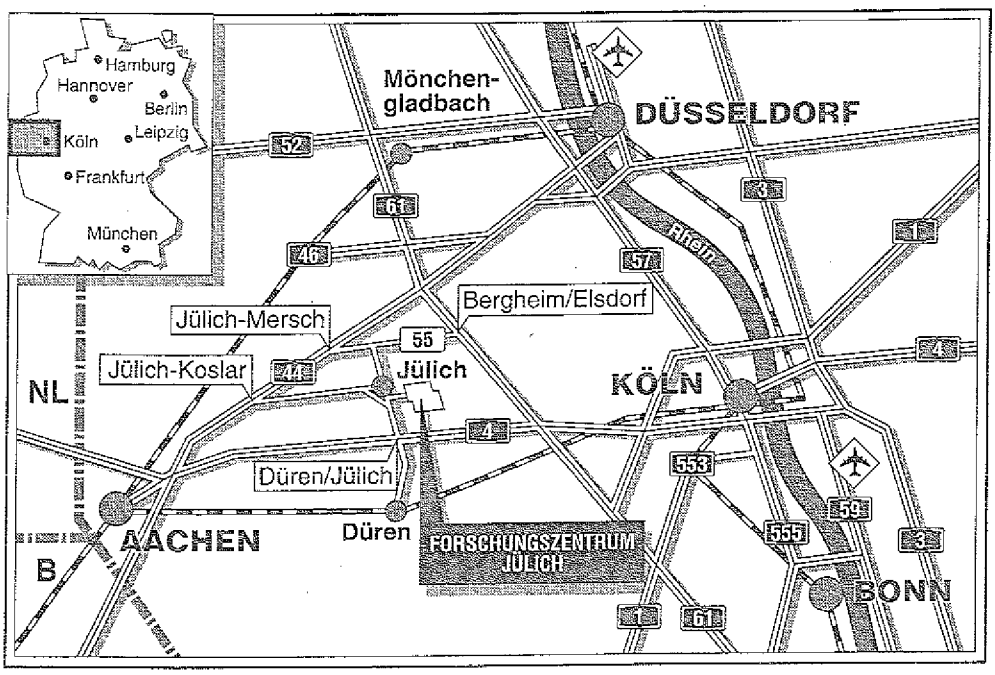
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Metall-C:H- und TiN-Schichten und verschiedener massiver Materialien mit dem Nanoindentor

Min Wang



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2595
ISSN 0366-0885
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2595
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Metall-C:H- und TiN-Schichten und verschiedener massiver Materialien mit dem Nanoindentor

Min Wang

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG

Dünne, durch PVD- (Physical Vapour Deposition) und CVD- (Chemical Vapour Deposition) Methoden abgeschiedene Schichten gewinnen in den letzten Jahren bei der Reduzierung des mechanischen Verschleißes von Werkzeugen wie auch metallischen Bauteilen zunehmend an Bedeutung.

In diesem Zusammenhang sind diamantähnliche Kohlenwasserstoff-Schichten (a-C:H) /1,2/, metallhaltige a-C:H-Schichten (auch Me-C:H genannt) /3/ und TiN-Filme /4/ besonders interessant. Schichten aus a-C:H haben zahlreiche technisch nutzbare Eigenschaften /1/ wie Transparenz für ultraviolettes, sichtbares und infrarotes Licht, niedrigen Brechungsindex für infrarotes Licht, hohe Härte, chemische Inertheit und geringe Reibungskoeffizienten. Deshalb wurden a-C:H-Schichten bisher als Antireflexions- und Kratzschutzschichten auf Infrarot-Optik verwendet. Zahlreiche Arbeiten über ihre Präparation /5-9/, Bindung und Struktur /9-13/, ihre optischen /14,15/ und mechanischen Eigenschaften wie Mikrohärte /16-20/, innere Spannungen /21,22/ und Reibungskoeffizienten /23/ wurden publiziert.

Die meisten a-C:H-Schichten, die bisher hergestellt wurden, haben sehr hohe innere mechanische Spannungen und eine mangelnde Haftung auf dem Substrat. Dadurch wird die technische Anwendung der Schichten insbesondere als Verschleißschutzfilme begrenzt. Um dieses Problem zu lösen wurden metallhaltige Kohlenwasserstoffschichten (Me-C:H) in einem reaktiven Sputter-CVD oder DC-Magnetron-Sputter-Verfahren von Dimigen et al. präpariert /24,25/. Diese Filme bestehen normalerweise aus amorphem a-C:H mit eingebetteten Metall- oder Metallkarbid-Partikeln. Über die Mikrostruktur und die Eigenschaften dieser Filme wurde kürzlich von Klages und Memming berichtet /3/. Sie fanden, daß Me-C:H-Schichten ausgezeichnete tribologische Eigenschaften besitzen, u. a. besonders kleine, feuchteunempfindliche Reibungskoeffizienten und geringen Adhäsiv- und Abrasiv-Verschleiß. Die elektrischen Eigenschaften der a-C:H-Schichten können durch die zugefügten Metalle verändert werden /26/. Welchen Einfluß das Metall auf die mechanischen Eigenschaften der a-C:H-Schichten hat, wurde bis jetzt noch nicht systematisch untersucht. In der hier vorliegenden Arbeit wurden im Philips Forschungslaboratorium Hamburg hergestellte Me-C:H-Schichten untersucht. Bei der Präparation wurden Wolfram und Tantal durch einen kombinierten plasmagestützten Sputter-CVD-Prozeß und Titan durch DC-Magnetron-Sputtern in die Schichten eingebaut. Um diese Schichten in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern zu

charakterisieren, wurden die Massendichte, die chemische Zusammensetzung, die kristallographischen Phasen, die Mikrohärte, der Elastizitätsmodul, die Adhäsion auf dem Substrat und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt.

TiN-Schichten sind zur Zeit die wichtigsten Materialien für Hart- und Korrosionsschutzschichten /27/. Zusätzliches Interesse an diesen Filmen besteht in der Mikroelektronik als elektrisch leitende Barrieren. Elastizitätsmodul E und Schermodul G sind fundamentale Konstanten von Materialien, um das elastischen Verhalten zu charakterisieren. Bei dünnen Filmen besteht ein besonders Interesse an diesen Konstanten für die Interpretation und Auswertung von Spannungsmessungen durch Röntgenbeugung /28-31/ mit der sogenannten sin2ψ-Methode. Außerdem beeinflußt die Restspannung stark die Qualität und die Haftfähigkeit der Schichten /32,33/. In dieser Arbeit wurden daher die mechanischen Eigenschaften von TiN_x Filmen untersucht, die durch reaktives Ionenstrahlsputtern hergestellt worden waren.

Die Größe der Mikrohärte und des Elastizitätsmoduls dieser Schichten wurde durch Aufnahme einer Eindring-Last-Kurve einer Diamantpyramide in das zu testende Material ermittelt /34,35/. Da diese Art der Messung mit Eindringtiefen im Nanometerbereich relativ neu und wenig erforscht ist und insbesondere die Tiefenabhängigkeit der Mikrohärte bisher selten und die des E-Moduls meines Wissens bisher gar nicht gemessen wurde, wurden diese Untersuchungen auch auf einige massiven Proben ausgedehnt. Dazu wurde das Verhalten von Einkristallen und den entsprechenden polykristallinen Materialien verschiedener Bindungstypen verglichen.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Struktur der Me-C:H-Schichten

2.1.1 Modellvorstellung der Struktur der Me-C:H-Schichten

Auf Grund von Strukturanalysen wie Röntgenbeugung, Transmissionselektronen- und Rasterelektronen-Mikroskopie (TEM und REM), Röntgen-Photoelektronen- und Auger-Elektronen-Spektroskopie (XPS und AES), Raman- und Infrarot-Spektroskopie (IR) wurde ein einfaches Modell für Me-C:H-Schichten entwickelt /26/. Es wurde nachgewiesen, daß Metall-, Metallkarbid- und Pseudometallkarbid-Partikeln in einer a-C:H Matrix vorhanden sind /3,26/. In Abb. 2.1 ist die Modellvorstellung für Me-C:H-Schichten dargestellt. Die Konzentrationen der Kohlenstoffatome in dem Metallkarbid, dem Pseudokarbid und der a-C:H-Phase sind von der Metallkonzentration abhängig, wie in Abb. 2.2 gezeigt ist. Die chemischen Eigenschaften der "Pseudokarbid"-Phase sind bisher noch unbekannt.

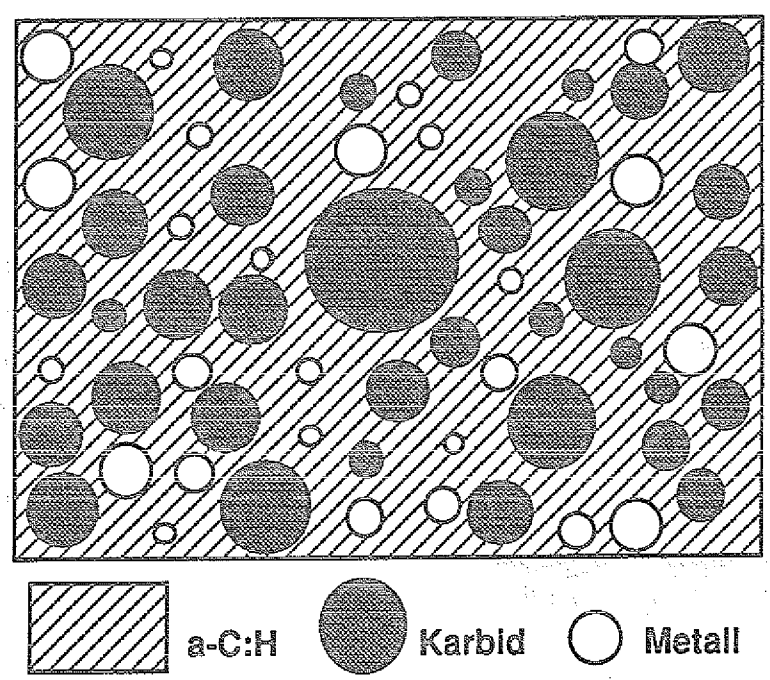


Abb. 2.1: Einfaches, schematisches Strukturmodell für Me-C:H-Schichten

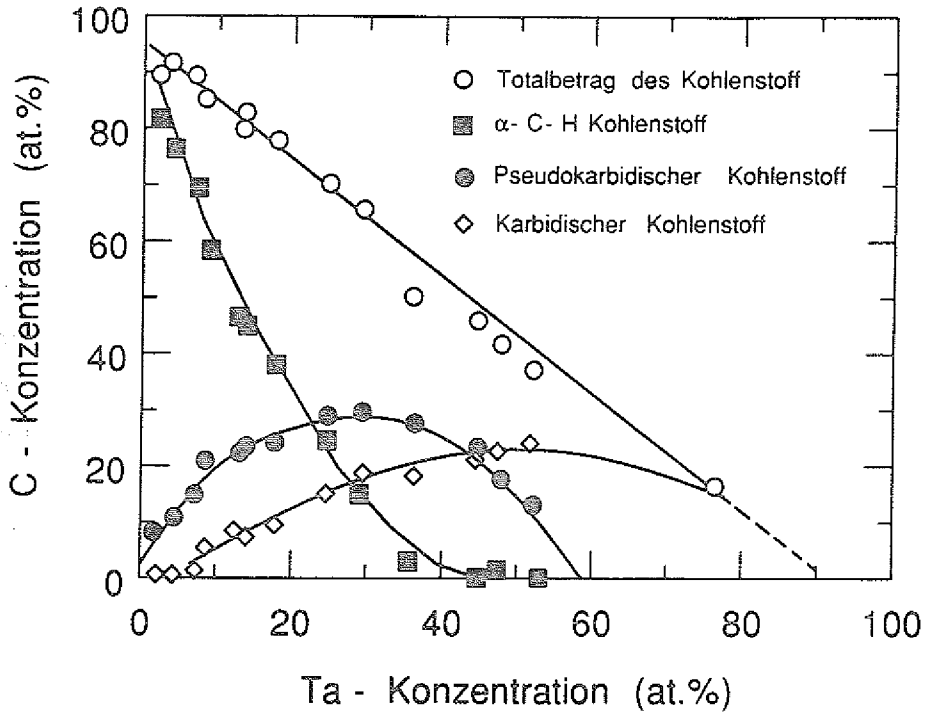


Abb. 2.2: Quantitative Verteilung der Kohlenstoffzustände in Ta-C:H-Schichten, die aus Methan hergestellt wurden, nach XPS-Analyse /3/

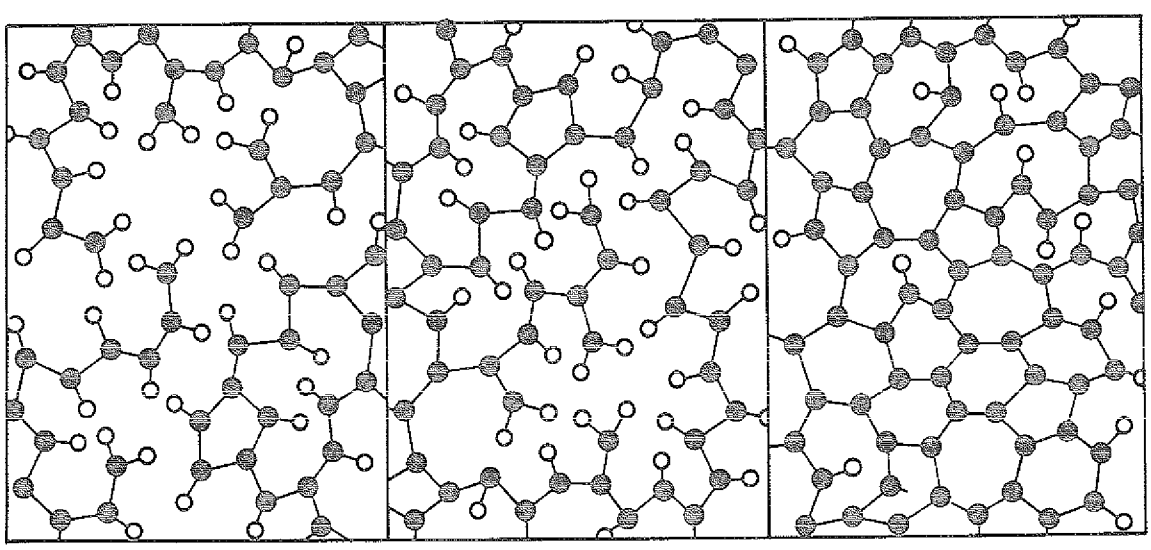
2.1.2 Struktur der amorphen a-C:H-Matrix

Im Vergleich zu Kristallen ist im amorphen Festkörper die Position eines Atoms nicht mehr definiert. Translationsinvarianz und Kristallstruktur existieren hier nicht. Es kann daher nur die mittlere Anzahl von Nachbarn eines Atoms bestimmt werden. Ein Material wird als "amorph" bezeichnet, wenn die strukturelle Ordnung höchstens über einige wenige mittlere Atomabstände reicht und somit nur eine strukturelle Nahordnung vorhanden ist. Zur experimentellen Untersuchung der räumlichen und chemischen Nahordnung stehen Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstreuung sowie Mößbauerexperimente zur Verfügung. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen werden direkt Informationen über eventuell auftretende Mikrophasen, mikrokristalline Bereiche oder Überstrukturen gewonnen.

Der systematische Zugang zur theoretischen Beschreibung der amorphen Struktur ist heute noch problematisch /36,37/. Amorphe Festkörper sind Systeme im Nichtgleichgewicht. Das komplizierte Problem der Nichtgleichgewichtsstatistik bzw. -kinetik läßt sich zur Zeit nicht lösen. Das zentrale Problem bei der theoretischen

Beschreibung der amorphen Struktur ist die Bestimmung der Nahordnung. Zur Zeit wird die Struktur von amorphen Materialien meistens nach dem "atomic random distribution"-Modell beschrieben /38/. Weil C- und H-Atome kovalente Bindungen eingehen, wird ein "continuous random network" (CRN) angenommen. CRN-Strukturen sind bekannt von kovalent gebundenem Glas, wie z.B. Si_xO_{1-x}. In einer CRN-Struktur bilden die C- oder Si-Atome ein Netz, während Wasserstoff und Methyl-Gruppen freie Bindungen ("dangling bonds") absättigen. Dabei kann der Kohlenstoff in verschiedenen Wertigkeiten auftreten. Weil die Atome den Raum nicht vollständig ausfüllen, bilden sich mikroskopische freie Volumina ("voids").

Abb.2.3 zeigt schematisch zweidimensionale CRN-Strukturen mit verschiedenen Gehalten von dreifach und einfach gebundenen Atomen. Wichtiger Parameter für die Beschreibung der Struktur ist die mittlere Koordinationszahl /39/ $Z = 3\ X_3 + X_1$. Dabei sind X_3 der Anteil der trivalenten Atome und X_1 der Anteil der monovalenten Atome. Viele Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß mit Hilfe der Koordinationszahl die Eigenschaften, insbesondere die mechanischen Eigenschaften, nicht vollständig interpretiert werden können. Z.B. sollte die mechanische



Z = 2.1 Z = 2.2 Z = 2.6

Abb. 2.3: Schematische Darstellung zweidimensionaler CRN-Strukturen mit verschiedenen Gehalten von dreifach und einfach gebundenen Atomen /39/

Steifheit vom Grad der räumlichen Vernetzung ("cross linking"), d.h. der Dichte der kovalenten Bindungen abhängen. Diese Beziehung ist manchmal nicht erfüllt. Die Gaspermeabilität ist beeinflußbar durch die Anzahl der Poren ("voids"). Bei größtmöglichem Z sollte die Struktur sehr steif sein. Bei absinkenden Z nimmt die Steifheit ab, und es entstehen mehr Poren. Für solche Materialien wird eine niedrigere mechanische Steifheit und eine zunehmende Gaspermeabilität erwartet. Unterhalb einer kritischen mittleren Koordinationszahl Z_p sind die Atome nicht mehr vollständig mit kovalenten Bindungen untereinander verbunden und die Struktur ist nicht mehr steif. Diese Materialien werden weich, weil eine Deformation ohne Dehnung kovalenter Bindungen möglich ist. Weiterhin wird erwartet, daß diese Materialien mit niedriger Dichte eine hohe Gaspermeabilität haben. Für tetragonal gebundene Atome ergibt sich ein Z_p-Wert von 2.4 /40/.

2.1.3 Wasserstoffinkorporation und Bindungen in der a-C:H-Matrix

2.1.3.1 Wasserstoffinkorporation

Es wurde in vielen Untersuchungen gezeigt, daß amorphe Kohlenstoffschichten bis zu 50 at% Wasserstoff (H/C = 1.0) enthalten können /14,41/ und daß ungefähr 30 bis 50% der Wasserstoffatome nicht chemisch an Kohlenstoffatome gebunden sind /14/. Diese sog. "schwach" gebundenen Wasserstoffatome sind vermutlich auf den inneren Oberflächen chemisch adsorbiert /42/ oder existieren in inneren Clustern /43/.

Tabelle 2.1: Bindungen und Wasserstoffinkorporation in harten und polymerähnlichen a-C:H-Schichten

Eigenschaft	a-C:H hart	polymerähnlich
$sp^3 : sp^2 : sp^1$	68 : 30 : 2	53 : 45 : 2
$CH_3:CH_2:CH_1$	0 : 40 : 60	25 : 60 : 15
X(H) (at%)	27	50

Abhängig von den Präparationsbedingungen können a-C:H-Schichten diamantähnlich hart oder weich (graphitisch oder polymerartig) sein. Die Infrarotspektroskopie (IR) /44,45/ zeigt, daß der Wasserstoff in hartem a-C:H-Material hauptsächlich als Monohydrid mit einem typischen CH_1:CH_2:CH_3-Verhältnis von 60:40:0 eingebaut ist. Im Gegensatz dazu ist der Wasserstoff in weichen, polymerähnlichen Schichten hauptsächlich in Dihydriden zu finden. Typische Daten, die mittels IR-Spektroskopie gemessen wurden, zeigt Tabelle 2.1.

2.1.3.2 Bindungen in a-C:H

a-C:H ist eine amorphe Phase. Die Konzentration der verschiedenen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen hängt von der Abscheidetechnik und den Herstellungsparametern ab. Das Material kann entweder graphitähnlich sein, d.h. es besteht ganz aus sp^2-gebundenen Kohlenstoffatomen, oder es enthält sowohl sp^2- als auch sp^3-Kohlenstoffatome. Der Wasserstoff sättigt dabei die "dangling bonds" ab, was eine wichtige Voraussetzung für gute mechanische Eigenschaften darstellt. Die Eigenschaften der Schichten hängen weiterhin von dem sp^3/sp^2-Bindungsverhältnis ab. Filme mit hohem sp^3/sp^2-Bindungsverhältnis können entweder mechanisch weich mit einem relativ losen Netzwerk (sog. polymerähnliche Filme) oder hart und dicht (sog. diamantähnliche Filme) sein.

In Tabelle 2.1 werden die Daten von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen für harte und polymerähnliche Schichten verglichen. Die thermisch induzierten Änderungen des sp^3/sp^2-Bindungsverhältnisses in a-C:H-Schichten wurden durch IR- und NMR-(magnetische Kernresonanz) Spektroskopie untersucht /6,12,46-48/. Das Ergebnis der IR-Spektroskopie zeigte, daß in harten diamantähnlichen Schichten etwa 2/3 der Kohlenstoffatome tetragonal koordiniert sind (sp^3:sp^2:sp^1 = 68:30:2).

Frühere Untersuchungen haben gezeigt /49,50/, daß ein Ionenbombardement während der Abscheidung entscheidend die Bindung und Struktur der a-C:H-Filme beeinflußt. Bei einer negativen Substratvorspannung (-400 V) abgeschiedene Filme sind diamantähnlich hart. Die in dieser Arbeit untersuchten Me-C:H-Filme wurden hingegen mit positiver Substratvorspannung von +20 V hergestellt und bestehen aus einer polymeren Matrix mit eingebetteten Metall- und Metallkarbid-Partikeln.

2.1.4 Metall- und Metallkarbidkristallite

Untersuchungen des Philips-Forschungslaboratoriums Hamburg führten zu den folgenden Ergebnissen:

Die Analyse mittels Röntgenbeugung, Transmissions- und Rasterelektronen-Mikroskopie weist klar auf die Existenz von Metall- und Metallkarbidkristalliten in den Schichten hin /26/. Reine a-C:H-Schichten sind amorph. Anzeichen von Kristallinität treten schon bei einer Metallkonzentration von wenigen at% auf. Im Gegensatz zu den gesputterten, reinen Tantal-Schichten, die unabhängig von der jeweiligen Gitterstruktur starke Vorzugsrichtungen der Kristallite aufweisen, sind in den Ta-C:H-Schichten die Kristallite in ihrer Orientierung isotrop verteilt. In den Ta-C:H-Schichten mit 22 at% Ta beträgt der Kristallitdurchmesser ca. 4 nm. Der Durchmesser wächst für größere Tantalkonzentrationen und liegt bei den Schichten mit 45 at% Ta bei über 20 nm.

Bei Proben mit gleichen Tantalgehalten scheinen die Kristallite in der a-C:H-Matrix, die bei niedriger Substrattemperatur abgeschieden wurden, etwas kleiner zu sein. Denn bei höheren Depositionstemperaturen sind die C- und Metallatome mobiler und können sich deshalb besser zu Metallkarbid-Kristalliten zusammenschließen. Außerdem ist in diesem Fall weniger Wasserstoff in den Schichten, der die Karbidbildung behindern könnte. Nachträgliches Tempern bei 500 °C hat hingegen keinen Einfluß auf die Kristallitgröße.

XPS bestätigt die Ergebnisse der Röntgenbeugung und belegt den karbidischen Bindungscharakter von Ta- und C-Atomen in den Ta-C:H-Schichten. Quantitative XPS-Messungen zeigen, daß mit abnehmendem Tantalgehalt der Anteil an karbidischem Kohlenstoff zurückgeht, während die Anteile an aliphatischem oder olefinischem Kohlenstoff zunehmen.

Das mögliche Vorhandensein eines dritten, metallorganisch ähnlichen Zustandes der C-Atome in den Ta-C:H-Schichten rührt möglicherweise von Bindungen zu Ta-Atomen her, die an der Oberfläche der TaC-Kristallite bzw. einzeln in der a-C:H-Matrix sitzen.

Die Me-C:H-Schichten bestehen aus den beschriebenen Metall- und Metallkarbid-kristalliten und der a-C:H-Matrix, wobei abhängig vom Metallgehalt die eine oder

andere Phase dominiert. Leider lassen sich die bewährten Methoden zur Strukturuntersuchung der a-C:H-Matrix wie Raman-, IR-Spektroskopie und optische Absorption nur noch bedingt auf die a-C:H-Matrix in den metallhaltigen Schichten anwenden /24/, so daß Aussagen über die Struktur der a-C:H-Matrix im Vergleich zu den metallfreien a-C:H-Schichten nur begrenzt möglich sind.

Inwieweit der Einbau von Metallatomen die Bildung von sp^2-koordiniertem Kohlenstoff fördert und die sp^3-Bindung verhindert, läßt sich mit den angewandten Analysemethoden nicht sicher ermitteln. Erste Analysen des Wasserstoffgehalts deuten darauf hin, daß die Wasserstoffkonzentration mit zunehmender Tantalgehalt überproportional zurückgeht. D.h. der Wasserstoffanteil nimmt stärker ab als der Kohlenstoffanteil der Matrix, wobei der Verbrauch von Kohlenstoff zur Tantalkarbidkristallitbildung bereits berücksichtigt wurde. Eine endgültige Aussage ist aber wegen der großen Meßfehler noch nicht möglich. IR-Spektren lassen darauf schließen, daß mit zunehmendem Tantalanteil weniger Wasserstoff und weniger sp^3-Kohlenstoff in den Schichten enthalten sind. In Absorptionsspektren wird eine Verschiebung der Absorptionskante beobachtet. Dies könnte auf eine Bandkantenänderung hinweisen. Es kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden, daß der Effekt durch Reflexionsanteile hervorgerufen wird, die bei der bisherigen Auswertung nicht berücksichtigt werden.

2.2 Beschreibung des Mikroeindrucktests

2.2.1 Mechanismus des Eindrückens

Konventionell lassen sich einige mechanische Eigenschaften von Materialien wie z.B. die Mikrohärte, die Steifheit sowie die Sprödigkeit durch den Mikroeindruck eines harten Indentors messen. Drei Arten von Härteprüfungen werden heute hauptsächlich angewendet:

1. Die Brinellhärte: Eine Kugel wird in eine ausgedehnte flache Oberfläche gedrückt, bis eine plastische Einkerbung entsteht (Abb. 2.4a). Die mittlere Spannung an der Einkerbung beträgt dreimal die Fließspannung und wird auf die Härte bezogen.

2. Die Vickershärte: Eine Pyramide wird anstelle einer Kugel benutzt, um ähnliche geometrische Verhältnisse bei verschiedenen Belastungen zu erhalten (Abb. 2.4b).

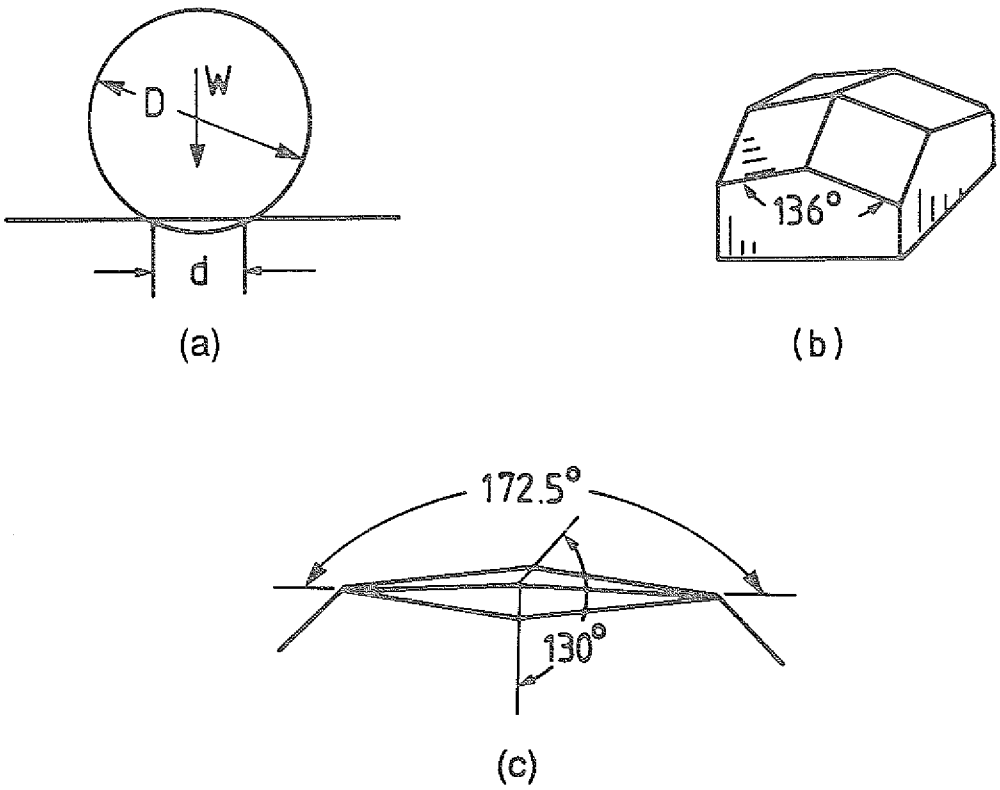


Abb. 2.4: Schematische Darstellungen der drei Härteprüfungen. (a) Brinell-Härtetest, (b) Vickers-Härtetest und (c) Knoop-Härtetest

3. Die Knoophärte: Der Indentor hat die Geometrie wie in Abb. 2.4c gezeigt. Er erzeugt durch seine Form in der einen Richtung einen siebenmal so langen Eindruck wie in der anderen Richtung. Dieser Indentor ist stumpfer als die Vickerspyramide und verursacht daher geringere Eindrücke bei gleicher Last. Er wird hauptsächlich zur Untersuchung dünner Schichten verwendet.

Eine genaue Berechnung des Spannungsfeldes während des Eindrückens ist schwierig und kompliziert, da es die genaue Kenntnis der Eigenschaften und des Deformationsmechanismusses des Materials erfordert. Zur Berechnung des Gleitlinienfeldes wurden Näherungsrechnungen von Prandtl /51/, Hill /52/ und Shield /53/ durchgeführt. Shaw und De Salvo /54/ schlugen eine elastische Theorie vor. Bisher ist der sogenannte "Kompressionsmechanismus" von Mulhern /55/ die Theorie, die die experimentellen Ergebnisse des Makroeindrucktests /56/ am besten wiedergibt. Aus dieser Theorie folgt, daß die Härte einfach ein Maß für die

Fließgrenze bei der Kompression ist. Abb. 2.5 zeigt dieses Modell schematisch. Danach können wir den deformierten Bereich eines mechanisch homogenen und isotropen Körpers in drei Bereiche aufteilen. Der Bereich 1 liegt nah am Indentor. In dieser Region treten mäßige plastische Verformung und hohe Spannungen auf. Der Bereich 2 liegt in der Mitte des gesamten Verformungsbereiches. In dieser Region ist das Deformationsmuster sehr ähnlich dem von stumpfen Indentoren einer beliebigen Geometrie. Die Spannungen in diesem Bereich sind verhältnismäßig gering. Dieser Bereich wird plastische Zone genannt. Die Größe der Spannungen in den Schalen nimmt mit zunehmender Entfernung vom Indentor ab, wenn man sich der elastisch-plastischen Grenze nähert. Der Bereich 3 liegt am weitesten vom Indentor entfernt. Die Verformung ist hier rein elastisch. Das Mulhern-Modell beschreibt sehr gut die Bereiche, die weit vom Indentor entfernt sind. Für den Bereich nahe am Indentor, d.h. für die Untersuchung mit einem Mikroeindruck existiert keine detailierte Theorie.

Loubet et al. /57/ schlugen eine andere Erklärung für den Mikroeindruck vor. In diesem Modell wird angenommen, daß während der Belastung, wenn der Kontakt rein elastisch oder rein plastisch ist, bei einem einheitlichen und homogenen elasto-plastischen Material mit perfekter Plastizität die folgende Beziehung gilt (2.1):

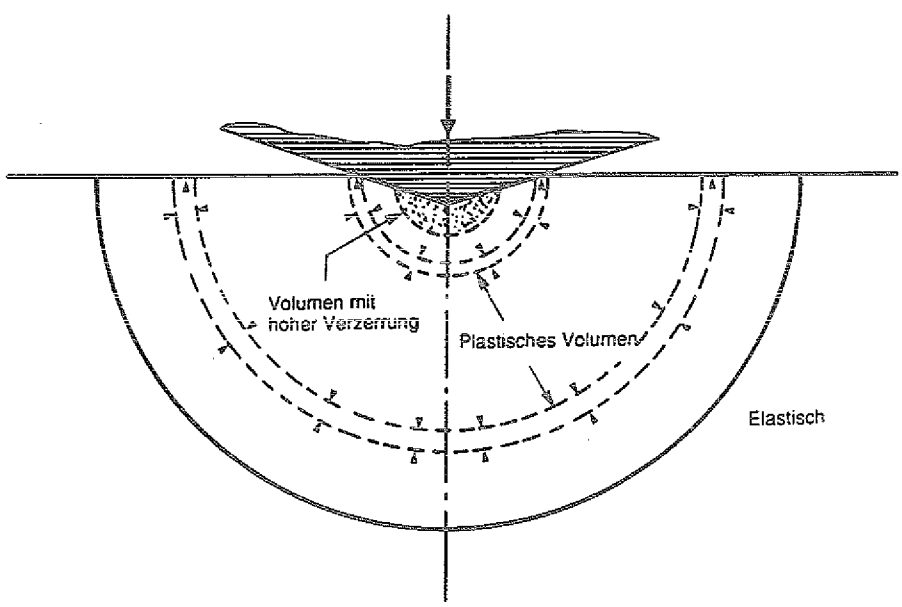


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Kompressionsmodells /55/

$$L = K_{ep}\, h_{ep}^2 \tag{2.1}$$

wobei L die angewandte Last, K_{ep} ein Proportionalitätsfaktor und h_{ep} die gesamte Verschiebung sind. K_{ep} hängt ab von den elastischen Parametern (E-Modul und Poissonkonstante), den plastischen Parametern (Fließspannung) und den geometrischen Parametern (halber Öffnungswinkel der Vickerspyramide). Es wird stets angenommen, daß bei einem elasto-plastischen Material das plastische und elastische Verhalten des Materials wie in Abb. 2.6 dargestellt, getrennt werden können. Die folgenden Beziehungen sollen gelten:

$$L_p = K_p\, h_p^2 \tag{2.2}$$

$$L_e = K_e\, h_e^2 \tag{2.3}$$

wobei K_p eine Funktion der Fließspannung oder der Härte für den plastischen Teil und K_e eine Funktion des E-Moduls, des Poissonsverhältnisses ν und des Indentorwinkels θ für den elastischen Teil sind. Die gesamte Indentorverschiebung ist dabei die Summe der elastischen Verschiebung (h_e) und der plastischen Verschiebung (h_p) [Gleichung (2.4)]:

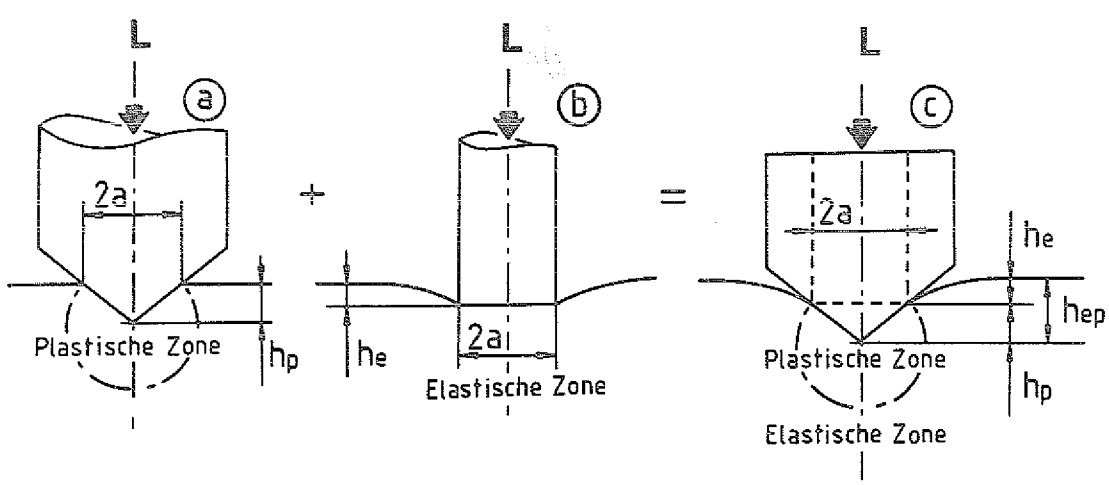


Abb. 2.6: Zusammensetzen eines elastoplastischen Eindrucks (c) aus einer plastischen (a) und einer elastischen Deformation (b)

$$h_{ep} = h_e + h_p \tag{2.4}$$

Aus den Beziehungen (2.1) bis (2.4) erhalten wir den elasto-plastischen Koeffizienten wie folgt [Gleichung (2.5)]:

$$K_{ep} = [(K_e)^{-1/2} + (K_p)^{-1/2}]^{-2} \tag{2.5}$$

Im Loubetschen Modell ist die wesentliche Idee die Annahme, daß der Eindruck im Kontaktbereich nur durch den plastischen Anteil entsteht. Die elastische Verschiebung läßt die Kontaktfläche nicht anwachsen (Abb. 2.6).

2.2.2 Auswertung der Mikrohärte und des Young-Moduls bei der Messung mit dem Nanoindentor

Mit dem wachsenden Interesse an Verschleißschutzfilmen wurde in letzter Zeit die Technik der Mikrohärtemessung intensiver untersucht. Es ist bekannt, daß die Reichweite des elastisch-plastischen Spannungsfeldes ein vielfaches der Eindrucktiefe beträgt. Die konventionelle Härtemessung, die oben beschrieben wurde, ist bei dünnen Schichten nicht mehr anwendbar, da in diesem Fall nur sehr kleine Eindrücke zulässig wären. Eine genaue Bestimmung der Dimensionen kleiner Eindrücke ist schwierig, so daß große Fehler bei der Berechnung der Härtewerte auftreten. Abb. 2.7 zeigt schematisch den Eindringprozeß. Es ist klar, daß die konventionellen Härtetests zu hohe Härtewerte liefern, da häufig eine elastische Erholung nach der Entlastung auftritt und die wirkliche Kontaktfläche größer als die gemessene Fläche ist. Um dieses Problem zu lösen, wurde der Nanoindentor entwickelt /34,35,58/, bei dem eine Last-Tiefenmessung durchgeführt wird. Abb. 2.8 zeigt die Eindring-Lastkurve eines Indentors.

Die Härte ist dabei definiert als mittlerer Druck unter dem Indentor. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der anliegenden Last L zur die Projektion der Kontaktfläche zwischen Indentor und Probe A_f:

$$H = \frac{L}{A_f} \tag{2.6}$$

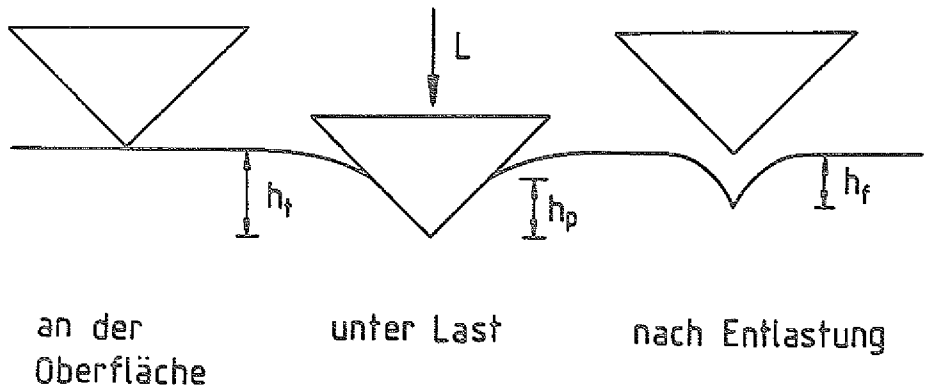


Abb. 2.7: Schematische Darstellungen des Eindring-Entlastungsprozesses
h_t: gesamte Tiefe, h_p: plastische Tiefe und h_f: Tiefe nach Entlastung

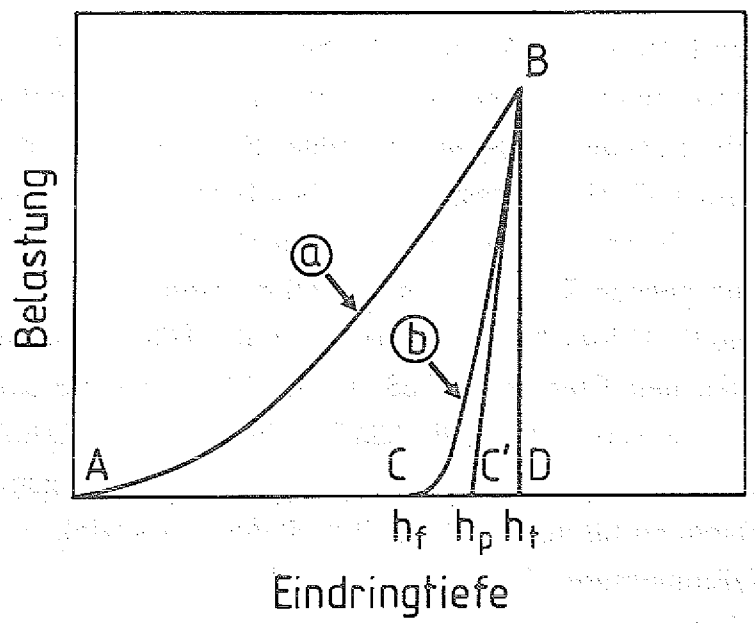


Abb. 2.8: Eindring-Lastkurve eines Indentors
(a) Belastungskurve, (b) Entlastungskurve
A erster Kontakt zwischen der Diamant-Pyramide und der Probenoberfläche
B Maximale Belastung und maximale Eindringtiefe
C letzter Kontakt zwischen der Diamant-Pyramide und der Probenoberfläche
D maximale Eindringtiefe
C' plastische Tiefe

Die Fläche des Eindruckes wird aus der plastischen Tiefe h_p mit Hilfe der folgenden im Rechner gespeicherten Funktion berechnet:

$$A_f = a + bh_p^{1/2} + ch_p + dh_p^{3/2} + 24.56h_p^2 \tag{2.7}$$

Dabei sind a, b, c und d noch zu wählende Konstanten und 24.56 der Koeffizient für eine angenähert perfekte Spitze. Im Fall einer perfekten Spitze sind die Größen a, b, c und d alle null. Die Gleichung (2.7) wird zur Kompensation des Fehlers benutzt, der durch die konvexe Form der Spitze des Diamanten entsteht. Dieser Fehler spielt nur eine Rolle bei geringen Eindringtiefen. Die Gleichung setzt voraus, daß die Oberfläche eben und die Rauhigkeit kleiner als die Eindringtiefe ist. Die Größe h_p ergibt sich aus der Last-Eindringkurve in folgender Weise: Wie in Abb. 2.8 gezeigt, wird die Tangente an die Entlastungskurve bei maximaler Last angetragen. Der Schnittpunkt mit der Abzisse gibt dann h_p.

Sneddon zeigte /59/, daß bei einem isotropen elastischen Material unter Verwendung verschiedener Typen nicht deformierbarer Stempel (Konus, flacher Stempel, Rotationsparaboloid und Kugel), die in eine flache Oberfläche gedrückt werden, die Steifheit des Kontaktes S durch folgende Formel gegeben ist:

$$S = \frac{dL}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_f} \tag{2.8}$$

wobei h die Verschiebung des Indentors und E_r ein zusammengesetzter Modul für die betreffende Indentor-Proben-Kombination ist. E_r ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_o^2}{E_o} \tag{2.9}$$

wobei ν die Poissonsche Konstante, E der E-Modul der Proben und ν_o und E_o die entsprechenden Parameter für den Indentor sind /60/. Für eine Diamantpyramide ist $E_o = 1010$ GPa und $\nu_o = 0.213$.

Danach ist die steigung der Entlastungskurve ein Maß der elastischen Eigenschaften der Probe. Wenn die Kontaktfläche während des anfänglichen Entlastungsvorganges

konstant bleibt, wird das elastische Verhalten durch das Loubetsche Modell beschrieben.

2.3 Beschreibung des Kratztests

2.3.1 Verschiedene Methoden der Adhäsionsmessung

Von wesentlicher Bedeutung für alle Verschleißschutzfilme ist die Haftung auf der Unterlage. Für die Bestimmung der Haftung wurden mehrere Techniken vorgeschlagen, die in zwei Kategorien eingeteilt werden können:

A. Physikalische Methoden:

1. Ultrazentrifuge: Ein beschichteter Zylinder routiert mit wachsender Winkelgeschwindigkeit bis der Film vom Substrat abreißt (Abb. 2.9a) /61/.

2. Ultraschalltest: Ultraschallschwingungen werden in der Probe durch einen elektromagnetischen oder einen piezo-elektrischen Erreger erzeugt. Mit zunehmender Intensität der Schwingungen löst sich der Film ab /62/.

3. Akustische Abbildung: Der Film wird in einem optischen und in einem akustischen Mikroskop untersucht und verglichen /63/.

4. Lasertechnik: Bei der Laser-Spallationsmethode trifft der Strahl eines gepulsten Hochenergielasers die Rückseite des Substrates. Die erzeugte, kompressive Schockwelle breitet sich durch das Substrat aus und trifft die Film-Substrat-Grenzfläche. Bei ausreichender Intensität ruft sie die Ablösung des Filmes hervor (Abb. 2.9b) /64/.

B. Mechanische Methoden:

1. Abreißtest: Ein gut haftendes Material wird auf den Film aufgeklebt und man versucht, den Film senkrecht zur Oberfläche abzureißen (Abb. 2.10a) /65/.

2. Toppeltest: Das geklebte Element weist eine andere Geometrie auf, als im Abreißtest. Die Abreißkraft wird in der in Abb. 2.10b dargestellten Weise angelegt /66/.

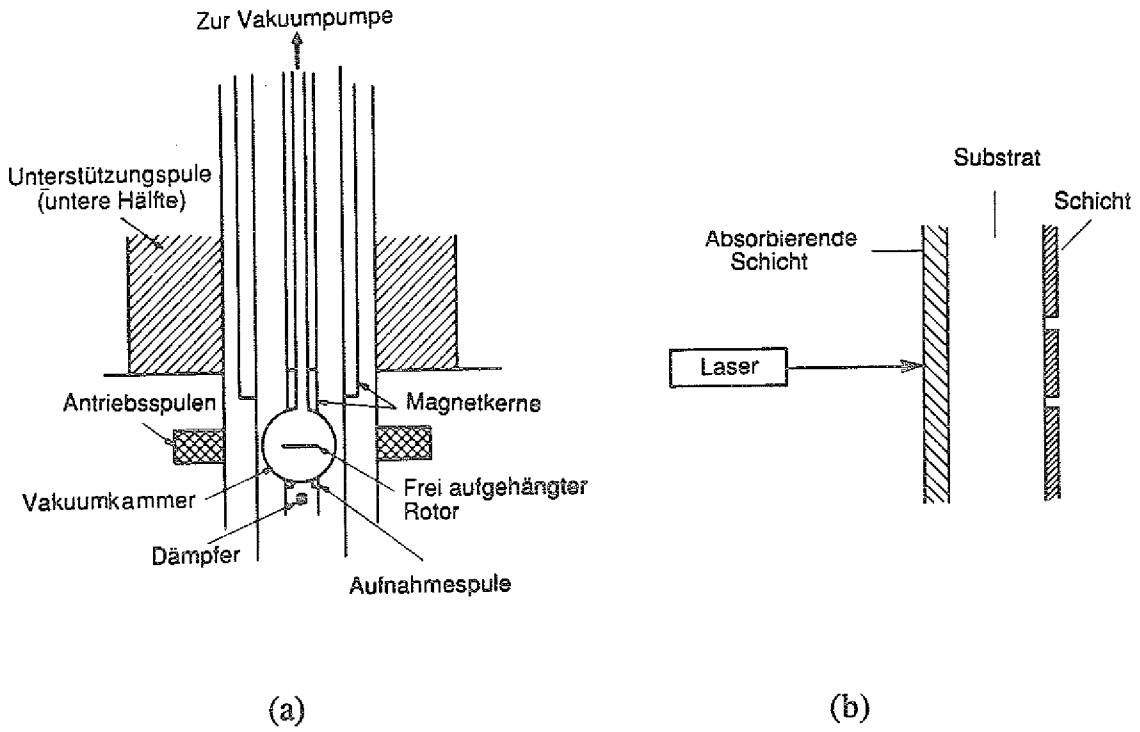


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Adhäsionsprüfung mit (a) Ultrazentrifuge und (b) gepulstem Laser

3. Adhäsivbandtest: Dieser Test ist in Abb. 2.10c dargestellt. Er gibt nur qualitative Ergebnisse und wird hauptsächlich als Qualitätskontrolle für schlecht haftenden Überzüge benutzt /67/.

4. Eindrucktest: Bei diesem Verfahren wird ein Indentor mit steigender Last gegen den Film gepreßt, und die Last gemessen, bei der der Film abreißt. Derartige Eindruckmessungen wurden bisher an konventionellen Härteprüfern mit pyramidenförmigen /68/ und halbkugelförmigen /69/ Indentoren durchgeführt. Typische Meßergebnisse sind in Abb. 2.10d dargestellt. Sie zeigt die Schädigung eines CVD-Titankarbid-Filmes als Funktion der Eindrucklast. Bei der kritischen Last L_c, die entscheidend von der Filmdicke abhängt, wird der Film beschädigt.

Alle bisher beschriebenen Methoden haben die folgenden Nachteile:

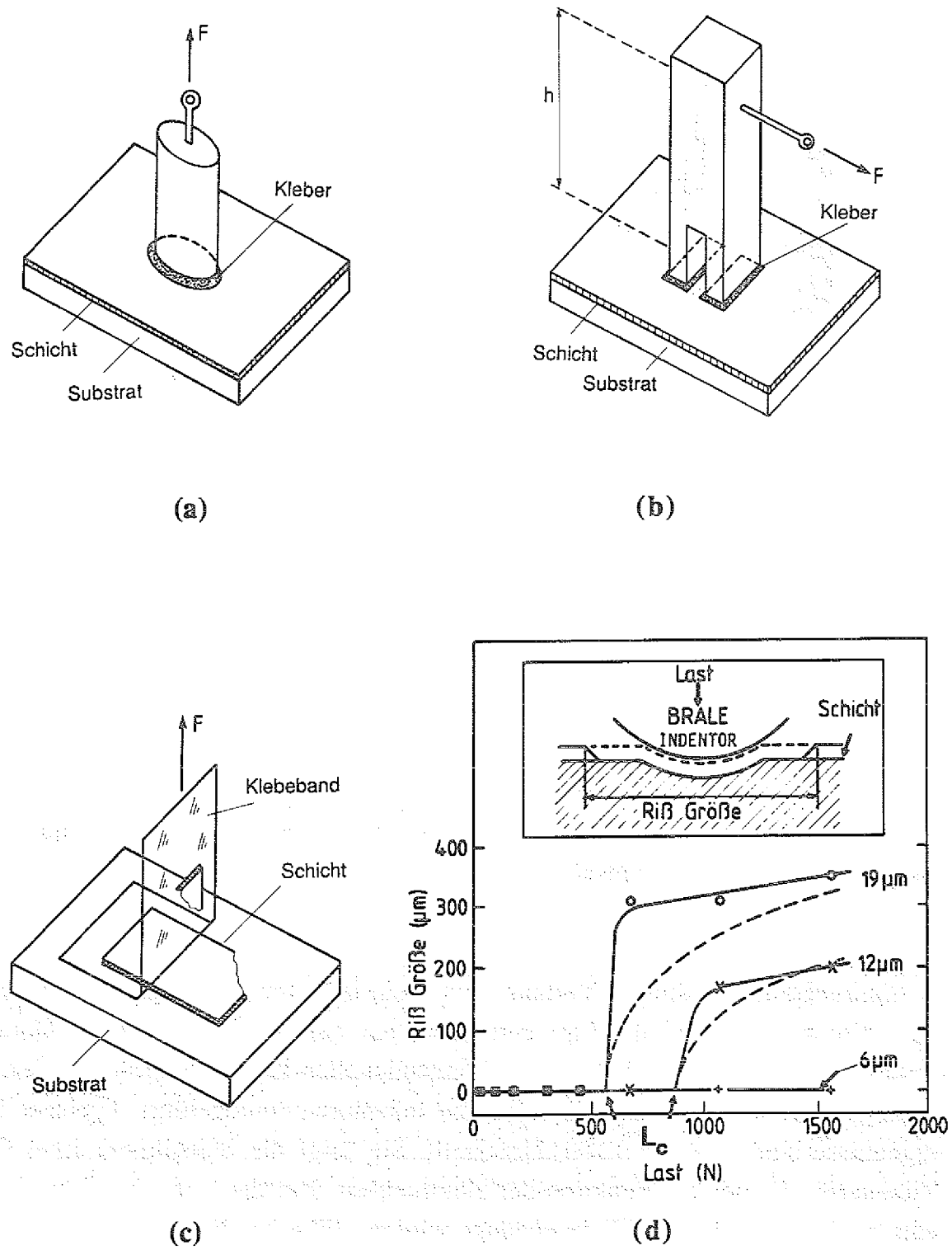


Abb. 2.10: Schematische Darstellungen der Adhäsionsprüfung: (a) Abreißtest, (b) Toppeltest, (c) Klebeband-Test und (d) Eindrucktest.

a) Sie wirken zerstörend.
b) Sie sind nicht anwendbar bei Konstruktionsteilen.
c) Sie sind unbrauchbar für quantitative oder vergleichbare Adhäsionsuntersuchungen.
d) Sie sind nur für schlecht haftende Schichten oder dicke Überzüge geeignet, weil die maximale Zugspannung in der Grenzfläche proportional zur Masse der Schicht ist.

5. Kratztest: Eine andere Methode, Spannungen in der Grenzfläche einer beschichteten Probe zu erzeugen, ist das Kratzen mit einem bewegten Indentor. Der Hauptvorteil dieser Technik ist, daß die Intensität der Spannung in der Grenzfläche unbegrenzt gesteigert werden kann. Kratztest ist zur Zeit am meisten kommerziell angewendet. Das Prinzip des Kratztests besteht darin, eine belastete Diamantspitze definierter Rundung mit konstanter Geschwindigkeit über die Oberfläche der beschichteten Probe zu ziehen. Dies kann, je nach Ausbildung des Instruments, entweder mit stufenweise erhöhter Last /70,71/ von Kratzer zu Kratzer oder aber mit kontinuierlich erhöhbarer Last erfolgen /72,73/. Die geringste Last, bei der die Schichte durchbricht, ausbricht und die Tragfähigkeit verliert, wird als kritische Last L_c bezeichnet. Es ist dieser Wert L_c, der als Kriterium für das Haftfestigkeitsversagen, genauer das Versagen der mechanischen Festigkeit des Zwischenschichtbereiches, verwendet wird (Abb. 2.11).

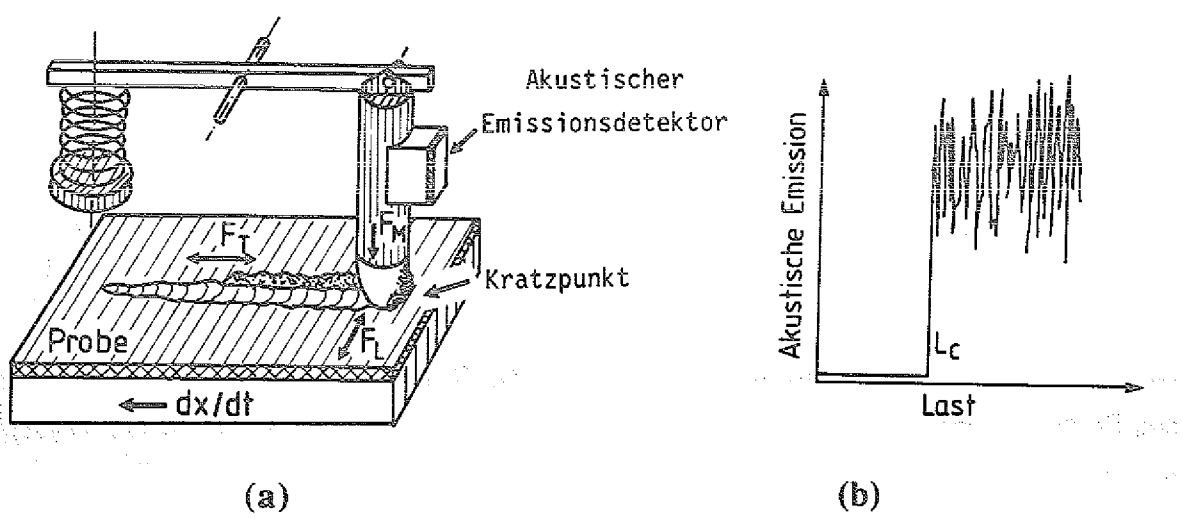


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Kratztests. (a) Apparat und (b) Meßkurve

2.3.2 Bedeutung der kritischen Last im Kratztest

Beim Kratztest ist die kritische Last ein Maß für die Haftung des Films. Die Bestimmung der kritischen Last hängt ab von der Definition eines Beschichtungsversagens. Hauptsächlich werden 3 Versagenskriterien benutzt:

1. Vollständiges Ablösen /74/: Beim Kratzen bleibt kein Schichtmaterial in der Kratzspur, wenn eine höhere Last als die kritische Last an den Indentor gelegt wird.

2. Schwellwert-Adhäsion /75/: Sie ist erreicht, wenn in der 1 cm langen Kratzspur mit dem optischen Mikroskop irgendwo eine Ablösung beobachtet wird, egal wie groß diese ist.

3. Grenzwert der Tragfähigkeit /76/: Der Beginn der Flockenablösung der Schicht wird beobachtet.

Beim Kratztest mit akustischer Emission mißt man den Grenzwert der Tragfähigkeit als kritische Last L_c. Die Beziehung zwischen L_c und der Haftung ist jedoch ein kompliziertes Problem, das in zahlreichen theoretischen Arbeiten behandelt wird. Nach der Analyse von Burnett und Rikerby /77/ ist die Scherspannung F_c, die nötig ist, um einen Film vom Substrat abzulösen, d.h. die Haftungsstärke durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$F_c = \sigma_{se} + \sigma_f + \sigma_{ic} + \sigma_i \tag{2.10}$$

Auf der rechten Seite der Gleichung stehen folgende Spannungen:

1. σ_{se} ist die statische, elastische Spannung, die gegeben ist durch

$$\sigma_{se} = L_c \frac{1+\nu}{4R^2} + \frac{B}{R^3} \tag{2.11}$$

wobei B eine materialabhängige Konstante, R der Radius der plastischen Zone und ν das Poissonverhältnis des Films ist. R wird empirisch bestimmt durch $R \approx d\,(E/H)^{1/2}$, wobei d die Halbdiagonale des Eindrucks ist. E ist der E-Modul des Films und H seine Härte.

2. σ_f ist die Reibungsspannung während des Kratztests. Da der Reibungskoeffizient sowohl für a-C:H als auch für Me-C:H-Filme in unserem Experiment zu etwa 0.07 in trockener Atmosphäre bestimmt wurde, kann σ_f vernachlässigt werden.

3. σ_{ic} ist die Grenzflächenspannung. Da die verschiedenen Verhältnisse von E/H für Film und Substrat zu verschiedenen Zonenradien der plastischen Verformung für Film und Substrat führen, existiert eine mechanische Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Film, die die Adhäsion verringert.

4. σ_i ist die ursprüngliche mechanische Spannung in den Filmen, die während der Abscheidung entsteht.

Die kritische Last L_c hängt also nicht nur von der Haftungsstärke sondern auch von der mechanischen Grenzflächenspannung und der inneren Spannung ab. L_c ist die für die Praxis relevante Größe, die beispielsweise die Haftung von Verschleißschutzschichten auf Schneidwerkzeugen charakterisiert.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Herstellung der Me-C:H-Schichten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Me-C:H-Schichten wurden im Philips Forschungslaboratorium Hamburg in einem Kombinierten prozeß aus RF-Plasmadekomposition und reaktivem RF-Diodensputtern und im DC-Magnetronprozeß auf einkristallinen Siliciumscheiben präpariert. Für ein besseres Verständnis der Schichteigenschaften werden die Präparationsverfahren hier kurz dargestellt.

Abb. 3.1 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau von einem RF-Dioden-prozeß. In einer Vakuumkammer sind zwei kreisrunde Elektroden übereinander im Abstand von ca. 6 cm angebracht. Die obere Elektrode (Target) mit 15 cm Durchmesser ist beim Beschichtungsvorgang über ein Anpassungsnetzwerk an einen RF-Sender angeschlossen. Ein Hochfrequenzgenerator (13.6 MHz) dient zur Erzeugung des Plasmas. Die Hochfrequenzspannung (+1800 V) wird am Metall- oder Metallkarbid-Target angelegt, wobei die Vakuumkammer geerdet ist. Die

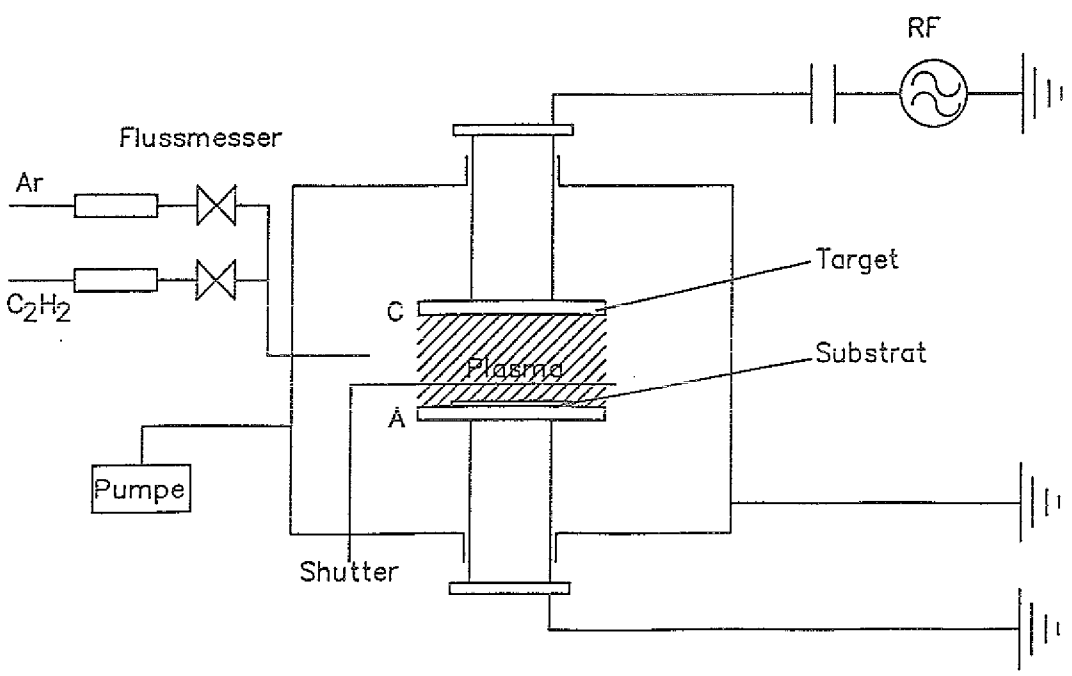


Abb. 3.1: Aufbau einer kombinierten Sputter- und CVD-Anlage zur Herstellung von Me-C:H-Schichten

Substratelektrode liegt während des eigentlichen Beschichtungsvorganges auf einer DC-Vorspannung (+20 V) gegenüber der Vakuumkammer. Vor jedem Versuch werden die Substrate durch ein Argon-Plasma geätzt (Plasma-Reinigung) und das Target in reinem Argon vorgesputtert (bei 1.5 kV Targetspannung und -800 V Substratvorspannung). Danach werden der Kohlenwasserstoff und das Argon mit einem Gesamtgasdruck von 2×10^{-2} mbar durch ein Ventil eingelassen. Der Anteil des Kohlenwasserstofflusses am gesamten Fluß konnte bei konstantem Gesamtfluß über einem weiten Bereich (ca. 140 sccm) variiert werden. Die Depositionstemperaturen wurden mit einem Thermoelement ermittelt, das direkt auf dem Substrat angeklemmt war.

Für diese Arbeit wurden drei verschiedene Serien von Me-C:H-Schichten präpariert:

1. Homogene W-C:H-Schichten mit verschiedenen Wolfram-Konzentrationen, hergestellt durch reaktives RF-Sputtern.
2. Ta-C:H-Schichten mit Ta-Zwischenschichten, hergestellt durch reaktives RF-Sputtern.
3. Ti-C:H-Schichten mit Ti-Zwischenschichten, hergestellt durch reaktives DC-Magnetron-Sputtern.

Für die W-C:H-Schichten wurde ein Wolframkarbid-Target (WC) benutzt und das $C_2H_2/(C_2H_2+Ar)$-Flußverhältnis von 0 bis 8.2% variiert. Dadurch konnte der Wolframgehalt von 0.2 bis 50 at%, d.h. von reinem a-C:H bis zu einer WC_x-Schicht geändert werden. Während der Abscheidung wurde das $C_2H_2/(C_2H_2+Ar)$-Flußverhältnis auf einem bestimmten Wert gehalten und damit erhielten wir homogene W-C:H-Schichten mit einer Schichtdicke von etwa 1 µm.

Es ist bekannt, daß innere mechanische Spannungen die Haftung von Filmen verringern. Die diskontinuierliche Änderung der chemischen Zusammensetzung in der Grenzfläche kann unter anderem ein Grund für hohe mechanische innere Spannungen sein. Um diese inneren Spannungen zu reduzieren, sputterten wir vor der Abscheidung der Ta-C:H- und Ti-C:H-Filme zunächst reines Metall und reduzierten dann den Metallgehalt in einem schmalen Übergangsbereich. Als erste Schicht wurde Tantal von etwa 0.7 µm Dicke auf dem Substrat abgeschieden. Um den Effekt der Substrattemperatur auf die Filmeigenschaften zu studieren, wurden drei Serien von Ta-C:H-Filmen präpariert: Im ersten Fall (S1) wurden die Substrate vor der Deposition der Schichten auf 270±20 °C aufgeheizt. Diese Temperatur

wurde während der Abscheidung auf konstanter Temperatur gehalten. Im zweiten Fall (S2) wurden die Substrate mit einer Wärmeleitpaste direkt an die wassergekühlte Elektrode thermisch angekoppelt, so daß sich eine konstante Substrattemperatur von 20±5 °C einstellte. Die dritte Serie (S3) wurde ohne Wasserkühlung präpariert. Die Substrate wurden nur locker auf die Elektrode gelegt. Die durch das Plasma zugeführte Wärme heizte die Substrate aufgrund der geringen Wärmeankopplung während der Abscheidung von 20°C auf 270°C auf. Die abgeschiedenen Schichtendicken waren etwa 1 µm für S1 und S2 und etwa 3 µm für S3.

Die Ti-C:H-Filme mit einer Schichtdicke von etwa 3 µm wurden in einem DC-Magnetronprozeß abgeschieden, bei dem viel höhere Wachstumsraten erreicht werden konnten als beim reaktivem RF-Diodensputtern. Eine ähnliche Prozedur wie bei der Präparation von Ta-C:H wurde benutzt, um das Target und das Substrat vor der Abscheidung von Ti-C:H-Filmen zu reinigen. Zunächst wurde dann eine 0.2 µm dicke Titanschicht und darauf die Schicht mit der gewünschten Zusammensetzung abgeschieden. Die Ti-C:H-Filme wurden bei einer Substrattemperatur $T_s < 150$ °C und 1.75 kV Targetvorspannung abgeschieden.

3.1.2 Herstellung der TiN-Schichten

TiN_x-Filme verschiedener Stöchiometrie wurden durch reaktives Ionenstrahlsputtern präpariert. Abb. 3.2 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau. Die Quelle liefert einen Argonionenstrahl von 3 cm Durchmesser, der auf das wassergekühlte Titantarget fällt. Die Ionenenergie beträgt 1400 eV, die Stromdichte 2.5 mA/cm^2. Der Abstand zum Substrat beträgt 6 cm. Das System wird durch eine Turbomolekularpumpe auf einen Druck kleiner als 10^{-6} mbar evakuiert. Um Titannitrid auf dem Substrat zu erhalten, wird dem Argongas Stickstoff zugefügt. Sowohl der Argon- als auch der Stickstoffluß wurden variiert, um Titannitrid verschiedener Stöchiometrie zu erzeugen. Dabei wurde der Stickstoffluß umgekehrt zum Argonfluß so verändert, daß in der Kammer immer ein Gesamtdruck von 3 x 10^{-4} mbar herrschte. Alle Filme wurde auf Glassubstrate abgeschieden, die vorher in einem Ultraschallbad zuerst mit Trichloräthylen und dann mit Isopropanol gereinigt worden waren. Vor der Abscheidung wurden die Substrate außerdem durch einen Sputterätzprozeß gereinigt. Um die Adhäsion der Titannitrid-Filme zu

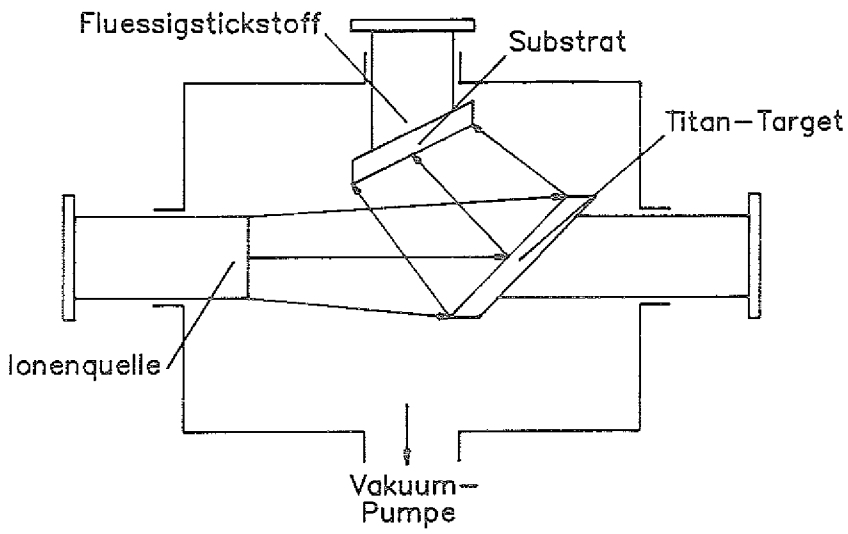


Abb. 3.2: Aufbau einer Ionenstrahl-Sputter-Anlage zur Herstellung von TiN_x-Schichten

verbessern, wurde auf dem Substrat zunächst ein dünner Titan-Film von 10 bis 30 nm abgeschieden. Die Abscheidetemperatur lag unter 50 °C. Die abgeschiedenen Filmdicken von Titannitrid lagen zwischen 300 und 900 nm. Die Stöchiometrie der Filme wurde durch Rutherford-Rückstreuanalyse (RBS) bestimmt. Da Stickstoff ein verhältnismäßig leichtes Element ist, ergibt sich dabei ein großer relativer Fehler (±10 %).

3.1.3 Präparation der massiven Proben

Zwei verschiedene Arten von Materialien wurden benutzt:

1) Spröde Materialien mit kovalenten Bindungen: a) einkristallines Silicium (111), Germanium (111) und Gallium-Arsenid (100). b) polykristallines Silicium, Germanium und Gallium-Arsenid.

2) Duktile Materialien mit metallischen Bindungen: a) einkristallines Vanadium (110). b) polykristallines Wolfram, Vanadium, Niob, Aluminium und Nickel.

Die Proben wurden in Scheiben von 3 mm Dicke geschnitten. Danach wurden die Niob-, Gallium-Arsenid- und Silicium-Proben mechanisch und anschließend chemisch poliert. Die übrigen Proben wurden nach dem mechanischen Polieren einer chemo-mechanischen Politur unterzogen. Durch den zweiten Schritt wird die Oberflächenschädigung durch das mechanische Polieren wieder entfernt.

3.2 Charakterisierung der Schichten

3.2.1 Elastischer Rückstoß (ERD)

Me-C:H-Filme enthalten ebenso wie diamantähnliche Kohlenstoffilme Wasserstoff, der bei der Herstellung durch die Dekomposition der Kohlenwasserstoffe in der Glimmentladung bereitgestellt wird. Der gesamte Wasserstoffgehalt der Me-C:H-Filme wurde durch elastischen Ionenrückstoß (ERD) gemessen /78/. Der experimentelle Aufbau für die ERD-Messungen ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt. Die Experimente wurden am Jülicher Tandetronbeschleuniger durchgeführt. He^{++}-Ionen mit einer Energie von 3.6 MeV wurden als Projektile benutzt, um Wasserstoffatome aus dem Film herauszuschlagen. Die absolute Wasserstoffkonzentration wurde mit dem RUMP-Programm /79/ berechnet, wobei die ERD-Spektren der Me-C:H-Filme mit den Spektren von Tantal-Wasserstoff-Standards mit 22 at% H verglichen wurden. Der Wasserstoffgehalt des Tantal-Standards wurde gravimetrisch mit einer Genauigkeit besser als 1% bestimmt /80/. Da die Bremsquerschnitte nur mit einer Genauigkeit von ungefähr 5 - 7% /81/ bekannt sind, liegt der Gesamtfehler der Messungen bei etwa diesem Wert.

3.2.2 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Die mittlere Massenbelegung (Masse/cm^2) der Filme wurde durch Rutherford-Rückstreuung (RBS) von 2 MeV He^+-Ionen bestimmt. Abb. 3.3 zeigt den experimentellen Aufbau. Aus der Rückstreuausbeute und dem Energieverlust der He^+-Ionen in den Filmen wurde die Massenbelegung durch Simulation mit dem RUMP-Computerprogramm berechnet. Die Massendichten der Filme wurden durch

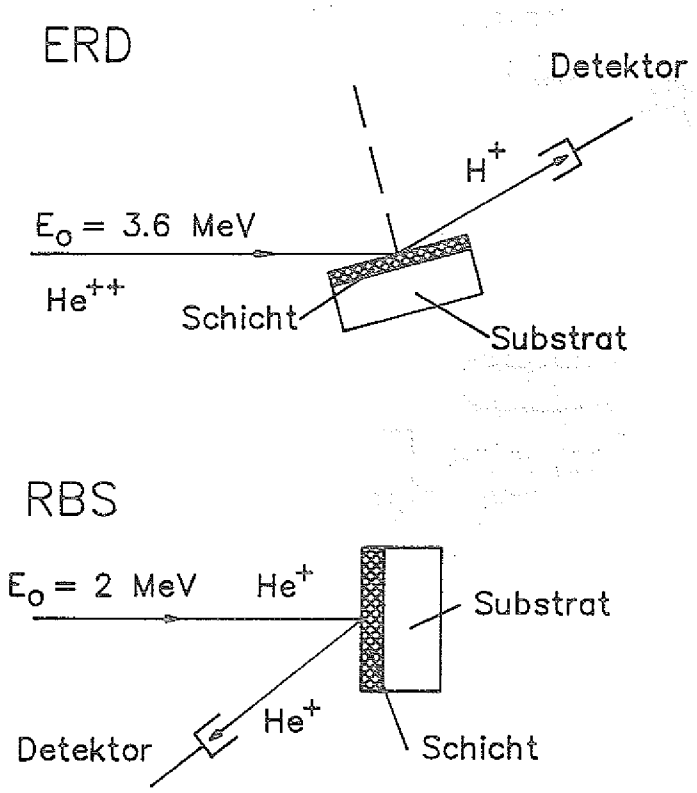


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der ERD- (a) und der RBS-Analyse (b)

Division der Massenbelegung durch die geometrische Dicke der Filme erhalten. Dabei wurde die Filmdicke mit dem Dektak II-Profilmeßgerät bestimmt.

3.3 Aufbau und Arbeitsweise des Nanoindentors

In der Literatur wurden verschiedene Möglichkeiten der Realisierung einer Ultramikroeindruckapparatur beschrieben (s. Ref. 35, 82-84). Die benutzten Meßgeräte werden als Nanoindentor bezeichnet, da die Eindringtiefen im Nanometerbereich liegen. Bei unseren Experimenten bestand der Nanoindentor aus drei Hauptkomponenten, dem Indentor, einem optischen Mikroskop und einem Präzisionstisch, der die Probe zwischen Mikroskop und Indentor transportiert. Abb. 3.4 zeigt den Aufbau des Nanoindentors. Die drei Komponenten des Nanoindentors

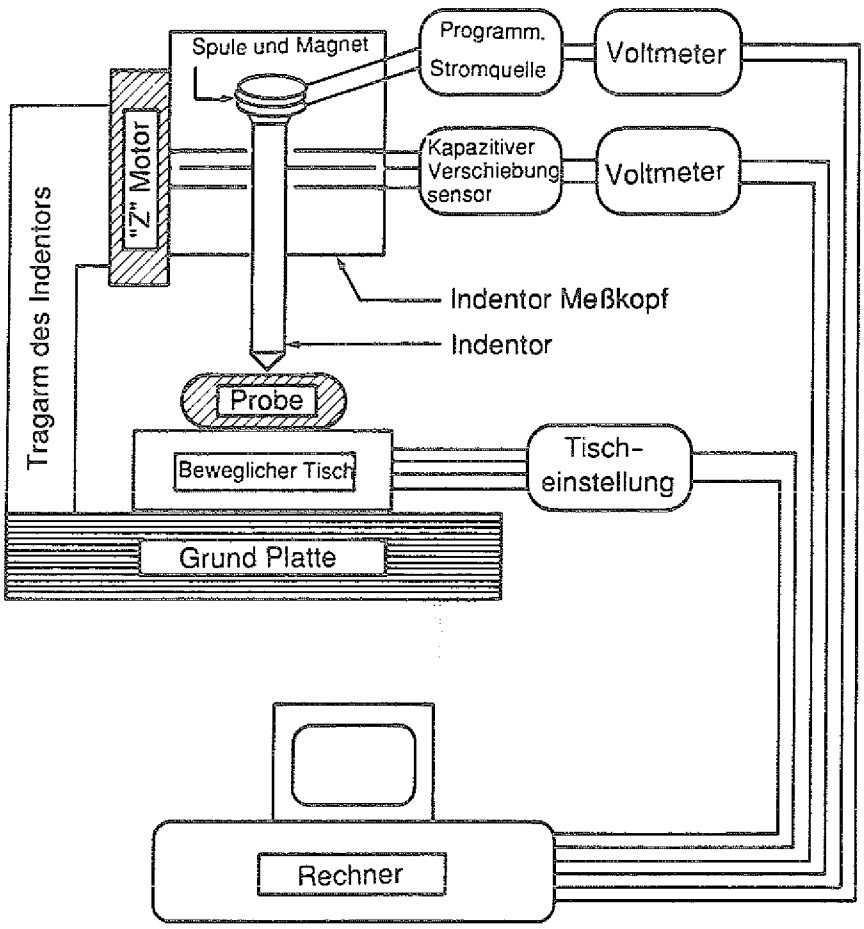


Abb. 3.4: Aufbau eines Nanoindentors

befinden sich zur thermischen Stabilisierung in einem schweren Holzkasten. Der Holzkasten mit dem Indentor ist auf einem pneumatischen Schwingungstisch angebracht, um ihn von den Gebäudeschwingungen abzukoppeln. Beim Nanoindentor wird die Last eingestellt und die Verschiebung gemessen oder umgekehrt.

Das Belastungssystem besteht aus einem Magneten, einer Spule im Indentorkopf und einer Präzisionsstromquelle (Abb. 3.5). Die Stromquelle liegt an der im Magnetfeld befindlichen Spule und damit erzeugt die Kraft auf den Indentor. Der Spulenstrom wird am Verschiebungs-Voltmeter gemessen. Die Stromquelle kann zwischen -2.0 und +2.0 V im Hochlastbereich und von +0.8 bis +1.7 V im Niederlastbereich ein-

gestellt werden. Die Spannung wird kontrolliert durch einen 16 B-DAC (Digital Analog Converter). Folglich beträgt die maximale Auflösung 10 µV. Die Lastauflösung des empfindlichen Bereiches ist ±0.2 µN.

Das verschiebungsempfindliche System besteht aus einem aus drei Platten hergestellten kapazitivem Sensor (Abb. 3.5). Die mittlere Platte ist fest mit der Indentorstäbchen verbunden. Die Bewegung des Indentors bewirkt die Verschiebung der mittleren Kondensatorplatte. Die Tiefenauflösung des Systems beträgt etwa ±0.2 nm. Die Gesamtverschiebung beträgt 100 µm. Die Platten bestehen aus runden Scheiben von ca. 1.5 mm Dicke. Die zwei äußeren runden Platten haben einen Durchmesser von 50 mm und die innere bewegliche Platte von 25 mm. Die Platten-Indentor-Einheit wird durch zwei Federn mit sehr geringer Steifigkeit unterstützt. Sowohl mit Lastvorgabe wie auch mit Verschiebungsvorgabe werden die Last und die Verschiebung kontinuierlich gemessen, so daß die Härte als Funktion der Tiefe bestimmt werden kann.

Aus früheren Härtemessungen ist bekannt /16,18/, daß man zunehmend die Eigenschaften des Substrates mißt, wenn die Eindringtiefe des Indentors in den Film

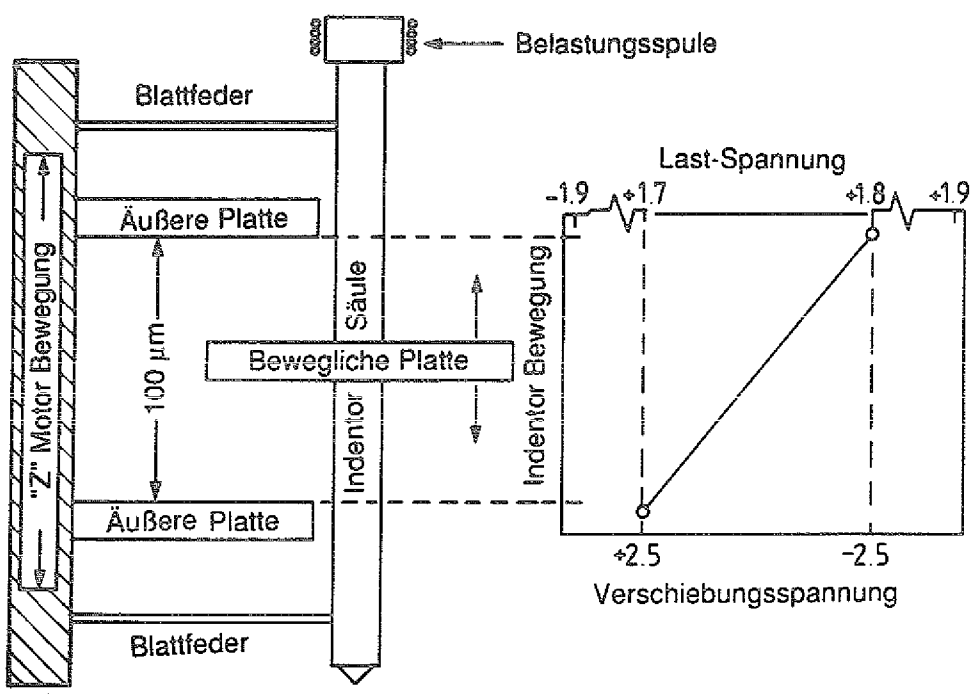


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Dreiplatten-Kapazität und der Indentor-Säule, die das Verschiebungssensor-System bildet.

größer als 10% der Filmdicke ist. Auf der anderen Seite macht man Fehler, wenn die Eindringtiefe des Indentors zu gering ist. Diese Fehler entstehen hauptsächlich durch die Rundung der Diamantspitze. In diesem Fall muß die Härte korrigiert werden. Abb. 3.6 zeigt die Härtekurve eines a-C:H-Films gegen die Eindringtiefe des Indentors. Man sieht, daß die gemessenen Härtewerte sich nicht mehr stark mit der Eindringtiefe ändern wenn die Eindringtiefe größer als 80 nm ist. Die Dicke der Proben, die in dieser Arbeit benutzt wurden, lag zwischen 1000 und 3000 nm. Daher wurde für die vorliegenden Messungen eine maximale Eindringtiefe von 100 nm gewählt (s. folgendes Kap.).

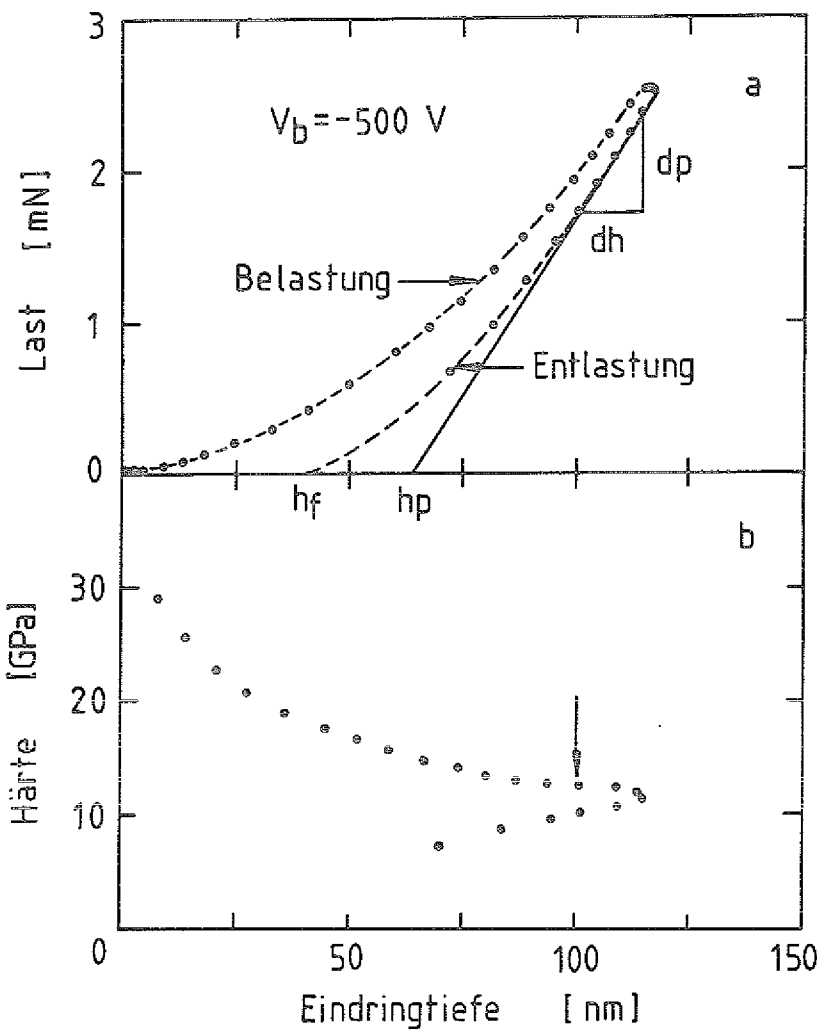


Abb. 3.6: (a) Eindringtiefe des Diamanten als Funktion der Last für Belastung und Entlastung; (b) Mikrohärte als Funktion der Eindringtiefe

Für die Experimente wurde eine dreiseitige Diamantpyramide benutzt, bei der das Verhältnis von Tiefe zu Querschnittsfläche das Gleiche wie beim Vickers-Indentor ist. 10 Eindrücke wurden nach einem vorgewählten Programm durchgeführt. Dabei wurde die Annäherung-Geschwindigkeit kleiner als 10 nm/s und eine Eindruckgeschwindigkeit von 5 nm/s eingestellt. Wenn die gewünschte Maximaltiefe erreicht war, wurde der Indentor 5 s lang mit konstanter Last belastet und danach von der Probe mit einer konstanten Rate von 10 nm/s wieder abgehoben. Die Last und die Verschiebung wurden kontinuierlich mit einer Auflösung von 0.2 µN und 0.2 nm aufgezeichnet. Die Driftrate vor dem Test ist 0.1 nm/sec. und die Temperatur der Probe während der Messung ist 25 °C.

3.4 Kratztest

Ein automatischer CSEM-Revetest Kratztester mit akustischem Emissionsdetektor (AE) wurde für die Messungen benutzt. Der Tester besteht aus vier Hauptkomponenten (siehe Abb. 2.11):

1. Ein belasteter Stempel, der einen Rockwell-120°-Diamantkonus mit einem Spitzenradius von 200 µm trägt.
2. Ein akustischer Emissions-Detektor (AE).
3. Ein beweglicher Probentisch, der durch einen Motor eingestellt wird.
4. Ein Beobachtungsmikroskop.

Beim Meßprozeß mit diesem Gerät wird an den Diamant eine mit einer Rate von 100 N/min kontinuierlich steigende Last angelegt. Der Diamant steht fest, während der Probentisch sich mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min bewegt. Bei der kritischen Last, wenn die Ablösung des Films beginnt, steigt das AE-Signal stark an und wird gleichzeitig registriert. Abhängig von der Last wird die Schiebkraft der Probentisch gemessen und damit kann der Reibungskoeffizient der Probe während der Bewegung des Diamanten bestimmt werden.

3.5 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in einer koplanaren Anordnung von 5 bis 10 mm Abstand gemessen. Dazu wurden Aluminiumkontakte aufgebracht. Zur Messung

wurden die Proben in einem Kryostaten montiert und dann im Vakuum in einem bestimmten Temperaturbereich untersucht. Die Leitfähigkeitsdaten wurden mit einem Keithley 616-Elektrometer gemessen /85/.

4 ERGEBNISSE AN Me-C:H-SCHICHTEN

4.1 Homogene W-C:H-Schichten

4.1.1 Wasserstoffkonzentration

Der Wasserstoffgehalt der W-C:H-Filme wurde durch ERD bestimmt. Abb. 4.1 zeigt die Wasserstofftiefenprofile einer Serie von W-C:H-Proben, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. Die Ordinate stellt die normierte Ausbeute der herausgeschlagenen H^+-Ionen dar, die dem Wasserstoffgehalt proportional ist. Auf der Abszisse ist die Energie dargestellt, die der Tiefe im Film entspricht. Der Wasserstoffgehalt wird durch Vergleich des ERD-Signals mit dem Signal von Tantal-Wasserstoff-Standardfolien berechnet. Die Proben haben einen tiefenunabhängigen Wasserstoffgehalt. Die beobachtete Abnahme der Ausbeute mit abnehmender Energie wird durch die Abnahme des Bremsquerschnittes mit fallender Partikelenergie verursacht. Abb. 4.1 zeigt die Wasserstoffkonzentration

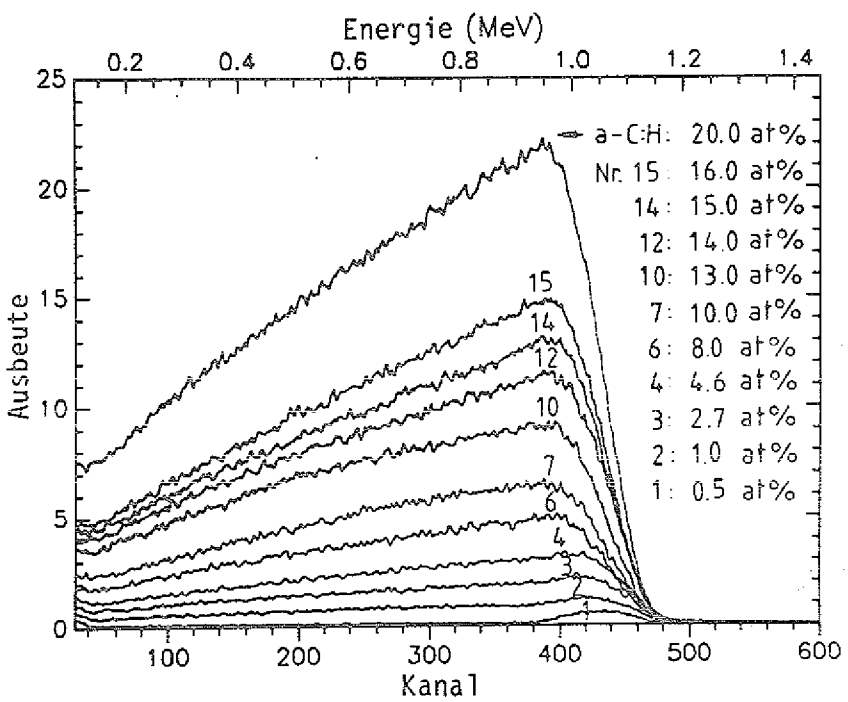


Abb 4.1: Elastische Rückstoßspektren (ERD) von W-C:H-Schichten, die mit verschiedenen C_2H_2-Partialdrücken hergestellt wurden

von W-C:H-Filmen, die mit verschiedenen C_2H_2-Konzentrationen erzeugt wurden. Man beobachtet eine Zunahme der Wasserstoffkonzentration von 0 auf 16.0 at%, wenn das Verhältnis C_2H_2/Gesamtfluß von 0 auf 5 % ansteigt.

4.1.2 Massen- und Anzahldichte der W-C:H-Filme

Die RBS-Spektren dieser Proben sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die verschiedenen Höhen der normierten Ausbeute geben die verschiedenen Wolframgehalte der Filme wieder. Die von Wolframatomen der Oberfläche gestreuten Ionen haben eine Energie von 1.84 MeV, während in der Grenzfläche gestreute Ionen-Energien zwischen 0.27 und 0.8 MeV besitzen. Die Ursache dafür ist die Abbremsung der Ionen durch die Wolframatome des Films, die von der Wolframkonzentration und der Filmdicke abhängt. Da die untersuchten Filme annähernd die gleiche Dicke besaßen, entstehen die unterschiedlichen Grenzflächenlagen auf der Abszisse durch verschiedene Wolframkonzentrationen der Filme. Andererseits zeigen die Spektren bis auf einen schmalen wolframreichen Bereich an der Grenzfläche (1/10 der Film-dicke)

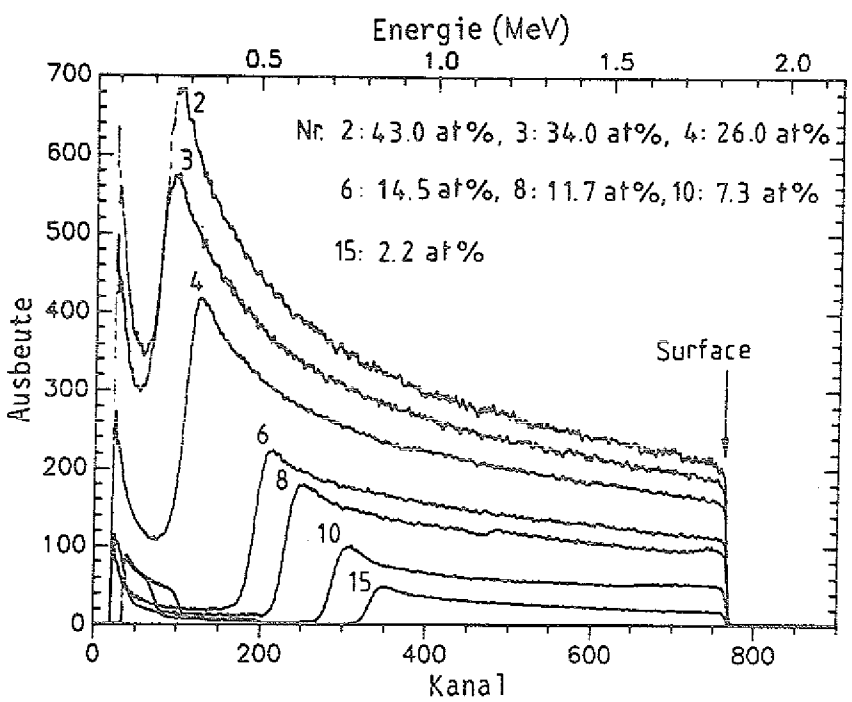


Abb 4.2: Rutherford-Rückstreuungspektren (RBS) von W-C:H-Schichten, die mit verschiedenen C_2H_2-Partialdrücken hergestellt wurden

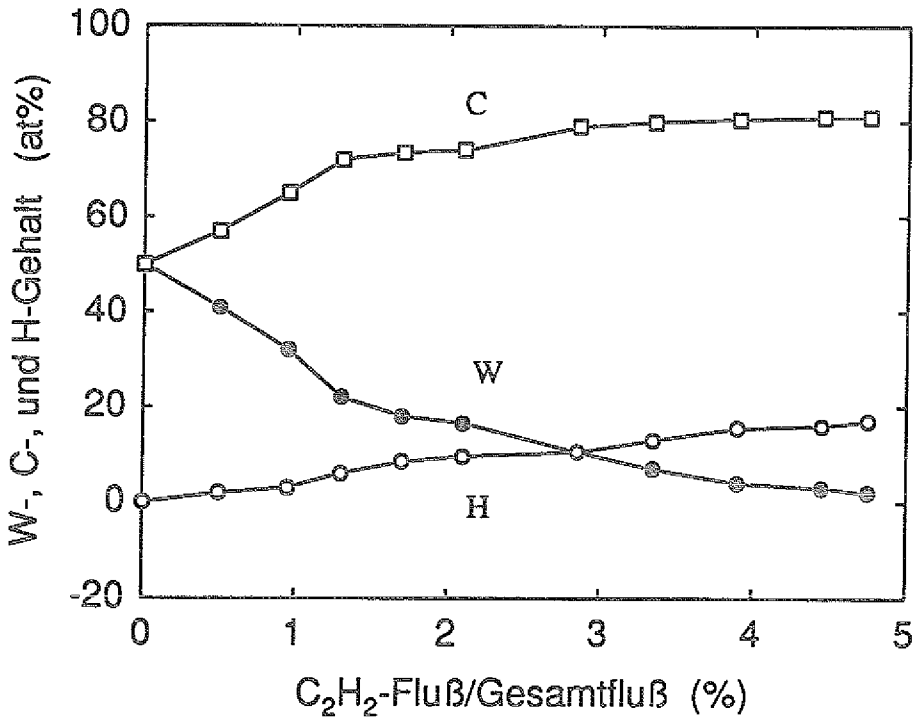


Abb. 4.3: Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Wolframkonzentrationen in Abhängigkeit von dem Verhältnis von C_2H_2-Fluß zum Gesamtfluß

eine homogene chemische Zusammensetzung. Aus diesen Spektren wurde der Wolfram- und der Kohlenstoffgehalt berechnet. Er ist zusammen mit der Wasserstoffkonzentration in Abb. 4.3 dargestellt. Man sieht, daß mit zunehmendem C_2H_2-Fluß Kohlenstoff- und Wasserstoffkonzentration anwachsen und die Wolframkonzentration abnimmt. Denn bei konstantem Gesamtfluß nimmt der Argonfluß mit zunehmendem C_2H_2-Fluß ab. Die Abscheidungsrate durch Plasmazerlegung von C_2H_2 wächst dann an, und die Sputterausbeute des Wolfram-Karbidtargets nimmt ab.

Aus der RBS-Messung wurde die Atomanzahl pro cm^2 der Filme bestimmt. In dem man diese Werte durch die Filmdicke dividiert, kann die Anzahldichte berechnet werden. Die Massendichte ergibt sich dann aus der Anzahldichte gemäß

$$\rho_m = \rho_n \sum X_i A_i \tag{4.1}$$

Dabei sind ρ_n die Anzahldichte, ρ_m die Massendichte, X_i der Atomanteil und A_i die atomare Masse des Elements i. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.4 dargestellt. Die atomare Anzahldichte wächst von 0.073 auf 0.18 g-atom/cm^3 wenn die Wolframkon-

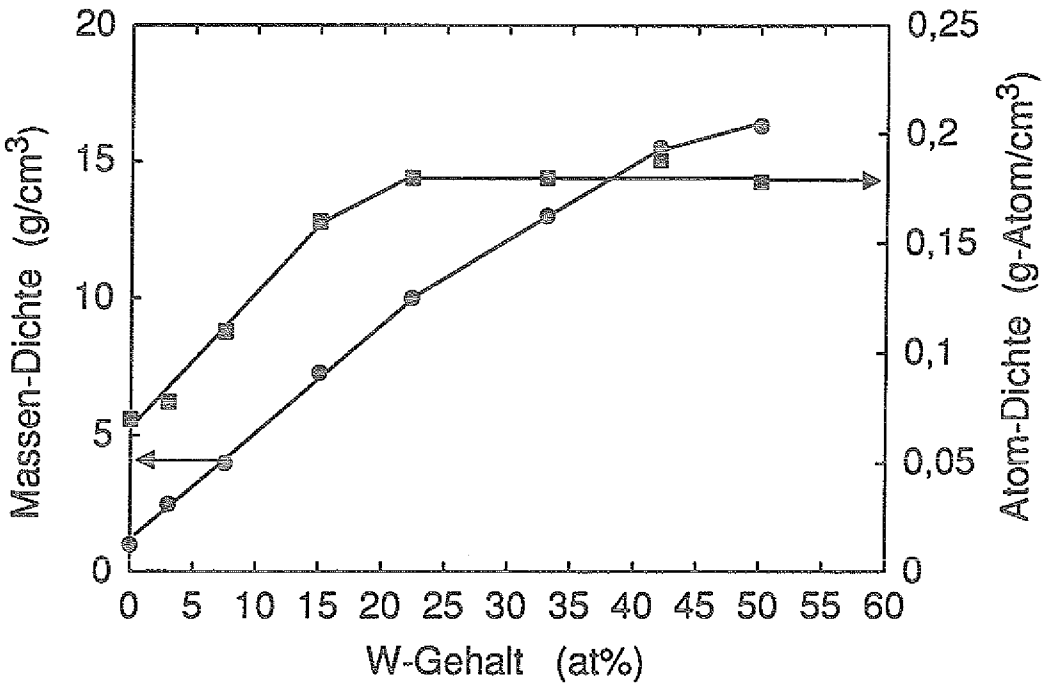


Abb 4.4: Massen- und Anzahldichte von W-C:H-Schichten als Funktionen der Wolframkonzentration

zentration von 0 auf 25 at% ansteigt und ist konstant bei Wolframkonzentrationen höher als 35 at%. Die Massendichte wächst von 1 auf 16.2 g/cm^3, wenn die Wolframkonzentration von 0 auf 50 at% ansteigt. Die reine Wolfram-Massendichte ist 19.3 g/cm^3.

4.1.3 Phasen-Analyse durch Röntgenstrahl-Beugung

Um die unterschiedlichen in den Filmen enthaltenen Phasen zu charakterisieren, wurde eine Röntgendiffraktionsanalyse durchgeführt. Abb. 4.5 zeigt eine Reihe von Beugungsspektren von Filmen mit verschiedenen Wolframkonzentrationen. Man beobachtet ein diffuses Maximum der a-C:H-Phase und eine sehr schwache Beugung von W_2C bei Wolframkonzentrationen unter 7 at% und ein typisches Muster für kristallines WC_{1-x}(ß) bei Wolframkonzentrationen $C_w \geq 43$ at%. In dem Bereich 7.0 at% $< C_w <$ 43.0 at% wurden Beugungsmuster von Mischphasen beobachtet. Die Breite der Beugungslinien von WC_{1-x}(ß) ist außergewöhnlich groß (2.8° bis 3.4°),

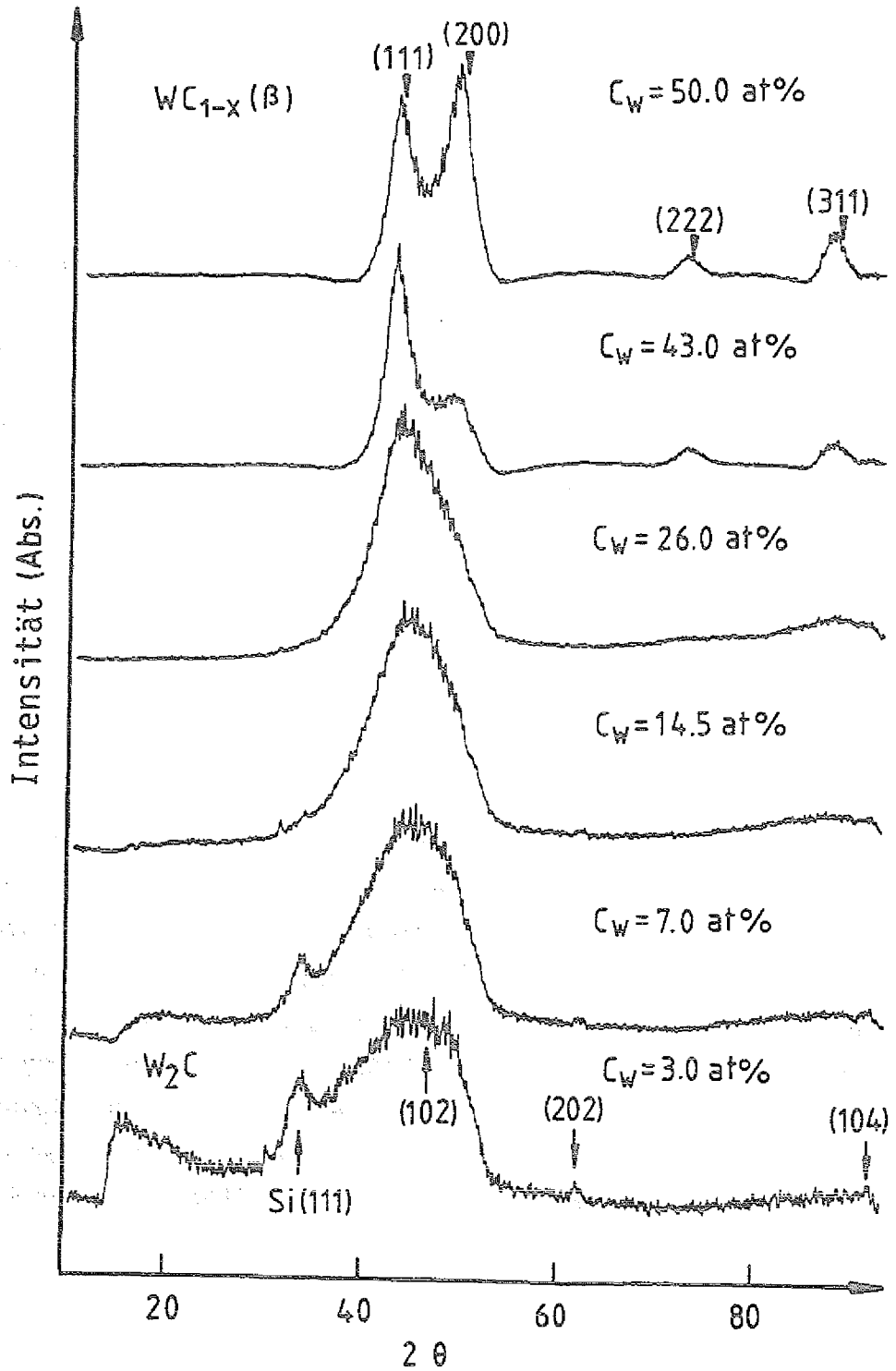


Abb 4.5: Röntgenbeugungsspektren (XRD) von W-C:H-Schichten, die mit verschiedenen C_2H_2-Partialdrücken hergestellt wurden

was eine geringe Korngröße anzeigt (Größenordnung nm) /3/. Aus der Röntgenanalyse ist ersichtlich, daß die Intensität der Beugungslinien von $WC_{1-x}(ß)$ mit steigender Wolframkonzentration anwächst. Bei einer Wolframkonzentration von 50 at% sieht man nur noch einen sehr geringen Untergrund, was auf ein Verschwinden der a-C:H-Phase zurückzuführen ist.

Wie im Kap. 2 beschrieben wurde, ist a-C:H eine amorphe Phase mit verschiedenen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, abhängig von der Abscheidetechnik und den angewandten Bedingungen. Die in dieser Arbeit untersuchten Filme wurden mit einer positiven Substratvorspannung von +20 V hergestellt und bestehen aus einer polymeren Matrix mit eingebetteten $WC_{1-x}(ß)$-Partikeln. Mit zunehmender Wolframkonzentration wächst der Anteil an Wolframkarbid, und die Massendichte nimmt ebenfalls zu.

4.1.4 Mechanische Eigenschaften

4.1.4.1 Mikrohärte und Young-Modul

Abb. 4.6 zeigt die Beziehung zwischen Härte- und Wolframkonzentration von W-C:H-Filmen. Man sieht, daß die Härte monoton von 4 auf 50 GPa zunimmt, wenn die Wolframkonzentration von 0 auf 50 at% ansteigt. Abb. 4.7 illustriert die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Wolframkonzentration. Bei von 0 auf 50 at% steigender Wolframkonzentration nimmt der E-Modul monoton von 40 auf 400 GPa zu. Wie bereits vorher erwähnt, ist die a-C:H-Phase unserer Filme polymerähnlich, d.h. sie hat eine niedrige Härte ($H \approx 4$ GPa) und geringe innere Spannungen, während Wolframkarbid sehr hart ist. Mit anwachsender Wolframkonzentration nimmt der Anteil an $WC_{1-x}(ß)$-Partikeln in der a-C:H-Matrix zu, so daß die Härte ansteigt. Für eine Wolframkonzentration von 50 at% haben wir einen polykristallinen Film von nahezu reinem $WC_{1-x}(ß)$ und erhalten die höchste Härte und den höchsten E-Modul.

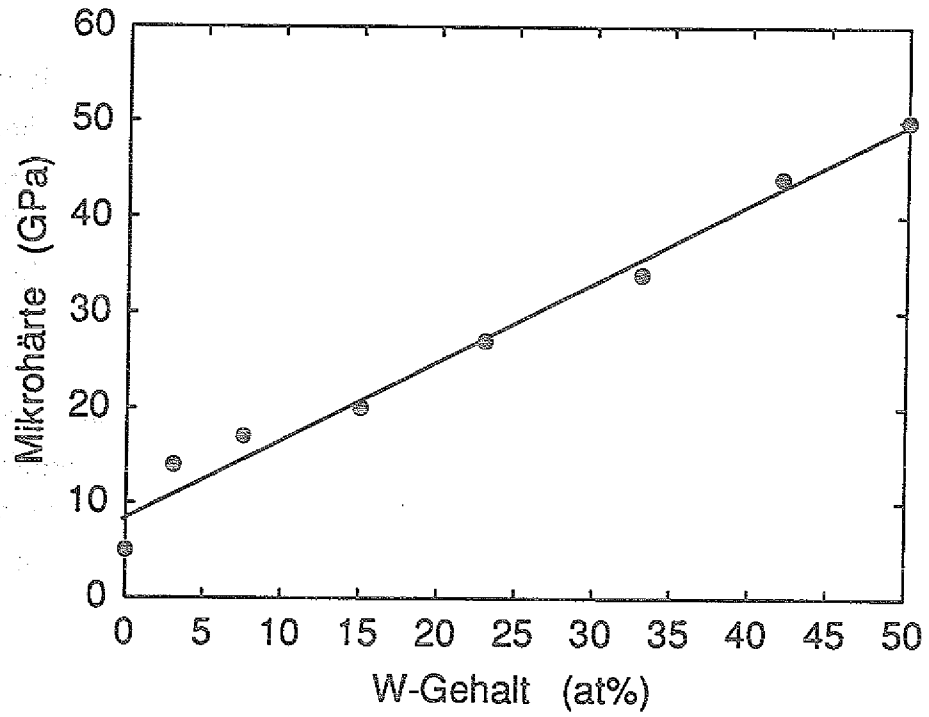


Abb 4.6: Mikrohärte von W-C:H-Schichten als Funktion der Wolframkonzentration

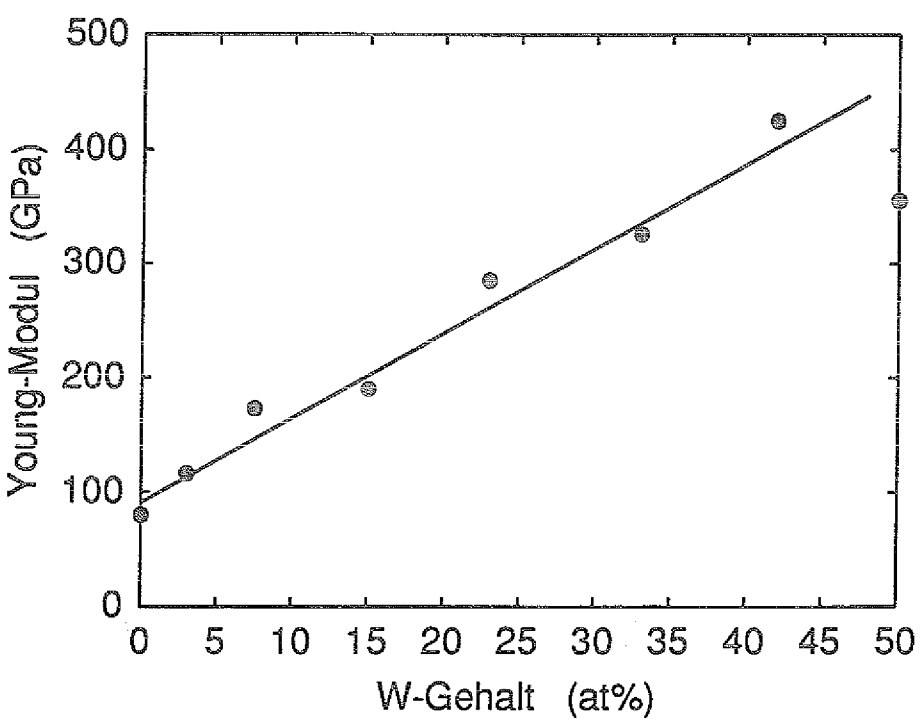


Abb. 4.7: Young-Modul von W-C:H-Schichten als Funktion der Wolframkonzentration

4.1.4.2 Proportionalität zwischen Härte und Young-Modul

Bildet man das Verhältnis von Härte zu Elastizitätsmodul für verschiedene Wolframkonzentrationen, so erhält man einen konstanten Wert (Abb. 4.8). Eine ähnliche Proportionalität wurde bereits früher bei amorphen Filmen (a-C:H, H/E = 0.11; a-Si:H, H/E = 0.093) und auch bei feinkristallinen Filmen (TiN_x, s. Kap. 5) beobachtet /16,86/. Dies wurde prinzipiell erklärt durch die Ähnlichkeit der grundlegenden Flußmechanismen in amorphen Materialien und zeigt, daß sowohl H wie auch E durch das mittlere Koordinationszahlmodell richtig beschrieben werden /87/. Außerdem war eine Proportionalität zwischen H und E bereits für Metall-Metall-Gläser (M-M) und Metall-Metalloid-Gläser (M-X) beobachtet worden, jedoch war der Proportionalitätsfaktor H/E dieser Materialien geringer (0.064 für M-M und 0.059 für M-X) /88/. Dabei handelt es sich um ältere Messungen, bei denen offensichtlich die Elastizität bei der Härtemessung nicht berücksichtigt wurde. Aus diesem Grund sind diese Werte mit den von uns gemessenen nicht direkt vergleichbar. Abgesehen davon hängt die Proportionalitätskonstante wahrscheinlich von der Stärke der Bindung ab und ist daher für Kohlenstoff und Silicium höher als für M-M- und für M-X-Gläser.

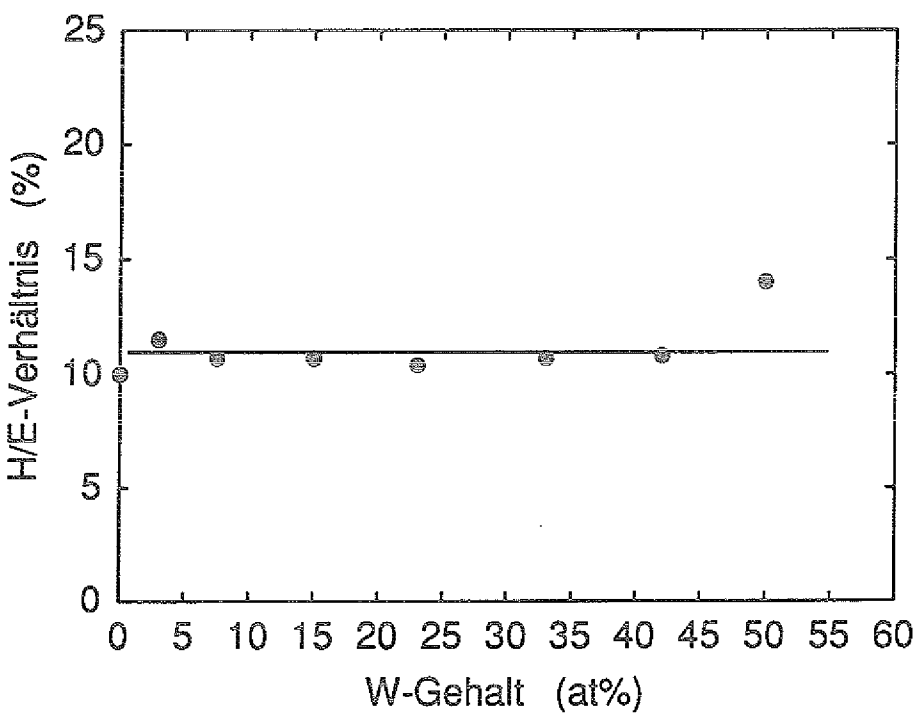


Abb. 4.8: Verhältnis von Mikrohärte zu Young-Modul für W-C:H-Schichten als Funktion der Wolframkonzentration

Im Gegensatz zu amorphen Materialien hängt H/E für kristalline Materialien stark von der Mikrostruktur ab (siehe Kapitel 6), d.h. vom Kristallgittertyp und der Vorbehandlung der Materialien. Als Grund für die Proportionalität von H und E für amorphe Materialien wurde folgende Interpretation in mehreren Publikationen gegeben: Es wurde experimentell gefunden, daß die Fließspannung von Materialien mit geringer Spannungshärtung, z.B. metallischen Gläsern, proportional zu der Härte ist /89/:

$$\sigma_y \approx H/3.1 \tag{4.5}$$

Diese Näherung wurde von Hill aus theoretische Betrachtungen abgeleitet, die auf der Analyse des Gleitlinienfeldes basieren /90/. Aus dieser Beziehung folgt durch die Anwendung des Hook'schen Gesetzes für die maximale elastische Verzerrung

$$\varepsilon_y \approx H/3.1E \tag{4.6}$$

Folglich bedeutet die Proportionalität von H und E in jeder Gruppe der amorphen Materialien eine konstante maximale elastische Verzerrung. Dies wird erklärt durch eine Ähnlichkeit der grundlegenden Flußmechanismen in jeder Gruppe der amorphen Strukturen /91/. Nach dieser Hypothese bedeuten die verschiedenen H/E-Werte verschiedene maximale elastische Verzerrungen der verschiedenen amorphen Materialien.

Die in dieser Arbeit untersuchten W-C:H-Filme bestehen aus einer a-C:H-Matrix mit eingebetteten ß-WC_{1-x}-Partikeln. Die Proportionalität für H und E für W-C:H-Filme kann nur so erklärt werden, daß das H/E-Verhältnis für die a-C:H-Matrix und die kristalline Phase von ß-WC_{1-x} gleich sind.

4.1.4.3 Haftung auf dem Substrat

Die Haftung der Filme auf dem Substrat wurde mit dem Kratztest bestimmt. Abb. 4.9 zeigt die Abhängigkeit der kritischen Last L_c von der Metallkonzentration für die W-C:H-Filme. Man sieht, daß L_c zuerst von 23 auf 14 N abnimmt, wenn die Wolframkonzentration von 3 auf 19 at% zunimmt, und darüber einen konstanten Wert von 14 Newton behält.

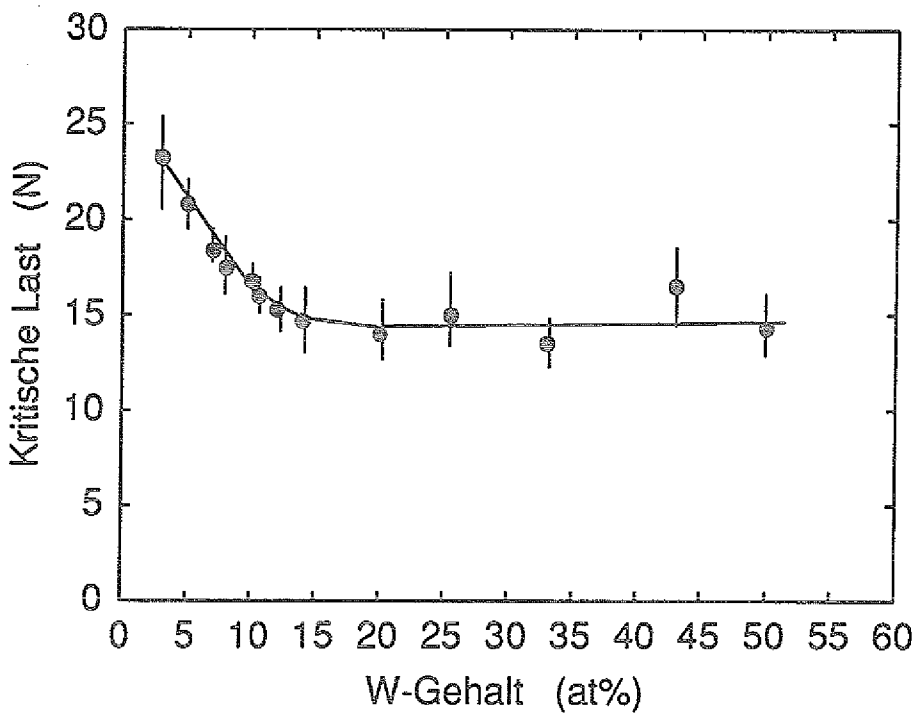


Abb. 4.9: Kritische Last als Funktion der Wolframkonzentration

Nach der Analyse von Burnett und Rickerby /92/ ist die Scherspannung, die nötig ist um einen Film vom Substrat abzureißen durch Gl. (2.10) gegeben (s. Kap. 2.3). Aus dieser Relation sieht man, daß die kritische Last L_c nicht nur durch die Haftung, sondern auch durch die Grenzflächenspannung und die innere Spannung gegeben sind. L_c wird als "praktische Adhäsion" bezeichnet. Aus Gl. (2.10) sieht man auch, daß eine hohe innere Spannung und hoher Reibungskoeffizient zu ungünstiger "praktische Adhäsion" führt. Die W-C:H-Filme haben meist eine polymerähnliche a-C:H-Matrix mit niedriger innerer Spannung. Mit anwachsender WC_{1-x}(ß)-Phase wächst die innere Spannung vermutlich beträchtlich an, so daß die Haftung schlechter wird.

Abb. 4.10 zeigt die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von W-C:H-Filmen, gemessen in trockener Luft mit verschiedenen Belastungen, in Abhängigkeit von der Wolframkonzentration. Der Reibungskoeffizient nimmt mit wachsender Wolframkonzentration zu. Diese Tendenz ist verständlich, wenn man die Filmstruktur betrachtet. Mit wachsendem Wolframgehalt wächst die Konzentration an ß-WC_{1-x}-Mikrokristallen im Film an und die Oberflächenrauhigkeit nimmt eben falls zu. Das Anwachsen des Reibungskoeffizient führt dann zu einem Anwachsen der Reibungs-

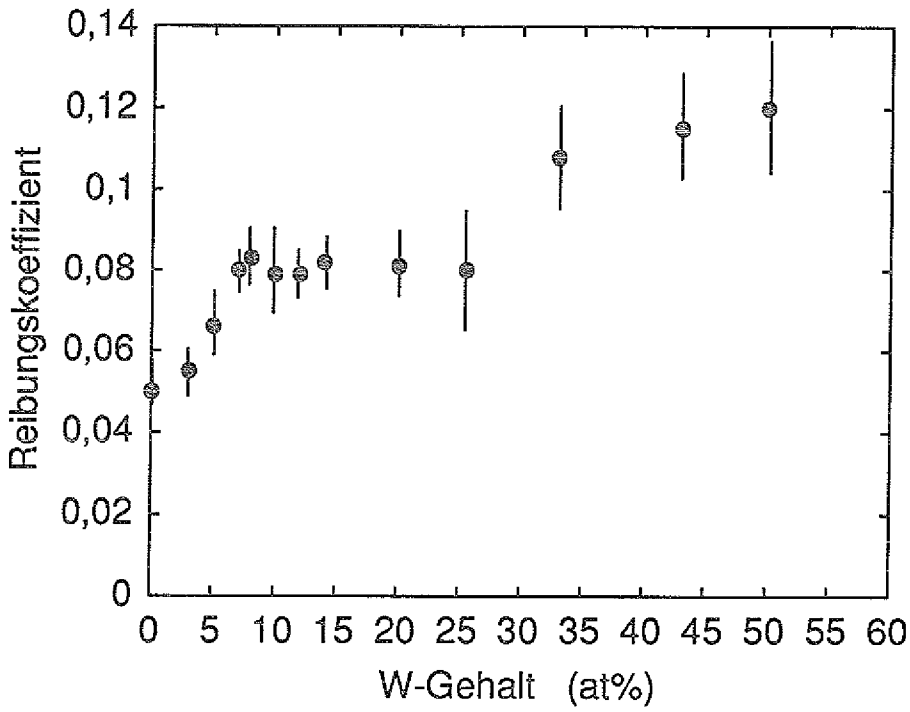


Abb. 4.10: Reibungskoeffizienten der W-C:H-Schichten als Funktion der Wolframkonzentration

spannung während des Kratzvorganges und natürlich zu einer Abnahme der praktischen Adhäsion.

Ein anderer wesentlicher Faktor, der ebenfalls stark die kritische Last beeinflußt, ist die Zähigkeit des Filmmaterials. In folgendem Kapitel werden wir sehen, daß Filme mit bestimmten Metallkonzentrationen wegen der verbesserten Zähigkeit durch die Entstehung von kristallinen Metallkörnern eine höhere kritische Last besitzen. Abb. 4.11 zeigt die Morphologie der Kratzspur an W-C:H-Filmen. In diesen Bildern sieht man das Auftreten von Dehnungsrissen in der Spur sowohl für Filme mit hoher als auch mit niedriger Wolframkonzentration, wenn die kritische Last erreicht wird. Diese Art von Rissen erscheint nur bei spröden Materialien (s. Kap. 4.2.6). Das bedeutet, daß die Existenz von WC_{1-x}(ß)-Partikeln nicht die Zähigkeit der W-C:H-Filme verbessert. Filme mit niedriger Wolframkonzentration haben also eine bessere Haftung als Filme mit hoher Wolframkonzentration, da sie erstens niedrigere innere Spannungen und niedrigere Reibungskoeffizienten haben und zweitens duktiler sind.

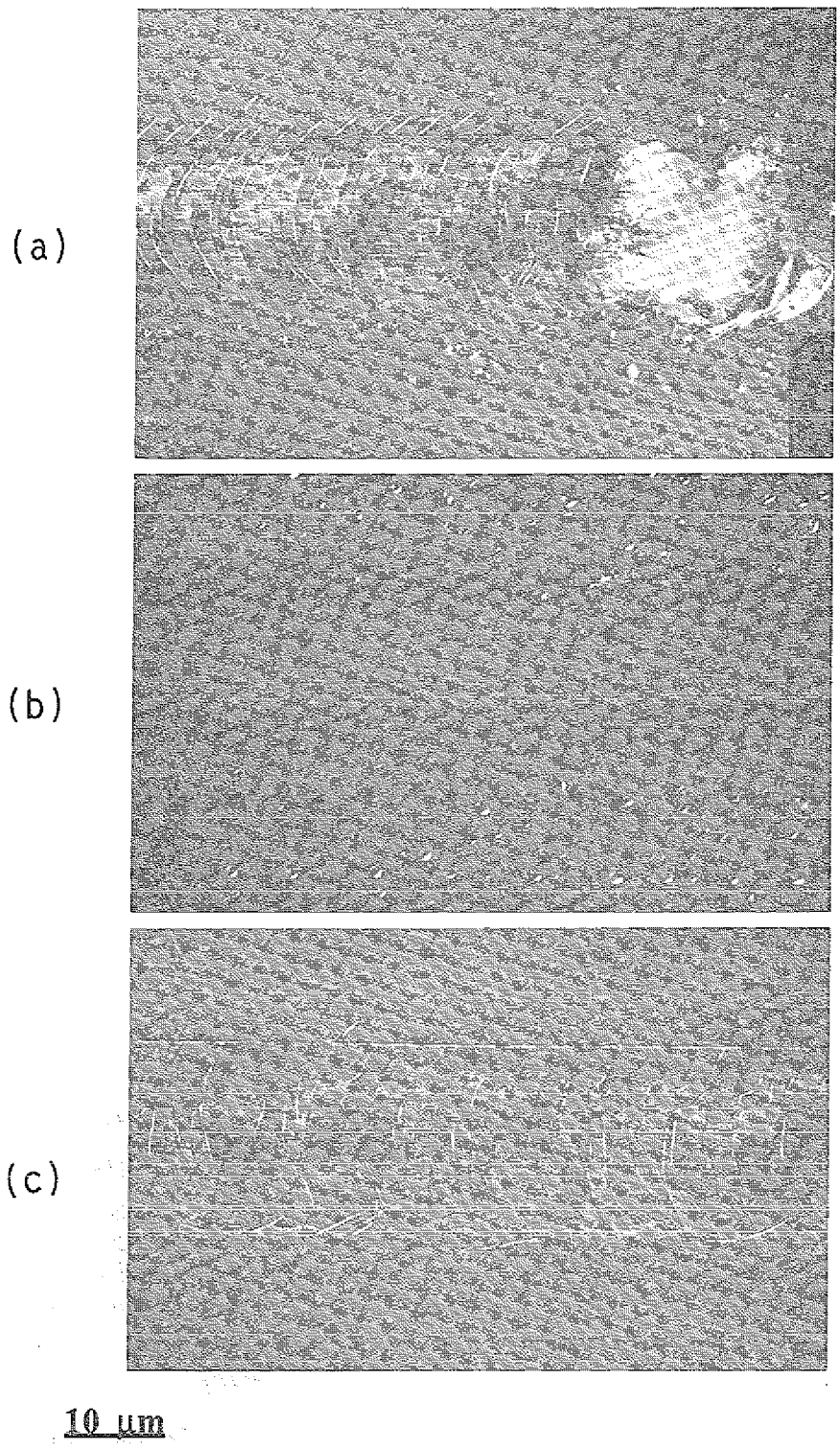


Abb. 4.11: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kratzspuren auf den W-C:H-Schichten mit verschiedenen W-Gehalten: (a) C_w = 43 at%, L_c = 15 N; (b) C_w = 3.4 at%, L = 15 N; (c) C_w = 3.4 at%, L_c = 23 N

4.1.5 Elektrische Eigenschaften

Abb. 4.12 zeigt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von W-C:H-Filmen von der Wolframkonzentration bei 25 °C. Um das Einfluß vom Substrat auf der elektrischen Messungen zu verhindern wurden diese Filme auf Saphirsubstraten gleichzeitig mit den Filmen auf Siliciumsubstraten abgeschieden, da die Saphirsubstrate gut Isolator sind. Die elektrische Leitfähigkeit variiert über 4 Größenordnungen. Mit von 0 auf 9 at% steigender Wolframkonzentration wächst die Leitfähigkeit drastisch und erreicht ein Sättigungswert bei einer Wolframkonzentration $C_W > 15$ at%. Ähnliche Ergebnisse wurden für Me-C:H-Filme mit anderen Metallen wie Tantal, Niob und Ruthenium erhalten /24,26,93/. In Analogie zu den Ergebnissen an Ta-C:H- und Nb-C:H-Filmen über die von Klages et al. /3,93/ berichtet wurde, kann das Leitfähigkeitsverhalten von Me-C:H-Proben nach folgenden Kriterien in drei Teilbereiche unterteilt werden:

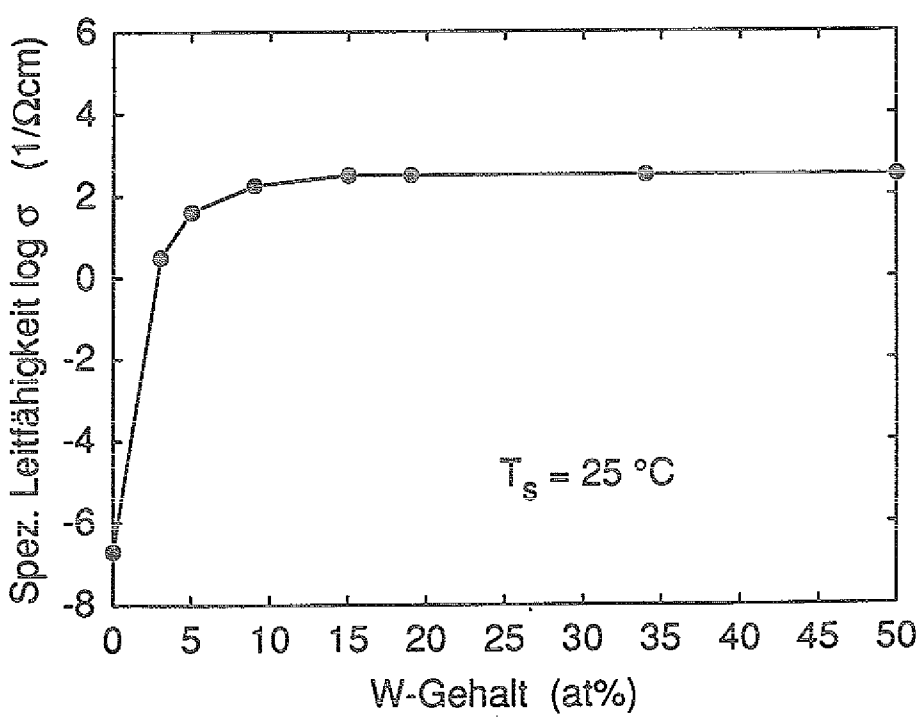


Abb. 4.12: Spezifische elektrische Leitfähigkeit der W-C:H-Schichten als Funktion der Wolframkonzentration

Metallischer Bereich: *Positiver* Temperaturkoeffizient des Widerstandes ($k = \frac{1}{R_0}\frac{dR}{dT}$).

Übergangsbereich: Negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes, aber endliche Leitfähigkeit bei T = 0 K.

Dielektrischer Bereich: Mit thermisch aktivierter Leitfähigkeit und nicht leitend bei T = 0 K.

Diese Bereiche kann man nicht anhand der Raumtemperaturleitfähigkeit unterscheiden, sondern erst durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. In Abb. 4.13 ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von

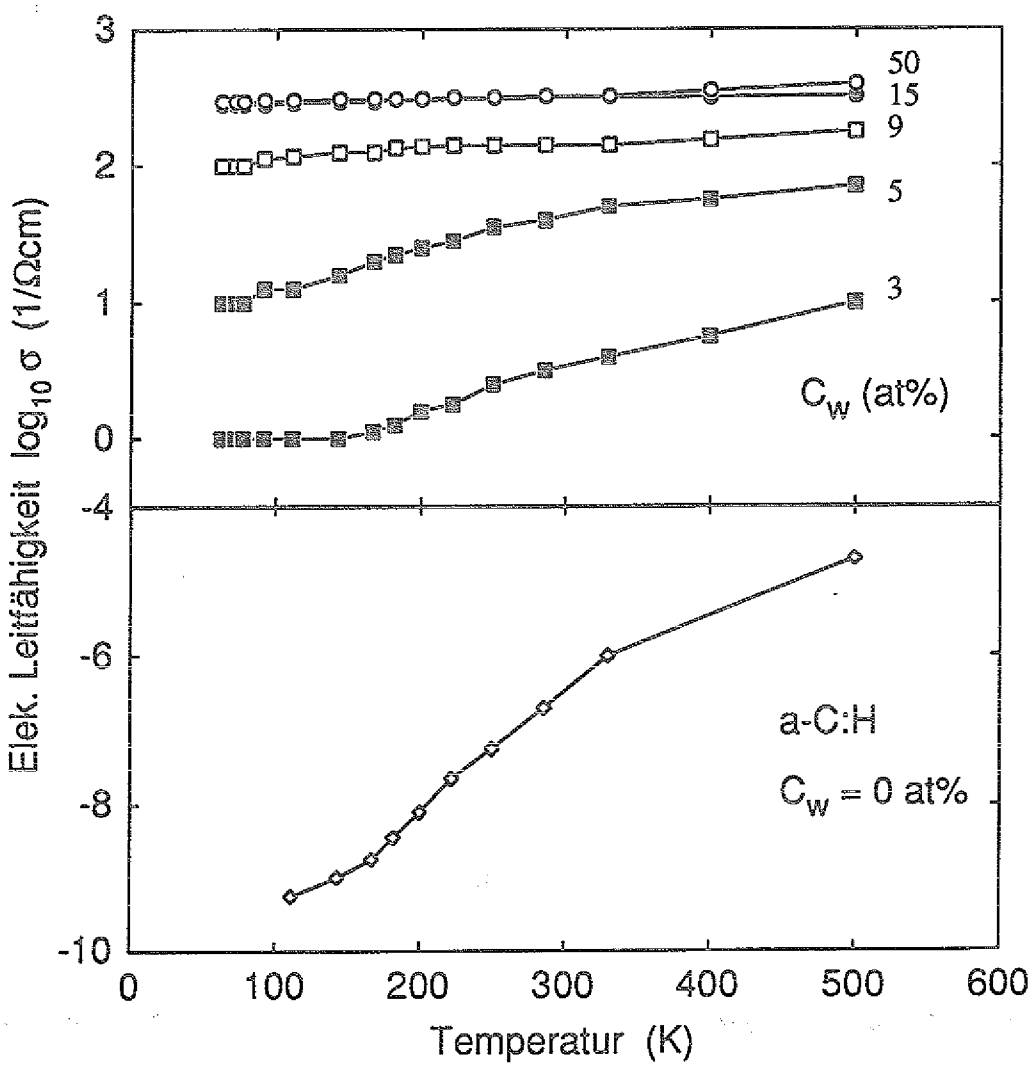


Abb. 4.13: Spezifische elektrische Leitfähigkeit der W-C:H-Schichten mit verschiedenen W-Gehalten als Funktion der Meßtemperatur

Schichten bestimmter Wolframkonzentrationen im Temperaturbereich zwischen 50 und 500 K dargestellt. Bei niedriger Wolframkonzentration ($C_w < 3$ at%) wird die Leitfähigkeit temperaturabhängig und zeigt den beschriebene *dielektrische* Charakteristik (siehe Ref. 26). Bei hoher Wolframkonzentration ($C_w > 9$ at%) ist die Leitfähigkeit nahezu konstant ($\sigma > 10^2$ 1/Ωcm) über einen großen Temperaturbereich ($k \approx 0$). Die zugrundeliegenden Leitfähigkeitsmechanismen im Übergangsbereich sind durch thermisch aktiviertes Hopping, Tunneln usw.. Vermutlich sind die elektrischen Eigenschaften solcher Zwei-Phasen-Systeme, bestehend aus leitenden Partikeln in einer isolierenden Phase, von Größe, Form, Orientierung, Nahordnung und Austrittsarbeit der metallischen Partikel abhängig. Sowohl Tempern wie auch Abscheidung bei hoher Temperatur führt zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Elektronen und folglich zu einem drastischen Ansteigen der Leitfähigkeit. Thermisch aktivierte Tunnelleitfähigkeit tritt auf, wenn der mittleren Abstand benachbarter WC(ß)-Kristallite sehr klein ist und vermutlich sind auch die Eigenschaften der a-C:H-Matrix von entscheidender Bedeutung.

4.2 Eigenschaften inhomogener Ti-C:H- und Ta-C:H-Schichten

Es ist bekannt, daß innere mechanische Spannungen die Adhäsion von Filmen verringern (s. Kap. 2.3.2). Die diskontinuierliche Änderung der chemischen Zusammensetzung in der Grenzfläche kann unter anderem ein Grund für hohe mechanische innere Spannungen sein. Um diese inneren Spannungen zu reduzieren, sputterten wir zunächst eine dünne Schicht reines Metall und reduzierten dann den Metallgehalt in einem schmalen Übergangsbereich. Nach diesem Bereich wurde die Metallkonzentration in einer Dicke von 3 µm konstant gehalten. Wir nehmen an, daß durch diese Verteilung des Metallgehaltes an der Grenzfläche die Spannung im Film verringert und dadurch die Haftung sowohl auf Silicium- als auch auf Stahlsubstraten verbessert wird. Für gute Adhäsion ist auch der Ausgangszustand der Substratoberfläche sehr wesentlich. In dieser Arbeit wurden die Substrate in einem Ultraschallreiniger mit Aceton gereinigt, bevor sie in die Vakuumapparatur gebracht wurden. Dann wurden die Substrate im Vakuum vor der Abscheidung mit Argonionen plasmageätzt.

4.2.1 Chemische Zusammensetzung

Durch Kombination von ERD- und RBS-Messungen wurde die chemische Zusammensetzung der Schichten bestimmt. Sie ist in Abb. 4.14 und Abb. 4.15 in Abhängigkeit von dem Verhältnis von C_2H_2-Fluß zu Gesamtfluß dargestellt. Wie in Abb. 4.14 dargestellt, nehmen mit anwachsendem Acetylenfluß die Wasserstoff- und die Kohlenstoffkonzentration zu und die Titankonzentration nimmt ab. Dieselbe Tendenz wird in Abb. 4.15 auch für die Ta-C:H-Filmen der Serie 3 (s. Kap. 3.1.1) beobachtet. Wie bereits bei den W-C:H-Schichten erläutert, bedingt eine Zunahme des C_2H_2-Flusses eine Reduzierung des Ar-Flusses und damit eine Verringerung der Sputterrate des Metalls. Mit zunehmendem C_2H_2-Fluß wird somit die Bildung von a-C:H gegenüber der Abscheidung des Metalls bevorzugt.

4.2.2 Massendichte

Abb. 4.16 und Abb. 4.17 zeigen die Abhängigkeit der mittleren Massendichten vom Metallgehalt. Für Ti-C:H-Filme nimmt die mittlere Massendichte monoton mit wachsender Titankonzentration zu, wie in Abb. 4.16 gezeigt wird ($\rho_M \Rightarrow \rho_{Ti}$). Die Massendichte von reinem Titan ist 4.51 g/cm^3. Für Ta-C:H-Filme nimmt die mittlere Massendichte mit wachsendem Tantalgehalt im Bereich von 0 auf 31 at% zu. Die Massendichte von reinem Tantal ist 16.6 g/cm^3. Verschiedene Substrattemperaturen verursachten keine merkliche Differenz der Massendichte, wie in Abb. 4.17 gezeigt ist.

4.2.3 Strukturanalyse mit Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie

Für die Interpretation der mechanische Eigenschaften wurde eine Analyse der strukturellen Phasen durch Röntgenbeugung an den Filmen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Allgemein beobachteten wir einen diffusen Untergrund, dem Maxima von Metallkarbid und reiner metallischer Phase überlagert sind (Abb. 4.18 und Abb. 4.19). Filme mit niedrigem Metallgehalt zeigen nur diffuse Streuung. Mit wachsendem Metallgehalt erscheint die Metall-Karbidphase. Diese Filme besitzen höhere Härte (Kap. 4.2.4). Bei Filmen mit maximaler Adhäsion erscheint auch die reine metallische Phase (Kap. 4.2.5). Klages et al.

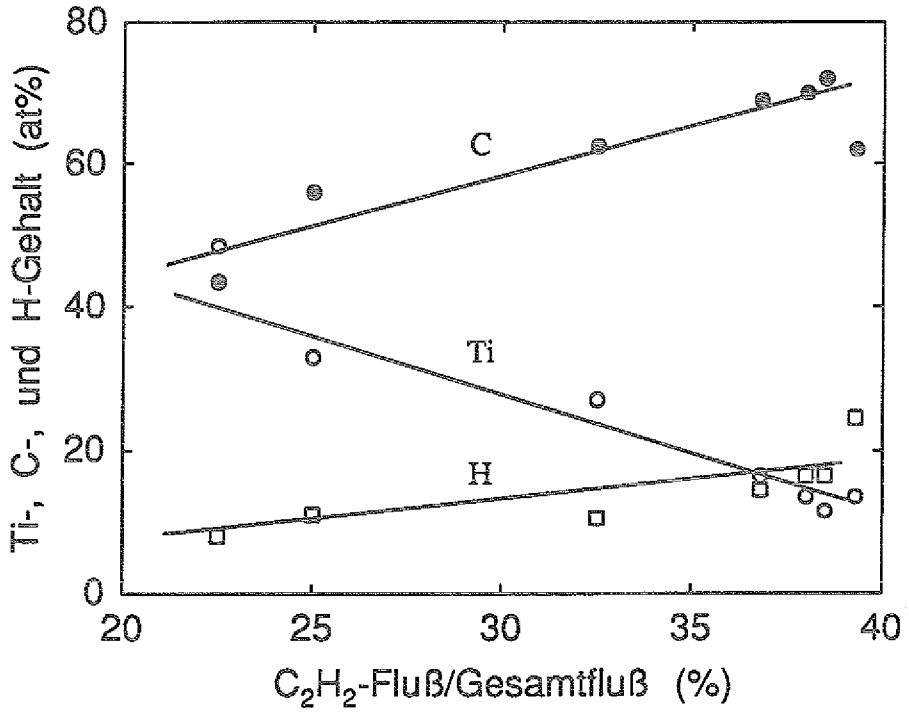


Abb. 4.14: Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Titankonzentrationen in Abhängigkeit von dem Verhältnis von C_2H_2-Fluß zu Gesamtfluß

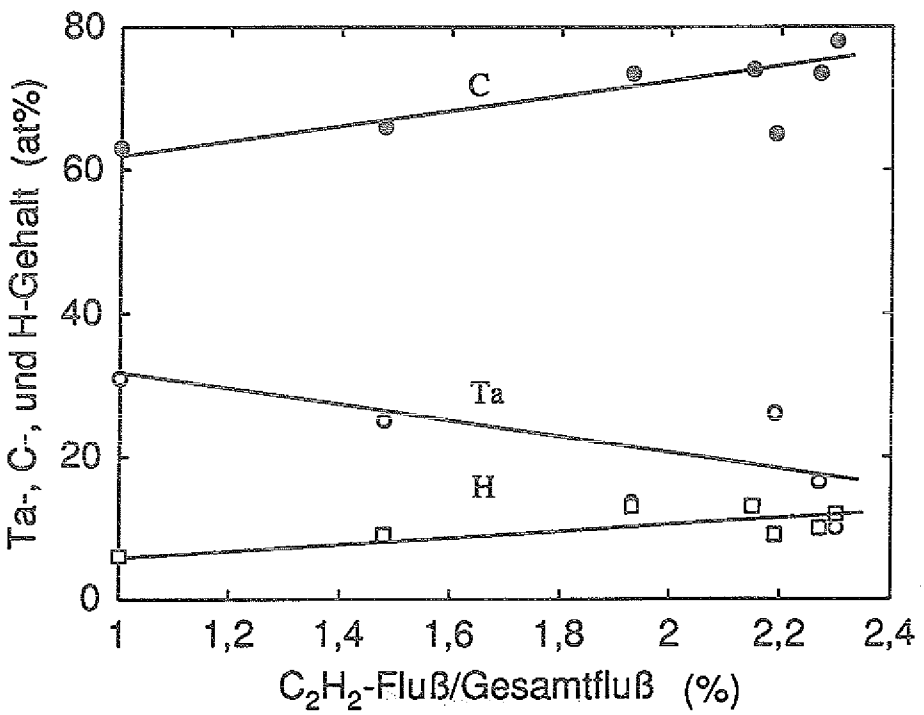


Abb. 4.15: Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Tantalkonzentrationen in Abhängigkeit von dem Verhältnis von C_2H_2-Fluß zu Gesamtfluß

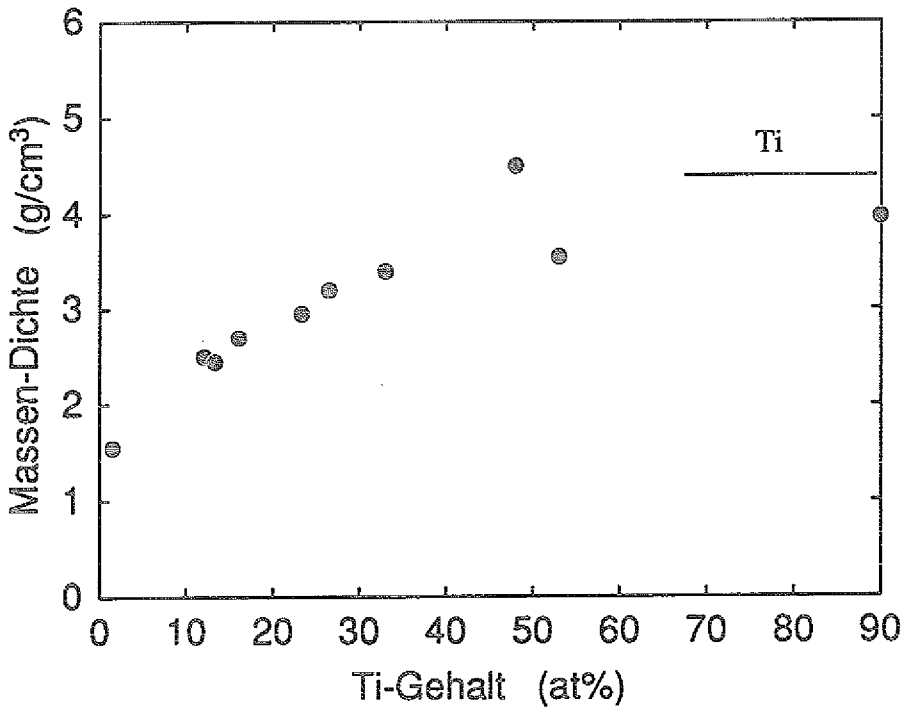


Abb 4.16: Mittlere Massendichte von Ti-C:H-Schichten als Funktion der Titankonzentration

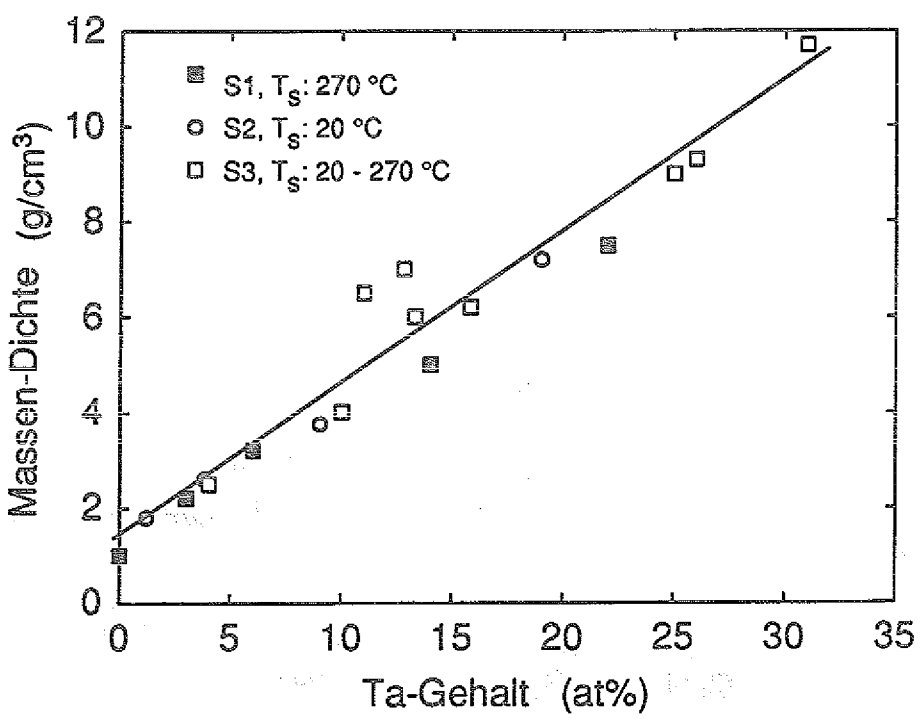


Abb 4.17: Mittlere Massendichte von Ta-C:H-Schichten als Funktion der Tantalkonzentration

Tabelle 4.1: Phasenanalyse der Ta-C:H- und Ti-C:H-Filme durch Röntgenbeugung

Probe	C_{Metall} (at%)	Phase
Ta-C:H (S_1)	3.0	a-C:H
	4.3	TaC + a-C:H
	22.0	TaC + a-C:H
	90.0	Ta or TaH + a-C:H
Ta-C:H (S_2)	1.0	a-C:H
	9.0	TaC + a-C:H
	20.0	TaC + a-C:H
Ta-C:H (S_3)	5.0	TaC + a-C:H
	7.0	TaC + a-C:H
	11.0	TaC + Ta + a-C:H
	13.0	TaC + Ta + a-C:H
	16.0	TaC + a-C:H
	30.0	TaC + a-C:H
Ti-C:H	0.24	a-C:H
	2.0	a-C:H
	10.0	a-C:H
	12.0	a-C:H
	26.0	a-C:H
	33.0	a-C:H
	43.0	TiC + a-C:H
	48.0	TiC + Ti + a-C:H
	53.0	TiC + Ti + a-C:H
	90.0	TiC + Ti + a-C:H

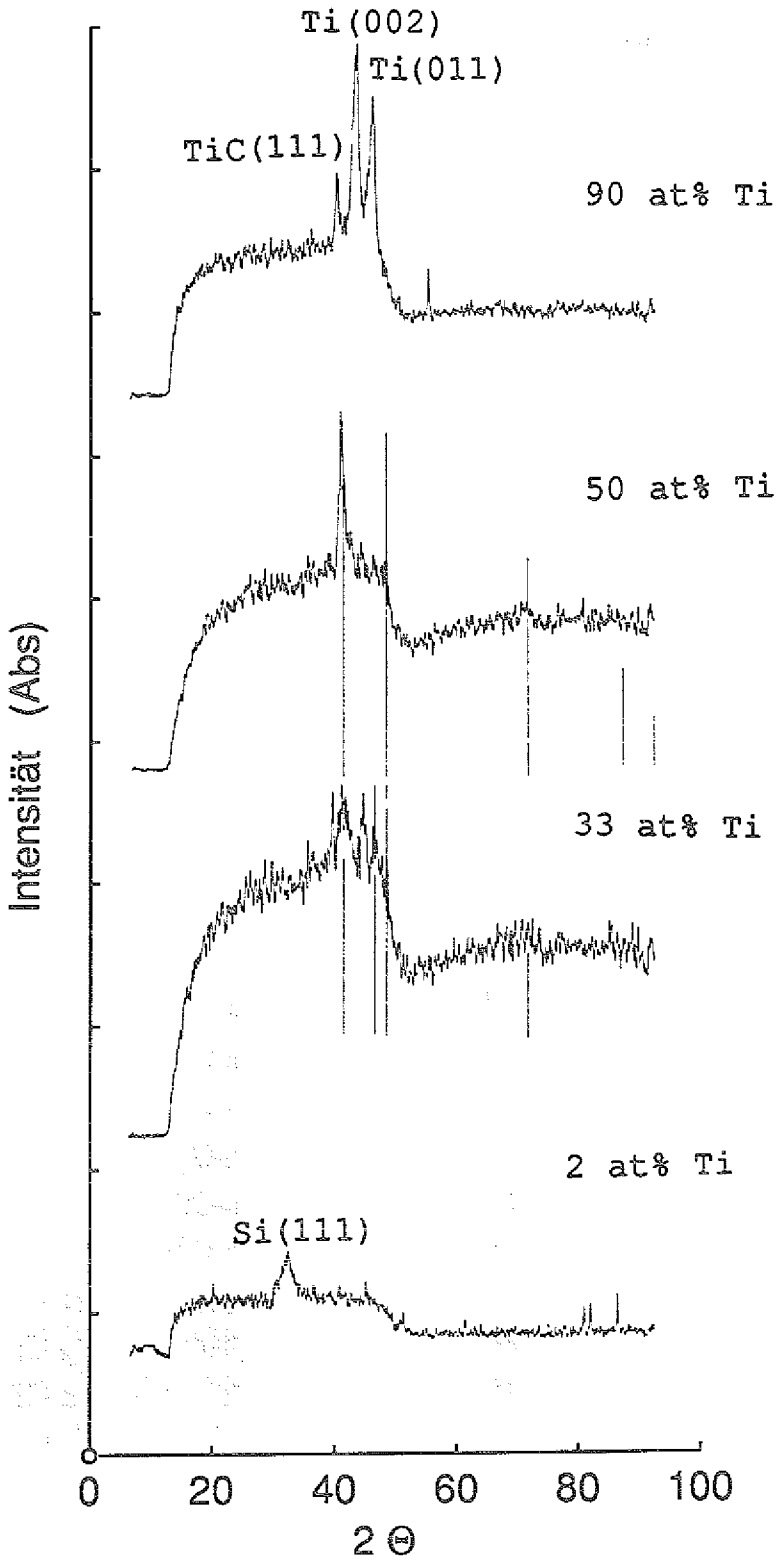


Abb 4.18: Röntgenbeugungsspektren (XRD) von Ti-C:H-Schichten, hergestellt bei verschiedenen C_2H_2-Flussen

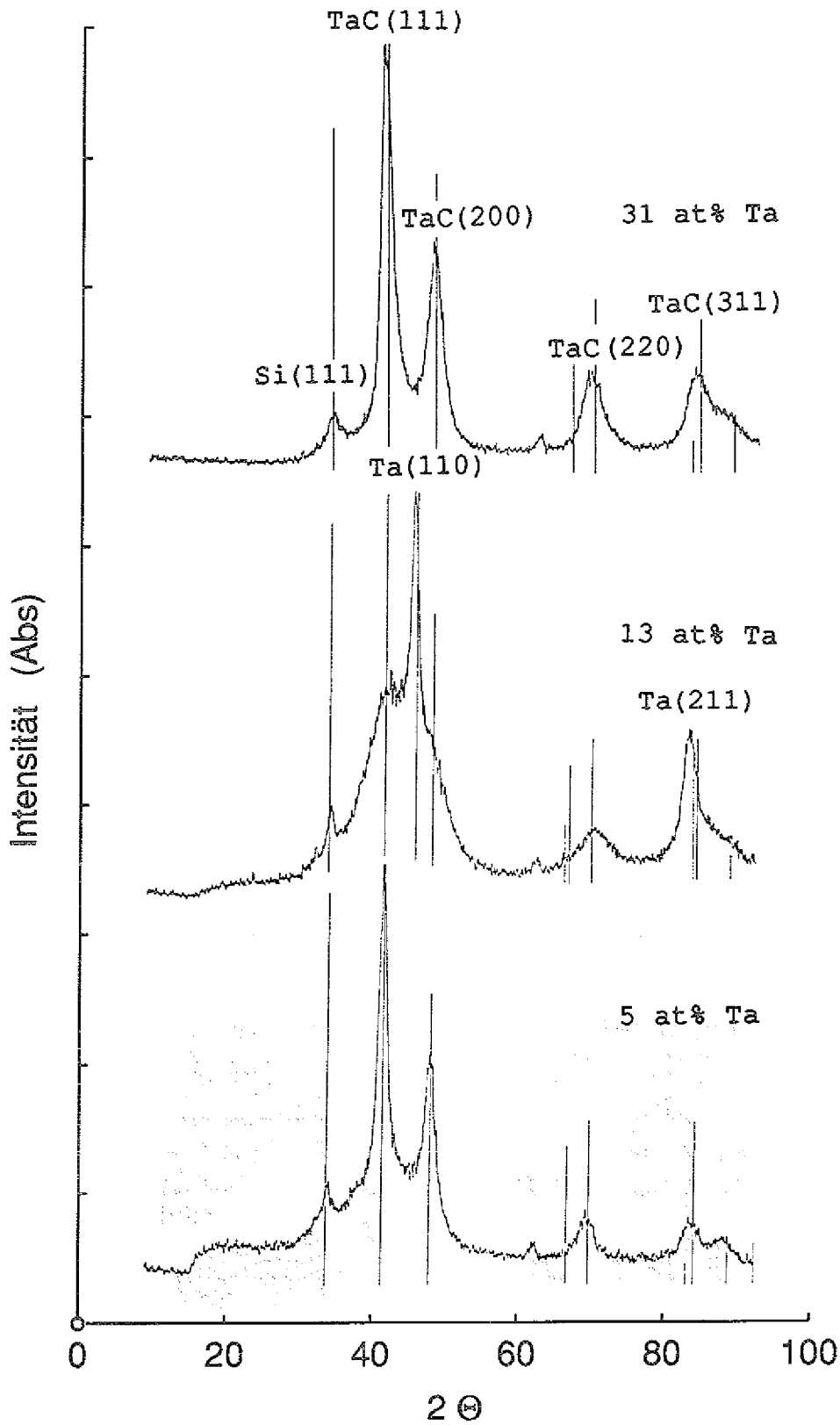


Abb 4.19: Röntgenbeugungsspektren (XRD) von Ta-C:H-Schichten (S3), hergestellt bei verschiedenen C_2H_2-Flussen

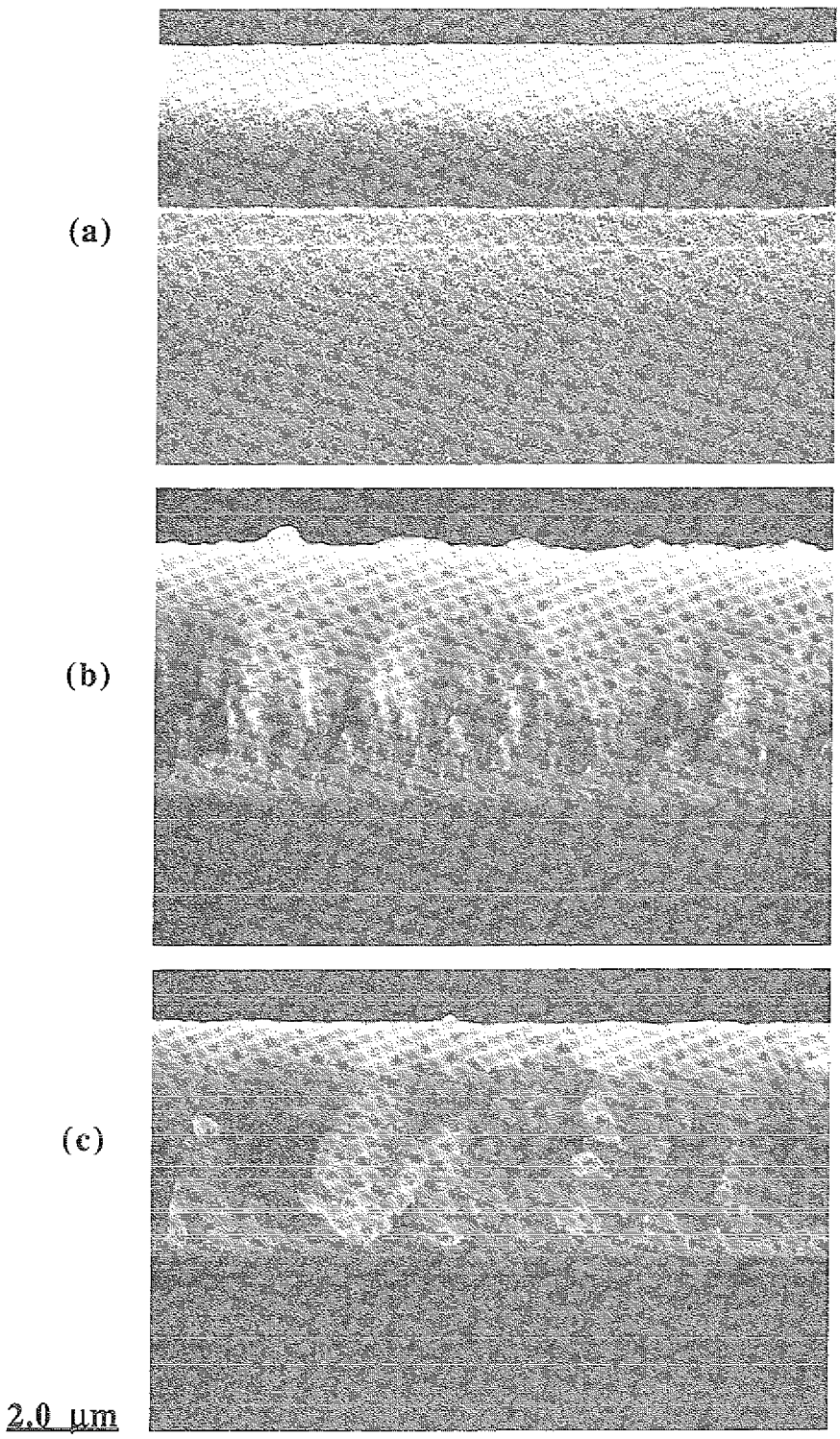
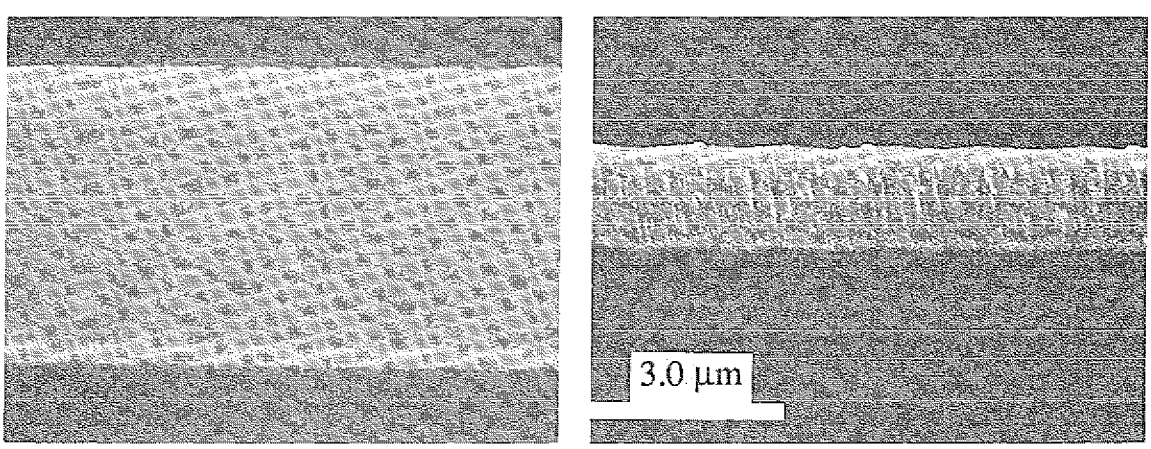


Abb. 4.20: Morphologien von Ti-C:H-Schichten mit verschiedenen Ti-Gehalten im Querschnitt, beobachtet mit Rasterelektronenmikroskopie: (a) C_{Ti} = 2 at%, (b) C_{Ti} = 14 at%, (c) C_{Ti} = 50 at%

/3/ untersuchten die Struktur von Ta-C:H- und Ti-C:H-Filmen mit Photoelektronenspektroskopie (XPS). Ihre Ergebnisse bestätigten die Existenz einer Metallkarbidphase, deren Partikel in einer amorphen a-C:H-Matrix eingebettet sind. Die Größe der Karbidteilchen liegt im Nanometerbereich. Diese Art von Filmen wurde als "nanokristallin in amorpher a-C:H-Matrix" bezeichnet. Bei Ti-C:H-Filmen erscheinen TiC- und Ti-Körner bei einer Titankonzentration von 50 at%. Bei dieser Titankonzentration erhalten wir die maximale Härte und maximale kritische Last sowie eine durchschnittliche Massendichte nahe dem Maximalwert.

Aus einer Untersuchung des Querschnitts von Ti-C:H-Filmen durch Rasterelektronenmikroskopie fanden wir amorphe Filme bei niedrigen Titankonzentrationen, Filme mit Säulenstruktur bei 50 at% und Nanokristallstruktur bei höheren Titankonzentrationen, wie in Abb. 4.20 gezeigt ist. Die gleichen Untersuchungen wurden an Ta-C:H-Filmen durchgeführt und sind in Abb. 4.21 gezeigt. Bei Ta-C:H-Filmen (S3) mit einem durchschnittlichen Tantalgehalt von 13 at% existiert eine sehr dünne Schicht von Kristalliten an der Grenzfläche. Röntgenbeugung zeigt, daß dies metallische Tantalkörner sind. Bei Filmen mit einem durchschnittlichen Tantalgehalt von 31 at% beobachteten wir Kristalle über die ganze Schicht. Röntgenbeugung zeigte, daß dies Tantalkarbidkristalle sind. Durch die TEM-Analyse konnte ebenfalls gezeigt werden, daß bei niedrigen Tantalkonzentrationen die Filme amorph sind. Mit wachsender Tantalkonzentration nimmt die Größe der Tantalkarbidkristallite zu, wie in Abb. 4.22 zu sehen ist.



(a) (b)

Abb. 4.21: Morphologien von Ta-C:H-Schichten mit verschiedenen Ta-Gehalten im Querschnitt, beobachtet mit Rasterelektronenmikroskopie: (a) C_{Ta} = 11 at%, (b) C_{Ta} = 31 at%

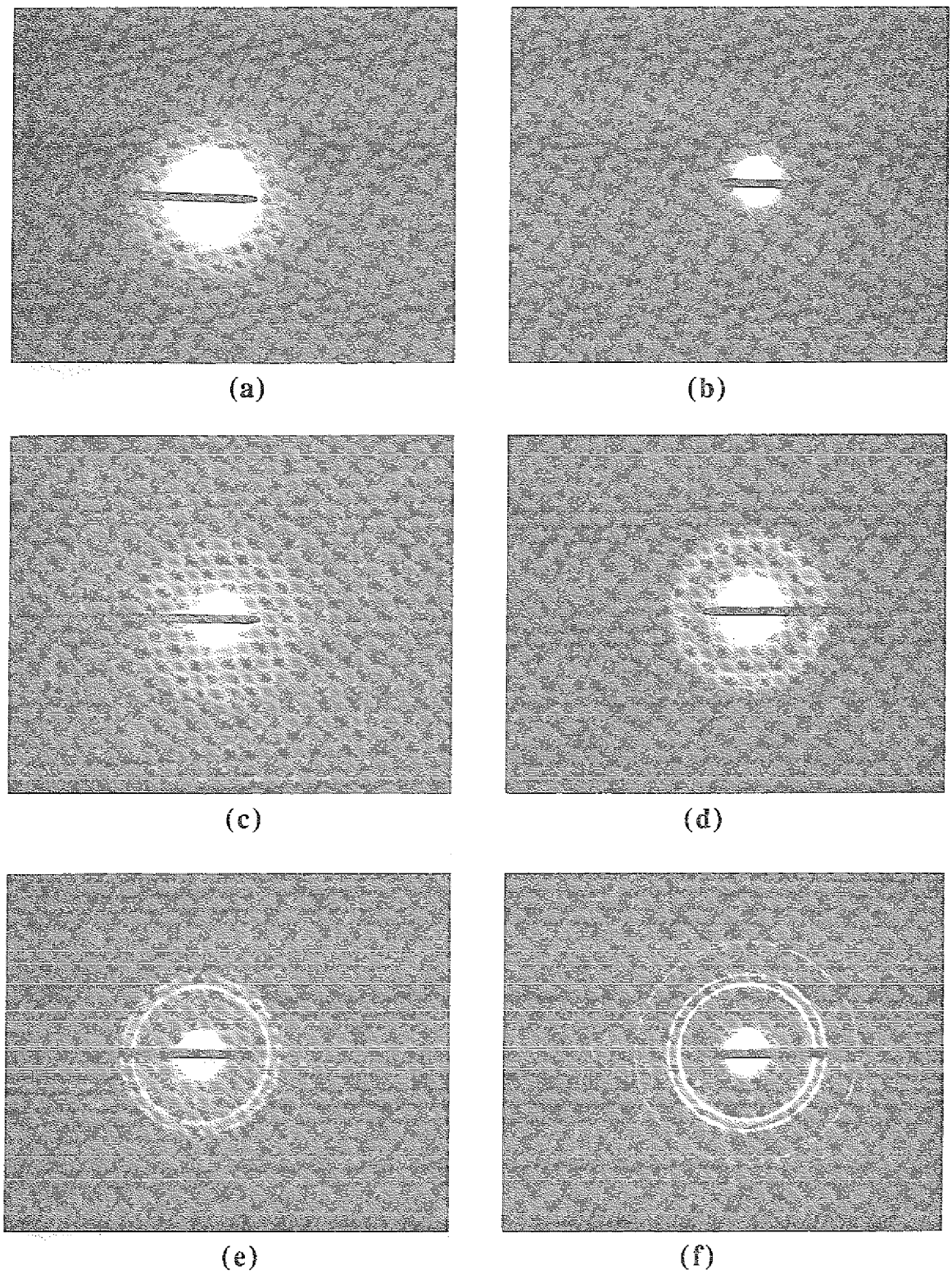


Abb. 4.22: Elektronenbeugung an Ta-C:H-Schichten mit verschiedenen Ta-Gehalten: (a) C_{Ta} = 2 at%, (b) C_{Ta} = 6 at%, (c) C_{Ta} = 10 at%, (d) C_{Ta} = 20 at%, (e) C_{Ta} = 30 at%, (f) C_{Ta} = 50 at%

4.2.4 Mikrohärte und Young-Modul

Abb. 4.23 und Abb. 4.24 stellen für Ti-C:H-Filme die Abhängigkeit der Härte und des E-Moduls von der Titankonzentration dar. Niedrige und hohe Titankonzentrationen führen zu einer Abnahme der Härte und des E-Moduls. Bei einer Titankonzentration von 50 at% stellen sich die maximale Härte und der maximale E-Modul ein. Bei dieser Titankonzentration hat auch die Massendichte nahezu ihren Maximalwert erreicht. Dies entspricht einem Wasserstoffgehalt von etwa 8.5 at%.

Abb. 4.25 und Abb. 4.26 zeigen die Härte und den E-Modul für Ta-C:H-Filme als Funktion der Tantalkonzentration bis zu einem Maximalwert von 31 at%. In diesem Bereich wachsen Härte und E-Modul monoton mit wachsendem Tantalgehalt an. Es scheint, daß verschiedene Substrattemperaturen bei Ta-C:H weder die Härte noch den Young-Modul merklich beeinflussen. Die Härte von reinen diamantähnlichen Kohlenstoffilmen wurde zwischen 10 und 30 GPa bestimmt /16/. Die besten Werte der untersuchten Me-C:H-Filme liegen ebenfalls in diesem Bereich.

Das Verhältnis von Härte zu E-Modul ist eine charakteristische Zahl von technischem Interesse (Kap. 4.1.4.2). Abb. 4.27 zeigt, daß das Verhältnis H/E bei Ti-C:H mit wachsendem Metallgehalt abnimmt. Bei Ta-C:H ist die Streuung dagegen so groß, daß eine Tendenz nicht erkennbar ist (Abb. 4.28). Abb. 4.29 zeigt, daß das Verhältnis von elastischer Eindringtiefe zu gesamter Eindringtiefe h_e/h_t bei Ti-C:H monoton mit wachsendem Metallgehalt abnimmt,während für Ta-C:H wiederum eine Tendenz nicht erkennbar ist (Abb. 4.30).

4.2.5 Haftung auf dem Substrat

4.2.5.1 a-C:H-Schichten

Herstellung der a-C:H-Schichten

Um die Haftung von Me-C:H-Schichten mit a-C:H-Filmen zu vergleichen, wurde zuerst die Haftung von zwei Serien von a-C:H-Filmen untersucht. Die a-C:H-Filme wurden durch Plasmadekomposition von C_2H_2 präpariert. Bei Serie 1 wurde die

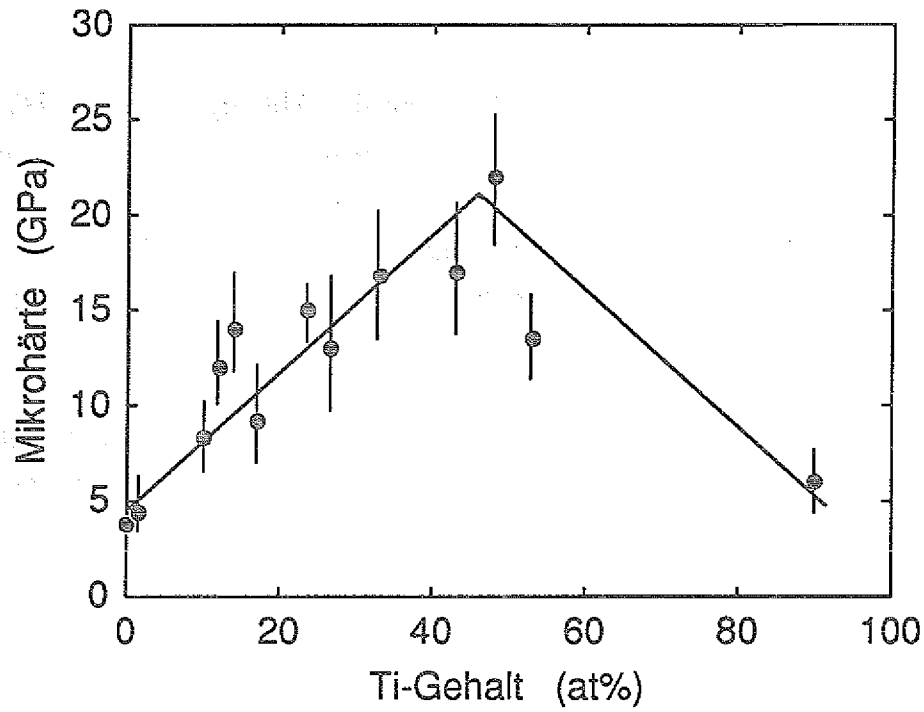


Abb. 4.23: Abhängigkeit der Härte von der Titankonzentration für Ti-C:H-Filme

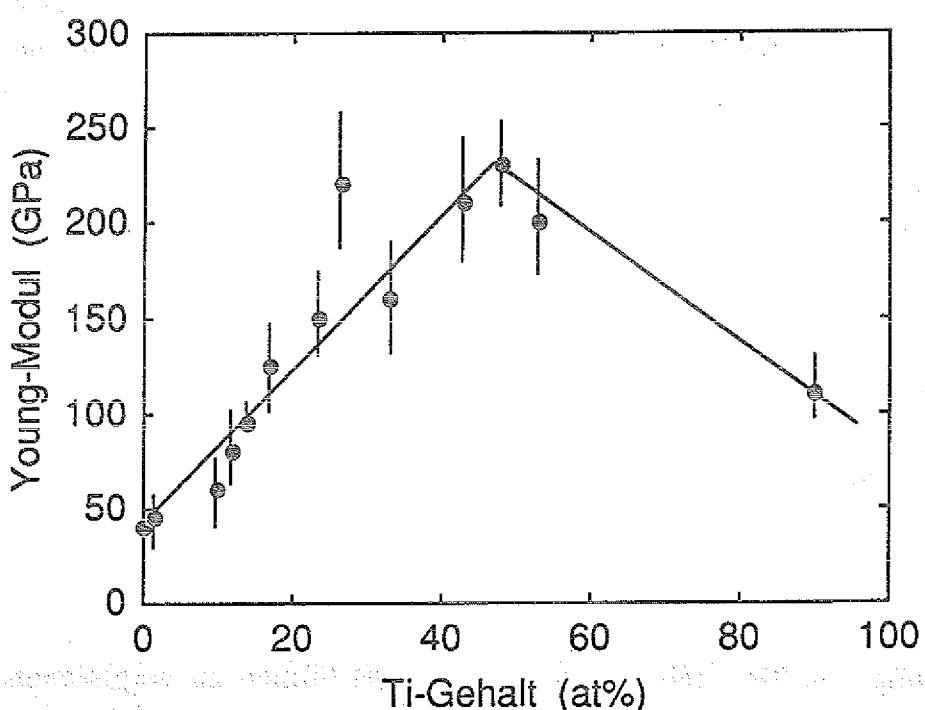


Abb. 4.24: Abhängigkeit des E-Moduls von der Titankonzentration für Ti-C:H-Filme

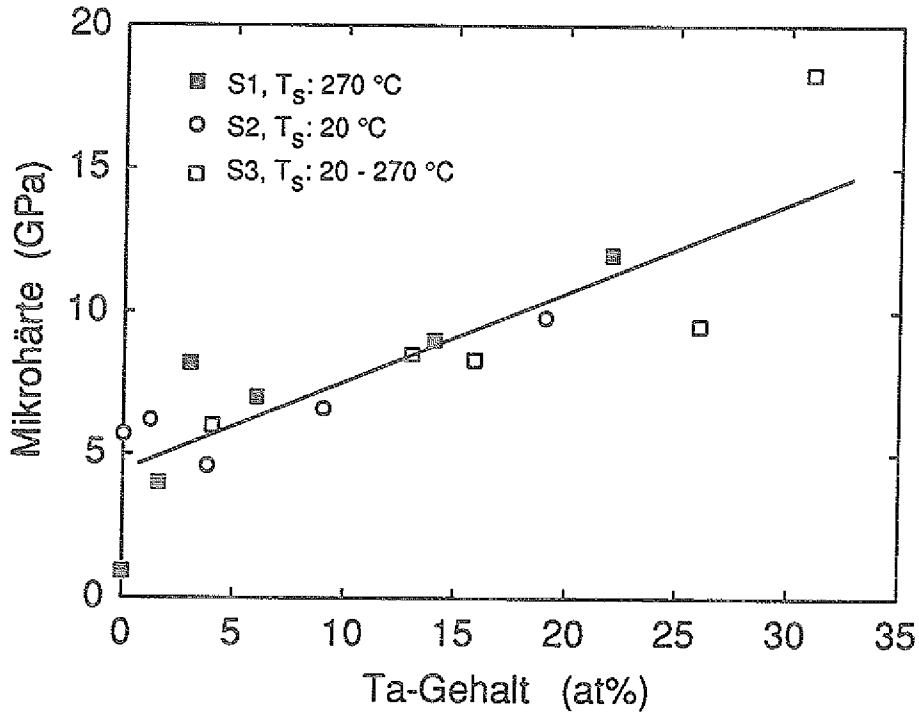


Abb. 4.25: Abhängigkeit der Härte von der Tantalkonzentration für Ta-C:H-Filme

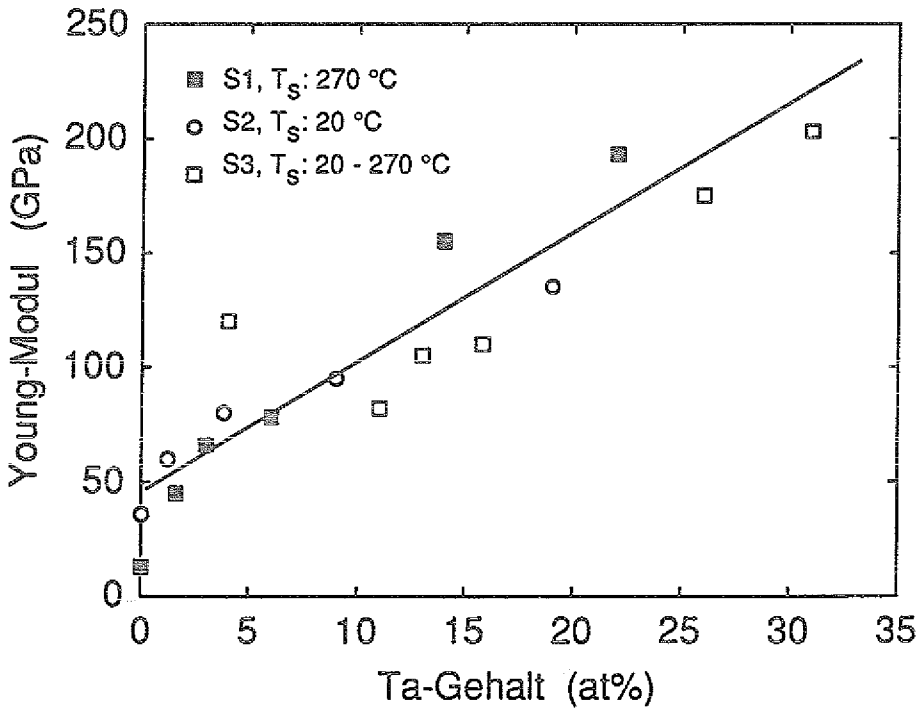


Abb. 4.26: Abhängigkeit des E-Moduls von der Tantalkonzentration für Ta-C:H -Filme

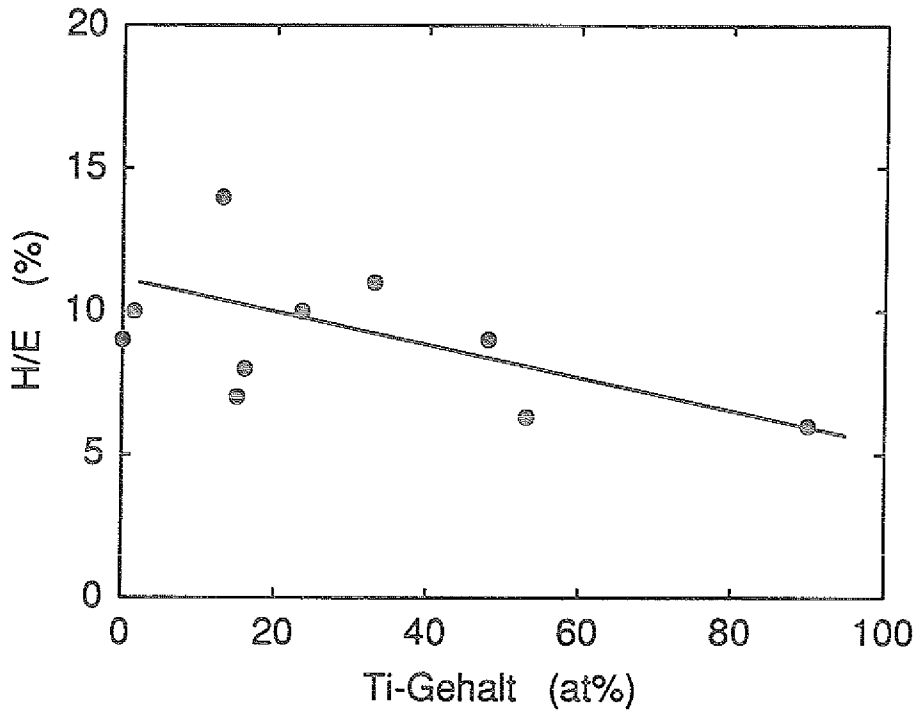


Abb. 4.27: Verhältnis H/E als Funktion des Titangehaltes

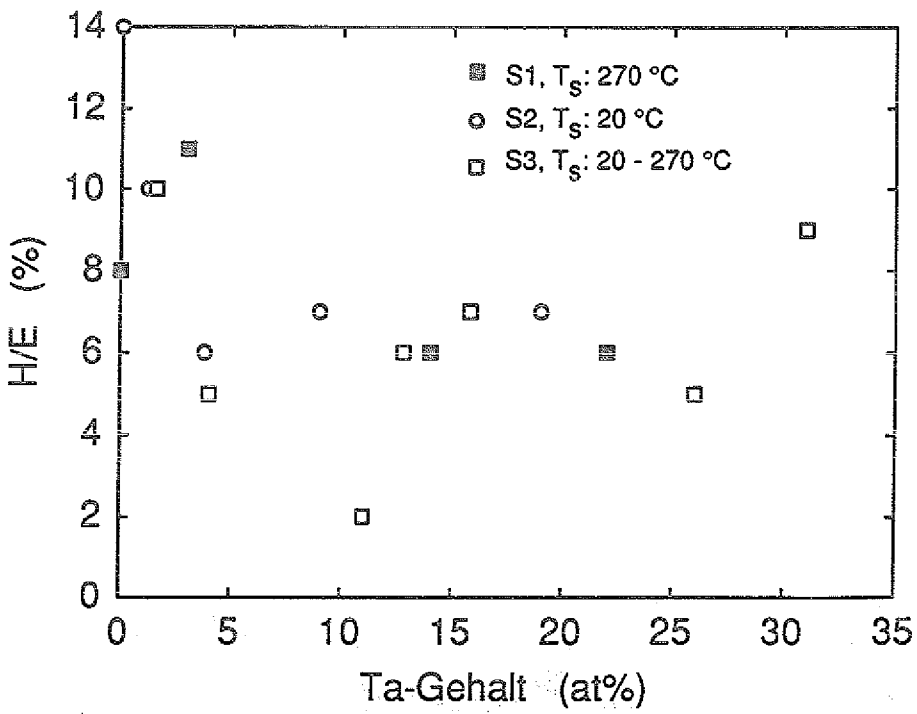


Abb. 4.28: Verhältnis H/E als Funktion des Tantalgehaltes

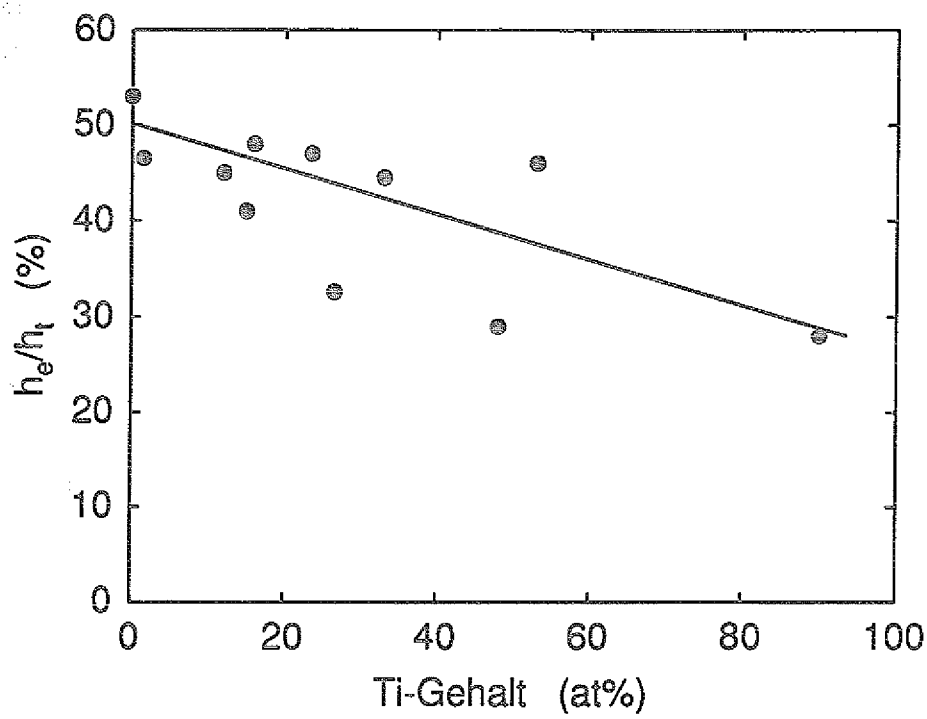


Abb. 4.29: Verhältnis h_e/h_t als Funktion des Titangehaltes

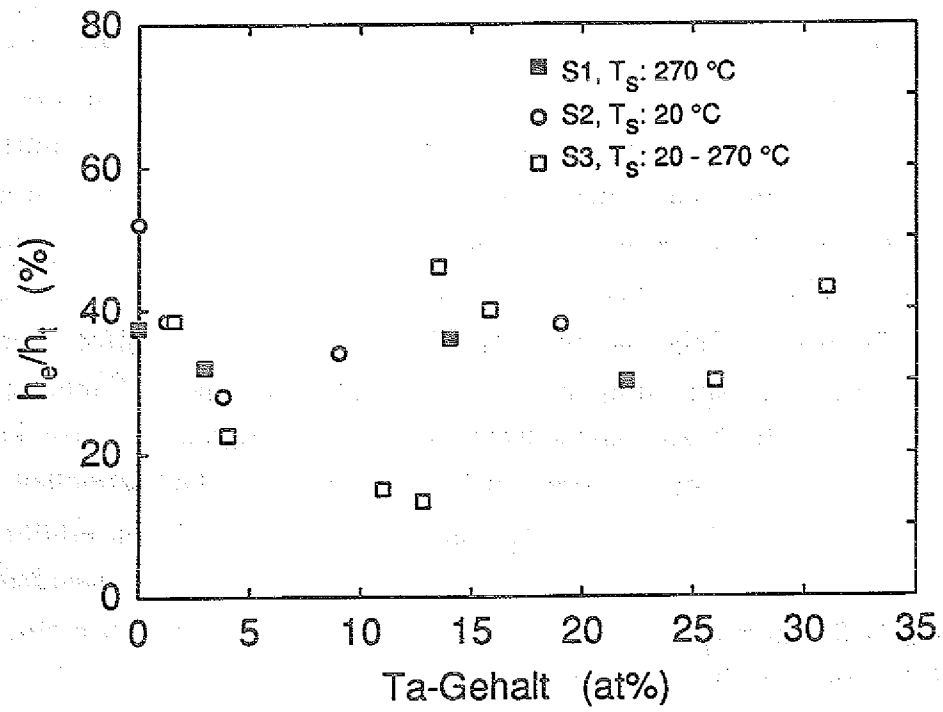


Abb. 4.30: Verhältnis h_e/h_t als Funktion des Tantalgehaltes

Vorspannung des Substrates während der Abscheidung systematisch von -200 V auf -1500 V verändert, während der Druck des Arbeitsgases auf 2.7 x 10^{-2} mbar konstant gehalten wurde. In der Serie 2 wurde der C_2H_2-Druck systematisch im Bereich von 2 x 10^{-1} bis 5 x 10^{-3} mbar verändert, während die Vorspannung bei allen Experimenten -400 V betrug.

Adhäsion der a-C:H-Schichten

Abb. 4.31 zeigt die kritische Last L_c von a-C:H-Schichten als Funktion der Substratvorspannung V_b. Bei einer Änderung der Spannung V_b von -200 V bis -800 V ändert sich L_c nicht. Bei weiterer Spannungänderung von -800 V auf -1400 V steigt L_c kontinuierlich von 18 N auf 24 N. Abb. 4.32 zeigt die Abhängigkeit von L_c vom C_2H_2-Druck für die Serie 2. L_c wächst von 16 auf 22 N, wenn der C_2H_2-Druck von 5 x 10^{-3} auf 2 x 10^{-2} mbar ansteigt.

Es ist bekannt, daß grundsätzlich folgende Arten von Haftung existieren können: mechanische Verbindung, Physiadsorption, chemische Bindung und atomare Mischung (Diffusion). Mechanische Verbindung spielt nur eine wesentliche Rolle für die Haftung eines Filmes, wenn die Substrate nicht hochglanzpoliert sind und die Grenzfläche nicht vollständig eben ist. Bei den von uns untersuchten Filmen ist der hauptsächliche Mechanismus der Haftung an Siliciumsubstraten die chemische Bindung. Es wurde beobachtet, daß sich SiC-artige Verbindungen an der Grenzfläche zwischen a-C:H-Film und Siliciumsubstrat bilden /94/. Dies ist vermutlich der Grund, warum a-C:H-Filme auf Silicium eine höhere Haftung haben als auf anderen Substraten. In früheren Arbeiten war gefunden worden, daß durch die Abnahme von V_b unter -600 V eine Phasentransformation von diamantähnlichem zu graphitähnlichem a-C:H auftritt. Dabei nehmen die Härte, der Elastizitätsmodul und auch die innere kompressive Spannung der Filme ab /50/. Gemäß Gleichung (2.10) verursacht dies vermutlich ein Anwachsen von L_c. Im Gegensatz dazu kann ein hohes negatives V_b auch zu einer atomaren Vermischung der Grenzflächen führen, da die Teilchenenergie anwächst. Als Folge davon wird die Adhäsion erhöht. Durch Gasevolutionsexperimente /95/ wurde früher gefunden, daß mit wachsendem C_2H_2-Druck die a-C:H-Struktur sich von einem mehr kompakten zu einem mehr offenen Netzwerk ändert und die innere Spannung dadurch stark erniedrigt wird. Dies korreliert mit dem Anstieg von L_c in der 2. Serie.

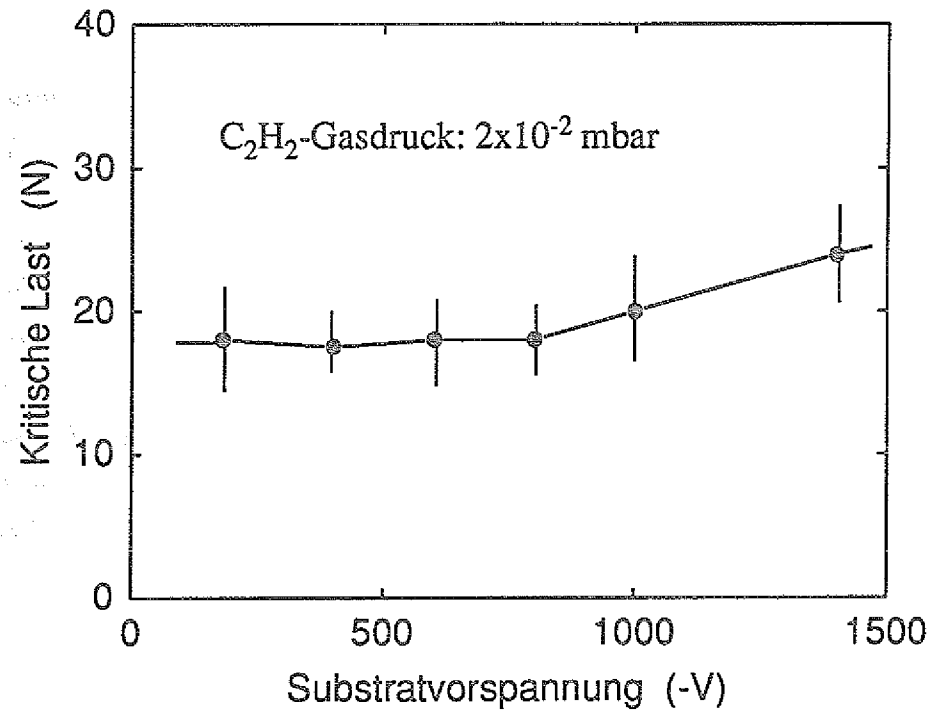


Abb. 4.31: Kritische Last als Funktion der Substratvorspannung für a-C:H-Schichten

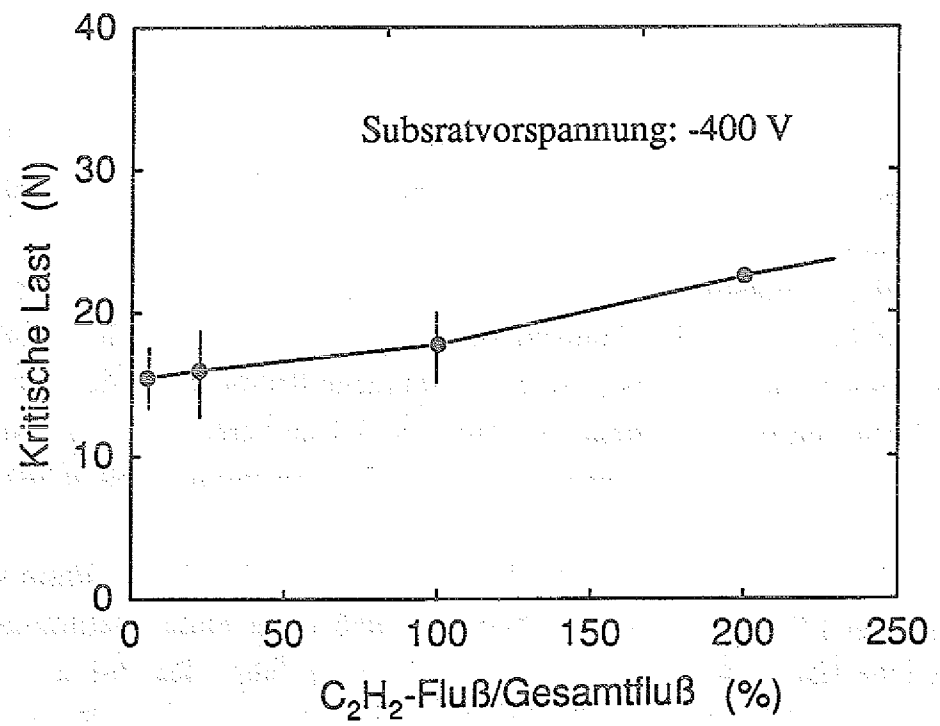


Abb. 4.32: Kritische Last als Funktion des C_2H_2-Druckes für a-C:H-Schichten

4.2.5.2 Ta-C:H- und Ti-C:H-Schichten

In einer anderen Arbeit wurde berichtet, daß durch Inkorporation von Metallen in einen a-C:H-Film die tribologischen Eigenschaften durch die Reduktion der inneren Spannung verbessert werden können /24/. Folglich wurde auch ein Versuch zur Erhöhung der Haftung durch Einführung von Metallen (Titan, Tantal) in a-C:H unternommen. Abb. 4.33 zeigt die Beziehung zwischen kritischer Last L_c und der Metallkonzentration. Man sieht, daß mit wachsender Titankonzentration L_c zunächst auf einen Maximalwert von 40 N bei einer Titankonzentration von etwa 50 at% anwächst und darüber hinaus abnimmt. Abb. 4.34 zeigt den Effekt des Einbaus von Tantal auf die kritische Last L_c von a-C:H-Filmen. Ähnlich wie bei Titan wächst L_c zuerst an und fällt dann mit wachsender Tantalkonzentration wieder ab. Bei einer Tantalkonzentration von 13 at% erhalten wir den Maximalwert von L_c von etwa 40 N. Vergleicht man diese Ergebnisse an Me-C:H-Filmen mit denen an a-C:H-Filmen, so ist ersichtlich, daß Me-C:H-Filme bei bestimmten Metallkonzentrationen (13 at% für Tantal und 50 at% für Titan) höhere L_c-Werte haben als reine a-C:H-Filme. Wie bereits oben gesagt wurde, erniedrigt der Einbau von Metallen in a-C:H-Filme die innere mechanische Spannung. Im folgenden wird anhand der Rißformen beim Kratztest gezeigt, daß der Einbau von Metallen auch die Zähigkeit der Filme steigert.

Es ist bekannt, daß verschiedene Ablösemechanismen bei Filmen auftreten können /92/. Wir fanden bei unseren Experimenten, daß bei a-C:H-Filmen hauptsächlich Dehnungsrisse auftreten, wie in Abb. 4.35 gezeigt ist. Diese Art von Rissen erscheint, weil der Diamantfilm und das darunterliegende Substrat deformiert werden. Dabei entstehen, wenn der Diamant bei seiner Bewegung das Material wegdrückt, Biegemomente in der Probe. Das so entstandene Rißmuster wurde durch eine Analyse von Hamilton und Goodmann erklärt /96/. Diese berechneten für eine aufgepreßte, sich bewegende Kugel Linien konstanter Fließspannung (Abb. 4.36).

Die in unserem Experiment beobachteten Risse haben etwa die gleiche Form wie die Kurven konstanter Fließspannung. Das bedeutet, daß unter einer bestimmten Last der Film im Oberflächenbereich einen Fließprozeß erfährt. Da der a-C:H-Film jedoch zu spröde für so große plastische Deformationen ist, erscheinen Risse.

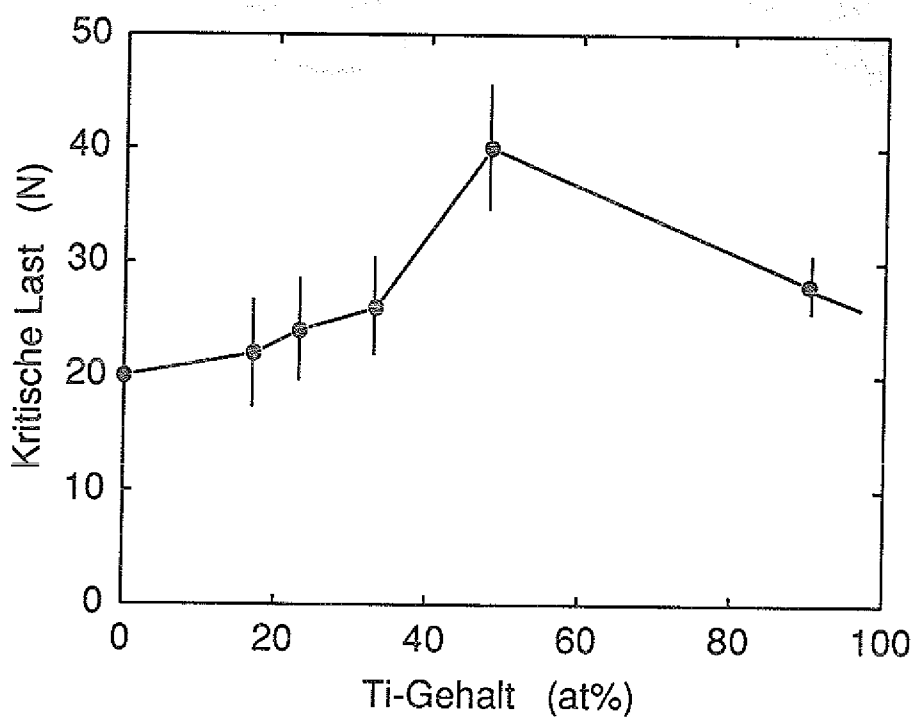


Abb. 4.33: Kritische Last der Ti-C:H-Schichten als Funktion der Titankonzentration

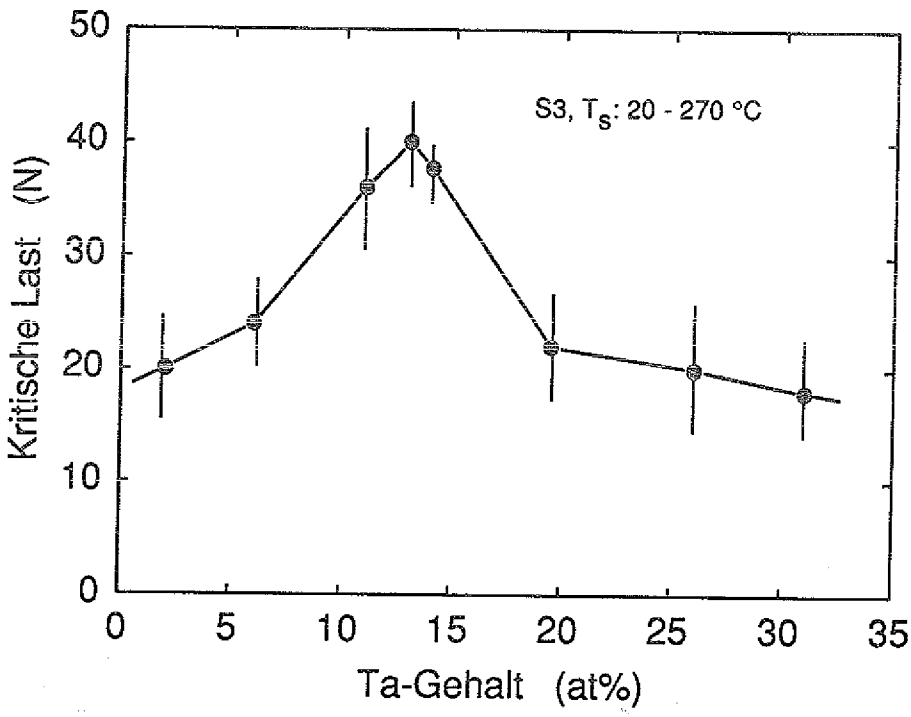
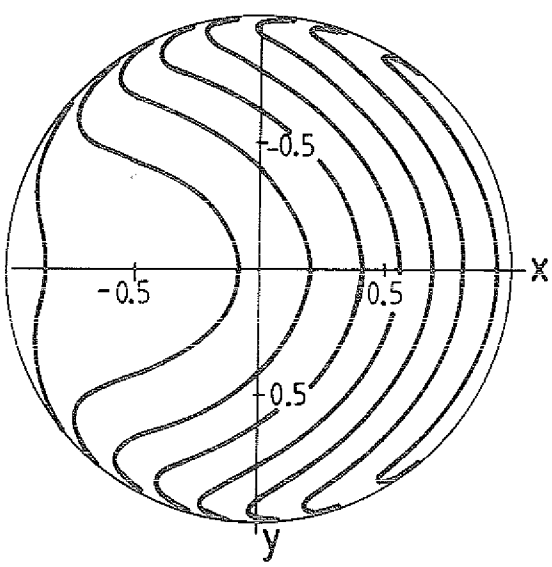


Abb. 4.34: Kritische Last der Ta-C:H-Schichten als Funktion der Tantalkonzentration

»»»» **Stempel Bewegungsrichtung**

Abb. 4.35: Kratzspur der a-C:H-Schicht. Der Diamant bewegt sich von links nach rechts



«««« **Stempel Bewegungsrichtung**

Abb. 4.36: Kurven konstanter Fließspannung auf der Oberfläche der Probe bei der Bewegung einer belasteten Kugel

Abb. 4.37 und Abb. 4.38 zeigen die Morphologie von Kratzspuren für Me-C:H-Filme. Abb. 4.37a und Abb. 4.37c gehören zu Filmen mit 26 bzw. 90 at% Titan, und Abb. 4.38a und Abb. 4.38c stellen die Filme mit 5 bzw. 31 at% Tantal dar. Auch diese Filme zeigen ein ähnliche Versagen in Form von Dehnungsrissen wie der in Abb. 4.35 dargestellte a-C:H-Film. Das bedeutet, daß die Filme auch spröde sind und folglich niedrige Haftung haben. Abb. 4.37b und Abb. 4.38b zeigen die Kratzspuren von Filmen mit 50 at% Titan bzw. 13 at% Tantal. In diesen Figuren sieht man keine Risse. Für diese Tests wurden sehr hohe Belastungen (etwa 40 N) angewandt und die maximale Fließspannung ist sicher erreicht worden. Die einzige Erklärung für die Abwesenheit von Rissen ist eine hohe Zähigkeit der Filme, d.h. die Fähigkeit zu großer plastischer Deformation. Wenn wir den Einfluß des Einbaus von Metallen auf die Adhäsion von Me-C:H-Filmen mit der Änderung der mechanischen Eigenschaften (Abb. 4.23 bis Abb. 4.26) durch den Metalleinbau vergleichen, erhielten wir überraschenderweise auch die maximale Härte bei einer Titankonzentration von 50 at%. Daraus folgt, daß Me-C:H-Filme gut für Verschleißschutzzwecke verwendet werden können.

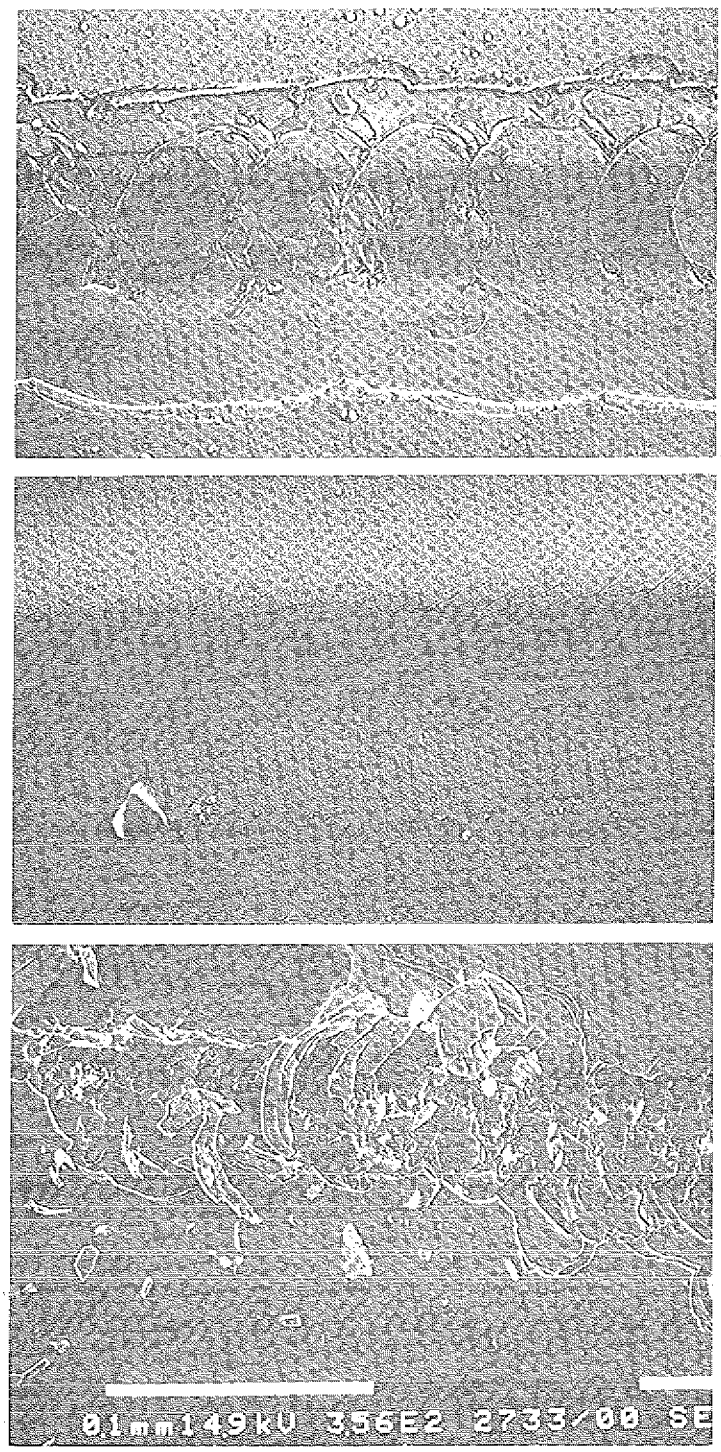
Um die mechanischen Eigenschaften besser interpretieren zu können, wurden strukturelle und chemische Analysen durchgeführt. Abb. 4.39 zeigt eine Reihe von RBS-Spektren für Ti-C:H-Filme aus denen die Tiefenprofile der Titankonzentration berechnet werden können. Man sieht, daß für die Proben mit einer durchschnittlichen Titankonzentration von 26 und 50 at% sehr ähnliche Tiefenprofile des Titangehaltes erhalten werden, d.h. die Titankonzentration sinkt von nahezu reinem Titan (C_{Ti} > 90 at%) nahe der Grenzfläche auf 28 at% (Abb. 4.39a) und 38 at% (Abb. 4.39b) an der Filmoberfläche ab. Durch diesen Gradienten wird sicher eine bessere Adhäsion erreicht.

Ergebnisse der Strukturanalyse in Ta-C:H-Filmen durch Röntgenbeugung sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Sie zeigen, daß neben einer amorphen Ta-C:H-Phase TaC-Kristallite in den Filmen existieren, wenn die Tantalkonzentration C_{Ta} (S3) < 10 at% ist. Bei höheren Konzentrationen von 11 at% bis zu 13 at% werden TaC-Kristallite und metallische Tantalkristallite beobachtet. Im Konzentrationsbereich zwischen 13 at% < C_{Ta} < 31 at% verschwindet die metallische Tantalphase. Bei TiC-Filmen erscheint kristallines TiC bei einer Titankonzentration von 43 at%. Bei niedrigeren Konzentrationen sind die Filme total amorph. Bei 50 at% Titan oder mehr treten sowohl TiC wie metallische Titankristallite auf. Unter Berücksichtigung der

(a)

(b)

(c)



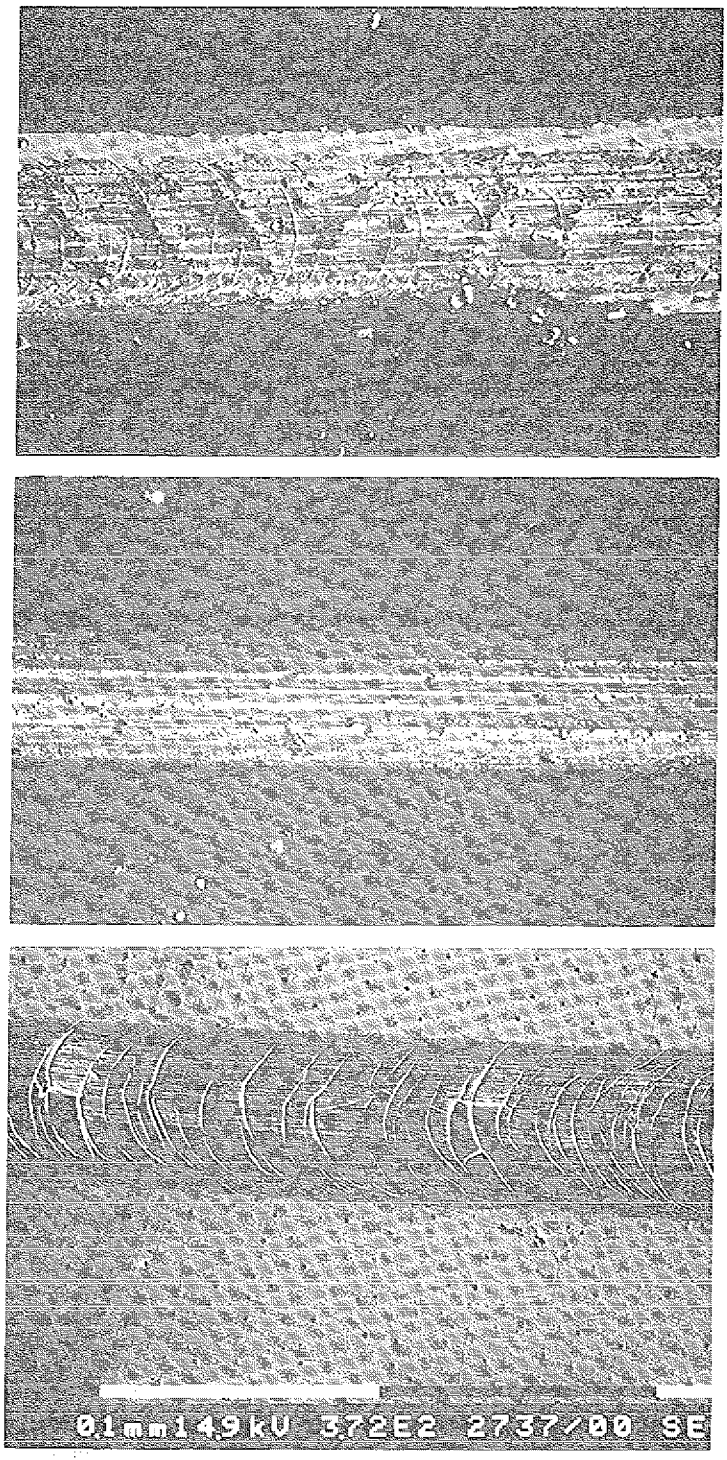
»»»» Stempel Bewegungsrichtung

Abb. 4.37: Morphologie von Kratzspuren für Ti-C:H-Filme mit verschiedenen Titankonzentrationen: (a) C_{Ti} = 26 at%, L_c = 20 N; (b) C_{Ti} = 50 at%, L_c = 40 N; (c) C_{Ti} = 90 at%, L_c = 28 N

(a)

(b)

(c)



»»»» Stempel Bewegungsrichtung

Abb. 4.38: Morphologie von Kratzspuren für Ta-C:H-Filme mit verschiedenen Tantalkonzentrationen: (a) C_{Ta} = 5 at%, L_c = 24N; (b) C_{Ta} = 13 at%, L_c = 40 N; (c) C_{Ta} = 31 at%, L_c = 18 N

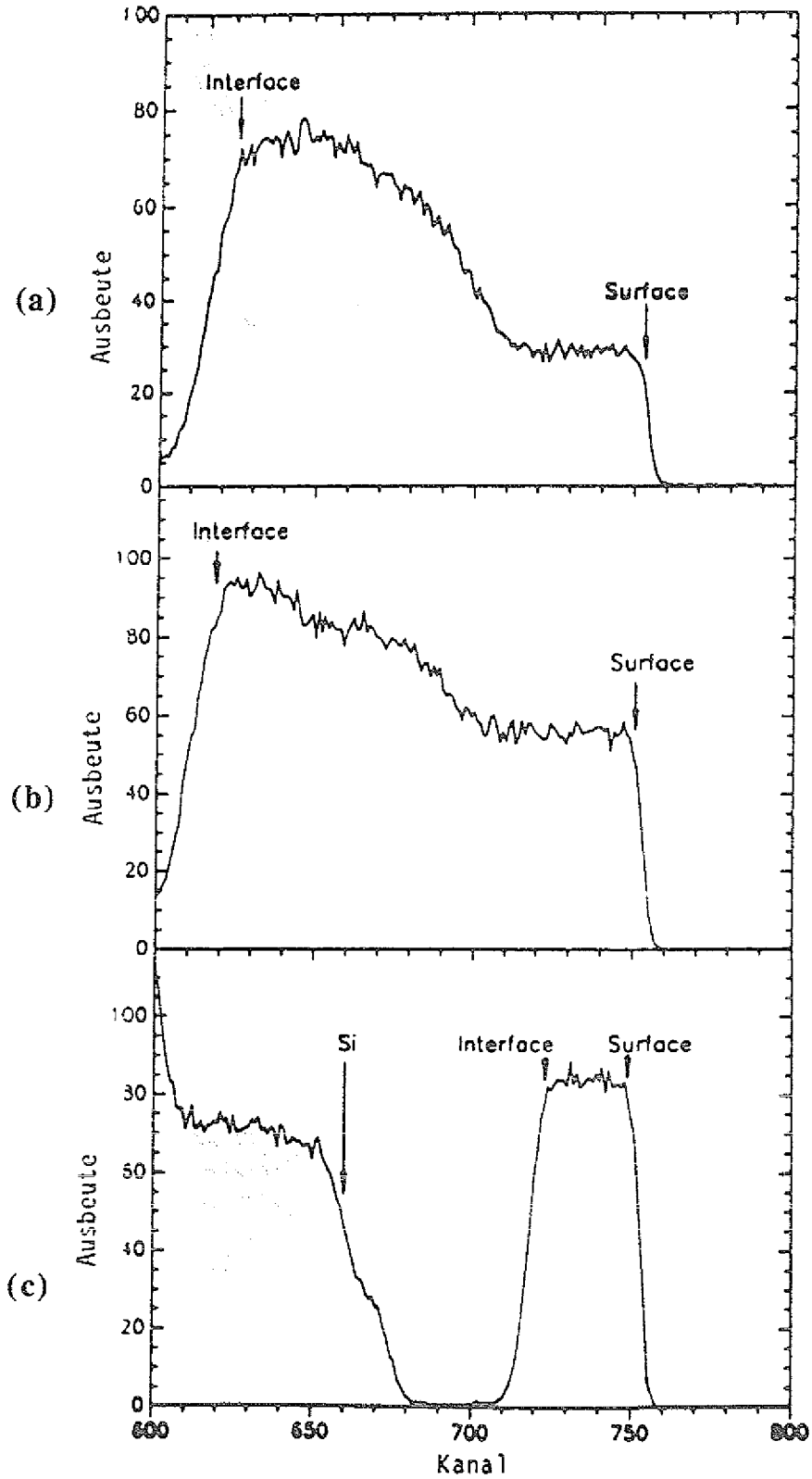


Abb. 4.39: RBS-Spektren der Ti-C:H-Schichten mit verschiedenen Titankonzentrationen: (a) C_{Ti} = 26 at%, (b) C_{Ti} = 50 at%, (c) C_{Ti} = 90 at%

Ergebnisse des Kratztests und der Härtemessungen müssen wir schließen, daß Me-C:H-Filme, insbesondere Ti-C:H, bestehend aus einer a-C:H-Matrix mit eingelagerten TiC- und Ti-Ausscheidungen gute Werte der Härte und der Haftung besitzen.

Die Röntgenergebnisse sind nicht quantitativ ausgewertet worden. Es wäre von großem Interesse, wieviel Titan und a-C:H in den Filmen mit 50 at% Titan über das Titankarbid hinaus vorhanden ist. Frühere Untersuchungen zeigen die Anwesenheit von Karbid- und Metallausscheidungen in einer amorphen a-C:H-Matrix. Die Ausscheidungen haben eine Partikelgröße von 4 - 20 nm /97/. Wegen der starken Reflektivität und Absorption in dem betreffenden Spektralbereich konnte Infrarotspektroskopie nicht angewendet werden, um die Struktur der Filme näher zu untersuchen /24/. XPS und EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) könnten andere Methoden sein, um die Bindungszustände der Metallatome in a-C:H zu bestimmen. Messungen an W-C:H-Filmen zeigten, daß in einem bestimmten Bereich der Kohlenstoffkonzentration der Anteil von in Wolfram gebundenem Karbid gleich dem Anteil von Kohle im Karbid ist /98/.

5 UNTERSUCHUNGEN AN TiN_x-SCHICHTEN

5.1 Zusammensetzung der Schichten

Abb. 5.1 zeigt die Zusammensetzung der TiN_x-Filme als Funktion des Flußverhältnisses Stickstoff zu Argon. Für x-Werte im Bereich $0.2 \leq x \leq 0.6$ besteht der Film aus einer gemischten Phase von Ti_2N und TiN, während für $x < 0.2$ eine α-Titanphase vorhanden ist /99/.

5.2 Elastizitätsmodul

Abb. 5.2 zeigt eine Eindruck-Last-Kurve einer TiN_x-Schicht. Aus der Entlastungskurve beim Eindruckexperiment wurde die Steifheit dL/dh ermittelt, und der Elastizitätsmodul E wurde dann mit den Beziehungen (2.8) und (2.9) berechnet. Diese Ergebnisse sind in Abb. 5.3 als Funktion des Verhältnisses Stickstoff zu Titan dargestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von Török et al. /100/ und von Portnoi et al. /101/ ebenso eingezeichnet. Wie man sieht, liegen unsere Werte des E-Moduls leicht unter denen von Török et al., aber sie stimmen gut mit den Werten von Portnoi et al. für $x \approx 0.5$ überein. Török et al. erklären ihre sehr hohen Werte durch eine bessere Filmqualität verglichen mit der früherer Autoren. Dies kann vielleicht auch die kleine Differenz zu unseren Werten erklären. Unsere Filme wurden ebenso wie die Filme von Török durch eine Sputterabscheidetechnik präpariert, jedoch bei niedrigerer Substrattemperatur (bei 50 °C anstelle von 315 °C). Bei niedriger Abscheidungstemperatur wird die Korngröße kleiner, und die Porosität nimmt zu /102/. Andererseit ist es interessant, daß für $x = 0$ (reines Titan) der gemessene Wert des Elastizitätsmoduls $E = 167$ GPa gut mit dem Standardwert für Titan von $E = 168$ GPa übereinstimmt /103/. Dies ist ein Hinweis, daß die Filmqualität ziemlich gut ist, und daß die geringe Diskrepanz auch auf andere Effekte zurückzuführen sein kann, wie z. B. unterschiedliche Morphologie der Filme und/oder Textur. Bedeutende Textureffekte wurden früher bereits an TiN-Filmen beobachtet, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden.

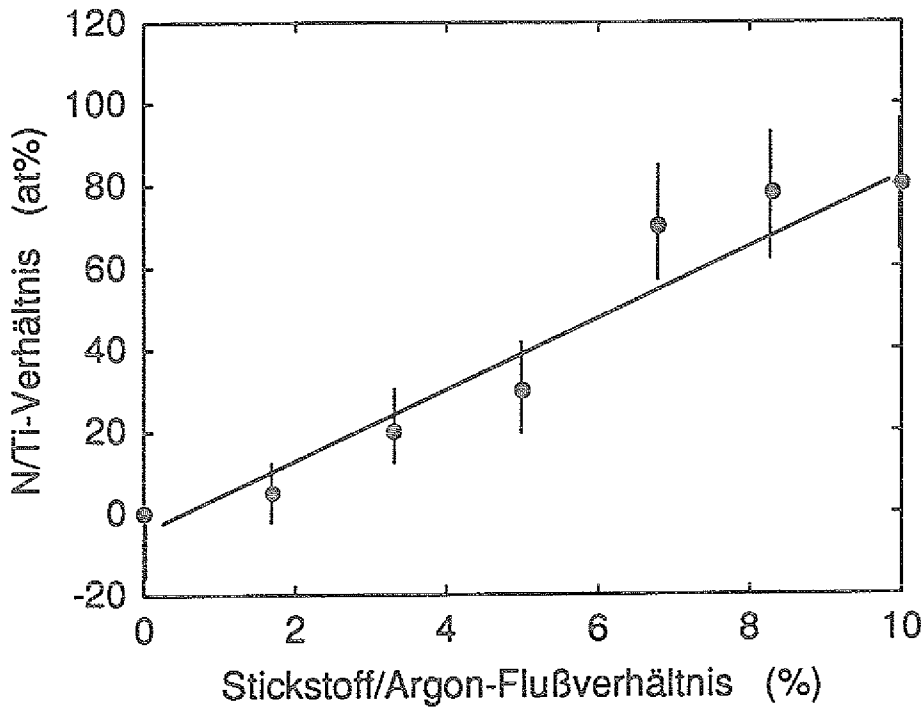


Abb. 5.1: Zusammensetzung der TiN_x-Filme als Funktion des Flußverhältnisses Stickstoff zu Argon.

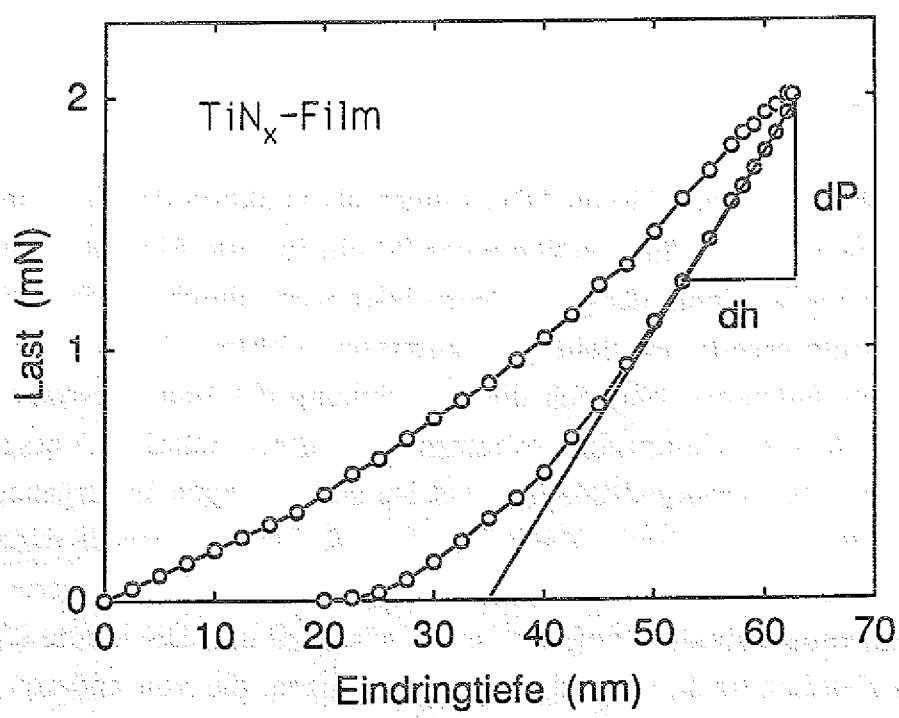


Abb. 5.2: Typische Last-Eindringtiefe-Kurve für TiN_x-Filme

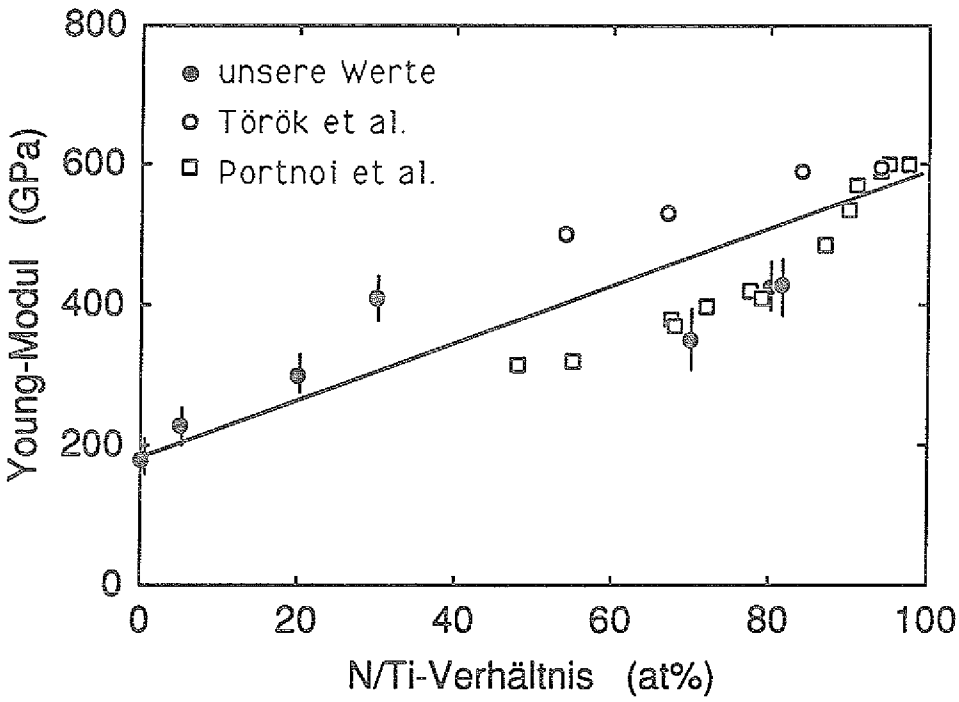


Abb. 5.3: Young-Modul E gemessen mit dem Nanoindentor (Vollkreis) als Funktion des N/Ti-Verhältnisses in TiN_x-Filmen im Vergleich mit den Daten von Török et al. (offene Kreise) /100/ und Portnoi et al. (offene Vierecke) /101/

5.3 Mikrohärte

Abb. 5.4 zeigt die Härtewerte H von TiN_x Filmen als Funktion des Stickstoff/Titan-Verhältnisses. Die maximale Eindrucktiefe von 70 nm für alle Eindrücke wurde gewählt, um keine Verfälschung der gemessenen Härtewerte durch das Substrat zu gewährleisten. Andererseits entsteht ein gewisser Fehler durch die geringe Eindringtiefe des Indentors, obgleich die Abweichung der Indentorspitze von der Idealform durch ein Computerprogramm korrigiert wurde. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt /104,105/, daß bei sehr geringen Eindrücken höhere Härtewerte erhalten werden (siehe Kapitel 6). Eine Kalibierung wurde durchgeführt mit Hilfe einer Siliciumscheibe bekannter Vickershärte, auf die Meßwerte bezogen werden. Die maximale Eindringtiefe betrug ebenfalls 70 nm. Die Werte (Abb. 5.4) sind teilweise ziemlich hoch, verglichen mit den Werten, die von anderen Autoren berichtet werden, insbesondere für $x < 0.8$. Dies wird vermutlich, durch die sehr geringe Korngröße von etwa 20 nm /106/ verursacht.

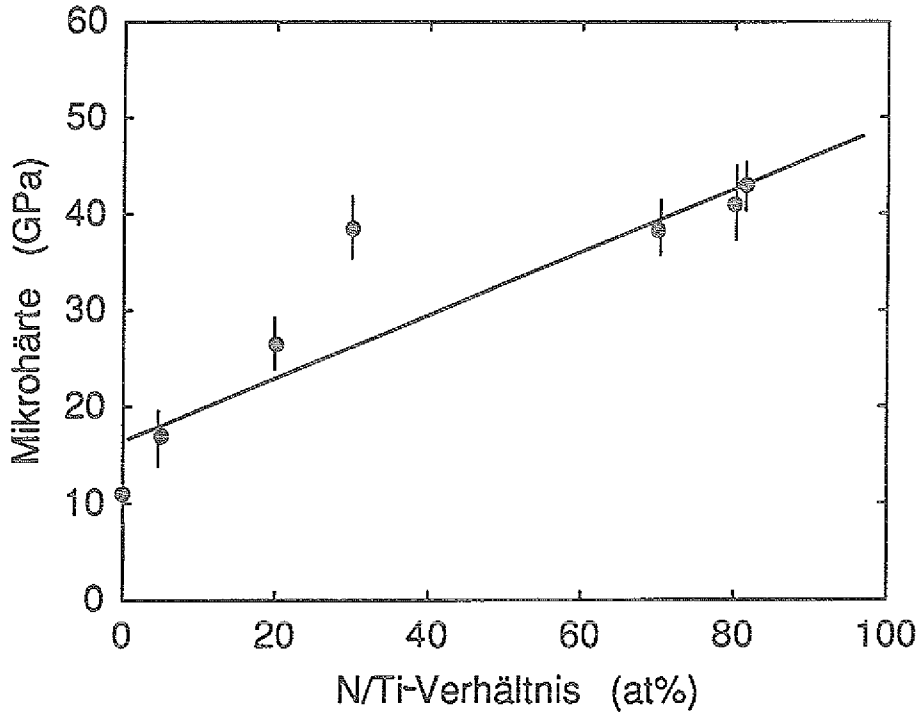


Abb. 5.4: Mikrohärte der TiN_x-Filme als Funktion des N/Ti-Verhältnisses, gemessen mit dem Nanoindentor

5.4 Proportionalität zwischen Härte und Young-Modul

In Abb. 5.5 ist der Quotient aus Härte und Young-Modul in Abhängigkeit von dem N/Ti-Verhältnis aufgetragen. Ahnlich Wie bei der W-C:H-Schichten wird eine strenge Proportionalität von H und E beobachtet. Eine derartige Proportionalität wurde früher bei metallischen Gläsern, bei amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff- und Siliciumfilmen beobachtet /16,88/. Wie bereits diskutiert wurde, ist bei unseren TiN_x-Filmen die Korngröße aufgrund der niedrigen Abscheidungstemperatur sehr klein. Anscheind gilt auch hier das in Kap. 4.1.4.2 diskutierte Modell.

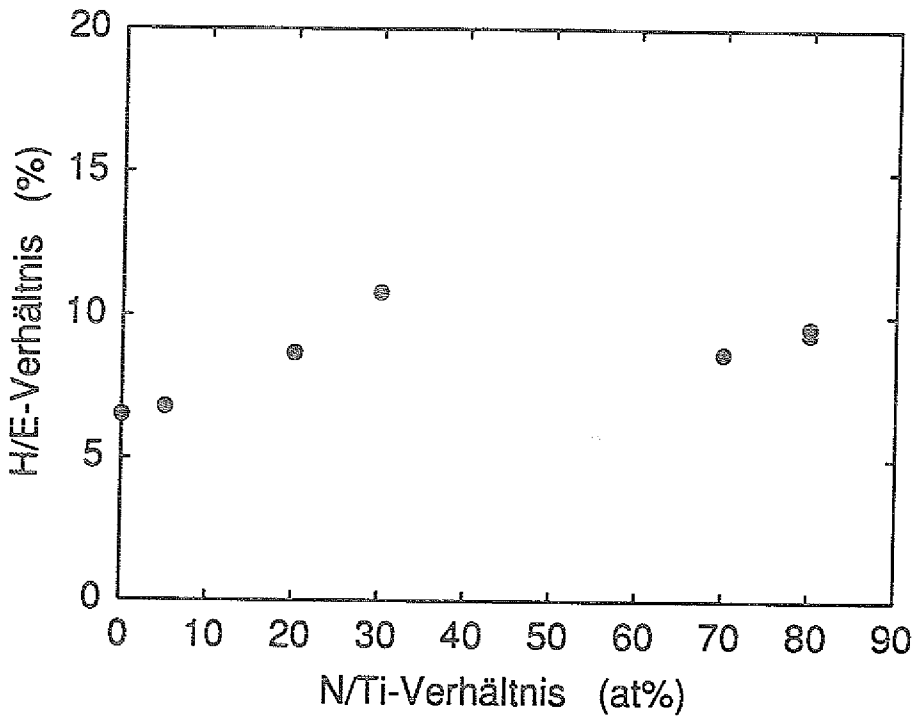


Abb. 5.5: Quotient aus Härte und Young-Modul als Funktion des N/Ti-Verhältnisses

6 UNTERSUCHUNGEN DES NANOMETER-EINDRUCKS AN OBERFLÄCHEN VERSCHIEDENER MATERIALIEN

Die Theorie der Härtemessung mit großen Lasten (≈10 N) setzt voraus, daß der gemessene Härtewert eine von der Last unabhängige Konstante ist, die der Beziehung

$$H = \alpha \frac{L}{d^2} \tag{6.1}$$

genügt. wobei α ein geometrischer Faktor, abhängig von der Indentorform, L die Last und d die Eindringtiefe sind. Im Mikrohärtebereich (Last > 10 mN) wurde jedoch gefunden, daß die Härte häufig von der Eindringtiefe abhängig ist (ISE-Indentor size effect) und folgender Beziehung genügt:

$$H = \beta\, d^{m-2} \tag{6.2}$$

wobei ß eine Konstante ist. Für die meisten keramischen Materialien und Metalle gilt:

$$1.6 \leq m \leq 1.9 \tag{6.3}$$

D.h. die Härte nimmt mit steigender Eindringtiefe ab und nähert sich bei großen Lasten einem konstanten Endwert.

Für den Ultramikrohärtebereich (Nanometer, Last ≈ 10 µN) wurde experimentell ebenfalls eine Abnahme der Härte mit zunehmender Eindringtiefe gefunden. Dörner und Nix /34/ führten diese Verhalten auf die Verrundung, d.h. die Abweichung der Indentorspitze von der exakten Pyramidenform zurück und korrigierten die Härtewerte so, daß eine tiefenunabhängige, konstante Härte herauskam. Pharr und Oliver /104/ und Pethica, Hutchings und Oliver /58/ führten mit dem Nanoindentor Härtemessungen an Ag, Au, Ni, LiF und Si durch und bestimmten separat die genaue Form des Diamantindentors mit Hilfe einer elektronenmikroskopischen Abdrucktechnik. Nach der Korrektur der Härtewerte in Bezug auf die experimentell bestimmte Pyramidenform des Indentors ergab sich wieder eine Zunahme der Härte mit abnehmender Eindringtiefe.

In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Effekt an einer Reihe von Materialien näher untersucht, wobei die gemessenen Härtewerte ebenfalls in Bezug auf die Indentorverrundung korrigiert wurden. Es ergab sich wieder eine Zunahme der Härte mit abnehmender Eindringtiefe bei allen untersuchten Materialien. Weiterhin wurde die Tiefenabhängigkeit des Elastizitätsmoduls, der sich aus der Steigung der Entlastungskurve berechnen läßt, für alle Materialien bestimmt. Dabei ergab sich ein unterschiedliches Verhalten für Metalle und kovalent gebundene Festkörper. Während bei Metallen der E-Modul mit wachsender Tiefe zunimmt, ist das Verhalten von kovalenten Materialien umgekehrt. Die gemessenen Effekte wurden qualitativ interpretiert.

6.1 Duktile Materialien mit metallischen Bindungen

6.1.1 Polykristalline Metalle

Abb. 6.1 zeigt die Mikrohärte bei verschiedenen Eindringtiefen für metallische polykristalline Proben. Die Werte wurden aus 10 Eindrücken gemittelt, und die Fehlerbalken zeigen den Streubereich. Allgemein hat die Tiefenabhängigkeit der Mikrohärte die gleiche Tendenz für alle Metalle. Sie nimmt bei Eindringtiefen kleiner als 60 nm mit wachsender Eindringtiefe ab. Eine starke Abnahme mit wachsender Eindringtiefe wurde beobachtet, wenn die Eindringtiefe geringer als 60 nm ist. Ein kleines Maximum wurde beobachtet bei einer Eindringtiefe von 600 nm bei Niob, Nickel und Vanadium. Es wird angenommen, daß Härte und Fließspannung von Metallen direkt miteinander korreliert sind. Seit langer Zeit ist bekannt, daß die plastische Verformung von Metallen durch Versetzungsbewegung in einem inhomogenen mechanischen Spannungsfeld erfolgt. Die dabei auftretenden wesentlichen Grundprozesse sind die Nukleation und die Bewegung von Versetzungen. Für den Ablauf beider Prozesse ist das Überschreiten von Energieschwellwerten erforderlich. In diesem Sinne führt die Erniedrigung der Energieschwellwerte zu einem Anwachsen beider Prozesse und damit zu einer geringeren Härte und umgekehrt.

Bei Untersuchungen an Metallen wurde mit wachsender Eindringtiefe des Indentors die Ausdehnung sogenannter Rosettversetzungen /104,107/ (wegen ihrer räumlichen Konfiguration) beobachtet. Bei kleinen Eindringtiefen treten keine Rosettversetzungen auf. Es wurde von Pharr und Oliver /104/ geschlossen, daß bei geringen Lasten

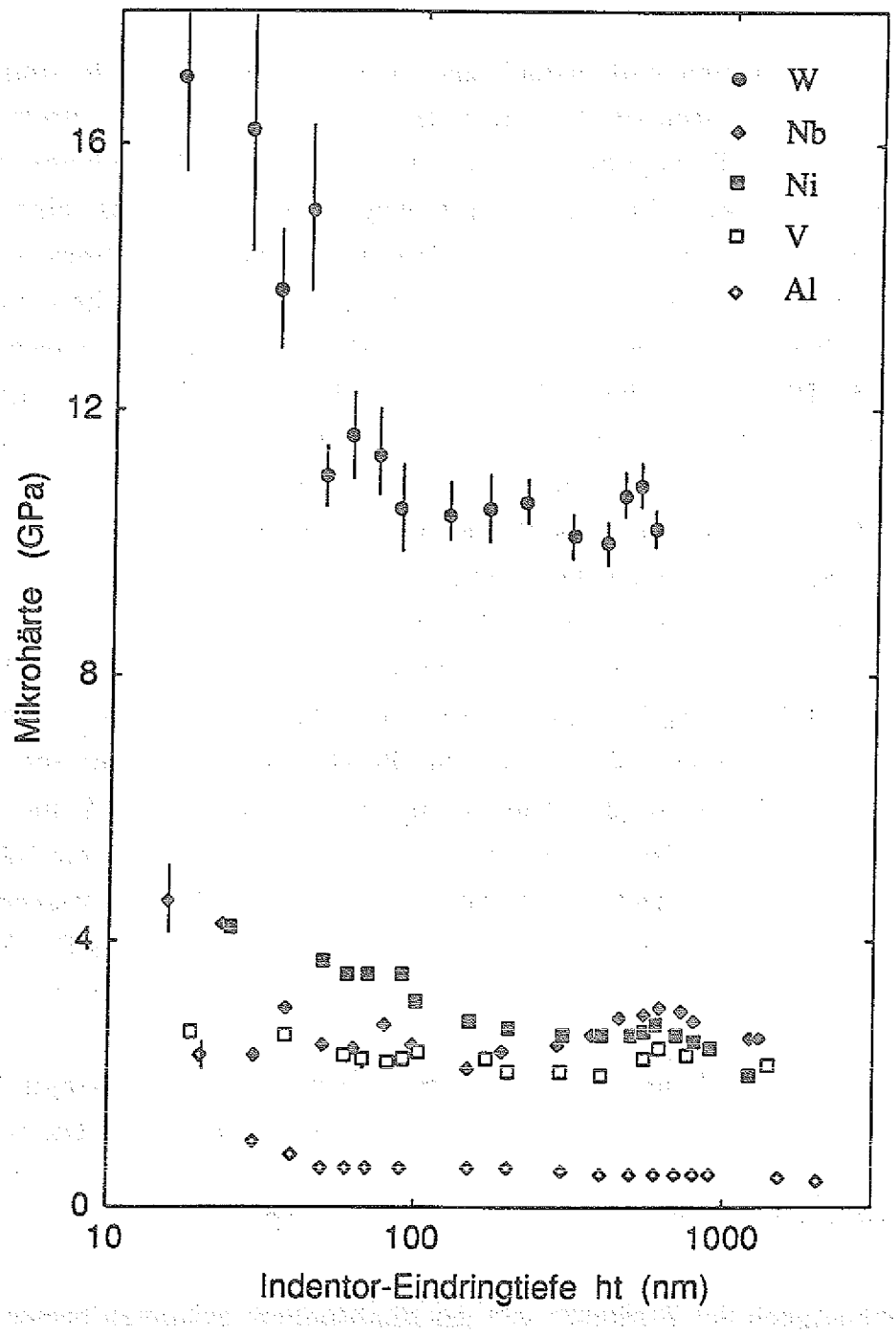


Abb. 6.1: Mikrohärte bei verschiedenen Eindringtiefen für metallische polykristalline Proben.

und Eindringtiefen (≤ 60 nm) die Nukleationsbarriere zur Bildung der Versetzungen durch das Spannungsfeld nicht überwunden werden kann und daher erhöhte Härtewerte gemessen werden.

Aus anderen Experimenten wird jedoch auch geschlossen, daß nicht immer die Nukleation von Versetzungen sondern die Versetzungsbewegung der entscheidende Prozeß ist /108/. Die Bewegung und das Austreten einer Versetzung an der Oberfläche benötigen eine höhere Energie wegen der Erzeugung einer Stufe (Kantenenergie). Auch dieser Prozeß erfordert die Überwindung eines Schwellwertes. Bei geringen Indentorbelastungen, d.h. Eindringtiefen kann diese Energiebarriere nicht überwunden werden und der Widerstand gegen plastische Verformung, d.h. die Härte wird erhöht. Das kleine Maximum der Härte bei einer Tiefe von 600 nm wird durch Dehnungshärtung während des Eindruckprozesses erklärt. In vielen Experimenten wurde in der Nähe von Korngrenzen eine höhere Härte gefunden, da durch Korngrenzen die Bewegung von Versetzungen behindert wird /107,109/. Da die untersuchten Materialien polykristallin sind, entspricht eine Eindringtiefe von 600 nm etwa einer projizierten Eindruck-Fläche von 5 µm, welches in etwa der Korngröße entspricht. Nähert sich die Größe des Eindruckes der Korngröße, so ist Dehnungshärtung zu erwarten. Auf diese Weise lassen sich Maxima in den Härte-Eindringtiefe-Kurven bei Polykristallen qualitativ interpretieren. Ohne die Behinderung der Versetzungsbewegung sollten keine Härteunterschiede zwischen Einkristallen und Polykristallen auftreten. So ist die Härte von Polykristallen aufgrund der Dehnungshärtung immer höher als die entsprechender Einkristalle. Wenn die Eindrücke viel größer als die Korngröße des Polykristalls werden, so sollte die Härte mit zunehmender Eindringtiefe wieder konstant werden.

Abb. 6.2 zeigt die Beziehung zwischen Elastizitätsmodul und Eindringtiefe. Für Eindringtiefen zwischen 20 nm und 200 nm ist der E-Modul konstant. Die für polykristalline Materialien gefundene Werte liegen alle über den Einkristall-Literaturwerten aus den bereits diskutierten Gründen /110/.

Über die Abhängigkeit des E-Moduls von der Eindringtiefe existieren bisher meines Wissens keine Messungen. Grundsätzlich wurde in dieser Arbeit gefunden, daß in dem untersuchten Bereich bei Metallen der E-Modul mit wachsender Eindringtiefe zunimmt. Mathematisch ist der Elastizitätsmodul die Proportionalitätskonstante zwischen Spannung und Dehnung. Eine Zunahme des E-Moduls mit wachsender

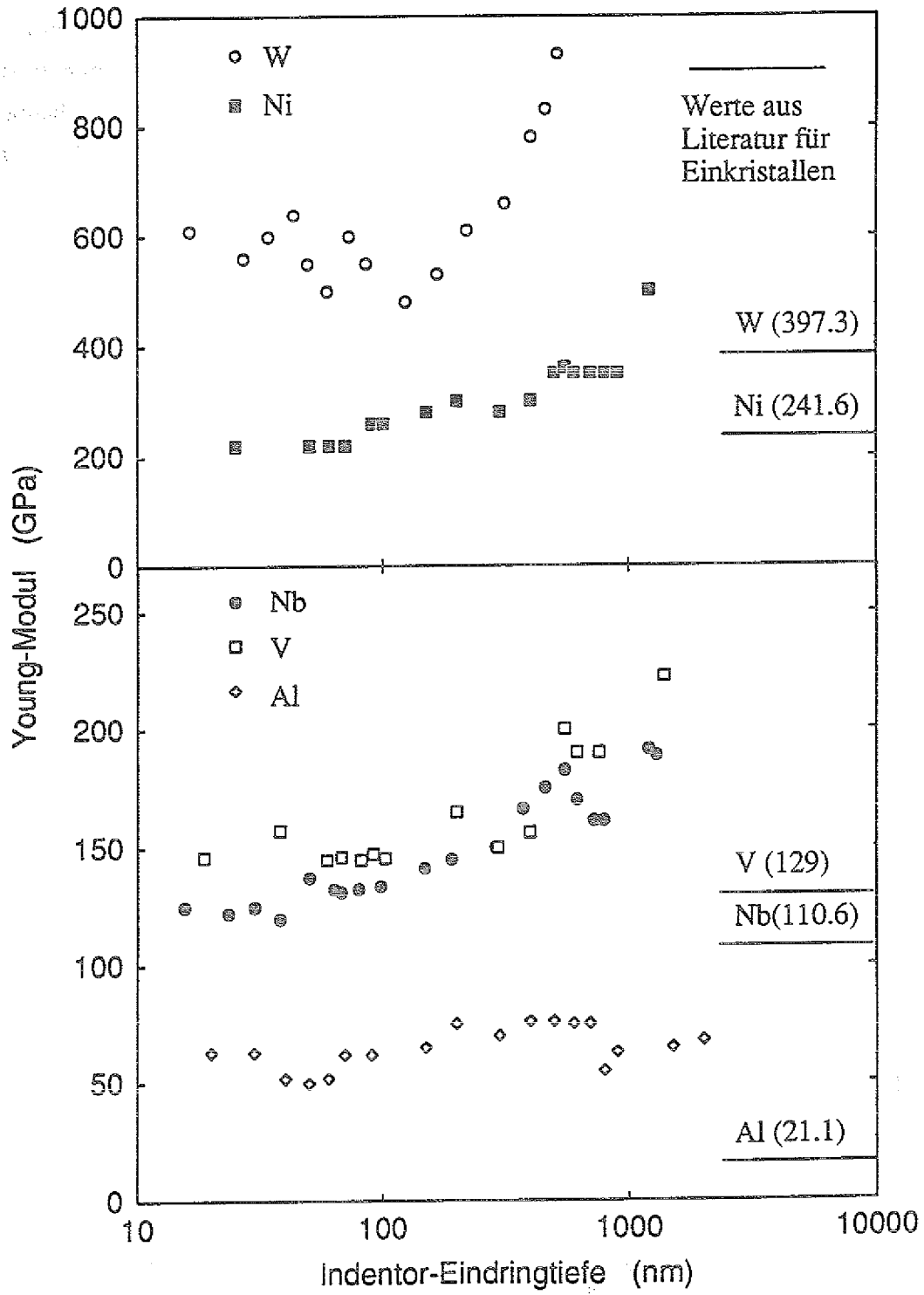


Abb. 6.2: Young-Modul bei verschiedenen Eindringtiefen für metallische polykristalline Proben.

Dehnung bedeutet also einen überproportionalen Anstieg der Spannung mit wachsender Verzerrung. Qualitativ kann man die Zunahme des Elastizitätsmoduls nun mit einer Erhöhung der Versetzungsdichte anhand des Federmodells der Kristalle verstehen. Durch den Einbau von Versetzungen entstehen Gitterverzerrungen und innere Spannungen. Berücksichtigt man die anharmonischen Terme im Ausdruck für die potentielle Energie des Abstandes zweier Nachbaratome im Kristall, so muß beim Auftreten innerer Spannungen die Kraft überproportional bei einer zusätzlichen Verzerrung anwachsen. Diese Interpretation ist analog zur Deutung des Wärmeausdehnungskoeffizienten durch anharmonische Energieterme.

6.1.2 Einkristalline Metalle

Abb. 6.3 stellt die tiefenabhängige Mikrohärte von V (110) dar. Bei dieser Kurve wird die gleiche Tendenz wie bei polykristallinen Metallen beobachtet. Der einzige Unterschied ist, daß bei einer Tiefe von ungefähr 600 nm kein schwaches Maximum auftritt, vermutlich da in Einkristallen keine Korngrenzen vorhanden sind. Die

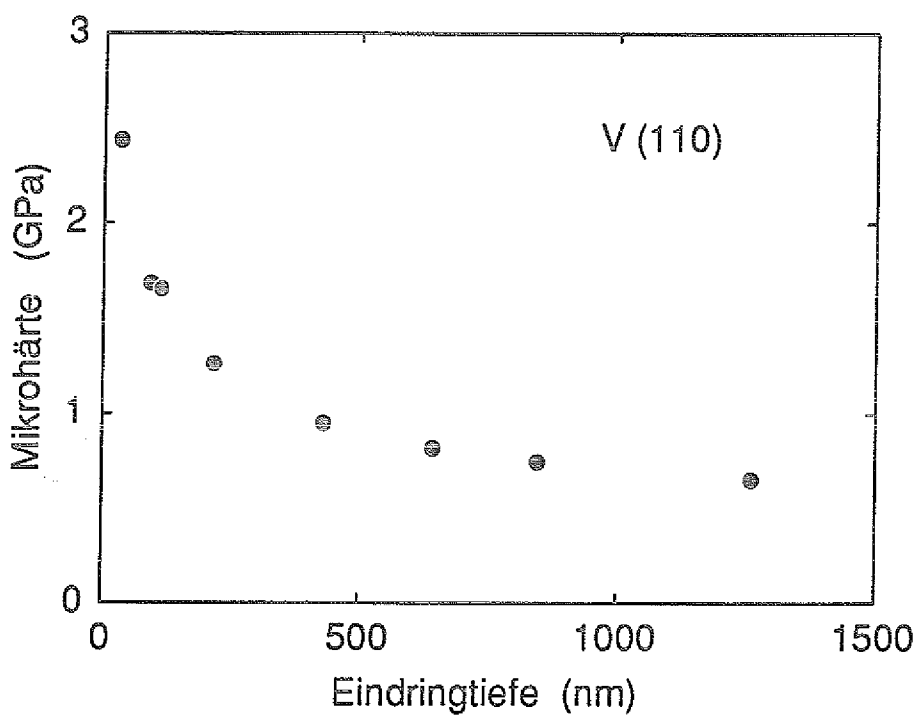


Abb. 6.3: Mikrohärte als Funktion der Eindringtiefe für V (110)

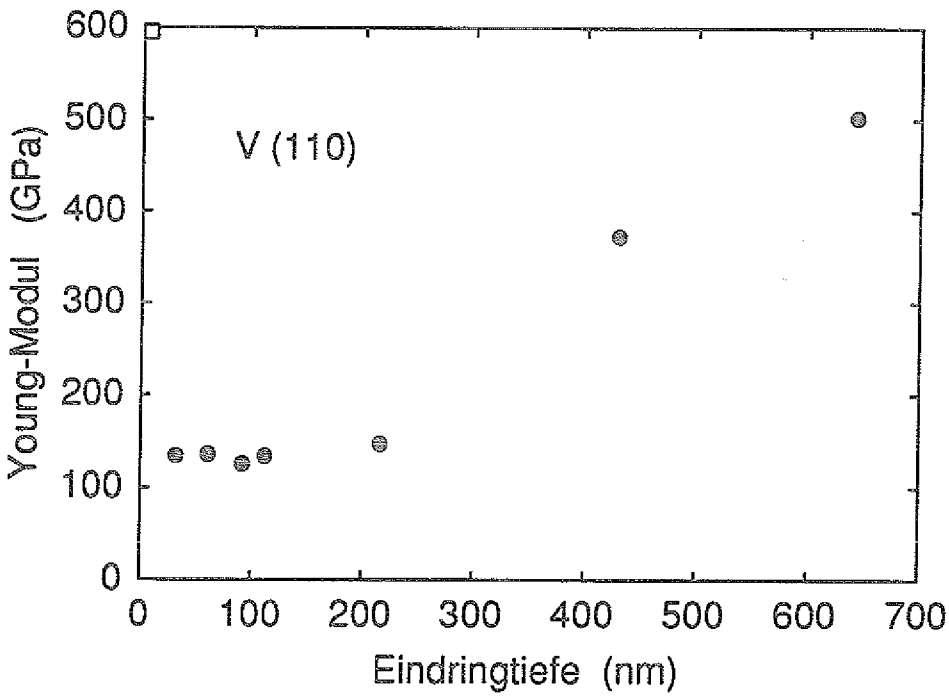


Abb. 6.4: Young-Modul als Funktion der Eindringtiefe für V (110)

Interpretation der Ergebnisse ist dann dieselbe wie bei polykristallinen Metallen. Abb. 6.4 zeigt die Beziehung zwischen Elastizitätsmodul und Eindringtiefe. Man sieht, daß die gleiche Tendenz wie für polykristalline Materialien gilt. Dies scheint vernünftig, da bei Einkristallen während des Eindrückens die gleichen Prozesse ablaufen wie bei polykristallinen Metallen. Die Elastizitätsmodulwerte für Eindringtiefen zwischen 20 nm und 300 nm stimmen besser als bei den entsprechenden Polykristalle mit den Literaturwerten überein /110/.

6.2 Spröde Materialien mit kovalenten Bindungen

6.2.1 Einkristalle von Si (111), Ge (111) und GaAs (100)

Abb. 6.5 zeigt die Tiefenabhängigkeit der Mikrohärte, die unterhalb von 100 nm mit wachsender Eindringtiefe stark abnimmt. Bei Eindringtiefen über 100 nm nimmt die Mikrohärte nur noch langsam ab und wird mit zunehmender Eindringtiefe konstant.

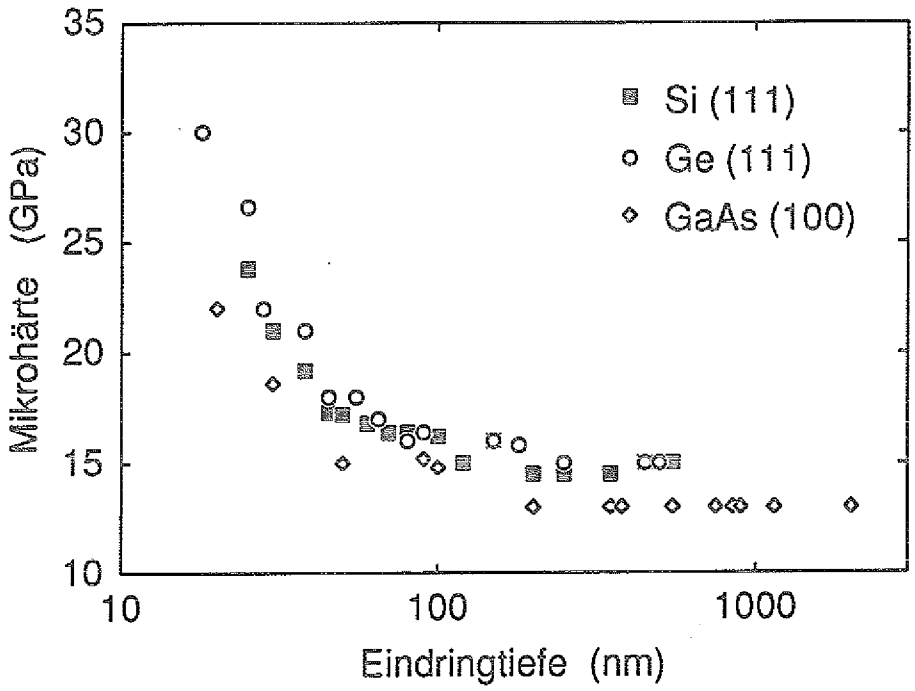


Abb. 6.5: Mikrohärte bei verschiedenen Eindringtiefen für einkristalline Halbleiter-Proben.

Bei Materialien mit kovalenter Bindung sind die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen durch die stark gerichteten Gitterkräfte erheblich behindert. Um eine Versetzung zu bewegen, muß bei diesen Materialien die Elektronenpaarbindung gebrochen und wiederaufgebaut werden. Die Härte ist daher mit der Bindungsstärke oder der Bildungswärme korreliert /111/. Ein wesentlicher Unterschied zu den duktilen Metallen besteht darin, daß Materialien mit kovalenter Bindung spröde sind und bei Überschreiten des elastischen Deformationsbereiches Rißbildung erfolgt. Jedoch wurde auch bei Raumtemperatur elektronenmikroskopisch die Bildung von Versetzungen beobachtet. Nach Untersuchungen von Eremenko und Nikitenko /112/ ist bei Silicium bei Raumtemperatur der kritische Streß für die Nukleation von Versetzungen und von Rissen etwa gleich, und die Prozesse der plastischen Deformation durch Scherung und durch Bruch setzen gleichzeitig ein.

Es könnten daher für die Deformation durch Versetzungen zur Interpretation der Härte-Eindringtiefe-Kurven die Modelle benutzt werden, die für Metalle entwickelt wurden. D.h. eine Zunahme der Härte ist bei niedrigen Eindringlasten zu erwarten, da die elastischen Verzerrungsfelder nicht ausreichen die Energiebarrieren zur

Nukleation und Bewegung von Versetzungen zu überwinden. Die plastische Verformung durch Rißbildung wurde von Lawn und Wilshaw /113,114/ diskutiert. Danach sind in diesen Materialien immer genügend Rißkeime vorhanden. Diese sind jedoch energetisch instabil und wachsen erst oberhalb einer kritischen Rißgröße energiebegünstigt /115/. Da bei geringer Eindringlast die Energieschwelle zur Erzeugung kritischer Risse nicht überschritten werden kann, folgt auch aus diesem Modell die Zunahme der Härte mit abnehmender Last auch bei kovalent gebundenen Materialien.

Frühere Untersuchungen an einkristallinem Silicium zeigten /116/, daß zwei besondere Phänomene bei der Lasttiefenbeziehung beobachtet werden: Erstens die Hysterese der Entlastungskurven, die als eine Phasenumwandlung interpretiert wurde, und zweitens die Diskontinuität der Entlastungskurven, die auf Lateralrißbildung hindeutet. Bei unseren Versuchen an Si (111) wurde diese Art der Hysterese bei Eindringtiefen von weniger als 100 nm gefunden, wie in Abb. 6.6 dargestellt ist. Eine Diskontinuität, die bei einer Tiefe über 200 nm gefunden wurde, zeigt Abb. 6.7.

Die Abnahme der Mikrohärte mit zunehmender Eindringtiefe bei einer Tiefe weniger als 100 nm wird dann durch eine Phasenumwandlung von der normalen kubischen Diamantstruktur in die dichtere ß-Zinnstruktur interpretiert /116,117/. Im Tiefenbereich über 200 nm entsteht die Diskontinuität der Entlastungskurve wahrscheinlich durch die Bildung von Lateralrissen und möglicherweise durch eine teilweise oder vollständige Umkehr der Phasenumwandlung /116/. Dies führt zu einer konstanten Mikrohärte, wenn die Eindringtiefe weiter anwächst. In jedem Fall, Phasenumwandlung oder Versetzungen und Rißbildung, wird das Verhalten der Härte als Funktion der Last durch die erforderliche Überwindung von Energiebarrieren erklärt.

Abb. 6.8 zeigt die Tiefenabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von kovalent gebundenen Materialien. Der E-Modul nimmt bei Eindringtiefen von weniger als 100 nm stark und dann langsam mit wachsender Eindringtiefe ab.

Bei kovalent gebundenen Materialien spielt bei der plastischen Verformung die Rißbildung eine wesentliche Rolle. Rißbildung bedeutet jedoch das Auftrennen von Bindungen und damit eine Verringerung des effektiven Querschnitts, welcher der

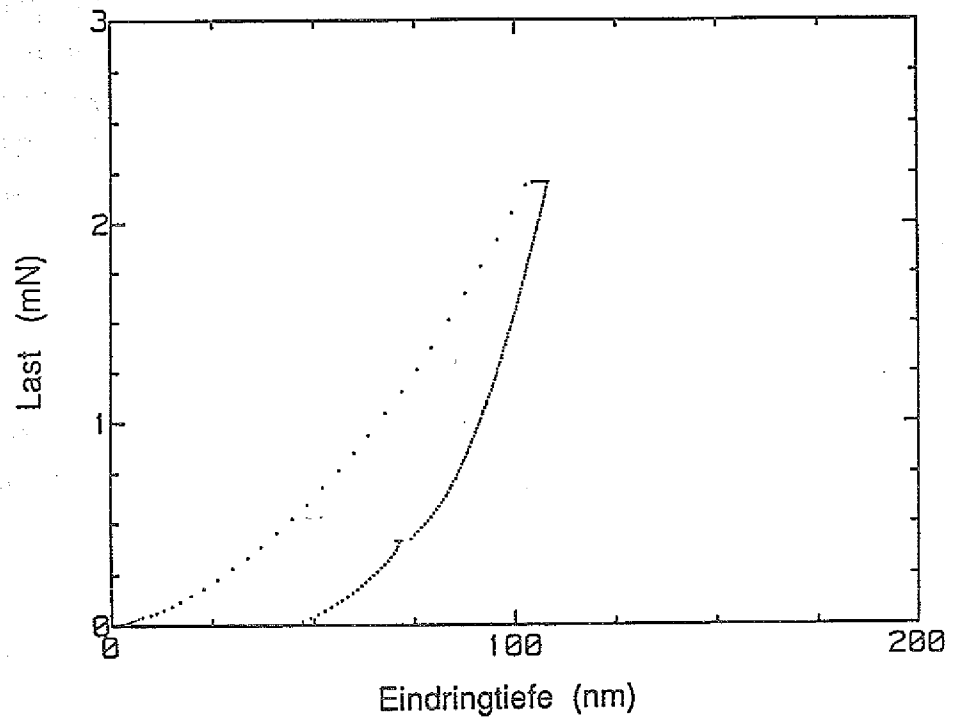


Abb. 6.6: Eindring-Last-Kurve des Diamantindentors an Si (111) bei einer Eindringtiefe von weniger als 100 nm.

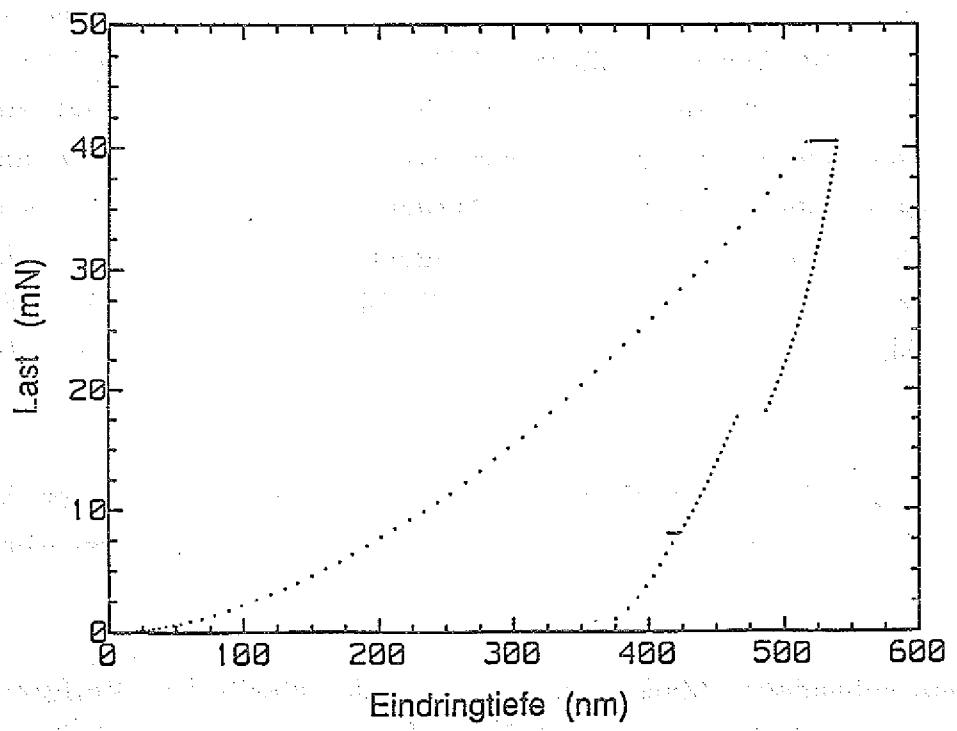


Abb. 6.7: *Eindring-Last-Kurve des Diamantindentors an Si (111) bei einer Eindringtiefe über 200 nm.*

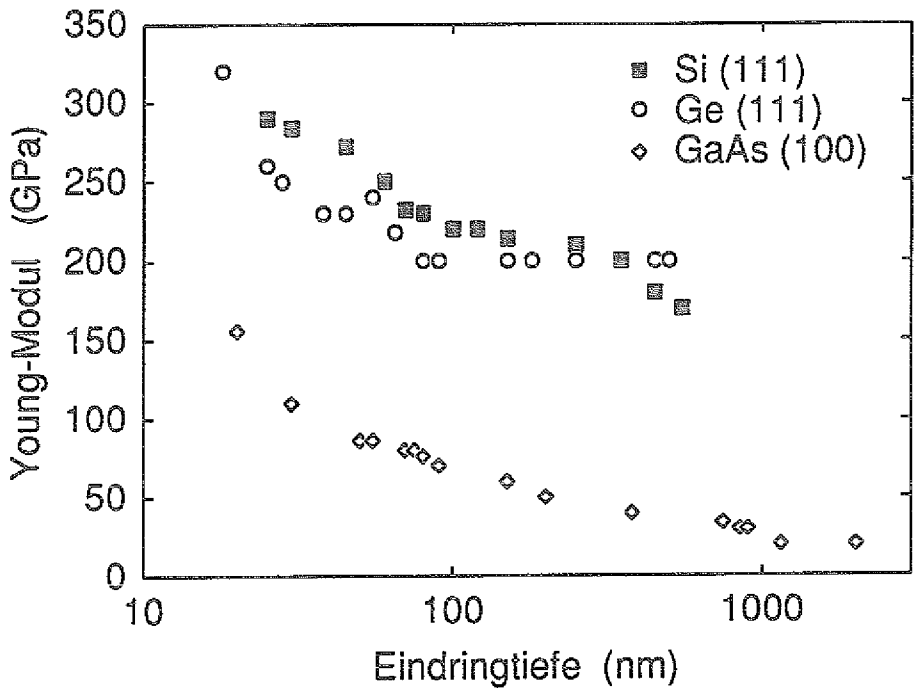


Abb. 6.8: Young-Modul bei verschiedenen Eindringtiefen für einkristalline Halbleiter-Proben.

elastischen Deformation Widerstand leistet. Das bedeutet aber, im Unterschied zu Metallen, eine Abnahme des E-Moduls mit wachsender Verformung (oder Last oder Eindringtiefe).

6.2.2 Polykristallines Silicium, Germanium und Gallium-Arsenid

Abb. 6.9 zeigt die Tiefenabhängigkeit der Mikrohärte dieser Materialien. Eine ähnliche Tendenz wie bei entsprechenden Einkristallen wurde gefunden. Der einzige Unterschied ist ein schwaches Maximum bei einer Tiefe von ungefähr 400 nm, welches wegen des vermuteten Effektes der Dehnungshärtung durch die Wechselwirkung der Korngrenzen mit Versetzungen oder Rissen typisch für polykristalline Materialien ist. Abb. 6.10 zeigt den Elastizitätsmodul als Funktion der Tiefe, der eine ähnliche Tendenz wie für Einkristalle zeigt, mit Ausnahme eines schwachen Maximums bei einer Tiefe von ungefähr 400 nm, welches ebenfalls durch Dehnungshärtung erzeugt sein könnte.

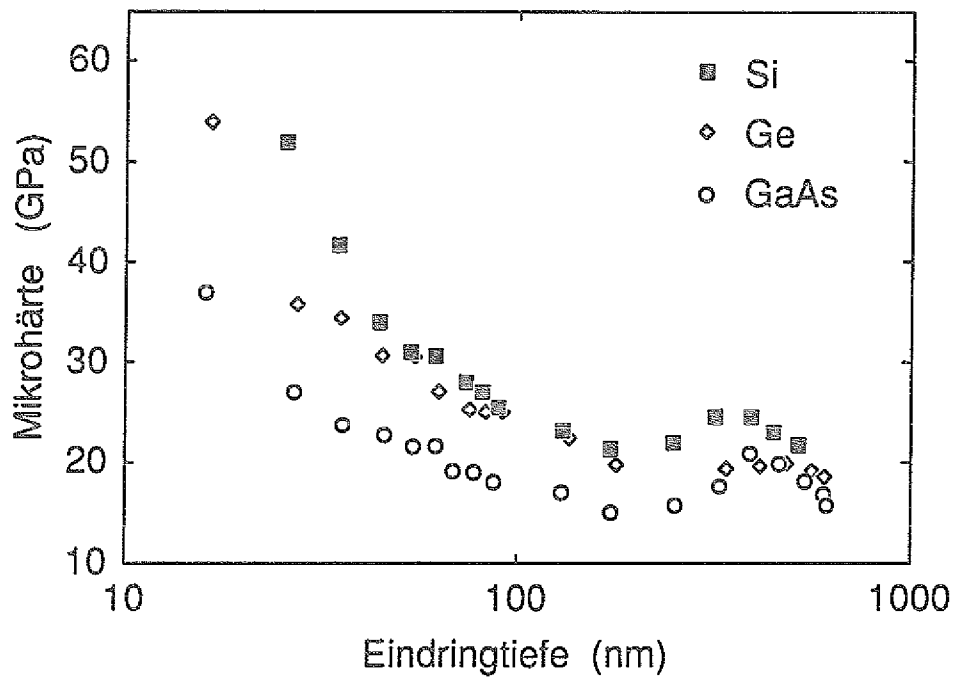


Abb. 6.9: Mikrohärte bei verschiedenen Eindringtiefen für polykristalline Halbleiter-Proben.

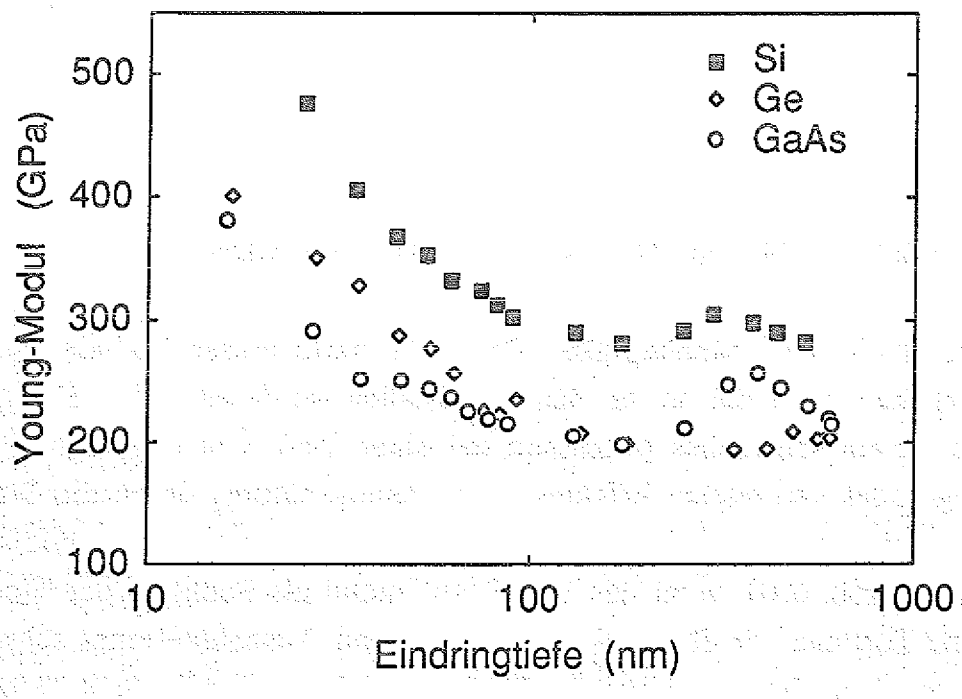


Abb. 6.10: Young-Modul bei verschiedenen Eindringtiefen für polykristalline Halbleiter-Proben.

Das Experiment ergibt eine erheblich stärkere Streuung der Meßpunkte der Härte-Tiefe-Kurven bei Einkristallen gegenüber Polykristallen. Da die Defektdichte bei Einkristallen wesentlich niedriger als bei Polykristallen ist, müßte der statistische Charakter der anfänglichen Verformungsprozesse bei Einkristallen stärker zum Ausdruck kommen. Auf diese Weise kann man diese erheblich stärkere Streuung interpretieren.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Wolfram-, Titan- und Tantalhaltige Kohlenwasserstoffschichten wurden durch einem kombinierten Prozeß von RF-Plasmazerlegung von C_2H_2 und reaktivem RF-Diodensputtern (homogene W-C:H-Schichten und Ta-C:H-Schichten mit Tantalzwischenschichten) und reaktivem DC-Magnetron-Prozeß (Ti-C:H-Schichten mit Titanzwischenschichten) auf Silicium-Substraten abgeschieden. Die Analyse durch RBS, ERD, REM, TEM und Röntgenbeugung zeigt, daß die Filme aus einer polymeren amorphen a-C:H-Phase mit eingelagerten feinkristallinen Metall- oder Metallkarbid-Partikeln besteht. Die Partikelgröße liegt in der Größenordnung von einigen Nanometern. Mit abnehmendem C_2H_2/Ar-Flußverhältnis nehmen die Wasserstoffkonzentration und die Kohlenstoffkonzentration in der Me-C:H-Schichten ab, während die Metallkonzentration zunimmt. Bei niedrigem Metallgehalt überwiegt die a-C:H-Phase, bei hohen Metallkonzentration hingegen die Metall- oder Metallkarbidphase. Die Massendichte der Me-C:H-Schichten nimmt mit wachsendem Metallanteil zu.

Für homogene W-C:H-Schichten beobachten wir eine Zunahme der Mikrohärte und des E-Moduls mit zunehmendem W-Gehalt. Bei einer Wolframkonzentration von 50 at% werden hohe Werte der Härte und des E-Moduls von 50 bzw. 400 GPa erhalten. Für inhomogene Ti-C:H-Schichten mit Titanzwischenschichten führen niedrige und hohe Metall-Konzentrationen zu geringer Härte und kleinem E-Modul. Bei einer Titankonzentration von 50 at% stellen sich die maximale Härte (23 GPa) und der maximale E-Modul (220 GPa) ein. Für inhomogene Ta-C:H-Schichten mit Tantalzwischenschichten wachsen Härte und E-Modul monoton mit wachsendem Tantalgehalt an. Bei einer Tantalkonzentration von 31 at% werden hohe Werte der Härte und des E-Moduls von 18 bzw. 207 GPa erhalten. Weder Härte noch E-Modul der Ta-C:H-Schichten werden durch unterschiedliche Substrattemperaturen merklich beeinflußt.

Die kritische Last L_c wurde mit einem Kratztester mit akustischer Emission bestimmt. Um die Haftung von Me-C:H-Schichten mit a-C:H-Schichten auf Siliciumsubstraten zu vergleichen, wurde zuerst die Haftung von zwei Serien von a-C:H-Schichten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die Adhäsion von a-C:H-Schichten durch günstige Herstellungsparameter, die die inneren Spannungen der Schichten herabsetzen aber damit gleichzeitig ihre Härte reduzieren, verbessert werden kann.

Die kritische Last L_c der homogenen W-C:H-Schichten liegt über 14 N während L_c mit abnehmender Wolframkonzentration im Bereich von $0 < C_W < 20$ at% ansteigt und keine Verbesserung der praktische Adhäsion existiert bei W-C:H-Schichten ohne Wolframzwischenschichten. Ein besserer Weg, die Haftung zu erhöhen, scheint jedoch der Einbau von Metallatomen mit Metallzwischenschichten in a-C:H-Filme zu sein. Dadurch wächst die Zähigkeit der Filme, und es ergibt sich eine bessere Haftung. Wenn der Metallgehalt zu hoch ist, sinken sowohl die Adhäsion wie auch die Härte wieder ab. Dies wurde durch die Untersuchungen von inhomogenen Ta-C:H- und Ti-C:H-Schichten gezeigt. Bessere mechanische Eigenschaften (Härte und Adhäsion) von Me-C:H-Filmen gegenüber diamantähnlichen Kohlenstoffilmen werden verursacht durch die Bildung von Metallkarbid und metallische nanokristalline Kristallite. Die Eigenschaften der Filme hängen wesentlich von der Metallverteilung und der durchschnittlichen Konzentration ab. Es existiert eine bestimmte Metallkonzentration, bei der sich eine hohe durchschnittliche Massendichte, eine hohe Härte, ein großer E-Modul und eine hohe kritische Last einstellen. Das bedeutet, daß eine bestimmte Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Metallkonzentration eine optimale Struktur formt und zu optimalen mechanischen Eigenschaften führt. Wir erhielten eine maximale Härte und die beste Adhäsion für Ti-C:H Filme bei einem Titangehalt von ungefähr 50 at%.

Elastizitätsmodul E und Mikrohärte H von ionenstrahlgesputterten TiN_x Filmen wurden mit dem Nanoindentor mit niedriger Last gemessen. Für $x > 0.5$ stimmen unsere E-Werte gut mit den früher berichteten überein. Eine Proportionalität zwischen Young-Modul und Mikrohärte wurde beobachtet, die wahrscheinlich auf die feinkristalline Struktur zurückzuführen ist.

Die Tiefenabhängigkeit der Härte und des Elastizitätsmoduls wurde an verschiedenen Materialien wie polykristallinen Metallen (W, Nb, Ni, V, Al), polykristallinen Halbleitern (Si, Ge, GaAs), einkristallinen Metallen (V) und einkristallinen Halbleitern (Si, Ge, GaAs) mit dem Nanoindentor bestimmt. Die Ergebnisse wurden auf den Rundungseffekt der Diamantspitze des Indentors und die thermische Drift während der Messung korrigiert.

Es wurde allgemein gefunden, daß die Härte aller untersuchten Materialien mit abnehmender Eindringtiefe anwächst, mit einem scharfen Anwachsen bei Tiefen weniger als 60 nm. Im Gegensatz dazu zeigt der E-Modul eine unterschiedliche Tendenz für Metalle und Halbleiter. Er wächst für Metalle mit zunehmender Eindringtiefe an,

während er für Halbleiter abnimmt. Für polykristalline Proben wurde ein geringes Maximum der Mikrohärte bei einer Tiefe von 600 nm für Metalle und etwa 400 nm für Halbleitern gefunden. Die Tiefenabhängigkeit der Härte und des E-Moduls können interpretiert werden durch mikrostrukturelle Änderungen während des Eindrückens. Vergleicht man die Daten mit Literaturwerten, so findet man für den Young-Modul der Metalle eine bessere Übereinstimmung bei Eindringtiefen unter 100 nm.

7 LITERATURVERZEICHNIS

/1/ Hsiao-chu Tsai and D.B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. A5 (6) 3287 (1987)

/2/ J.D. Joannopolous and G. Lucovsky, eds., Topics in Applied Physics: The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I and II, Vol. 55 and 56 (Springer, New York, 1984)

/3/ C.P. Klages and R. Memming, Material Science Forum 52 & 53, 609 (1989)

/4/ R. L. Hatschet, Am. Machinist 127, 121 (1985)

/5/ C. Weißmantel, K. Bewilgoua, D. Dietrich, H.-J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse, Thin Solid Films 72, 19 (1980)

/6/ S. Aisenberg and R. Chabot, J. Appl. Phys. 42, 2953 (1971)

/7/ K. Enke, Thin Solid Films 80, 227 (1981)

/8/ A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, and P. Koidl, J. Appl. Phys. 54, 4590 (1983)

/9/ T. Mori and Y. Namba, J. Appl. Phys. 55, 3276 (1984)

/10/ B. Dischler, A. Bubenzer, and P. Koidl, Solid State Commun. 48, 105 (1983)

/11/ Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer and R.E. Sah, Phys. Rev. B 30, 4713 (1984)

/12/ S. Kaplan, F. Jansen and J. Machonkin, Appl. Phys. Lett. 47, 750 (1985)

/13/ H. Vora and T.J. Moravec, J. Appl. Phys. 52 (10), 6151 (1981)

/14/ J.C. Angus, P. Koidl, and S. Domitz, Chapter IV in "Plasma Deposited Thin Films", J. Mort and F. Jansen Eds.(CRC Press, Boca Raton, 1986)

/15/ J. Robertson, Adv. Phys. 35, 317 (1986)

/16/ X. Jiang, K. Reichelt, and B. Stritzker, J. Appl. Phys. 66 (12), 5805 (1989)

/17/ X. Jiang, K. Reichelt, and B. Stritzker, J. Appl. Phys. 68 (3), 1018 (1990)

/18/ J.R. Pethica, P. Koidl, J. Gobrecht and C. Schüler, J. Vac. Sci. Technol. A (3), 239 (1985)

/19/ Shigeki Hoshino, Kazutaka Fujii, Nobuaki Shohata, Hirotaka Yamaguchi, Yuji Tsukamoto, and Masahiro Yanagisawa, J. Appl. Phys. 65 (5), 1918 (1989)

/20/ S. Scaglione and G. Emiliani, J. Vac. Sci. Technol. A7 (3), 2303 (1989)

/21/ J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt and B. Dischler, J. Appl. Phys. 65, 3914 (1989)

/22/ Dan Nir, Thin Solid Films 146, 27 (1987)

/23/ K. Enke, H. Dimigen and H. Hübsch, Appl. Phys. Lett. 36, 281 (1980)

/24/ H. Dimigen, H. Hübsch, and R. Memming, Appl. Phys. Lett. 50, 1056 (1987)

/25/ H. Dimigen and H. Hübsch, Philips Techn. Rev. 41, 186 (1983/84)

/26/ H. Köberle, "Struktur und elektrische Leitfähigkeit von HF-Plasma-erzeugten metallhaltigen Kohlenwasserstoffschichten", Dissertation Universität Hamburg 1989

/27/ S. Ramalingam, Thin Solid Films 118, 355 (1984)

/28/ D.S. Rickerby, A.M. Jones and B.A. Bellamy, Sur. Coatings Technol. 36, 661 (1988)

/29/ R.Y. Fillit and A.T. Perry, Sur. Coatings Technol. 36, 647 (1988)

/30/ T. Hirsch and R. Mayr, Sur. Coatings Technol. 36, 729 (1988)

/31/ A.T. Perry, Thin Solid Films 170, 63 (1989)

/32/ D.S. Rickerby, G. Eckold, K.T. Scott, and I.M. Buckly-Golder, Thin Solid Films 154, 125 (1987)

/33/ E. Moll, In Oberflächentechnik-Vorträge des 5. SURTEC-Kongresses, edited by H. Csichos and L.G.E. Vollrath, München, 1989

/34/ M.F. Doerner and W.D. Nix, J. Mater. Res. 1, 601 (1986)

/35/ W.C. Oliver, R. Hutchings, and J.B. Pethica, Microindentation Techniques in Materials Science and engineering, ASTM STP 889, P.J. Blau and B.R. Lawn, Eds., Philadelphia, 1986, p90

/36/ J.J. Rhyne, S.J. Pickart, H.A. Alperin, AIP Conf. Proc. 18, 563 (1974)

/37/ P. Chaudhari, D. Turnbull, Science 199, 11(1978)

/38/ K.W. Gerstenberg, Proc. First International Conf. on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Sept. 19-23, 1988

/39/ J.C. Philips and M.F. Thorpe, Solid St. Commun. 53, 699 (1985)

/40/ H. He and M.F. Thorpe, Phys. Rev. Lett. 54, 2107 (1985)

/41/ "Amorphous Hydrogenated Carbon Films", P. Koidl and P. Oelhafen eds., Proc. European MRS, Vol. 17 (Les Editions de Physique, Paris, 1987)

/42/ A.R. Nyaiesh and W.B. Nowak, J. Vac. Sci. Technol., A1, 308 (1983)

/43/ J.R. Reimer, R.W. Vaughan, J.C. Knights and R.A. Lujan, J. Vac. Sci. Technol., 19, 53 (1981)

/44/ B. Dischler, Ref. 41, p189

/45/ B. Dischler, R.E. Sah, P. Koidl, W. Fluhr and A. Wokaun, Proc. 7th Int. Symp. on Plasma Chemistry, T.J. Timmermans, Eds., (Eindhoven 1985) p.45

/46/ B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl, Appl. Phys. Lett. 42, 636 (1983)

/47/ A. Grill, B.S. Meyerson, V.V. Patel, J.A. Reimer and M.A. Petrich, J. Appl. Phys. 61, 2874 (1987)

/48/ F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan and S. Hark, J. Vac. Sci. Technol. A3, 605 (1985)

/49/ X. Jiang, "Untersuchung mechanische Eigenschaften von a-C:H und a-Si:H Schichten mittels Brillouin- Streuung und Nanoindenter", Dissertation RWTH Aachen, 1990

/50/ X. Jiang, J.W. Zou, K. Reichelt, and P. Grünberg, J. Appl. Phys. 66 (10), 4729 (1989).

/51/ L. Prandtl, Über die Härte Plastischer Körper, Nach der Akad Wiss Gottingen, Math-Physikalische Klasse, 1920, p74

/52/ R. Hill, The Mathematical Theory of Plasticity, Clarendon Press, Oxford, 1950

/53/ R.T. Shield, "On the Plastic Flow of Metals Under Conditions of Axial Symmetry", Proc. Royal Soc, A233, 267 (1955)

/54/ M.C. Shaw and G.J. De Salvo, Transaction of the American Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol. 92, 1970, p480

/55/ T.O. Mulhern, J. of the Mechnics and Physics of Solids, Vol. 7, 85 (1959)

/56/ L.E. Samuels, "Microindentation in Metals", Microindentation Techniques in Materials Science and engineering, ASTM STP 889, P.J. Blau and B.R. Lawn, Eds., Philadelphia, 5 (1986)

/57/ J.L. Loubet, J.M. Georges and G. Meile, "Vickers Indentation Curves of Elastoplastic Materials,"Microindentation Techniques in Materials Science and engineering, ASTM STP 889, P.J. Blau and B.R. Lawn, Eds., Philadelphia, 72(1986)

/58/ J.B. Pethica, R. Hutchings, and W.C. Oliver, Phil. Mag. A48(4), 593 (1983)

/59/ I.N. Sneddon, "The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile", International Journal of Engineering Science, Vol. 3, 47 (1965)

/60/ H. Hertz, J. Reine Angew. Math. 92, 156 (1881). Reprinted in English in Hertz's Miscellaneous papers (MacMillan, London,1896).

/61/ D.S. Campbell, in Handbook of Thin Film Technology, edited by L.I. Maissel and R. Glang (McGraw-Hill, New York, 1970)

/62/ S.T. Mases and R.K. Witt, Ind. Eng. Chem. 41, 2334 (1949)

/63/ R.C. Bray, C.F. Quate, J. Calhoun and R. Koch, Thin Solid Films 74, 295 (1980)

/64/ J.L. Vassen, Adhesion Mesurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings, edited by K.L. Mittal, STP 640 (ASTM, Philadelphia, PA, 1978), p122

/65/ R. Jacobsson, Thin Solid Films 34, 191 (1976)

/66/ D.W. Butler, J. Phys. E3, 979 (1980)

/67/ B.N. Champman, J. Vac. Sci. Technol. 11, 106 (1970)
/68/ T. Sumomogi and K. Kuwahara, Thin Solid Films 79, 91 (1981)
/69/ P.K. Mehrotra and D.T. Quinto, J. Vac. Sci. Technol. A3, 2491 (1985)
/70/ A.J. Perry, P. Laeng and H.E. Hintermann, in Proceedings of the 8th International Conference on Chemical Vapor Deposition (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981), p475
/71/ P. Laeng, and P.A. Steinmann, in Ref. 70, p723
/72/ H.E. Hintermann, P. Laeng, and P.A. Steinmann, in Proceedings of the International Ion Engineering Congress, ISIAT'83, Japan, 1983, p1115
/73/ J. Valli, V. Makela, A. Matthews and V. Murawa, J. Vac. Sci. Technol. A3, 2411 (1985).
/74/ O.S. Heavens, J. Phys. Rad. 11, 355 (1950)
/75/ J. Oroshnik and W.K. Croll, in Ref. 55, p158
/76/ A.J. Perry, Thin Solid Films 81, 357 (1981)
/77/ P.J. Burnett and D.S. Rickerby, Thin Solid Films 157, 233 (1989)
/78/ A. Turos and G. Meyer, Nucl. Instrum. Methods, B4, 92 (1984).
/79/ L.R. Doolittle, Nucl. Instrum. Methods B9, 344 (1989).
/80/ H.J. Bierfeld, private Mitteilung
/81/ J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, (Pergamon Press, New York, 1985).
/82/ M. Nishibori, K. Kinosita, Thin Solid Films 48, 325 (1978)
/83/ D. Newey, M.A. Wilkins, H.M. Pollock, J. Phys. E15, 119 (1982)
/84/ W. Weiler, H. Fischer, Materialprüfung 28(10), 311 (1986)
/85/ W. Beyer and H. Ovelhof, Semiconductors and Semimetals 21,part c, p257
/86/ X. Jiang, M. Wang, K. Schmidt, E. Dunlop, J. Haupt, and W. Gissler, J. Appl. Phys. 69, 3053 (1991)
/87/ J. Robertson, "Diamond and diamondlike Carbon Films" on NATO Advanced Study Institute, Pisa, Italy, (1990), ed. J.C. Angus et al, (plenum 1991).
/88/ S.H. Whang, D.E. Polk, and B.C. Giessen, in Proceedings of the 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals, 1981(Japan Institute of Metals, Sendai, 1982), p1365
/89/ L.A. Davis, Sri. Metall. 9, 431 (1975)
/90/ R. Hill, The Mathematical Theory of Plasticity, (Oxford Univercity Press, London, 1967), p213
/91/ H. Kimura and T. Masumoto, in Amorphous Metallic Alloys, edited by F.E. Luborsky (Butterworths, London, 1983), p187
/92/ P.J. Burnett and D.S. Rickerby, Thin Solid Films 154, 403 (1987)

/93/ C. Benndorf, E. Boettger, M. Fryda, H.G. Haubold, C.-P. Klages and H. Köberle, Synthetic Metals 41-43, 4055 (1991)

/94/ M. Witlmer, D. Vgolini, J. Eitler and P. Oelhafen, Appl. Phys. A 48, 559 (1989)

/95/ X. Jiang, W. Beyer, and K. Reichelt, J. Appl. Phys. 68, 1378 (1990)

/96/ G.M. Hamilton and L.E. Goodman, J. Appl. Mech. 33, Trans ASME, 371 (1966)

/97/ C.-P. Klages, H. Köberle, M. Bauer, and R. Memming, Proc. First International Symposium on Diamond and Diamondlike Films, Los Angeles, California, May 7-12, 1989.

/98/ W.v. Duyn and B.V. Lochem, 1st Int. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE' 88), Garmisch-Partenkirche, September 19-23, 1988

/99/ I.N. Frantsevich, E.A. Zhurakovskii, and A.B. Lyashenko, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 3, 6 (1967)

/100/ E. Török, A.T. Perry, L. Chollet, and W.D. Sproul, Thin Solid Films 153, 37 (1987)

/101/ K.I. Portnoi, A.A. Mukasev, V.N. Gribkov, and Yu V. Levinskii, Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 65, 406 (1968)

/102/ J.E. Sundgren, Thin Solid Films 128, 21 (1985)

/103/ C. Weissmantel and C. Hamann, in "Grundlagen der Festkörperphysik" (Springer, Berlin, 1980)

/104/ G.M. Pharr and W.C. Oliver, J. Mater. Res. 4, 94 (1989)

/105/ M. Wang, and K. Reichelt, wird veröffentlicht

/106/ R.C. Buschert, P.N. Gibson, W. Gissler, J. Haupt, A. Manara, X. Jiang, and K. Reichelt, Surface and Interface Analysis 16, 510 (1990)

/107/ C.C. Chen und A.A.Hendrickson, in The Science of hardness testing and its research applications, American Society for metals, Metals Park, OH, 1973, Eds: J.H.Westbrook and H.Conrad, Chapt. 21

/108/ G.P. Upit und S.A.Varchenya, in Ref. 107, Chapt. 10

/109/ M. Braunovic, in Ref. 107, Chapt.27

/110/ G. Simmons und H. Wang, in Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook, Second Edition, The M.I.T Press, Cambridge, Massachusetts, and London, England,1971

/111/ J.J. Gilman, in Ref. 107, Chapt. 4

/112/ V.G. Eremenko und V.I. Nikitenko, Physica Status Solidi, (a), 14, 317 (1972)

/113/ B.R. Lawn und T.R. Wilshaw, J. Mater. Sci., 10, 1049 (1975)

/114/ J.T. Hagan, J. Mater. Sci., 14, 2975(1979)

/115/ B.R. Lawn und A.G. Euans, J. Mater. Sci., 12, 2195 (1977)
/116/ G.M. Pharr, W.C. Oliver und D.R. Clarke, Scipta Metallurgica, 23, 1949 (1989)
/117/ G.M. Pharr, W.C. Oliver und D.S. Harding, J. Mater. Res., 6, 1129 (1991)

Im Rahmen dieser Arbeit Entstandene Veröffentlichungen:

1. Properties of Ti-Containing Amorphous Hydrogenated Carbon Films,
   M. Wang, K. Schmidt, K. Reichelt, H. Dimigen, and H. Hübsch,
   Surface & Coatings Technologgies 47, 691 (1991)

2. Adhesion of a-C:H films on Silicon Substrates and its Enhancement,
   M. Wang, X. Jiang, B. Stritzker,
   Thin Solid Films 197, 57 (1991)

3. Properties of Metal-Containing Amorphous Hydrogenated Carbon Films,
   M. Wang, K. Schmidt, K. Reichelt, H. Dimigen, and H. Hübsch,
   J. Material Research, (1992), wird veröffentlicht

4. Elastic Constants and Hardness of Ion Beam Sputtered TiNx Films Measured by Brillouin Scattering and Depth-Sensing Indentation,
   X. Jiang, M. Wang, K. Schmidt, E. Dunlop, J. Haupt and W. Gissler,
   J. Appl. Phys. 69, 3053 (1991)

5. The Properties of W-C:H Films Deposited by Reactive Sputtering,
   M. Wang, K. Schmidt, K. Reichelt, X. Jiang, H. Hübsch, and H. Dimigen,
   J. Material Research, (1992), wird veröffentlicht

6. Dependences of Hardness and Young's Modulus on The Indentation Depth
   M. Wang and K. Reichelt,
   wird veröffentlicht.

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Reichelt, der diese Arbeit anregte und betreute. Sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und seine vielen neuen Ideen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. E. Lugscheider danke ich für die Möglichkeit zur Promotion an der RWTH Aachen, die Betreuung dieser Arbeit als erster Referent und die wertvollen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Nickel danke ich für die Übernahme des Korreferats zu dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. B. Stritzker und Herrn Priv. Doz. Dr. S. Mantl danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit während meiner Promotion.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. H. Dimigen und Herrn Hübsch vom FhG-IST in Hamburg für die Präparation der Me-C:H-Schichten. Herrn Dr. W. Gissler von Euroatom Ispra, Herrn Dr. W. Beyer und Herrn Dipl. Phys. K. Schmidt bin ich zu Dank für die erfolgreiche Zusammenarbeit verpflichtet. Frau S. Mesters und Frau E.M. Würtz danke ich für die technische Hilfe und Herrn H. Geisler und Herrn H.B. Ix für ihre Unterstützung in vielen Verwaltungsangelegenheiten.

Schließlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. A. Lubig für das Korrigieren des Manuskripts, Frl. A. Fink für die Hilfe beim Schreiben der Arbeit.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2595
März 1992
ISSN 0366-0885