalintensitäten von NH_2 und NH_3 wesentlich stärker als die von BNH_3 und BNH_4 . Möglicherweise kommt es durch die Zugabe von Stickstoff zu einer zusätzlichen Bildung von NH_x -Verbindungen sowie zur Bildung anderer Fragmente durch Dissoziationsprozesse bei der Nachionisation im Quadrupol. Weiter könnte die Präsenz von Stickstoff Einfluß auf die Dampfteilchenbildung haben und somit die Zusammensetzung des Dampfteilchenflusses beeinträchtigen, ohne dabei auf die Verdampfungscharakteristik selbst Einfluß zu nehmen (Siehe *Kap. 5.2*). Wird Argon als Arbeitsgas eingesetzt, so gestaltet sich für $p_{\text{Ar}} = 9,3 \text{ } \mu\text{bar}$ bzw. $p_{\text{BH}_3\text{NH}_3} = 2,9 \text{ } \mu\text{bar}$ der Bereich stationärer Dampfzusammensetzung nach *Abb. 5.15*.

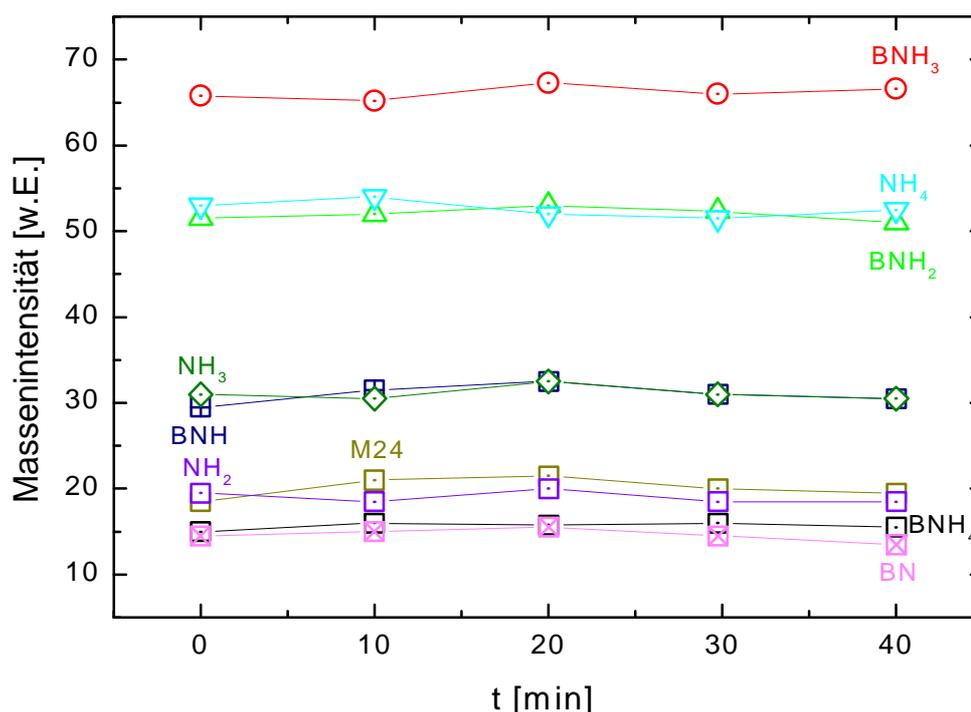


Abb. 5.15: Zusammensetzung des Dampfteilchenflusses für Argon als Arbeitsgas ($p_{\text{Ar}} = 9,3 \text{ mbar}$) im Bereich „stationäre Plasmabedingungen“ des Verdampfungsprozesses (Ausschnitt) nach Abb. 5.3. (Plasma an $P_{\text{ind}}=200 \text{ W}$).

Da ein Betrieb bei dem hier eingesetzten Quadrupoltyp (QMG64) ohne Ionisator nicht möglich war, konnten keine Informationen über mögliche im Plasma vorhandenen ionisierten Dampfsegmente gewonnen werden.

Im wesentlichen ist für diese Messungen festzuhalten, daß sich nach einer gewissen Verdampfungsdauer ein stationärer Dampfteilchenfluß einstellt. Dies ist im Einklang mit dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Verlauf der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur.

5.5 Zusammenfassung

Wie in Kap. 5.2 beschrieben, ist durch geeignete Kontrolle des Verdampfungsprozesses das Verdampfen von BH_3NH_3 unter stabilen Druckbedingungen auch über längere Zeiträume möglich. Der dazu notwendige Verlauf $T_{\text{Bad}}(t_v)$ hängt direkt von den Versuchsbedingungen wie, Partialdruck an BH_3NH_3 , Vorheizphase sowie der Füllmenge des Verdampferbehältnisses ab. Bei einer Füllmenge von 1486 mg konnte der Partialdruck an BH_3NH_3 -Dampf für die Dauer von ca. 270 min auf $2,90 \mu\text{bar}$ konstant gehalten werden.

Für die in Kap. 5.2 dargestellten Verdampfungsabläufe wurden Messungen mittels der optischen Emissionsspektroskopie (Siehe Kap. 5.3) durchgeführt. Dabei konnte gezeigt

werden, daß erst nach einer gewissen Verdampfungsdauer eine stationäre Plasmazusammensetzung vorliegt, wie durch Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der OES-Intensitäten der H_γ -Linie (434,1nm) und der BH-Linie (433,2nm) der BH-Molekülbande gezeigt werden konnte. Dabei hängt das Verhältnis $I_{\text{BH}}/I_{\text{H}\gamma}$ offensichtlich von dem jeweiligen Verdampfungsprozeß ab.

Ergänzend zu den OES-Messungen wurden massenspektrometrische Untersuchungen am Boran-Ammonia-Dampf durchgeführt (Siehe *Kap. 5.4*). Aus diesen Messungen ging hervor, daß sich in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur die Zusammensetzung des Dampfteilchenflusses ändert und erst nach einer gewissen Verdampfungsdauer stationäre Dampfteilchenflüsse vorliegen. Dies bestätigt die in *Kap. 5.3* diskutierten OES-Untersuchungen.

6 Deposition und Charakterisierung von Bornitrid-Schichten

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, daß sich nach einer gewissen Verdampfungsdauer in Abhängigkeit der jeweils gewählten Rahmenbedingungen ein entsprechender Bereich stationärer Dampfteilchenflüsse sowie Plasmazusammensetzung einstellt. Um für alle Depositionsexperimente gleiche Ausgangsbedingungen zu gewährleisten, wurde wie im Folgenden besprochen wird, ein Verdampfungsablauf ausgewählt.

Ausgehend von den in *Kap. 2.1.4* dargestellten Überlegungen, wurde durch gezielte Variation des Substratbias ein „Ionenenergiefenster“ innerhalb dessen die Synthese von kubischem Bornitrid möglich ist, experimentell gefunden. Die deponierten Schichten wurden mittels verschiedener Analyseverfahren hinsichtlich ihrer chemischen sowie strukturellen Zusammensetzung untersucht. Zum Abschluß wurden Untersuchungen mittels der Brillouin-Lichtstreuung an vereinzelt c-BN-haltigen Schichten durchgeführt. Auf Basis der ermittelten Dispersionskurven wurden die elastischen Eigenschaften der Schichten durch Simulationsrechnungen abgeschätzt.

6.1 Wahl der Depositionsparameter

Partialdruck an BH_3NH_3 und Plasmabedingungen

Wie bereits in *Kap. 2.1.4* besprochen, ist ein intensiver Ionenbeschuß zur c-BN-Synthese mittels PACVD- und PVD-Methoden erforderlich. Beim Einsatz von PACVD-Verfahren wird dem Precursormaterial daher zusätzlich Argon und Stickstoff beigemischt [Dwo94; Web93a; Kuh95a; Osa90]. Die Zugabe von Stickstoff ist dabei erforderlich um die Stickstoffkomponente für ein stöchiometrisches BN-Schichtwachstum zur Verfügung zu stellen.

Da nach *Kap. 6.3.1* kein zusätzlicher Stickstoff bei den hier durchgeführten Arbeiten zur stöchiometrischen BN-Schichtabscheidung erforderlich war, kamen für die Untersuchungen zur c-BN-Synthese nur BH_3NH_3 -Ar-Plasmen zum Einsatz.

Der Partialdruck an BH_3NH_3 betrug bei allen Versuchen $p_{\text{BH}_3\text{NH}_3} = 2,9 \mu\text{bar}$ und wurde nach dem in *Abb. 5.3* (*Kap. 5.2*) dargestellten Verdampfungsablauf eingestellt. Der Fluß an Argon wurde auf $F_{\text{Ar}} = 5 \text{ sccm}$, was einem Argonpartialdruck von $9,3 \mu\text{bar}$ entspricht, eingeregelt. Somit beträgt der relative Anteil von Argon im Gasgemisch ca. 76 %. Das Plasma wird demnach von Argon dominiert, wodurch mögliche geringfügige Schwankungen im Partialdruck des Reaktanten keinen Einfluß auf den Betrieb des Quellenplasmas hatten. Weiter kann grob abgeschätzt werden, daß der dabei auf die Probe treffende Ionenstrom sich ebenfalls im Verhältnis der Partialdrücke zusammensetzt und somit ein intensiver Beschuß durch die Argonionen vorliegt.

Für alle Abscheideexperimente betrug die dem Plasma angebotene induktive Leistung $P_{\text{ind}} = 200 \text{ W}$ bei einer Magnetfeldstärke von $B_0 = 34 \text{ G}$. Der zeitliche Verlauf der OES-Intensitäten für diese Betriebsparameter ist in *Abb. 5.9 (Kap 5.3)* dargestellt. Dabei wurde das Plasma jeweils so abgestimmt, daß das Verhältnis der OES-Intensitäten zwischen der BH- und der H_γ -Linie im stationären Bereich für alle Depositionen den Wert 2,4 annahm. Von Scheib [Sch96] wurde an Silan-Plasmen gezeigt, daß Änderungen in der eingekoppelten Leistung bzw. in der Magnetfeldstärke sich auf den Dissoziationsgrad des Plasmas auswirken. Dies spiegelte sich in der Plasmazusammensetzung und somit in den Eigenschaften der deponierten Schichten wider [Sch96]. Als Beispiel für den Einfluß der Plasmaleistung auf die Plasmazusammensetzung ist der Verlauf der Signalintensitäten der BH- und der H_γ -Linie in Abhängigkeit von der dem Plasma angebotenen Leistung P_{ind} für ein reines BH_3NH_3 -Plasma in *Abb. 6.1* dargestellt.

Mit zunehmender Leistung steigen die verschiedenen Signalintensitäten stark an, wobei der Intensitätsanstieg bei der H_γ -Linie im Vergleich zur BH-Linie wesentlich stärker ist. Dies ist auf die zunehmende Dissoziation des Dampfes mit steigender Plasmaleistung zurückzuführen.

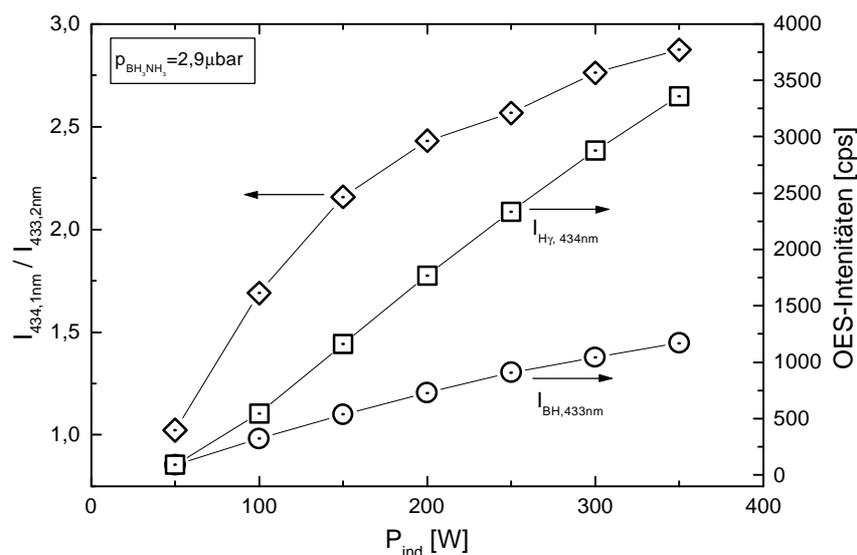


Abb. 6.1: OES-Intensitäten der H_γ und der BH-Linie in Abhängigkeit der induktiven Leistung.

Ionenbeschußparameter

Die zur c-BN-Synthese erforderliche Ionenenergie wird den extrahierten Plasmateilchen über die Hf-Amplitude im kapazitiven Kreis erteilt. Die vorliegenden Ionenbeschußparameter wurden mit dem im Substrathalter integrierten Gegenfeldanalysator (Siehe *Kap 4.3.3*) bestimmt. Wie aus *Abb. 6.2* zu entnehmen ist, beträgt bei einer Arbeitsfrequenz $f_{\text{kap}} = 54$ MHz im Diodenkreis und einer Ionenenergie von ca. 107 eV die Halbwertsbreite ΔE der Ionenenergieverteilung der auf die aufwachsende Schicht treffenden Plasmaionen ca. 10 eV. Die Schichten werden demnach unter wohldefiniertem Ionenbeschuß abgeschieden.

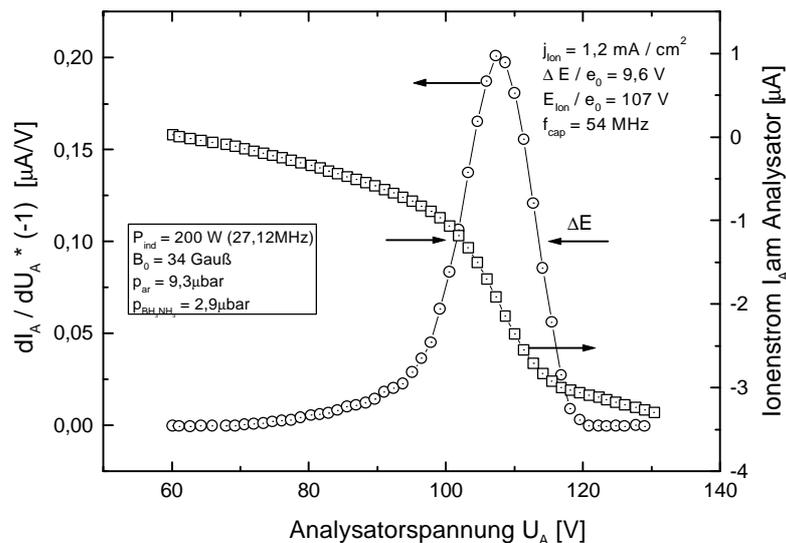


Abb. 6.2: Gegenfeldcharakteristik und Energieverteilung der auf das Substrat extrahierten Ionen eines BH_3NH_3 -Ar-Plasmas ($f_{\text{kap}} = 54$ MHz).

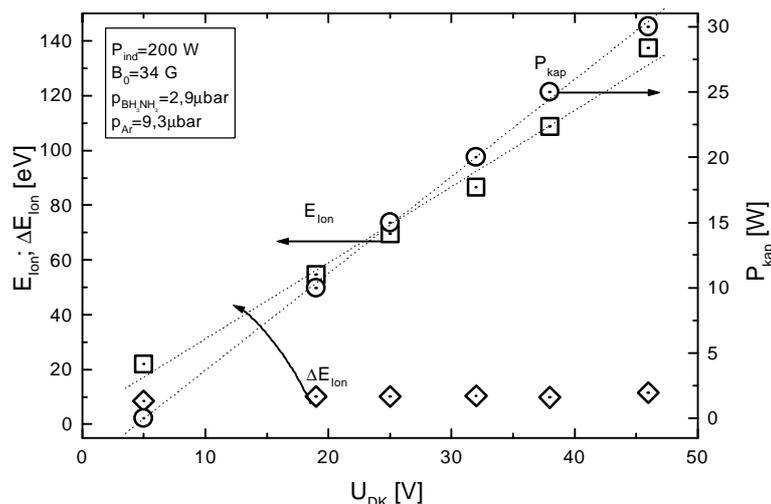


Abb. 6.3: Ionenenergie als Funktion der Bias-Differenzkreisspannung, gemessen an einem BH_3NH_3 -Ar-Plasma. Zusätzlich aufgetragen ist die jeweils eingestellte kapazitive Leistung P_{kap} . ($f_{\text{kap}} = 54,0$ MHz) sowie die Halbwertsbreiten der Ionenenergieverteilungen.

In *Abb. 6.3* ist der Zusammenhang zwischen Ionenenergie und der mittels der Hf-Leistung eingestellten, Bias-Differenzspannung U_{DK} im Diodenkreis (Siehe *Kap 4.1.2*) für die im folgenden beschriebenen Depositionsexperimente dargestellt.

Wie schon am Beispiel eines reinen Argonplasmas in *Abb. 4.6* dargestellt, zeigt sich auch hier eine gewisse Abhängigkeit der Ionenstromdichte vom eingestellten Substratbias (Siehe *Abb. 6.4*). Bei einer Erhöhung der Ionenenergie von 20 eV auf 140 eV steigt die Ionenstromdichte um ca. 30 % .

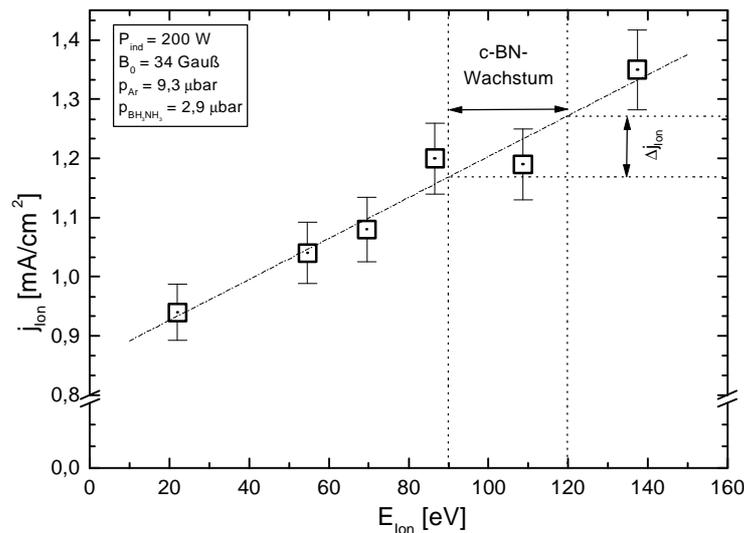


Abb. 6.4: Stromdichten j_{ion} für verschiedene über den kapazitiven Kreis eingestellte Ionenenergien in einem BH_3NH_3 -Ar-Gasgemisch.

6.2 Vorbereitungen zum Depositionsprozeß

Alle BN-Schichten wurden auf Si(100) Substraten abgeschieden. Vor dem Einbringen in das Vakuum wurden die Substrate jeweils für die Dauer von 15 min in einem Ultraschallbad mit Alkohol gereinigt. Zusätzlich wurden die Substrate vor der Beschichtung während 15 min durch Beschuß mit Argonionen mit einer Energie von 100 eV und einer Ionenstromdichte $j_{ion} = 1,5 \text{ mA/cm}^2$, sputtergereinigt.

Das Plasma wurde vor jedem Versuch während zwei Stunden bei einer induktiven Leistung von 200 W und dem für alle Beschichtungen eingesetzten Argonpartialdruck von 9,3 μbar , betrieben. Nach dieser Zeit hatte sich die Temperatur am Substrathalter auf ca. 180°C stabilisiert, wodurch auf eine stationäre Temperatur der Plasmakammerwände rückgeschlossen werden kann. Somit lagen im Falle von möglichen Einflüssen der heißen Plasmakammerwände auf die Dampfprodukte für alle Beschichtungen die gleichen Bedingungen vor. Nach diesem Schritt wurde die Substrattemperatur mittels einer Temperatursteuerung in einem Zeitraum von einer Stunden stufenweise auf die jeweilige Depositionstemperatur hochgefahren.

Anschließend wurde der gewählte Verdampfungsprozeß bei brennendem Plasma eingeleitet, wobei im Vorfeld die Edelstahlzuleitung für die Dampfzufuhr auf eine Temperatur von ca. 100°C geheizt wurde. Während der Einbrennphase waren die Substrate über den Shutter vom Plasma abgeschirmt.

6.3 Schichtzusammensetzung

6.3.1 Schichtstöchiometrie

Wie bereits in *Kap. 2.1.2* beschrieben werden zur Synthese der c-BN-Phase zwei grundlegende Forderungen an die Schichtzusammensetzung gestellt. Zum einen dürfen die deponierten Proben keine größeren Verunreinigungen (C, O) enthalten, zum anderen muß ausreichend Stickstoff vorhanden sein, um eine Schichtstöchiometrie $x = c_N/c_B = 0,9...1,1$ zu gewährleisten. Die Schichtzusammensetzung wurde daher mittels der Augerelektronenspektroskopie untersucht. In *Abb. 6.5* bzw. *Abb. 6.6* sind zwei AES-Sputterzeitprofile von Proben, die aus $BH_3NH_3-N_2-Ar$ - bzw. BH_3NH_3-Ar -Gasgemischen abgeschieden wurden, dargestellt. Die Elementkonzentrationen wurden dabei nach *Gl. 24* aus den Peak-to-Peak-Intensitäten der Augerübergänge der in den Schichten vorliegenden Elemente, ermittelt. Die hierfür erforderlichen Empfindlichkeitsfaktoren S_x sind in *Tab. 6.1* zusammengefaßt. Die Homogenität der AES-Signalintensitäten läßt auf einen konstanten Teilchenfluß während der gesamten Beschichtung schließen. Die an den Schichtoberflächen vorliegenden hohen Konzentrationen an Sauerstoff und Kohlenstoff sind auf Kontaminationen durch den Kontakt mit Luft beim Transport zurückzuführen.

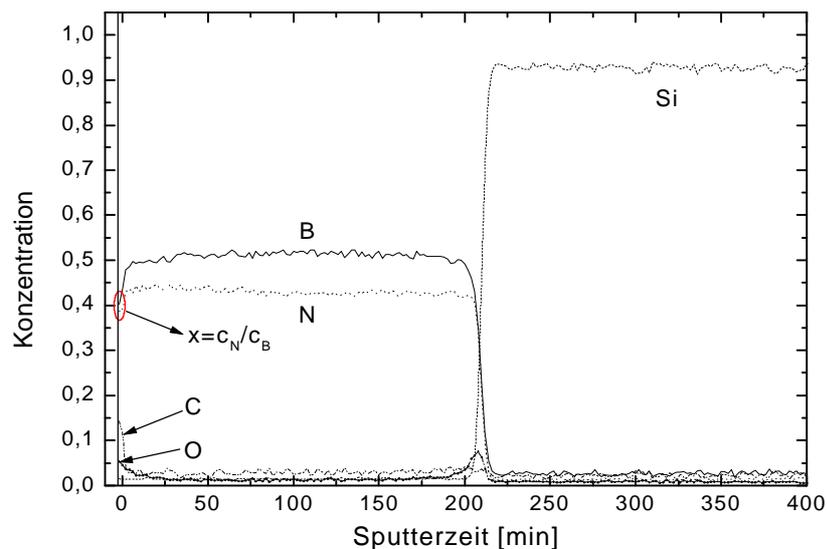


Abb. 6.5: AES-Sputterzeitprofil einer 2000 Å dicken Bornitrid-Schicht. Die Probe wurde aus einem $BH_3NH_3-N_2-Ar$ -Plasma abgeschieden ($p_{BH_3NH_3} = p_{N_2} = 5 \text{ mbar}$; $p_{Ar} = 2 \text{ mbar}$). Der Stöchiometriefaktor beträgt $x=0,96$. AES-Analyseparameter: Elektronenenergie: 5 keV; Argonionenbeschuß: $E_{Ar}=1 \text{ keV}$; $j_{Ion}=10 \text{ mA/cm}^2$.

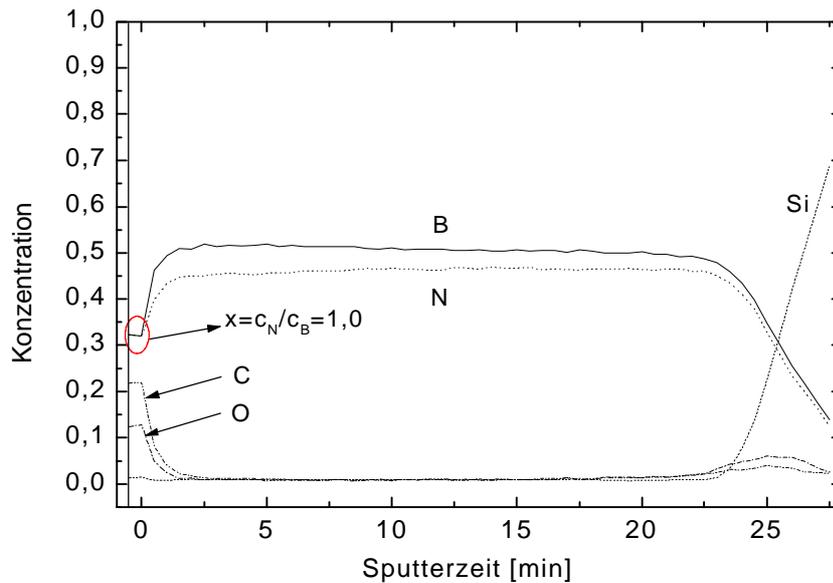


Abb. 6.6: AES-Sputterzeitprofil einer 610 Å dicken Bornitrid-Schicht mit ca. 68 Vol% c-BN-Phasenanteil. Die Probe wurde aus einem BH_3NH_3 -Ar-Gasgemisch abgeschieden ($p_{BH_3NH_3} = 2,9 \text{ mbar}$; $p_{Ar} = 9,3 \text{ mbar}$). AES-Analyseparameter: Elektronenenergie: 5 keV; Argonionenbeschuß: $E_{Ar} = 1 \text{ keV}$ und $j_{Ion} = 13 \text{ mA/cm}^2$.

Wegen des präferentiellen Sputterns von Stickstoff bei der Tiefenprofilierung durch Argonionenbeschuß, scheint in der Schicht ein Defizit an Stickstoff vorzuliegen. Zur Bestimmung der Stöchiometrie wurde deshalb vor Aufnahme eines Sputterzeitprofils, direkt an der Probenoberfläche ohne vorherigen Ionenbeschuß, eine AES-Analyse durchgeführt. Dies ist durch den Schnittpunkt der jeweils eingezeichneten senkrechten Linie angedeutet [Wes95; Wes98].

In beiden Fällen liegt der ermittelte Stöchiometriefaktor mit $x = 0,96$ bzw $1,0$ in dem vorhin geforderten Bereich. Während bei der Probe in Abb. 6.5 die Stickstoffkomponente sowohl vom Precursor selbst als auch vom zusätzlich in das Plasma beigefügten N_2 geliefert wird, dient im Falle der Probe in Abb. 6.6 das Eduktmaterial als Bor- und Stickstofflieferant. Folglich kann auf eine zusätzlich Stickstoffbeigabe verzichtet werden. Weiter sei darauf hingewiesen, daß die Verunreinigungen an Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff in der Schicht, mit ca. 1-2 at% im Bereich der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens liegen und somit ein sauberer Beschichtungsprozeß vorliegt. Eine Fehldeutung bei der Identifikation der kubischen Phase mittels der Infrarotspektroskopie nach Kap 3.1 kann demnach ausgeschlossen werden.

Die in Tab. 6.1 zusammengefaßten Empfindlichkeitsfaktoren wurden im Rahmen der Dissertation von Westermeyr aus Korrelationsplots bestimmt, welche AES-Sputterzeitprofilen an BN-Gradientenschichten entnommen wurden [Wes98]. Es handelt sich hierbei um Schichten, die von der Oberfläche bis zum Substrat ein monotonen Wachstum des B_{KLL} -

Augersignals und komplementär dazu eine monotone Abnahme des N_{KLL} -Augersignals aufweisen.

Element	Übergang	Energie [eV]	Empfindlichkeitsfaktor
B	KLL	172	0,130
N	KLL	379	0,230
C	KLL	272	0,140
O	KLL	512	0,250
Si	LMM	92	0,260

Tab. 6.1: Empfindlichkeitsfaktoren für eine Elektronenenergie von 5 keV zur Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Bornitrid-Schichten.

6.3.2 Einfluß der Substrattemperatur

Wie in der Literatur schon mehrfach berichtet wurde, ist zur Synthese der c-BN-Phase neben bestimmten Anforderungen an die Schichtstöchiometrie sowie die Beschußparameter auch eine gewisse Mindesttemperatur T_S , des Substrates erforderlich [Kes94; Dwo94; Kul99; Ye00]. Diese hängt wie in *Abb. 2.2 b* gezeigt in gewissem Maße auch von der Intensität des Ionenbeschusses ab.

Im Folgenden soll am Beispiel von zwei BN-Schichten der Einfluß der Substrattemperatur auf die in den Schichten vorliegenden Bindungskonfigurationen untersucht werden. Dazu wurden zwei Probe, die mit Ausnahme der Substrattemperatur bei sonst gleichen Depositionsbedingungen abgeschieden wurden, mittels der Infrarotspektroskopie untersucht. Wie im allgemeinen bekannt, ist in BN-Schichten die auf Basis von wasserstoffhaltigen Precursorgasen [Dwo94; Kul99] abgeschieden wurden, ein gewisser Anteil an Wasserstoff zu erwarten. Dieser hängt zum einen von der Depositionstemperatur sowie von der Schichtstruktur ab [Dwo94].

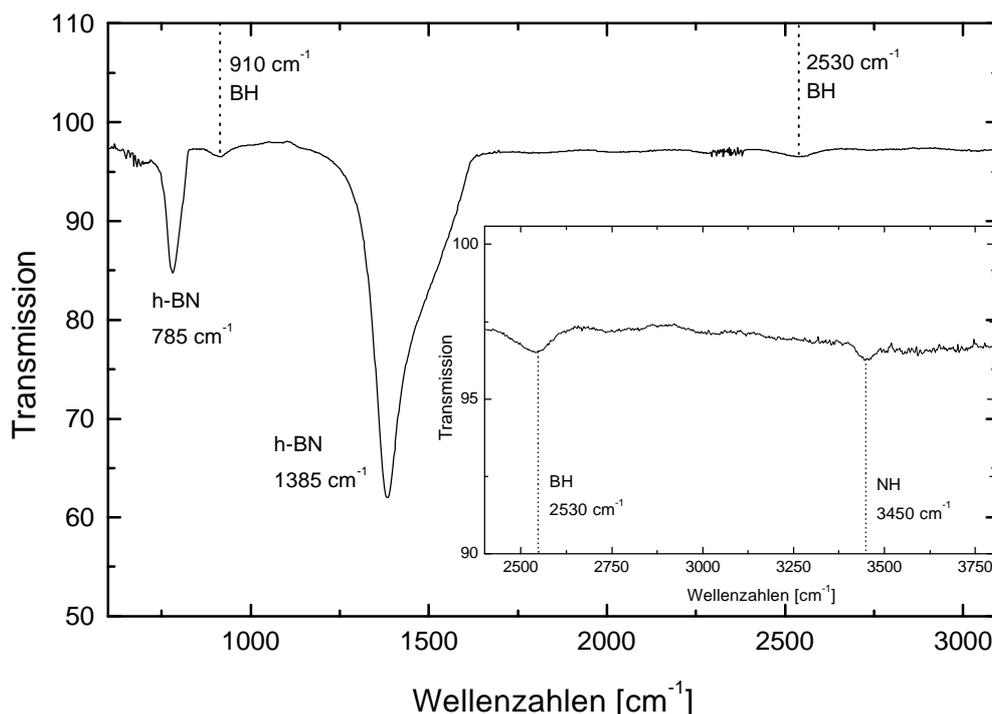


Abb. 6.7: Transmissionsspektrum einer h-BN-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 180°C abgeschieden wurde.

Liegt der Wasserstoff in gebundener Form in den Schichten vor, so kann er mittels der FTIR-Spektroskopie auf einfache Weise nachgewiesen werden. In *Abb. 6.7* ist das IR-Transmissionsspektrum einer Probe, die bei einer Substrattemperatur von 180°C aus einem BH_3NH_3 -Ar-Plasma abgeschieden wurde, gezeigt. Zusätzlich ist eine vergrößerte Darstellung des Wellenzahlenbereichs oberhalb 2375 cm^{-1} eingezeichnet. Deutlich zu erkennen sind die

charakteristischen Absorptionspeaks für hexagonales Bornitrid bei 785 cm^{-1} bzw. 1385 cm^{-1} , welche von den B-N-Streck- bzw. B-N-Biegeschwingung hervorgerufen werden (Siehe Kap. 6.4). Neben diesen treten drei weitere Absorptionen auf. Es handelt sich hierbei um zwei B-H-Streckschwingungen bei 910 cm^{-1} bzw. 2530 cm^{-1} sowie der N-H-Streckschwingungen bei 3450 cm^{-1} [Che79].

Im Vergleich hierzu wurde eine Schicht bei einer Substrattemperatur von 380°C deponiert. Wiederum wird die Präsenz der hexagonalen BN-Phase durch die beiden Absorptionen bei 1385 cm^{-1} und 785 cm^{-1} demonstriert. Im Gegensatz zu der 180°C -Schicht liegen hier aber keine eindeutig nachweisbaren Absorptionen der BH- und NH-Streckschwingungen vor. Offensichtlich ist bei höheren Temperaturen kein Wasserstoff in gebundener Form enthalten. Dies wird durch die vergrößerte Darstellung des Wellenzahlenbereichs von 2375 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} bestätigt. Deutlich zu erkennen ist hingegen eine starke Absorption bei ca. 1081 cm^{-1} . Diese ist auf die starke Präsenz von kubischem Bornitrid im untersuchten Schichtvolumen zurückzuführen.

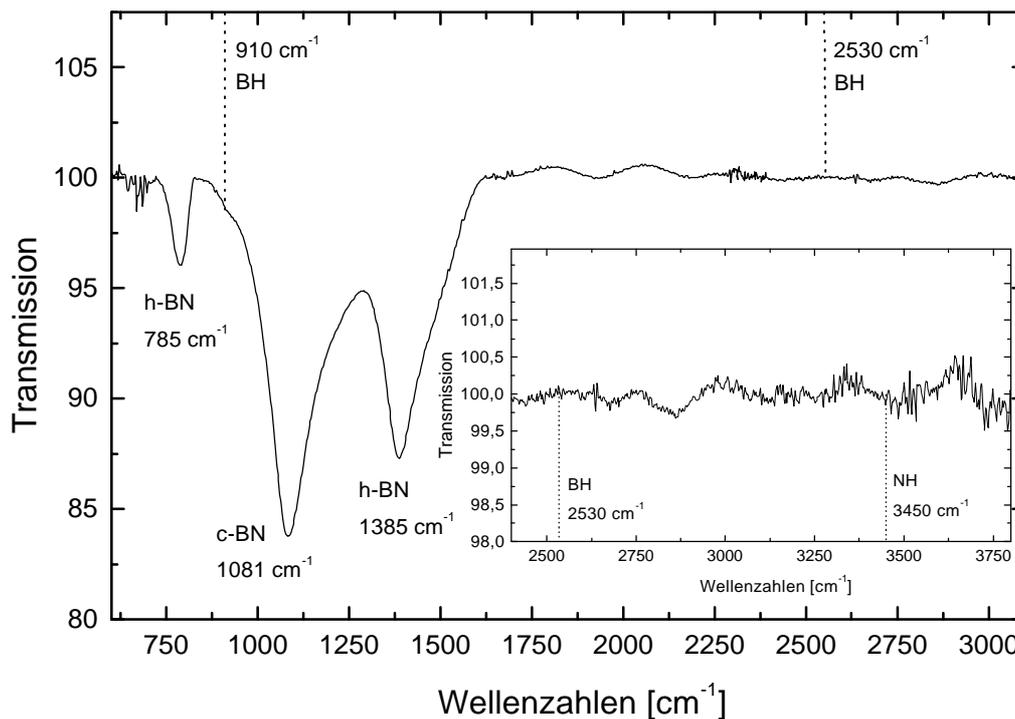


Abb. 6.8: IR-Transmissionsspektrum einer 1200 \AA dicken BN-Schicht mit ca. 60 Vol% c-BN-Gehalt. Zusätzlich eingezeichnet ist ein vergrößerter Ausschnitt des Wellenzahlenbereichs von 2400 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} ($T_S = 380^\circ\text{C}$).

Wie aus dem diskutierten Vergleich hervorgeht, hat die Substrattemperatur zwei Funktionen. Zum einen vermeidet sie den Einbau von Wasserstoff in gebundener Form in das Bornitridnetzwerk zum anderen fördert sie wie oben bereits erwähnt, das c-BN-Wachstum.

Die Tatsache, daß für $T_S = 380^\circ\text{C}$ kein Wasserstoff in gebundener Form nachgewiesen wurde, bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß bei erhöhten Temperaturen kein Wasserstoff in der Schicht vorliegt. Um dies zu überprüfen wurden zusätzlich Messungen mittels der MCs^+ -SIMS durchgeführt (Siehe *Kap. 3.3*). Nach diesen Messungen lag der Wasserstoffgehalt in einer c-BN-haltigen Probe die bei $T_S = 380^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden im Bereich von ca. 20 at%. Im Vergleich zu anderen PACVD-Verfahren erscheint dieser Wert allerdings ziemlich hoch [Dwo94; Kul99]. Eine mögliche Erklärung hierfür sind wahrscheinlich die bei der quantitativen Auswertung zur Verfügung stehenden Empfindlichkeitsfaktoren. Dennoch können durch Referenzmessungen an einer BN-Schicht, die aus einem wasserstofffreien Verfahren stammt, qualitative Aussagen getroffen werden. Die Schicht wurde durch Hf-Magnetron-Sputtern eines h-BN-Targets bei einer Substrattemperatur von 600°C abgeschieden. Trotzdem betrug der Wasserstoffgehalt in dieser Schicht ca. 7 at%, was im Anbetracht der Depositionsbedingungen viel zu hoch sein dürfte. Dies ist jedoch wesentlich geringer als der Wert von 20 % der an den hier deponierten Proben ermittelt wurde. Wenn auch an dieser Stelle keine exakte Quantifizierung möglich ist, so zeigen die SIMS-Analysen aber, daß auch bei höheren Substrattemperaturen ein gewisser Anteil an Wasserstoff in den Schichten vorliegt.

Die Tatsache, daß der Wasserstoff bei den untersuchten c-BN-Schichten laut IR-Messungen nicht gebunden in den Schichten vorliegt, legt die Vermutung nahe, daß er in ungebundener Form als H_2 -Moleküle auf Zwischengitterplätzen des c-BN-Netzwerks eingeschlossen ist. Untersuchungen an Schichten, die aus B_2H_6 -Ar- N_2 -Plasmen und $T_S = 410^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, bestätigen diese Annahme [Dwo94]. Analysen mittels der ^{15}N -Kernresonanzanalyse (^{15}N -NRA) [Lan53] ergaben dabei, daß der Wasserstoffgehalt einen Maximalwert von 11 at% in den Schichten mit dem höchsten c-BN-Gehalt erreichte [Dwo94]. Laut Infrarotmessungen lagen in diesen Proben im Vergleich zu einer reinen h-BN-Schicht, die bei 80°C abgeschieden wurde, kaum BH- bzw. NH-Verbindungen in der Schicht vor. Weiter berichtet der Autor von einer Abnahme des Wasserstoffgehaltes mit steigendem Substratbias.

Ein analoges Verhalten wurde bei den hier durchgeführten Untersuchungen beobachtet. Während bei der Probe in *Abb. 6.8*, die bei ca. 100 eV abgeschieden wurde, keine B-H- und N-H-Absorptionen vorliegen, so treten diese verstärkt in Erscheinung bei den Schichten, die ohne zusätzlichen Ionenenergieeintrag über den Diodenkreis für $T_S = 380^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden.

6.4 Synthese von c-BN-Schichten

6.4.1 Variation der Ionenenergie

Um den Einfluß der Ionenenergie auf die Schichtstruktur zu untersuchen wurden BN-Schichten unter wohldefiniertem Ionenbeschuß (Siehe *Abb. 6.2*) auf Si(100)-Substraten aus einem BH_3NH_3 -Ar-Plasma abgeschieden. Die grundlegenden Depositionsparameter wurden dabei für alle Abscheideexperimente nach *Kap. 6.1* festgehalten. In *Abb. 6.9* sind die IR-Transmissionsspektren von BN-Schichten die bei unterschiedlichen Ionenenergien abgeschieden wurden, dargestellt. Die Halbwertsbreiten der Ionenenergieverteilungen lagen hierbei im Bereich von 10 eV (Siehe *Abb. 6.3*).

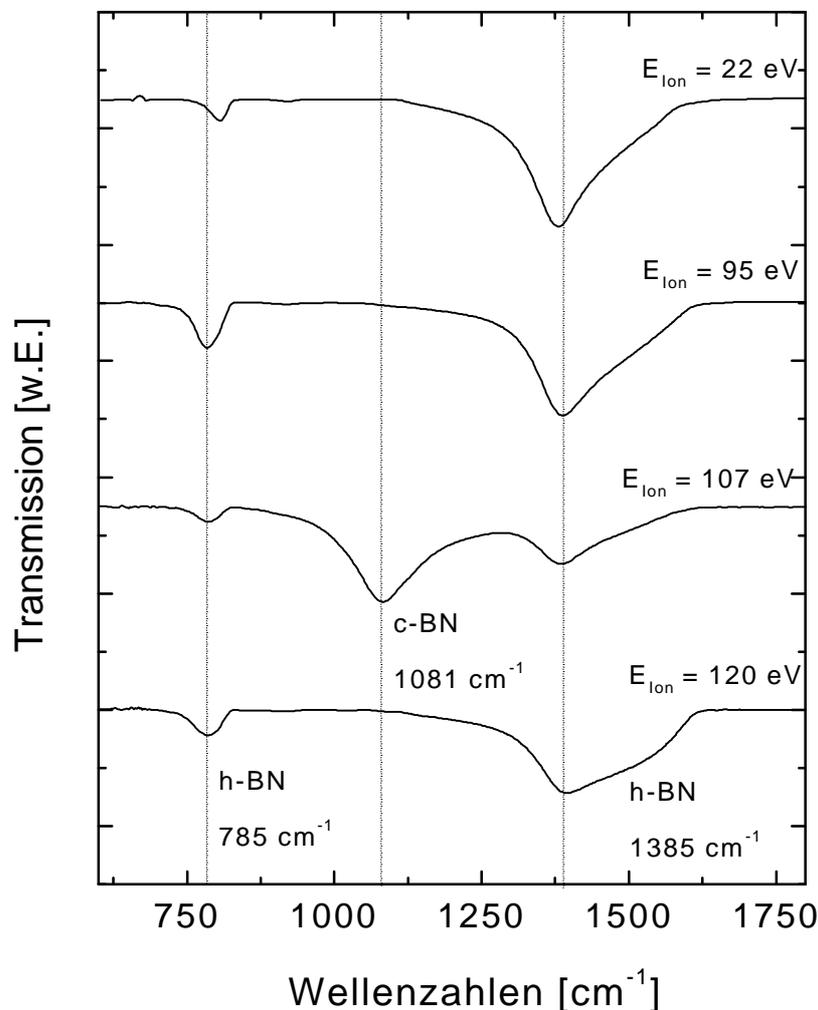


Abb. 6.9: Infrarotspektren von BN-Schichten die bei verschiedenen Ionenenergien aus einem BH_3NH_3 -Ar-Plasma abgeschieden wurden. Die Substrattemperatur betrug 380°C .

In allen Spektren sind die Absorptionen der B-N-B-Biegeschwingung bei ca. 785 cm^{-1} und der B-N-Streckschwingung bei 1385 cm^{-1} (in-plane) deutlich zu erkennen. Diese sind charakteristisch für sp^2 -gebundenes, hexagonales oder amorphes, Bornitrid [Gei66]. Bei einer Ionenenergie von ungefähr 107 eV tritt eine stark ausgeprägte Absorptionsbande (TO-Mode eines ionischen Kristalls) bei 1081 cm^{-1} auf, welche die Präsenz einer kubischen BN-Phase (sp^3 -Bindungen) in der untersuchten Schicht bezeugt [Gie67]. Auch in dieser Schicht liegen noch Anteile der sp^2 -Bindungskonfiguration vor. Diese sind hauptsächlich auf die sich im Vorfeld der c-BN-Nukleation ausbildenden amorphen und hexagonalen Zwischenschichten zurückzuführen [Kes92], wie in Kap 6.5.3 noch gezeigt wird. Im Bereich der c-BN-Absorption liegen ebenfalls infrarotaktive Banden des B_4C [Kuh95] sowie des B_3N [Sai93], welche zu einer Fehldeutung führen können. Dies kann aber ausgeschlossen werden, da laut AES-Analysen (Siehe Abb. 6.6) keine nennenswerten C-Verunreinigungen in den Schichten enthalten sind bzw. keine Stickstoff-Unterstöchiometrie vorliegt.

Energiefenster und Depositionsrate

In Abb. 6.10 ist das „Energiefenster“ (c-BN-Wachstumsfenster) innerhalb dessen bei den hier durchgeführten Versuchen BN-Schichten mit kubischem Phasenanteil abgeschieden wurden, dargestellt. Die eingezeichneten Linien bilden dabei die Grenzen des c-BN-Wachstumsbereichs. Sie wurden für die Punkte eingezeichnet bei denen kein c-BN-Wachstum mehr stattfindet.

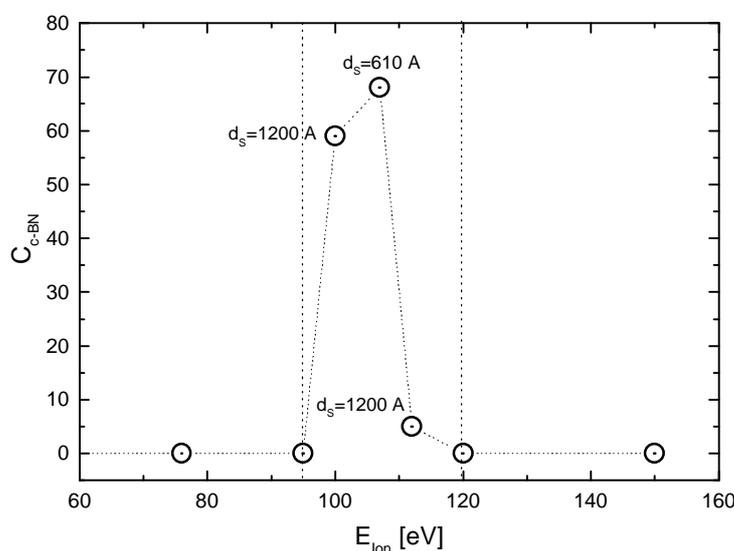


Abb. 6.10: c-BN-Gehalt in Abhängigkeit der Ionenenergie. Zusätzlich eingetragen sind die jeweiligen Schichtdicken d_s .

Die eingetragenen c-BN-Gehalte wurden aus den IR-Absorptionsspektren nach Kap 3.1 bestimmt. Danach hat die 610 \AA dünne Schicht bereits einen c-BN-Gehalt im durchleuchteten Schichtvolumen von ca. 68 %. Bedenkt man, daß im Vorfeld der c-BN-Nukleation eine a-BN-h-BN-Schichtfolge aufwächst die in der Regel einige 100 \AA beträgt, so muß hier von einem

recht frühen Einsatz des c-BN-Wachstums ausgegangen werden [Kes94; Djo00] (Siehe auch *Abb. 6.14 und Abb. 6.15*). Wie weiter aus der Graphik hervorgeht, hängt der c-BN-Gehalt direkt mit der Ionenenergie zusammen. Bei Schichten die ab einer Energie von 120 eV abgeschieden wurden konnte kein c-BN mehr nachgewiesen werden. Der hier ermittelte Energiebereich erscheint im Vergleich zu den PVD-Verfahren extrem schmal. Diese Verfahren arbeiten in der Regel mit Ionenenergien von 300-1000 eV bei Ionenstromdichten von 100-500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [Yos96]. Die Breite des Energiebereichs in dem c-BN-Wachstum stattfindet beträgt dabei mehr als 100 eV [Ye98; Ben99; Sen96].

Für PACVD-Verfahren scheint im Vergleich dazu die Breite des Energiefensters im allgemeinen wesentlich kleiner zu sein [Kuh95; Dwo94]. Dies ist möglicherweise auf den im Plasma vorliegenden Wasserstoff zurückzuführen [Yos96]. Von Kuhr et al. wurde mittels der ICP-CVD gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen der dem Plasma angebotenen Leistung und der Breite des c-BN-Wachstumsfensters besteht. Mit steigender Plasmaleistung wächst die Ionenstromdichte wobei gleichzeitig das zur c-BN-Nukleation erforderliche Substratbias sinkt (Siehe *Kap. 2.1.4*). Bei einer Plasmaleistung von 180 W benötigten die Autoren lediglich ein Bias von 50 V wobei das „c-BN-Wachstumsfenster“ nur noch eine Breite von ca. 35 V hatte. Es muß aber an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei PACVD-Prozessen eine Erhöhung der Plasmaleistung auch eine Erhöhung des Dissoziationsgrads der Reaktivgaskomponente mit sich führen kann. Die Autoren erreichten den höchsten c-BN-Anteil bei einer Plasmaleistung von 80 W. Dabei erstreckte sich der Bereich in dem c-BN-Wachstum auftrat von 90 bis 180 V.

Weiter kann der Wasserstoff, der üblicherweise bei diesen Prozessen im Plasma vorliegt, ebenfalls ein Grund für das Einengen des „c-BN-Wachstumsfenster“ sein. So kann der Einbau von Wasserstoff in die h-BN-Zwischenschicht das Wachstum einer ausgeprägten c-BN-Phase behindern bzw. vollständig unterbinden.

Bei den hier durchgeführten Experimenten liegt aufgrund der kleinen Halbwertsbreite der Ionenenergieverteilung, $\Delta E \cong 10$ eV ein wohldefinierter Energieeintrag (*Abb. 6.2*) in die Schicht vor. Da der Borfluß konstant bleibt ist der Energieeintrag in die aufwachsende Schicht im Bereich von 100 eV gerade groß genug um einen Übergang von der sp^2 -konfigurierten weichen BN-Phase in die wesentlich kompaktere und harte sp^3 -konfigurierte BN-Phase einzuleiten. Dabei ist offensichtlich ein bestimmter Streßlevel [Djo00; Ye00], der sich beim Beschuß durch Ionen mit ausreichend Energie in der Schicht aufbaut, erforderlich. Außerhalb des im Diagramm eingegrenzten Energiebereichs wird kein c-BN abgeschieden. Für Ionenenergien unterhalb des „Energiefensters“ ist der Energieeintrag für die hier vorliegenden Depositionsbedingungen zu gering, während oberhalb des Fensters sich wie oben bereits erwähnt eine unterstöchiometrische amorphe Phase ausbildet.

Die Depositionsrate lag innerhalb des c-BN-Wachstumsfensters bei ca. 0,7-0,8 $\text{Å}/\text{s}$, während ohne Ionenbeschuß die Aufwachsgeschwindigkeit bei ca. 1,8 $\text{Å}/\text{s}$ lag. Die Abnahme der

Depositionsrate deutet somit ebenfalls auf einen Phasenwechsel hin [Ye00]. Dies ist verständlich wenn man berücksichtigt, daß die Dichte der sp^2 -konfigurierten Phase kleiner ist, als die der kompakten sp^3 -konfigurierten c-BN-Phase. Da aber während der gesamten Deposition der Partialdruck an Boran-Ammonia konstant gehalten wurde, d.h. der Fluß an Bor und Stickstoff auf die Probenoberfläche blieb unverändert, führt die Ausbildung der c-BN-Phase zu einer Abnahme der Aufwachsrate.

6.5 Strukturelle Eigenschaften der c-BN-Schichten

6.5.1 Infrarotmessungen

Mittels der Infrarotspektroskopie können im gewissen Maße Aussagen über die Schichtstruktur gemacht werden. In *Abb. 6.11* sind die Infrarotspektren von BN-Proben, die für verschiedenen Ionenenergien außerhalb des schmalen c-BN-Wachstumsfenster (Siehe *Abb. 6.9*) deponiert wurden, dargestellt.

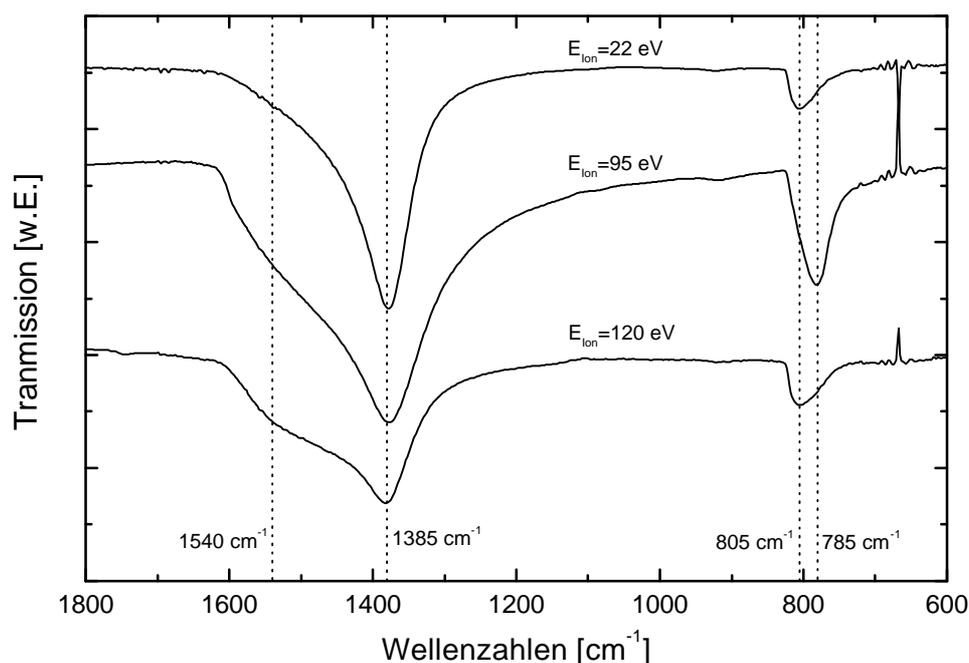


Abb. 6.11: Infrarotspektren von BN-Proben die bei unterschiedlicher Ionenenergie abgeschieden wurden.

Alle Proben zeigen die für sp^2 -gebundenes BN charakteristischen Absorptionspeaks der B-N-Streckschwingung (ca. 1385 cm⁻¹) und der B-N-B-Biegeschwingung (ca. 785 cm⁻¹). Im Gegensatz zu der Absorptionsbande des c-BN (TO-Mode eines ionischen Kristalls), für die eine gewisse Fernordnung erforderlich ist, liefern die beiden Absorptionsbanden der sp^2 -konfigurierten BN-Verbindungen hauptsächlich Informationen über die Nahordnung. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, daß die sp^2 -Absorptionsbanden des

Bornitrids sowohl bei h-BN als auch bei einem amorphen Bornitridnetzwerk auftreten. Infolge dessen können sie nur bedingt als Maß für die Kristallinität der in der Schicht enthaltenen h-BN-Phase dienen. Die Halbwertsbreite der B-N-Streckschwingung kann aber Hinweise auf die Fernordnung geben.

Vergleicht man die IR-Spektren in *Abb. 6.11* so stellt man fest, daß sich Form, Intensität sowie Lage der verschiedenen Absorptionspeaks mit zunehmender Ionenenergie zum Teil ändern. Die 22 eV-Schicht besitzt eine sehr schmale und ausgeprägte Absorption bei 1385 cm^{-1} und eine sehr schwache bei ca. 805 cm^{-1} . Ein ähnliches IR-Absorptionsverhalten zeigt kommerzielles h-BN-Pulver (Alfa Products, 325 mesh) [Kuh95]. Möglicherweise liegt bei der unter weicheren Bedingungen abgeschiedenen Probe ein größere Fernordnung bzw. weniger Defekte im Schichtvolumen vor. Desweiteren waren die Schichten glänzend, weich und streßfrei. Bei erhöhter Ionenenergie wird der Peak bei 1385 cm^{-1} auf der Seite höherer Wellenzahlen von einer zusätzliche Absorption bei ca. 1540 cm^{-1} überlappt. Die Ausbildung dieser Absorption wird allgemein bei der Deposition von BN-Schichten mittels PACVD- bzw. PVD-Verfahren beobachtet. Für die Ursache die zur Ausbreitung dieses Peaks führt, gibt es unterschiedliche Interpretationen. Nach Geick et al [Gei66] ist dies möglicherweise auf Zweiphonen-Prozesse oder symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen zwischen benachbarten B-N-Zick-Zack-Ketten [Wid97] zurückzuführen. Andererseits tritt eine solche Peakform aber auch bei Proben auf, die energetisch gesehen oberhalb des c-BN-Fensters liegen. So ist die Absorption bei ca. 1540 cm^{-1} der 120 eV-Schicht in *Abb. 6.11* abgeschiedenen wurde, besonders stark ausgeprägt. Diese Probe ist im Gegensatz zu der 95 eV-Schicht, matt, weich sowie stressfrei. Weiter zeigten AES-Analysen, daß in dieser Schicht das Konzentrationsverhältnis $c_N/c_B = 0,86$ war und somit außerhalb dem für c-BN-Wachstum erforderlichen „Stöchiometriefenster“ lag. In der Literatur wird ebenfalls von einer starken Ausprägung dieser Absorption bei Schichten, die nahe der Resputtergrenze abgeschiedenen wurden, berichtet [Kuh95; Ye00]. Die Proben waren ähnlich wie hier matt, weich, opak sowie stressfrei und borreich mit $c_N/c_B = 0,83\dots 0,91$ [Kuh95; Ye00]. Nach neueren Erkenntnissen sind solche Schichten überwiegend amorph [Bar97]. Die große Breite der Absorption bei 1385 cm^{-1} weist also zusätzlich darauf hin, daß das Netzwerk der 120 eV Probe sehr ungeordnet und amorph aufgebaut ist. Im Gegensatz hierzu deutet, wie oben bereits erwähnt, die sehr schmale Absorption bei 1385 cm^{-1} der 22 eV-Schicht auf ein sehr geordnetes Netzwerk hin.

Weiter zeigt die B-N-B-Biegeschwingung der 95 eV-Schicht, die knapp unterhalb des c-BN-Wachstumsbereichs abgeschiedenen wurde, eine wesentlich stärkere Absorption als die ohne zusätzliches Bias abgeschiedene Probe. Die IR-Transmissionsspektren wurden dabei stets unter senkrechtem Einfallswinkel aufgenommen, so daß die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes parallel zur Substratoberfläche war. Orientieren sich infolge der erhöhten Beschußenergie die B_3N_3 -Hexagone zunehmend senkrecht zur Substratoberfläche so liegen die c-Achsen der Kristallite vermehrt parallel zum elektrischen Feldvektor des einfallenden

Lichtes was zu einer erhöhten Absorption dieser Schwingung führt. Die verstärkte Zunahme dieses Peaks deutet daraufhin, daß sich in der Schicht eine (0002)-Textur ausbildet. Dieses Wachstum wird im allgemein bei der Deposition von c-BN-Schichten mittels PACVD- und PVD-Verfahren [Ye00; Kes92, Wei99a; Wei99b] beobachtet, da eine stark (0002)-texturierte h-BN-Schicht Voraussetzung für eine anschließende c-BN-Nukleation ist. Dies wird in *Kap. 6.5.4* mittels TEM-Untersuchungen demonstriert. In Kontakt mit Luft - zum Teil auch schon im Rezipienten - platzen diese Schichten in der Regel sofort vom Substrat ab. Durch den zur c-BN-Synthese erforderlichen intensiven Ionenbeschuß baut sich ein hoher kompressiver Streß in den Schichten auf [McK93]. Infolgedessen wird die Haftfestigkeit stark vermindert, was im Abplatzen der Schicht resultiert.

6.5.2 AES-Analysen

Die Infrarot-Spektroskopie liefert im wesentlichen integrale Informationen bezüglich der Zusammensetzung des Schichtvolumens. Dabei werden im Gegensatz zur AES, die ein oberflächensensitives Verfahren darstellt, die a-BN- und h-BN-Zwischenschichten mit erfaßt. Weiter können, wie schon erwähnt, Fehldeutungen bei der Identifizierung der kubischen Phase auftreten, da im Bereich von 1100 cm^{-1} neben der „c-BN-Absorption“ auch Absorptionen von B_4C und B_3N liegen. Weiter können im Interfacebereich beim Verwenden von Si-Substraten, Si-O-Bindungen auftreten, welche ebenfalls in diesem Frequenzbereich absorbieren.

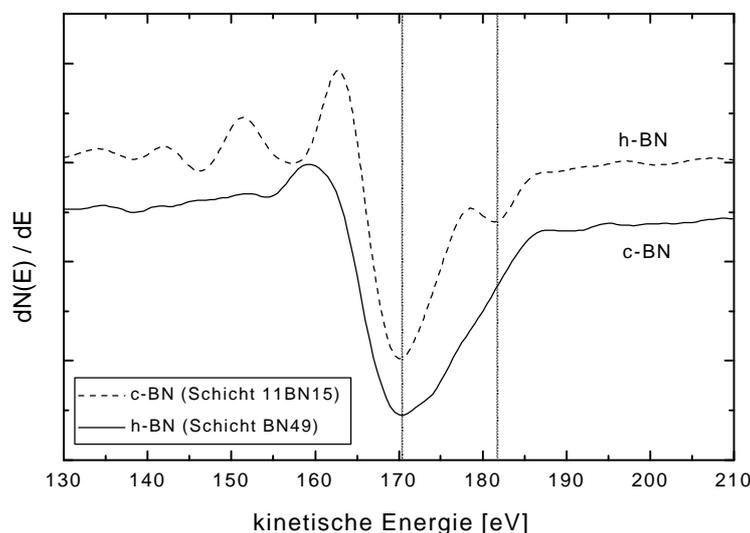


Abb. 6.12: Differenziertes Signal der B_{KLL} -Augerübergänge einer h-BN-Schicht und einer c-BN-Schicht im Vergleich.

Als weitere Möglichkeit zum Nachweis eines kubischen BN-Anteils kann die Peakform des differenzierten AES-Signals des Bor KLL-Übergangs herangezogen werden [Wes95; Wes98].

Dabei nutzt man aus, daß dieser Übergang bei bestimmten Verbindungen sowohl die Form als auch die energetische Lage verändert (Siehe *Kap 3.2*).

Die Auger KLL-Übergänge einer reinen h-BN-Schicht (gestrichelter Kurvenverlauf) und einer 610 Å dicken c-BN-Schicht sind in *Abb. 6.12* dargestellt. Die Messungen wurden direkt an der Probenoberfläche ohne vorherigen Ionenbeschuß durchgeführt. Beide Proben wurden aus einem BH_3NH_3 -Ar-Plasma abgeschieden. Der kubische Phasenanteil der c-BN-Schicht beträgt nach Abschätzungen aus dem Infrarotspektrum ca. 68 Vol%, wobei nach *Abb. 6.15* der sp^2 -Anteil nahezu vollständig in den a-BN/h-BN-Zwischenschichten konzentriert ist. Die Übergänge der beiden Proben unterscheiden sich im wesentlichen durch ihren Verlauf links und rechts vom „Hauptpeak“. So zeigt der B_{KLL} -Übergang in der h-BN-Schicht einen zusätzlichen Peak bei ca. 182 eV, welcher durch die unterschiedlichen Verläufe der Zustandsdichten des Valenzbandes von h-BN und c-BN [Wes98] hervorgerufen wird. Da im h-BN π -Bindungen zwischen den hexagonalen Ebenen vorliegen, werden hier neben Oberflächen und Bulkplasmonen auch π -Plasmonen angeregt. Dies macht sich in Form von zusätzlichen Strukturen auf der niederenergetischen Seite des B_{KLL} -Augerspektrums der h-BN-Schicht bemerkbar. Der B_{KLL} -Augerübergang der c-BN-Schicht zeigt hingegen lediglich einen ausgeprägten Peak bei ca. 170 eV, wobei insbesondere der Übergang bei 182 eV vollständig verschwunden ist. Messungen an Schichten mit unterschiedlichen c-BN-Gehalten ergaben, daß die „Topftiefe“ des Übergangs bei 182 eV mit zunehmendem kubischen Anteil abnimmt und für Schichten mit hohem c-BN-Gehalt (>90 %) vollständig verschwindet [Ye00; Wes95; Wes98]. Die dabei in den jeweiligen Schichten vorliegenden c-BN-Anteile wurden mittels FTIR-Messungen bestimmt. Dies bedeutet, daß eine reine sp^3 -konfigurierte BN-Phase im untersuchten Oberflächenbereich vorliegt. Eine weitere Aussage der hier durchgeführten Messungen in Bezug auf [Ye00] und [Wes95] ist, daß nach Abschluß der sp^2 -konfigurierten und mit der c-Achse parallel zum Substrat orientierten h-BN-Zwischenschicht ein nahezu reines c-BN-Wachstum vorliegt.

6.5.3 Schichtdickenvariation

Wie im vorherigen Kapitel bereits angesprochen, wachsen vor Eintreten der c-BN-Nukleation zunächst eine dünne amorphe sowie eine hexagonale Zwischenschicht auf. Die Gesamtdicke dieser Zwischenschichten liegt je nach Depositionsverfahren im Bereich von einigen 10 nm [Kes92; Ye00; Fuk00; Djo00]. Durch Deposition von BN-Schichten unterschiedlicher Dicke bei $E_{\text{Ion}} = 107$ eV (Siehe Abb. 6.9) konnten Aufschlüsse über die Verteilung der Phasenanteile an c-BN bzw. h-BN im Schichtvolumen gewonnen werden.

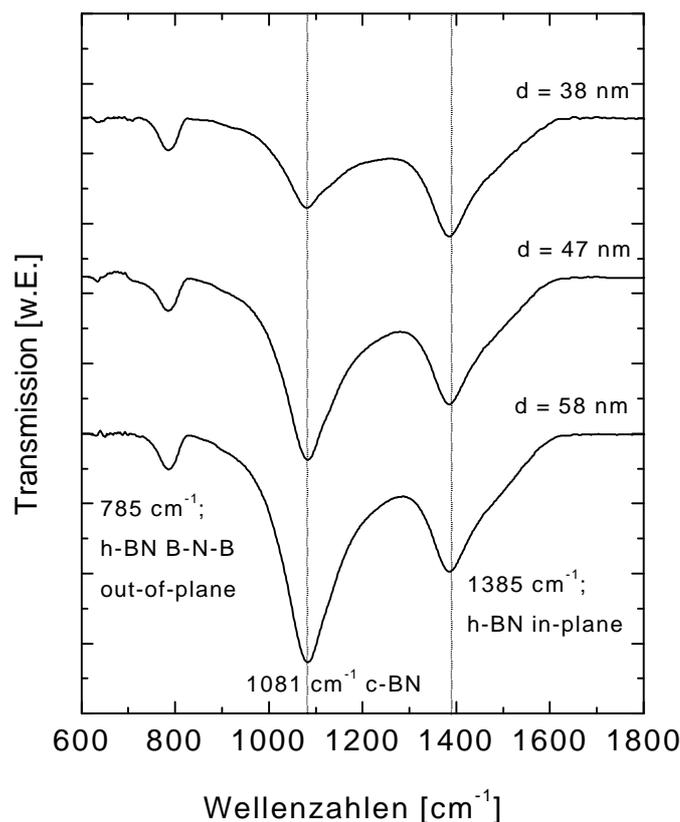


Abb. 6.13: IR-Transmissionsspektren für BN-Schichten unterschiedlicher Dicke. Mit zunehmender Schichtdicke d_s nimmt die Transmission bei ca. 1081 cm^{-1} ab.

In Abb. 6.13 sind die IR-Transmissionsspektren der hierzu abgeschiedenen BN-Proben aufgetragen. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Absorption der sp^3 -Bindungskonfiguration bei 1081 cm^{-1} im Vergleich zu den h-BN-Absorptionen stark an. Dies bezeugt das Wachstum einer ausgeprägten c-BN-Phase. Eine quantitative Abschätzung bezüglich der in den Proben vorhandenen c-BN-Anteile erhält man durch Auswertung der jeweiligen Infrarotabsorptionsspektren nach Kap. 3.1. Die hieraus ermittelten c-BN-Anteile sind in Abb. 6.14 in Abhängigkeit der Schichtdicken aufgetragen. Die eingetragenen Dicken wurden mittels Ellipsometrie bestimmt.

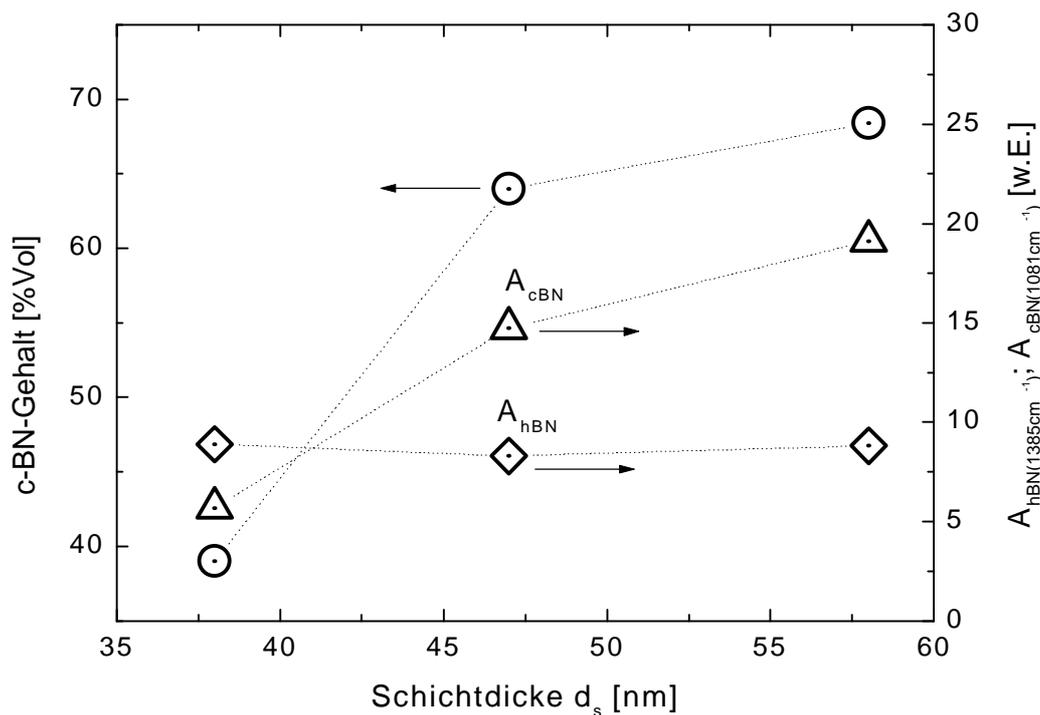


Abb. 6.14: *c*-BN-Gehalt in Abhängigkeit der Schichtdicke. Zusätzlich eingetragen sind die Peakflächen A_{c-BN} bzw. A_{h-BN} der Infrarotabsorptionen für *c*-BN (1081 cm^{-1}) bzw. *h*-BN (1385 cm^{-1}). Genauigkeit der Schichtdickenangabe $\pm 10\%$.

Zusätzlich eingetragen sind die aus den IR-Spektren zur Berechnung der *c*-BN-Gehalte herangezogenen Peakflächen A_{c-BN} bzw. A_{h-BN} der Absorptionen bei 1081 cm^{-1} bzw. 1385 cm^{-1} . Mit zunehmender Schichtdicke steigt der *c*-BN-Gehalt stetig an, während der *h*-BN-Anteil in den Schichten, repräsentiert durch die A_{h-BN} annähernd konstant bleibt. Dies bestätigt in erster Linie das im allgemeinen beobachtete Aufwachsen einer Schicht mit sp^2 -Bindungskonfiguration vor Eintreten der *c*-BN-Nukleation. In dem hier vorliegenden Fall wächst eine nahezu reine *c*-BN-Phase auf, wie aus dem dickenunabhängigen Verlauf der *h*-BN-Absorptionspeakflächen gedeutet werden kann. Wie rein die im aufwachsende *c*-Phase ist, hängt dabei insbesondere vom Orientierungsgrad der Zwischenschicht, ab. Bei PACVD-Prozessen kann der im Plasma vorliegende Wasserstoff in die *h*-BN-Zwischenschicht eingebaut werden, was eine nicht vollständige Orientierung der *c*-Achse parallel zur Substratoberfläche hat. Dies führt zu einem inhomogenen Schichtwachstum bzw. *h*-BN/*c*-BN-Mischphasen [Kul99].

Markant ist, daß bei den hier vorliegenden Schichtdicken, die Anteile der *c*-BN-Phase in den Schichten mit ca. 68% Vol bei $d_s \cong 58\text{ nm}$ relativ hoch sind, bedenkt man, daß in der Literatur üblicherweise von Zwischenschichten mit Dicken von einigen 10 nm berichtet wird. Diese Tatsache deutet auf den Einsatz eines frühen *c*-BN-Wachstums hin, wie anschließend in

Kap.6.5.4 durch Untersuchungen mittels der hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt wird.

Anmerkungen zur Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie, wie in Kap. 3.4 beschrieben, bestimmt wonach der Brechungsindex als bekannt angenommen werden mußte. Da es sich aber bei den vorliegenden Schichten um „Zweischichtsysteme“ handelt tritt hierbei aufgrund der integralen Meßmethode und der unterschiedlichen Brechungsindizes von $n_{h\text{-BN}} = 1,7$ und $n_{c\text{-BN}} = 2,1$ ein gewisser Fehler in der Schichtdickenbestimmung auf. Dieser ist folglich umso größer, wenn in den Proben vergleichbare oder nur geringfügig verschiedene Anteile der h-BN und c-BN-Phase vorliegen. Aus vergleichenden Messungen bei denen für jede Schicht jeweils $n_{h\text{-BN}}$ und $n_{c\text{-BN}}$ zur Schichtdickenbestimmung eingesetzt wurden, konnte der Fehler auf ca. 10 % für die angegebenen Schichtdicken abgeschätzt werden. Mit zunehmender c-BN-Schichtdicke wird die Messung genauer. Das wurde durch TEM-Analysen an der $58 \text{ nm} \pm 10\%$ dünnen Schicht mit ca. 68 Vol% aus Abb. 6.13 bewiesen. Die Hellfeldaufnahmen an einem Probenquerschliff dieser Schicht ergaben eine Dicke von ca. 61 nm.

6.5.4 TEM-Analyse

Wie in den vorhergehenden Kapiteln bereits angedeutet, wächst im Vorfeld der c-BN-Nukleation zunächst eine sp^2 -konfigurierte BN-Phase auf, was insbesondere durch die Schichtserie in Abb. 6.13 verdeutlicht wird. Die Existenz und der Aufbau einer solchen Zwischenschicht wurde erstmals von Kester et al. durch HRTEM-Aufnahmen an c-BN-Schichten, die mittels IBAD-Verfahren abgeschieden wurden, demonstriert. Sie setzte sich aus einer amorphen Bornitrid-Schicht (einige nm) sowie einer stark texturierten BN-Schicht zusammen auf die dann eine reine c-BN-Phase folgte [Kes94]. Diese Zwischenschicht wird auch noch als t-BN-Schicht (turbostratisches Bornitrid) bezeichnet.

Bei den hier abgeschiedenen c-BN-Schichten konnte ein ähnliches Wachstum beobachtet werden, wie die in Abb. 6.15 dargestellte TEM-Hellfeldaufnahme an einer 610 \AA dünnen BN-Schicht mit hohem kubischen Gehalt beweist. Dazu wurde die Schicht mittels Ionenstrahldünne zu Dünnschliffen präpariert. Auf dem Si(100)-Substrat wächst zunächst eine ca. 3 nm dicke amorphe BN-Schicht auf. Anschließend folgt eine 7 bis 10 nm dünne texturierte h-BN-Schicht, wobei die hexagonalen Ebenen senkrecht auf der Substratoberfläche stehen, und somit die c-Achse parallel zur Substratoberfläche verläuft. Dies bestätigt, die in Kapitel 6.5.1 gemachte Andeutung einer zunehmenden Ausrichtung der c-Achse durch eine steigende Absorption der B-N-B-Biegeschwingung, bei senkrechtem Einfall des Infrarotlichtes.

Zusätzlich sind die FFT - Bilder (Fast Fourier Transform) von verschiedenen Schichtbereichen dargestellt. Die berechneten Reflexe für die (0002)-Ebenen bzw- (111)-Ebenen bestätigen die Existenz der hexagonalen bzw. der kubischen Bornitrid-Phase.

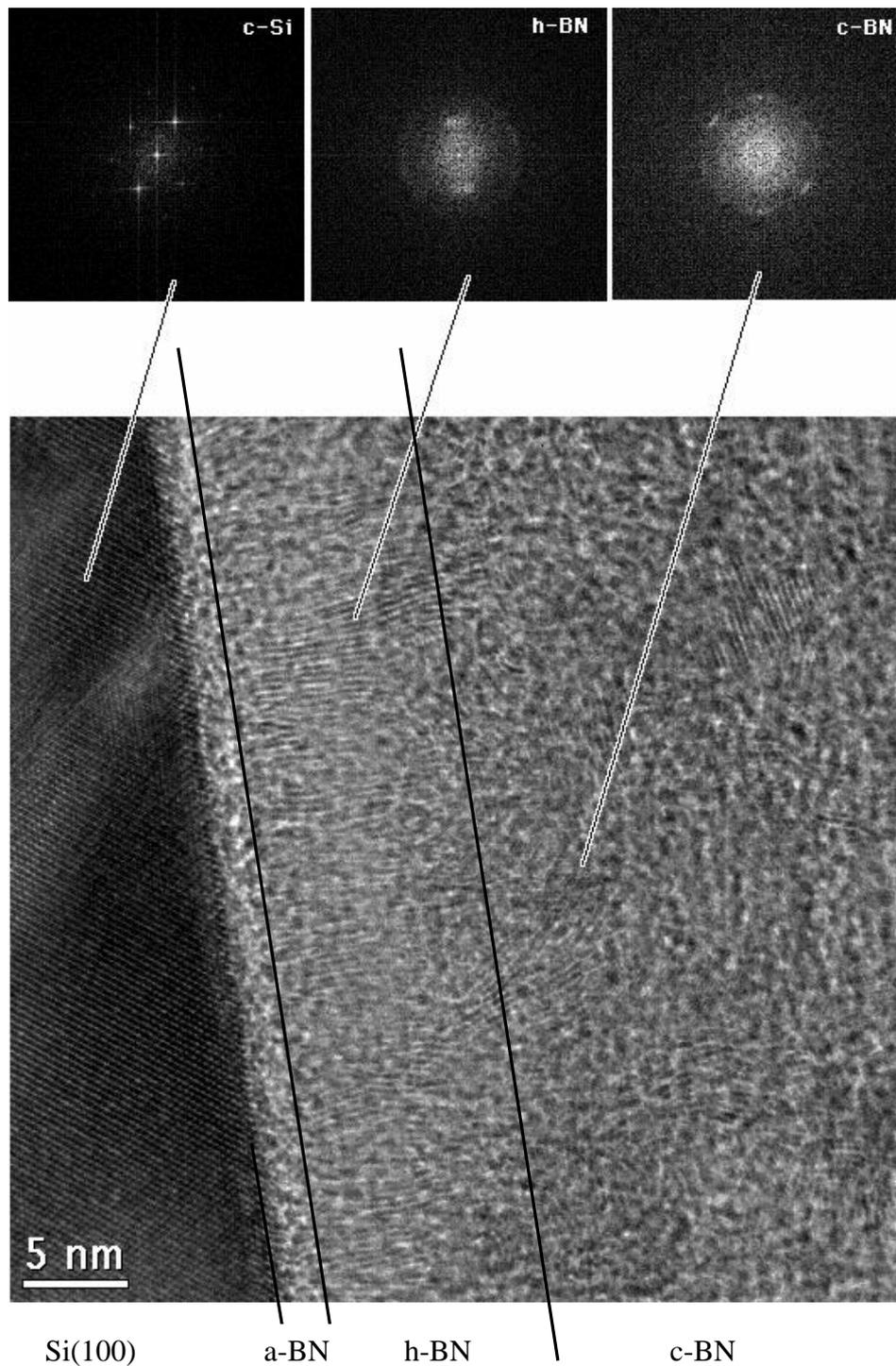


Abb. 6.15: HRTEM-Hellfeldaufnahme einer BN-Schicht mit einem kubischen Phasenanteil von ca. 68 Vol% (aus IR-Absorptionspeaks). Deutlich zu erkennen ist die texturierte h-BN-Schicht, gefolgt von einer h-BN/c-BN-Mischphase, die dann in ein fast phasenreines c-BN-Wachstum übergeht. Zwischen dem Substrat und der h-BN-Schicht hat sich eine ca. 3 nm dünne amorphe BN-Schicht ausgebildet.

In *Tab. 6.2* sind die experimentell ermittelten Netzebenenabstände im Vergleich mit JCPDS-Standards zusammengefaßt. Die Werte wurden durch Auszählung der Netzebenen in größeren Bereichsausschnitten bestimmt.

c-BN (111)		h-BN (0002)	
TEM	JCPDS (25-1033)	TEM	JCPDS (34-0421)
2,1 Å ± 0,05 Å	2,088 Å	3,35 Å ± 0,05 Å	3,3281 Å

Tab. 6.2: Aus TEM-Analysen bestimmte Werte für die Netzebenenabstände von c-BN und h-BN der 610 Å dünnen c-BN-Schicht.

Die a-BN ==> h-BN ==> c-BN Wachstumsfolge wird bei allen mittels PVD- und PACVD-Verfahren beobachtet wobei die Dicke der sp²-konfigurierten Zwischenschicht offensichtlich von dem jeweiligen Depositionsverfahren und den Depositionsparametern abhängt [Kes94; Ye00; Djo00; Kul99]. Nach dem Streßmodel von McKenzie (*Kap. 2.2*) wird die Orientierung der c-Achse der h-BN-Zwischenschicht parallel zur Substratoberfläche (in die Ebene des biaxialen Stresses) mit einer Abnahme der freien Schichtenergie begründet. Nach Berechnungen ist diese genau dann am geringsten, wenn die c-Achse in der Ebene des biaxialen Stresses liegt.

6.5.5 Diskussion

Im Folgenden soll der Volumenanteil an c-BN für die 61 nm-Schicht, die mittels TEM analysiert wurde (Siehe *Abb. 6.15*) ermittelt werden. Bei bekannter Dicke der sp²-konfigurierten Zwischenschicht, (kurz als d_{h-BN} bezeichnet) läßt sich die Dicke der c-BN-Deckschicht d_{c-BN}=61 nm-d_{h-BN} bestimmen. Mit $\mathbf{r}_{c-BN} = \frac{m_{c-BN}}{V_{c-BN}} = 3,47 \text{ g/cm}^3$ und

$\mathbf{r}_{h-BN} = \frac{m_{h-BN}}{V_{h-BN}} = 2,27 \text{ g/cm}^3$ erhält man für das Massenverhältnis,

$$\frac{m_{c-BN}}{m_{h-BN}} = \frac{d_{c-BN} \cdot A_S}{d_{h-BN} \cdot A_S} \cdot \frac{\mathbf{r}_{c-BN}}{\mathbf{r}_{h-BN}} = \frac{d_{c-BN}}{d_{h-BN}} \cdot \frac{3}{2} \quad (\text{Gl. 35})$$

wobei A_S die Schichtfläche ist.

Somit ergibt sich für den c-BN-Anteil im Schichtvolumen mit *Gl. 35*:

$$C_{c-BN} = \frac{V_{c-BN}}{V_{c-BN} + V_{h-BN}} = \frac{d_{c-BN} \cdot A_s}{d_{c-BN} \cdot A_s + d_{h-BN} \cdot A_s} = \frac{1}{1 + \frac{d_{h-BN}}{d_{c-BN}}} = \frac{1}{1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{m_{h-BN}}{m_{c-BN}}} \quad (\text{Gl. 36})$$

Bei bekannter Gesamtschichtdicke d_s ist entweder die Dicke der c-BN-Deckschicht oder der sp^2 -konfigurierten Zwischenschicht erforderlich um nach Gl. 36 den Volumenanteil C_{c-BN} der kubischen Phase in der Schicht bestimmen zu können. Hier kann man die Dicke der a-BN-h-BN-Zwischenschicht durch Extrapolation (Siehe Abb. 6.16) oder durch Ausmessen von d_{h-BN} in der TEM-Aufnahme ermitteln.

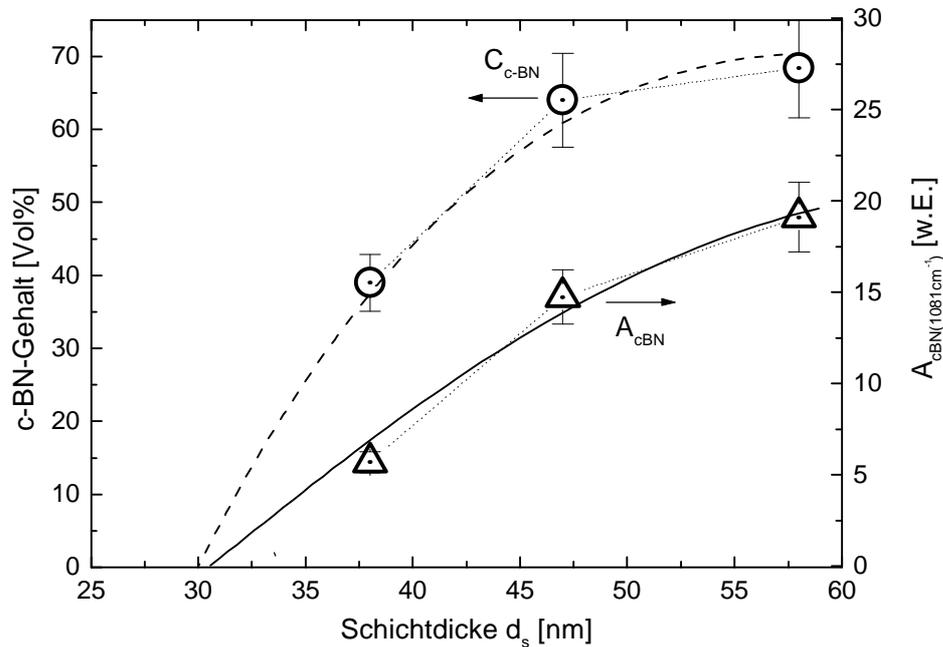


Abb. 6.16: c-BN-Gehalt C_{c-BN} und IR-Absorptionspeakflächen A_{c-BN} für c-BN (1081 cm^{-1}) für die Schichtdickenvariation in Kap. 6.5.3. Durch Extrapolation für $C_{c-BN} = 0$ und $A_{c-BN} = 0$ läßt sich die Dicke der sp^2 -konfigurierten Zwischenschicht zu $d_{h-BN} @ 30 \text{ nm}$ abschätzen.

In Abb. 6.16 sind der c-BN-Gehalt sowie die Peakfläche der Infrarotabsorption für c-BN (1081 cm^{-1}) der Schichtdickenserie in Kap. 6.5.3 dargestellt. Für den Fall, daß gerade noch kein c-BN-Wachstum stattgefunden hat, d.h. $C_{c-BN} = 0 \text{ Vol\%}$ und $A_{c-BN} = 0 \text{ Vol\%}$ kann durch d_{h-BN} abgeschätzt werden. Der aus dem oben gezeigten Diagramm abgeschätzte Wert ergibt sich zu $d_{h-BN} \cong 30 \text{ nm}$.

Mit diesem Wert ergibt sich für die mittels TEM-Analyse untersuchte 61 nm dünne c-BN-Schicht für die Dicke der c-BN-Lage $d_{c-BN} = 61 - 30 = 31 \text{ nm}$ und nach Gl. 36 ein c-BN-Gehalt von

$$C_{c-BN} = \frac{1}{1 + \frac{30}{31}} \times 100\% \cong 50 \text{ Vol\%} .$$

Setzt man hingegen für die Dicke der sp^2 -konfigurierten Zwischenschicht, den aus der TEM-Aufnahme an der 61 nm-Schicht abgeschätzten Wert (Siehe *Abb. 6.15*) $d_{h-BN} = 15$ nm ein so erhält man für die Dicke der c-BN-Lage $d_{c-BN} = 61 - 15 = 46$ nm. Die entspricht einem Anteil am Schichtvolumen von

$$C_{c-BN} = \frac{1}{1 + \frac{15}{46}} \times 100\% = 75 \text{ Vol\%}$$

Die 61 nm dünne Schicht hat nach IR-Messungen einen c-BN-Gehalt von ca. 68 Vol%. Während man bei TEM- Informationen in Abhängigkeit der Schichtdicke erhält, liefert die IR-Messung integrale Informationen, d.h. über das gesamte durchleuchtete Schichtvolumen. Das bedeutet, daß beispielsweise sp^2 -konfigurierte Bindungen die in der c-BN-Schicht möglicherweise enthalten sind sowie andere h-BN-Einschlüsse, falls vorhanden, mitgemessen werden. Bei den TEM-Messungen kann man hier zwar die Dicke der Zwischenschicht d_{h-BN} gut abschätzen, macht aber bei der Bestimmung von $d_{c-BN} = 61 \text{ nm} - d_{h-BN}$ "automatisch" die Annahme, daß das c-BN-Wachstum phasenrein ist. Dennoch läßt sich auf Basis der beiden Werte von 68 Vol% bzw. 75 Vol% davon ausgehen, daß der c-BN-Gehalt recht hoch ist und im Bereich von 70 Vol% liegt.

Djouadi et al. erhielten ähnliche c-BN-Anteile von 60-70 Vol% bei vergleichbaren Schichtdicken (d.h. ähnlicher Verlauf $C_{c-BN}(d_s)$) wie bei den in unserem Fall deponierten Schichten [Djo00]. Dabei deponierten die Autoren [Djo00] zusätzlich eine Anzahl Schichten, die kurz nach bzw. vor der c-BN-Nukleation standen, wobei in Schichten mit ca. 25 nm Dicke c-BN-Gehalte von ca. 20 Vol% vorlagen. Im Bezug hierauf, dürfte für unseren Fall auch auf ein ähnlich frühes c-BN-Wachstum im Falle dünner c-BN-Schichten rückgeschlossen werden, d.h. die Extrapolation müßte zu niedrigeren Dickenwerten verschoben werden.

6.6 Stabilität der BN-Schichten

Im Folgenden soll kurz die Stabilität der hier deponierten BN-Schichten in Abhängigkeit der Depositionsparameter qualitativ beschrieben werden. Eine Abschätzung der Streßwerte war mittels der Biegebalken nicht möglich, da die haftenden Schichten in der Regel zu dünn waren um quantitative Aussagen machen zu können.

Deposition ohne Substratbias

Im allgemeinen waren Schichten, die ohne zusätzliches Bias abgeschieden wurden, glänzend weitgehend streßfrei und stabil an Luft. Auch nach mehreren Monaten konnte rein optisch keine Veränderung der Oberfläche festgestellt werden. Weiter waren diese Probe sehr weich und konnten bereits durch leichtes Kratzen beschädigt werden.

Deposition mit Substratbias

Bei Betrieb des kapazitiven Kreises hingegen baute sich bei Schichten die kurz vor dem c-BN-Fenster (ab ca. 85 eV) abgeschieden wurden, eine starke kompressive Spannung auf. Dies drückte sich dadurch aus, daß die Schichten beim Kontakt an Luft sofort oder kurze Zeit danach vollständig vom Substrat abplatzten. Vereinzelt fand das Abschälen vom Substrat bereits im Vakuum ab.

Dünne c-BN-Schichten von ca. 600 Å mit einem kubischen Gehalt von ca. 68 Vol% blieben an Luft einige Monate stabil.

Von Djouadi et al. wurden vor kurzem Messungen vorgestellt, die Aufschlüsse über die Verteilung des kompressiven Stresses in Abhängigkeit der Schichtdicke geben [Djo00]. Dabei zeigten Schichten, die mittels einer PVD-Methode deponiert wurden, ein Anwachsen des kompressiven Stresses bis auf ca. 4 GPa innerhalb der ersten 15 – 20 nm der h-BN-Zwischenschicht. Dieser Streß relaxierte bis auf 1,5 GPa bei Einsetzen der c-BN-Nukleation. Das anschließende c-BN-Wachstum führte zu einer erneuten Zunahme des Stresses. Bei Schichtdicken von 80 nm lagen die Streßwerte wieder oberhalb 5 GPa.

Vergleich man diese Ergebnisse mit den hier deponierten Schichten, so könnte dies bedeuten, daß in den Schichten die kurz unterhalb des c-BN-Nukleationsfensters abgeschieden wurden, mit zunehmender Schichtdicke der Streß weiter anwächst was letztendlich zum Abplatzen der Schichten führt. In diesen Schichten sind, wie IR-Messungen andeuten, die c-Achsen schon vermehrt parallel zum Substrat ausgerichtet (Siehe *Kap. 6.5.1*), ein Vorgang der bisher grundlegend für das c-BN-Wachstum ist [McK93].

Bei Schichten, die innerhalb des c-BN-Nukleationsfenster abgeschieden wurden, tritt nach einer gewissen Dicke der texturierten h-BN-Schicht eine Streßrelaxation ein wobei gleichzeitig die c-BN-Nukleation einsetzt. Mit wachsender Schichtdicke steigt der Streß erneut an und führt hier für BN-Schicht mit Dicken oberhalb 600-700 Å zum Abplatzen.

Dennoch sind die erreichbaren Schichtdicken bei hohem c-BN-Gehalt (haftend) im Vergleich zu Literaturwerten relativ gering. Dies ist möglicherweise auf die hier eingesetzten niedrigen Ionenenergien zurückzuführen. Von Reinke et al. wurde gezeigt, daß in Schichten, die gleichen kubischen Anteil hatten, aber bei verschiedenen Ionenenergien [Ulr95; Djo93] abgeschieden wurden, unterschiedliche Streßwerte vorlagen [Rei96b]. Schichten die bei ca. 85 eV abgeschieden wurden hatten dabei mehr als doppelt so hohe Streßwerte als Proben die bei ca. 600 eV abgeschieden wurden.

Proben die oberhalb des „c-BN-Wachstumsfenster“ deponiert wurden, waren streßfrei und unterstöchiometrisch, wie in *Kap. 6.4.1* bereits diskutiert wurde.

6.7 Schlußfolgerung

Auf der Basis von Boran-Ammonia als Bor- und Stickstofflieferant wurden dünne Bornitrid-Schichten für einen Partialdruck an BH_3NH_3 von $2,9 \mu\text{bar}$ und einem Argondruck von $9,3 \mu\text{bar}$ ($F_{\text{Ar}} = 5 \text{ sccm}$) abgeschieden. Dabei wurde die Verdampfung zur Einstellung des Partialdrucks an BH_3NH_3 jeweils nach dem gleichen zeitlichen Ablauf durchgeführt, da dies nach *Kap. 5.3* einen direkten Einfluß auf die Plasmazusammensetzung hat.

Durch gezielte Variation der Hf-Amplitude im kapazitiven Kreis wurde bei einer Substrattemperatur von 380°C ein schmales Energiefenster in dem die c-BN-Synthese stattfindet, gefunden. Die Breite dieses Fensters beträgt ca. 25 eV wobei der maximale c-BN-Gehalt bei einer Ionenenergie von ca. 107 eV erreicht wird. Bei einer Schichtdicke von ca. 610 \AA liegt nach Abschätzungen aus den IR-Absorptionsspektren bereits ein c-BN-Anteil von ungefähr 68% in den Schichten vor. Diese hohen c-BN-Gehalte sind auf ein frühes Einsetzen des c-BN-Wachstums zurückzuführen. Wie aus TEM-Aufnahmen an Schichtquerschnitten hervorgeht, bildet sich bereits nach ca. 12 nm die kubische Phase aus ein. Dabei wächst zunächst, nach Abschluß der a-BN - h-BN-Schichtenfolge, eine dünne c-BN/h-BN-Mischphase auf, die dann schnell in eine nahezu reine sp^3 -konfigurierte BN-Phase übergeht. Ein ähnlich frühes Einsetzen des c-BN-Wachstums wird auch bei mittels PVD-Verfahren abgeschiedenen Schichten beobachtet [Kes94; Djo00].

Allerdings liegen in den Schichten analog zu den anderen PVD- und PACVD-Verfahren sehr hohe kompressive Spannungen vor [Djo00]. Diese führen dazu, daß hier die Proben mit hohem c-BN-Gehalt bereits ab einer Dicke im Bereich von 600 bis 700 \AA nicht mehr auf dem Substrat haften. Ein ähnliches Verhalten wird bei Schichten, die mittels der Zweikreis-Plasmastrahlquelle durch Sputtern eines h-BN-Targets abgeschieden wurden, beobachtet [Haa00]. Die Ionenenergie lag dabei im Bereich von ca. 80 eV . Eine mögliche Erklärung hierfür wären die bei der Deposition eingesetzten niedrigen Ionenenergien [Rei96b].

Aus Messungen mittels dem MCs^+ -SIMS konnte gezeigt werden, daß in den Schichten die bei $T_s = 380^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, immer noch ein bedeutender Anteil an Wasserstoff vorliegt. Da laut den entsprechenden IR-Transmissionsspektren nahezu keine NH- bzw. BH-Bindungen in den Schichten nachgewiesen werden konnten, muß davon ausgegangen werden, daß der Wasserstoff möglicherweise als H_2 -Moleküle auf Zwischengitterplätzen eingeschlossen ist [Dwo94].

Zum Abschluß werden im nächsten Kapitel Messungen zur Abschätzung der elastischen Eigenschaften am Beispiel der Schichtdickenserie diskutiert.

6.8 Elastische Eigenschaften der c-BN-Schichten

Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften der c-BN-Schichten wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. B. Hillebrands der Universität Kaiserslautern, Untersuchungen mittels der Methode der Brillouin-Lichtstreuung (BLS) [Kit71; Ste90; Hil91] durchgeführt. Dieses zerstörungsfreie Verfahren ist besonders geeignet für Schichten mit Dicken bis zur Wellenlänge der nachweisbaren Oberflächenphononen. Daher können auch sehr dünne Schichten mit einigen 100 Å untersucht werden.

Aus diesen Messungen konnte am Beispiel einer c-BN-Schicht mit h-BN-Basis die elastischen Eigenschaften abgeschätzt und vergleichend mit Messungen an dicken c-BN-Schichten mit hohem kubischen Gehalt diskutiert werden.

Elastische Eigenschaften

Das elastische Verhalten eines Körpers, der einer mechanischen Spannung σ ausgesetzt ist, wird durch das Hookesche Gesetz $\mathbf{e} = \frac{1}{E} \cdot \mathbf{s}$ beschrieben, wobei $\mathbf{e} = \Delta l / l$ die Dehnung des Körpers und E der Elastizitätsmodul des Materials darstellt. Für den Fall einer Schwingung mit Auslenkung ξ längs einer Richtung (z.B. Longitudinalwelle in einem Stab) gilt für die Bewegungsgleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2} = V^2 \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial x^2} \quad (\text{Gl. 37})$$

mit $V = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, Phasengeschwindigkeit der Welle im Medium mit Dichte ρ .

Ist also die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle sowie die Dichte des Mediums bekannt, so kann der Elastizitätsmodul bestimmt werden. Für den allgemeinen dreidimensionalen Fall, müssen die Richtungsabhängigkeiten der elastischen Eigenschaften im Festkörper berücksichtigt werden und das Hookesche Gesetz geht über in eine tensorielle Darstellung $\mathbf{s}_{ij} = c_{ijkl} \mathbf{e}_{kl}$, wobei σ und ε Tensoren zweiter Stufe sind [Nye72].

Für die Ausbreitung einer an der Oberfläche eines isotropen Körpers lokalisierten akustischen Welle - der sogenannten Rayleigh-Welle [Ray87] - lautet die Lösung der Bewegungsgleichung [Far70]:

$$\left[2 - \left(\frac{V_R}{V_t} \right)^2 \right]^2 = 4 \left[1 - \left(\frac{V_R}{V_l} \right)^2 \right]^{1/2} \left[1 - \left(\frac{V_R}{V_t} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Gl. 38})$$

mit der Transversalgeschwindigkeit $V_t = \sqrt{\frac{1/2(c_{11} - c_{12})}{\mathbf{r}}}$ (Gl. 39)

und der Longitudinalgeschwindigkeit: $V_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\mathbf{r}}}$ (Gl. 40)

V_R ist Phasengeschwindigkeit der Rayleigh-Mode.

Bringt man eine Schicht, deren Dicke kleiner oder vergleichbar mit der Abklingtiefe der Oberflächenwelle ist auf ein Substrat, so unterliegt die Phasengeschwindigkeit einer Dispersion. Ändern sich die elastischen Eigenschaften nicht mit wachsender Schichtdicke (homogene Schicht), so hängt die Dispersion der Phasengeschwindigkeit der Rayleighwelle ausschließlich vom dimensionslosen Produkt des Wellenvektors q_{\parallel} der Oberflächenwelle mit der Schichtdicke h ab [Far72].

Prinzip der BLS-Methode

Grundlage der Untersuchungen mittels der BLS ist die inelastische Streuung von Licht an bei Raumtemperatur angeregten Oberflächenwellen. In *Abb. 6.17* ist eine schematische Darstellung der Streugeometrie gegeben. Dabei wird das zu streuende Licht eines Ar^+ -Lasers mit der Wellenlänge $\lambda_{\text{Laser}} = 5145 \text{ \AA}$ unter dem Einfallswinkel θ auf einen Bereich der Probe mit einem Durchmesser von ca. $50 \mu\text{m}$ fokussiert. Zuvor wurde das Licht für die hier vorgestellten Experimente parallel zur Sagittalebene, die durch den Wellenvektor des einfallenden Lichts und die Flächennormale aufgespannt wird, polarisiert.

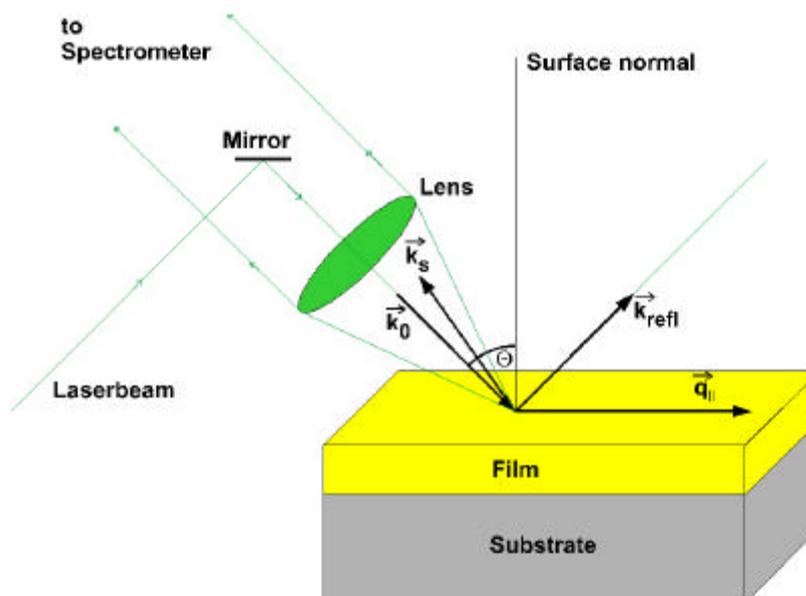


Abb. 6.17: Schematische Darstellung der BLS-Lichtstreuengeometrie.

Das in gleicher Richtung gestreute polarisierte Licht wird in Rückstreugeometrie über eine Objektivlinse aufgenommen und anschließend in einem (3+3)-Tandem-Fabry-Pérot-Interferometer spektral zerlegt. Aus der sich dabei ergebenden Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ der Stokes- und Anti-Stokes-Peaks kann die Phasengeschwindigkeit der Oberflächenwelle bestimmt werden.

Dabei gilt für die inelastische Streuung von Photonen an Oberflächenphononen in Rückstreu-Geometrie:

$$q_{\parallel} = 2 \cdot k \cdot \sin \Theta = 4p / l_{\text{Laser}} \cdot \sin \Theta \quad (\text{Gl. 41})$$

q_{\parallel} : Betrag des parallelen Wellenvektors des Oberflächenphonons

k : Betrag des Wellenvektors des einfallenden Photons

Die Phasengeschwindigkeit $v_R = \omega / q_{\parallel}$ der Oberflächenwelle ergibt sich zu:

$$V_R = \frac{\Delta n \cdot l_{\text{Laser}}}{2 \cdot \sin \Theta} \quad (\text{Gl. 42})$$

Durch Variation des Einfallswinkels wurden die in *Abb. 6.18* dargestellten Dispersionsverläufe der Rayleigh-Mode experimentell an BN-Proben unterschiedlicher Dicke (*Kap. 6.5.3*), bestimmt. In das Diagramm zusätzlich eingetragen ist die Rayleigh-Geschwindigkeit des Substrats.

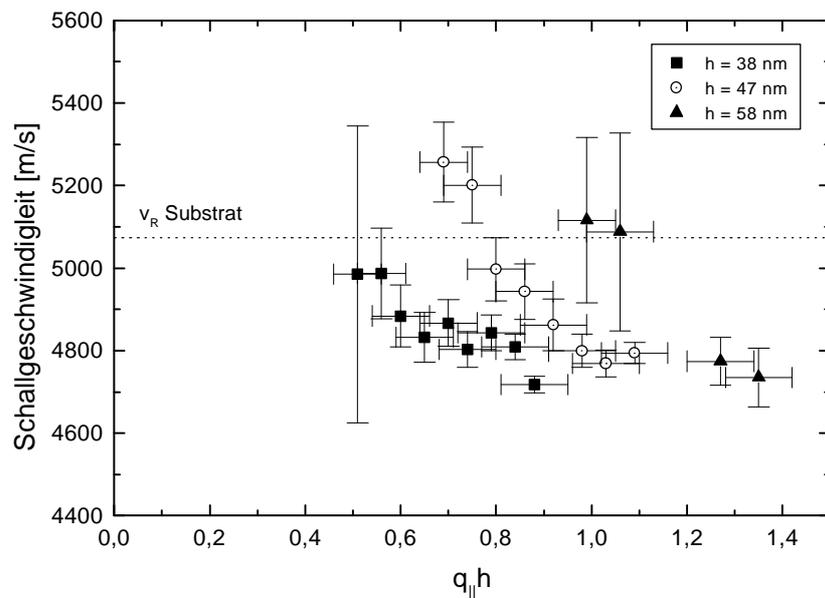


Abb. 6.18: Aus BLS-Messungen bestimmte Schallgeschwindigkeiten der Oberflächenwellen von der in *Abb. 6.14* dargestellten Schichtdickenserie.

Bei jeder Messung wurde der Einfallswinkel und damit der Wellenvektor im Intervall $\sin\Theta = 0,3$ bis $0,95$ variiert. Wie oben bereits erwähnt, hängt V_R für den Fall homogener Schichtzusammensetzung nur vom Produkt $q_{\parallel}h$ ab. Die Dispersionskurven von Schichten unterschiedlicher Dicke gehen somit kontinuierlich ineinander über. Dies wurde am Beispiel von reinen h-BN-Schichten mit Dicken im Bereich von $25 - 610$ nm gezeigt [Wit99].

Im Gegensatz dazu stehen die Verläufe bei den hier durchgeführten Messungen. Die Meßpunkte der unterschiedlich dicken Proben stimmen bei gleichen Werten $q_{\parallel}h$ nicht überein, was ein deutlicher Hinweis für die Existenz einer geschichteten Struktur darstellt [Wit00]. Dies wird durch die Infrarotspektren in *Abb. 6.13* der gemessenen Schichten bereits durch das Absorptionsverhalten der c-BN- und der h-BN-Phasen verdeutlicht. Wie von den Spektren gezeigt, steigt der Anteil des wesentlich steiferen Materials c-BN im Schichtvolumen an, während der h-BN-Anteil nahezu konstant bleibt. Während bei der dünnen Probe noch die weichere h-BN-Phase die Phasengeschwindigkeit bestimmt, macht sich bei den Proben mit dominierenden c-BN-Peaks die härtere Phase in bedeutendem Maße bemerkbar. Dies spiegelt sich in einer höheren Schallgeschwindigkeit der Rayleigh-Mode der Schicht, die über den Wert der Schallgeschwindigkeit der Rayleigh-Mode des Substrats hinausgeht, wider. Ein eindeutiger Beweis für den mehrschichtigen Aufbau der Proben wird vom TEM-Bild in *Abb. 6.15* geliefert. Wie schon eingehend diskutiert, wächst zunächst eine stark texturierte h-BN-Schicht auf, gefolgt von einer h-BN / c-BN-Mischphase und einem sich anschließenden, stark ausgeprägten c-BN-Wachstum. Für die dünnere Probe wird die Schallgeschwindigkeit der Rayleigh-Mode demnach noch von der wesentlich weicheren h-BN-Zwischenschicht mitbestimmt.

Auf Basis des ermittelten Dispersionsverlaufs der 47 nm-Probe wurde die elastischen Konstanten der Probe durch Simulation bestimmt. Dabei wurde ein Zweischichtsystem, bestehend aus einer c-BN-Deckschicht und einer sp^2 -konfigurierten BN-Schicht zwischen Substrat und c-BN-Lage, angenommen. Um die Komplexität der Berechnungen zu verringern, wurde vereinfachend vorausgesetzt, daß beide Schichten elastisch isotrop sind. Das Modell ist dadurch gerechtfertigt, weil die elastischen Eigenschaften, der c-BN-Phase und der weicheren h-BN-Phase sich deutlich unterscheiden. Aus diesen Berechnungen konnte der Torsionsmodul

$$G = c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \text{ der c-BN-Lage sowie der Youngmodul } Y = c_{11} - \frac{2c_{12}^2}{c_{11} + c_{12}} \text{ und der}$$

Kompressionsmodul $K = \frac{(c_{11} + 2c_{12})}{3}$ abgeschätzt werden.

Die ermittelten Werte betragen $G = 239 \text{ GPa} \pm 20\%$, $Y = 558 \text{ GPa} \pm 20\%$ und $K = 282 \text{ GPa} \pm 20\%$. Der Wert für den Torsionsmodul der c-BN-Lage liegt im Bereich des Torsionsmodul $G = 226 \pm 26 \text{ GPa}$ einer 600 nm dicken c-BN-Schicht mit einer ca. 30 nm dünne h-BN-Zwischenschicht [Wit00b]. Diese Schicht wurde mittels Hohlkatoden-Bogenentladung abgeschieden wurde [Wit00b]. Da der Torsionsmodul nach Teter mit der

Härte korreliert [Tet98], kann auf ein sehr hartes Schichtmaterial geschlossen werden. Untersuchungen von d'Evelyn et al. [Eve97; Eve99] an aus c-BN-Pulver gesinterten dicken Scheiben (einige 100 μm) ergaben in Abhängigkeit von Kristallitgröße und Sinterverfahren für den Torsionsmodul Werte oberhalb 280 GPa.

Die ermittelten Werte sind zwar grobe Abschätzungen, können aber durchaus als richtungsweisend für die Größenordnung der elastischen Eigenschaften des Materials beim Vergleich mit anderen harten Schichtwerkstoffen herangezogen werden.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Synthese von dünnen c-BN-Schichten auf Si(100)-Substraten mittels der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung durchgeführt. Als Lieferant für die Borkomponente wurde Boran-Ammonia (BH_3NH_3) als mögliche Alternative zu den üblicherweise eingesetzten, in der Regel extrem giftigen, explosiven und/oder ätzenden Borverbindungen, wie B_2H_6 , BCl_3 , BF_3 usw., untersucht. Es handelt sich bei dieser Substanz um ein weißes kristallines Pulver, geringer Giftigkeit im Vergleich zu den bisher bei der c-BN-PACVD erprobten Verbindungen. Dieser Komplex hat einen stabilen Aggregatzustand unter Raumbedingungen und kann bereits durch geringe Wärmezufuhr in die Gasphase überführt werden.

Zur Deposition der BN-Schichten wurde ein Zweikreis-Plasmaquellenmodul eingesetzt, wobei unter Ausnutzung der Elektronenzyklotronwellen-Resonanz ECWR, elektrodenlos ein Hochfrequenz-Niederdruckplasma unterhalten wurde. Um den zur c-BN-Synthese erforderlichen intensiven Beschuß durch energetische Plasmaionen zu gewährleisten, ist dem ECWR-Plasma ein Hochfrequenz-Diodenkreis überlagert. Dadurch ist eine präzise Einstellung des Ionenbeschleunigenden Hf-Potentials an der Substratelektrode möglich.

Da für eine reproduzierbare PACVD-Schichtsynthese stationäre Plasmabedingungen erforderlich sind, wurde im ersten Teil der Arbeit das Abdampfverhalten von BH_3NH_3 untersucht. Zum Überführen der Verbindung in die Dampfphase wurde eine spezielle Verdampfeinheit bestehend aus einem Silikonölbad und einem hierin eingetauchten zylinderförmigen Verdampferbehälter aus Edelstahl konzipiert. Der Dampf wurde über beheizte Edelstahlleitungen mit Argon und/oder Stickstoff in die Plasmakammer geleitet.

Durch massenspektrometrische Untersuchungen am BH_3NH_3 -Dampf sowie Untersuchungen mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) an BH_3NH_3 -Ar-Plasmagemischen konnte gezeigt werden, daß in Abhängigkeit der Verdampfungsdauer und -temperatur eine Änderung der Zusammensetzung des Dampfteilchenflusses stattfindet. Hiermit einhergehend konnte, durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der OES-Intensitäten der H_γ -Linie (434,1 nm) sowie der BH-Molekülbande (433,2 nm), eine Änderung der Plasmazusammensetzung nachgewiesen werden. Erst ab einer Verdampfertemperatur von ca. 120°C liegen stationäre Bedingungen hinsichtlich der Dampf- und Plasmazusammensetzung vor. Weiter zeigte sich, daß bei einer Verdampfertemperatur von ca. 85°C der Verdampfungsprozeß sehr instabil ist und geringe Schwankungen in der Heizleistung zu einem unkontrollierten Abdampfverhalten des Komplexes führen, während bei Temperaturen oberhalb 120°C der Verdampfungsprozeß wesentlich moderater abläuft. Dieses Abdampfverhalten läßt sich durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des Muttermoleküls im Laufe des Verdampfungsprozesses unter Freisetzung von Wasserstoff erklären.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden in dem ermittelten Bereich stationärer Plasmabedingungen BN-Schichten abgeschieden. In ersten Vorversuchen zeigte sich, daß aus reinen BH_3NH_3 -Ar-Plasmagemischen stöchiometrische BN-Schichten, was eine grundlegende Bedingung zur c-BN-Synthese ist, abgeschieden werden können. Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurde dabei die Augerelektronenspektroskopie eingesetzt.

In den nachfolgenden Versuchen wurde für einen festen Partialdruck an BH_3NH_3 bzw. Argon von $2,9 \mu\text{bar}$ bzw. $9,3 \mu\text{bar}$ bei konstanter Plasmaleistung (200 W ; $B_0 = 34 \text{ G}$) und Substrattemperatur (380°C) BN-Schichten abgeschieden. Durch gezielte Einstellung der Ionenbeschleunigungsspannung am Substrat konnte gezeigt werden, daß die Energie der auf die aufwachsende Schicht treffenden Plasmaionen ein entscheidender Prozeßparameter für das c-BN-Wachstum ist. Im Bereich von ca. 107 eV wurde ein schmales „Ionenenergiefenster“ mit einer Breite von ca. 25 eV gefunden, in dem c-BN-Wachstum auftritt. Bei einer Arbeitsfrequenz von 54 MHz im Hf-Diodenkreis betrug die Halbwertsbreite der Ionenenergieverteilung der Beschußionen ca. 10 eV .

Die Anteile von h-BN und c-BN im Schichtvolumen wurden mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) und der fouriertransformierten Infrarotspektroskopie (FTIR) bestimmt. In 610 \AA dünnen Schichten liegt bereits ein c-BN-Volumenanteil von ca. $68 \text{ Vol}\%$ vor. Dies ist auf einen frühen Einsatz der c-BN-Nukleation zurückzuführen, wie aus hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen an Probenquerschliffen hervorgeht. Weiter konnte hiermit die aus der Literatur bekannte Ausbildung einer dünnen amorphen BN-Schicht gefolgt von einer (0002) texturierten h-BN-Schicht im Vorfeld zur c-BN-Nukleation bestätigt werden. Diese Zwischenschicht beträgt bei den hier deponierten Schichten ca. 15 nm . Im Anschluß an diese folgt das Wachstum einer nahezu reinen c-BN-Phase.

Mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie im MCs^+ -Modus konnte gezeigt werden, daß in den c-BN-Schichten ein gewisser Anteil an Wasserstoff vorliegt. Da in den IR-Spektren keine NH- bzw. BH- Bindungen nachgewiesen werden konnten, muß davon ausgegangen werden, daß dieser als molekularer Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen des c-BN-Netzwerks eingeschlossen ist. Basierend auf Untersuchungen mittels der Brillouin-Lichtstreuung an dünnen c-BN-Schichten konnten die elastischen Konstanten der c-BN-Deckschicht durch Simulationsrechnungen abgeschätzt werden.

Literaturverzeichnis

- Atk90 Physikalische Chemie Peter W. Atkins (hrsg.)
VCH-Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim
ISBN 3-527-25913-9
- Aug25 P. Auger,
J. Phys. Radium, 6 (1925) 205
- Bal92 A. K. Ballal, L. Salamanca-Riba, G. L. Doll, C. A. Taylor, R. Clarke,
J. Mater. Res., 7 (1992) 1618
- Bar97 K.-L. Barth, W. Sigle, D. Stockl, J. Ulmer, A. Lunk,
Thin Solid Films, 301 (1997) 65
- Ben99 M. Ben el Mekki, M. A. Djouadi, V. Mortet, E. Guiot, G. Nouet, N. Mestres,
Thin Solid Films 355-356 (1999) 89-95
- Bou94 D. Bouchier, G. Sené, A. Djouadi and P. Möller, Nucl. Instr. & Meth. In Phys.
Res. (B) 1994
- Boy82 I. W. Boyd, J. I. B. Wilson,
J. Appl. Phys. 53 (1982) 4166
- Cam88 Ims4f user's guide, 149/03/88 (1988)
- Cam93 D. C. Cameron and M. Z. Karim and M. S. J. Hashmi,
Thin Solid Films, 236 (1993) 96-102
- Cha80 B. Chapman,
„Glow Discharge Prozesse“, Wiley N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto,
Singapore 1980
- Che74 F.F.Chen,
Introduction to Plasma Physics, Plenum Press 1974
- Che79 “Handbook of Chemistry and Physics”
ed. By R.C. Weast, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979
- Cro96 Günther Crolly,
Dissertation, Universität Kaiserslautern 1996
- Dem93 G. Demazeau,
Diamond Relat. Mater., 2(1993) 197
- Dem93 G. Demazeau,
Diamond Relat. Mater., 2 (1993) 197

- Djo93 M. A. Djouadi, D. Bouchier, P. Müller and G. Sené,
9th Int. Colloq. On Plasma Processes (CIP93), Antibes, France, June 1993,
Société Francaise du Vide, 1993
- Djo00 M. A. Djouadi, V. Mortet, S. Khandozhko and D. Bouchier,
Le Vide, Suppl. 295, ¼, 2000, 216-219
- Dol91 G. L. Doll, J. A. Scott, C. A. Taylor, R. Clarke,
Phys. Rev. B, 43 (1991) 6816
- Dwo94 W. Dworschak,
Dissertation, Universität Kaiserslautern 1994
- Edd94 C. R. Eddy, Jr. and B. D. Sartwell,
J. Vac. Sci. Technol. A 13 (4), Jul/Aug 1995
- Eve97 Mark P. D'Evelyn, Kornelija Zgonc,
Diamond Relat. Mater. 6 (1997) 812-816
- Eve99 Mark P. D'Evelyn, Takashi Taniguchi,
Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 1522-1526
- Far70 G. W. Farnell.
Physical Acoustics, ed. W. P. Mason and R. N. Thurston
(Academic Press, N. Y., 1970), Vol. 6, p.109
- Far72 G. W. Farnell and E. L. Adler
Physical Acoustics, ed. W. P. Mason and R. N. Thurston
(Academic Press, N. Y., 1972), Vol. 9, p.35
- Fri94 T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, E. J. Klaus,
D. R. Böhme, H. A. Johnson, M. J. Mills, D. K. Ottesen, J. C. Barbou
J. Appl. Phys., 76 (1994) 3088
- Fuc90 E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme, Particle Beam microanalysis, fundamentals,
methods and applications, VCH, Weinheim, 1990
- Fuk00 W. Fukarek,
Le Vide, Suppl. 291 (1999), 106-109
- Gei66 R. Geick and C. H. Perry
Phys. Rev., 146 (1966) 543
- Gie67 P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall
and E. A. Pascoe
Phys. Rev., 155 (1967) 1039
- Gna91 H. Gnaser, H. Oechsner
Fres. Z. Anal. Chem. 341, (1991), 54

- Goe96 H. Goebel,
Dissertation, Universität Kaiserslautern 1996
- Gra83 H. J. Grapke, Oberflächenanalytik in der Metallkunde,
DGM, Oberursel, 1983
- Hac94 L. Hackenberger, L. Pilione, R. Messier, G. Lamaze,
J. Vac. Sci. Technol. A12, 1569 (1994)
- Haa00 Unveröffentlichte Ergebnisse
- Hil91 B. Hillebrands and P. Krams, K. Spörl and D. Weller,
J. Appl. Phys. 69 (1991) 938
- Hu78 M. G. Hu, R. A. Geanangel and W. W. Wendlandt,
Thermochimica Acta, 23 (1978) 249-255
- Hud65 R. Huddleston, I. Leonard (Eds),
Plasma Diagnostic Techniques, Academic Press 1965
- Ich90 Y. Ichinoise, H. Saitoh and H. Hirotsu,
Surf. & Coat. Technol., 43/44 (1990) 116
- Ich94 T. Ichiki, T. Momose, T. Yoshida,
J. Appl. Phys. 75 (1994) 1330
- Ich94a T. Ichiki, T. Yoshida,
Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 851
- Ich94b T. Ichiki, T. Momose, T. Yoshida,
J. Appl. Phys., 75 (1994) 1330
- Jäg92 S. Jäger, K. Bewilogua and C.-P. Klages,
Thin Solid Films, 245 (1994) 50
- Kar91 M. Z. Karim, D. C. Cameron, M. J. Murphy and M. S. J. Hashmi,
Surf. Coat. Technol., 49 (1991) 416-421
- Kar92 M. Z. Karim and D. C. Cameron and M. S. J. Hashmi,
Surf. Coat. Technol. 54/55 (1992) 355-359
- Kar93 M. Z. Karim and D. C. Cameron and M. S. J. Hashmi,
Surf. Coat. Technol, 60 (1993) 502-505
- Kes92 D. J. Kester, R. Messier,
J. Appl. Phys., 72 (1992) 504
- Kes93 D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis, K. L. Moore,
J. Mater. Res., 8(1993) 1213
- Kes94 D. J. Kester, K. S. Ailey, D. J. Lichtenwalner, R. F. Davis,
J. Vac. Sci. Technol. A, 12 (1994) 3074

- Kim96 Ig-Hyeon Kim, Ki-Sung Kim, Seon-Hyokim, Sang-Rolee,
Thin Solid Films 290-291 (1996) 120-125
- Kit88 Ch. Kittel,
Einführung in die Festkörperphysik, 7. Auflage
R. Oldenbourg Verlag München Wien 1988
- Koe70 H.R. Koenig, L.I. Maissel,
IBM J.Res, Dev. 14, 168 (1970)
- Kom91 Shojiro Komatsu, Yusuke Moriyoshi, Mitsuo Kasamatu and Kawakatsu
Yamada,
J. Appl. Phys. 70 (11), 1991
- Kon97 Igor Konyashin, Joachim Bill and Fritz Aldinger,
Chem. Vap. Deposition 1997, 3, No. 5
- Kon97 Konyashin, J. Loeffler, J. Bill, F. Aldinger,
Thin Solid Films 308-309 (1997) 101-106
- Kuh95 M. Kuhr,
Dissertation Universität Kassel
- Kuh95a M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch,
Surf. Coat. Technol., 74/75 (1995) 807
- Kuh95b M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch,
Diamond Relat. Mater., 4 (1995) 375
- Kuh96 M. Kuhr, R. Freudenstein, S. Reinke, W. Kulisch, G. Dollinger, A. Bergmaier,
J. Chem. Vap. Deposition 3, 259 (1996)
- Kul99 "Deposition of Diamond-Like Superhard Materials," aus Springer Tracts in
Modern Physics 157, ISBN3-540-65629-4, Springer-Verlag
- Kur68 P. M. Kurzenof, D. F. Shriver and F. E. Stafford,
Journal of the American Chemical Society, 90:10, May 8, 1968
- Lan53 J. J. Lander,
Phys. Rev., 91 (1953) 1382
- Lif89 Y. Lifschitz, S. R. Kasi and J. W. Rabalais,
Phys. Rev. Lett., 62 (1989) 1290
- Loe96 Jonathan Loeffler, Friedmann Steinbach, Joachim Bill, Joachim Mayer and
Fritz Aldinger,
Z. Metallkd. 87 (1996) 3
- Man88 S. Maniv,
J. Appl. Phys.63, 1022 (1988)

- Mar95 D. Martin,
Dissertation, Universität Kaiserslautern 1995
- Mar96 D. Martin, H. Oechsner,
Vacuum 47 (1996) 1017
- May72 E. Mayer,
Inorg. Chem., 11 (1972) 866
- Men93 J. M. Méndez, S. Muhl, E. Andrale, L. Cota-Araiza, M. Farias and G. Soto,
presented at: Diamond'93, Albufeira, Portugal, 1993
- McC96 K. F. McCarty, P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, T. A. Friedmann, J. C. Barbour,
Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 1519
- McK90 D. R. McKenzie, W. G. Sainty, D. Green,
Mat. Sci. Forum 54&55 (1990) 193
- McK93a D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis and R. E. Collins,
Diamond Relat. Mater., 2 (1993) 970
- McK93b D. R. McKenzie,
J. Vac. Sci. Technol. B 11 (1993) 1928
- McK96 D. R. McKenzie et al.,
Surf. Coat. Technol., 78 (1996) 255
- Med94 D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, M. J. Mills, K. F. McCarty,
Phys. Rev. B, 50(1994) 7884
- Mic94 A. Michalski and S. Sobczak,
J. Chem. Vap. Deposition, Vol. 3-October 1994
- Mir94 P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, W. G. Wolfer, T. A. Friedmann,
E. J. Klaus, G. F. Cardinale, D. G. Howitt,
J. Mater. Res. 9 (1994) 2925
- Mir95 P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, J. C. Barbour,
Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2813
- Nak68 Y. Nakamo, S. Fukunaga,
Diamond Relat. Mater., 2 (1993) 1409
- Neu48 H. Neuert,
Z. Naturforsch. 3a 310(1948)
- Nye72 Physical Properties of Crystals,
ed. J. F. Nye, Oxford University Press, Ely House, London W.1
- Oec70 H. Oechsner,
Z. Phys. 238, 433 (1970)

- Oec74 H. Oechsner,
Plasma Physics 16, 835 (1974)
- Oec89 H. Oechsner, H.J. Füller, J. Waldorf, A. Fuchs,
„Plasma Surface Engineering I“, E. Broszeit, W. D. Münz, H.Oechsner,
K.T.Rie, G.K. Wolf (Hrsg.), DGM-Verlag, Oberursel 1989
- Oec90 Deutsches Bundespatent, DE 3708717 (1990)
- Oec98 H. Oechsner,
J. Vac. Sci. Technol. A16 (3), May/Jun 1998
- Osa90 Y. Osaka, A. Chayahara, H. Yokohama, M. Okamoto, T. Hamada, T. Imura and
M. Fujisava,
Mater. Sci. Forum, Vol 54 & 55 (1990) 227
- Pau60 L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond,
Cornell University Press, New York, (1960) 68
- Pfe66 B. Pfeiffer,
J. Appl. Phys. 37, 1624 (1966)
- Puc94 M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, R. N. Lamb and D. R. McKenzie,
J. Vac. Sci. Technol. A, 12 (1994) 727
- Ray87 Lord Rayleigh,
Proc. London Math. Soc. 17 4 (1887)
- Rei94 S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, R. Kassing,
Diamond Relat. Mater., 4 (1994) 272
- Rei95 S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, R. Kassing,
Diamond Relat. Mater. 4, 272 (1995)
- Rei96a S. Reinke,
Dissertation, Universität Kassel, 1996
- Rei96b S. Reinke, M.Kuhr, W. Kulisch,
Diamond Relat. Mater., 5 (1996) 508-513
- Rob93 J. Robertson,
Diamond Relat. Mater., 2 (1993) 984
- Rob96 J. Robertson,
Diamond Relat. Mater., 5 (1996) 519
- Sag71 O. Sager,
Z.Angew.Phys. 31, 282 (1971)
- Sag72 O. Sager,
Balzers Forschungsbericht VBE1 (1972)

- Sai89 H. Saitoh, T. Hirose, H. Matsui, Y. Hirotsu and Y. Ichinose,
Surf. Coat. Technol., 39/40 (1989) 265-273
- Sai91 H. Saitoh, T. Hirose, H. Matsui, Y. Hirotsu and Y. Ichinoise,
Surf. & Coat. Technol., 39/40 (1989) 265
- Sai93 H. Saith, K. Yoshida, W. Yarbrough,
J. Mater. Res. 8, 8 (1993)
- Sch96 M. Scheib,
Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1996
- Sch99 A. Schumacher, H. Oechsner,
Le Vide, Suppl. 291 (1999), 106-109
- Sen96 G. Sené, D. Bouchier, S. Ilias, M. A. Djouadi, J. Pascallon, V. Stambouli, P.
Möller, G. Hug,
Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 530-534
- Ses73 S.R. Seshadri,
Fundamentals of Plasma Physics, Elsevier 1973
- Sha90 S. Y. Shapoval, V. T. Petrashov, O. A. Popov, A. O. Westner, M. D. Yoder and
C. K. C. Lok,
Appl. Phys. Lett. 57 (18), 29 Oktober 1990
- Sol93 V. L. Solozhenko,
Thermochimica Acta, 218 (1993) 221
- Ste90 G. I. Stegermann et al.,
Scattering in Volumes and Surfaces
Ed. M. Nieto-Vesperians and J. C. Danity, Elsevier (1990)
- Tan92 N. Tanabe, T. Hayashi, M. Iwaki,
Diamond Relat. Mater. 1(1992) 883
- Tan93 N. Tanabe and M. Iwaki,
Nucl. Instr. & Meth. In Phys. Res. B 80/81, 1993 1349 – 1355
- Tet98 David M. Teter,
MRS Bulletin January 1998, Vol.23, No 1, pp.22-27
- Ulr95 S. Ulrich, I. Barzen, J. Scherer and H. Erhardt,
Diamond Relat. Mater., 4 (1995) 288
- Ulr96a S. Ulrich, J. Scherer, J. Schan, I. Barzen, M. Scheib and H. Erhardt,
Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 909
- Ulr96b S. Ulrich, J. Schwan, W. Donner and H. Erhardt,
Diamond and Related Materials, 5 (1996) 548

- Vel91 L. Vel, G. Demazeau and J. Etourneau,
Mater. Sci. Eng. B, 10 (1991) 149
- Web93 F.R. Weber, H. Oechsner,
Surf. and Coat. Technol. 59 (1993) 234-238
- Web93a A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski and C.-P. Klages,
Diamond Relat. Mater., 2 (1993) 201
- Web93b A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski and C.-P. Klages,
Surf. & Coat. Technol., 60 (1993) 493
- Wei99a Steffen Weißmantel, Guenter Reisse,
Thin Solid Films 355-356 (1999)
- Wei99b Steffen Weismantel, Guenter Reisse, Bernd Keiper, Steffen Schulze,
Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 377-381
- Wen57 Cubic Form of Boron Nitride, R. H. Wentorf,
J. Chem. Phys. **26** (1957) 956
- Wen70 W. W. Wendlandt,
Thermochim. Acta, 1 (1970) 419
- Wen74 W. W. Wendlandt,
Thermochim. Acta, 9 (1974) 7
- Wes96 S. Westermeyr, M. Haag, J. Ye, H. Oechsner,
Proceedings of the 6th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, eds. H. J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs, John Wiley and Sons, Chichester 1996, pp. 799-802
- Wes98 Stefan Westermeyr,
Dissertation, Universität Kaiserslautern 1998
- Wid97 J. Widany,
Dissertation, Universität Chemnitz-Zwickau (1997)
- Wie95a D. Wiescher,
Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern 1995
- Wie95b D. Wiescher,
Handbuch „IBSCA localguide“, Universität Kaiserslautern 1995
- Wit00a T. Wittkowski, V. Wiehn, J. Jorzick, K. Jung, B. Hillebrands,
Thin Solid Films 368 (2000) 216-221
- Wit00b Brillouin Light Scattering from Surface Phonons in Hexagonal and Cubic Boron Nitride Films
T. Wittkowski, P. Cortina, J. Jorzick, K. Jung and B. Hillebrands
Submitted to Diamond Relat. Mater.

- Wit99 T. Wittkowski, J. Jorzick, K. Jung, B. Hillebrands
Thin Solid Films 353 (1999) 137-143
- Wol00 D. Wolff,
Dissertation, Universität Kaiserslautern 2000
- Ye98 J. Ye, U. Rothhaar, H. Oechsner,
Surf. Coat. Technol. 105 (1998) 159 – 164
- Ye00 J. Ye,
Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2000
- Yok91 H. Yokohama, M. Okamoto, Y. Osaka,
Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 344
- Yos96 Toyonobu Yoshida,
Diamond Relat. Mater. 5, 501 (1996)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Alain Schumacher
Geboren am / in: 12. November 1964 in Luxemburg
Staatsangehörigkeit: luxemburgisch
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung:

09.70 - 07.72: Grundschule, Bettange sur Mess / (L)
09.72 - 07.76: Grundschule, Berdorf / (L)
09.76 - 07.82: Gymnasium, Echternach / (L):
Abschluß: Mittelstufe
09.82 - 07.85: Technisches Gymnasium Michel Lucius, Luxemburg / (L)
Abschluß: Technisches Abitur

Studium:

12.85 - 06.94: Physikstudium mit Vertiefungsrichtung Technische Physik an der Universität Kaiserslautern
Nebenfach: Elektrotechnik
Diplomarbeit: „Erzeugung von dünnen Schichten durch ionenstrahlunterstütztes Aufdampfen“ (Betreuer Prof. Dr. H. Oechsner)
01.95 – heute: Doktorarbeit an der Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Technische Physik Prof. Dr. H. Oechsner
04.95 - 12.97: Durchführung von Teilarbeiten zum Thema „Untersuchungen zur Synthese von c-BN-Schichten mit ECWR-PACVD und Boran-Ammonia als Eduktmaterial“ in der Fa. IPT, Ionen- und Plasmastrahltechnik GmbH, D-67661 Kaiserslautern
04.98 - 10.98: Wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG-Projekt „Erzeugung und Optimierung von Oberflächenbeschichtungen aus c-BN mittels plasmastrahlgestützter Verfahren“
01.99 - 07.99: Wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG -Projekt „Erzeugung und Optimierung von Oberflächenbeschichtungen aus c-BN mittels plasmastrahlgestützter Verfahren“
08.99 - 05.00: Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des Forschungsschwerpunktes Materialwissenschaften

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen herzlich bedanken die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

Bei Herrn Prof. Dr. H. Oechsner für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die interessante Themenstellung sowie die vielen wertvollen Diskussionen und fördernden Hinweise während der Erstellung dieser Arbeit. Insbesondere möchte ich Prof. Oechsner für die Unterstützung zur Erlangung des Stipendiums (R&D / BFR / 94035-LA) des Luxemburger Bildungsministeriums danken.

Bei Herrn Prof. Dr. H.M. Urbassek für die Übernahme der Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Dem Geschäftsführer Dr. J. Waldorf der Fa. IPT, Ionen- und Plasmatechnik GmbH und Herrn Peter Neigel für die Zusammenarbeit im Rahmen dieser Arbeit.

Meinen Kollegen M. Haag, Dr. D. Wolff, H. Seitz und Dr. J. Ye für die rege Diskussionsbereitschaft auf wissenschaftlicher Ebene sowie die gemeinsamen Ausgleich schaffenden Exkurse die wir zusammen erlebt haben.

Dr. S. Westermeyr und D. Woll für die AES-Untersuchungen sowie D. Wiescher für die Durchführung der TEM-Analysen.

Herrn Dr. habil. H. Gnaser für die SIMS-Messungen und Dr. W. Bock für die Durchführung von TDMS-Untersuchungen.

Dem Herrn T. Wittkowski der AG. Hillebrands für die Untersuchungen mittels der BLS-Methode.

Den Herrn M. Strack, H. Matheis und M. Karr für die tatkräftige bzw. ideenreiche Unterstützung bei technischen Problemstellungen.

Dem Herrn Barbier der Fa. Cérametal S.A. in Mamer (L) für die Begutachtung des Forschungsvorhabens R&D / BFR / 94035-LA.

Ein besonderer Dank sei an dieser Stelle an das „Ministère de l'Education Nationale du Luxembourg“ für die Gewährung eines Stipendiums für die Dauer von drei Jahren unter der Projektnummer R&D / BFR / 94035-LA ausgesprochen. Ebenso möchte ich dem Graduiertenkolleg der Universität Kaiserslautern für die finanzielle Unterstützung (6 Monate), danken.

Weiterhin danke ich meiner Familie, da sie in schwierigen Phasen motivierend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, sowie meiner Freundin Annette Schneider für ihre Unterstützung in der Endphase der Arbeit.