

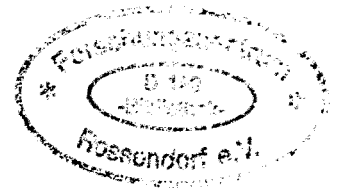
WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE

FZR-337

Januar 2002

ISSN 1437-322X

Archiv-Ex.



Clemens Fitz

Entwicklung und Relaxation mechanischer Spannungen in Bornitrid-Schichten

Herausgeber:
Forschungszentrum Rossendorf e.V.
Postfach 51 01 19
D-01314 Dresden
Telefon +49 351 26 00
Telefax +49 351 2 69 04 61
<http://www.fz-rossendorf.de/>

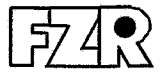
Als Manuskript gedruckt
Alle Rechte beim Herausgeber

FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE

FZR-337

Januar 2002



Clemens Fitz

**Entwicklung und Relaxation mechanischer
Spannungen in Bornitrid-Schichten**

Dissertation

Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Forschungszentrum Rossendorf e.V.

Entwicklung und Relaxation mechanischer Spannungen in Bornitrid-Schichten

von der
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden
genehmigte

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Clemens Fitz
geboren am 14.12.1967 in Offenburg, Deutschland

Dresden 2001

Eingereicht am 16. Juni 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Möller
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hofsäss
3. Gutachter: Prof. Dr. F. Richter

Verteidigt am 13. November 2001

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen	iii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Phasen des Bornitrid	3
2.2 Verfahren zur Schichtabscheidung	6
2.3 Depositionsparameter für kubisches Bornitrid	10
2.4 Lagenstruktur von Bornitrid-Schichten	15
2.5 Wachstumsmodelle für kubisches Bornitrid	18
2.6 Mechanische Spannungen	23
2.7 Methoden zur Spannungsreduzierung	28
2.8 Zielstellung dieser Arbeit	31
3 Experimentelles	33
3.1 Ionenstrahlgestützte Schichtabscheidung von Bornitrid	33
3.2 In-Situ Spannungsmessung	36
3.2.1 Aufbau eines Instrumentes zur in-situ Messung mechanischer Spannungen	37
3.2.2 Datenanalyse	40
3.3 In-Situ Ellipsometrie	43
3.4 Polarisierete Infrarot-Reflexions-Spektroskopie	47
3.5 Transmissionselektronenmikroskopie	53
3.6 Ionenstrahlanalytik	54
4 Ergebnisse und Diskussion	57
4.1 In-Situ Untersuchung mechanischer Spannungen während des Schichtwachstums	57
4.1.1 Evolution mechanischer Spannungen in Bornitrid	58
4.1.1.1 Spannungstiefenprofil in turbostratischem Bornitrid	58
4.1.1.2 Spannungstiefenprofil in kubischem Bornitrid	62
4.1.1.3 Diskussion der Ergebnisse	66
4.1.1.4 Zusammenfassung	72
4.1.2 Einfluss der Wachstumsparameter auf die Schichtspannung	73
4.1.2.1 Variation des Argon/Stickstoff-Verhältnisses	73
4.1.2.2 Variation der Ionenenergie	76

4.1.2.3	Variation der Ion/Boratom-Ankunftsrate	78
4.1.2.4	Variation der Abscheidetemperatur	81
4.1.2.5	Diskussion der Ergebnisse	84
4.1.2.6	Zusammenfassung	88
4.2	Methoden zur Spannungsrelaxation nach der Schichtabscheidung	89
4.2.1	Spannungsrelaxation durch Tempern bis 670°C	89
4.2.1.1	Spannungsrelaxation in turbostratischen Bornitrid-Schichten	91
4.2.1.2	Spannungsrelaxation in kubischen Bornitrid-Schichten	95
4.2.1.3	Tiefenaufgelöste Spannungsmessung nach dem Tempern	100
4.2.1.4	Diskussion der Ergebnisse	102
4.2.1.5	Zusammenfassung	104
4.2.2	Spannungsrelaxation durch Argon-Nachimplantation	104
4.2.2.1	Argon-Nachimplantationen bei RT und 340°C	107
4.2.2.2	Diskussion der Ergebnisse	112
4.2.2.3	Zusammenfassung	114
4.3	Wachstum von gering verspannten Bornitrid-Schichten	115
4.3.1	Simultane mittelenergetische Argon- und Stickstoff-Implantation	117
4.3.2	Diskussion der Ergebnisse	120
4.3.3	Zusammenfassung	122
5	Zusammenfassung und Ausblick	123
	Abbildungsverzeichnis	129
	Tabellenverzeichnis	130
	Literaturverzeichnis	131
	Danksagung	140
	Erklärung	142
	Thesen	143

Verzeichnis der Abkürzungen

AC	Alternating Current	HPHT	High Pressure, High Temperature
a-C	Amorphous Carbon	HPRTE	High Precision Real Time Ellipsometry
ADC	Analog Digital Converter	HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
AES	Auger Electron Spectroscopy	IAPLD	Ion Assisted Pulsed Laser Deposition
amu	Atomic Mass Unit	IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
cBN	Kubisches Bornitrid	IBS	Ion Beam Sputtering
CVD	Chemical Vapour Deposition	ICP	Inductively Coupled Plasma
DC	Direct Current	J/a	Ion- zu Boratom-Flussdichte-Verhältnis
d_f	Schichtdicke	J/ϕ_{ges}	Ion zu Gesamtatom Flussdichte-Verhältnis
d_s	Substratdicke	LO	Longitudinal Optisch
DLC	Diamond Like Carbon	MSIBD	Mass Selected Ion Beam Deposition
E_f	linearer Elastizitätsmodul der Schicht	PII	Plasma Immersions Implantation
E_s	linearer Elastizitätsmodul des Substrats	PIRR	Polarisierte Infra-Rot Reflexion
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	PSD	Position Sensitive Diode
E_{ion}	Ionenenergie	PVD	Physical Vapour Deposition
ERD	Elastic Recoil Detection	$\frac{P_{ges}}{\phi_{ges}}$	Gesamtimpuls des Ionenbombardements pro deponiertem Schichtatom
FFT	Fast Fourier Transform		
FPUW	Force Per Units Width		
FTIR	Fourier Transform InfraRed		
hBN	Hexagonales Bornitrid		
HF	Hochfrequenz		

$\frac{P_{sc}}{\phi_{ges}}$	Impulsübertrag in einem Ein- fachstoß pro deponiertem Schichtatom	wBN	Wurzitisches Bornitrid
QM	Quarz Monitor	XPS	X-ray Photoelectron Spectros- copy
R	Krümmungsradius des Biege- balkens	XRD	X-Ray Diffraction
rBN	Rhomboedrisches Bornitrid	Y_f	biaxialer Elastizitätsmodul der Schicht
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy	Y_s	biaxialer Elastizitätsmodul des Substrats
RT	Raum-Temperatur	α_f	thermischer Ausdehnungskoeff- fizient der Schicht
RTSE	Real Time Spectroscopic Ellipsometry	α_s	thermischer Ausdehnungskoeff- fizient des Substrats
$S(z)$	gemittelte globale Spannung	Γ	Schichtwachstumsrate
SAW	Surface Acoustic Wave	γ	natürliche Dämpfungskonstante des Phonons
SEM	Scanning Electron Microscope	ε_f	Verzerrung der Schicht
S_{int}	Intrinsische Spannung	ν_f	Poisson-Zahl der Schicht
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter	ν_s	Poisson-Zahl des Substrats
S_{ther}	Thermische Spannung	ρ	Dichte
T	Substrattemperatur	$\sigma(z)$	tiefenaufgelöste instantane Spannung
ta-C	Tetrahedral Amorphous Carbon	Ω^2	Oszillatorstärke
tBN	Turbostratisches Bornitrid	ω_0	Resonanzfrequenz
TO	Transversal Optisch		
TOF	Time Of Flight		
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum		

1 Einleitung

Kubisches Bornitrid (cBN) ist aufgrund seiner aussergewöhnlichen mechanischen, thermischen, elektrischen und optischen Eigenschaften ein äusserst interessantes Material. Nach Diamant ist cBN mit einer Vickers-Härte von $H_V = 48$ GPa die härteste bekannte intrinsische Verbindung und gehört zur Klasse der „Superharten Materialien“ ($H_V > 40$ GPa) [1]. Da cBN im Gegensatz zu Diamant nicht mit ferrithaltigen Metallen reagiert [2], und bei vergleichsweise tiefen Temperaturen ($T > 100^\circ\text{C}$) [3, 4] hergestellt werden kann, ist die Anwendung von cBN-Schichten zum Verschleißschutz naheliegend. Desweiteren ist cBN bis zu Temperaturen von 1300°C chemisch stabil gegen eine Oxidation [2, 5], was für die zerspanende Metallbearbeitung von besonderem Interesse ist. Im Vergleich mit anderen Gruppe IV und III-V Verbindungen besitzt cBN die grösste Bandlücke ($E_g \approx 6$ eV) und ist mit Beryllium und Silizium sowohl p- als auch n-Typ dotierbar. Mikroelektronische Bauelemente basierend auf cBN-Schichten können aufgrund der grossen Bandlücke bei hohen Temperaturen betrieben werden, und eine bis zu 630°C arbeitende Diode aus cBN-Einkristallen wurde von Mishima et al. [6] vorgestellt. Aufgrund der indirekten Bandlücke ist cBN jedoch für UV-LED's oder UV-Detektoren nicht prädestiniert und Verbindungen wie GaN unterlegen. Weiter ist cBN aufgrund der sehr guten thermischen Leitfähigkeit ($13 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [7] interessant, da mit zunehmender Miniaturisierung der Bauelemente die Wärmeabfuhr immer kritischer wird. Eine Verwendung von cBN-Schichten zur Oberflächenvergütung ergibt sich aus der optischen Transparenz im sichtbaren und Infrarotbereich.

Polykristallines cBN wurde 1957 erstmals von Wentdorf [8] in einem Hochdruck-Hochtemperatur- (HPHT) Verfahren synthetisiert. Die Herstellung von cBN-Schichten wird seit Ende der achtziger Jahre weltweit intensiv untersucht. Mittlerweile können cBN-Schichten mit verschiedenen ionengestützten CVD- und PVD-Verfahren routinemässig präpariert werden. Entscheidend für die Deposition von cBN-Schichten ist, unabhängig vom verwendeten Verfahren, dass die wachsende Schicht mit energetischen Teilchen (typischerweise Ionen mit $100 \text{ eV} \leq E_{ion} \leq 1000 \text{ eV}$) bestrahlt wird, ansonsten wächst nur eine sp^2 -hybridisierte BN-Phase. Die resultierenden Schichten zeigen eine charakteristische Lagenstruktur aus sp^2 - und sp^3 -gebundenen BN-Phasen, die cBN-Teilschicht ist nanokristallin mit typischen Kristallitgrössen von 20 nm, und der Grad an Verunreinigungen ist sehr gross, so dass gegenwärtig die Qualität der cBN-Schichten für mikroelektronische Anwendungen nicht ausreicht. Der tribologische Einsatz von cBN-Schichten ist daher nach dem gegenwärtigen Wissensstand der realistischste.

Die Nutzung des kubischen Bornitrid für Verschleißschuttschichten oder elektronische Bauelemente erfordert Schichtdicken $> 1 \mu\text{m}$. Dass cBN-Schichten bislang nicht technologisch genutzt werden, liegt an den sehr grossen intrinsischen Druckspannungen, von bis zu

–25 GPa, welche infolge des für cBN-Wachstum essentiellen Ionenbeschusses entstehen. Überschreitet die Kraft, welche durch die Schicht auf die Substrat-Schicht-Grenzfläche wirkt, einen kritischen Wert, so platzt die Schicht vom Substrat ab. Infolgedessen sind die cBN-Schichtdicken in gängigen *ionenstrahl-* oder *plasmagestützten* Verfahren auf wenige 100 nm beschränkt. Bis heute ist die Herstellung dicker, haftender cBN-Schichten schwierig und wurde bisher nur von wenigen Gruppen berichtet [9, 10, 11, 12, 13].

Obwohl die intrinsischen Spannungen bislang jede Anwendung von cBN-Schichten verhindern, sind die Mechanismen der Spannungsbildung und die Funktion der intrinsischen Spannung für die Nukleation und das Wachstum von cBN nicht verstanden. Es ist insbesondere nicht klar, ob Spannungen für das cBN-Wachstum ursächlich sind oder nur als Begleiterscheinung des Ionenbeschusses während der Abscheidung auftreten.

In diesem Kontext ergibt sich die Motivation für diese Arbeit wie folgt: Die intrinsische Spannung soll in-situ während der Schichtabscheidung mit einer Tiefenauflösung im Nanometerbereich untersucht werden. Die berechneten Spannungstiefenprofile ermöglichen dann erstmals Aussagen über die intrinsischen Spannungen während der cBN-Keimbildung und des cBN-Wachstums. Ex-situ Spannungsmessungen, welche einen über die Schichtdicke gemittelten Spannungswert liefern, können nicht für solche Studien verwendet werden. Desweiteren können existierende phänomenologische Modelle, welche zur Beschreibung des cBN-Wachstums genutzt werden, durch tiefenaufgelöste Messungen auf ihre Richtigkeit untersucht werden. Für die Abscheidung dicker, haftender cBN-Schichten müssen die intrinsischen Druckspannungen reduziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher die Beziehung zwischen den Depositionsparametern und der intrinsischen Schichtspannung untersucht, so dass beurteilt werden kann, ob das Wachstum gering verspannter cBN-Schichten durch eine Variation der Depositionsparameter möglich ist. Das optische Instrument, welches zur Spannungsmessung aufgebaut wird, soll auch in-situ zur Spannungsmessung während einer Temperung und Ionenimplantation eingesetzt werden. Hierzu müssen Störungen der Messung durch thermisch verursachte Probendejustagen effektiv kompensiert werden. Der Antrieb, in-situ während einer Nachbehandlung die Spannung zu messen, rührt daher, dass Aussagen zu den an der Spannungsrelaxation beteiligten Prozessen und deren Zeitkonstanten möglich werden. Desweiteren kann durch in-situ Messungen die thermische und intrinsische Spannung getrennt bestimmt werden. Diese Informationen können nur aus in-situ Spannungsmessungen ermittelt werden.

Die Ergebnisse der in-situ Spannungsmessung dienen im weiteren dazu ein Verfahren zu entwickeln, welches die Herstellung gering verspannter, haftender cBN-Schichten ermöglicht, was die Grundvoraussetzung einer technologischen Verwendung und nachfolgenden Kommerzialisierung von cBN-Schichten bildet. Als Hauptergebnis dieser Arbeit wird dann gezeigt, dass das kontinuierliche Wachstum von wenig verspannten cBN-Schichten ($S_{cBN} \approx -1.4$ GPa) durch simultane mittelenergetische Ionenbestrahlung in einem Prozessschritt möglich ist.

2 Grundlagen

2.1 Phasen des Bornitrid

Bor und Stickstoff stehen in der 2. Periode der III und V Hauptgruppe des Periodensystems. Gemäß der Oktettregel bilden Bor und Stickstoff Verbindungen, die isoelektronisch zu Kohlenstoff Verbindungen sind. Es ist daher nicht verwunderlich, dass Bornitrid und Kohlenstoff in gleichen Kristallstrukturen vorkommen.

Kubisches Bornitrid (cBN) kristallisiert wie Diamant in einer Zinkblendestruktur, dabei wird jedes B Atom tetraedrisch mit vier N Atomen gebunden. Die {111}-Ebenen sind in einer 3-Lagen (ABC...) Stapelfolge angeordnet, siehe (Abb. 2.1). Die tetraedrische Anordnung der kovalenten Bindung und die sehr kleinen interatomaren Abstände führen zur extremen Härte der sp^3 -hybridisierten Strukturen. Hexagonales Bornitrid (hBN) besteht aus planar sp^2 -gebundenen Ebenen, die im Gegensatz zu Graphit nicht gegeneinander verschoben und in einer AA'A...Stapelfolge in [0001]-Richtung angeordnet sind. Diese Stapelfolge entsteht durch Verdrehen zweier benachbarter Ebenen um 180° , siehe (Abb. 2.1). Bedingt durch die schwachen van-der-Waals Bindungen zwischen benachbarten Ebenen gehören die sp^2 -gebundenen Phasen nicht zur Klasse der superharten Materialien. Durch eine veränderte Stapelfolge entstehen je eine weitere metastabile sp^2 - und sp^3 -gebundene BN Kristallstruktur. Die Anordnung der sp^2 -gebundenen Ebenen in einer ABC... Stapelfolge erzeugt das rhomboedrische Bornitrid (rBN), welches die gleiche Struktur wie rhomboedrischer Graphit besitzt. Wurztisches Bornitrid (wBN) entsteht durch die Anordnung von sp^3 -Ebenen in einer AA'A... Stapelfolge. Strukturell sind die einzelnen Ebenen indentisch mit {111}-Ebenen des cBN. Eine Übersicht über die Strukturdaten der Bornitridphasen ist in Tab. 2.1 gegeben.

Neben den Bornitrid-Modifikationen mit einer geordneten Stapelfolge der sp^2 -gebundenen Ebenen ist noch das sogenannte turbostratische Bornitrid (tBN) bekannt [16, 17]. tBN besteht aus zufällig gestapelten sp^2 -gebundenen Ebenen die um die c-Achse gegeneinander verdreht sein können. Charakteristisch für tBN ist der, im Vergleich zu hBN, vergrößerte Abstand zwischen den basalen Ebenen und die reduzierte Kohärenzlänge in den Ebenen. Bei der Abscheidung von BN-Schichten auf z.B. Silizium-Substrat spielen tBN-Schichten eine bedeutende Rolle. Unabhängig von der benutzten Abscheidemethode wird immer eine sp^2 -gebundene Schicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und BN-Schicht beobachtet [18] (siehe Kap. 2.4). Diese Schicht wird üblicherweise als hBN bezeichnet. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grenzsichten bestehen jedoch aus basalen Ebenen, die nur über einige nm ausgerichtet sind. Daher ist für solche sp^2 -gebundenen Schichten die Nomenklatur tBN besser geeignet [19].

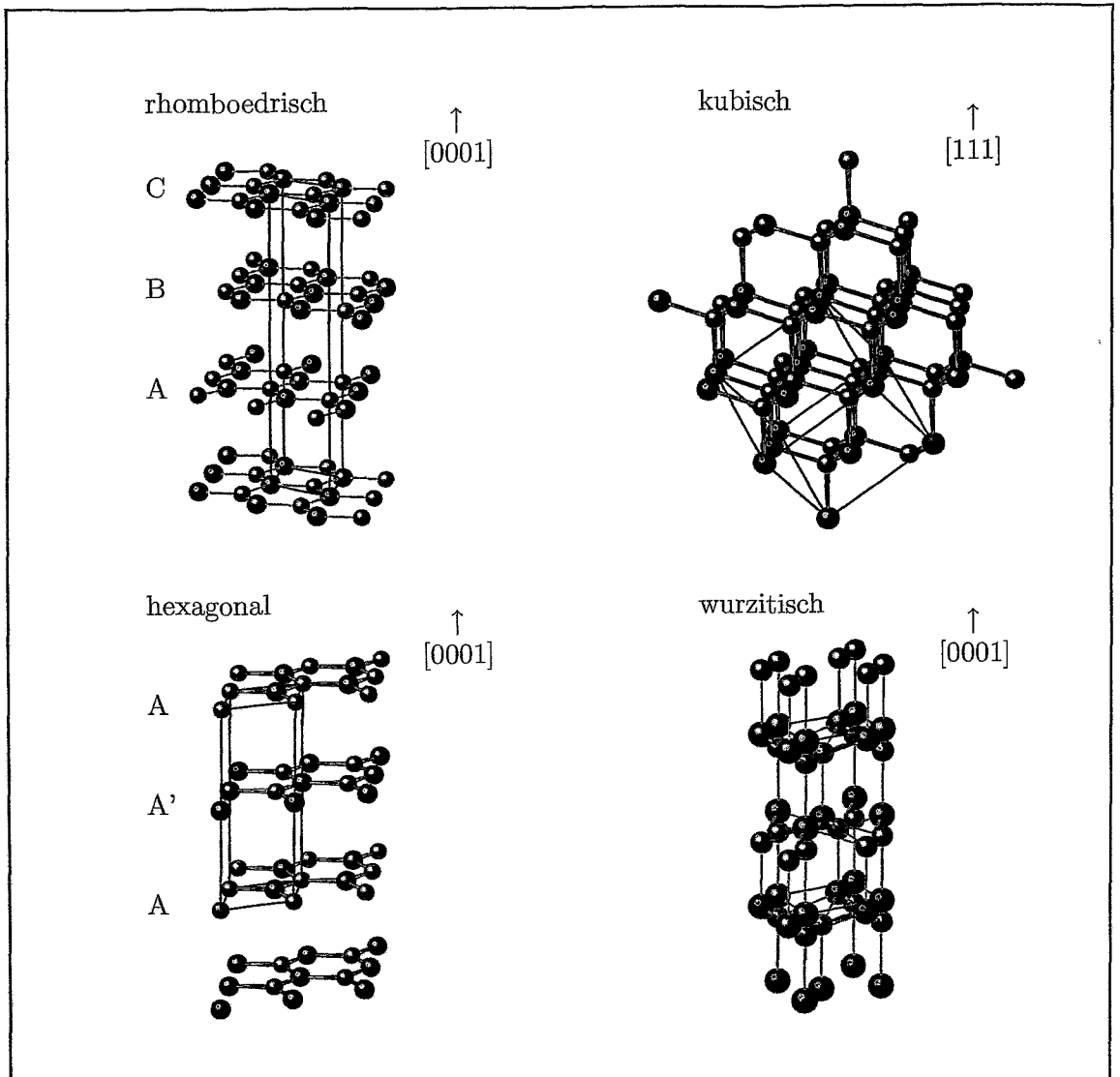


Abbildung 2.1: Strukturen der sp^2 -gebundenen Phasen rBN und hBN und der sp^3 -gebundenen Phasen cBN und wBN. Durch Stauchung der basalen Ebenen werden martensitische (diffusionslose) Übergänge zwischen den Phasen mit gleicher Stapelfolge ermöglicht (rBN \rightarrow cBN und hBN \rightarrow wBN) [14].

Phase	a(Å)	c(Å)	Atomkoordinaten
hBN	2.5043	6.6562	B: (0,0,0),(2/3,1/3,1/2) N: (2/3,1/3,0), (0,0,1/2)
rBN	2.5042	9.99	B: (0,0,0),(2/3,1/3,1/3),(1/2,2/3,2/3) N: (2/3,1/3,0),(1/3,2/3,1/3),(0,0,2/3)
cBN	3.6153		B: (0,0,0),(1/2,1/2,0),(0,1/2,1/2),(1/2,0,1/2) N: (1/4,1/4,1/4),(3/4,3/4,1/4),(1/4,3/4,3/4),(3/4,1/4,3/4)
wBN	2.5505	4.210	B: (0,0,0),(1/3,2/3,1/2) N: (0,0,3/8),(1/3,2/3,7/8)

Tabelle 2.1: Strukturdaten der Bornitridphasen (entnommen aus [15]).

Kohlenstoff bildet ebenfalls amorphe Modifikationen (a-C). Der Anteil von sp^3 -Bindungen beträgt bis zu 90%. Solche Kohlenstoffverbindungen werden auch als "diamond like carbon" (DLC) oder als tetragonaler amorpher (ta-C) Kohlenstoff bezeichnet. Die Ausbildung einer amorphen (a-BN) Phase ist unwahrscheinlich, da der ionische Anteil der BN-Bindungen bewirkt, dass die Bildung von B-B- und N-N-Bindungssequenzen im BN-Netzwerk energetisch ungünstig ist [20, 21]. Dennoch wird in der Literatur die Bezeichnung a-BN oft für einen wenige nm breiten Bereich an der Substrat-Schicht-Grenzfläche verwendet, den man bei der Ionenunterstützten BN-Abscheidung beobachtet. Hoffsäss et al. [22] schlugen vor, dass die amorphe Grenzschicht durch Ionenmischen mit dem Substratmaterial erzeugt wird. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass die Dicke der amorphen Schicht vergleichbar mit der Ionenreichweite ist. In-situ ellipsometrische Messungen haben mittlerweile gezeigt, dass die amorphe Schicht im wesentlichen geschädigtes Silizium ist und nicht a-BN [23].

Das p - T -Gleichgewichtsphasendiagramm von Bornitrid ist für das Verständnis der Wachstumsmechanismen von großer Bedeutung (vergleiche hierzu Kap. 2.5). Das bis zum Jahre 1994 akzeptierte cBN/hBN-Phasendiagramm von Corrigan und Bundy [24] sagte voraus, dass wie beim Kohlenstoff die graphitische Phase (hBN) unter Normalbedingungen stabil ist. Die Bestimmung der p - T -Gleichgewichtslinie erfolgte hierbei durch HPHT cBN-Syntheseexperimente [25] und eine Extrapolation ausgehend vom Kohlenstoffphasendiagramm. Basierend auf der Messung thermodynamischer Grössen wurde von Solozhenko [26] das Phasendiagramm neu berechnet und gezeigt, dass die cBN/hBN-Gleichgewichtslinie die Druckachse bei etwa 1600 K schneidet, siehe Abb. 2.2. Dieses Ergebnis wurde mittlerweile sowohl durch parameter-freie *ab-initio*-Rechnungen [27] als auch kalorimetrische Messungen [28] bestätigt. Obwohl demnach cBN bei Normalbedingungen die stabile Phase ist, kommt cBN nicht in der Natur vor. Gemäss der „Ostwaldschen Stufenregel“ geht ein polymorphes System bei Entzug von Energie nicht direkt in den energieärmsten Zustand über, sondern durchläuft nacheinander dazwischenliegende me-

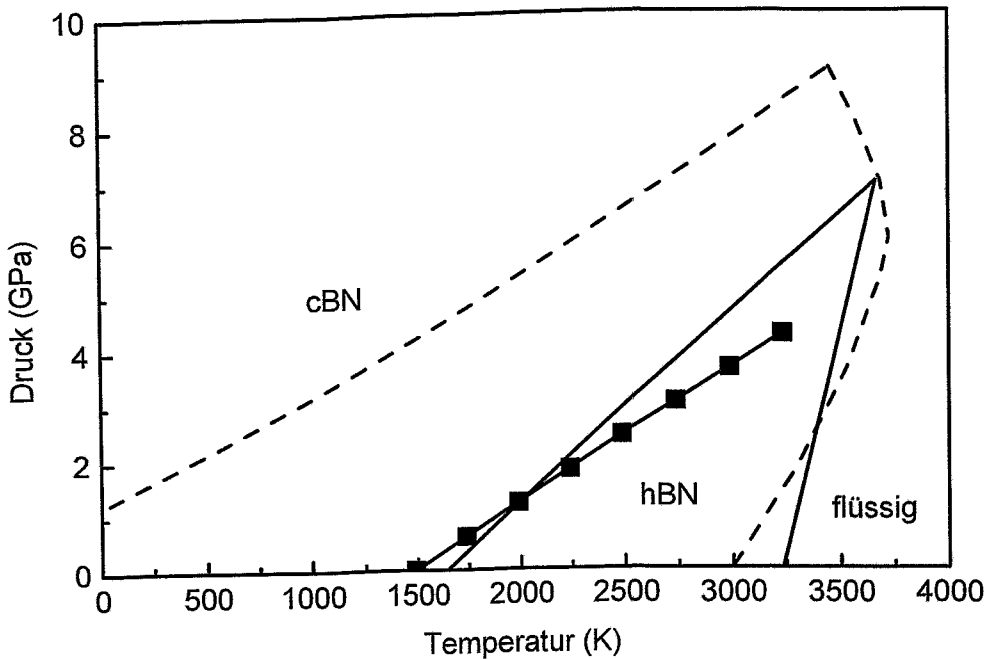


Abbildung 2.2: Berechnete Gleichgewichtslinie im p - T -Phasendiagramm nach Albe [27] (schwarze Kästchen). Im Vergleich dazu das Phasendiagramm nach Solozhenko [26] (durchgezogene Linie) und die ursprüngliche Variante von Corrigan und Bundy [24] (gestrichelte Linie).

tastabile Phasen. Für den Fall des Kohlenstoff musste als Erweiterung der „Ostwaldschen Stufenregel“ die „Ostwald-Volmer“-Regel eingeführt werden, wonach bei Energieentzug zuerst die weniger dichte Phase (also Graphit) gebildet wird. Da jedoch hBN die weniger dichte und metastabile Phase ist, erklären beide Gesetze die bevorzugte Bildung von hBN. Für die cBN-Synthese muss folglich eine signifikante kinetische Barriere bestehen. In der Tat zeigen Hochdruck-Experimente bei Raumtemperatur, dass die cBN-Synthese nur für hohe Drücke ($P > 2$ GPa) möglich ist [29]. Wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird, ist auch die Abscheidung von cBN-Schichten nur bei Nichtgleichgewichts-Bedingungen möglich.

2.2 Verfahren zur Schichtabscheidung

Nach der ersten erfolgreichen HPHT-Synthese von cBN-Kristallen im Jahre 1957 [8] unternahm man 1980 erste Anstrengungen cBN-Schichten herzustellen [30]. In der Zwischenzeit ist die routinemäßige Herstellung von cBN-Schichten mit einer Reihe verschiedener **ionenstrahlgestützter** und **plasmagestützter** Verfahren möglich. In diesem Kapitel werden PVD- (Physical vapour deposition) und CVD- (Chemical vapour deposition) Verfahren

zur cBN-Schichtherstellung vorgestellt und bezüglich ihrer Vor- und Nachteile verglichen¹.

Bei CVD-Verfahren werden die Precursoren, die die schichtbildenden Konstituenten enthalten, gasförmig bereitgestellt, während PVD-Verfahren mindestens eine feste Ausgangssubstanz verwenden. Allen Verfahren für die Abscheidung von cBN-Schichten ist jedoch gemein, dass die wachsende Schicht mit energetischen Teilchen bestrahlt werden muss. Rein thermische CVD-Verfahren, die unter Bedingungen nahe am thermischen Gleichgewicht arbeiten, resultieren nur in sp^2 -gebundenen BN-Schichten. Dies legt den Schluss nahe, dass chemische Prozesse an der Oberfläche nicht maßgebend für das cBN-Wachstum sind. Die für die Herstellung von cBN-Schichten benutzten Verfahren werden in **ionenstrahlgestützte** und **plasmagestützte** Verfahren unterteilt. Als Unterscheidungsmerkmal dient die Art und Weise, wie die energetischen Teilchen zum Substrat transportiert werden. Bei ionenstrahlgestützten Verfahren wird ein Gemisch aus Stickstoff- und Edelgasionen in einer Ionenquelle erzeugt. Durch Anlegen einer Spannung an die Gitter der Ionenquelle werden die Ionen mit einer Energie von typischerweise einigen 100 eV auf das Substrat beschleunigt. Simultan wird Bor durch Verdampfen mit einem Elektronenstrahl (IBAD, ion beam assisted deposition), durch Laserablation (IAPLD, ion assisted pulsed laser deposition) oder durch Ionenzerstäubung (IBS, ion beam sputtering) von einem Targetmaterial (hochreinem Bor oder gesintertem hBN) bereitgestellt (siehe Abb. 2.3). Die BN-Schicht wird somit durch einen simultanen Ionen- und Neutralteilchenfluss gebildet. In plasmagestützten Verfahren werden Bor- und Stickstoffionen sowie ionisierte BN-Cluster durch Anlegen einer Spannung aus der Randschicht des Plasmas extrahiert (siehe Abb. 2.4). Typische Vertreter dieser Technik sind plasmagestützte CVD-Verfahren oder PVD-Verfahren wie das Dioden- und Magnetronsputtern, wobei an das Substrat eine Gleich- (DC, Direct Current) bzw. Hochfrequenzspannung (HF) angelegt wird, um die geladenen Teilchen anzuziehen.

Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte **Ion Beam Assisted Deposition**-Verfahren ist ein etabliertes Verfahren zur Abscheidung von cBN, z.B. [33, 34, 35, 36]. Der grosse Vorteil von IBAD ist, dass die Parameter der Schichtabscheidung wie z.B. das Verhältnis der Flussdichten J/a von Ionen (typisch Ar^+ , N_2^+ , N^+) und Neutralatomen (B-Atome), die Ionenenergie E_{ion} , die Substrattemperatur T und das Verhältnis von Argon zu Stickstoff in der Ionenquelle unabhängig voneinander variiert werden können. Der Einfluss der Depositionsparameter auf die Abscheidung von cBN wird daher in Kap. 2.3 eingehend untersucht. Der Nachteil von IBAD, bei Verwendung von Kaufmanionenquellen, liegt in den geringen Wachstumsraten von wenigen nm/min, die eine kommerzielle Anwendung verbieten. Gleiches gilt auch für IBED-Verfahren, die anstelle des Elektronenstrahlverdampfers eine zweite Ionenquelle zur Zerstäubung des kristallinen Bor benutzen [37, 38, 39].

Die **ionenstrahl-unterstützte Laserablation** zur Preparation von cBN Schichten wurde sowohl mit einem kontinuierlichen CO_2 -Laser [40] als auch mit gepulst arbeitenden Farbstofflasern demonstriert [3, 41, 42]. cBN-Wachstum ist bei nominell kleineren (J/a)-Verhältnissen möglich als bei IBAD. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass die ablatierten Partikel in Abhängigkeit von der Leistungsdichte im Laserpuls pro Atom eine kinetische Energie von mehreren 10 eV haben können, so dass wenig oder kein Energieeintrag durch zusätzlichen Ionenbeschuss notwendig ist [43]. Interessant ist IAPLD (*ion*

¹Da in diesem Rahmen nicht auf alle Verfahren eingegangen werden kann, sei an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von Yoshida [31] und Mirkarimi et al. [32] verwiesen.

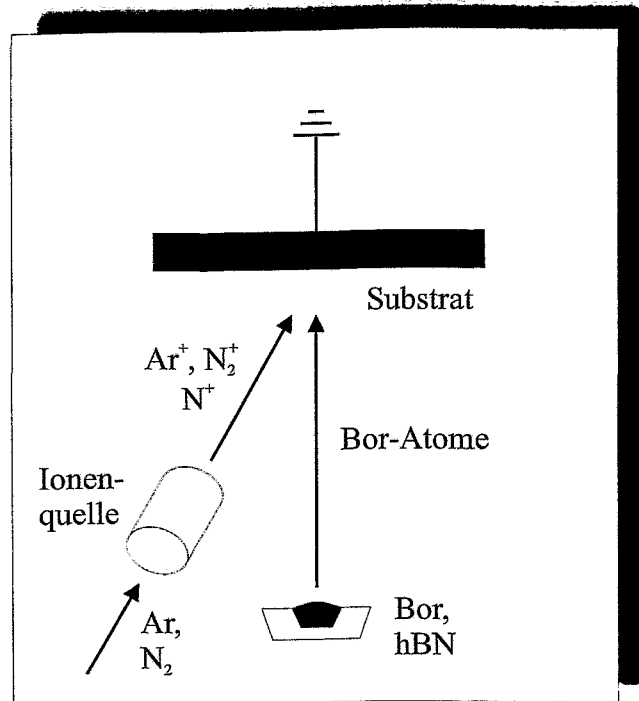


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der ionenstrahlgestützten Abscheidungsverfahren.

assisted pulsed laser deposition) aufgrund der vergleichsweise einfachen Apparaturen und der grossen Wachstumsrate von bis zu 20 nm/min. Von Nachteil ist, dass die Laser sehr teuer sind.

Plasmaunterstützte CVD-Verfahren sind für die industrielle Anwendung von großer Relevanz, da die Prozesse leicht skalierbar sind, und nicht planare Proben besser als mit ionenstrahlgestützten Techniken beschichtet werden können. cBN Wachstum wurde mit dem toxischen und explosiven Diboran (B_2H_6) [44, 45] wie auch mit weniger gefährlichen Verbindungen, z.B. N-Trimethylborazin ($\text{B}_3\text{H}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$) [46], demonstriert. Dazu wird das Diboran bzw. N-Trimethylborazin in einem Stickstoff/Argon Plasma in seine Bestandteile zerlegt und ionisiert. Das Plasma wird z.B. durch Einkoppeln von Mikrowellen in eine ECR-Quelle (electron cyclotron resonance) [47, 48], über Spulen in einer ICP-Quelle (inductively coupled plasma) [44, 49, 50] oder durch Anregung von Helikon-Moden [51] erzeugt. Mittels einer negativen Gleich- (DC, Direct Current) oder Hochfrequenzspannung (HF) werden dann die Ionen aus der Plasmarandschicht auf das Substrat bewegt. Nachteile der CVD-Verfahren sind der zusätzliche apparative Aufwand im Umgang mit den giftigen *Precursor*-Gasen, die zusätzliche Zahl unbekannter Prozessparameter und die mögliche Kontamination der Schichten mit z.B. Wasserstoff [50].

Plasmagestützte PVD-Verfahren erzeugen das für die Schichtabscheidung notwendige Bor durch Elektronenstrahlverdampfung [52], Laserablation [53, 54] oder durch Zerstäubung [55] von festen Targets (Bor, hBN, B_4C). Zur Zerstäubung werden sowohl

die klassische Diodenanordnung [12] als auch Magnetrons [56, 57, 58, 59] verwendet. Der Hochfrequenzbetrieb von Magnetrons ermöglicht die Zerstäubung von isolierenden Materialien wie z.B. hBN. Die Abscheidung im DC-Betrieb wurde durch Verwendung leitender Targets wie Bor bei Temperaturen über 800°C [60] oder B_4C [61, 62] demonstriert. Das Interesse am Magnetronspütern mit HF-Bias am Substrat besteht darin, dass relativ große Flächen mit hoher Rate beschichtet werden können, und Magnetrons seit Jahren industriell zur Abscheidung von Hartstoff- oder Metallschichten genutzt werden. Der Hauptnachteil ist, dass der Ionenfluss und der Gesamtfluss nicht getrennt variiert werden können, um den Einfluss des Teilchenbeschusses auf die Schichteigenschaften zu untersuchen.

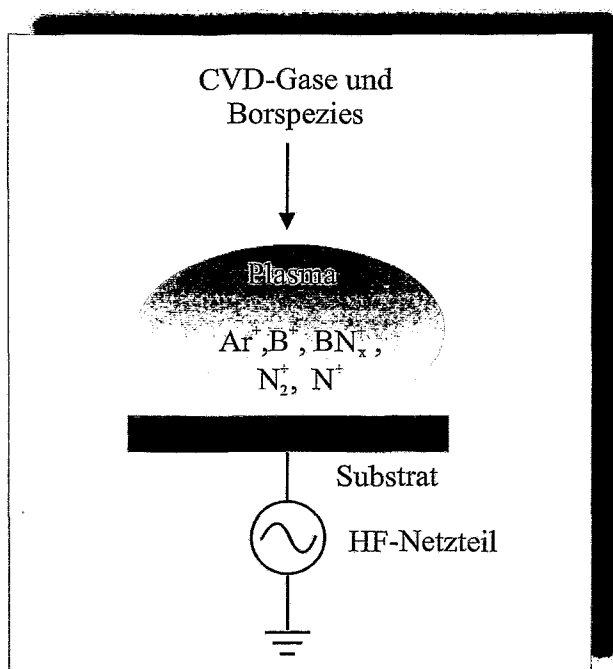


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der plasmagestützten Abscheidungsverfahren.

Ein für die Grundlagenforschung sehr interessantes und exaktes Verfahren ist die massenseparierte Ionenstrahldeposition (MSIB) [4, 63]. Die Besonderheit des Verfahrens besteht darin, dass die Schicht durch einem definierten $^{11}\text{B}^+$ - und $^{14}\text{N}^+$ -Ionenfluss unter UHV-Bedingungen wächst. Die Ionen werden in einer Hohlkathodenbogenquelle erzeugt und auf 30 keV beschleunigt. Mit einem 90° -Magnet werden die Ionen massenselektiert und anschließend in einer Abbremsenheit auf die gewünschte Energie abgebremst. Für die Abscheidung von binären Systemen muss zwischen den Massen der einzelnen Ionen umgeschaltet werden. Von den zuvor beschriebenen Verfahren unterscheidet sich MSIB durch die wesentlich verringerte Konzentration an Verunreinigungen und eine exakte Kontrolle der Energie und der Ladung bzw. der Menge der die Schicht formenden Teilchen. Die Depositionsparameter der ionengestützten Abscheidung können somit sehr genau untersucht

werden. Kommerzielle Abscheidungen sind aufgrund der extrem kleinen Wachstumsraten ($\ll 1 \text{ nm/min}$) nicht möglich.

Für das Wachstum von cBN-Schichten werden auch Plasmajets [13, 64, 65] eingesetzt. Dabei wird in einer Quarzröhre ein Argon/Stickstoff-Plasma gezündet und mit reaktiven Gasen wie BF_3 und BCl_3 gemischt. Der Plasmastrahl expandiert in eine Vakuumkammer. Durch eine negative DC-Spannung (typisch 80 V) am Substrat wird der für das cBN wesentliche Impulseintrag erzielt. Die Wachstumsraten sind extrem groß ($0.3 \mu\text{m/min}$), so dass mikrometerdicke Schichten in wenigen Minuten abgeschieden werden können. Neue Ergebnisse von Matsumoto et al. [13] belegen das Wachstum von $20 \mu\text{m}$ dicken cBN Schichten auf (100) orientiertem Silizium bei Temperaturen von 980°C . cBN-Schichten konnten bisher nicht mit dieser Dicke und mit solch hohen Wachstumsraten abgeschieden werden. Es ist jedoch zu bedenken, dass die Beschichtung technologisch interessanter Materialien, wie z.B. Stahl oder Hartmetall, bei Temperaturen von $\approx 1000^\circ\text{C}$ nicht möglich ist. Ausserdem muss geklärt werden, welche Rolle die hohe Substrattemperatur bei der Abscheidung spielt (siehe Kap. 2.7).

2.3 Depositionsparameter für kubisches Bornitrid

Ionenbeschuss

Die erfolgreiche Abscheidung von cBN-Schichten ist verknüpft mit einem Ionenbeschuss der Schicht². Dabei kann die Ionenenergie zwischen einer unteren Schwelle von $\approx 60 \text{ eV}$ bis zu 1500 eV variieren. Der Zusammenhang zwischen dem Ionenbombardement und dem cBN-Wachstum wurde eingehend untersucht und wird im folgenden zusammengefasst.

Bereits 1987 stellten Inagawa et al. [33] fest, dass cBN nur in einem bestimmten Bereich der Ionenenergie E_{ion} und der Ionenstromdichte J wächst. Der cBN-Wachstumsbereich im (E_{ion}, J) -Parameterraum wurde später auch von anderen Autoren untersucht [34, 68, 69]. In Abb. 2.5 ist der Wachstumsbereich für cBN als Funktion der Ionenenergie E_{ion} und des Ion zu Boratom Flussdichte-Verhältnisses (J/a) dargestellt. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, kann bei einer kleinen Ionenenergie E_{ion} durch Vergrössern des (J/a) -Verhältnisses cBN-Wachstum erreicht werden und umgekehrt. Bei fester Energie E_{ion} , nimmt mit steigendem (J/a) -Verhältnis die Zahl der zerstäubten Schichtatome zu. Die Nettowachstumsrate Γ ergibt sich zu:

$$\Gamma = \phi_B + \phi_N - s_{B,i}J_i - s_{N,i}J_i \quad (2.1)$$

ϕ_B und ϕ_N sind die Flussdichten der ankommenden Bor- und Stickstoffatome³, $s_{B,i}$ und $s_{N,i}$ sind die Sputterausbeuten für Bor- und Stickstoffatomen unter Ionen-Beschuss (Mit dem Index i werden Beiträge verschiedener Ionensorten berücksichtigt). Die Grenze für cBN-Wachstum ist erreicht, wenn netto gleich viele Schichtatome zerstäubt wie abgeschieden werden ($\Gamma = 0$), man spricht dann vom *Resputterlimit*. Um die beobachteten

²In der Regel werden die Schichten mit Ionen beschossen, wobei cBN-Wachstum aber auch unter Beschuss mit Neutralteilchen erfolgen kann [66, 67]

³Anstatt ϕ_B , wird in dieser Arbeit ausschließlich a für die Boratom-Flussdichte verwendet.

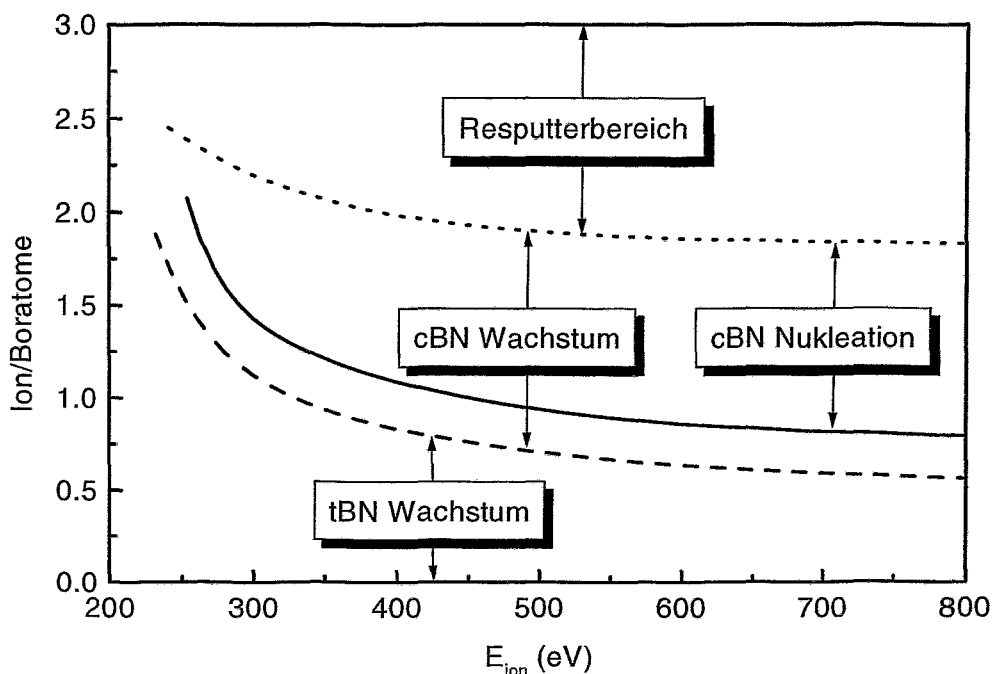


Abbildung 2.5: Wachstumsbereich der BN-Phasen in Abhängigkeit von dem (Ionen/Boratom)-Flussdichte Verhältnis (J/a) und der Ionenenergie E_{ion} . Die Darstellung folgt der Datensammlung von Reinke et al. [70] für IBAD- und IBS-Verfahren.

Grenzen des cBN-Wachstums unabhängig von den jeweiligen Werten für die Ionenstromdichte J_i , die Ionenenergie E_i , die Ionenmasse m_i , und die Gesamtstromdichte⁴ ϕ_{ges} der am Substrat ankommenden Bor und Stickstoffatome beschreiben zu können, haben Kester et al. [34] einen Universal Parameter $\frac{P_{sc}}{\phi_{ges}}$ eingeführt, den sie als maximalen Impulsübertrag in einem Einfachstoß (*Single Collision*) pro deponiertem Schichtatom bezeichnen:

$$\frac{P_{sc}}{\phi_{ges}} = \sum_i \left(\frac{J_i}{\phi_{ges}} \right) \sqrt{2m_i E_i \gamma_i} \quad (2.2)$$

$$\gamma_i = \frac{4mM_T}{(m + M_T)^2} \quad (2.3)$$

M_T ist die gemittelte Masse der Schichtkonstituenten (Bor und Stickstoff) und γ_i beschreibt den Energietransfer⁵ zwischen den Stoßpartnern für einen zentralen Stoß. Die

⁴In der Literatur wird mit a anstatt der Boratomstromdichte oft die Gesamtatomstromdichte bezeichnet. Um Verwechslungen zu vermeiden wird hier für die Gesamtatomstromdichte ϕ_{ges} verwendet.

⁵In der Ionenstrahlphysik wird $\gamma_i = \frac{4mM_T}{(m+M_T)^2} \cos^2 \nu$ als kinematischer Faktor bezeichnet, wobei die Stoßrichtung durch den Winkel ν berücksichtigt wird

Beiträge verschiedener Ionensorten (z.B. Ar^+ , N_2^+ , N^+) zum Impulsübertrag werden durch Summation über (J_i/ϕ_{ges}) berücksichtigt, wobei J_i die Ionenstromdichte der jeweiligen Ionen ist.

Von Kester et al. [34] wurden cBN-Schichten mit IBAD und IBS abgeschieden. Dabei wurde die Kaufmanionenquelle mit einem Gasgemisch aus Stickstoff und Argon bzw. Krypton oder Xenon betrieben, so dass sich der Ionenstrom aus N_2^+ , N^+ und den jeweiligen Edelgasionen (Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) zusammensetzt. Unabhängig von den verwendeten Edelgasen wurde in den Experimenten gefunden, dass cBN-Wachstum über einem kritischen (P_{sc}/ϕ_{ges}) Wert von etwa $200(\text{eV} \cdot \text{amu})^{1/2}$ pro Schichtatom einsetzt (*atomic mass unit*: $1 \text{ amu} = 1.6605655 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$). Das *Resputterlimit* wurde bei einem Wert (P_{sc}/ϕ_{ges}) von $300(\text{eV} \cdot \text{amu})^{1/2}$ pro Schichtatom beobachtet. Mirkarimi et al. [71] haben die Grenze für cBN-Wachstum in einem PLD-Verfahren untersucht. Analog zu Kester et al. wurde auch eine $E^{1/2}$ -Abhängigkeit der Schwelle des cBN-Wachstums beobachtet. Im Unterschied zu Kester et al. [34] wurde jedoch gezeigt, dass die Schwelle für cBN-Wachstum mit dem Gesamtimpuls des Ionenbombardements pro Schichtatom (P_{ges}/ϕ_{ges}) skaliert:

$$\frac{P_{ges}}{\phi_{ges}} = \sum_i \left(\frac{J_i}{\phi_{ges}} \right) \sqrt{2m_i E_i} \quad (2.4)$$

Mirkarimi et al. argumentieren, dass der Impulsübertrag bei Stößen von Ionen der Energie $E > 100 \text{ eV}$ mit Schichtatomen nicht durch einen Einfachstoß beschrieben werden kann. Die Energie des einfallenden Ions wird in einer Stoßkaskade abgegeben, bis die kinetische Energie des Ions kleiner als die Verlagerungsenergie eines Schichtatoms ist (typisch $2 - 3 \text{ eV}$). Ferner wurde von Mirkarimi et al. moniert, dass (P_{sc}/ϕ_{ges}) in Gl. 2.2 nicht den maximalen Impulsübertrag bei Einfachstößen beschreibt und daher eine unphysikalische Grösse ist⁶.

Unabhängig von der Beschreibung des cBN-Wachstumsbereiches durch einen universalen Parameter wurden Abweichungen von dem in Abb. 2.5 dargestellten Wachstumsbereich gefunden. So wird beim HF-Magnetronspattern mit kleinen Ionenenergien zwischen $(60 - 140 \text{ eV})$ cBN-Wachstum generell erst bei J/ϕ_{ges} -Ankunftsrateverhältnissen grösser 66 (60 eV) bzw. 13 (140 eV) beobachtet [62, 72]. Selbst unter Berücksichtigung des Faktors 2 (da sowohl Bor- als auch Stickstoffatome gezählt werden) und der Berücksichtigung von Messfehlern sind die J/ϕ_{ges} -Verhältnisse wesentlich grösser als bei *ionenstrahlgestützten* Verfahren und deuten darauf hin, dass der Wachstumsprozess nicht ausschließlich durch den Impulsübertrag kontrolliert wird.

Bei der Untersuchung der Depositionsparameter ist wesentlich, dass zwischen Nukleation und Wachstum von cBN unterschieden werden muss [31]. Von McKenzie et al. [73] und Hahn et al. [74] wurde gezeigt, dass cBN bei deutlich reduzierter Ionenenergie auf einer bereits nukleierten cBN-Schicht weiterwächst. So konnten Hahn et al. [75] den Totalimpulsübertrag nach erfolgter Nukleation auf 45 % reduzieren, ohne dass das cBN-Wachstum gestört wurde.

⁶Bei einem zentralen Stoß ist der Impulsübertrag maximal wenn gilt $m_{Ion} = m_{Atom}$ somit muss in $(P_{sc}/\phi_{ges}) m_i$ durch M_T ersetzt werden.

Zusammenfassend wird deutlich, dass unabhängig vom verwendeten Verfahren ein Impulsübertrag für das cBN-Wachstum notwendig ist. Nach erfolgter Nukleation kann der Impulsübertrag reduziert werden. Die Ionenenergie muss aber grösser als ein Schwellwert von ≈ 60 eV sein, was zeigt, dass Atomverlagerungen nicht nur für die Nukleation sondern auch für das Wachstum notwendig sind.

Substrattemperatur

Die Substrattemperatur ist wie der Ionenbeschuss von großer Bedeutung für das Wachstum bzw. die Nukleation von cBN-Schichten. Folglich ist der Temperaturbereich, in dem cBN-Schichten abgeschieden werden können, genau untersucht worden und erstreckt sich von $\approx 100^\circ\text{C}$ [3, 4, 69] bis zu Temperaturen über 1000°C [10, 13, 76]. Die Existenz einer unteren Temperaturschranke ist aus mehreren Gründen überraschend. cBN ist nach dem Phasendiagramm Abb. 2.2 auf S. 6 bei Raumtemperatur die stabile Phase. Es ist daher erstaunlich, dass Mirkarimi et al. [77] bei einer von 130 auf 100°C reduzierten Substrattemperatur kein cBN-Wachstum beobachten konnten, obwohl das J/a -Verhältnis bis zum *Resputterlimit* verändert wurde. Bei den von Mirkarimi et al. benutzten Depositionsbedingungen wird jedes Schichtatom in der Stoßkaskade etwa 10 mal verlagert [71]. Der Temperaturbeitrag für die Beweglichkeit der Schichtatome ist somit vernachlässigbar.

Vergleicht man den Temperaturbereich des cBN-Wachstums mit dem des amorphen sp^3 -gebundenen Kohlenstoffs (a-C), so fallen deutliche Unterschiede auf. a-C zeigt kein Lagenwachstum, kann aber bei Raumtemperatur abgeschieden werden [78]. Eine Reduzierung der Substrattemperatur bewirkt sogar einen Anstieg der sp^3 -Bindungen [78]. Da für cBN-Wachstum eine Temperaturschwelle weder thermodynamisch noch aus Gründen der deponierten Energie erklärbar ist, schlugen McCarty et al. [19] vor, dass die Substrattemperatur nicht für das Wachstum sondern für die Keimbildung von cBN-Kristallen wichtig ist. Eine wesentliche Eigenschaft von cBN-Schichten ist es, dass während des Schichtwachstums zuerst eine sp^2 -gebundene Zwischenschicht aufwächst, siehe Kap. 2.4. Auf dieser Zwischenschicht nukleieren dann cBN-Kristalle, wobei häufig ein Übergang von zwei tBN-(0002)-Ebenen (3.33 \AA) in drei cBN-(111)-Ebenen (2.09 \AA) bei der Nukleation beobachtet wurde [79, 80, 81] (siehe Abb. 2.6). Es wird angenommen, dass durch die hohen intrinsischen Spannungen der Abstand zwischen sp^2 -gebundenen Ebenen um $\approx 6\%$ reduziert wird und jede dritte (111)-cBN-Ebene mit jeder zweiten (0001)-tBN-Ebene zusammenfällt.

McCarty et al. [19] konnten zeigen, dass unterhalb einer Temperatur von 120°C der Abstand zwischen den basalen Ebenen des tBN stark zunimmt und die kristalline Ordnung reduziert wird. Somit ist zu erwarten, dass die Kristallisation von sp^3 gebundenem Bornitrid gehemmt wird. Zur Bestätigung dieser These wurden cBN-Schichten bei 220°C abgeschieden. Auf diesen Schichten wurde dann entweder bei 220°C oder bei $\approx 75^\circ\text{C}$ eine weitere Schicht BN abgeschieden. In beiden Fällen wuchs eine cBN-Schicht auf der schon nukleierten Schicht. Feldermann et al. [82] konnten zeigen, dass unter UHV-Bedingungen ($P < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) cBN sogar bei Raumtemperatur auf einer schon nukleierten cBN-Schicht weiterwächst. Die beobachtete Temperaturschwelle ist also wesentlich für die cBN-Nukleation, nachfolgend kann die Temperatur gesenkt werden, ohne das cBN-Wachstum zu unterbrechen. Mit abnehmender Temperatur verschlechtert sich je-

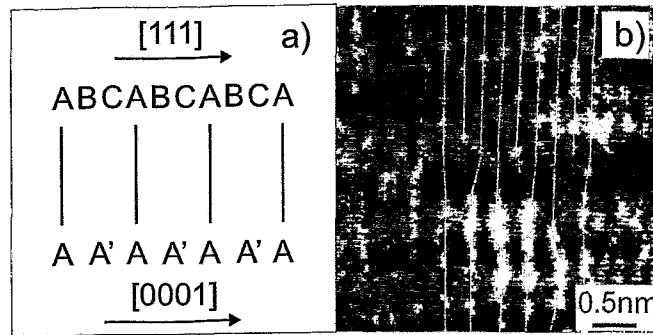


Abbildung 2.6: a) Schematische Darstellung des Überganges von tBN-(0001)-Ebenen in cBN-(111)-Ebenen. Der Abstand der tBN- (3.33 Å) und cBN-Ebenen (2.09 Å) wird so angepasst, dass jede dritte cBN -Ebene mit jeder zweiten tBN-Ebene zusammenfällt. b) HRTEM-Aufnahme einer 3:2 Gitteranpassung der cBN- und tBN-Ebenen in einer laserablatierten cBN-Schicht. Das Bild wurde aus Weissmantel et al. [81] entnommen.

doch die Kristallinität von cBN-Schichten, was anhand der zunehmender Linienbreite des cBN-Phonons in IR-Spektren ersichtlich wird [3]. In der grossen Mehrzahl werden cBN-Schichten aber bei Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ abgeschieden, da die Nukleation und das Wachstum damit leicht erzielt werden können. Von Abscheidung bei erhöhten Temperaturen erhofft man sich die Möglichkeit, die intrinsischen Druckspannungen zu reduzieren. In Kap. 4.1 wird der Einfluss der Substrattemperatur auf die intrinsischen Spannungen diskutiert.

Stöchiometrie

Ausser den bereits diskutierten Parameterbereichen für den Ionenbeschuss und die Temperatur wird übereinstimmend beobachtet, dass cBN-Schichten eine Stöchiometrie B:N ≈ 1 haben [45, 83, 84, 85]. Bornitrid-Schichten mit einer Stöchiometrie B:N > 1.1 sind sp^2 -gebunden, und die Abscheidung von stickstoffreichen BN-Schichten wird selbst für grosse J/a -Verhältnisse selten berichtet. Der Stickstoffüberschuss beträgt maximal einige Prozent und liegt somit innerhalb der Auflösungsgrenze der verwendeten Analysetechniken (typisch AES, ERD, NDP, XPS).

Die Stöchiometrie von BN-Schichten wurde in Abhängigkeit von den Bor- und Stickstoffionenflüssen mit dem MSIBD-Verfahren untersucht. Von Hofsäss et al. [63] wurden wechselweise $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Bor- und Stickstoffionen abgeschieden, was einer Schichtdicke von jeweils $\approx 1 \text{ nm}$ entspricht. Bei einer Ionenreichweite von 2 – 3 nm ($E_{ion} = 500 \text{ eV}$) ist somit zu erwarten, dass sich in der Schicht wechselweise stickstoffarme und stickstoffreiche Bereiche ausbilden. Es wurde jedoch beobachtet, dass die BN-Schicht stark borreich war (B:N = 3 : 1). Der Stickstoff muss daher unter Bildung von N_2 -Molekülen aus der Schicht ausdiffundiert sein. Die Diffusion von Stickstoff ist eine Erklärung dafür, dass BN-Schichten in der Regel nicht stickstoffreich abgeschieden werden können. Desweiteren zeigt die Berechnung der Punktdefektbildungsenergien in Übereinstimmung mit den Ex-

perimenten, dass der Bor-Platzwechselfekt und die Stickstoffvakanz sowohl in hBN als auch in cBN die dominierenden Punktdefekttypen sind [20].

2.4 Lagenstruktur von Bornitrid-Schichten

Als "kubisch" bezeichnete Bornitridschichten, wachsen auf Silizium ausschließlich mit einer charakteristischen Lagenstruktur aus sp^2 - und sp^3 - gebundenen Phasen. Die Abfolge der einzelnen Lagen ist unabhängig vom verwendeten Depositionsverfahren und wurde ausführlich mit verschiedenen Verfahren (typisch FTIR, HRTEM, AES, EELS, XPS) untersucht [32]. Im folgenden wird der Kenntnisstand über die Struktur und die Texturierung der einzelnen Lagen besprochen.

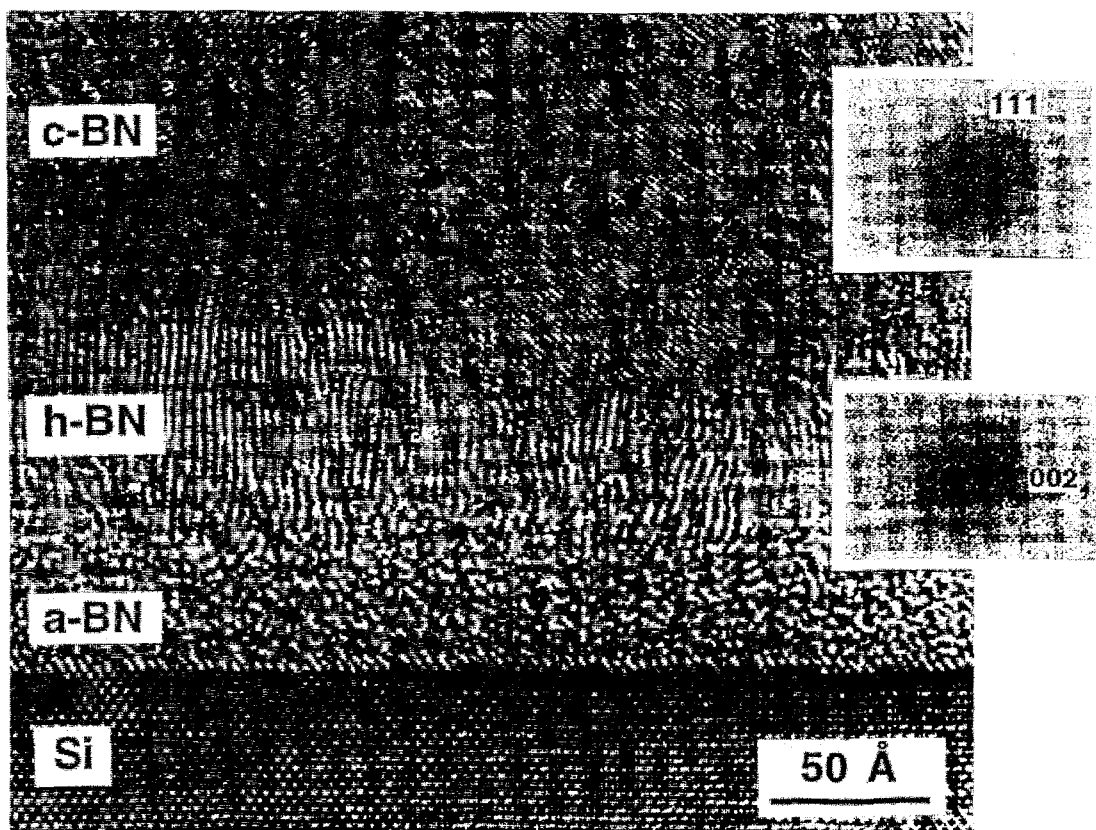


Abbildung 2.7: HRTEM-Aufnahme einer mit IBAD gewachsenen Bornitridschicht. Das Bild ist entnommen aus Kester et al. [86]

In Abb. 2.7 ist stellvertretend eine hochauflösende Elektronenmikroskopieaufnahme einer mit IBAD abgeschiedenen Schicht dargestellt. Auf dem einkristallinen Silizium bildet sich ein ungeordneter Bereich, der in Abb. 2.7 als amorphes Bornitrid (a-BN) [18] bezeich-

net wird. Wie bereits in Kap. 2.1 auf S. 5 erläutert, besteht diese Schicht im wesentlichen aus Silizium, welches zu Beginn der Ionenstrahlgestützten Abscheidung geschädigt wird.

Auf der geschädigten Schicht wächst stark texturiertes graphitisches Bornitrid. Werden Bornitridschichten ohne Ionenbeschuss bei Raumtemperatur abgeschieden, bildet sich in der Regel tBN ohne Textur, das bedeutet, dass die c-Achse willkürlich im Raum orientiert ist. Durch zusätzliches Heizen wird die Beweglichkeit der Schichtatome erhöht und es entsteht eine Vorzugsorientierung der c-Achse senkrecht zum Substrat [32]. Die c-Achse [0001] der sp^2 -gebundenen Ebenen ist jedoch unter cBN-Wachstumsbedingungen, d.h. mit Ionenbeschuss, parallel zur Substratoberfläche orientiert, so dass die basalen Ebenen senkrecht auf dem Substrat stehen. Die Ursache für diese Orientierung des sp^2 -gebundenen Bornitrid wird in der Literatur widersprüchlich diskutiert. Von McKenzie et al. [87] wurde die Gibbsche Freie Energie G der basalen Ebenen bei einer durch Ionenbeschuss erzeugten elastischen Verformung berechnet. Für die Berechnung von G wurde angenommen, dass die Implantation in der dünnen BN-Schicht einen biaxialen Spannungszustand erzeugt. Der Tensor σ_{ij} einer biaxialen Spannung ist wie folgt definiert: $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$, $\sigma_{33} = 0$ und $\sigma_{ij} = 0$ für $i \neq j$, wobei die Richtungen der Indizes 1, 2 in der Substratebene liegen und 3 senkrecht zur Substratebene steht. Mit der allgemeinen Beziehung zwischen dem Spannungs- σ_{ij} und Verzerrungstensor ε_{ij} eines Kristalls unter elastischer Verformung [88]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad (2.5)$$

folgt die biaxiale Schichtspannung σ_f zu:

$$\sigma_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \varepsilon_f = Y_f \varepsilon_f \quad (2.6)$$

wobei E_f der lineare Elastizitätsmodul, ν_f die Poisson-Zahl der Schicht und δ_{ij} das Kronecker-Symbol ist⁷. McKenzie konnte zeigen, dass eine Orientierung mit der c-Achse parallel zum Substrat energetisch günstiger als eine Orientierung senkrecht zum Substrat ist. Eine Betrachtung von Cardinale et al. [89] ergab, dass die Freie Energie minimal ist, wenn die c-Achse um 45° gegen die Substratnormale verkippt ist. Die beobachtete Orientierung kann somit nicht vollständig durch eine elastische Verzerrung während des Ionenbeschusses erklärt werden, zumal die biaxialen Druckspannungen (typisch einige GPa) um Größenordnungen über den Spannungen für eine elastische Verformung liegen (< 1 MPa) [90]. Als wahrscheinliche Ursache der Orientierung wurde die plastische Verformung der sp^2 -gebundenen Ebenen zur Minimierung der biaxialen Druckspannung diskutiert [91]. Die c-Achse wird in diesem Ansatz durch Gleiten und Knicken der basalen Ebenen entsprechend der biaxialen Spannung verdreht. Diese Orientierung ändert sich nicht mehr, sodass die intrinsische Spannung bei einer weiteren Verzerrung durch den Ionenbeschuss zunimmt.

Bei *plasmagestützten* Abscheidungsverfahren, mit senkrechtem Ionenbeschuss, liegen die c-Achsen mit zufälliger Orientierung in der Substratebene [92]. Dies ist bei *ionenstrahlgestützten*-Verfahren nicht zwangsläufig der Fall. Von Plass et al. [93] wurde mit polarisierter Infrarot-Reflexions-Spektroskopie (PIRR) gezeigt, dass die Bordampf-Einfallrichtung

⁷In der Literatur wird für den biaxialen E-Modul $\frac{E_f}{1-\nu_f}$ häufig die Abkürzung Y_f benutzt.

eine Vorzugsorientierung der *c*-Achse in der Substratebene erzeugt. Die basalen Ebenen werden präferentiell parallel zur Bordampfrichtung ausgerichtet. Für die Bewertung der Schichteigenschaften muss diese biaxiale Anisotropie, wenn möglich, berücksichtigt werden.

Auf den texturierten tBN-Ebenen nukleieren die cBN-Kristallite. In einer Übergangsschicht wachsen sowohl sp^2 - als sp^3 -gebundene Kristallite. Die cBN-Kristallite nehmen während des Wachstums an Grösse zu, bis sie aneinander stoßen. Nachfolgend wachsen die cBN-Körner mit einer columnaren Morphologie bis an die Oberfläche. Der Durchmesser der Körner variiert zwischen wenigen nm bis zu ≈ 100 nm [32]. Wie in der tBN-Schicht wird auch eine Textur der cBN-Kristallite beobachtet. Dabei ist eine [111]-Richtung parallel zur Substratoberfläche orientiert [22, 80]. Häufig wurde beobachtet, dass die (111)-Ebenen des cBN parallel zu den (0001)-Ebenen des sp^2 -gebundenen Bornitrid ausgerichtet sind. In diesem Zusammenhang wurde die direkte diffusionslose Umwandlung von sp^2 - in sp^3 -hybridisiertes Bornitrid betrachtet. Da cBN und rBN die gleiche ABC-Stapelfolge der Ebenen besitzen (siehe Abb. 2.1 auf S. 4), müssen für eine solche Umwandlung auch rBN-Kristallite in der BN-Schicht vorliegen. Die Präsenz von rBN wurde in mit PLD erzeugten Schichten nachgewiesen [94]. Takamura et al. [95] untersuchten in gesputterten BN-Schichten die Struktur mit HRTEM. Analog zur HPHT-Phasenumwandlung wurde ein Übergang von rBN ähnlichen Strukturen in cBN beobachtet. Die Frage ob rBN-Strukturen als Precursor oder als bevorzugte Nukleationspunkte dienen kann jedoch nicht beantwortet werden. Ein Nukleationspunkt für cBN kann z.B. an einem sogenannten 3:2-Übergang erzeugt werden (siehe Abb. 2.6 auf S. 14). Aber unabhängig vom exakten Mechanismus der cBN-Keimbildung ist die graphitische Phase wesentlich für die Abscheidung von cBN auf Silizium Substraten⁸.

Auf der cBN-Schicht befindet sich eine sp^2 -gebundene Deckschicht, die mit oberflächensensitiven Methoden wie AES, EELS, oder XPS nachgewiesen wird. Die Dicke dieser Schicht ist von der Grössenordnung der Ionenreichweite und beträgt typischerweise 1-2 nm. In-situ ellipsometrische Messungen während des Wachstums von cBN-Schichten mit IBAD zeigen, dass kontinuierlich eine sp^2 -gebundene Deckschicht auf der Oberfläche der Schicht entsteht [23]. Bor und Stickstoff bilden somit sp^3 -hybridisierte Bindungen erst in einem Bereich unter der Oberfläche.

Für die Untersuchung der Schichteigenschaften ist die Kenntnis der Lagenstruktur essentiell, da die Schichteigenschaften - wie Schichtspannung und Schichtdichte - eine Funktion der Schichtdicke sind. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Schichteigenschaften daher tiefenaufgelöst untersucht.

⁸Die Wahl von Substraten mit einem Gitterabstand und einer Ionizität der Bindungen vergleichbar dem cBN könnte zu einer direkten cBN-Nukleation auf dem Substrat führen. Der Beweis muss jedoch noch erbracht werden.

2.5 Wachstumsmodelle für kubisches Bornitrid

Verschiedene Wachstumsmodelle wurden diskutiert, um das konkurrierende Wachstum von sp^2 - und sp^3 -gebundenen Phasen erklären zu können. Bis auf das Sputtermodell wurden die Modelle ursprünglich für die Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten (a-C) entwickelt. Die Beschreibung des Wachstums von cBN unterscheidet sich jedoch von der des a-C durch das Ausbilden einer Lagenstruktur von sp^2 - und sp^3 -gebundenen Schichten. Die adaptierten Modelle sind bis auf eine Ausnahme nur in der Lage das Wachstum einer geschlossenen cBN-Schicht zu beschreiben und können somit nicht die Nukleation von cBN erklären.

Sputtermodell

Das Sputtermodell wurde von Reinke und Mitarbeitern vorgeschlagen [70] [96] [97]. Die Grundaussage des Modelles ist, dass Sputterprozesse für das cBN-Wachstum verantwortlich sind. Laut Reinke et al. ist die Sputterausbeute (*Sputter Yield*) für sp^2 -gebundenes Bornitrid etwa 1.5 mal grösser als für cBN, sodass während des Wachstums präferentiell sp^2 -gebundenes Material zerstäubt wird. Das Sputtermodell ist mittlerweile durch zahlreiche Arbeiten widerlegt worden. Die wichtigsten Argumente werden kurz zusammengefasst. Wie im vorangehenden Kapitel berichtet, ist die Oberfläche der BN-Schichten sp^2 -gebunden, sodass sp^2 -Material offenbar nicht bevorzugt gesputtert wird. Im Gegensatz dazu deuten die Ergebnisse stark darauf hin, dass die sp^3 -gebundene Phase erst unterhalb der Oberflächenschicht gebildet wird (*sub surface growth*). Eine weitere Voraussetzung für das Modell ist, dass ankommende Boratome mit signifikantem Anteil sp^3 -gebunden werden müssen, da durch präferentielles Sputtern verstärkt sp^2 -Bindungen zerstäubt aber keine sp^3 -Bindungen erzeugt werden. Die bevorzugte sp^3 -Bindung von Boratomen steht jedoch im Widerspruch zu einer sp^2 -gebundenen Oberfläche. Von Hoffsäss et al. [4] wurde gezeigt, dass bei Standardparametern ($T = 250^\circ\text{C}$ und $E_{ion} = 500\text{ eV}$) das Verhältnis von eingebauten zu angebotenen Bor- und Stickstoffionen sowohl für hBN als auch für cBN etwa 0.75 beträgt. Präferentielles Sputtern kann auch danach nicht das cBN-Wachstum erklären. Von Hahn et al. [75] und auch im Rahmen dieser Arbeit wurden die Sputterraten durch Ätzen in einem Argonplasma bzw. in einem Argonionenstrahl untersucht. Es wurde übereinstimmend gefunden, dass sich die Ätzzraten von tBN und cBN etwa um $1/3$ unterscheiden, was der unterschiedlichen Dichte der sp^2 - und sp^3 -gebundenen Phasen ($\rho_{tBN} = 2.25\text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{cBN} = 3.49\text{ g cm}^{-3}$) entspricht, und keine unterschiedliche Sputterrate voraussetzt. Zusammenfassend kommt dem Sputtermodell heute nur noch historische Bedeutung zu.

Spannungsmodell

Von McKenzie et al. [98] wurde zur Beschreibung des Wachstums von ta-C ein Modell entwickelt, welches die Bildung von sp^3 -Bindungen aufgrund eines hydrostatischen Druckes σ_h erklärt. Die Beziehung zwischen der biaxialen Spannung σ und σ_h wird durch eine Zerlegung der Spannungsmatrix hergestellt. Die biaxiale Spannungsmatrix σ_{ij} kann formal in einen hydrostatischen Anteil σ_h und einen Beitrag reiner Scherung zerlegt werden:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{2}{3}\sigma & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{3}\sigma & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\sigma \end{pmatrix}}_{\text{hydrostatischer Druck}} + \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{3}\sigma & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}\sigma & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}\sigma \end{pmatrix}}_{\text{Scherung}} \quad (2.7)$$

Es folgt $\sigma_h = 2/3\sigma$, wobei σ die biaxiale Spannung in der Schicht ist. In cBN-Schichten betragen die Druckspannungen einige GPa, wobei BN-Schichten mit Spannungen $\sigma < 3$ GPa rein sp^2 -gebunden sind [99]. Für die resultierenden hydrostatischen Drücke sollte hBN im Phasendiagramm von Corrigan und Bundy [24] (siehe Abb. 2.2 auf S. 6) in die stabile cBN-Phase überführt werden [52]. Dass cBN bei Normalbedingungen die stabile Phase ist, ändert nach McKenzie et al. [100] die Argumentation nicht grundlegend. Bei Drücken über 1.6 GPa ist die Gibbsche Freie Energie von cBN kleiner als die von hBN, so dass eine Umwandlung von hBN in cBN erwartet wird.

Eine quantitative Beschreibung der Spannungsbildung unter Ionenbeschuss wird von Windischmann gegeben [101]. Er geht davon aus, dass bei genügend geringen Substrattemperaturen ($T_s/T_m < 0.25$, T_m Schmelztemperatur) verlagerte Atome an ihrer Position einfrieren, und dass die relative Volumenänderung ε proportional zu dem Anteil der verlagerten Schichtatome $\frac{n}{N}$ ist:

$$\varepsilon \propto \frac{n}{N} \quad (2.8)$$

wobei n die Anzahl der verlagerten Atome und N die Atomdichte der Schicht ist. Mit dem Hookeschen Gesetz für biaxiale Spannungen ($\sigma = Y \varepsilon$) folgt dann die Schichtspannung (wobei Y der biaxiale E-Modul und ε die relative Verzerrung der Schicht ist). Der Zusammenhang zwischen dem Ionenbombardement und der Zahl der in der Schicht verlagerten Atome n wird durch Sigmunds lineare Stoßkaskadentheorie hergestellt und führt schließlich zu einem Ausdruck für die Spannung mit einer $E_{ion}^{1/2}$ Abhängigkeit von der Ionenenergie E_{ion} :

$$\sigma = C \delta J E_{ion}^{1/2} \quad (2.9)$$

C ist eine Konstante, δ ist abhängig von den Ordnungszahlen und Massen der Ionen und Atome und J ist die Ionenstromdichte. Die Spannung zeigt die gleiche Energieabhängigkeit wie der in Kap. 2.3 eingeführte Universal-Parameter.

Von Davis [102] wurde dieses Modell erweitert, um Abweichungen von der $E_{ion}^{1/2}$ Skalierung erklären zu können. Der Ansatz von Windischmann wurde dahingehend ergänzt, dass auch die Relaxation von Defekten in *Thermal Spikes* berücksichtigt wurde. Unter einem *Thermal Spike* versteht man die Energiedissipation in Phononen am Ende einer Stoßkaskade, wenn die kinetische Energie der Stoßpartner kleiner als die Verlagerungsenergie E_d eines Atomes ist. In einem sehr kleinen lokalen und zeitlichem Maßstab ($t \approx 10^{-12}$ s, $r \approx 10$ Atomradien bei $E_{ion} = 300$ eV) entsprechen diese phononischen Anregungen einer starken Erhitzung auf mehrere 1000°C.

Aus dem Ratengleichgewicht zwischen Defekterzeugung und Defektrelaxation ergibt sich die im Material erzeugte Defektdichte:

$$\frac{n}{N} = \frac{E_{ion}^{1/2}}{\phi_{ges}/J + kE_{ion}^{5/3}} \quad (2.10)$$

dabei ist k eine Konstante. Unter der Annahme, dass die Defektdichte in erster Näherung proportional zur relativen Volumenänderung ist, folgt mit dem Hookeschen Gesetz die Spannung zu:

$$\sigma \propto Y \frac{E_{ion}^{1/2}}{\phi_{ges}/J + kE_{ion}^{5/3}} \quad (2.11)$$

Für kleine (J/ϕ_{ges}) -Verhältnisse ist $\sigma \propto E_{ion}^{1/2}$ analog zu Gl. 2.9. Unter Bedingungen, die typisch für cBN-Wachstums sind, gilt $(J/\phi_{ges}) \geq 1$ und $\sigma \propto E_{ion}^{-7/6}$, d.h. die Spannung nimmt mit steigender Energie ab. In der Folgezeit wurde der Ansatz von Davis modifiziert. Von Mirkarimi et al. [71] wurde in einem kinetischen Ansatz die Bildung von Zwischengitterdefekten (*interstitials*) und Leerstellen (*vacancies*) durch Ratengleichungen beschrieben. Es wurde nährungsweise gefunden, dass $\sigma \propto (mE_{ion})^{1/2}$ ist. Von Reinke et al. [79] wurde der Ansatz von Davis ebenfalls modifiziert und $\sigma \propto E_{ion}^{-2/3}$ gefunden. Klotzbücher et al. [99] betrachteten für *interstitials* und *vacancies* die Ratengleichungen getrennt und fanden, dass die Spannung im wesentlichen durch den maximalen Impulsübertrag pro Schichtatom bestimmt wird (Gl. 2.2).

Alle Spannungsmodelle basieren auf einer druckinduzierten Phasenumwandlung von sp^2 - in sp^3 - gebundenes BN. In den Modellen ist der hydrostatische Druck proportional zu den erzeugten Punktdefektdichten. Ein Defizit der vorgestellten Modelle ist es, dass die Temperatur-Schwelle für die cBN-Nukleation nicht erklärt werden kann. Die Nukleation von cBN auf den texturierten tBN-Ebenen wird daher nicht richtig beschrieben. Der Zusammenhang zwischen σ und den Depositionsparametern (E_{ion} , (J/ϕ_{ges}) , T) wird in den Modellen unterschiedlich beschrieben. Nach Windischmann, Klotzbücher und Mirkarimi nimmt die Spannung mit der Ionenenergie zu. Von Davis und Reinke wird eine Abnahme der Schichtspannung für grosse Energien postuliert. Ex-situ Spannungsmessungen bestätigen in der Mehrzahl eine Spannungsabnahme bei grossen Energien (z.B. Ulrich et al. [72], Djouadi [103] und Klett et al. [104]). Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass nur die Messung des Spannungstiefenprofils eine sinnvolle Interpretation der Spannung ermöglicht. Ex-situ Messungen liefern einen über die Schichtdicke gemittelten Wert, so dass infolge der Lagenstruktur die wirksamen Spannungswerte verfälscht werden (siehe Kap. 3.2.2).

Subplantationsmodell

Das Subplantationsmodell wurde von Lifshitz et al. [105] für diamantartigen Kohlenstoff vorgeschlagen und ist von Robertson zur Erklärung des Wachstums von ta-C und cBN erweitert worden [21]. Die Idee des Modells besteht darin, dass durch den Ionenbeschuss erzeugte *interstitials* unter der Oberfläche eine Dichteerhöhung bewirken. Ein Teil der *interstitials* kann in *Thermal Spikes* zurück an die Oberfläche diffundieren, so dass die Dichte in der Subplantationszone reduziert wird. Entsprechend der sich einstellenden

Dichte werden sp^2 - oder sp^3 -hybridisierte Bereiche gebildet. Die Argumentationsweise beim Spannungs- und Subplantationsmodell ist ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, dass die Dichteerhöhung beim Subplantationsmodell direkt zur sp^3 -Hybridisierung führt. Im Spannungsmodell wird indirekt durch die biaxiale Spannung und den daraus abgeleiteten hydrostatischen Druck die cBN-Bildung erklärt. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Dichte ρ ergibt sich nach Robertson zu:

$$\sigma \propto \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{f}{\phi_{ges}/J - f - (J/\phi_{ges})s(E_{ion}) + kE_{ion}^{5/3}} \quad (2.12)$$

wobei f die Wahrscheinlichkeit für das Eindringen eines Atoms unter die Probenoberfläche, k eine Konstante und $s(E_{ion})$ die Sputterausbeute ist. Das Subplantationsmodell kann die Bildung von ta-C in Abhängigkeit von den Depositionsparametern beschreiben, es kann jedoch nicht die Ausbildung einer Lagenstruktur und die Temperaturabhängigkeit der cBN-Nukleation erklären. Interessant ist dabei, dass auch das Subplantationsmodell eine Spannungsreduzierung mit zunehmender Ionenenergie vorhersagt. Von Ulrich et al. [106] wurde die Energieabhängigkeit der mechanischen Spannung in einem HF-Magnetron-Sputterverfahren untersucht. cBN-Schichten wurden bei einem Fluss-Verhältnis $(J_{Ar^+}/\phi_{B+N}) = 20$ bzw. 66 erzeugt. Bei $E_{Ar^+} = 87$ eV bzw. 62 eV erreicht die über die Schichtdicke gemittelte Spannung ein Maximum von ≈ -25 GPa. Abscheidungen mit höheren Energien reduzieren die Druckspannung und den Anteil an sp^3 -Bindungen, so dass die Ergebnisse tendenziell durch das Subplantationsmodell beschrieben werden.

Thermal Spike-Modell

Von Weissmantel [107] stammt die Vorstellung, dass cBN beim raschen Abkühlen eines *Thermal Spikes* gebildet wird. Es wurde argumentiert, dass aus kinetischen Gründen die Bildung metastabiler Phasen bevorzugt wird. Bedingt durch das neue Phasendiagramm (siehe Abb. 2.2 auf S. 6) musste diese Vorstellung widerrufen werden.

Von Hofsäss et al. wurde zur Beschreibung der ionengestützten Abscheidung von diamantähnlichen Schichten das *Cylindrical Spike*-Modell entwickelt [108]. Die Idee ist, dass im Volumen des *Spikes* die Wärmeenergie so gross ist, dass durch Umordnung von Atomen eine quasi flüssige Phase gebildet wird. Beim raschen Abkühlen bildet sich im Spikevolumen eine Phase entsprechend den Umgebungsbedingungen (Druck, Kristallstruktur). Für die Bildung neuer Phasen ist entscheidend, dass die Schichtatome im *Spike*-Volumen durch phononische Anregung umgelagert werden können. Die Depositionsparameter müssen daher so gewählt werden, dass im Volumen des *Thermal Spikes* das Verhältnis der verlagerten Atome n_T zur Gesamtzahl der Atome im *Spike* n_S grösser eins ist $(n_T/n_S > 1)$ ⁹. Unter kontinuierlichem Ionenbeschuss bildet sich dann die Schicht aus der Überlagerung einzelner *Spikes*.

Das Wachstum und die Nukleation von cBN wurden anhand des *Cylindrical Spike*-Modells diskutiert [108, 109]. Bei einem Ionenbombardement mit $n_T/n_S > 1$ in cBN kristallisiert im Spikevolumen cBN gemäss den Umgebungsbedingungen (Druck, Kristallstruktur) und aufgrund der Ionizität der Bindung. Der Energiebereich für das Wachstum

⁹Als Aktivierungsenergie für eine Verlagerung in *Thermal Spike* werden 3 eV angenommen. Das heisst, die im Spike deponierte Energie muss so gross sein, dass $kT_{Spike} > 3$ eV ist.

von cBN in einem MSIBD-Verfahren erstreckt sich von 50 eV - 2 keV, siehe Abb. 2.8, und ist damit in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Eine Verdichtung des kristallinen cBN über die Bulkdicke kann nicht erfolgen. Die überzähligen Ionen bilden Interstitials welche zur Schichtoberfläche und zu Korngrenzen diffundieren, sodass sich unter kontinuierlichem Ionenbeschuss eine weniger dichte sp^2 -gebundene Deckfläche bildet. cBN wächst an der Unterseite dieser Deckschicht.

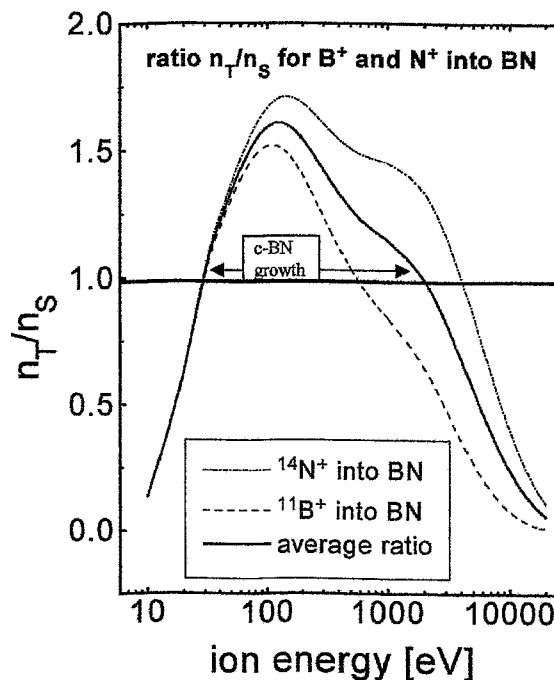


Abbildung 2.8: Berechnetes n_T/n_S Verhältnis für die Implantation von $^{11}B^+$ und $^{14}N^+$ Ionen in cBN. Das Bild wurde entnommen aus Hofsäss et al. [108].

Im *Cylindrical Spike*-Modell ist explizit eine strukturelle Umgebung notwendig, die die Kristallisation von sp^3 -Bindungen ermöglicht. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Texturierung der basalen tBN-Ebenen und die Anpassung des tBN-Ebenenabstands eine günstige Randbedingung für die cBN-Nukleation ergibt (vergl. Diskussion auf S. 13). Dass die Gitterfehlانpassung des 3:2 Übergangs unter 120 °C stark zunimmt [19], erklärt im *Cylindrical Spike*-Modell die Temperaturschwelle für die cBN-Nukleation. Während des Wachstums auf einer cBN-Schicht ist keine höhere Temperatur für eine strukturelle Anpassung nötig, in Übereinstimmung mit dem beobachteten cBN-Wachstum bei Raumtemperatur [82].

Diskussion der Modelle

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass das *Cylindrical Spike*-Modell am besten mit den experimentellen Befunden übereinstimmt und der Depositionsparameterbereich für cBN-Wachstum richtig vorhergesagt wird. Das von Reinke entworfene Sputtermodell hat nur noch historische Bedeutung und wird nicht weiter berücksichtigt. Im Spannungs- und Subplantationsmodell wird das Wachstum von cBN durch zwei gegenläufige Prozesse beschrieben. Im ersten Prozess wird durch den Energieverlust der einfallenden Ionen, d.h. durch die Stoßkaskade, eine dichte bzw. stark verspannte sp^3 -gebundene Phase gebildet. In einem zweiten Prozess wird die Dichte bzw. Spannungen während der Thermalisierung im Spikevolumen reduziert. Von Hofsäss et al. [108] wurde bemängelt, dass die Unterscheidung zwischen der Ionenenergie E_{ion} und der im Spike thermalisierten Energie unzureichend ist. Energieverluste in der Stoßkaskade werden nicht richtig oder gar nicht berücksichtigt. Desweiteren wurde von Hofsäss bemängelt, dass die implizit gemachte Annahme eines punktförmigen *Thermal Spikes* und die Ausdiffusion von Atomen (bzw. die Dichtereduzierung) im Widerspruch zur Definition eines *Thermal Spikes* stehen, so dass die Modelle unrealistisch sind¹⁰.

2.6 Mechanische Spannungen

Bei der ionenunterstützten Abscheidung von cBN bilden sich in den Schichten mechanische Druckspannungen bis zu -25 GPa aus. Aufgrund dieser Spannungen platzen die cBN-Schichten ab, sobald die Schichtkraft an der Schicht-Substratgrenzfläche die Bruchstärke (*fracture strength*) der Substrate überschreitet. Wie Ulrich et al. [67] und Fukarek et al. [110] zeigen konnten, ist die Qualität der Substrat-Schicht-Verbindung sehr gut und übersteigt die Bruchstärke des Substrates, so dass nicht die Haftung sondern das Substrat die Schichtdicke begrenzt. Abb. 2.9 zeigt ein SEM-Bild einer (111)-Siliziumoberfläche mit herausgebrochenen Siliziumpyramiden nach dem Abplatzen einer 700 nm dicken cBN-Schicht. Üblicherweise werden cBN-Schichten auf einkristallinen Siliziumsubstraten gewachsen und die Dicken sind auf wenige 100 nm beschränkt¹¹. Die Nutzung von cBN-Schichten für verschleißreduzierende Schichten oder elektronische Bauelemente erfordert jedoch Schichtdicken im μm Bereich. Für die Abscheidung dicker cBN-Schichten ist daher die Spannungsreduzierung von grosser Bedeutung. Die Bildung von intrinsischen Spannungen in nanokristallinem cBN und deren Korrelation mit den Depositionsparametern ist jedoch nur unzureichend untersucht und verstanden. Im folgenden wird zuerst der Kenntnisstand über mechanische Spannungen zusammengefasst, es werden verschiedene Meßmethoden vorgestellt und die für das weitere Verständnis wichtigen Begriffe werden eingeführt. Im nächsten Kapitel werden Möglichkeiten für eine Relaxation der Spannungen vorgestellt.

Mechanische Spannungen sind eine typische Eigenschaft von dünnen Schichten. Es wird zwischen *intrinsischen (build-in)* Spannungen S_{int} und *extrinsischen* Spannungen S_{ext} unterschieden. Intrinsische Spannungen entstehen während des Schichtwachstums und

¹⁰Im *Cylindrical Spike*-Modell werden sp^3 -Bindungen im Spikevolumen erzeugt, im Gegensatz zu der postulierten Dichte- bzw. Spannungsrelaxation im Spannungs- und Subplantationsmodell.

¹¹In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich (100) orientiertes Silizium als Substrat verwendet.

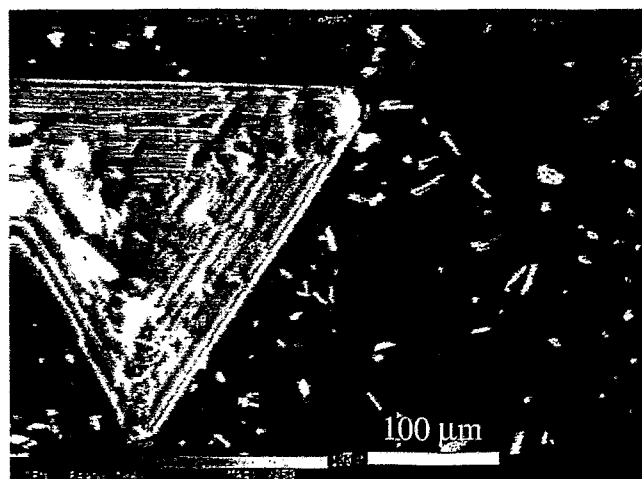


Abbildung 2.9: SEM-Bild einer (111)-Siliziumoberfläche mit herausgebrochenen Si-Pyramiden nach dem Abplatzen einer 700 nm dicken cBN-Schicht. Das Bild wurde entnommen aus Fukarek et al. [110].

sind abhängig von den Materialeigenschaften und den Abscheidebedingungen. Typische Beispiele sind Oberflächenspannungen in monoepitaktischen oder Grenzflächenspannungen in heteroepitaktischen Systemen. Extrinsische Spannungen werden nach der Deposition aufgrund äußerer Einflüsse gebildet und sind häufig reversibel, wie die durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten verursachte thermische Spannung S_{ther} :

$$S_{ther} = Y_f \Delta T (\alpha_f - \alpha_s) \quad (2.13)$$

wobei ΔT die Temperaturänderung ist. Die Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht sind α_s und α_f . Da BN-Schichten bei erhöhter Substrattemperatur abgeschieden werden, entstehen beim Abkühlen thermische Spannungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde S_{ther} sowohl für tBN- als auch für cBN-Schichten gemessen, siehe Kap. 4.2.1.1 und 4.2.1.2.

Für kristalline Systeme bewirkt eine Verzerrung des Gitters durch z.B. Punktdefekte oder Versetzungen die Ausbildung von Spannungen. Die Spannung ist bei gegebener Verzerrung proportional zum biaxialen E-Modul, sodass in superharten Schichtsystemen wie ta-C oder cBN hohe Spannungen entstehen. In poly- oder nanokristallinen Schichten können intrinsische Spannungen zusätzlich durch Textur und Größe der Kristallite, Korngrenzen und den Einbau von Fremdatomen (z.B. Argon) bestimmt werden. Aufgrund der Überlagerung möglicher Effekte ist die Untersuchung mechanischer Spannung und deren Beschreibung in nanokristallinen Systemen wesentlich schwieriger als in epitaktischen Systemen¹². In dem im Kap. 2.5 vorgestellten Spannungs- und Subplantationsmodell wird mechanische Spannung lediglich auf die Defektbildung unter Ionenbeschuss und die Rela-

¹²Durch hochempfindliche Biegebalkenmessungen kann hier der Spannungsaufbau in Monolagen erklärt werden [111].

xation von Defekten in *Thermal Spikes* zurückgeführt, sodass $S_{int} \propto \frac{\Delta V}{V}$ bzw. $\propto \frac{\Delta \rho}{\rho}$ ist. Das bedeutet, dass Effekte der nanokristallinen Struktur explizit nicht berücksichtigt werden. Ob eine solch vereinfachende Beschreibung zulässig ist, muss untersucht werden.

Gemessen werden mechanische Spannungen sowohl *ex-situ* als auch *in-situ*. Mit Röntgendiffraktion (XRD) werden die Gitterabstände in kristallinen Schichten gemessen [112], woraus die Spannungen berechnet werden. In einer BN-Schicht liefern sowohl Bor als auch Stickstoff eine geringe Beugungsintensität, zusätzlich sind cBN-Schichten nanokristallin, sodass intensive Strahlungsquellen wie z.B. ein Synchrotron benötigt werden. XRD-Analysen an cBN-Schichten sind daher aufwendig und werden *ex-situ* durchgeführt [113, 114]. Der Einfluss der Spannungen auf die Gitterschwingungen (Phononen) wird in Raman- [115] und Infrarotmessungen [3, 38, 116, 117] für die Untersuchung von Spannungen genutzt. Es ist jedoch zu beachten, dass die phononischen Eigenschaften in nanokristallinen Schichten auch durch Defekte, Morphologie, Kristallitgrößen, Stöchiometrie usw. beeinflusst werden. Desweiteren werden die Messungen zumeist *ex-situ* durchgeführt, und die Tiefenauflösung ist stark limitiert. Eine etablierte Methode zur Bestimmung von mechanischen Spannungen beruht auf der Biegebalkenmethode, dabei wird typischerweise die über der Schichtdicke gemittelte (globale) Spannung S aus der *ex-situ* gemessenen Krümmung eines Biegebalkens und der Schichtdicke berechnet [118]. Für eine tiefenaufgelöste Untersuchung müssen die Substratkrümmung $1/R$ und die Schichtdicke d_f simultan während des Wachstums oder während der Zerstäubung einer Schicht gemessen werden¹³. Üblicherweise werden *in-situ* Messungen an einseitig geklemmten Biegebalken durchgeführt und die Krümmung wird entweder elektrisch [119, 120] oder optisch [121, 122, 123, 124, 125, 126] gemessen. Für die Anwendung in ionenstrahl- oder plasmagestützten Abscheidungsverfahren sind optische Messverfahren besser geeignet, da sie unempfindlich gegen elektrische und magnetische Felder oder eine Aufladung der Substrate sind.

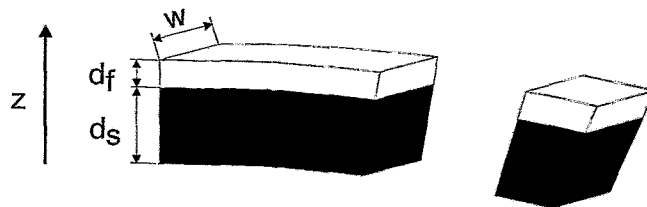


Abbildung 2.10: Biegebalkenprinzip

Das Biegebalkenprinzip ist in Abb. 2.10 gezeigt. Aufgrund des Spannungszustandes in der Schicht wird das Substrat verbogen, bis das Integral über die Kräfte und die Biegemomente entlang einer beliebigen Biegebalkenquerschnittfläche 0 ist.

$$F = \int \sigma dA = 0 \quad (2.14)$$

¹³Ist die Wachstums- bzw. Zerstäubungsrate konstant, genügt die Messung von $1/R$.

$$M = \int \sigma y dA = 0 \quad (2.15)$$

Für die Berechnung des Spannungszustandes in dünnen homogenen Schichten werden folgende Annahmen gemacht:

1. Der Spannungszustand ist biaxial, d.h. $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$, und die Spannung senkrecht zu dem Substrat σ_{zz} sowie die Scherspannungen sind 0.
2. Während der Verbiegung werden das Substrat und die Schicht nur elastisch verformt.
3. Ist zusätzlich $d_f \ll d_s$ und $Y_f d_f \ll Y_s d_s$ und das Längen-zu-Breiten-Verhältnis des Biegebalkens sehr gross, so ergibt sich die Spannung S aus der „Stoney Formel“ [118]¹⁴:

$$S = \frac{Y_s d_s^2}{6R d_f} \quad (2.16)$$

wobei R der Krümmungsradius des Biegebalkens ist. Die Schicht wirkt auf das Substrat mit dem Biegemoment $M_f = S d_f w (d_s/2)$. Dieses Biegemoment ist mit dem Flächenträgheitsmoment $I_s = d_s^3/12$ des Substrates durch $M_s = Y_s w I_s / R = Y_s w d_s^3 / (12R)$ verknüpft. Durch Gleichsetzen der Biegemomente $M_s = M_f$ folgt dann Gl. 2.16. Als Konvention wird festgelegt, dass positive Werte von S Zugspannungen und negative Werte Druckspannungen beschreiben. Die Kraft-pro-Einheitsbreite (force per units width, $FPUW$) die auf die Substratgrenzfläche wirkt, ergibt sich zu:

$$FPUW = (S d_f) = \frac{Y_s d_s^2}{6R} \quad (2.17)$$

und ist für $d_f \ll d_s$ proportional zur Krümmung des Biegebalkens. Gl. 2.16 gilt für den Fall, dass die Spannung in der ganzen Schicht konstant ist, ansonsten wird die gemittelte (globale) Spannung

$$S = \frac{1}{d_f} \int_0^{d_f} \sigma(z) dz \quad (2.18)$$

berechnet. Die instantane (tiefenaufgelöste) Spannung ergibt sich aus der ersten Ableitung der $FPUW$ nach der Schichtdicke:

$$\sigma(z) = \frac{\partial(S d_f)}{\partial d_f} \Big|_{d_f=z} = \frac{\partial \left(\frac{Y_s d_s^2}{6R} \right)}{\partial d_f} \Big|_{d_f=z} \quad (2.19)$$

Die globale Spannung S stimmt mit der instantanen Spannung $\sigma(z)$ nur für den Fall überein, dass $\sigma(z) = const$ ist. Zur Veranschaulichung ist die Entwicklung von $FPUW$, S und σ während der Deposition einer fiktiven Schicht in Abb. 2.11 dargestellt.

Die während der Schichtabscheidung berechneten $FPUW$ -Daten stellen die Rohdaten der Spannungsmessung dar. Nach der Abscheidung wird die $FPUW$ als Funktion der

¹⁴Für gegebene Biegebalkengeometrie und elastische Konstanten des Schicht- und Substratmaterials müssen die Abweichung von der „Stoney Formel“ berechnet werden, siehe Kap. 3.2.2.

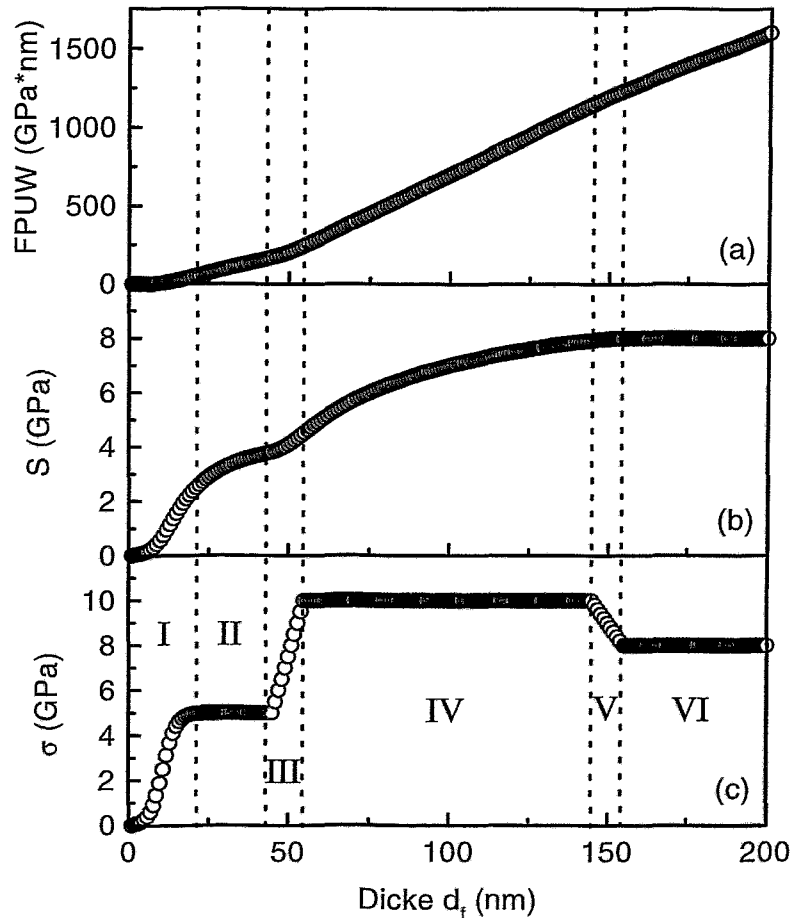


Abbildung 2.11: $FPUW$ (a), globale Spannung S (b) und instantante Spannung σ (c) berechnet für eine Schicht mit 6 Einzelschichten mit angenommenem Verlauf der instantanen Spannung $\sigma(d_f)$.

Schichtdicke d_f dargestellt, so dass $S(z) = \frac{FPUW(d_f)}{d_f}|_{d_f=z}$ und $\sigma(z) = \frac{\partial(FPUW(d_f))}{\partial d_f}|_{d_f=z}$ berechnet werden können. Wie in Abb. 2.11 zu sehen ist, wird bei der Berechnung der globalen Spannung S physikalische Information durch Mittelung vernichtet. Es ist nicht zu erkennen, dass die Schicht in den Regionen II und IV mit konstanter Spannung wächst. Desweiteren kann nicht aufgelöst werden, dass die Schicht in Region VI mit einer reduzierten Spannung wächst. Für eine tiefenaufgelöste Spannungsanalyse muss somit die instantane Spannung $\sigma(z)$ berechnet werden. Dies setzt die simultane Messung der Schichtdicke d_f und der Krümmung $1/R$ während des Schichtwachstums voraus.

Während des BN-Schichtwachstums ist die Substrattemperatur T konstant, so dass

eine Krümmung des Biegebalkens nur aufgrund intrinsischer Spannungen erfolgt. Dabei können Grenzflächen- und Oberflächenspannungen vernachlässigt werden¹⁵. Während der Nachbehandlung von BN-Schichten durch Tempern oder Nachimplantieren wird die über die Schichtdicke gemittelte globale Spannung S gemessen. Tiefenaufgelöste Spannungsdaten können nicht direkt während einer Nachbehandlung gemessen werden. Desweiteren muss beachtet werden, dass S die Summe der intrinsischen Spannung S_{int} und der thermischen S_{ther} ist:

$$S = S_{int} + S_{ther} \quad (2.20)$$

Wie in Kap. 4.2.1.1 und 4.2.1.2 gezeigt wird, können die einzelnen Beiträge getrennt werden. Die Berechnung der instantanen Spannung $\sigma(z)$ nach einer Sputter-Tiefenprofil-Messung ermöglicht tiefenaufgelöst die Untersuchung der Spannungsrelaxation.

2.7 Methoden zur Spannungsreduzierung

Eine Reduzierung der mechanischen Spannungen ist für die Deposition dicker ($d_f > 1\mu m$), haftender cBN-Schichten von entscheidender Bedeutung. In Diagramm 2.12 sind Methoden dargestellt, die das Wachstum dicker cBN-Schichten ermöglichen können. Man kann die Methoden danach unterscheiden, ob sie während oder nach der Schichtdeposition angewendet werden. Grundsätzlich ist das Wachstum mit reduzierter Spannung einer nachträglichen Spannungsrelaxation aus Zeit- und Kostengründen vorzuziehen. Für den Fall der elektronischen Anwendungen der cBN-Schichten auf Siliziumsubstrat muss die Spannung während des Wachstums reduziert werden, da infolge der Verbiegung Versetzungen gebildet werden, welche das Substrat elektronisch unbrauchbar machen [110]. Der Nutzen der in Diagramm 2.12 aufgelisteten Methoden ist davon abhängig, ob das cBN-Wachstum gestört wird, und wieviele sp^3 -hybridisierte BN-Bindungen zerstört werden.

Die Anwendung von haftvermittelnden Schichten basiert darauf, eine sukzessive strukturelle Anpassung zwischen dem Substrat und dem Schichtmaterial zu ermöglichen. Die Spannung in der cBN-Schicht wird dadurch nicht notwendigerweise reduziert. Vielmehr werden die für das Abplatzen verantwortlichen tensilen Verzerrungen von der haftvermittelnden Schicht aufgenommen. Von Yamamoto et al. [12, 127] wurde eine BCN-Gradientenschicht, gefolgt von einer cBN-Schicht in einer HF-Diodensputteranlage unter Verwendung eines B_4C -Sputtertargets und eines Silizium-Substrats, an das eine HF-Vorspannung angelegt wurde, hergestellt. Der Kohlenstoffgehalt in der Schicht wurde von 20 at% - 5 at% durch sukzessives Verändern der Zusammensetzung des Arbeitsgases (Ar, N_2) reduziert, wobei für reines Argon eine nahezu stöchiometrische B_4C -Schicht und für reinen Stickstoff cBN gewachsen wurde (5 at% C werden aus dem Sputtertarget in die cBN-Schicht eingebaut). Auf einer 300 nm dicken BCN-Schicht und einer etwa 100 nm dicken Übergangsschicht konnten haftende cBN-Schichten mit einer Dicke $d_f = 2\mu m$ gewachsen werden.

Durch Beimengen von Fremdelementen wie Silizium und Kohlenstoff werden weitere Bindungspotentiale geschaffen, die es einem verspannten System ermöglichen, in ener-

¹⁵Im Vergleich zu den Spannungen von einigen GPa sind Grenz- und Oberflächenspannungen in den stark gestörten sp^2 -hybridisierten Randschichten vernachlässigbar.

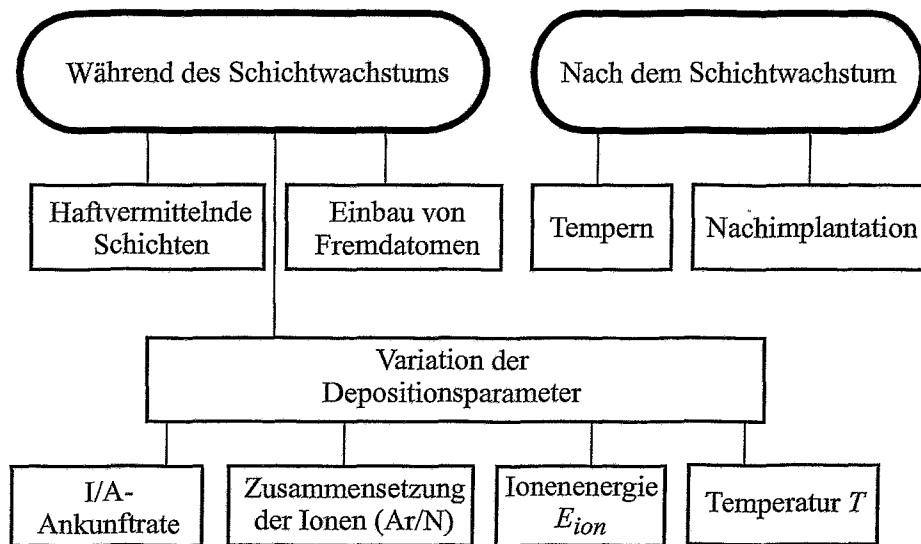


Abbildung 2.12: Gliederung der Methoden die zum Wachstum dicker, haftender cBN-Schichten in Frage kommen. Grau umrandet sind die Methoden, welche in der vorliegenden Arbeit angewendet wurden.

getisch günstigere Zustände zu relaxieren. Von Zhao et al. [128] wurde gefunden, dass die intrinsische Spannung durch Beimengen von 1.3at% Si reduziert wird. Gleichzeitig wird die Langzeitstabilität der Schichten verbessert. Eine Erhöhung $> 1.3at\%$ Si führt jedoch zum Wachstum der sp^2 -gebundenen Phase. Für den Einbau von Kohlenstoff wurde auch eine Reduzierung der Spannung beobachtet [129], jedoch wird das Wachstum der cBN-Phase mit steigendem Kohlenstoffgehalt gestört [130].

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits erwähnt wurde, kann nach erfolgter Nukleation eine cBN-Schicht mit geänderten Depositionsparametern weiter wachsen. Dies nährt die Hoffnung, dass bei geeigneter Wahl der Depositionsparameter die intrinsischen Spannungen der Schichten reduziert werden, ohne das Wachstum der cBN-Phase zu beeinträchtigen. Die im Spannungsmodell nach Davis [102] und im Subplantationsmodell nach Robertson [21] vorhergesagte Reduzierung der Spannungen bei hohen Ionenenergien E_{ion} wurde beobachtet [106]. Jedoch wurde mit zunehmender Energie das cBN-Wachstum beeinträchtigt, und die globale Spannung S betrug noch immer über 7 GPa. Für die Abscheidung dicker Schichten sind diese Spannungen zu hoch. Eine Änderung des (J/α) -Verhältnisses und der Zusammensetzung der Ionen (z.B. Ar/N₂) resultiert auch in geänderten Defekterzeugungs- und Defektrelaxationsraten. Über das Wachstum gering verspannter, haftender cBN-Schichten aufgrund dieser Parametervariationen wurde bisher nicht berichtet.

Das Wachstum von $2\mu m$ dicken, haftenden cBN-Schichten wurde bei sehr hohen Temperaturen ($T \approx 1000^\circ C$) des Siliziumsubstrates erreicht [10, 13]. Von Clarke et al. [131] wurde behauptet, dass die Spannungen oberhalb $1000^\circ C$ linear mit steigender Tempe-

ratur abnehmen und bei $\approx 1420^\circ\text{C}$ spannungsfreies cBN-Wachstum möglich ist¹⁶. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass Silizium oberhalb 650°C dehnbar wird und plastisch fließt [132]. Die Abscheidung der cBN-Schichten führt daher zu Defektbildung im Substrat wie von Litvinov et al. [133] gezeigt wurde. Durch das Fließen des Substrates während der Abscheidung werden die tensilen Verzerrungen ausgeglichen, so dass dicke, haftende cBN-Schichten hergestellt werden können. Die Deposition bei hohen Substrattemperaturen schränkt jedoch die Anzahl möglicher Substrate stark ein. Desweiteren ist eine Defektbildung im Substrat für elektronische Anwendungen inakzeptabel.

Zur Spannungsrelaxation in cBN-Schichten wurde sowohl die thermische Nachbehandlung [51, 72, 134] als auch die Nachbestrahlung mit Ionen benutzt [38, 135, 136]. Gemäss der neuen Gleichgewichtslinie im p - T -Phasendiagramm auf Seite 6 ist cBN bis ≈ 1500 K die stabile Phase, so dass eine Phasenumwandlung für Temperaturen < 1500 K nicht zu erwarten ist. Experimente von Ronning et al. [5] zeigen, dass cBN sogar an Luft bis 1200 K stabil ist. Die Spannung in den getemperten Schichten wurde aus der Verschiebung der Phononlinie in IR-Spektren [5, 134], der Änderung des Gitterabstandes [114] und der Verbiegung eines Biegebalkens [51] bestimmt. In einigen der bisherigen Arbeiten war die Interpretation der erhaltenen Spannungsdaten nicht überzeugend. Für Biegebalkenmessungen sind folgende Punkte zu beachten: (1) Ein plastisches Fließen des Substrates bei Temperaturen über 650°C kann zu einer Verfälschung der Messungen führen. (2) Aufgrund der Lagenstruktur der cBN-Schichten müssen die Spannung und die Spannungsrelaxation tiefenaufgelöst gemessen werden. (3) Die gemessene globale Spannung stellt die Summe aus thermischer und intrinsischer Spannung dar, so dass Änderungen in den elastischen Schichteigenschaften auch auf die thermische Spannung wirken. Bisher wurden diese Punkte bei der Spannungsmessung nicht berücksichtigt. Die Spannungsmessung durch die Phononposition ist, bei einer plastischen Verformung des Substrates, nicht zweifelsfrei, da *Strain* in der Schicht ohne eine Änderung der Schichteigenschaften reduziert wird.

Unter Ionenbeschuss ist die Stabilität von cBN von der Anzahl der Verlagerungen in der Stoßkaskade und damit von der deponierten Energie abhängig. Mittelenergetische Implantationen von 350 keV Kr^+ [38] und 1.1 MeV Xe^+ [136] haben gezeigt, dass cBN oberhalb einer kritischen Defektkonzentration von 1 dpa zerstört wird. Wie Infrarotmessungen zeigen, wird jedoch auch bei sehr kleine Fluenzen (≈ 0.06 dpa) die Nahordnung in den Kristalliten gestört, so dass die erzielte Spannungsrelaxation im Zusammenhang mit den zerstörten sp^3 -Bindungen diskutiert werden muss. Außerdem wurden in den Experimenten von Widmayer und Ullmann [38, 136] die Energien so gewählt, dass auch Defekte im Silizium erzeugt wurden. Der Einfluss der Defektbildung im Substrat auf die Spannungsmessung in der Schicht muss berücksichtigt werden.

Ionenimplantation und Temperung können auch gleichzeitig für die Relaxation von Spannungen eingesetzt werden. So wurde kürzlich von Boyen et al. [11] die Deposition eines $1.3\mu\text{m}$ dicken cBN-Schicht gezeigt. Dabei wurde ein komplexer Prozess aus sequentiellem Wachstum, Spannungsrelaxation durch Ionenimplantation und Tempern benutzt. Dieses Verfahren ist jedoch extrem zeitaufwendig, da das Substrat für jede Implantation ausgebaut werden muss.

¹⁶Der Schmelzpunkt von Silizium liegt bei 1420°C .

2.8 Zielstellung dieser Arbeit

Im folgenden wird der Kenntnisstand hinsichtlich der Herstellung von cBN-Schichten zusammengefasst und daraus die Zielstellung dieser Arbeit abgeleitet. Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden, werden an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt.

- cBN-Schichten können mit einer Reihe verschiedener CVD- und PVD-Verfahren hergestellt werden.
- Allen Verfahren ist gemeinsam, dass die kubische Phase nur unter energetischem Teilchenbombardement wächst ($E_{ion} > 60$ eV).
- Der Zusammenhang zwischen dem Teilchenbeschuss, ab dem cBN-Wachstum beobachtet wird, und den Depositionsparametern ($E_{ion}, (J/\phi_{ges}), m_i$) wird durch den nötigen Gesamtimpulseintrag (P/ϕ_{ges}) pro deponiertem Atom hergestellt.
- Für die Nukleation von cBN-Kristalliten sind höhere Ionenenergien und Temperaturen nötig als für das Wachstum, so dass (P/ϕ_{ges}) nach erfolgter Nukleation reduziert werden kann.
- Bei Wachstum auf Silizium zeigen die Schichten eine Lagenstruktur bestehend aus sp^2 - und sp^3 -Phasen, deren Reihenfolge bei allen Depositionsverfahren gleich ist.
- Die Nukleation der cBN-Kristallite erfolgt an texturierten sp^2 -Ebenen, deren c-Achse parallel zu Substratoberfläche ausgerichtet ist.
- Infolge des Ionenbombardements treten in den Schichten intrinsische Druckspannungen von bis zu -25 GPa auf.
- Die hohen Spannungen bewirken, dass die Schichten von den Substraten abplatzen und die Dicke auf einige 100 nm beschränkt ist.

Die Mechanismen die der Bildung der Lagenstruktur zugrundeliegen, sind trotz vielfältiger experimenteller Untersuchungen nicht komplett verstanden. Es ist insbesondere unklar, welche Rolle Spannungen bei der Ausbildung der Lagenstruktur, respektive der Nukleation von cBN-Kristalliten spielen. Für die Herstellung dicker, haftender cBN-Schichten ist entscheidend, dass die intrinsischen Spannungen reduziert werden. In diesem Kontext ergibt sich die Zielstellung dieser Arbeit wie folgt:

- Zur Klärung der Frage, welche Rolle Spannungen für das cBN-Wachstum spielen, müssen Messungen mit einer Nanometer-Tiefenauflösung durchgeführt werden. Das Spannungstiefenprofil kann dann mit der Ausbildung der Lagenstruktur verglichen werden.
- Aus den in-situ gemessenen Ellipsometrie- und Krümmungsdaten werden die Spannungstiefenprofile mit einer Tiefenauflösung im Nanometer-Bereich berechnet. Für die in-situ Krümmungsmessung während der Schichtherstellung, Temperung und Ionenimplantation muss ein optisches Instrument konzipiert und aufgebaut werden, welches in Kap. 3.2 vorgestellt wird.

-
- Um Möglichkeiten der Spannungsrelaxation in Abhängigkeit von den Depositionsparametern zu untersuchen, muss nach erfolgter Nukleation und Koaleszenz der cBN-Kristallite der Einfluss der Depositionsparameter auf die Schichtspannung studiert werden.
 - Spannungsmessungen während der Temperung von tBN- und cBN-Schichten werden durchgeführt und die Zeitkonstanten der Spannungsrelaxation bestimmt, so dass Aussagen über die beteiligten Mechanismen möglich sind. Von besonderem Interesse ist die Frage, ob die intrinsische Spannung in cBN-Schichten durch eine Temperung signifikant reduziert werden kann.
 - Thermische und intrinsische Spannungen sollen getrennt untersucht werden, so dass Änderungen der elastischen Eigenschaften der Schichten analysiert werden können.
 - Spannungsmessungen während der Ionen-Nachimplantation bei verschiedenen Temperaturen mit anschließendem Vergleich der phononischen Eigenschaften werden durchgeführt. Diese Messungen ermöglichen es, die erzielte Spannungsrelaxation gegen den erzeugten Schaden abzuschätzen.
 - Aus den erzielten Ergebnissen soll ein Verfahren entwickelt werden, dass die Herstellung von cBN-Schichten mit reduzierten intrinsischen Spannungen erlaubt, so dass cBN-Schichten kommerziell genutzt werden können.

3 Experimentelles

3.1 Ionenstrahlgestützte Schichtabscheidung von Bornitrid

In dieser Arbeit wurden die BN-Schichten mit einem IBAD-Verfahren hergestellt [137]. Wie in Kap. 2.2 bereits erwähnt wurde, sind IBAD-Verfahren aufgrund der kleinen Wachstumsraten (≈ 2 nm/min) von geringer technischer Relevanz. Für wissenschaftlich motivierte Untersuchungen ist jedoch von Vorteil, dass die Depositionsparameter (E_{ion} , (J/a) , T) sehr gut charakterisiert sind und unabhängig voneinander variiert werden können.

In Abb. 3.1 ist die IBAD-Anlage schematisch dargestellt. Die Hauptkomponenten sind der Elektronenstrahlverdampfer, die Kaufman-Ionenquelle und der heizbare Substrathalter. Der Probenhalter ist in Richtung der Kaufmanquelle gekippt, so dass der Einfallswinkel der Ionen zur Substratnormalen 0° beträgt. Die Boratome treffen auf dem Substrat unter einem Winkel von 56° auf. Um festes Bor in den gasförmigen Zustand zu überführen, wird ein Elektronenstrahl in einem Magnetfeld umgelenkt und auf Borkristallite in einem Molybdäntiegel fokussiert. Zu Beginn dieser Arbeit war die Reproduzierbarkeit der Depositionsexperimente mangelhaft, so dass die sinnvolle Interpretation der Experimente nahezu unmöglich war. Als Ursache wurde durch Ellipsometrie und Schwingquarzmessungen eine stark schwankende Borverdampfungsrate identifiziert. Daher wurden mehrere technische Änderungen an dem IBAD-System durchgeführt, um die Kontrollier- und Reproduzierbarkeit von cBN-Abscheidungen zu verbessern. Insbesondere werden die Borankunftsrate a , die Ionenstromdichte J und die Substrattemperatur T während der Abscheidung gemessen und gesteuert. Die Verdampfungsrate der Boratome wird an einer Referenzposition mit einer Schwingquarzwage gemessen. Zur Berechnung der tatsächlichen Borankunftsrate ($a = \text{Atome min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) am Substrat wurde die Frequenzverschiebung des Schwingquarzes auf die Borankunftsrate am Substrat kalibriert. Hierzu wurden dünne Borschichten abgeschieden, deren Flächenbelegung an leichten Elementen anschließend mit ERD-Messungen (*Elastic Recoil Detection*) ermittelt wurde (B: 61 at%, C: 2 at%, N: 5 at%, O: 22 at%, H: 10 at%)¹. Durch zusätzliche Bestimmung der Schichtdicke wurde die Dichte der Borschichten zu 1.07 g cm^{-3} berechnet, was wesentlich unter der Dichte von kristallinem Bor 2.35 g cm^{-3} liegt. Üblicherweise wird die während der Verdampfung gemessene Kristallfrequenz in einer Regelschleife über einen Soll-Istwertvergleich zur Regelung des Verdampfers benutzt. Bei den sehr kleinen Verdampfungsraten von Bor (typisch: 0.5 \AA/s) reicht jedoch die Dynamik der kommerziellen Verdampferregelung ($> 1 \text{ \AA/s}$) nicht aus,

¹Unter Argon- und Stickstoff-Ionenbeschuss beträgt der Sauerstoffanteil in den BN-Schichten nur $\approx 2 \text{ at\%}$.

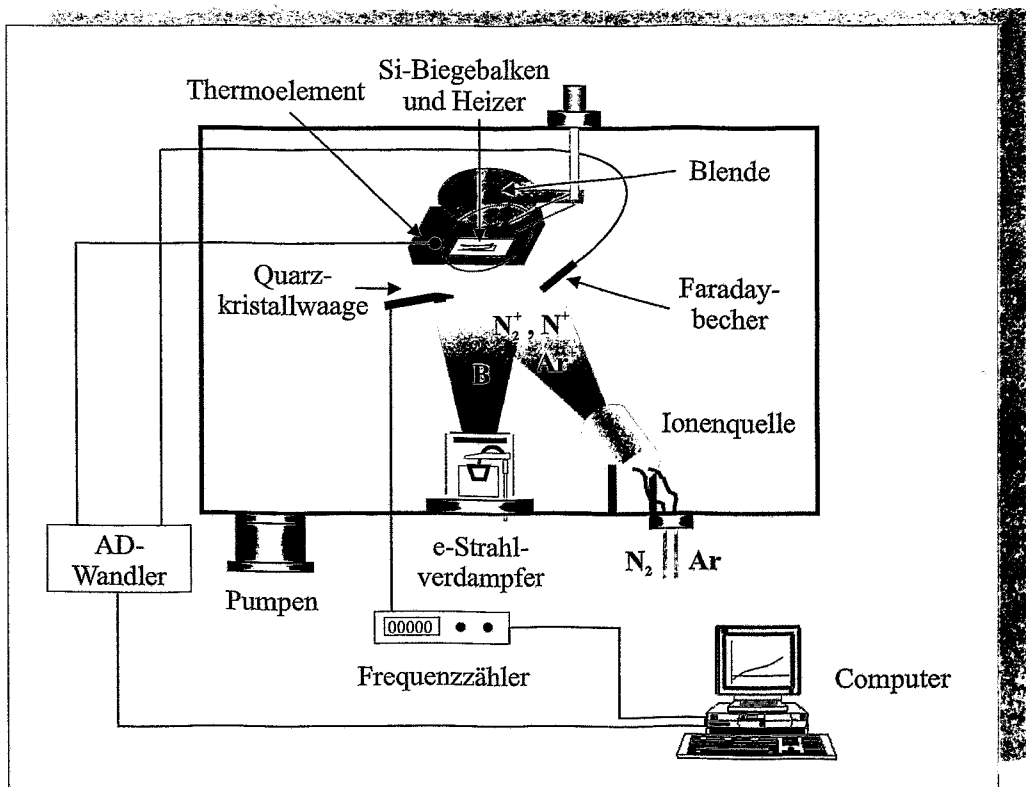


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des IBAD-Depositionssystems.

und die Borrrate kann um bis zu 200% schwanken. Zur Lösung dieses Problems wurde die Quarzfrequenz mit einem Frequenzzähler gemessen, in einen Messrechner eingelesen und die Borankunftsrate a berechnet und dargestellt. Für cBN-Depositionen wurde die Borverdampfungsrate manuell mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ gesteuert. Die unabhängige Messung von J , a und der Schichtwachstumsrate Γ ist für die Bewertung der intrinsischen Spannungen wichtig (siehe Kap. 4.1.2.3). Desweiteren kann durch gleichzeitige Messungen von a und Γ bei konstantem J die Dichte ρ tiefenaufgelöst ermittelt werden (siehe Kap. 4.1.1.1 und Kap. 4.1.1.2).

Die Ionen wurden in einer Kaufmanquelle ($\phi = 5$ cm) erzeugt. Im Quellenraum wird durch die Glühemission eines Wolfram-Filamentdrahtes ein Plasma gezündet. Die Ionen werden dann durch ein Gittersystem beschleunigt und fokussiert, so dass an dem geerdeten Substrat, in 80 cm Entfernung, ein homogener Ionenstrahl auftrifft. Um Aufladungseffekte der dielektrischen cBN-Schichten zu vermeiden, wird die Ladung des Ionenstrahles durch Elektronen aus einem Neutralizer-Filament kompensiert. Die Ionenstromdichte wird im homogenen Bereich des Ionenstrahles neben der Probe mit einem Faradaybecher gemessen und in den Messrechner eingelesen. Für BN-Abscheidungen wurde die Quelle, falls

nicht anders vermerkt, mit einem Argon zu Stickstoff Gasflussverhältnis von 2:1 betrieben. Die *Electron Impact*-Ionisierungsquerschnitte für Argon und Stickstoff sind in etwa gleich [138, 139], so dass vereinfachend angenommen wurde, dass das Argon/Stickstoff-Ionenverhältnis gleich dem Gasflussverhältnis ist. Die Zusammensetzung des Ionenstrahls (Ar^+ , N_2^+ , N^+) kann dann unter Berücksichtigung des N_2^+ - zu N^+ -Ionenverhältnisses von 4:1 [140] aus der mit dem Faraday-Becher gemessenen Stromdichte $I[\text{Acm}^{-2}]$ berechnet werden, wobei die Ionisation durch Atom/Ion-Stöße infolge des geringen Druckes ($1 \cdot 10^{-4}$ mbar) vernachlässigbar ist. Für ein Ar/N_2 -Gasflussverhältnis von 2:1 gilt:

$$J_{\text{Ar}^+} = 2/3 * I/e, \quad J_{\text{N}_2^+} = 1/3 * 0.8 * I/e \quad \text{und} \quad J_{\text{N}^+} = 1/3 * 0.2 * I/e, \quad (3.1)$$

wobei $e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung des Elektrons ist. Die Gesamtatom-Flussdichte ϕ_{ges} wurde gemäss:

$$\phi_{ges} = a + \phi_N \quad \text{mit} \quad \phi_N = 2 * J_{\text{N}_2^+} + J_{\text{N}^+}, \quad (3.2)$$

berechnet. Die Standardbedingungen für cBN-Depositionen waren, falls nicht anders erwähnt, $E_{ion} = 500$ eV, $(J/a) = 1.4$ bei einer Substrattemperatur von $T=340^\circ\text{C}$. Das Zerstäubungslimit der IBAD-Anlage bei BN-Depositionen wurde unter diesen Bedingungen zu $(J/a) \approx 2.3$ ermittelt. Mit einer Kryopumpe wird ein Basis- und Arbeitsvakuum von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar respektive $1 \cdot 10^{-4}$ mbar in der Kammer erzeugt.

Unmittelbar vor dem Einbau in den Substrathalter wurden die Siliziumsubstrate in einer 20% igen *HF*-Lösung gereinigt. Das Substrat wird mit einem Heizer aus pyrolytischem hBN auf die Depositionstemperatur geheizt. Damit die Borverdampfungsrate und die Ionenstromdichte vor der BN-Deposition stabilisiert werden können, wurde eine mechanische Blende eingebaut um das Substrat abzudecken. Die Blende ist so angeordnet, dass die Substratoberfläche auch im geschlossenen Zustand mit dem Ellipsometer untersucht werden kann. In Abb. 3.2 ist der zeitliche Ablauf eines Depositionsexperimentes gezeigt, dabei wurde die Zeitachse auf den Startpunkt der Deposition skaliert. Direkt nach dem Öffnen des Borverdampfers ($t = -5$ min) ist die Verdampfungsrate zunächst erhöht, bis der Verdampfer mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht ist. Ist die Borverdampfungsrate stabil, wird die Blende geöffnet und die Deposition beginnt ($t = 0$ min). Die Substrattemperatur T ändert sich beim Öffnen der Blende nur um einige Grad, da der Wärmeverlust infolge des Entferns des Hitzeschildes durch den Wärmeeintrag der Ionen weitestgehend kompensiert wird. Während der Deposition werden die Depositionsparameter konstant gehalten, bis das Substrat wieder abgedeckt wird (hier $t = 41$ min)². Aufgrund der Wärmestrahlung von der Blende steigt die Temperatur dann bis zum Ausschalten des Heizers ($t = 47.5$ min) wieder an. Der grosse Vorteil dieses Versuchsaufbaus ist es, dass die Depositionsparameter vom Beginn bis zum Ende der Deposition gemessen und kontrolliert werden. Dies ermöglicht, die Schädigung des Siliziumsubstrates und das Aufdampfen von Bor zu Beginn der Deposition zu untersuchen [141].

²Die angezeigte leichte Temperaturabnahme während der Deposition ist nicht real, sondern durch die Erwärmung der Referenzmessstelle bedingt.

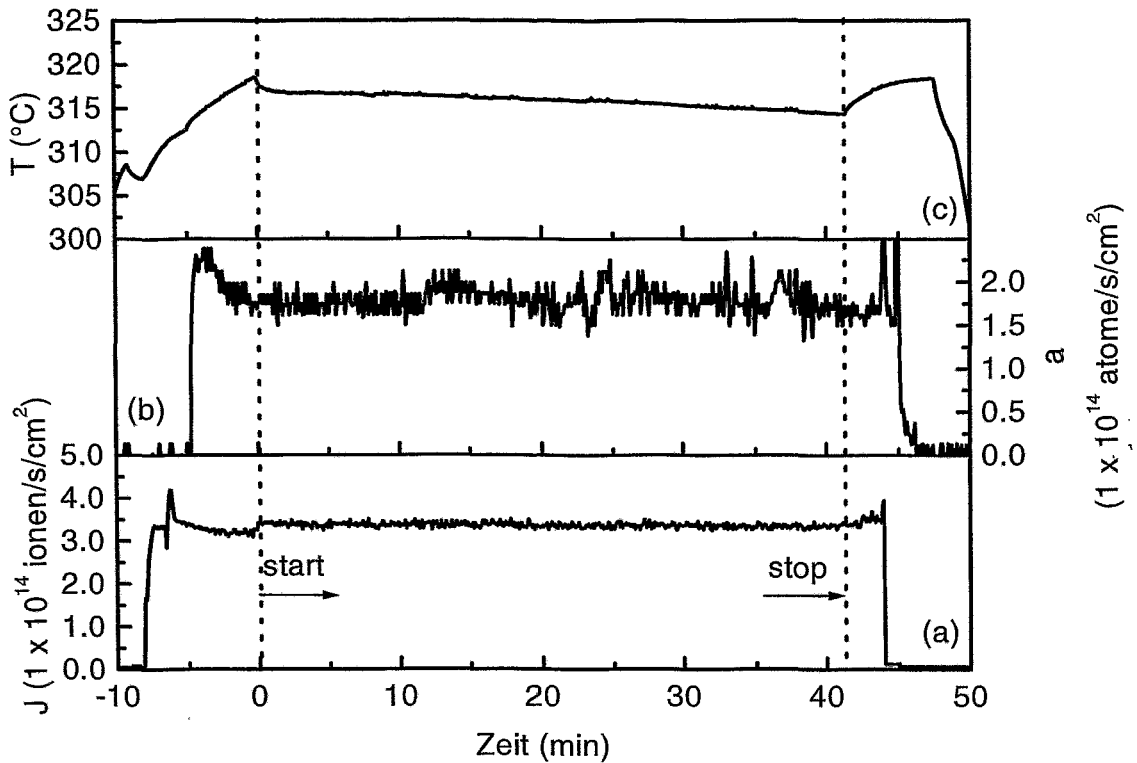


Abbildung 3.2: Zeitlicher Ablauf einer BN-Abscheidung. Gemessene Ionenstromdichte (a), Borankunftsrate (b) und Temperatur während einer BN-Schichtdeposition. Die gepunkteten Linien bezeichnen die Zeitpunkte des Öffnens und Schließens der Blende vor dem Substrat.

Die Tempererexperimente und die Implantationsexperimente wurden in der IBAD-Kammer bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt³. Der Ionenstrahl eines kommerziellen Implanters [142] wurde durch eine Schleuse unter einem Winkel von $\approx 34^\circ$ zur Substratnormalen auf die Schicht gelenkt. Für die gleichmässige Bestrahlung der Substrate wurde der Ionenstrahl über eine $20 \times 20 \text{ cm}^2$ grosse Fläche gescaant. In dieser Arbeit wurden Argon- und Stickstoff-Ionen mit unterschiedlichen Energien ($30 \text{ keV} \leq E_{ion} \leq 200 \text{ keV}$) und Stromdichten ($2 \cdot 10^{13} \text{ Ionen cm}^{-2} \text{ min}^{-1} \leq J_{Ar,N} \leq 6 \cdot 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) verwendet (siehe Kap. 4.2.2 und 4.3).

3.2 In-Situ Spannungsmessung

Im Rahmen der Arbeiten wurde eine optische Messanordnung für die in-situ Messung mechanischer Spannungen in dünnen Schichten entwickelt und aufgebaut. Das Instrument

³Implantationen während BN-Depositionen wurden aufgrund des Arbeitsgases bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt

kann in allen bekannten Beschichtungsverfahren und auch während der Ionenimplantation sowie der thermischen Behandlung von dünnen Schichten eingesetzt werden. Da das System eine Kombination aus differentieller Triangulation und Reflektometrie darstellt, kann gleichzeitig mit der Spannungsmessung auch die Schichtdicke abgeschätzt werden. Genauere Schichtdicken werden aus in-situ Ellipsometriedaten bestimmt (siehe Kap. 3.3).

3.2.1 Aufbau eines Instrumentes zur in-situ Messung mechanischer Spannungen

Während der Temperung von Schichten oder infolge des Flusses energetischer Teilchen werden thermische Spannungen verursacht, die zu einer Dejustage des Probenhalters führen können. Eine Verzerrung des Probenhalters lässt sich während Temperaturänderungen nicht vermeiden, so dass die Kompensation thermisch induzierter Verzerrungen unvermeidbar für zuverlässige Messungen ist. Zu diesem Zweck wurde ein Zweistrahl-Prinzip für den Aufbau gewählt. Das Instrument für die in-situ Messung mechanischer Spannungen ist in Abb. 3.3 skizziert.

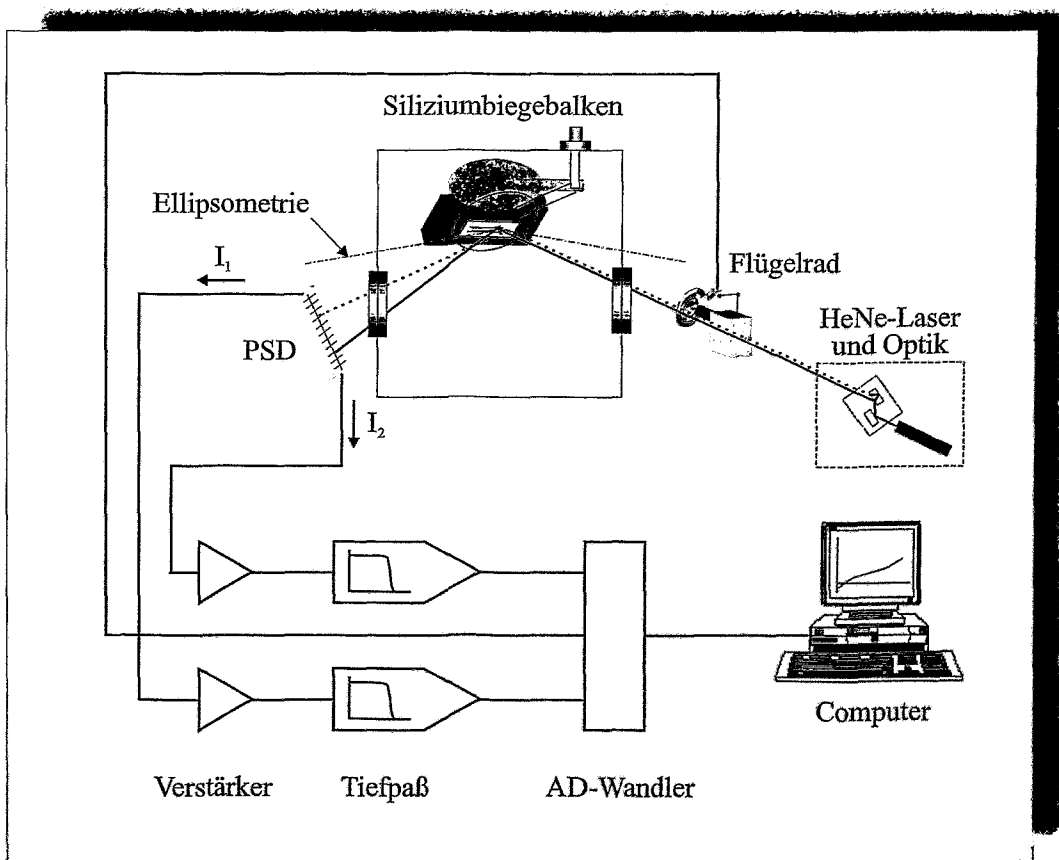


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Instruments für die in-situ Spannungsmessung.

Der linear (500:1) polarisierte Strahl eines HeNe-Lasers wird an zwei mit Aluminium beschichteten Präzisionsgläsern aufgespalten, so dass zwei parallele Strahlen gleicher Polarisation und Intensität entstehen. Der Abstand zwischen den Strahlen beträgt ≈ 5 mm. Ein wohl definierter Polarisationszustand wird benötigt, wenn die Schichtdicke aus der reflektierten Intensität berechnet werden soll. Eine Flügelradscheibe wird benutzt, um die Strahlen ein und auszublenden, so dass sequentiell der linke und rechte Strahl oder das Hintergrundlicht gemessen wird. Die Position des Flügelrades wird durch Gabellichtschranken abgefragt und mit dem Messrechner verarbeitet, so dass zwischen den 3 Zuständen unterschieden wird. Die Zeitaufösung des Systems beträgt ≈ 1 s. Die Laserstrahlen gelangen über ein Vakuumfenster in die Beschichtungskammer und werden am Substrat reflektiert. Als Substrate wurden Biegebalken der Abmessung 5 x 26 mm verwendet, welche durch Photolithographie und anisotropes nasschemisches Ätzen in (100) orientierten Silizium Plättchen (15 x 45 mm) präpariert wurden. Die Dicke der Biegebalken kann in Abhängigkeit von der Anwendung zwischen 50 und 300 μm variiert werden und bestimmt die Empfindlichkeit der Messung. Die Biegebalkenstruktur wird an einem Ende zwischen zwei Siliziumstreifen eingeklemmt und in den Probenhalter eingebaut, siehe Abb. 3.4.

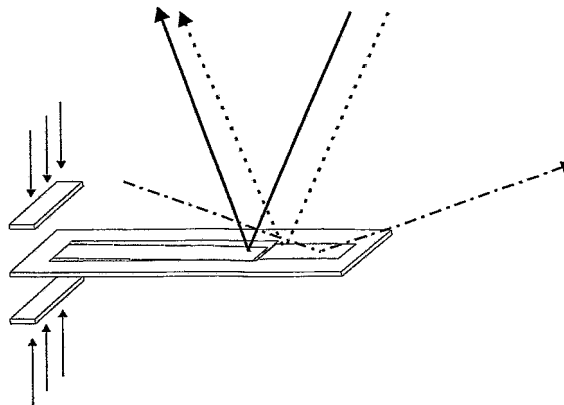


Abbildung 3.4: Silizium Biegebalkenstruktur. Nur der grau schraffierte Bereich wird beschichtet respektive implantiert. Der Messstrahl für die Ellipsometrie ist als strichpunktierte Linie angedeutet.

Mit einer Deckplatte wird die Struktur abgedeckt, sodass nur der Biegebalken und ein Referenzbereich beschichtet bzw. implantiert wird. Einer der Laserstrahlen (Messstrahl, durchgezogene Linie) wird am Ende des sich verbiegenden Balkens reflektiert und der zweite Strahl (Referenzstrahl, gepunktete Linie) wird an einer Position auf dem sich nicht biegenden Rahmen reflektiert. Die Positionen der reflektierten Laserstrahlen wird mit einem positionsempfindlichen Detektor (*Position Sensitive Diode*, PSD) gemessen. Die Biegebalkenstruktur wird so in den Probenhalter eingebaut, dass sie sich frei nach oben und unten bewegen kann. Durch die Klemmung an einem Ende wird gewährleistet, dass bei

einer Verkipfung der Biegebalken wie auch der umgebende Rahmen in gleicher Weise gekippt werden. Der Abstand zwischen dem reflektierten Mess- und Referenzstrahl auf dem PSD bleibt jedoch konstant und wird nicht durch eine Verkipfung beeinflusst. Für die Berechnung der Krümmung wird daher der Abstand zwischen den Spotpositionen benutzt. Die effektive Kompensation von thermisch induzierten Probenhalterdejustagen wird während des Hochheizens vor jeder BN-Schichtabscheidung überprüft und ist in Abb. 3.5 demonstriert. Man erkennt die temperaturabhängige Änderung der einzelnen Spotpositionen und die Konstanz der Differenz.

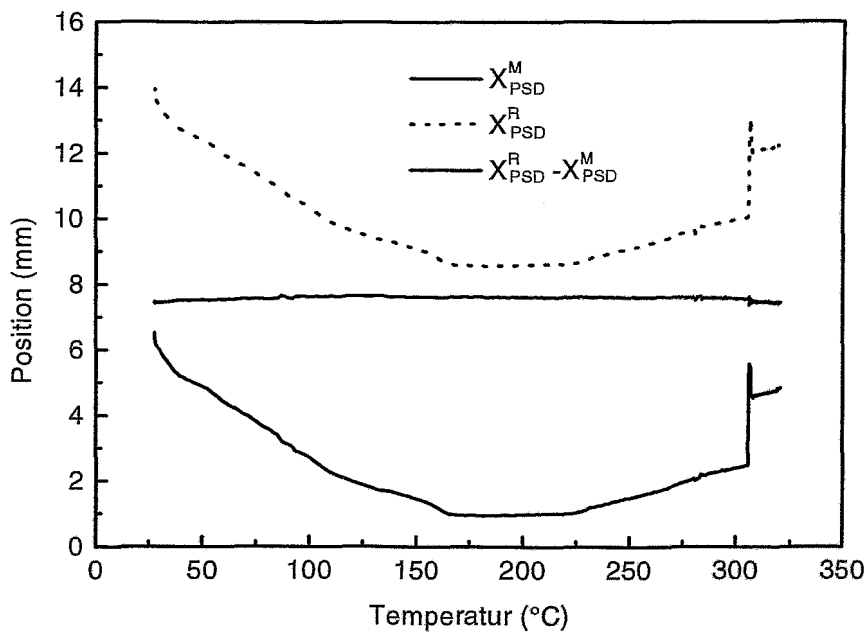


Abbildung 3.5: Gemessene Positionen des Messstrahles (X_{PSD}^M), des Referenzstrahles (X_{PSD}^R) und der Differenz ($X_{PSD}^R - X_{PSD}^M$) während des Hochheizens eines unbeschichteten Biegebalkens vor einer cBN-Schichtabscheidung. Bei etwa 305°C wurde der Probenhalter nachjustiert.

Die aktive Fläche des PSD [143] beträgt $2 \times 29 \text{ mm}^2$, die rauschbegrenzte Auflösung liegt bei $0.2 \mu\text{m}$ und der Linearitätsfehler ist $< 1\%$. Die Photonen des Mess- (M) und des Referenzstrahles (R) erzeugen die Photoströme I_1^M, I_2^M and I_1^R, I_2^R , welche am linken (1) und rechten (2) Ende der Diode gemessen werden. Zusätzlich werden die zwei Dunkelströme I_1^{Off} und I_2^{Off} gemessen. Die Ströme werden mit Operationsverstärkern verstärkt, gefiltert und in die Spannungen $U_1^M, U_2^M, U_1^R, U_2^R$ and U_1^{Off}, U_2^{Off} umgewandelt, welche mit einem 16-bit Analog-Digital Wandler (*Analog Digital Converter*, ADC) gemessen werden. Die Spotpositionen ($-1 \leq SpotPos \leq 1$) werden aus den Dunkelstrom korrigierten Spannungen $U_{10}^{M,R}, U_{20}^{M,R}$ berechnet:

$$SpotPos_{M,R} = \frac{U_{10}^{M,R} - U_{20}^{M,R}}{U_{10}^{M,R} + U_{20}^{M,R}} \quad (3.3)$$

und sind somit unabhängig von der Laserintensität. Aufgrund der Schichtdickeninterferenz verändert sich die reflektierte Intensität periodisch während des Wachstums. Das erste Minimum wird bei $\approx 78 \text{ nm}$ erreicht. Die Messbereiche des ADC ($0 - 1.25V, 0 - 2.5V, 0 - 5V, 0 - 10V$) werden daher während der Messung von der Software umgeschaltet, um eine möglichst gute Auflösung zu erhalten. Mit einem Präzisionsverschiebetisch ($\Delta X = 10 \mu\text{m}$) wurde die Positionsmessung für die vier Messbereiche kalibriert, um die Spotposition X (in mm) zu berechnen⁴.

Die in dieser Arbeit vorgestellten in-situ Messungen wurden ausschließlich in der IBAD-Kammer durchgeführt. Der Einfallswinkel gemessen zur Substratnormalen beträgt $\varphi = 23^\circ$ und die Entfernung zwischen Biegebalken und PSD ist $L = 800 \pm 5 \text{ mm}$. Unter diesen Bedingungen beträgt die Standardabweichung der Spotposition aufgrund mechanischer Schwingungen $\Delta X = 10 \mu\text{m}$ und ist somit signifikant grösser als die rauschbegrenzte Auflösung des PSD's ($0.2 \mu\text{m}$).

3.2.2 Datenanalyse

Ziel der Spannungsmessung ist die Ermittlung der über die Schichtdicke gemittelten globalen Spannung S oder der tiefenaufgelösten instantanen Spannung σ . Für die Berechnung dieser Größen müssen die Schichtdicke d_f und die Krümmung des Biegebalkens $1/R$ gemessen werden. In Abb. 3.6 ist die Ablenkung des Messstrahles vor und nach einer Biegung des Biegebalkens gezeigt. Unter Benutzung einfacher Geometrie ergibt sich die Krümmung $1/R$ unter der Annahme $\delta \ll L$ ($\delta/L \cong 2.5 \times 10^{-4}$) zu:

$$\frac{1}{R} = \frac{\Delta X_{PSD}^R - \Delta X_{PSD}^M}{2Ll} \quad (3.4)$$

wobei $\Delta X_{PSD}^R, \Delta X_{PSD}^M$ die Differenz des Abstandes der Spotpositionen nach und vor der Verbiegung und l die Länge des Biegebalkens ist.

Aus der Krümmung $1/R$ wird dann die $FPUW = \frac{Y_s d_f^2}{6R}$ berechnet und als Funktion der Schichtdicke d_f dargestellt. Y_s ist im Silizium von der Kristallrichtung abhängig. Für die in dieser Arbeit benutzten Biegebalken sind die kurze und die lange Seite parallel zu [110]-Richtungen und der biaxiale E-Modul beträgt $Y_s = 180.5 \text{ GPa}$ [144]. Mit einer

⁴Die durch den ADC begrenzte Auflösung beträgt bei 14bit $\Delta X \approx 2 \mu\text{m}$

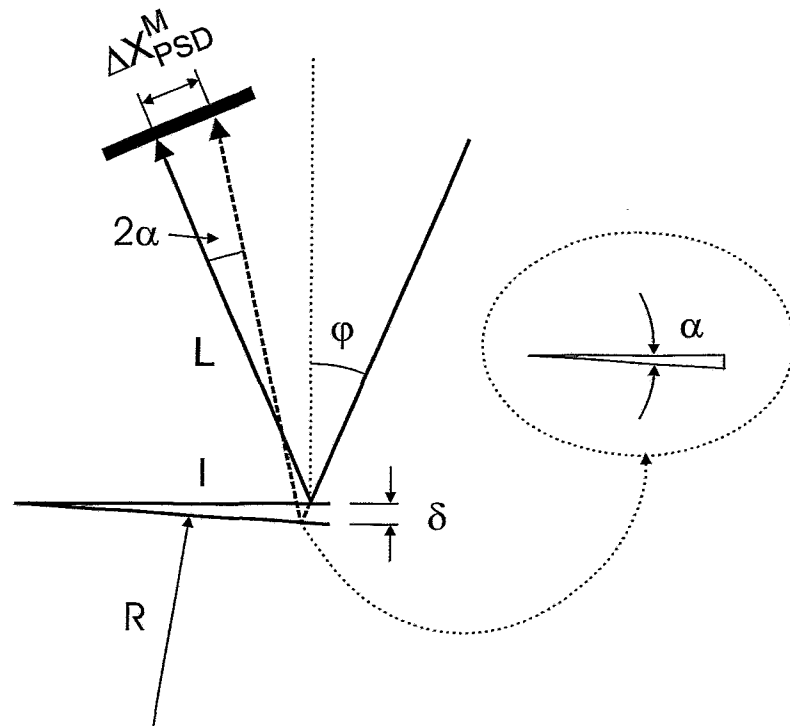


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Biegebalkenprinzips. Die Ablenkung des Messstrahles vor (durchgezogene Linie) und nach einer Verbiegung (gestrichelte Linie) des Biegebalkens ist gezeigt.

Ortsauflösung des PSD von $\Delta X = 10 \mu\text{m}$ ergibt sich die Auflösung des Biegeradius zu $\Delta R \cong 4.2 \text{ km}$. Für einen $50 \mu\text{m}$ dicken Biegebalken folgt $\Delta FPUW < 0.02 \text{ N/m}$.

Wie in Kap. 2.6 erwähnt wurde, ist die „Stoney Formel“ eine Näherung für den Fall $d_f \ll d_s$ und $Y_f d_f \ll Y_s d_s$. In realen Schichtsystemen ist der E-Modul der Schicht oft wesentlich grösser als der des Substrates und die Schichtdicke kann von gleicher Ordnung wie die Substratdicke sein, so dass für das jeweilige Schichtsystem die Gültigkeit der „Stoney Formel“ überprüft werden muss. Von Brenner et al. [145] und Röll [146] wurde im Rahmen der Elastizitätstheorie eine genauere Analyse durchgeführt, die zu folgender Beziehung für S führt:

$$S = \frac{Y_s d_s^2}{6R d_f} \left(1 + \frac{Y_f d_f}{Y_s d_s} + \frac{d_f}{d_s} \right) \quad (3.5)$$

Für die hier präsentierte Arbeit ist $\frac{d_f}{d_s} < 3 \times 10^{-3}$ und $\frac{Y_f d_f}{Y_s d_s} < 1 \times 10^{-2}$, sodass die Abweichung zur „Stoney Formel“ $< 2\%$ beträgt⁵.

⁵Für die Berechnung wurde $Y_{cBN} = 936 \text{ GPa}$ und eine Dicke $d_f = 500 \text{ nm}$ benutzt.

Von Dahmen et al. [147] wurde mit der Methode der finiten Elemente der Einfluss der einseitigen Klemmung auf die Dimensionalität D der Verbiegung untersucht. Dabei kann der Biegebalken aufgrund der Klemmung eindimensional zylindrisch ($D = 1$) verbogen werden. Die Abweichung von der sphärischen zweidimensionalen ($D = 2$) Verbiegung führt dazu, dass anstatt des biaxialen E-Moduls des Substrates ($Y_s = \frac{E_s}{1-\nu_s}$) für den Fall einer zylindrischen Verbiegung $\frac{E_s}{((1-\nu_s)(1+\nu_s))}$ in die „Stoney Formel“ eingesetzt werden muss. Der Einfluss der Klemmung auf die Dimensionalität der Verbiegung wird dann durch eine generalisierte „Stoney Formel“ beschrieben:

$$S = \frac{E_s d_s^2}{6R} \cdot \frac{1}{(1-\nu_s)(1+(2-D)\nu_s)} \quad (3.6)$$

Für die Orientierung des Biegebalkens parallel zu einer [110]-Kristallrichtung und einem Längen zu Breitenverhältnis $l/w \approx 6.8$ ergibt sich $D \approx 1.87$. Mit der Poissonzahl für Silizium ($\nu_{[110]} = 0.279$ [144]) erhält man somit eine Abweichung $< 3\%$ zur „Stoney Formel“. Zusammenfassend führen die in Glg. 3.5 und 3.6 angegebenen Fehler zu Abweichungen von $+2\%$ bzw. -3% , so dass der Fehler bei Anwendung der „Stoney Formel“ maximal 3% beträgt. Für die Berechnung der instantanen Spannung $\sigma(z)$ werden die $FPUW$ und die Dicke d_f benötigt.

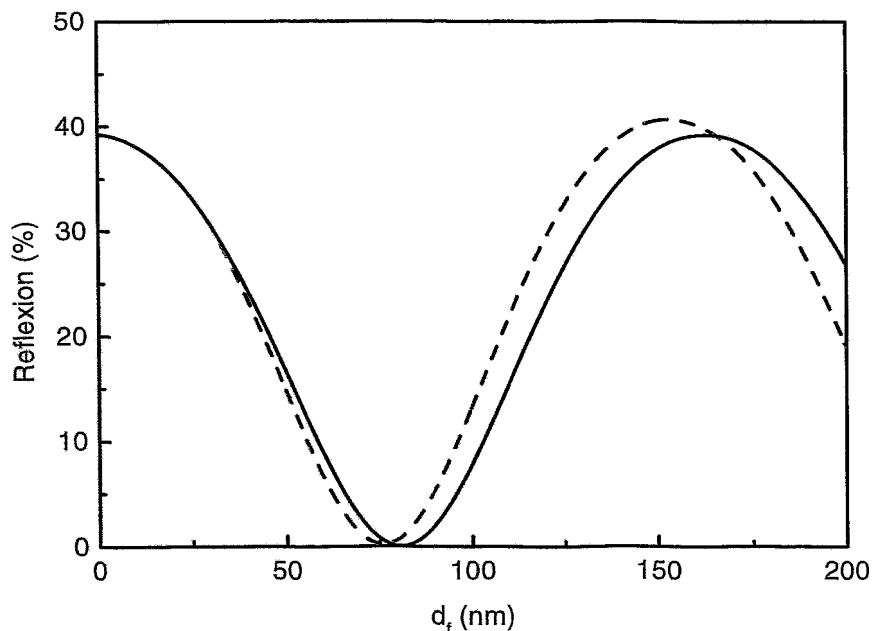


Abbildung 3.7: Reflektierte Intensität eines s-polarisierten HeNe-Laserstrahl (632.8 nm) bei einem Einfallswinkel $\varphi = 23^\circ$. Die durchgezogene Linie wurde für ein Einlagenmodell mit einer 200 nm dicken cBN-Schicht berechnet. Die gestrichelte Linie wurde für ein Zweilagennmodell (30 nm tBN + 170 nm cBN) gerechnet.

Bei der numerischen Berechnung des Differenzenquotients $\frac{\Delta FPUW}{\Delta d_f}$ ergibt sich der Fehler $\Delta\sigma(z)$ in Abhängigkeit von den Fehlern in $FPUW$ und d_f bei gewählter Schrittweite Δd_f . Die Schichtdickeninterferenz des reflektierten Laserlichts kann dazu benutzt werden, die Schichtdicke abzuschätzen. Dazu wird die gemessene reflektierte Laserintensität auf die von einem blanken Silizumbiegebalken reflektierte Intensität normiert. Die Schichtdicke d_f wird dann basierend auf einem optischen Lagenmodell mit dem Programm WVASE32™ [148] berechnet. In Abb. 3.7 ist der Verlauf der reflektierten Intensität bei Abscheidung einer 200 nm dicken cBN-Schicht ohne und mit Berücksichtigung einer 30 nm dicken tBN-Zwischenschicht dargestellt. Die Reflexionsdaten sind für dünne Schichten ($d_f < 10$ nm) sehr unempfindlich. Desweiteren werden zusätzliche Informationen über die Lagenstruktur, d.h. den Übergang von tBN- zu cBN-Wachstum benötigt. Nichtsdestoweniger ist es möglich, die Dicke von BN-Schichten ($d_f > 10$ nm) mit einem Fehler $\simeq \pm 10\%$ abzuschätzen. Exakte Dickendaten für die Berechnung von $\sigma(z)$ müssen jedoch aus Ellipsometriedaten berechnet werden.

3.3 In-Situ Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine sehr empfindliche Messmethode, mit der die optischen Eigenschaften und die Dicken von dünnen Schichten untersucht werden können. Gemessen wird die Änderung des Polarisationszustandes eines linear polarisierten Lichtstrahles nach der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche (typischerweise eine Reflexion). Wie bereits erwähnt wurde sind zuverlässige Dickendaten für die Berechnung der instantanen Spannung unerlässlich. Daher wurden in-situ während der Schichtabscheidung mit einem spektroskopischen Ellipsometer (RTSE, *Real Time Spectroscopic Ellipsometry*) [149] oder einem hochpräzisen Ein-Wellenlängen (HeNe) Ellipsometer [150] (HPRTE, *High Precision Real Time Ellipsometry*) Messungen durchgeführt. Das spektroskopische Ellipsometer ermöglicht die simultane Messung bei 44 Wellenlängen (340-630 nm). Hierzu wird das weiße Licht in der Detektor-Einheit mit einem dispersiven Element auf ein Silizium-Dioden-Array gestreut. Das HPRTE-System nutzt einen HeNe-Laser als Lichtquelle (632.8 nm). Spektroskopische Messungen wurden zur Bestimmung der dielektrischen Funktionen der Teilschichten der Lagenstruktur verwendet. Bei bekannten optischen Eigenschaften der Teilschichten, wurde das HPRTE-System (aufgrund der besseren Winkelauflösung [141]) zur Bestimmung der Wachstumsrate eingesetzt. Im folgenden wird das Messprinzip der Ellipsometrie kurz erläutert.

Jeder Polarisationszustand kann durch Angabe der E-Feldkomponenten zweier orthogonaler Polarisationszustände beschrieben werden. Es ist üblich, die linear polarisierten Komponenten in p-Richtung (parallel) und in s-Richtung (senkrecht) zur Einfallsebene des Strahles zu nutzen (siehe Abb. 3.8). Mit \vec{E}_p und \vec{E}_s werden die linear polarisierten elektromagnetischen Wellen in p- und s-Richtung bezeichnet. Jede beliebige elektromagnetische Welle ergibt sich aus der Superposition dieser Komponenten.

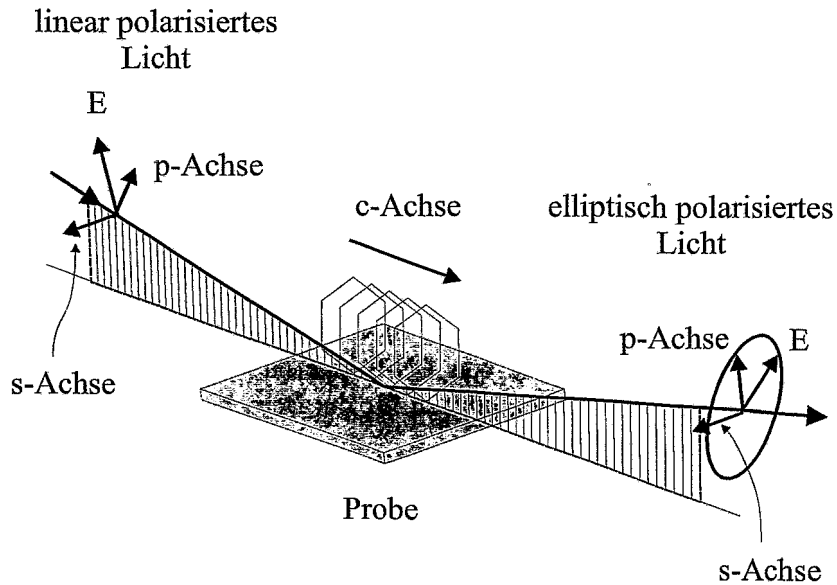


Abbildung 3.8: Darstellung der Geometrie für die Ellipsometrie. Die Vorzugsorientierung der tBN-Ebenen mit der c-Achse parallel zur Einfallsebene ist angezeigt. Die durch den Lichtstrahl und die Substratnormale aufgespannte Einfallsebene ist schraffiert.

Die Änderung des Polarisationszustandes infolge der Wechselwirkung mit der Probe, wird in der Ellipsometrie durch Angabe einer komplexen Zahl ρ beschrieben, welche als Verhältnis der Fresnelreflexionskoeffizienten ($\widetilde{R}_p, \widetilde{R}_s$) für p- und s-polarisiertes Licht definiert ist:

$$\rho \equiv \frac{\widetilde{R}_p}{\widetilde{R}_s}, \quad (3.7)$$

$$\text{mit } \widetilde{R}_p \equiv \frac{\widetilde{E}_{pr}}{\widetilde{E}_{pe}} \quad \text{und} \quad \widetilde{R}_s \equiv \frac{\widetilde{E}_{sr}}{\widetilde{E}_{se}} \quad (3.8)$$

Die Indizes e und r in Gl. 3.8 bezeichnen den einfallenden, respektive den reflektierten Strahl. Zweckmäßigerweise wird die komplexe Zahl ρ durch Angabe von zwei reellen Zahlen, den ellipsometrischen Winkeln, Δ und ψ , dargestellt:

$$\tan(\psi) \exp(i\Delta) \equiv \rho \quad (3.9)$$

wobei $\tan(\psi)$ gleich dem Betrag des Verhältnisses der Fresnelreflexionskoeffizienten für p- und s-polarisiertem Licht, und Δ die Phasendifferenz zwischen den Fresnelreflexionskoeffizienten ist. Da mit ρ das Verhältnis zweier komplexer Zahlen bestimmt wird, liefert die Ellipsometrie auch Information über die Phase (Δ). Diese zusätzliche Information ist der Grund für die große Empfindlichkeit der Ellipsometrie. Die absolute Intensität

des Lichtstrahles ist für die Auswertung nicht von Bedeutung, da das Verhältnis der Fresnelreflexionskoeffizienten gemessen wird. Die Intensität der Quelle, die Absorption der Polarisatoren und die Empfindlichkeit des Detektors beeinflussen das Messergebnis nicht, daher sind die Messungen sehr genau und reproduzierbar.

Um aus den Δ , ψ Wertepaaren die gewünschten Größen wie die dielektrische Funktion ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) und die Schichtdicke zu ermitteln, wird die Probe durch ein optisches Schichtmodell beschrieben. Die Modellparameter werden durch ein numerisches Regressionsverfahren (Levenberg-Marquardt Algorithmus) an die Messdaten angefitet. Dass das Modell das einzig richtige und physikalisch sinnvoll ist muss jedoch gezeigt werden.

Hexagonales Bornitrid ist doppelbrechend und uniaxial negativ mit $n_o=2.17$ ($E \perp c$) (o , ordentliches Licht) und $n_{ao}=1.65$ ($E \parallel c$) (ao , ausserordentliches Licht) [151]. Eine Besonderheit der mit IBAD hergestellten tBN-Schichten liegt darin, dass die in der Substratebene liegende c -Achse der hexagonalen Strukturen bevorzugt parallel zur Bordampfeinfallrichtung ausgerichtet wird [93, 152]. Diese biaxiale Anisotropie der tBN-Schichten muss bei der Auswertung der Ellipsometriedaten berücksichtigt werden. An der genutzten IBAD-Anlage beträgt der Einfallswinkel der Ellipsometrie etwa 70° . Da die Einfallsebene parallel zur c -Achse liegt (siehe Abb. 3.8), werden bevorzugt die optischen Eigenschaften parallel zu den basalen tBN-Ebenen gemessen. Der Brechungsindex ist dann fast isotrop, was die Auswertung der Ellipsometrie-Daten erleichtert, jedoch die Unterscheidbarkeit von tBN und cBN bei dieser Messgeometrie erschwert. In diesem Fall kann der effektive Brechungsindex $n_{tBN} \geq n_{cBN}$ sein ($n_{cBN} = 2.11 - 2.13$ bei $\lambda = 630$ nm). Von Fukarek et al. wurde die in-situ Charakterisierung von dünnen Bornitrid-Schichten mit Ellipsometrie vorgestellt [23, 141]. Die wichtigsten Ergebnisse dieser parallel zu dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind: 1) Das 2-Lagenmodell von cBN auf tBN muss für eine vollständig korrekte Auswertung, durch ein Mehrlagenmodell ersetzt werden, da in einem Übergangsbereich des konkurrierenden cBN- und tBN-Wachstums die Dichte von 1.8 auf 3.5 g/cm² ansteigt. Die zunehmende Dichte wird durch einen steigenden cBN-Volumenanteil in der Schicht verursacht, wie durch elektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahmen der Schicht gezeigt werden konnte (vergleiche Kap. 4.1). Der Brechungsindex steigt gleichzeitig von 1.83 auf 2.17. Dazu muss aber angemerkt werden, dass die Schichtdicke bis auf einen Fehler $< 1\%$ nicht vom verwendeten 2- bzw. Mehrlagenmodell für den Bereich tBN-cBN abhängt. 2) Zu Beginn der Abscheidung wird durch den Ionenbeschuss (500 eV) im Silizium eine amorphe Schicht (a-Si) erzeugt, deren Dicke durch die Reichweite der Ionen bestimmt wird. 3) Nachfolgend wird eine stark gestörte borreiche Deckschicht gebildet, welche durch den Ionenbeschuss nitriert wird und die BN-Schicht abdeckt. Die cBN-Phase wächst an der Unterseite dieser Schicht.

Zur Bestimmung der Wachstumsrate wurde daher bei der Auswertung der Δ , ψ -Daten mit einem 5-Lagenmodell (Deckschicht/cBN/tBN/a-Si/Si) gearbeitet. Zunächst wurden in-situ spektroskopische Messungen durchgeführt und die dielektrischen Funktionen der Teilschichten bestimmt. Die dielektrischen Funktionen welche aus RTSE-Daten für die (a-Si)-Schicht und die Deckschicht ermittelt wurden, stimmen mit denen für geschädigtes Silizium (Bestrahlung mit 1.5 keV Argonionen) und porösem amorphem Bor (Borverdampfung ohne Ionenbeschuss), welche in getrennten Experimenten bestimmt wurden [23, 141], überein. Nachfolgend wurde die Wachstumsrate, bei bekannten dielektrischen Funktionen, üblicherweise aus HPRTE-Messungen bestimmt. Da, wie bereits erwähnt,

in HPRTE-Messungen die relativen Fehler der ellipsometrischen Winkel (Δ , ψ) sowie der nachfolgend berechneten Schichtwachstumsrate signifikant kleiner sind als bei RTSE-Daten [141]. Die während der Abscheidung einer cBN-Schicht gemessenen ellipsometrischen Winkel (Δ , ψ) und die daraus ermittelten Tiefenprofile der Brechungsindices sind in Abb. 3.9 dargestellt.

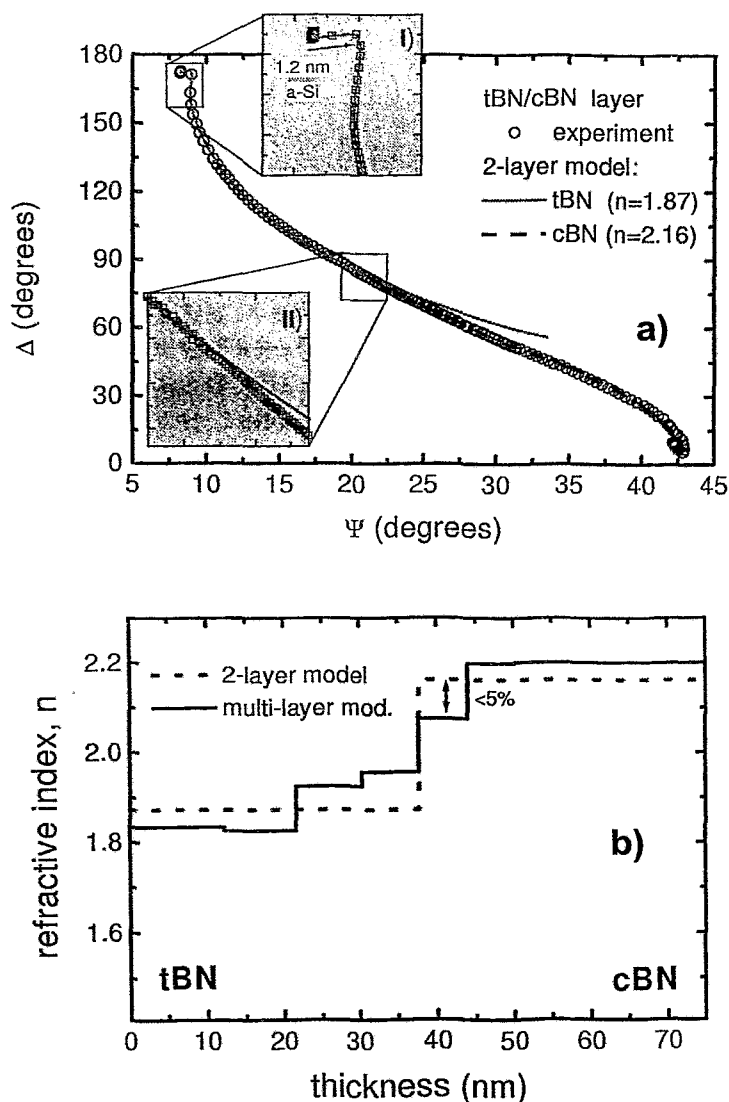


Abbildung 3.9: a) Δ , ψ -Kurve gemessen während der Abscheidung einer cBN-Schicht. Die Schädigung des Siliziumsubstrates zu Beginn der Abscheidung (Teilbild I) und der Übergang zu einem höheren Brechungsindex (Teilbild II) sind vergrößert. b) Tiefenprofil des Brechungsindex für die Daten aus a), ermittelt mit einem 2-Lagen und einem Mehrlagenmodell (10 Lagen). Die Bilder wurden aus [23] entnommen.

3.4 Polarisierte Infrarot-Reflexions-Spektroskopie

Die Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR) ist die gängigste und wichtigste Methode zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung von BN-Schichten. Die Methode ist zerstörungsfrei und liefert bei hohen Scanraten (einige Scans/s) und einem guten Signal/Rausch-Verhältnis schnell Aussagen über die Phasenzusammensetzung. Das Messprinzip der Infrarotspektroskopie basiert darauf, dass kollektive Gitterschwingungen (Phononen) in der Probe an eine äussere elektromagnetische Welle (IR-Lichtstrahl) ankoppeln. Hierzu muss die Schwingung der Gitteratome ein Dipolmoment erzeugen, damit Energie aus dem Lichtstrahl absorbiert werden kann. Für die Wellenzahl der Phononen und der Photonen muß dabei gelten:

$$\vec{q}_{Phon} = \vec{k}_{Phot}, \quad (3.10)$$

d.h. nur Phononen in der Nähe des Zentrums der Brillouin-Zone können wegen $\vec{k}_{Phot} \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ angeregt werden. Phononen, die im Zentrum der Brillouin-Zone ($q = 0$) eine nichtverschwindende Frequenz ω aufweisen, und daher mit IR-Photonen wechselwirken können, heissen optische Phononen⁶. Wichtig ist, dass jeder Kristall drei akustische Phononenzweige ($\omega(q = 0) = 0$) und pro zusätzlichem Atom in der Elementarzelle drei weitere optische Phononenzweige besitzt. Je nach Bindung im Kristall können die Phononenzweige entartet sein, wie eine vertiefende Diskussion der Phonondispersionskurven in z.B. [153] zeigt. Im Fall von cBN als Kristall mit einer Zinkblendestruktur ergeben sich drei optische Phononenzweige. Gut messbar sind die transversal optische (TO)-Phononmode bei 1065 cm^{-1} und die longitudinal optische (LO)-Phononmode bei 1340 cm^{-1} [154]. In hBN werden zwei TO-Phononen bei 783 cm^{-1} und 1367 cm^{-1} beobachtet [155]. Die TO-Mode bei 1367 cm^{-1} ist eine Streckerschwingung der B-N-Bindungen in den basalen Ebenen ($E \perp c$), und die TO-Mode bei 783 cm^{-1} ist eine Biegeschwingung zwischen den basalen Ebenen ($E \parallel c$) (LO-Moden liegen bei 828 cm^{-1} und 1610 cm^{-1}). Weitere sp^2 -hybridisierte Modifikationen wie das rBN und das tBN besitzen Phononenmoden bei fast gleichen Frequenzen und können daher nur schwer durch IR-Spektroskopie unterschieden werden. Abb. 3.10 zeigt als Beispiel PIRR-Spektren (polarisierte infrarot Reflexion) einer während dieser Arbeit hergestellten cBN-Schicht.

In der Literatur werden FTIR-Spektren üblicherweise in Transmission unter senkrechtem Einfall gemessen. cBN wird bei dieser Messgeometrie anhand der TO-Mode bei 1065 cm^{-1} und sp^2 -gebundenes BN durch die TO-Moden bei 783 cm^{-1} und 1367 cm^{-1} nachgewiesen (die Transmissions-Spektren zeigen dann die gleichen Strukturen wie ein PIRR-Spektrum in s-Polarisation). LO-Moden können in Transmissions und Reflexionsmessungen mit senkrechtem Einfall, wegen der transversalen Natur der elektromagnetischen Welle, nicht angeregt werden. Bei Messungen unter nicht senkrechtem Einfall mit einer Komponente des E-Feldvektors parallel zur Einfallsebene (p-Polarisation) werden jedoch Schwingungen bei Frequenzen der LO-Moden angeregt. Dieser Effekt ist nach Berreman benannt [156] und wird in dünnen Schichten beobachtet. Die p-Polarisation induziert Oberflächenladungen, welche zu einem Entpolarisierungsfeld führen. Dieses Feld

⁶Akustische Phononen ($\omega(q = 0) = 0$), welche die Ausbreitung von Schallwellen beschreiben, können nicht mit IR-Licht wechselwirken.

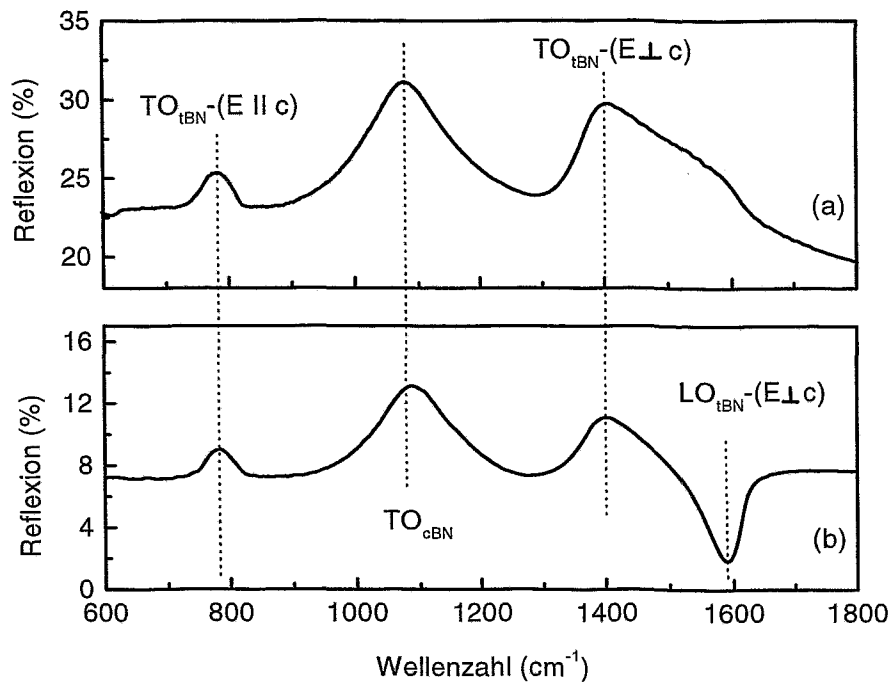


Abbildung 3.10: PIRR-Spektren einer cBN-Schicht. (a) Gemessen in s-Polarisation. Es können nur TO-Moden angeregt werden. (b) Gemessen in p-Polarisation. Zur Erläuterung siehe Text.

parallel zur Substratnormalen erzeugt Schwingungen bei den Frequenzen der LO-Moden. Da sich die Oberflächenladungen jedoch entlang der Schicht bewegen, handelt es sich um keine longitudinalen Wellen [157].

In vielen Arbeiten wird ein sogenannter cBN-Volumenanteil (F_c) (d.h. der Anteil an cBN-Bindungen in der BN-Schicht) aus:

$$F_c = \frac{I_{1065}}{I_{1065} + I_{1340}} \quad (3.11)$$

berechnet. Dabei sind I_{1065} und I_{1340} die auf die Intensität des einfallenden Strahles normierten Intensitäten des cBN-Phonons (TO-Mode bei 1065 cm^{-1}) respektive des hBN-Phonons (TO-Mode bei 1340 cm^{-1}). Die Gültigkeit bzw. Aussagekraft der Gl. 3.11 wurde in der Literatur kontrovers diskutiert. Bei IR-Transmissionsmessungen an dünnen cBN-Schichten kann die Absorption nicht durch das Lambert-Beer'sche Gesetz⁷ beschrieben werden, da Interferenzeffekte durch Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen berücksichtigt werden müssen. Die Normierung auf das Transmissionsspektrum eines unbeschichteten Siliziumsubstrates führt daher in Abhängigkeit von der Schichtdicke d_f zu unterschiedlichen Resultaten. Weitere Kritikpunkte wurden von Plass et al. [158] genannt:

⁷ $I(\omega) = I_0(\omega) * \exp^{-\alpha(\omega)d}$, I_0 ist die Intensität des einfallenden und I die des transmittierten Strahles, α ist der Absorptionskoeffizient der Schicht und d die Schichtdicke.

(1) Die Absorptionskonstanten von cBN und sp^2 -gebundenen Phasen können sich unterscheiden und werden nicht berücksichtigt. (2) Bei gleichen Depositionsparametern hängt F_c von der Depositionszeit beziehungsweise dem Dickenverhältnis der cBN und sp^2 -gebundenen Lagen ab. (3) Neben der Streckschwingung ($E \perp c$) gibt es Beiträge von sp^2 -gebundenem isotropem BN. Die Streckschwingung von nicht kubischem BN kann daher nicht durch eine Phononmode beschrieben werden. (4) Aufgrund der Anisotropie der tBN-Ebenen in der Substratebene ist F_c bei Messungen mit polarisiertem Licht von dem Azimutwinkel α , d.h. dem Winkel des IR-Strahles in der Substratebene, abhängig. Die Grösse F_c ist daher nur von geringem Wert für die Charakterisierung von cBN-Schichten und wird nicht weiter betrachtet.

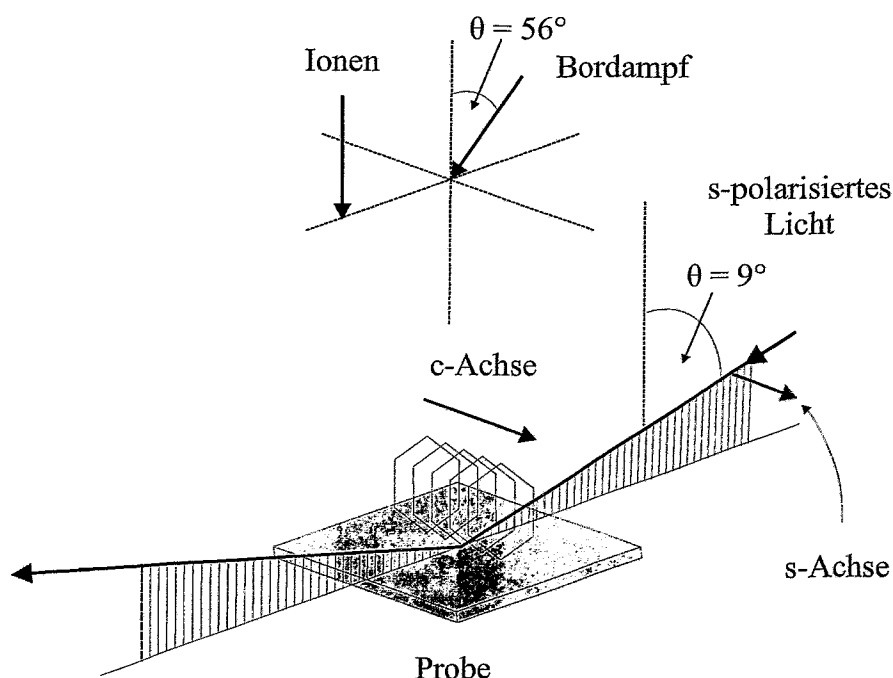


Abbildung 3.11: Darstellung der Geometrie für die PIRR. Der Einfallswinkel $\theta = 9^\circ$ ist zur besseren Ansicht nicht korrekt eingezeichnet. Das E-Feld der s-polarisierten Welle schwingt in s-Richtung.

In dieser Arbeit wurden IR-Messungen in Reflexion mit polarisiertem Licht (PIRR, polarisierte infrarot Reflexions-Spektroskopie) ex-situ mit einem FTIR-Spektrometer [159] im Wellenzahlbereich $600 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ mit dem Ziel durchgeführt, die Lagenstruktur (cBN/tBN/Si) im Gegensatz zu F_c zu bestimmen. Gegenüber der Messung in Transmission bieten Reflexionsmessungen mit polarisiertem Licht grosse Vorteile: (1) BN-Schichten auf Siliziumsubstraten mit rauer Rückseite (wie in dieser Arbeit) oder auf metallischen (absorbierenden) Substraten können charakterisiert werden. (2) Die bereits oben erwähn-

ten Abweichungen vom Lambert Beer'schen Gesetz beeinträchtigen nicht die Messung, da das Licht nicht kohärent an der rauen Substratrückseite reflektiert wird. (3) Durch Messen mit s- oder p-polarisiertem Licht können in Verbindung mit optischen Schichtmodellrechnungen, ähnlich zur Ellipsometrie, Aussagen über die physikalisch relevanten Daten der Teilschichten (Dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$, Dicke d) gemacht werden [160]. (4) Verwechslungen der TO_{cBN} -Mode mit der intensiven SiO_2 Mode bei $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ [161] können durch polarisierte Messungen vermieden werden. Als Standard wurde mit s-polarisiertem Licht und einem Einfallswinkel θ zur Substratnormalen von 9° in der Ebene der Boreinfallrichtung gearbeitet (siehe Abb. 3.11). Bei dieser Messgeometrie werden nur TO-Moden angeregt, wobei im tBN bevorzugt die Streckschwingung ($E||c$) gemessen wird. Um die wellenlängenabhängige Intensität der Quelle, Verluste an optischen Komponenten sowie die Empfindlichkeit des Detektors zu berücksichtigen, wurde das gemessene *Singlebeam*-Spektrum $I(\omega)$ durch ein *Background*-Spektrum (Probe wird durch einen Al-Spiegel ersetzt) geteilt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten PIRR-Anordnung ist in [162] gegeben.

Die PIRR-Spektren wurden mit dem kommerziellen Programm WVase32™ [148] ausgewertet, wobei für die Simulation der Daten ein 3-Lagenmodell (cBN/tBN/Si) benutzt wurde (siehe Abbildung 3.12). Das Programm berechnet aus den dielektrischen Funktionen die Fresnelkoeffizienten für die Reflexion und Transmission des Lichtstrahles in den Schichten. Danach wird für das angenommene Lagenmodell das Reflexionsspektrum berechnet. Mit einem Regressionsverfahren werden noch näher zu bestimmende Fitparameter variiert und die bestmögliche Anpassung zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum ermittelt.

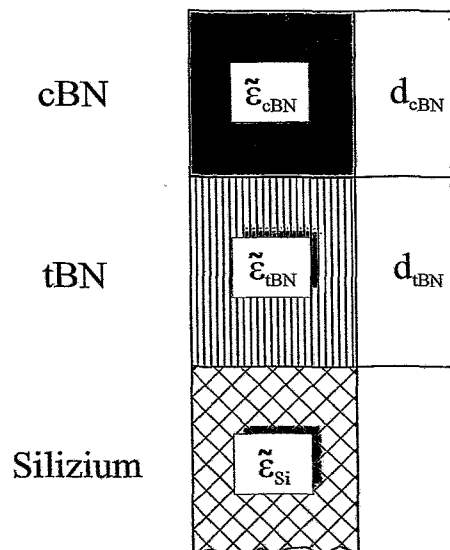


Abbildung 3.12: Verwendetes Lagenmodell für die Auswertung der PIRR-Spektren.

Die komplexe Dielektrische Funktion ($\tilde{\varepsilon}(\omega)$) der tBN- und cBN-Teilschichten wird jeweils durch eine statische Dielektrische Konstante ε_∞ und die Summe über die Oszillatoren $X_k(\omega)$ beschrieben:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) \equiv \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_k X_k(\omega) \quad (3.12)$$

Unter Verwendung des Lorentzschen Oszillatormodells werden die optischen Phononen durch gedämpfte harmonische Oszillatoren beschrieben:

$$X(\omega) = \frac{\Omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.13)$$

Wobei ω_0 die Resonanzfrequenz, Ω^2 die Oszillatorstärke und γ die natürliche Dämpfungskonstante der lorentzförmigen Schwingung ist. In dem vorliegenden Ansatz wurden ω_0 , Ω^2 , γ und die Dicken d_{tBN} , d_{cBN} als Fitparameter benutzt, wobei $\varepsilon_{\infty,tBN} = 3.725$ und $\varepsilon_{\infty,cBN} = 4.338$ festgehalten wurden. Abb. 3.13 zeigt ein typisches PIRR-Spektrum einer cBN-Schicht mit dem berechneten Fit. Dazu ist anzumerken, dass das Modell eine starke

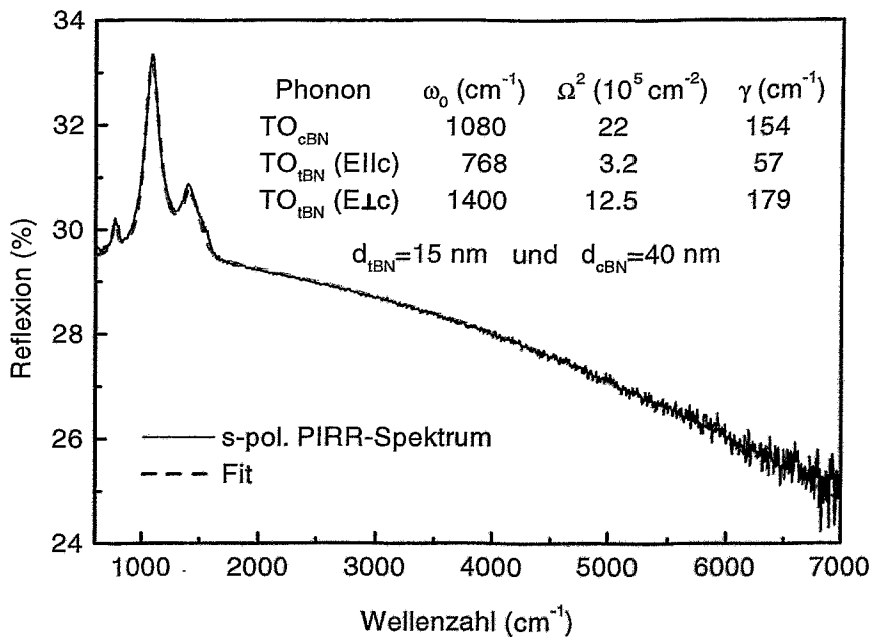


Abbildung 3.13: In s-Polarisation gemessenes PIRR-Spektrum mit dem berechneten Fit.

Vereinfachung der realen Lagenstruktur ist. Die ermittelten Schichtdicken können daher von den mit Ellipsometrie bestimmten Dicken um $\pm 10\%$ abweichen. Relative Änderungen der Phononenparameter in $\sum_k X_k(\omega)$, z.B. durch Tempern oder Implantationen, können jedoch zuverlässig nachgewiesen werden, da d_{tBN} und d_{cBN} durch die Nachbehandlungen

nicht beeinflusst wurden. Diese Information ist wichtig, da aus der Änderung des cBN-Phonons $X_{cBN}(\omega)$ der erzeugte Schaden in einer cBN-Schicht abgeschätzt werden kann. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion der cBN-Lage $\varepsilon_2^{cBN}(\omega)$, der gleich dem Imaginärteil von $X_{cBN}(\omega)$ ist, ist direkt proportional zur Strahlungsleistung, die pro Zeit und Volumen aus dem IR-Strahl absorbiert wurde. Ändert sich die Anzahl an sp^3 -Bindungen in der cBN-Schicht infolge einer Nachbehandlung, so ändert sich auch die absorbierte Strahlungsleistung. Die Menge an sp^3 -Bindungen gemessen nach der Deposition ist daher proportional dem Integral $area(\varepsilon_2^{cBN})_{asdepo.} := \int \varepsilon_2^{cBN}(\omega) d\omega$, wobei in dieser Arbeit das Flächenverhältnis $N := \frac{area(\varepsilon_2^{cBN})_{positreat.}}{area(\varepsilon_2^{cBN})_{asdepo.}}$ angegeben wird, um die relative Änderungen an sp^3 -Bindungen zu beschreiben. Infolge einer Temperung oder Implantation kann sich die Nahordnung in einer nanokristallinen cBN-Schicht z.B. durch Rekombination oder Bildung von Defekten ändern⁸. Die Nahordnung ist mit der natürlichen Dämpfungskonstante γ des cBN-Phonons $X_{cBN}(\omega)$ korreliert. Eine Verbesserung der kristallinen Nahordnung führt zu einer Abnahme der natürlichen Dämpfungskonstanten γ (das heisst die Breite des cBN-Phonons $X_{cBN}(\omega)$ nimmt ab) und umgekehrt. Die Änderungen der Schichteigenschaften infolge einer Temperung bzw. Implantation wird daher durch die Grössen N und γ beschrieben. Die Amplitude $A := \frac{\Omega^2}{\omega_0 \gamma}$ von $\varepsilon_2^{cBN}(\omega)$ enthält kombinierte Informationen über die Nahordnung (γ im Nenner) und die Anzahl der sp^3 -Bindungen (Ω^2 im Zähler) und wird daher nicht weiter betrachtet.

Die Resonanzfrequenz ω_0 von Gitterschwingungen ist in kristallinen Materialien vom *Strain* respektive der Schichtspannung abhängig. Von Sanjurjo [115] wurde ω_0 der TO_{cBN} -Mode mittels Ramanspektroskopie in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck P bestimmt:

$$\omega_0(P)/\text{cm}^{-1} = 1054.7 \pm 3.39 * P/\text{GPa} \quad (3.14)$$

Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten von Fahy [163] und Cardona [164], die eine Verschiebung $\Delta\omega_0 \approx -36 \text{ cm}^{-1}$ für 1% *Strain* berechnen⁹. Uniaxialer *Strain* (1%) entlang der Kristallachsen ([111]) führt zu einer Verschiebung $\Delta\omega_0$ des TO-Phonons, wobei $\Delta\omega_0 \approx -29 \text{ cm}^{-1}$ für Moden mit einer Polarisation parallel und $\Delta\omega_0 \approx -13 \text{ cm}^{-1}$ für eine Polarisation senkrecht zur *Strain*richtung berechnet wird. Für den biaxialen Spannungszustand in dünnen cBN-Schichten kann $\Delta\omega_0$ jedoch nicht direkt hergeleitet werden, da die Relation zwischen Verzerrung und Spannung von der Grösse und Orientierung der Kristallite abhängt. Zusätzlich führen Effekte wie die Polarisation separierter cBN-Kristallite zur Verschiebungen der TO-Mode [157] bis die Koaleszenz der cBN-Kristallite abgeschlossen ist (bis zu $\Delta\omega_0 = 80 \text{ cm}^{-1}$ sind möglich). In Abb. 3.14 ist ω_0 über der globalen Spannung für Literaturwerte verschiedener Gruppen dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Schichtspannung nicht aus der Phononposition berechnet werden kann.

⁸Der Begriff Nahordnung wird hier in Bezug zur Defektdichte betrachtet, d.h. eine verbesserte Nahordnung bedeutet eine geringere Defektdichte.

⁹1% *Strain* entspricht einem hydrostatischen Druck $P \approx 11 \text{ GPa}$ unter Verwendung des cBN-Bulkmodulus $B = 369 \text{ GPa}$.

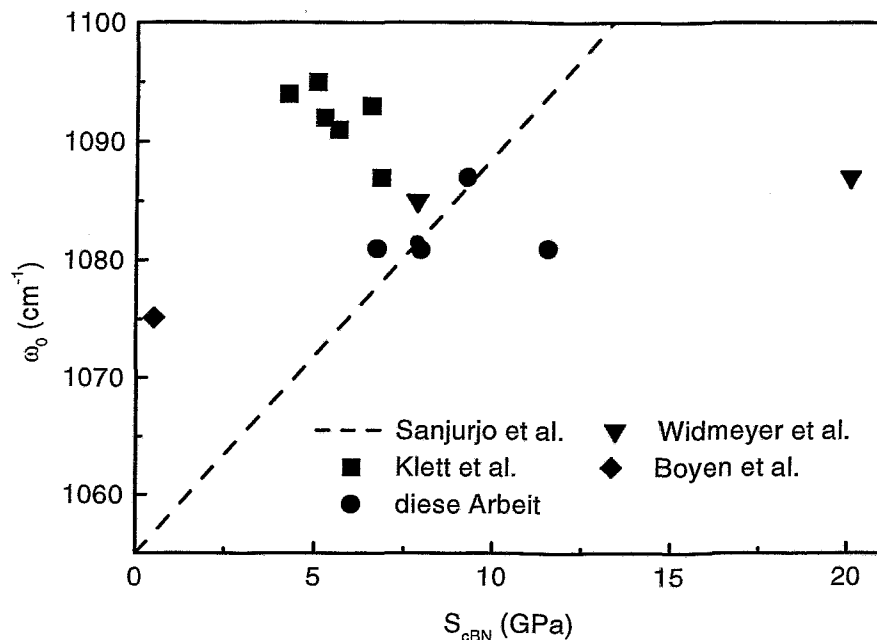


Abbildung 3.14: Resonanzfrequenz ω_0 dargestellt über der globalen Spannung in cBN-Schichten. Quadrate, Daten aus [116]; Triangel, Daten aus [38]; Raute, aus [11]. Die gestrichelte Linie zeigt die Beziehung zwischen ω_0 und der Spannung gemäss Gleichung 3.14.

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Informationen über die Mikrostruktur und die Lagenstruktur der Bornitrid-Schichten wurden mit Transmissionselektronenmikroskopie (*transmission electron microscopy* - TEM) erhalten. Alle Untersuchungen wurden am Forschungszentrum Rossendorf (FZR) mit einem Philips CM300 (300 keV) Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Die Präparation der TEM-Proben ist sehr zeitaufwendig und nicht zerstörungsfrei, so dass nur ausgewählte Schichten untersucht wurden. Für die Präparation werden kleine, etwa $5 \times 5 \text{ mm}^2$ grosse Stücke aus den Proben abgetrennt, mit der Schichtseite gegeneinander verklebt und in Epoxydharz eingebettet. Anschließend wurden die Proben durch mechanisches Schleifen und Zerstäuben mit einem Ionenstrahl (*ion milling*) abgedünnt. Als Fassung der cBN-Proben wurden Keramik- und nicht Kupferföhrchen verwendet. Da cBN und Kupfer den gleichen Gitterabstand haben, kann es zu Verwechslungen vom cBN- mit Kupferreflexen kommen, falls Kupfer infolge des Sputterns oder Sägens die cBN-Schicht verunreinigt. Für die Untersuchung der Lagenstruktur werden Aufnahmen im Querschnitt (*cross section*), senkrecht zur Oberfläche, gemacht. Einzelne Kristallite in nanokristallinen Proben, wie z.B. cBN-Schichten, können in Kontrast zur Umgebung gebracht werden, indem nur von diesen Kristalliten gebeugte Elektronen zur Abbildung genutzt werden. Für

diese sogenannten Dunkelfeld (*darkfield*)-Aufnahmen wird mit einer Feinbereichsblende ein Beugungsreflex für die Bilddarstellung ausgewählt. In Kap. 4.1 werden die Ergebnisse der TEM-Messungen vorgestellt.

3.6 Ionenstrahlanalytik

Zur Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Bornitridschichten wurden Verfahren der Ionenstrahlanalytik angewandt, die in diesem Kapitel vorgestellt werden.

ERD

Die *Elastic-Recoil-Detection*-Analyse liefert Tiefenprofile leichter Elemente ($Z \leq 11$) und wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung des B:N Verhältnisses der Schichten benutzt. Für die ERD-Analysen wurden die BN-Schichten mit hochenergetischen, schweren Ionen beschossen (30 MeV $^{35}\text{Cl}^{7+}$). Innerhalb der BN-Schicht kommt es zu elastischen Stößen zwischen dem Atomkern der Cl-Ionen und den Atomkernen der Schichtatome. Während eines Stoßes kann auf ein Schichtatom genügend Energie übertragen werden, so dass dieses aus der Schicht herausgestoßen wird (englisch: *recoils*) und unter einem bestimmten Winkel nachgewiesen werden kann. Der differentielle Wirkungsquerschnitt im Laborsystem folgt aus der Rutherford'schen Streuformel und ergibt sich für ERD zu:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ERD} = \left(\frac{Z_p Z_r e^2 (M_r + M_p)}{4\pi\epsilon_0 2M_r E_p}\right)^2 \cos^{-3}(\theta) \quad (3.15)$$

wobei Z_p und Z_r die Ordnungszahlen des Projektils und des Rückstoßatoms und M_p und M_r die entsprechenden Massenzahlen sind. E_p ist die Energie des Projektils, θ ist der Streuwinkel und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum.

Die Energie E_r des aus der Probe herausgeschlagenen Teilchens ist abhängig von der Tiefe x in der der Stoßprozess erfolgt. Für einen Stoß an der Oberfläche gilt ($x = 0$):

$$E_r(0) = k \cdot E_p = \frac{4M_p M_r}{(M_p + M_r)^2} \cos^2(\theta) E_p \quad (3.16)$$

Erfolgt der Stoß in der Tiefe x , so müssen für die Berechnung der Energie des *recoils* der Energieverlust ΔE_1 des Primärteilchens auf dem Weg von der Oberfläche bis zum Stoßzentrum und der Energieverlust ΔE_2 des *recoils* beim Weg aus der Schicht bis zur Oberfläche berücksichtigt werden:

$$E_r(x) = k(E_p - \Delta E_1) - \Delta E_2 \quad (3.17)$$

Die Energieverluste ΔE_1 und ΔE_2 werden aus dem Bremsvermögen des Schichtmaterials für die Projektile und Rückstoßatome nach Ziegler et al. [165] berechnet. Um Elementtiefenprofile berechnen zu können, müssen die aus den BN-Schichten gestoßenen *recoils* hinsichtlich der Teilchenart und der Energie analysiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die *recoils* mit einer Braggkammer (Ionisationskammer) detektiert. Der durch ein

recoil erzeugte Ionisationsstrom wird an der Anode der Braggkammer gemessen, verstärkt und in eine Spannung gewandelt. Das Integral über einen kurzen Zeitbereich (≈ 100 ns) dieses Signals (*Bragg Peak*) ergibt eine Fläche, welche proportional zur Ordnungszahl Z des *recoils* ist, d.h. Isotope können nicht getrennt werden. Durch Integration über das Gesamtsignal ($\approx 2 \mu\text{s}$) wird die Gesamtenergie des einzelnen *recoils* bestimmt. Dann wird für jedes *recoil* der *Bragg Peak* über der Energie dargestellt (siehe Abb. 3.15). Die Projek-

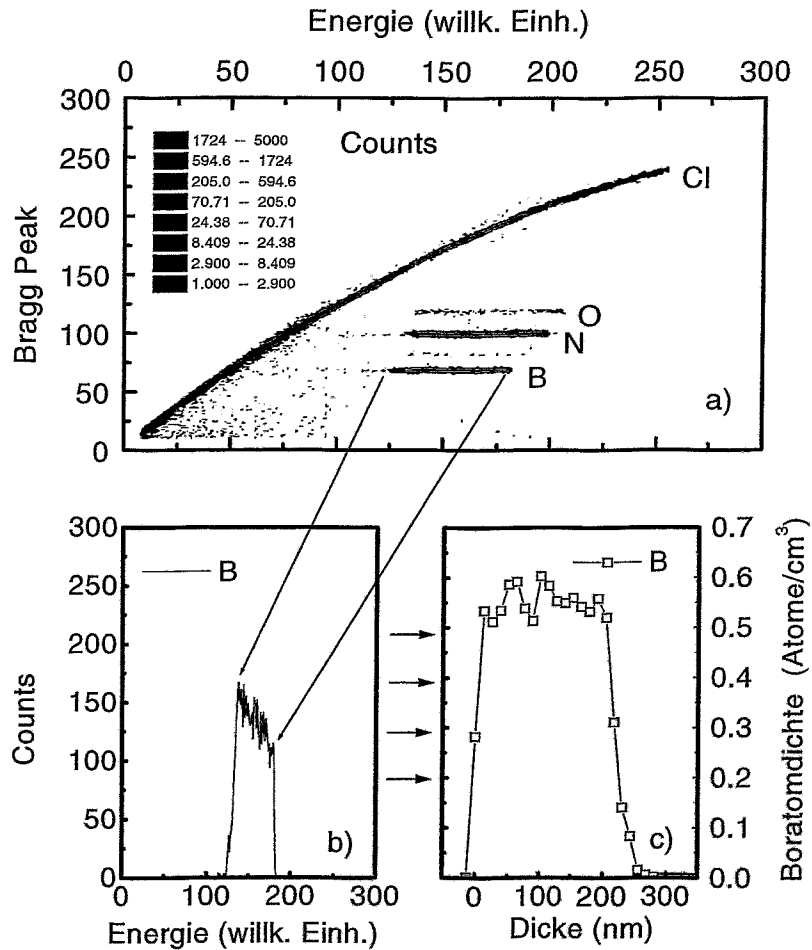


Abbildung 3.15: a) ERD-Spektrum einer cBN-Schicht. b) Projektion der *Counts* der Bor-*recoils* auf die Energieachse. c) Bor-Tiefenprofil berechnet aus b).

tion der *Counts* eines Astes (bzw. eines Elements) auf die Energieachse (siehe Abb. 3.15 b) kann unter Kenntnis der Energieverluste (ΔE_1 und ΔE_2) in das Elementtiefenprofil umgerechnet werden. Simultan zur Bragg-Kammer können mit einem Halbleiter-Teleskop sehr leichte Atome, wie die H-Isotope und He, nachgewiesen werden. Hierzu wird zunächst

der Energieverlust ΔE beim Durchgang durch einen dünnen Si-Detektor und anschließend die Restenergie in einem zweiten, dicken Si-Detektor gemessen. Alternativ zu den beiden genannten Detektionsverfahren steht auch eine TOF (*Time of Flight*)-Messanordnung zur Verfügung. Bei dieser Anordnung werden die Flugzeit und die Energie bestimmt, so dass Teilchen gleicher Energie aber unterschiedlicher Masse (bzw. unterschiedlicher Flugzeit) getrennt werden. Die in dieser Arbeit gezeigten ERD-Spektren wurde ausschließlich mit der Braggkammer gemessen, so dass auf die TOF-ERD nicht weiter eingegangen wird. Eine detaillierte Beschreibung des benutzten Aufbaus und der Berechnung der Elementtiefenprofile kann in Kreissig et al. [166] gefunden werden. Der Messfehler beträgt ≈ 5 at% und die durch die Gerätefunktion bedingte Tiefenaufösung ist ≈ 20 nm. Für die Berechnung der Dicke muss berücksichtigt werden, dass bei allen Ionenstrahlverfahren die Energieachse unter Vorgabe einer Dichte in eine Tiefenachse umskaliert wird. Änderungen in der tatsächlichen Dichte der Schichten können zu Fehlern in den Tiefenprofilen führen, da sie bei der Messung nicht berücksichtigt werden.

RBS

Ein Standardverfahren für den Nachweis schwerer Elemente ist die *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS). Im Gegensatz zur ERD werden nicht die aus dem Material herausgestoßenen Teilchen, sondern die an den Schichtatomen reflektierten Primär-Ionen detektiert. Dazu wurden die BN-Schichten mit 1.7 MeV Helium-Ionen bestrahlt und die He-Ionen in einem Halbleiterdetektor nachgewiesen. Zur Bestimmung der Elementflächendichten wurden die RBS-Spektren mit dem von Doolittle [167] geschriebenen Rump-Programm simuliert. Für die Simulation wurden die cBN-Schichten vereinfacht durch eine cBN/tBN/Si-Lagenstruktur beschrieben und eine Dichte von 3.5 g/cm^3 für cBN und 2.2 g/cm^3 für tBN angenommen. Desweiteren wurden für die Simulation stöchiometrische Schichten $\text{B:N} = 1$ vorausgesetzt. Dazu muss angemerkt werden, dass die Nachweispmpfindlichkeit für Bor und Stickstoff mittels RBS sehr schlecht ist, und Abweichungen von der Stöchiometrie nicht nachgewiesen werden können. Die Messgenauigkeit für die schweren Elemente wird jedoch durch die Annahme stöchiometrischer Schichten nicht beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde RBS zum Nachweis von Argon und metallischen Fremdelementen wie Fe und W benutzt, wobei Fe aus dem Körper der Ionenquelle bzw. dem Probenhalter und W aus den Filamentdrähten der Ionenquelle stammt. In Stichproben der hier mit IBAD hergestellten cBN-Schichten wurde Argon mit einer Konzentration von wenigen at% eingebaut (typisch: < 4 at% Ar) und die Konzentration der metallischen Fremdelemente ist < 1 at%. Von Plass et al. [168] wurde in mit IBAD hergestellten cBN-Schichten ein erhöhter Argon Einbau im tBN beobachtet (4 at% Ar in tBN und 2.5 at% Ar in cBN). In den hier abgeschiedenen cBN-Schichten wurde keine unterschiedliche Argon Konzentration in der cBN- und der tBN-Lage beobachtet. Dies ist möglicherweise auf die bessere Reproduzierbarkeit durch geringe Fluktuationen der Borverdampfungsrate in den hier dargestellten Experimenten zurückzuführen. Nach dem Tempern von cBN-Schichten (670°C für 15 min) wurden RBS Messungen durchgeführt um zu untersuchen, ob Silizium während des Temprens in die cBN-Schichten diffundiert ist (siehe Kap. 4.2.1.2 auf S. 98). Diese Messung ist wichtig, da durch die Diffusion von Si die Spannung in den BN-Schichten beeinflusst werden kann [128].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 In-Situ Untersuchung mechanischer Spannungen während des Schichtwachstums

Schichten, deren strukturelle Eigenschaften während der Abscheidung starken Veränderungen unterliegen, erfordern eine tiefenaufgelöste Untersuchung der relevanten Schichteigenschaften. Ein Paradebeispiel solcher Schichtsysteme sind kubische Bornitrid-Schichten, da im Verlauf der Abscheidung eine charakteristische Lagenstruktur aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten BN-Phasen [86] entsteht (siehe Kap. 2.4). Es ist zu erwarten, dass Schichteigenschaften wie die mechanische Spannung von der gerade wachsenden BN-Phase abhängig sind. Wird zum Beispiel in cBN und tBN die gleiche Verzerrung ε erzeugt, so ist die Spannung in cBN aufgrund des grösseren biaxialen Elastizitätsmodul Y_{cBN} wesentlich grösser als in der sp^2 -hybridisierten tBN-Phase. Ex-situ Spannungsmessungen, welche die gemittelte globale Spannung messen, können die Spannung nicht tiefenaufgelöst bestimmen. Für ein besseres Verständnis der BN-Schichtabscheidung sind aber gerade Spannungstiefenprofile mit einer Nanometer-Tiefenauflösung von besonderem Interesse, da die beteiligten Prozesse in einem wenige Nanometer dicken Schichtbereich stattfinden, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in-situ Messungen durchgeführt, die es erstmals ermöglichen, die Schichtspannung und die Schichtdichte mit einer Nanometer-Tiefenauflösung zu bestimmen. Ergänzend wurden Biegebalkenmessungen während des Zerstäubens von cBN-Schichten eingesetzt, um eine eventuelle plastische Verformung oder Spannungsrelaxation nachzuweisen. Anhand des charakteristischen Verlaufs der $FPUW$ -Kurve kann die Koaleszenz von cBN-Kristalliten während der Messung erkannt werden. Depositionsparameteränderungen können daher gezielt während des cBN-Wachstums erfolgen, so dass der Einfluss auf die intrinsische Schichtspannung unabhängig von der Lagenstruktur untersucht werden kann.

Die im folgenden vorgestellten experimentellen Ergebnisse sind wie folgt gegliedert. Zuerst werden charakteristische Spannungstiefenprofile von tBN- und cBN-Schichten vorgestellt und im Zusammenhang mit Dichteprofilen und TEM-Strukturanalysen der Schichten diskutiert. In den darauffolgenden Kapiteln wird der Zusammenhang zwischen Depositionsparametern und der intrinsischen Spannung analysiert.

4.1.1 Evolution mechanischer Spannungen in Bornitrid

4.1.1.1 Spannungstiefenprofil in turbostratischem Bornitrid

Eine tBN-Schicht wurde mit IBAD bei 340°C, $E_{ion} = 500$ eV und einem J/a -Verhältnis von 1.1 gewachsen, wobei die Ionenankunftsrate $J = 3.4 \cdot 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ und die mittlere Borankunftsrate $a = 3.2 \cdot 10^{16}$ Atome $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ betrug. Die Kaufman-Ionenquelle wurde mit einem Argon zu Stickstoff Gas-Verhältnis von $\text{Ar}/\text{N}_2 = 2 : 1$ betrieben. Mit der in Kap. 3.1 beschriebenen IBAD-Anlage werden für $J/a < 1.2$ für die oben genannten Depositionsparameter nur rein turbostratische Schichten gebildet, wie PIRR-Messungen und TEM-Analysen zeigen. Die tBN-Schichten sind alle borreich mit einem typischen Verhältnis von $\text{B}/\text{N} \geq 1.1$.

In Abb. 4.1 a) ist die Kraft pro Einheitsweite ($FPUW$) zusammen mit der Schichtdicke über der Beschichtungszeit dargestellt. Abb. 4.1 b) zeigt die $FPUW$ als Funktion der Schichtdicke und die daraus berechnete instantane Spannung $\sigma(z)$. Anders als für die Abscheidung einer homogenen tBN-Schicht zu erwarten, ist $\sigma(z)$ nicht konstant. Zu Beginn der Abscheidung steigt die instantane Spannung bis auf -9 GPa an, siehe Abb. 4.1 b) für $3 \text{ nm} \leq d_f \leq 9 \text{ nm}$. Nachfolgend nimmt die Spannung wieder auf -5 GPa ab, bis etwas 50 nm tBN gewachsen sind. Im weiteren Verlauf der tBN-Abscheidung bleibt die intrinsische Druckspannung dann konstant bei ≈ -5 GPa. Unter der Randbedingung, dass die Borverdampfungsrate vor dem Beginn der BN-Abscheidung stabilisiert wurde, und die Beschichtung durch Öffnen der Klappe vor dem Substrat, also mit definierten Depositionsparametern gestartet wird, ist die Ausbildung eines Spannungsmaximums im tBN charakteristisch für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten BN-Depositionsexperimente.

Die Dichteentwicklung in tBN ist im Hinblick auf das cBN-Wachstum wichtig, weil vorgeschlagen wurde, dass sp^2 -gebundenes BN durch eine Verdichtung unter der wachsenden Oberfläche in cBN umgewandelt werden kann (siehe Subplantationsmodell auf S. 2.5). Dichtetiefenprofile mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich können nach der von Fukarek vorgeschlagenen Methode der simultanen Messung des Neutralteilchenflusses mit einem QM, Stickstoff aus einer ERD-Analyse und der Wachstumsratenmessung mit in-situ Ellipsometrie bestimmt werden [23, 141]. Dazu muss die mit dem QM gemessene Borankunftsrate mit einem Faktor skaliert werden, um Zerstäubungseffekte während der ionenstrahlgestützten Abscheidung zu berücksichtigen. Den Skalierungsfaktor erhält man durch Bestimmung der Bor und Stickstoffflächenbelegung mittels einer ERD-Analyse. Für die hier untersuchte Schicht wurden für Bor und Stickstoff eine Flächendichte von $65.3 \cdot 10^{16}$ Atome cm^{-2} und $50.5 \cdot 10^{16}$ Atome cm^{-2} gemessen ($\text{B}/\text{N} = 1.29$). In Abb. 4.2 sind die Borankunftsrate a , die Schichtwachstumsrate Γ und die daraus berechnete Dichte ρ für die tBN-Schicht dargestellt. Die Schwankungen in der Borraten bei 7.5 und 13.5 min sind auch in der völlig unabhängig aus HPRTE-Daten bestimmten Schichtwachstumsrate eindeutig zu sehen, wobei die Ionenstromdichte J konstant ist (nicht gezeigt). In den ersten 10 Minuten der Schichtdeposition, was einer Abscheidung von 50 nm entspricht, steigt ρ auf 2.25 g/cm^2 an. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Dichte von hBN-Bulkmaterial $\rho_{hBN} = 2.28 \text{ g/cm}^3$ [169], obwohl die Schicht mit einem für die cBN-Nukleation zu kleinen J/a -Verhältnis gewachsen wurde und daher borreich ist ($\text{B}/\text{N} = 1.29$ nach ERD).

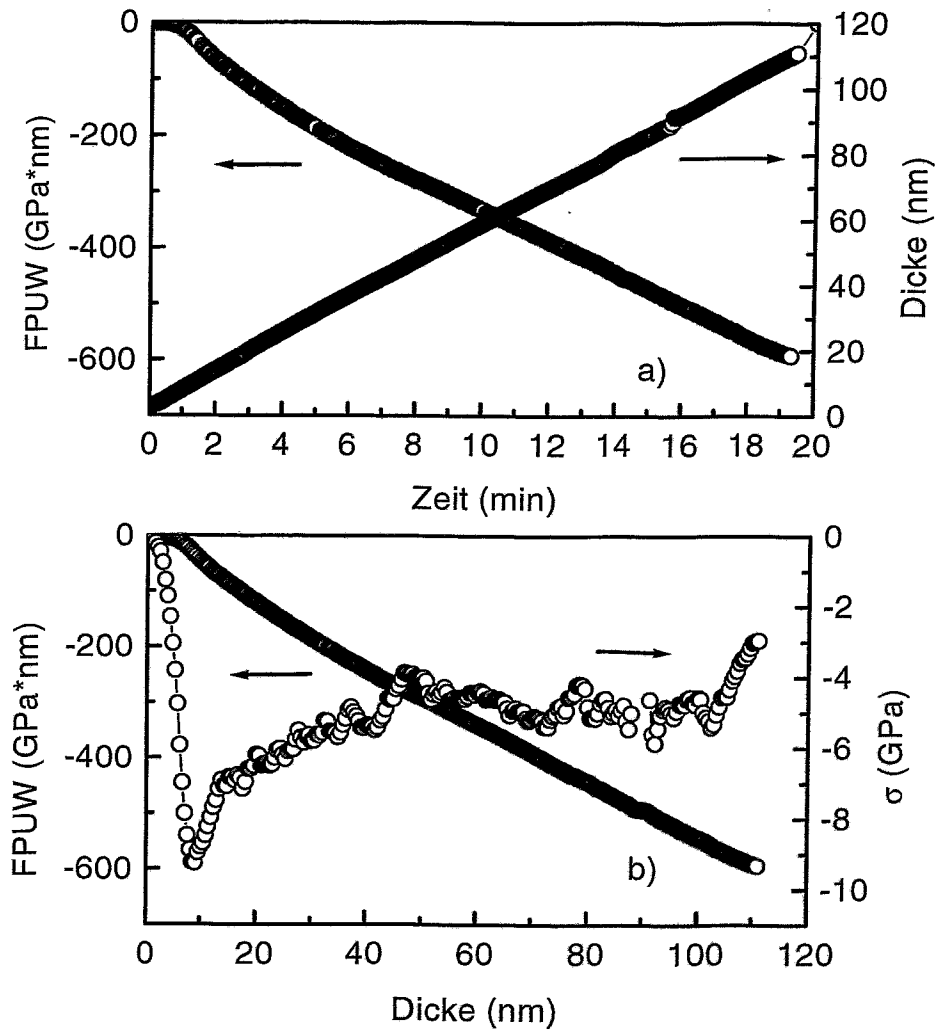


Abbildung 4.1: a) *FPUW* und Dicke d_f einer tBN-Schicht bestimmt aus simultan gemessenen Biegebalkenkrümmungs- und HPRTE-Daten. b) *FPUW* dargestellt über der Schichtdicke d_f und die daraus berechnete instantane Spannung $\sigma(z)$.

Der nach 13.5 min beobachtete Anstieg der Borrates führt bei konstanter Ionenstromdichte J (hier nicht gezeigt) zu einem simultanen Anstieg der Wachstumsrate, wobei infolge des reduzierten Gesamtimpulsübertrages die Schichtdichte wie erwartet abnimmt. Im weiteren Verlauf der Abscheidung schwankt ρ um 2.25 g/cm^3 wobei die HPRTE-Daten am Nulldurchgang des ellipsometrischen Winkels Δ (hier zwischen 15-16 min) nicht ausgewertet werden können.

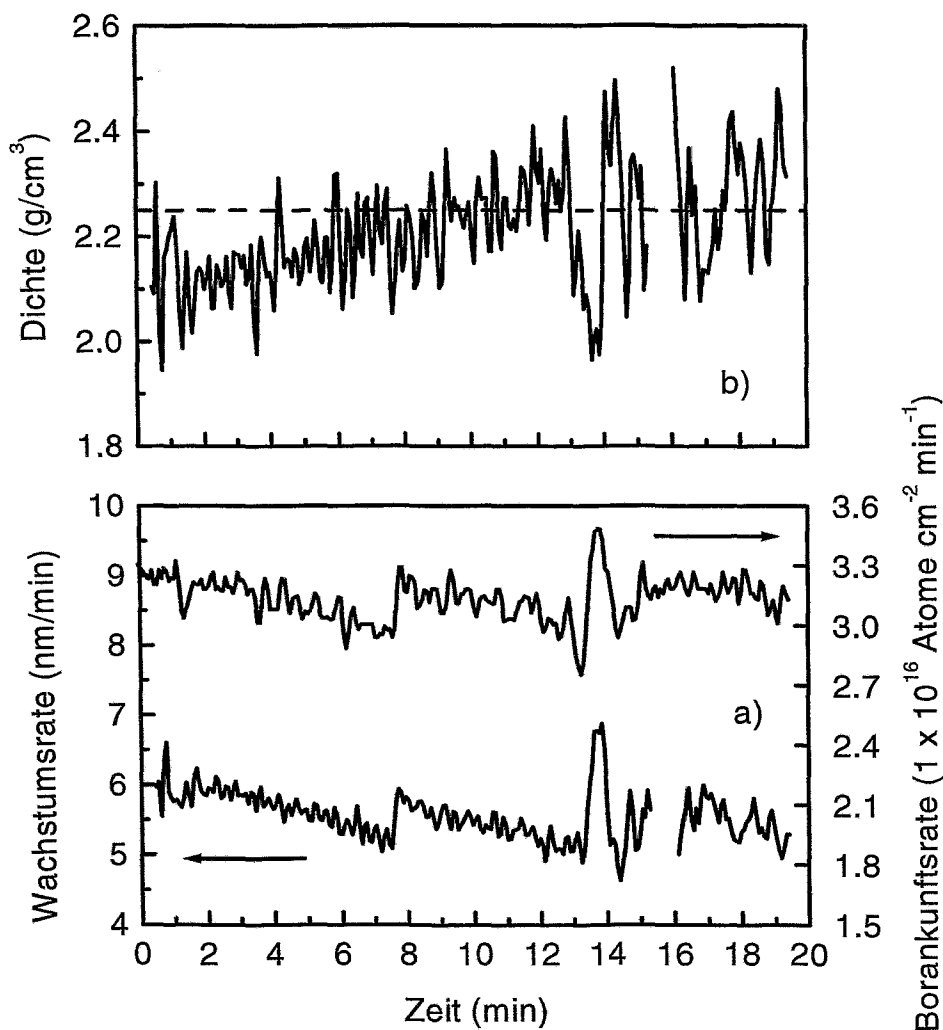


Abbildung 4.2: a) Aus HPRTE-Daten berechnete Schichtwachstumsrate Γ und die mit dem QM gemessene Borankunftsrate a . b) Schichtdichte ρ berechnet aus Γ und a unter Verwendung der mit ERD gemessenen Bor- und Stickstoffflächenbelegungen.

Um den tiefenabhängigen Verlauf der instantanen Spannung σ und der Dichte ρ vergleichen zu können, wurden beide Größen in Abb. 4.3 über der Schichtdicke dargestellt. Das Maximum in der Spannung bei 9 nm ist nicht mit einer Verdichtung erklärbar, denn die Dichte der Schicht nimmt während des Wachstums der ersten 50 nm stetig von $\rho \approx 2.1 \text{ g cm}^{-3}$ bis $\rho \approx 2.25 \text{ g cm}^{-3}$ zu.

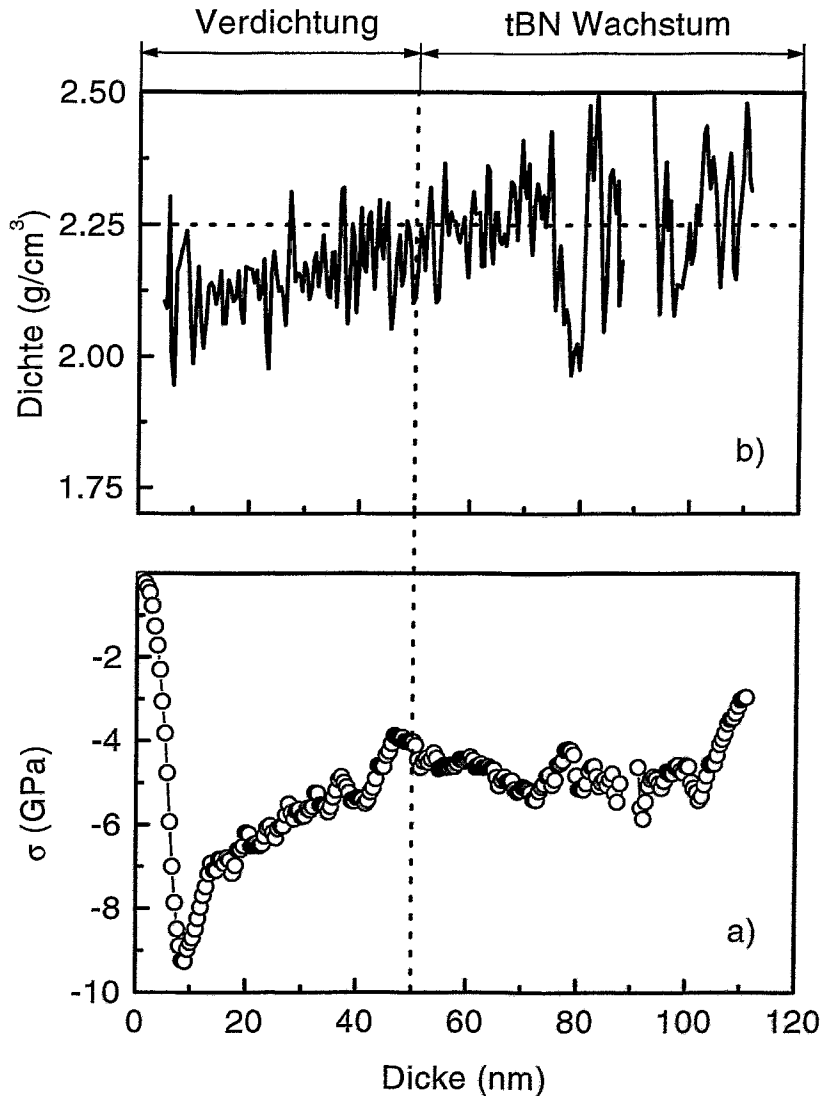


Abbildung 4.3: a) Instantane Spannung der tBN-Schicht. b) Dichte ρ_{tBN} der tBN-Schicht. Die Dichte von hBN ($\rho_{hBN} = 2.25 \text{ g cm}^{-3}$) ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

4.1.1.2 Spannungstiefenprofil in kubischem Bornitrid

Die Abscheidung von cBN-Schichten mit IBAD wurde als Standard bei $T = 340^\circ\text{C}$, $E_{ion} = 500\text{ eV}$, $\text{Ar}/\text{N}_2 = 2 : 1$ und $J/a = 1.4$ durchgeführt, wobei die Ionen- und Borankunftsrate zu $J = 2.25 \cdot 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ und $a = 1.56 \cdot 10^{16}$ Atome $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ gewählt wurde. Wie bereits erwähnt, sind die Eigenschaften einer cBN-Schicht abhängig von der Lagenstruktur. Aus diesem Grund wird zunächst die Lagenstruktur der cBN-Schicht anhand von TEM-Aufnahmen im Querschnitt (*cross section*) vorgestellt. Anschließend werden Tiefenprofile der Dichte und der Spannung ermittelt und mit der Lagenstruktur analysiert.

Abb. 4.4 a) zeigt in der Hellfeld-Übersichtsaufnahme die präparierte Schicht. An den mit c) im Silizium, und d) im cBN markierten Bereichen wurden die entsprechenden Beugungsbilder aufgenommen. Die Reflexe in Abb. 4.4 d) sind auf 3 Ringen angeordnet und entsprechen (111), (220) und (311)-Ebenen des cBN (siehe Tab. 4.1). Die cBN-Schicht ist deutlich texturiert, wobei die intensivsten Reflexe von (111)-Ebenen des cBN stammen, die parallel zu (110)-Ebenen des Siliziums orientiert sind. Der gebeugte Strahl des intensivsten Reflexes, weiss umrandet in Abb. 4.4 d), wurde für eine Dunkelfeld-Aufnahme genutzt (siehe Abb. 4.4 b)). Die columnare Struktur der cBN-Schicht ist deutlich zu erkennen, wobei die einzelnen cBN-Kristallite etwa 20 nm breit sind und sich bis zur sp^2 -gebundenen Oberfläche der Schicht erstrecken. Der Grenzbereich zwischen Substrat und Schicht ist in Abb. 4.4 e) vergrößert dargestellt. Direkt auf dem kristallinen Silizium ist eine etwa 4 nm breite amorphe Schicht zu sehen, welche das zu Beginn der Abscheidung gestörte Silizium darstellt. Anschließend an den amorphen Bereich folgen die mit der c-Achse parallel zum Substrat orientierten tBN-Ebenen, das heisst die basalen Ebenen stehen senkrecht zur Substratoberfläche. Ein cBN-Kristall ist in einem schraffierten Quadrat in der linken oberen Ecke des Bildes etwa 10 nm entfernt von der Silizium Grenzfläche zu erkennen. In einer vergrößerten Darstellung des markierten Bereiches (siehe Teilbild e)) ist der Übergang der tBN-Ebenen in cBN-Ebenen gezeigt. Eine *Fast Fourier Transform*-Analyse (FFT) des Teilbildes f) ist in g) dargestellt. Es ergeben sich zwei Reflexpaare, die sich eindeutig tBN (1) und cBN (2) zuordnen lassen, da der berechnete Netzebenenabstand d für (1) $d_{(0002)} = 0.355\text{ nm}$ tBN-Ebenen und für (2) $d_{(111)} = 0.2087\text{ nm}$ cBN-Ebenen entspricht. Die parallele Anordnung von (0002) tBN- und (111) cBN-Ebenen wird in Teilbild g) besonders deutlich. Es ist daher wahrscheinlich, dass cBN in diesem Bereich über eine 2:3 Anpas-

Beugungsring Nr.	cBN-Ebene hkl	gemessen d (Å)	Literatur [170] d (Å)
1	111	2.091	2.088
2	220	1.278	1.2785
3	311	1.088	1.0901

Tabelle 4.1: Experimentell ermittelte Werte für den Netzebenenabstand d entsprechend des Beugungsbilds Abbildung 4.4 d) und Literaturwerten aus [170].

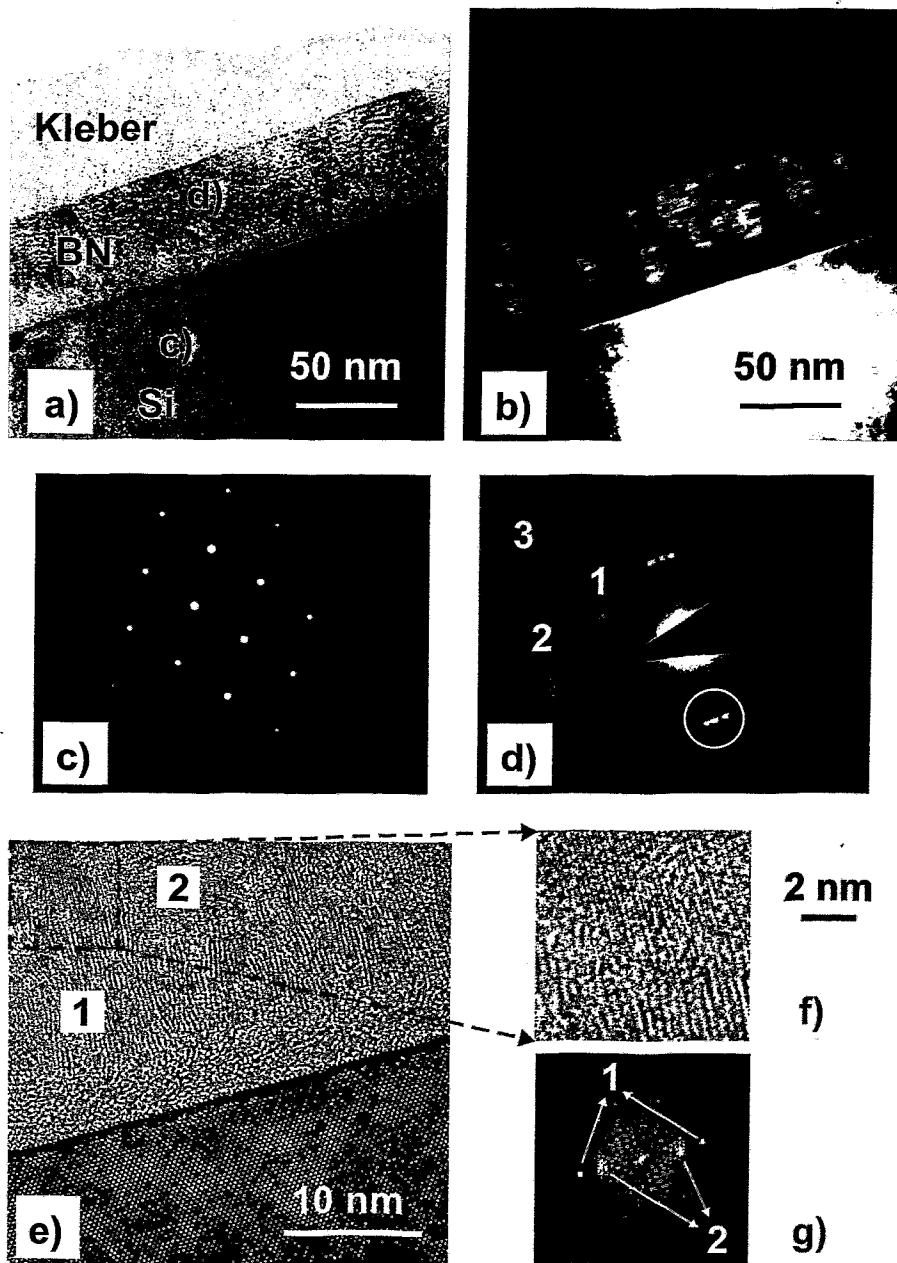


Abbildung 4.4: a) Hellfeld-Aufnahme der cBN-Schicht im Querschnitt. b) Dunkelfeld-Aufnahme mit Elektronen des intensivsten Beugungsreflexes (weisser Kreis) aus dem Beugungsbild d). c) Beugungsbild von Silizium. d) Beugungsbild von cBN. e) Ausschnitt der Substrat-Schicht Grenzfläche. Links oben ist ein cBN-Kristallit markiert (gestricheltes Quadrat). f) Vergrößerung des cBN-Kristallits. g) FFT-Analyse (*Fast Fourier Transform*) des Bildes f).

sung an den tBN-Ebenen nukleiert und anschließend parallel weiter wächst. Zusammenfassend zeigt Abb. 4.4 die charakteristische Lagenstruktur aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten BN-Phasen, wobei die BN-Schicht in 3 Lagen unterteilt ist: 1) die substratnahe tBN-Zwischenschicht (Abb. 4.4 e-1), 2) eine Übergangsschicht in der die cBN-Kristallite nach erfolgter Nukleation stetig anwachsen (Abb. 4.4 e-2), 3) die "eigentliche" cBN-Schicht die nach dem Aneinanderstoßen (Koaleszenz) der einzelnen cBN-Kristallite wächst (Abb. 4.4 a-d). Die sp^2 -gebundene Deckschicht wird hier nicht mit gezählt. In Abb. 4.6 a) auf S. 67 zeigt ein vergrößerter Ausschnitt der Dunkelfeld-Aufnahme von Abb. 4.4 b) noch einmal die tiefenabhängige Zunahme der cBN-Phase.

Wie für die tBN-Schicht wurde die Schichtdichte aus der Borankunftsrate und der Schichtwachstumsrate berechnet (siehe Abb. 4.5). Die Bestimmung des Skalierungsparameters ist hier nicht eindeutig möglich, da die Dichte in der cBN- und der tBN-Teilschicht nicht unabhängig bestimmt werden kann. Bei den vorgestellten Daten wurde deshalb auf die Dichte von cBN-Volumenmaterial $\rho_{cBN} = 3.49 \text{ g cm}^{-3}$ [171] skaliert. Die Absolutwerte können daher leicht von den realen Werten abweichen, aber der Verlauf des Dichteprofiles wird durch die Skalierung nicht beeinflusst. In Abb. 4.6 b) ist das Dichteprofil noch einmal im Vergleich mit der im TEM-Bild erkennbaren Lagenstruktur dargestellt, wobei im Hinblick auf die später diskutierte Entwicklung der tiefenabhängigen Spannung 4 Regionen unterschieden werden. Die Dichte ist während der ersten 9 nm im Bereich des tBN-Wachstums (Region I + II) konstant bei $\rho = 1.8 \text{ g/cm}^{-3}$. Dieser Wert ist um 0.3 g cm^{-3} kleiner als die Dichte der reinen tBN-Schicht mit $2.1 \text{ g cm}^{-3} \leq \rho_{tBN} \leq 2.25 \text{ g/cm}^{-3}$, siehe Abb. 4.3 auf S. 61. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die Skalierung auf die cBN-Dichte zu einem kleinen Fehler führt. Nachfolgend steigt die Dichte zwischen 9 und 28 nm mit zunehmendem cBN-Wachstum (Region III) auf den skalierten Wert an. Im weiteren Verlauf, zwischen 37.5 und 41 nm, führt eine Erhöhung der Borrate a (J konstant) zu einer kurzzeitigen Reduzierung der Dichte. Wie zuvor für die tBN-Schicht erzeugt eine Verkleinerung des J/a -Verhältnisses, respektive eine Verkleinerung des Gesamtimpulsübertrags, eine reduzierte Schichtdichte. Nach der Koaleszenz der cBN-Kristallite ist die Dichte in Region IV mit reinem cBN-Wachstum im wesentlichen konstant.

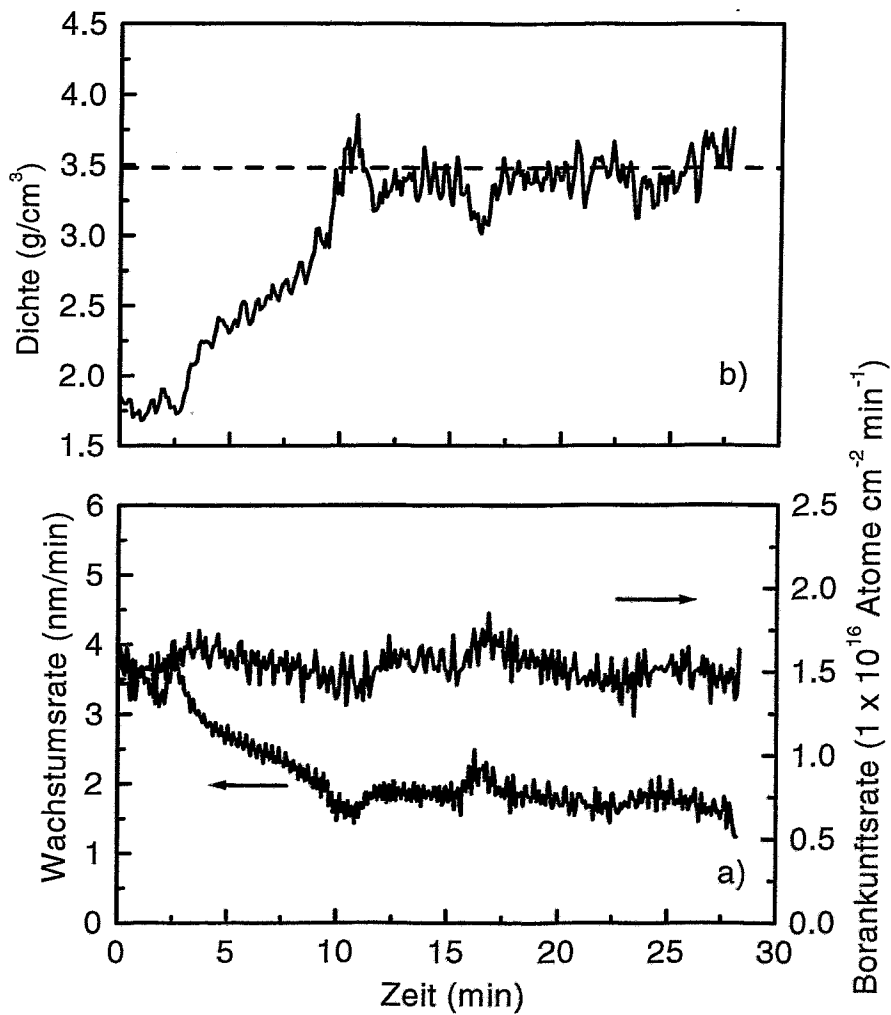


Abbildung 4.5: a) Aus HPRTE-Daten berechnete Schichtwachstumsrate Γ und die mit dem QM gemessene Borankunftsrate a . b) Schichtdichte ρ berechnet aus Γ und a unter Skalierung auf die Dichte von cBN-Volumenmaterial $\rho_{cBN} = 3.49 \text{ g cm}^{-3}$ [171] (gestrichelte Linie).

Der Zusammenhang zwischen der Entwicklung der instantanen Spannung $\sigma(z)$, der Lagenstruktur der BN-Schicht, und der Dichte $\rho(z)$ wird ebenfalls in Abb. 4.6 dargestellt. In Region **I** ändert sich die $FPUW$ nicht und es wird fast keine Spannung aufgebaut bis eine etwa 4 nm dicke, stickstoffarme BN-Schicht aufgedampft ist. In der weiter wachsenden tBN-Schicht steigt dann zwischen 4 und 8 nm in Region **II** die instantane Spannung $\sigma(z)$ sehr rasch auf -8 GPa an. Im weiteren Verlauf zwischen 8 und 28 nm (Region **III**) steigt die Spannung zunächst auf -11 GPa und geht dann auf -6 GPa zurück. Der Verlauf in den Regionen **I-III** ähnelt dem bei tBN-Schichten beobachteten Spannungstiefenprofil. Bei der Koaleszenz der cBN-Kristallite in Region **IV** steigt die instantane Spannung, im Gegensatz zu tBN-Schichten, aber wieder auf $\sigma(z) = -11$ GPa an und ist im weiteren Verlauf in Region **IV** (ab 41 nm) stets grösser als -10 GPa. Der Verlauf des in Abb. 4.3 gezeigten $\sigma(z)$ -Tiefenprofils wurde in einer Serie von Depositionsexperimenten bestätigt, sodass der typische Knick in den $FPUW$ -Daten beim Übergang von Region **III** nach **IV** in den folgenden Kapiteln zum Nachweis des Zusammenwachsens der cBN-Kristallite genutzt wird.

4.1.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Für die Berechnung der Spannungstiefenprofile $\sigma(z)$ wurde implizit vorausgesetzt, dass im Silizium-Substrat und in der BN-Schicht keine plastische Verformung auftritt. Desweiteren wird für die Berechnung von $\sigma(z)$ angenommen, dass keine Spannungsrelaxation in der bereits abgeschiedenen BN-Schicht auftritt. Dass diese Annahmen für die hier vorgestellten Experimente gerechtfertigt sind, muss vor einer weiteren Diskussion der Biegebalkenmessungen gezeigt werden.

Die plastische Verformung des Silizium-Substrates tritt ein, wenn durch die Schichtkraft an der Substrat-Schicht-Grenzfläche die Elastizitätsgrenze überschritten wird. Daher ist das Auftreten einer plastischen Verformung nicht direkt von der Schichtspannung abhängig, vielmehr kann eine grosse $FPUW$ auch bei kleinen globalen Schichtspannungen S erreicht werden, wenn die Schichtdicke d_f gross genug ist ($FPUW = S \cdot d$). Die Elastizitätsgrenze ist temperaturabhängig [132], wobei Silizium für Temperaturen $T < 520^\circ\text{C}$ bricht, bevor es plastisch verformt wird. Bei $T > 650^\circ\text{C}$ wird Silizium dehnbar, und die Elastizitätsgrenze nimmt mit steigender Temperatur ab, siehe Abb. 4.7.

Für die hier in den meisten Experimenten genutzte Substrattemperatur $T = 340^\circ\text{C}$ ist daher keine plastische Verformung zu erwarten, da die Bruchgrenze unter der Elastizitätsgrenze liegt. Eine plastische Verformung der Siliziumsubstrate wurde während der Abscheidung von cBN-Schichten bei der Depositionstemperatur $T = 1050^\circ\text{C}$ beobachtet [133]. Die Elastizitätsgrenze des Siliziums wurde in diesen Experimenten ($T = 1050^\circ\text{C}$) zu $\sigma_e = 5$ MPa ermittelt. Eine bleibende Verbiegung der Siliziumsubstrate wurde von Lunk et al. nach dem Tempern und Abplatzen von cBN-Schichten beobachtet [172], was ein Beweis für das Überschreiten der Elastizitätsgrenze σ_e ist.

Die Messung der $FPUW$ während der Rückzerstäubung der Schicht ermöglicht Aussagen über eine Spannungsrelaxation in der Schicht und eine mögliche plastische Verformung des Substrates. In Abb. 4.8 ist die während des Wachstums und der Zerstäubung gemessene $FPUW$ einer BN-Schicht über der Schichtdicke dargestellt, wobei für die Zerstäubung der Schicht Argon-Ionen ($E_{Ar^+} = 1000$ eV, $J_{Ar^+} = 60$ μA) benutzt wurden. Der Dicken-

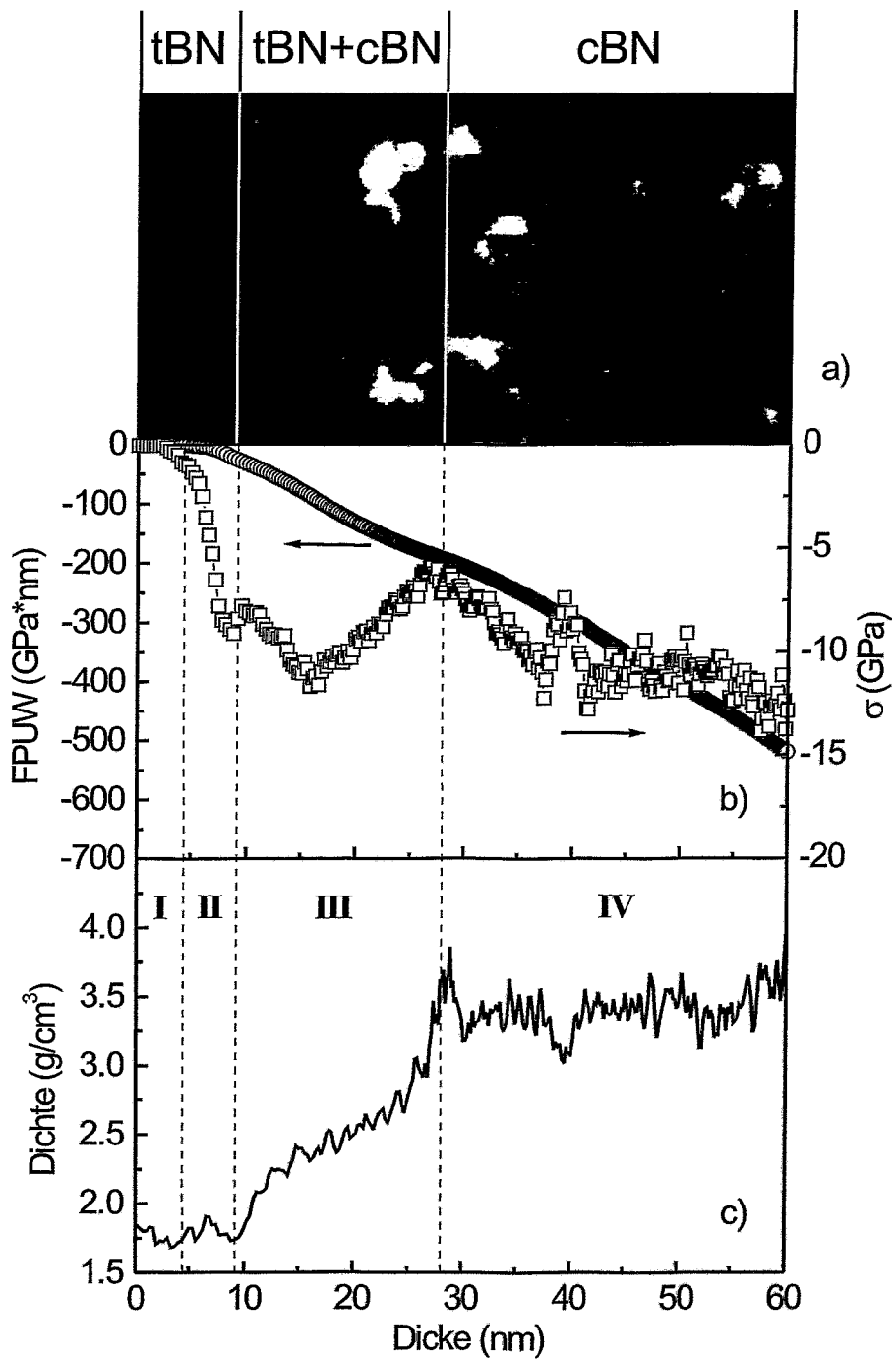


Abbildung 4.6: a) Dunkelfeld-Aufnahme der BN-Schicht mit hellen cBN-Kontrasten. b) $FPUW$ und instantane Spannung $\sigma(z)$ der Schicht. c) Dichteprofil in der Schicht.

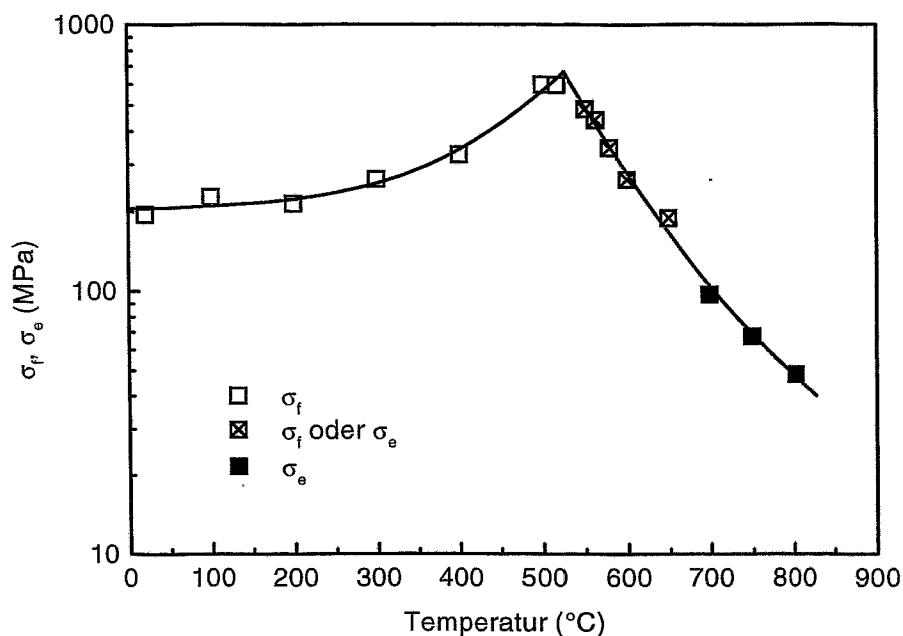


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der Bruchgrenze σ_f und der Elastizitätsgrenze σ_e von Silizium. Die Daten wurden aus [132] entnommen.

unterschied von etwa 2 nm zwischen der Schicht nach der Abscheidung und zu Beginn der Zerstäubung wird durch das Aufdampfen von Bor nach der Abscheidung, infolge einer nicht perfekten Abdeckung des Substrates, verursacht. Nach der Zerstäubung der BN-Schicht ist $FPUW = 0$. Das beweist, dass im Silizium keine messbare plastische Verformung erzeugt wurde. Desweiteren verlaufen die $FPUW$ -Kurven parallel bis auf einen Bereich ($0 \text{ nm} \leq d_f \leq 9 \text{ nm}$) direkt an der Substrat-Schicht-Grenzfläche. Dies belegt, dass die Schichtspannung weder während noch nach der Abscheidung relaxiert. Lediglich für den Substrat-Schicht-Grenzbereich kann eine leichte Spannungsrelaxation nicht ausgeschlossen werden, wobei jedoch berücksichtigt werden muss, dass sich die Prozesse zu Beginn der Abscheidung (Aufdampfen einer Bor-Schicht mit Spannungsaufbau am Ende der Ionenkaskade) von dem Prozess während der Zerstäubung unterscheiden. Es kann somit aus Abb. 4.8 geschlossen werden, dass die beobachtete Abnahme der instantanen Spannung $\sigma(z)$ (siehe Abb. 4.3 auf S. 61 zwischen 9 und 50 nm bzw. Abb. 4.6 auf S. 67 zwischen 8 und 28 nm) nicht durch eine Spannungsrelaxation erklärt werden kann.

Dass σ_e auch beim Tempern bei 670°C nicht überschritten wird zeigt Abb. 4.27 auf S. 101. Neben Rücksputter-Experimenten, welche direkte Aussagen über eine plastische Verformung oder eine Spannungsrelaxation liefern, kann auch aus dem Verlauf der $FPUW$ -Kurve auf das Einsetzen einer plastischen Verformung geschlossen werden. Beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze ist das Substrat nicht mehr in der Lage die Schichtkraft aufzunehmen, folglich nimmt die Biegebalkenkrümmung abrupt zu, wie von Litvinov et al.

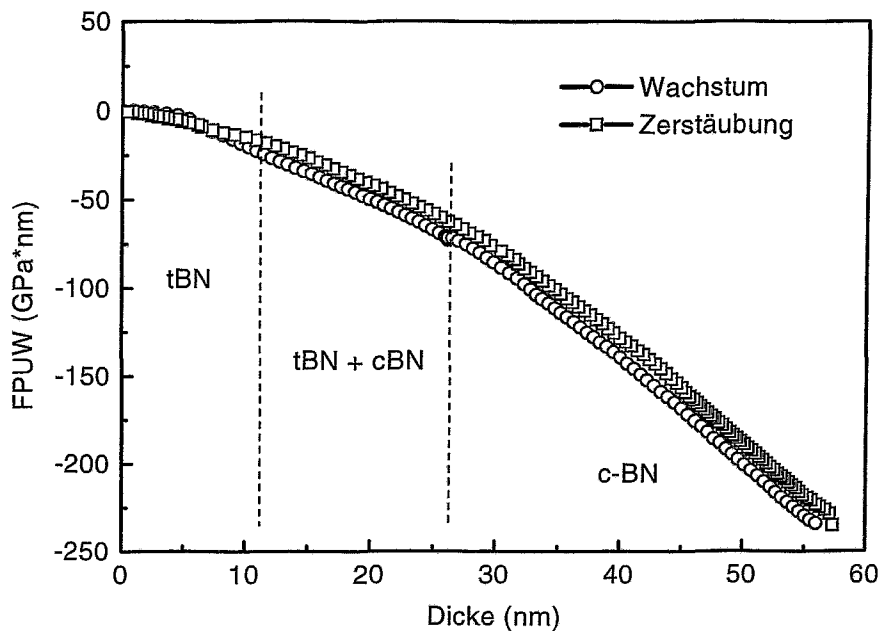


Abbildung 4.8: $FPUW$ in einer cBN-Schicht gemessen während des Wachstums und während der Zerstäubung.

[133] beobachtet wurde. Eine Spannungsrelaxation führt zur Abnahme der Krümmung. Beide Effekte wurden im Rahmen dieser Arbeit (bei konstanten Depositionsparametern) nicht beobachtet ($T_{max} = 670^\circ\text{C}$ und $d_f = 500\text{ nm}$), sodass die Biegebalkenmessungen weder durch eine plastische Verformung noch durch eine Spannungsrelaxation in den BN-Schichten beeinflusst wurden.

Die hier vorgestellten in-situ Messungen während der Schichtabscheidung ermöglichen erstmals die Berechnung der Schichtspannung und der Schichtdichte mit einer Nanometer-Tiefenauflösung. Im Gegensatz zu in-situ Messungen von Litvinov [133], McKenzie [52] und Zeitler et al. [173] wurde nicht die gemittelte globale Spannung S sondern die instantane Spannung, respektive das Spannungstiefenprofil $\sigma(z)$ berechnet. In Anbetracht der sehr guten Reproduzierbarkeit der Experimente können die gemäss dem phänomenologischen Spannungs- und Subplantationsmodell erwarteten Spannungs- und Dichtetiefenprofile daher mit Messdaten verglichen werden.

Sowohl im tBN- als auch im cBN-Depositionsexperiment (Region I) wird beobachtet, dass sich zu Beginn der tBN-Abscheidung die $FPUW$ nicht ändert bis eine etwa 4 nm dicke Deckschicht aufgedampft ist (siehe Abb. 4.1 auf S. 59 und Abb. 4.6 auf S. 67). Diese stickstoffarme BN-Schicht wird zu Beginn aus adsorbierten Bor-Atomen gebildet, wobei die Schicht durch den Ionenbeschuss stetig nitriert wird und Stickstoff zur Oberfläche rückdiffundiert [140]. Die Dicke dieser nahezu spannungsfreien Oberflächenschicht stimmt mit der maximalen Ionenreichweite von $\approx 4\text{ nm}$ (berechnet mit dem Programm SRIM-2000.39

[165] für $E_{Ar^+} = 500$ eV und $\rho_f = 1.8$ g/cm⁻³) überein. Der Anstieg der kompressiven Spannungen beginnt erst, wenn das Ende der Ionen-Stoßkaskade in der Deckschicht liegt und das eigentliche BN-Wachstum beginnt (siehe den Übergang von Region I nach II in Abb. 4.6). In der sich kontinuierlich bildenden borreichen Oberflächenschicht wird jedes Schichtatom durch die Ionenbestrahlung ca 5 mal verlagert. Wie später in Kap. 4.2.2 gezeigt wird, führt ein Schaden von 5 dpa zu nahezu spannungsfreiem, sp^2 -gebundenem BN.

Im Gegensatz zu den vorgestellten Resultaten und zu Litvinov [133] wurden von Zeitler et al. [173] in der tBN-Zwischenschicht tensile Spannungen von bis zu 10 GPa gemessen. Die Ausbildung tensiler Spannungen ist für die Prozesse zu Beginn der Abscheidung, das heißt für die Schädigung von kristallinen Silizium und die Erzeugung von atomaren Verlagerungen in Bor bzw. nachfolgend BN nicht zu erwarten. Das von Zeitler genutzte kapazitive Messinstrument benötigt nach dem Hochheizen des Substrates etwa 2 Stunden bis es im thermischen Gleichgewicht ist [174]. Da keine Kompensation von Probenhalterbewegungen durchgeführt wird, ist es wahrscheinlich, dass die bei Beginn des Ionenbeschusses von Zeitler gemessenen tensilen Spannungen auf einen thermischen Verzug des Messinstrumentes zurückzuführen sind.

In beiden hier vorgestellten Experimenten steigt die Spannung in der weiter wachsenden tBN-Schicht innerhalb weniger nm bis auf -10 GPa an (vergl. Abb. 4.3 auf S. 61 und Abb. 4.6). Nachfolgend sinkt die Spannung wieder auf ≈ -5 GPa, und steigt im Fall der cBN-Schicht bei der Koaleszenz der cBN-Kristallite wieder an. Wie Abb. 4.3 zeigt, können die Druckspannungen im tBN -10 GPa betragen, ohne dass cBN nukleierte. Desweiteren beginnt die Nukleation der cBN-Kristallite nicht im Maximum der Spannung (siehe Abb. 4.6). Beide Befunde stehen im Widerspruch zu dem von McKenzie vorgestellten Spannungsmodell. Dazu ist anzumerken, dass eine biaxiale Druckspannung von -10 GPa einem hydrostatischen Druck von ≈ 6.7 GPa entspricht, so dass nach McKenzie sp^2 -gebundenes tBN wie in einem HPHT-Experiment in cBN überführt werden sollte. Die Ausbildung hoher Spannungen in einer Region im tBN nahe der Substrat-Schicht-Grenzfläche wurde zuerst von McKenzie [52] und dann von Ilias [175] beobachtet (siehe Abb. 4.9). Beide Autoren deuten die Existenz eines Spannungsmaximums als Beleg für das von McKenzie vorgestellte Spannungsmodell [52]. Unsere Messungen bestätigen sehr hohe Spannungen im tBN, jedoch sind hohe Druckspannungen keine hinreichende Bedingung für die cBN-Nukleation. Hohe Spannungen können z.B. durch eine Vergrößerung des Ar/N₂-Verhältnis erzeugt werden (siehe Kap. 4.1.2.1). So wurde z.B. von Ulrich et al. [106] durch eine Vergrößerung des Argon-Ionenbeschuss von $J_{Ar^+}/J_{B+N} = 20$ auf $J_{Ar^+}/J_{B+N} = 66$ gezeigt, dass globale Spannungen von bis zu -12 GPa erzeugt werden können ohne dass cBN wächst. Ist jedoch das N-Angebot zu klein entstehen borreiche Schichten und die cBN-Nukleation ist unmöglich. Das zu Beginn des Wachstums in den tBN-Schichten Druckspannungen von -10 GPa entstehen ist zunächst nicht verständlich. Da für tBN im Vergleich zu cBN ein wesentlich kleinerer biaxialer Elastizitätsmodul erwartet wird (siehe Kap. 4.2.1.1 und Kap. 4.2.1.2). Eine mögliche Erklärung ist, dass durch Defektbildung zwischen den tBN-Ebenen eine wesentlich grösserer *Strain* erzeugt werden kann, welcher die hohen Spannungen ermöglicht.

Die Bildung des Spannungsmaximums ist nicht mit einem Dichteanstieg korreliert. Wie für die reine tBN-Schicht in Abb. 4.3 zu sehen ist, steigt die Dichte innerhalb der ersten

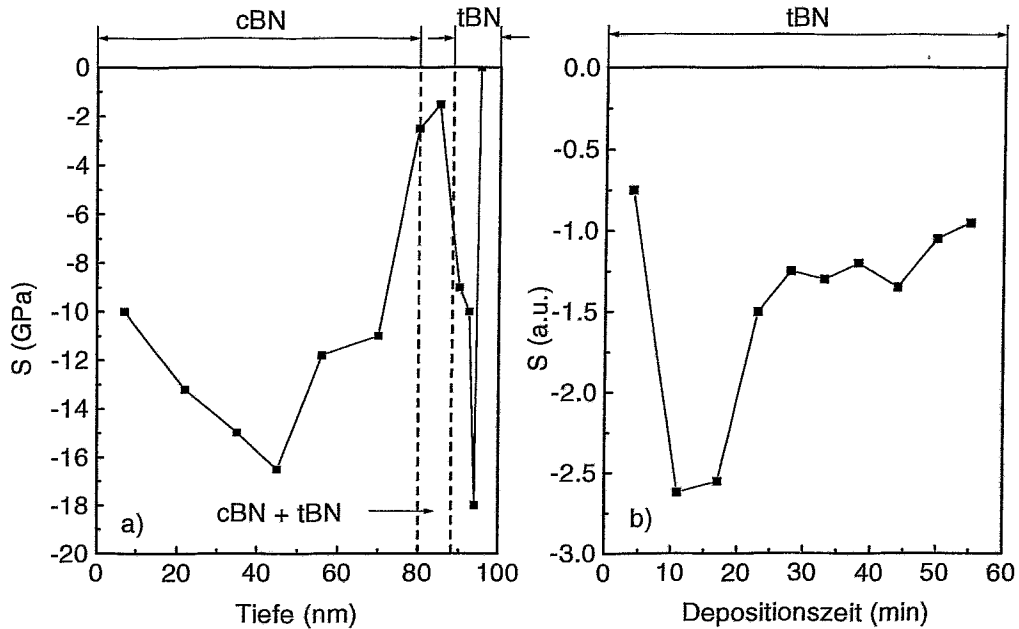


Abbildung 4.9: a) Ex-situ gemessene Globale Spannung S in einer cBN-Schicht, dargestellt über der zerstäubten Schichtdicke. Die Daten wurden entnommen aus [175]. b) In-situ Messung der globalen Spannung S in einer tBN-Schicht. Die Daten wurden entnommen aus [52].

50 nm stetig auf 2.25 g cm^{-3} an. Dass gleichzeitig im Dickenbereich $9 \text{ nm} \leq d_f \leq 50 \text{ nm}$ die Spannung auf -5 GPa reduziert wird, ist zunächst erstaunlich, da für eine Verdichtung ein Anstieg der Spannung zu erwarten wäre. Eine Erklärung liegt darin, dass die strukturelle Ordnung in der Schicht während des Wachstums der ersten 50 nm verbessert wird. Die Rekombination von Defekten reduziert die Verzerrung und damit die Schichtspannung, gleichzeitig steigt die Dichte infolge der verbesserten Kristallordnung an. Im weiteren Verlauf der tBN-Abscheidung ist die Spannung nahezu konstant, und die Dichte nimmt nicht weiter zu. Die wichtigste Aussage der Abb. 4.3 ist, dass in tBN die Dichte unter Ionenbombardement nicht über den Wert für hBN-Volumenmaterial $\rho_{\text{hBN}} = 2.28 \text{ g cm}^{-3}$ steigt. Die von Robertson [21] vorgeschlagene Verdichtung von tBN als Ursache für die cBN-Keimbildung wird nicht beobachtet, wobei zu berücksichtigen ist, dass der Gesamtimpulsübertrag $\frac{P_{\text{ges}}}{\phi_{\text{ges}}} = 120 (\text{amu} \cdot \text{eV})^{\frac{1}{2}}$ pro deponiertem Atom (siehe Gl. 2.4 auf S. 12) durch eine Änderung des J/α -Verhältnisses von 1.1 auf 1.2 (Limit für cBN-Wachstum) nur unwesentlich verändert wird ($\frac{P_{\text{ges}}}{\phi_{\text{ges}}} = 128 (\text{amu} \cdot \text{eV})^{\frac{1}{2}}$ pro deponiertem Atom). Eine Erhöhung um $8 (\text{amu} \cdot \text{eV})^{\frac{1}{2}}$ pro deponiertem Atom kann den abrupten Anstieg der Dichte von 2.29 g cm^{-3} auf 3.49 g cm^{-3} beim Wechsel von tBN zu cBN nicht

erklären. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis wird auch beim Wachstum der cBN-Schicht keine Verdichtung der tBN-Zwischenschicht bis zur Nukleation der cBN-Kristallite beobachtet, siehe den Übergang von Region **II** nach **III** in Abb. 4.6. Vielmehr steigt die Dichte erst mit der Nukleation der cBN-Kristallite an (Region **IV**) und bleibt nach der Koaleszenz und während des Wachstums von nahezu phasenreinem cBN konstant, so dass das Dichtetiefenprofil $\rho(z)$ eindeutig eine Folge und nicht die Ursache des sich ändernden cBN-Bindungsanteils ist.

Im direkten Vergleich der Spannungstiefenprofile der tBN- und cBN-Schicht fällt auf, dass für die cBN-Schicht die Spannung zu Beginn des Wachstums nicht stetig bis zum Maximum ansteigt (hier $\sigma(z) = -11$ GPa bei 16 nm in Abb. 4.6), sondern beim Übergang von Region **II** nach **III** kurzzeitig sinkt. Ähnliche Strukturen wurden bei allen cBN-Schichtabscheidungen beobachtet. Es ist jedoch nicht zweifelsfrei belegt, dass die Ursache dieser Strukturen mit der cBN-Keimbildung verknüpft ist.

Wie für die reine tBN-Schicht wird in der tBN + cBN-Übergangsschicht (Region **III**) eine Abnahme der Spannung, vermutlich durch den Abbau von Strukturdefekten und eine mögliche Texturbildung, beobachtet. Nach dieser Spannungsabnahme beginnt die Spannung wieder anzusteigen wenn die cBN-Kristallite aneinanderstoßen und gegenseitig Druck auf einander ausüben. Die Dicke der einzelnen Lagen (tBN, tBN + cBN und cBN) ändert sich in Abhängigkeit von den Depositionsparametern und korreliert mit einer Änderung der Flächendichte der Nukleationspunkte.

4.1.1.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Tiefenprofile der intrinsischen Spannung und der Schichtdichte für tBN- und cBN-Schichten mit einer Tiefenaufösung im nm Bereich bestimmt. Diese Tiefenprofile wurden mit der für BN-Schichten charakteristischen Lagenstruktur aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten BN-Phasen verglichen. Die Messungen zeigen, dass zu Beginn der Abscheidung fast keine Spannung aufgebaut wird, bis die Reichweite der Ionen (für $E_{ion} = 500$ eV bis zu 4 nm) in der wachsenden Schicht endet. Dies belegt, dass weder im Volumen des *Thermal-Spikes* noch durch die Schädigung des Siliziums signifikant Spannung in der Schicht erzeugt wird. Nachfolgend steigt die Spannung $\sigma(z)$ innerhalb weniger nm auf Werte von bis zu -12 GPa an. Hohe Spannungen führen aber nicht zwangsläufig zur Nukleation von cBN. Desweiteren erfolgt die cBN-Keimbildung auch nicht im Maximum der intrinsischen Spannung des tBN. Für die Keimbildung sind auch andere Parameter, wie z.B. die Stöchiometrie oder die Defektdichte der Schichten entscheidend. Im weiteren Verlauf des Wachstums sinkt die instantane Spannung $\sigma(z)$ zunächst und steigt mit der Koaleszenz der cBN Kristallite wieder auf Werte von typischerweise -12 GPa an. Das instantane Spannungsprofil einer reinen tBN-Schicht unterscheidet sich von dem einer cBN-Schicht dadurch, dass der durch die Koaleszenz der cBN-Kristallite bewirkte Spannungsanstieg ausbleibt. Während der Schicht-Abscheidung kann daher anhand des Knickes in den *FPUW*-Daten eindeutig das Wachstum von cBN nachgewiesen werden.

Die Dichteprofile der BN-Schichten können eindeutig mit der aus hochauflösenden TEM-Aufnahmen ermittelten Lagenstruktur der BN-Schichten korreliert werden. Es wird keine Verdichtung des tBN beobachtet, welche gemäss dem Subplantationsmodell die cBN-Nukleation ermöglicht. Vielmehr steigt die Dichte von einem Wert nahe der tBN-

Volumendichte erst mit der cBN-Nukleation kontinuierlich auf die Dichte von cBN an und bleibt im weiteren Verlauf konstant. Das Dichteprofil der Schicht ist daher das Ergebnis des sich ändernden cBN-Anteils in der wachsenden Schicht.

4.1.2 Einfluss der Wachstumsparameter auf die Schichtspannung

Eine Möglichkeit, die intrinsischen Spannungen zu reduzieren, besteht darin, nach erfolgter cBN-Nukleation und Koaleszenz der cBN-Kristallite die Depositionsparameter zu variieren. So wurde z.B. von McKenzie et al. [73] und Hahn et al. [74] gezeigt, dass cBN bei deutlich reduzierter Ionenenergie auf einer bereits nukleierten cBN-Schicht weiterwächst, wobei Hahn et al. [75] den Totalimpulsübertrag nach erfolgter Nukleation auf 45 % reduzieren konnten, ohne dass das cBN-Wachstum gestört wurde. Basierend auf diesen Ergebnissen ist es Mirkarimi et al. [76] gelungen, bis zu 700 nm dicke cBN-Schichten in einem Hybrid-Abscheidungsverfahren bei sehr hohen Abscheidetemperaturen ($T \approx 1000^\circ\text{C}$) und unter Verwendung von B_4C Sputtertargets herzustellen. Nach erfolgter Nukleation wurde die Substratvorspannung von 100 V auf 85 V reduziert. Dabei führt, so der Autor, eine reduzierte Ionenenergie zu einer Reduzierung der intrinsischen Druckspannung. Ulrich et al. [106] konnten für ein Magnetron-Sputter-Verfahren nachweisen, dass die globale Spannung S von einem Maximum (-25 GPa) mit steigender Ionenenergie bis auf -8 GPa reduziert wird. Gleichzeitig nimmt auch der aus dem Peakhöhenverhältnis (siehe Gl. 3.11 auf S. 48) berechnete „sogenannte“ cBN-Volumenanteil ab, wobei für ein $J_{\text{Ar}^+}/\phi_{(\text{B}+\text{N})} = 20$ die Spannungsreduzierung auf -8 GPa zu einer Reduzierung des Peakhöhenverhältnis von 90% auf 80% führte, so dass die reduzierte Spannung nicht allein auf eine Reduzierung des cBN-Bindungsanteils zurückgeführt werden kann. Die Abhängigkeit der Schichtspannung von der Ionenenergie, insbesondere die Ausbildung eines Spannungsmaximum von -25 GPa (bei $E_{\text{ion}} = 87$ eV für $J_{\text{Ar}^+}/\phi_{(\text{B}+\text{N})} = 20$ und $E_{\text{ion}} = 62$ eV für $J_{\text{Ar}^+}/\phi_{(\text{B}+\text{N})} = 66$), konnte von Ulrich tendenziell mit dem Subplantations-Modell von Robertson [21] beschrieben werden.

Im folgenden wird der Einfluss der Depositionsparameter (J/a , Ar/ N_2 -Gasflussverhältnis, E_{ion} und Substrattemperatur T) auf die intrinsische Spannung und die Wachstumsstabilität der cBN-Phase in-situ während der Abscheidung der BN-Schichten untersucht. Das neue bei den hier vorgestellten Messungen liegt darin, dass die tiefenaufgelöste instantane Spannung $\sigma(z)$ bestimmt wird und nicht die gemittelte globale Spannung S . Die Korrelation zwischen den Depositionsparametern und der Spannung kann so unabhängig von der Lagenstruktur direkt untersucht werden.

4.1.2.1 Variation des Argon/Stickstoff-Verhältnisses

Typischerweise wurden cBN-Abscheidungen mit einem Ar/ N_2 -Gasflussverhältnis von 2:1 durchgeführt. Durch Beschuss der wachsenden Schicht mit zusätzlichen Edelgasionen kann der für das Wachstum von cBN essentielle Impulsübertrag pro Schichtatom ($\frac{P_{\text{ion}}}{\phi_{\text{ges}}} \geq 200(\text{eV} \cdot \text{amu})^{1/2}$ nach Kester et al. [34]) leichter hergestellt werden als mit reinem Stickstoffbeschuss, wobei cBN-Wachstum aber auch ohne zusätzlichen Edelgasionenbeschuss demonstriert wurde [34]. Es ist daher interessant zu untersuchen, wie die intrinsische

Spannung in den cBN-Schichten auf eine Änderung des Ar/N₂-Gasflussverhältnisses, respektive eine Änderung des Ionenbombardements reagiert. Die Ionenzusammensetzung (Ar⁺, N₂⁺ und N⁺) kann näherungsweise aus dem Ar/N₂-Gasflussverhältnis berechnet werden, da unter den gegebenen Arbeitsbedingungen die Ionisierungsquerschnitte für Argon und Stickstoff nahezu gleich sind (vgl. Kap. 3.1 auf S. 35).

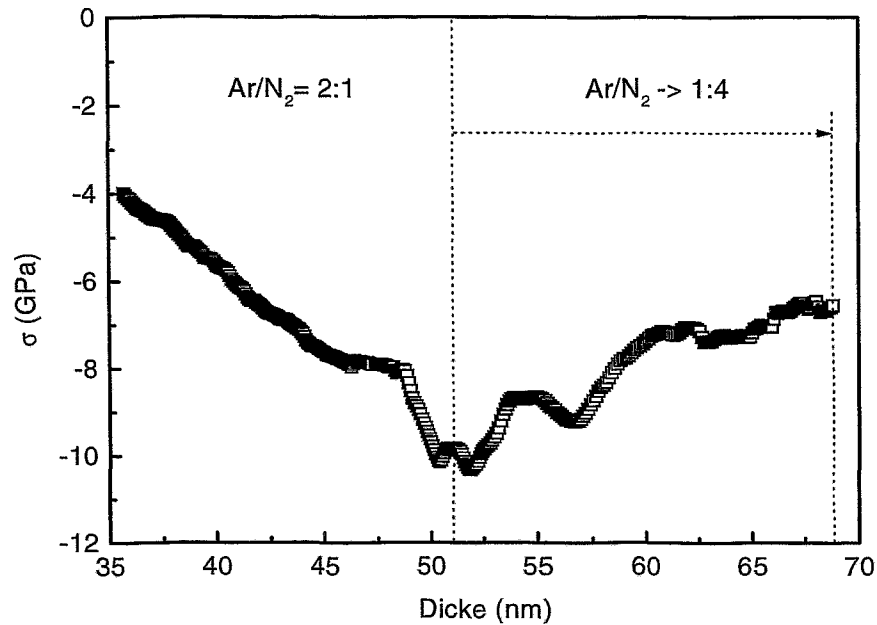


Abbildung 4.10: Instantane Spannung $\sigma(z)$ einer cBN-Schicht dargestellt über der Schichtdicke d_f . Nach rund 51 min Beschichtungszeit wurde das Ar/N₂-Gasflussverhältnis kontinuierlich von 2:1 auf 1:4 reduziert.

In Abb. 4.10 ist die instantane Spannung $\sigma(z)$ in einer cBN-Schicht über der Schichtdicke dargestellt. Die Schicht wurde mit IBAD bei $T = 400^\circ\text{C}$, $E_{ion} = 500\text{ eV}$, Ar/N₂ = 2 : 1 und $J/a = 1.4$ deponiert. Das Ar/N₂-Gasflussverhältnis wurde nach abgeschlossenem Spannungsanstieg (hier nach nach dem Wachstum von 51 nm) kontinuierlich von 2:1 auf 1:4 geändert, wobei die Ionenstromdichte J konstant gehalten wurde. Die Änderung des Ar/N₂-Verhältnisses bewirkt simultan eine Reduzierung der intrinsischen Druckspannung um insgesamt 3.5 GPa. In einer Serie von Experimenten wurde dieses Verhalten reproduziert, so dass eine Spannungsrelaxation durch eine Reduzierung des Ar/N₂-Verhältnisses generell erreicht werden kann. Es ist jedoch nicht sicher, dass cBN unter dem reduzierten Ar/N₂-Verhältnis, gleichbedeutend mit einem von $144\text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ auf $78\text{ (eV}\cdot\text{amu)}^{1/2}$ reduzierten Gesamtimpulsübertrag pro Schichtatom, weiterwächst.

Um zu prüfen, ob das geänderte Ar/N₂-Verhältnis das Wachstum der cBN-Phase beeinträchtigt, wurde stellvertretend eine Schicht, welche nach der Parameteränderung mit einem Ar/N₂-Verhältnis von 1:2 abgeschieden wurde, durch eine Argon-Bestrahlung

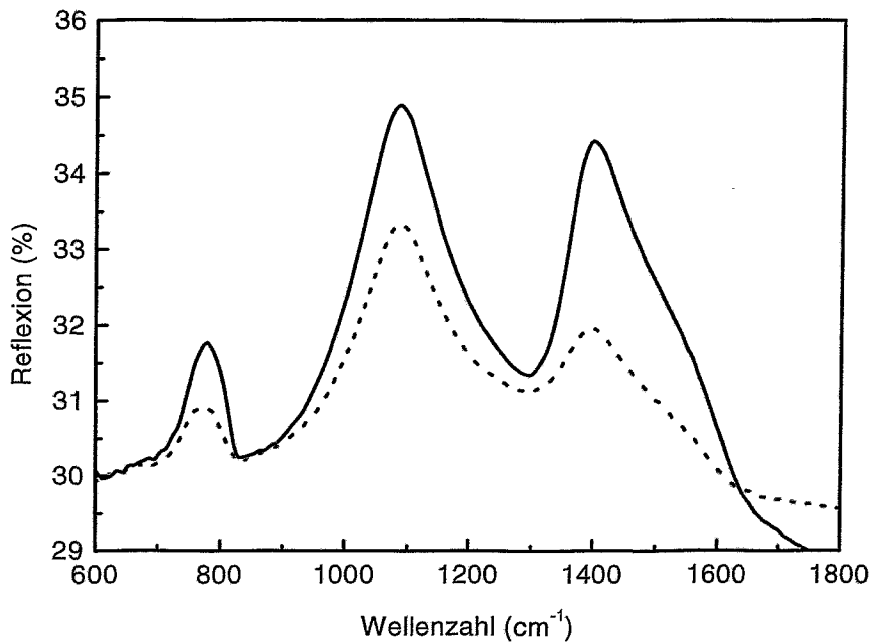


Abbildung 4.11: PIRR-Spektren der BN-Schicht in Abb. 4.10, gemessen nach der Abscheidung (durchgezogene Linie) und nach dem Abtragen einer mit reduziertem Ar/N₂-Gasflussverhältnis (1:2) gewachsenen Schicht (gestrichelte Linie).

($E_{Ar^+} = 1000 \text{ eV}$, $J_{Ar^+} = 2.25 \cdot 10^{16} \text{ Ionen cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) zerstäubt. Vor und nach der Zerstäubung wurden ex-situ PIRR-Spektren gemessen, welche in Abb. 4.11 dargestellt sind. Besonders die tBN-Phononen sind nach der Zerstäubung der Deckschicht deutlich reduziert. Folglich ist cBN nach der Parameteränderung nur für eine kurze Zeit weitergewachsen, nachfolgend ist dann wieder die sp^2 -gebundene Phase gebildet worden. Der Nachweis, dass cBN ohne zusätzlichen Argon Beschuss wächst, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden, so dass andere Konzepte, wie die simultan zur Abscheidung durchgeführte Bestrahlung mit mittlereenergetischen Ionen (siehe Kap. 4.3 auf S. 115) zum Wachstum von gering verspannten cBN-Schichten entwickelt wurden.

4.1.2.2 Variation der Ionenenergie

Bei Standard-Depositionsparametern wurde die Abhängigkeit der intrinsischen Spannung von der Ionenenergie E_{ion} für $E_{ion} = 500, 800, 1000$ und 1500 eV untersucht. Zunächst wurde die Schichtabscheidung mit $E_{ion} = 500$ eV gestartet. Nach erfolgter cBN-Nukleation wurde dann die Ionenenergie E_{ion} auf die gewünschten Werte erhöht. In Abb. 4.12 a) ist der Verlauf der $FPUW$ - und Dickendaten während einer Abscheidung dargestellt. E_{ion} wurde hier nach 15 Minuten Depositionszeit von 500 auf 800 eV erhöht. Aufgrund der geänderten mittleren Zerstäubungsausbeute ($SY_{500\text{ eV}} = 0.09$ Atome/Ion und $SY_{800\text{ eV}} = 0.13$ Atome/Ion, berechnet mit dem Programm SRIM 2000.39 [165]) wird die Wachstumsrate reduziert, was zu einem deutlichen Knick in den Dickendaten führt. Für die Berechnung der instantanen Spannung $\sigma(z)$ muss daher die $FPUW$ über der Dicke dargestellt werden, wie in Abb. 4.12 b) gezeigt. Die instantane Spannung wird durch die Erhöhung der Ionenenergie geringfügig von -8.5 GPa auf ≈ -7 GPa reduziert. Für eine Erhöhung auf 1000 eV (hier nicht gezeigt) wurde fast keine Reduzierung der Spannung beobachtet. In Abb. 4.13 ist die $FPUW$ und die instantane Spannung $\sigma(z)$ für die Erhöhung der Energie von 500 eV auf 1500 eV dargestellt. Die Erhöhung der Energie auf 1500 eV bewirkt eine drastische Reduzierung der Spannung. Dazu muss angemerkt werden, dass mit der Energieerhöhung kurzzeitig die Ionenstromdichte J von $2.25 \cdot 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ auf $3.56 \cdot 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ anstieg, was zum Überschreiten des Zerstäubungslimits führte. Nachfolgend wurde die Borankunftsrate a von $1.56 \cdot 10^{16}$ Atome $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ auf $2.34 \cdot 10^{16}$ Atome $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ erhöht. Der Gesamtimpulsübertrag pro Schichtatom $\frac{P_{ges}}{\phi_{ges}}$ (siehe Gl. 2.4 auf S. 12) ist nach dieser Änderung immer noch grösser als vor der Energieerhöhung ($\frac{P_{ges}}{\phi_{ges}} = 196 (\text{amu} \cdot \text{eV})^{\frac{1}{2}}$ zu $\frac{P_{ges}}{\phi_{ges}} = 144 (\text{amu} \cdot \text{eV})^{\frac{1}{2}}$), so dass ein Rückfall zum tBN-Wachstum nicht zu erwarten ist. Dennoch zeigt eine PIRR-Messung (hier nicht dargestellt), dass nach den Parameteränderungen wieder tBN gewachsen ist. Die Erklärung für das tBN-Wachstum ist, dass für $J/a = 1.0$ ($\text{Ar}/\text{N}_2 = 2:1$) die Borankunftsrate $a = 2.34 \cdot 10^{16}$ Atome $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ grösser als die Stickstoffankunftsrate $\phi_N = 1.35 \cdot 10^{16}$ Atome $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ist. Da die Schicht borreich wird, wächst wieder die sp^2 -hybridisierte BN-Phase (vgl. Diskussion auf S. 14). Insgesamt kann aus den Experimenten keine klare Aussage bezüglich der Korrelation zwischen Ionenenergie und intrinsischer Spannung getroffen werden.

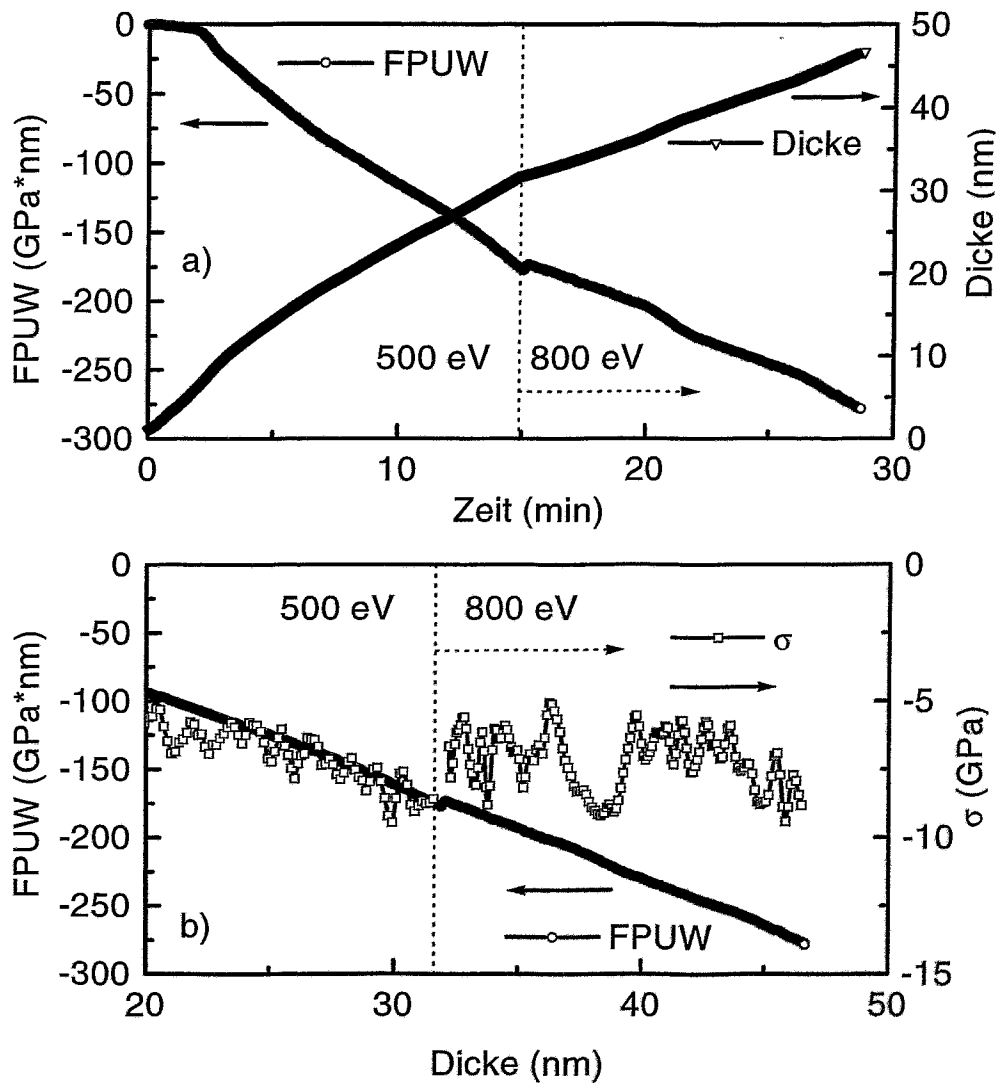


Abbildung 4.12: a) FPUW und Schichtdicke d_f dargestellt über der Depositionzeit. Nach 15 Minuten wurde die Ionenenergie E_{ion} von 500 auf 800 eV erhöht (siehe gepunktete Linie). b) FPUW dargestellt über d_f und die daraus berechnete instantane Spannung $\sigma(z)$.

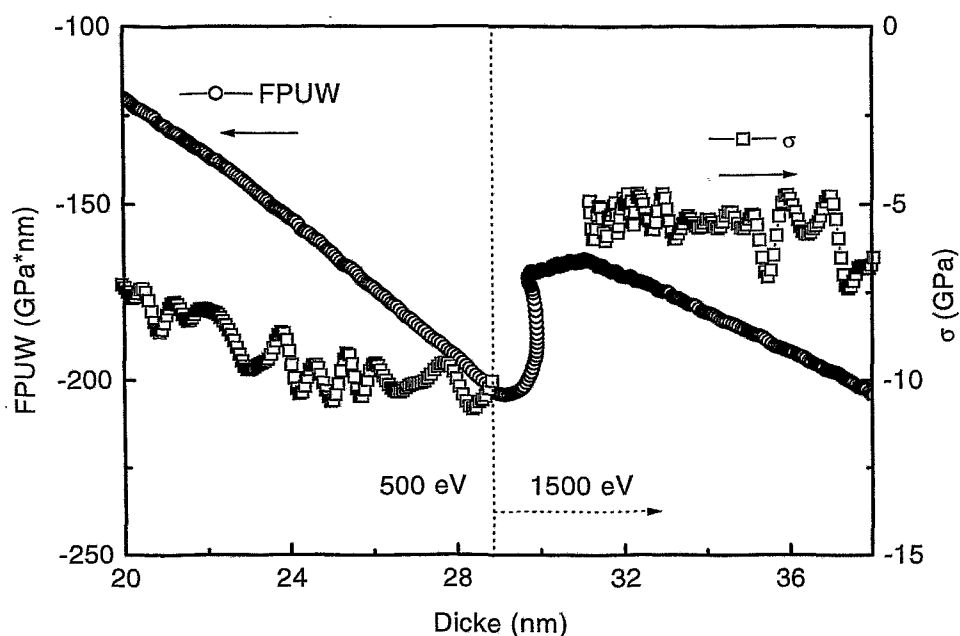


Abbildung 4.13: a) Während der Erhöhung der Ionenenergie von 500 eV auf 1500 eV gemessenen $FPUW$ und die instantane Spannung $\sigma(z)$ dargestellt über der Schichtdicke d_f .

4.1.2.3 Variation der Ion/Boratom-Ankunftsrate

Für eine gegebene Ionenenergie E_{ion} können cBN-Schichten nur in einem engen Bereich des J/a -Ankunftsratenverhältnisses abgeschieden werden (siehe Abb. 2.5 auf S. 11). Mit dem hier genutzten IBAD-Verfahren wurde mit $E_{ion} = 500$ eV und $T = 320^\circ\text{C}$ cBN-Wachstum für $1.2 \leq J/a \leq \approx 2.3$ (Zerstäubungslimit) erreicht. Gemäss dem Spannungsmodell [102] und dem Subplantationsmodell [21] wird eine geringe Reduzierung der intrinsischen Spannung bei Reduzierung von J/a erwartet.

In Abb. 4.14 ist eine BN-Schichtabscheidung dargestellt, welche mit einem J/a -Verhältnis nahe am Zerstäubungslimit durchgeführt wurde. In diesem Beispiel schwankt die Borrate a bis zur 25. Minute sehr stark, was in diesem Beispiel dazu führt, dass cBN erst ab der 25. Minute nukleiert (wie die Auswertung von HPRTE-Daten belegt). Nachfolgend steigt die intrinsische Spannung von -6.5 GPa auf -12 GPa an, wobei das J/a -Verhältnis während dieser Zeit ohne Schwankungen ≈ 2.0 beträgt. Im Vergleich dazu ist in Abb. 4.15 eine BN-Abscheidung bei $T = 510^\circ\text{C}$ mit variierendem J/a -Verhältnis dargestellt. Zu diesem Experiment muss angemerkt werden, dass, wie im nächsten Kap. 4.1.2.4 gezeigt wird, die cBN-Nukleation bei hohen Temperaturen stark verzögert wird. Das J/a -Verhältnis wurde in 2 Schritten bis nahe an das Zerstäubungslimit erhöht, ohne dass sich die intrinsische Spannung signifikant ändert. Nach der 35. Minute steigt die instantane Spannung kontinuierlich an, wobei wie zuvor die intrinsische Spannung ≈ -12 GPa er-

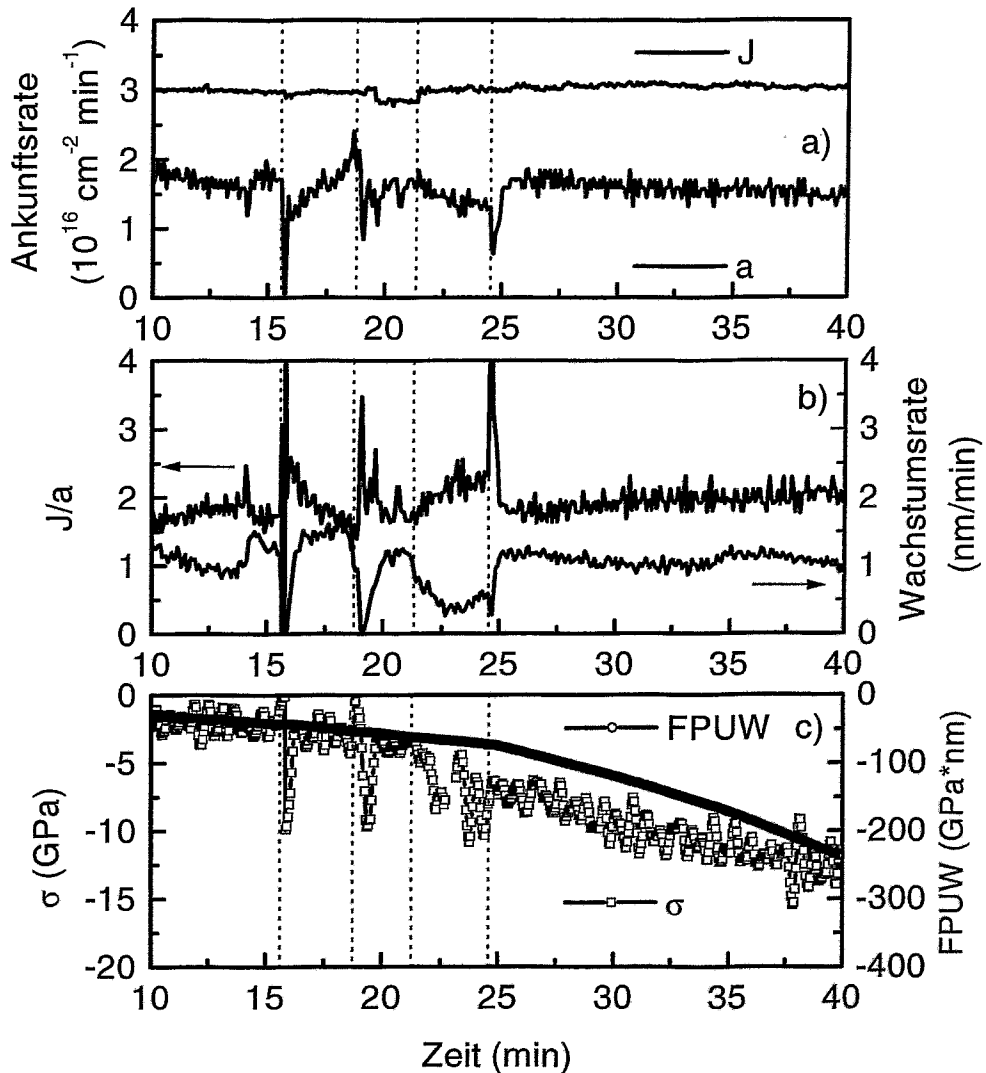


Abbildung 4.14: BN-Schichtabscheidung bei $T = 320^\circ\text{C}$. a) Ionenankunftsrate J und Boratomankunftsrate a . b) J/a -Verhältnis und resultierende Schichtwachstumsrate. c) $FPUW$ und instantane Spannung σ , dargestellt über der Depositionszeit.

reicht. Das J/a -Ankunftsrateverhältnis wurde in diesem Bereich wieder auf 1.5 gesenkt. Die Experimente zeigen, dass die intrinsische Spannung von cBN weitgehend unabhängig von dem gewählten J/a -Ankunftsrateverhältnis ist. Eine Variation des J/a -Verhältnis ist daher nicht geeignet, die Spannung signifikant zu reduzieren.

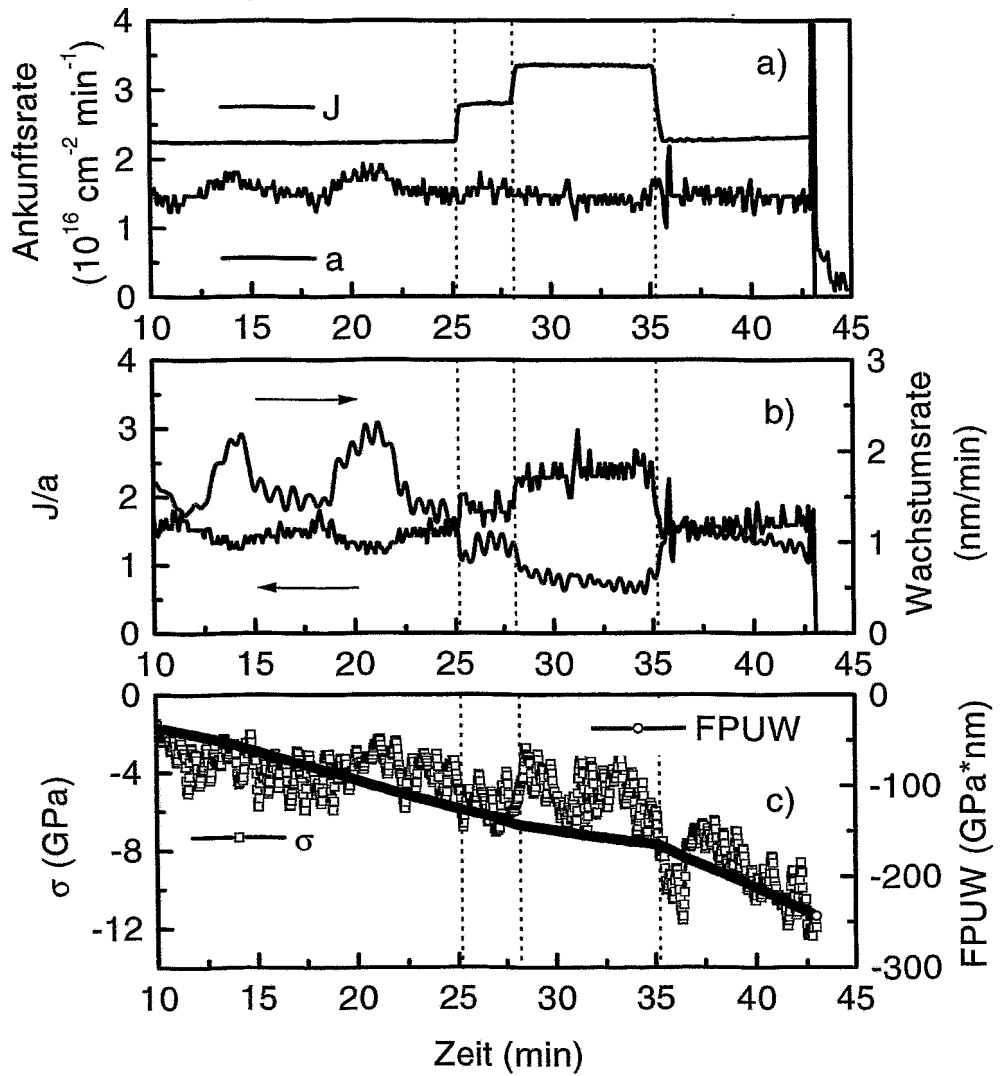


Abbildung 4.15: BN-Schichtabscheidung bei $T = 510^\circ\text{C}$. a) Ionenankunftsrate J und Boratomankunftsrate a . b) J/a -Verhältnis und resultierende Schichtwachstumsrate. c) $FPUW$ und instantane Spannung σ , dargestellt über der Depositionszeit.

4.1.2.4 Variation der Abscheidetemperatur

In Kap. 2.3 auf S. 13 wurde bereits die Existenz einer unteren Temperaturschwelle von $\approx 100^\circ\text{C}$ für die Nukleation von cBN-Kristalliten diskutiert. Über dieser Temperaturschwelle kann cBN bis zu sehr hohen Temperaturen von mindestens 1000°C wachsen. Im Gegensatz dazu nimmt der sp^3 -Bindungsanteil von amorphem Kohlenstoff (a-C) bei Temperaturen über 200°C rapide ab [176] [177]. Von Lifshitz et al. [105] wurde vorgeschlagen, dass die Diffusion von Kohlenstoff-Zwischengitteratomen zur Oberfläche zum Wachstum einer sp^2 -gebundenen Schicht führt. Ein solcher Mechanismus muss durch eine thermische Aktivierung unabhängig von bzw. zeitlich getrennt von einem *Thermal-Spike* wirken, denn verglichen mit der Temperatur in einem *Thermal-Spike* von mehreren 1000°C sind Substrattemperaturen von 200°C vernachlässigbar. Als Erklärung für die unterschiedlichen Temperaturfenster, in denen cBN und a-C wachsen, wird von Hofsäss et al. [108] der ionische Bindungsanteil einer B-N-Bindung angeführt. Die Rekristallisation des „flüssigen“¹ Spikevolumens ist abhängig von der Kristallstruktur der Umgebung, so dass in einer cBN-Umgebung das Spikevolumen wieder bevorzugt in sp^3 -hybridisierten Bindungen kristallisiert, unabhängig von der Temperatur. Gemäss dieser Modellvorstellung sollte der Einfluss der Substrattemperatur auf das cBN-Wachstum und die intrinsische Spannung im wesentlichen durch Prozesse bestimmt sein, welche unabhängig vom *Thermal-Spike* sind.

Das Wachstumsverhalten von cBN wurde ausgiebig in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht [3] [69] [178]. Dabei wurde festgestellt, dass bei Temperaturen über 400°C der aus dem IR-Peakhöhenverhältnis (siehe Gl. 3.11 auf S. 48) bestimmte „sogenannte“ cBN-Volumenanteil abnimmt. Von Friedmann et al. [3] und Kester et al. [178] wurde festgestellt, dass das IR-Peakhöhenverhältnis im wesentlichen eine Folge der Lagenstruktur aus cBN- und tBN-Lagen auf dem Siliziumsubstrat ist. Der bei hohen Temperaturen abnehmende cBN-Gehalt ist daher die Folge einer (bei unveränderter Gesamtdicke) zunehmenden Dicke der tBN-Zwischenschicht. Dass bei Temperaturen über 400°C das cBN-Wachstum erschwert, bzw. die cBN-Nukleation verzögert wird, ist möglicherweise auf die bei hohen Temperaturen verstärkte Selbstaushheilung, gleichbedeutend mit einer reduzierten Defektdichte, zurück zu führen.

Für die Untersuchung der Korrelation zwischen Temperatur und Schichtspannung wurden cBN-Schichten im Temperaturbereich zwischen 290 und 670°C abgeschieden. Die Schichten wurden mit einer Ionenenergie von $E_{ion} = 500$ eV, einem Ar/N₂-Gasflussverhältnis von 2:1 und einer Boratomankunftsrate $a = 1.56 \cdot 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ hergestellt. Um der mit steigender Substrattemperatur verstärkten Selbstaushheilung von Defekten entgegenzuwirken, wurde das J/a -Verhältnis mit der Temperatur erhöht und betrug im einzelnen J/a : 1.44 ($T = 320^\circ\text{C}$), 1.8 ($T = 420^\circ\text{C}$) und 1.92 ($T = 500 - 670^\circ\text{C}$). Höhere Substrattemperaturen wurden aus zwei Gründen nicht gewählt: 1) Die Kompensation von Bewegungen des Substrathalters durch Anwendung eines Zweistrahlprinzips wurde bis zu einer Temperatur von 700°C demonstriert, darüber kann die Messung gestört werden.

¹Diese Beschreibung darf nicht wörtlich verstanden werden, vielmehr ist gemeint, dass jedes Atom im Volumen mindestens einmal verlagert wird.

2) Über 520°C sinkt mit zunehmender Temperatur die Elastizitätsgrenze des Silizium-Substrates (siehe Abb. 4.7 auf S. 68), so dass eine einsetzende plastische Verformung die Bestimmung der Schichtspannung mit der hier verwendeten Biegebalkenmethode stören kann.

In Abb. 4.16 sind die *FPUW*-Daten, welche während den BN-Abscheidungen gemessen wurden, über der Depositionszeit dargestellt. Der für die Abscheidung einer cBN-Schicht typische Verlauf der *FPUW*-Daten (siehe Abb. 4.6 auf S. 67) wird für die Abscheidung bei 320, 420 und 500°C beobachtet. Die Steigung der *FPUW*-Kurven nimmt nach einem flachen Bereich bei beginnender Koaleszenz der cBN-Kristallite wieder zu. Nachfolgend wächst dann, bis auf Korngrenzen und die *sp*²-gebundene Deckschicht, eine reine cBN-Schicht. Hier wurde unabhängig vom Verlauf der *FPUW*-Kurve der Zeitpunkt bestimmt, ab wann eine nahezu phasenreine cBN-Schicht wächst, siehe gestrichelte Linien in Abb. 4.16 (a-c). Dazu wurden die Dicken der tBN-, d_{tBN} , und cBN-Teilschichten, d_{cBN} , durch optische Mehrschicht-Modellrechnungen und Simulation der PIRR-Spektren (siehe Kap. 3.4) ermittelt, siehe Tab. 4.2. Zusammen mit der Dichte von cBN ($\rho_{cBN} = 3.5 \text{ g/cm}^{-3}$), tBN ($\rho_{tBN} = 2.2 \text{ g/cm}^{-3}$) und der Gesamtdepositionszeit t_{ges} wurde dann die kritische Zeit t_{krit} bestimmt:

$$t_{krit} = \frac{d_{tBN} \cdot \rho_{tBN}}{d_{tBN} \cdot \rho_{tBN} + d_{cBN} \cdot \rho_{cBN}} \cdot t_{ges} \quad (4.1)$$

Mit steigender Temperatur wird die cBN-Nukleation, mit Ausnahme von 420°C, verzögert und kann, wie hier für die Abscheidung bei 670°C, ganz verhindert werden, obwohl die Ionenstromdichte J und somit die Defekterzeugungsrate erhöht wurde. Insofern bestätigen die Daten in Tab. 4.2 die Ergebnisse von Friedmann et al. [3] und Kester et al. [178]. Interessant ist, dass die intrinsische Spannung S_{cBN} während des Wachstums von cBN weitgehend unabhängig von der Temperatur ist. Dazu ist anzumerken, dass die Spannungsschwankungen in cBN-Schichten, welche bei gleichen Depositionsparametern gewachsen wurden, einige GPa betragen können und somit grösser sind als die hier beobachteten Unterschiede.

Substrattemperatur T (°C)	J/a	d_{tBN} (nm)	d_{cBN} (nm)
320	1.4	28	32
420	1.8	17	43
500	1.9	37	40
670	1.9	214	0

Tabelle 4.2: Substrattemperatur T , Ion- zu Boratomankunftsrateverhältnis J/a , und aus PIRR-Spektren berechnete Dicken der tBN- und cBN-Lagen, für Details siehe Kap. 3.4

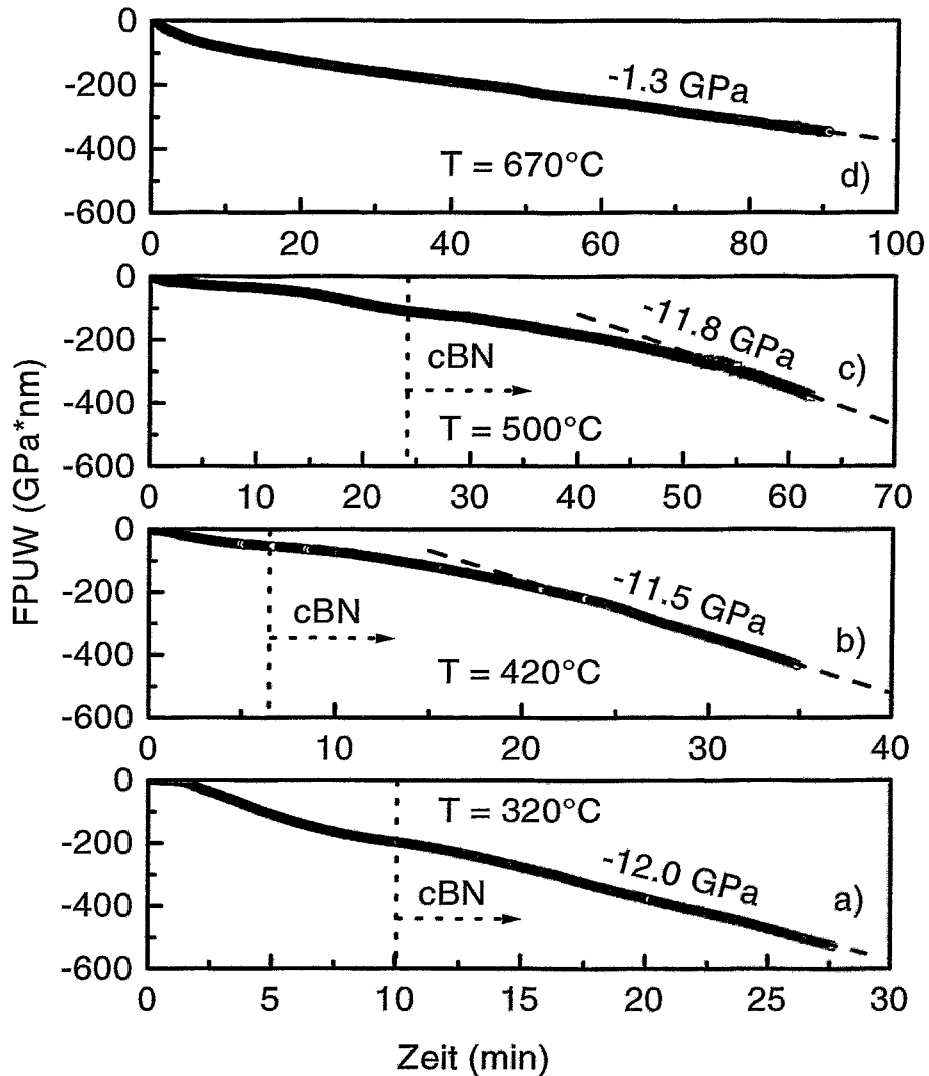


Abbildung 4.16: *FPUW* gemessen während der BN-Schichtabscheidung bei a) 320°C , b) 420°C , c) 500°C und d) 670°C . Die gemittelte globale Spannung S ist als strichpunktierte Linie für ausgewählte Bereiche der *FPUW*-Daten dargestellt. Der Zeitpunkt, ab dem eine reine cBN-Schicht wächst, wurde aus den aus PIRR-Spektren errechneten Schichtdicken berechnet und ist als punktierte Linie in den Bildern dargestellt.

Um das cBN-Wachstum und die Schichtspannung bei hohen Temperaturen unabhängig von den Bedingungen für die cBN-Keimbildung zu untersuchen, wurde eine cBN-Schicht bei 280°C und $J/a = 1.4$ abgeschieden. Der Verlauf der $FPUW$ -Daten ist in Abb. 4.17 a) dargestellt und zeigt den bei der Koaleszenz der cBN-Kristallite auftretenden Knick. Nach der Koaleszenz der Kristallite (hier nach einer Beschichtungszeit von 25 Minuten) wurde die Substrattemperatur innerhalb von ≈ 10 min von 280 auf 600°C erhöht. Aufgrund der in der Schicht einsetzenden Spannungsrelaxation wird die $FPUW$ zunächst reduziert, und nimmt im weiteren Verlauf der Abscheidung wieder leicht zu. Die vor und nach der Temperaturerhöhung gemittelte intrinsische Druckspannung S (siehe gestrichelte Linien in Abb. 4.17 a)) der wachsenden Schicht wird von -8 GPa auf -1.3 GPa reduziert. Das Wachstum einer cBN-Schicht mit einer Spannung von -1.3 GPa wurde bisher noch nicht berichtet, und es ist im Zusammenhang mit den zuvor gemachten Experimenten zu erwarten, dass infolge der Temperaturerhöhung wieder sp^2 -gebundenes BN gewachsen ist. Zur Klärung dieses Punktes wurde die BN-Schicht in zwei Schritten bis zu den Positionen I und II zurückgesputtert. Vor und nach jedem Zerstäubungsschritt wurden ex-situ PIRR-Spektren gemessen, welche in Abb. 4.17 gezeigt sind. Das cBN-Phonon ist vor und nach dem ersten Zerstäubungsschritt unverändert, was belegt, dass zwischen Pos. II (ab der 46 Minute) bis zum Ende der Beschichtung eine rein sp^2 -gebundene BN-Schicht gewachsen ist. Zu Beginn der Temperaturerhöhung ist noch kurzzeitig cBN und dann wieder die sp^2 -gebundene Phase gewachsen, wie der Vergleich der PIRR-Spektren nach dem Zerstäuben bis Pos. I und Pos. II zeigt.

4.1.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Der Einfluss der Depositionsparameter (Ar/N₂-Verhältnis, Ionenenergie E_{ion} , Ion zu Boratom-Flussdichte-Verhältnis J/a , und Substrattemperatur T) auf die Stabilität des cBN-Wachstums und die intrinsischen Spannungen wurde untersucht.

Durch die Reduzierung des Ar/N₂-Verhältnisses wird der Gesamtimpulsübertrag und die Punktdefektbildungsrate reduziert, was, wie gezeigt, zu einer Reduzierung der intrinsischen Spannung führt. Das cBN-Wachstum wird dabei jedoch negativ beeinflusst und kann in tBN-Wachstum umschlagen. Folglich muss für das cBN-Wachstum die atomare Umordnung, welche durch das Ionenbombardement erzeugt wird, ursächlich sein. Die intrinsische Spannung entsteht dabei zumindest teilweise als Folge des Schadens im Gitter.

Das Spannungsmodell [102] und das Subplantationsmodell [21] sagen eine Abnahme der intrinsischen Spannung für eine zunehmende Ionenenergie voraus, wenn die Ionenenergie einen Wert von ≈ 100 eV überschritten hat (vergleiche Kap. 2.5). In Abb. 4.18 ist die vorhergesagte Abhängigkeit der Spannung S_{cBN} von der Ionenenergie E_{ion} für das hier verwendete Ionen zu Boratomankunftsrate-Verhältnis ($J/a = 1.4$) dargestellt². Für die Berechnung wurde gemäss den Ergebnissen von Ulrich et al. [106] $k = 4.05 \cdot 10^{-4} (\text{eV})^{-5/3}$ und $f = 0.09 \cdot \sqrt{E_{ion} - 65 \text{ eV}}$ in Gl. 2.11 auf S. 20 und in Gl. 2.12 auf S. 21 eingesetzt. Desweiteren wurden die Gleichungen mit Konstanten multipliziert, so dass bei $E_{ion} = 500$ eV die intrinsische Druckspannung $S_{cBN} = -10$ GPa beträgt³. Die Sputterausbeute $s(E)$

²Anstatt $J/a = 1.4$ muss $J/\phi_{ges} = 0.77$ für die Berechnung in Gl. 2.11 und Gl. 2.12 eingesetzt werden.

³Ein typischer Wert für die mit IBAD hergestellten cBN-Schichten ist $S_{cBN} = -10$ GPa.

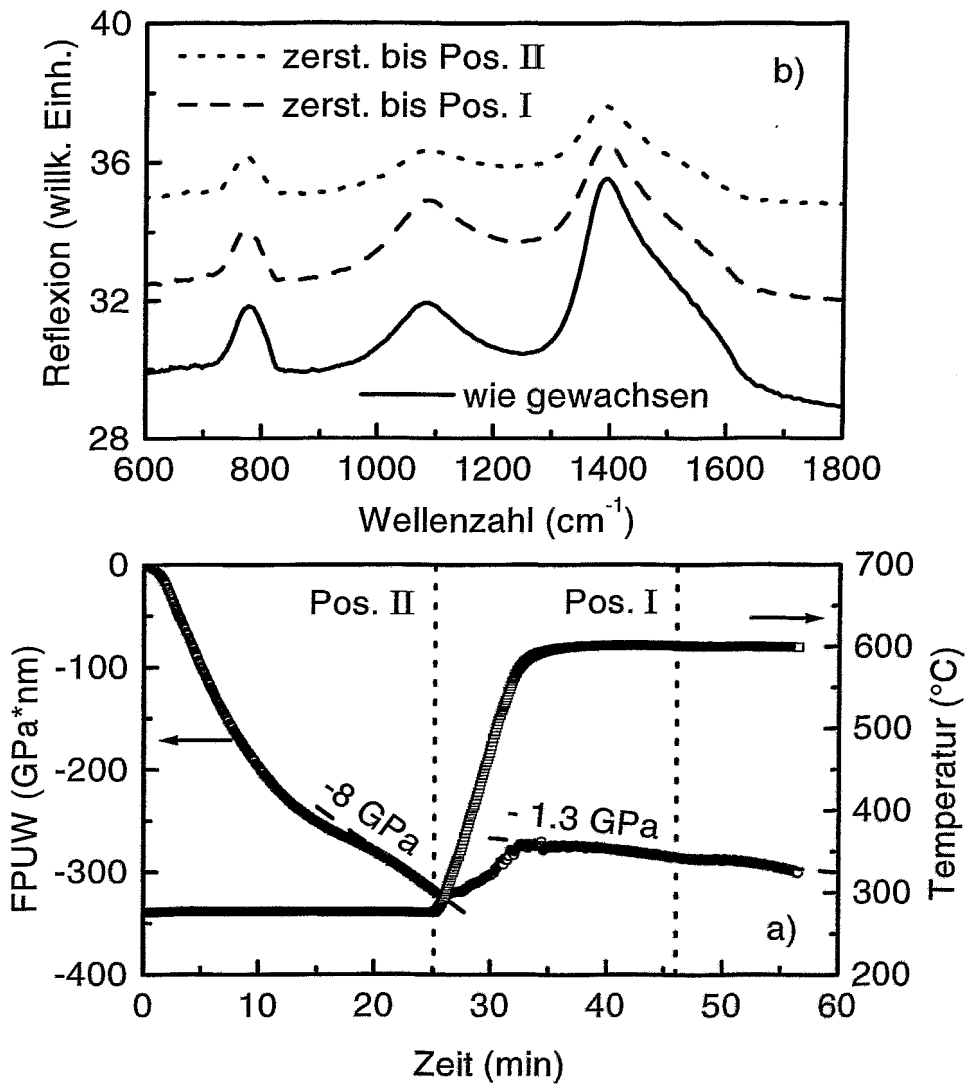


Abbildung 4.17: a) *FPUW* und Substrattemperatur *T* gemessen während der Abscheidung einer cBN-Schicht. Als strichpunktierte Linie ist die gemittelte Spannung *S* vor und nach der Temperaturerhöhung eingezeichnet. Die Schicht wurde danach in zwei Schritten bis zur Pos. I und II durch Ionenzerstäubung abgetragen. b) PIRR-Spektren der BN-Schicht gemessen nach der Abscheidung und nach der Zerstäubung bis Pos. I und Pos. II.

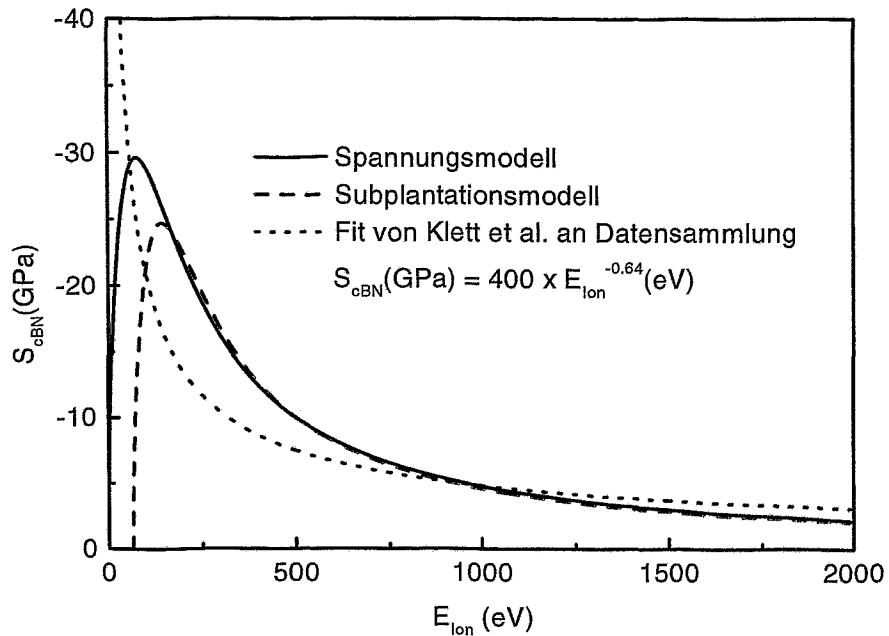


Abbildung 4.18: Zusammenhang zwischen der intrinsischen Spannung in cBN, S_{cBN} , und der Ionenenergie, E_{ion} , gemäss dem Spannungs- und dem Subplantationsmodell für $J/a = 1.4$. Zusätzlich ist die von Klett et al. [104] ermittelte Fitfunktion an eine Datensammlung dargestellt.

wurde vernachlässigt, da für das kleine J/a -Verhältnis die anderen Grössen in Gl. 2.12 dominieren. Zusätzlich ist der von Klett et al. [104] durch einen Fit an Daten verschiedener Gruppen ermittelte Zusammenhang zwischen S_{cBN} und E_{ion} dargestellt. Der typische Energiebereich, für den cBN-Schichten mit IBAD hergestellt werden können, erstreckt sich zwischen 400-1500 eV. Für eine Erhöhung der Energie von z.B. 500 auf 800 eV ist gemäss dem Sputter- und Subplantationsmodell eine Reduzierung der Spannung von -10 auf -6 GPa zu erwarten, gemäss den Daten von Klett et al. reduziert sich die Spannung von -7.5 auf -5.6 GPa. Durch Erhöhen der Energie auf 800 und 1000 eV konnte hier die Spannung nur um 1.5 GPa bzw. überhaupt nicht reduziert werden. Desweiteren nimmt mit steigender Energie die Zerstäubungsausbeute stetig zu, so dass das J/a -Verhältnis reduziert werden muss, was, wie hier geschehen, zum erneuten Wachstum der sp^2 -hybridisierten Phase führen kann. Tendenziell wird, in Übereinstimmung mit den Modellen, zwar eine Spannungsreduzierung für grössere Ionenenergien beobachtet. Für den in IBAD-Experimenten nutzbaren Energiebereich (hier zwischen 500 und 1500 eV) ist die Variation der Ionenenergie aber offensichtlich keine Lösung des Spannungsproblems. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde daher die Ionenenergie $E_{ion} = 500$ eV nicht weiter variiert.

Gemäss dem Spannungsmodell [102] und dem Subplantationsmodell [21] wird eine geringe Reduzierung der intrinsischen Spannung bei Reduzierung von J/a erwar-

tet. In Abb. 4.19 ist die vorhergesagte Abhängigkeit der Spannung S_{cBN} von dem J/a -Ankunftsrateverhältnis bei einer Energie $E_{ion} = 500$ eV dargestellt. Für die Berechnung wurde analog zum vorherigen Abschnitt $k = 4.05 \cdot 10^{-4} (\text{eV})^{-5/3}$ und $f = 0.09 \cdot \sqrt{E_{ion} - 65 \text{ eV}}$ in Gl. 2.11 auf S. 20 und in Gl. 2.12 auf S. 21 eingesetzt. Im Bereich $1.2 \leq J/a \leq 2.3$ ändert sich die Spannung S_{cBN} lediglich um ≈ 340 MPa, so dass keine signifikante Spannungsreduzierung zu erwarten ist. Wie die Experimente zeigen ist die Spannung weitgehend unabhängig vom J/a -Verhältnis ($1.2 \leq J/a \leq 2.3$), in Übereinstimmung mit den Modellen. Die Variation des J/a -Verhältnisses ist daher nicht geeignet eine Spannungsrelaxation in cBN zu erzielen. Daher wurden im folgenden cBN-Depositionen mit $J/a = 1.4$ durchgeführt.

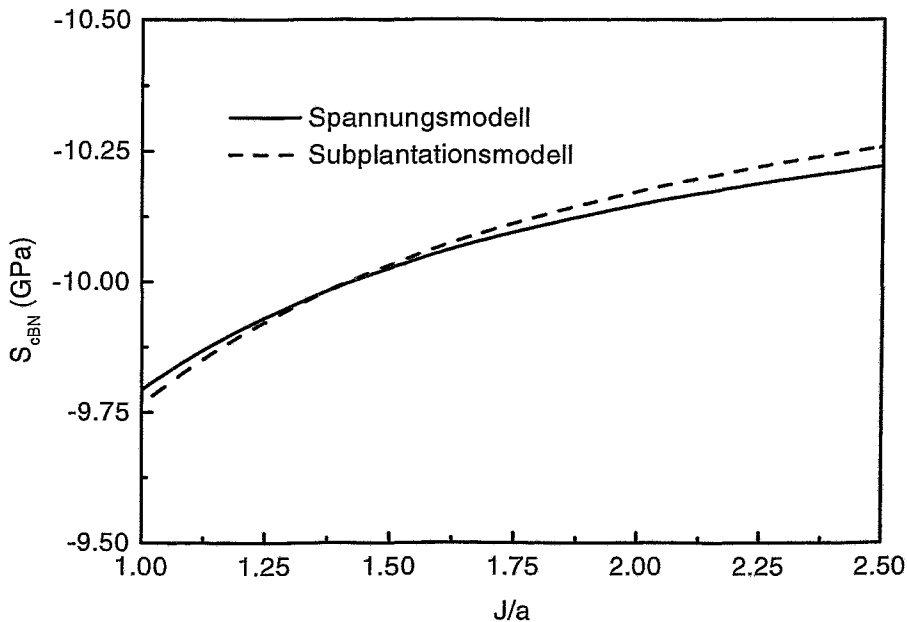


Abbildung 4.19: Zusammenhang zwischen der intrinsischen Spannung in cBN, S_{cBN} , und dem Ion/Boratom-Ankunftsrateverhältnis, J/a gemäss dem Spannungs- und dem Subplantationsmodell für eine Ionenenergie $E_{ion} = 500$ eV.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Friedmann et al. [3] und Kester et al. [178] bewirkt eine Erhöhung der Temperatur, aufgrund der erhöhten Selbstausscheidung, einen verzögerten Beginn der cBN-Nukleation. Vor der cBN-Keimbildung ist die intrinsische Spannung bei höheren Temperaturen infolge der geringeren Defektdichte kleiner. Der Grund, weshalb cBN bei 670°C trotz sehr grossem Gesamtimpulsübertrag pro Schichtatom ($\frac{P_{ges}}{\phi_{ges}} = 166 (\text{amu} \cdot \text{eV})^{1/2}$) nicht nukleiert, ist zunächst nicht klar. Jedoch ist die instantane Spannung $\sigma(z)$ (hier nicht dargestellt) immer wesentlich kleiner als bei den anderen Abscheidungen und beträgt maximal ≈ -6.7 GPa kurz nach dem Deposi-

tionsbeginn. Dies deutet auf eine bei hoher Temperatur reduzierte Defektkonzentration oder Schichtdichte hin. Offenbar können hier, durch Vergrössern von J/a , die Effekte der hohen Temperatur nicht kompensiert werden. Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine gewisse Defektdichte bei gleichzeitigem Druck die strukturelle Voraussetzung für die cBN-Nukleation schafft.

Nach erfolgter Koaleszenz der cBN-Kristallite ist die Schichtspannung (für $280^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$) weitgehend unabhängig von der Substrattemperatur. Wird während einer Schicht-Abscheidung nach der Koaleszenz der cBN-Kristallite die Temperatur auf 600°C erhöht, wird infolge der Spannungsrelaxation in der bereits abgeschiedenen Schicht die Spannung reduziert, und im weiteren Verlauf wächst eine BN-Schicht mit reduzierter Spannung (hier nur -1.3 GPa). Jedoch zeigen PIRR-Spektren, dass wieder eine sp^2 -gebundene Phase wächst. Dass im Rahmen der hier durchgeführten Experimente bei Temperaturen über 600°C kein cBN wächst, ist daher nicht primär auf eine verhinderte Keimbildung zurück zu führen. Vielmehr werden die Defektdichte oder die Diffusionskonstanten durch die hohen Temperaturen beeinflusst, was das cBN-Wachstum verhindert. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Ar/N₂-Variation ist eine Reduzierung der Spannung durch eine Reduzierung der Defektdichte zwar möglich, jedoch wird das Wachstum der sp^3 -hybridisierten Phase gestört. Alle diese Effekte zeigen die essentielle Rolle von Defekten für das cBN-Wachstum. Keines der in Kap. 2.5 vorgestellten Wachstumsmodelle ist explizit Temperaturabhängig, so dass die hier beobachtete Temperaturabhängigkeit von keinem Modell richtig beschrieben wird.

4.1.2.6 Zusammenfassung

Änderungen von der Ionenenergie E_{ion} und dem Ion zu Boratom Flussdichte-Verhältnis J/a beeinflussen die Spannung nicht signifikant. Die beobachteten Spannungsminderungen durch Erhöhen der Substrattemperatur T und Reduzieren des Ar/N₂-Verhältnis sind jeweils mit einem Übergang von cBN- zu tBN-Wachstum verbunden. Das wesentlich Neue Ergebnis ist, dass durch den Abbau von Defekten, zwar die Spannung reduziert wird, aber gleichzeitig das cBN-Wachstum destabilisiert wird. Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die Variation von Depositionsparametern nach erfolgter cBN-Nukleation zu „sanfteren“ IBAD-Prozessbedingungen, d.h. reduzierter Defektdichte, nicht geeignet ist, die intrinsischen Spannungen bei ungestörtem cBN-Wachstum zu reduzieren. Für das Wachstum gering verspannter cBN-Schichten müssen daher andere Konzepte, wie z.B. die simultane Bestrahlung der wachsenden Schicht mit mittlereenergetischen Ionen (siehe Kap. 4.3), erarbeitet werden.

4.2 Methoden zur Spannungsrelaxation nach der Schichtabscheidung

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten optischen Instrument, wurden erstmals in-situ Spannungsmessungen an BN-Schichten, während einer Temperung und einer Ionen-Implantation durchgeführt. Störungen der Messung durch thermisch verursachte Proben-dejustagen werden durch Verwendung eines Zweistrahlprinzips effektiv kompensiert. Im Gegensatz zu ex-situ Spannungsmessungen ermöglichen Messungen während einer Nachbehandlung Aussagen zu den an der Spannungsrelaxation beteiligten Prozessen und deren Zeitkonstanten. Im folgenden werden zuerst die während des Temperns bis 670°C durchgeführten Spannungsmessungen an tBN- und cBN-Schichten diskutiert. In einem zweiten Teil werden die Ergebnisse der Argon-Nachimplantation bei Raumtemperatur und 340°C in cBN-Schichten vorgestellt.

4.2.1 Spannungsrelaxation durch Tempern bis 670°C

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die globale Spannung sowohl in tBN als auch in tBN/cBN-Schichtfolgen während des Temperns mit dem auf dem Biegebalkenprinzip basierenden optischen Instrument gemessen und der Einfluss der Temperung auf die spezifische thermische Spannung $\frac{\Delta S}{\Delta T}$ untersucht. Die Spannungsrelaxation in den Bornitrid-Schichten wird in Abhängigkeit von der cBN/tBN-Lagenstruktur berechnet, das bedeutet, die Spannungsrelaxation in tBN, ΔS_{tBN} , und in cBN, ΔS_{cBN} wird, wie unten erläutert, separiert. Ergänzend wird in einer cBN-Schicht die tiefenaufgelöste Spannung $\sigma(z)$ nach dem Tempern durch eine Sputtertiefenprofilierung ermittelt. Änderungen im Spannungstiefenprofil und eine mögliche plastische Verformung des Silizium Substrates können so untersucht werden.

Alle untersuchten BN-Schichten wurden mit IBAD bei einer Temperatur T von 340°C und einer Ionenenergie $E_{ion} = 500$ eV auf Siliziumbiegebalken abgeschieden. Der Basis- und der Arbeitsdruck betragen $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. cBN-Schichten wurden auf den zwischen 16 und 47 nm dicken tBN-Zwischenschichten mit einem Ankunftsra-tenverhältnis $J/a = 1.4$ erzeugt. Alternativ wurden rein turbostratische BN-Schichten mit einem J/a -Verhältnis kleiner 1.2 abgeschieden. Die Temperexperimente wurden in der IBAD-Kammer bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt und dabei die Temperatur mit einem Thermoelement direkt neben dem Biegebalken gemessen. PIRR-Spektren wurden ex-situ nach der Abscheidung und nach der Temperung mit s-polarisiertem Licht aufgenommen. Die Phononparameter wurden durch optische Mehrschichtmodell-Rechnungen mit dem Programm WVASE32™ [148] ermittelt, siehe Kap. 3.4, um Zusammenhänge zwischen der Schichtspannung und den Eigenschaften der Phononen zu untersuchen.

Während des Temperns wird mit dem in Kap. 3.2 beschriebenen optischen Instrument die über die Schichtdicke d_f gemittelte (globale) Spannung $S = \frac{FPUW}{d_f}$ der BN-Schicht gemessen. Wie bereits in Kap. 2.6 erläutert ist S in BN-Schichten im wesentlichen die Summe der intrinsischen Spannung S_{int} und der thermischen Spannung S_{ther} :

$$S_{ges} = S_{int} + S_{ther} \quad (4.2)$$

wobei Grenz- und Oberflächenspannungen vernachlässigt werden. Die gesamte Spannungsrelaxation ΔS_{ges} wird aus der Änderung der $FPUW$ berechnet, wobei angenommen wird, dass sich die Schichtdicke während des Temperns nicht ändert.

$$\Delta S_{ges} = \frac{\Delta FPUW_{ges}}{d_{ges}} \quad (4.3)$$

Damit die Wirkung des Temperns auf die intrinsische Spannung getrennt von der auf die thermische Spannung untersucht werden kann, wurde die Temperung unterbrochen. Danach wurde die Änderung der Spannung S_{ges} während des Abkühlens und erneuten Hochheizens gemessen, wodurch die thermische Spannung unabhängig von der Relaxation der intrinsischen Spannung untersucht werden kann, da beim erneuten Hochheizen keine zusätzliche Spannungsrelaxation unterhalb der zuvor erreichten Maximaltemperatur stattfindet (siehe Kap. 4.2.1.1).

Für den Fall einer cBN/tBN-Lagenstruktur addieren sich die Kräfte der einzelnen Lagen zur gemessenen Gesamtschichtkraft pro Einheitsbreite. Somit kann die Spannungsrelaxation in einer Phase, z.B. cBN, aus der gemessenen Änderung der $FPUW$:

$$\Delta FPUW_{ges} = (\Delta S_{cBN} * d_{cBN}) + (\Delta S_{tBN} * d_{tBN}) \quad (4.4)$$

berechnet werden, falls die Spannungsänderung in der anderen Phase und die Schichtdicken bekannt sind. Ein 3-Lagenmodell, mit einer zusätzlichen Übergangsschicht um die Nukleation und Koaleszenz von cBN zu beschreiben, würde die reale Lagenstruktur einer cBN-Schicht besser beschreiben als das vereinfachte cBN/tBN-Lagenmodell. Aber wie später in Kap. 4.2.1.3 gezeigt wird, hat die Verwendung eines solchen besser angepassten Modells keinen signifikanten Einfluss auf die hier präsentierten Ergebnisse.

Die Schichtdicken wurden aus optischen Mehrschichtmodell-Rechnungen, siehe Kap. 3.4, ermittelt. Die Spannungsrelaxation in tBN, ΔS_{tBN} , wurde an einer reinen tBN-Schicht gemessen.

Das Spannungstiefenprofil $\sigma(z)$ wird aus der $FPUW$ durch Berechnung der ersten Ableitung nach der während der Schichtzerstäubung gemessenen Schichtdicke d_f ermittelt.

$$\sigma(z) = \left. \frac{\partial FPUW}{\partial d_f} \right|_{d_f=z} \quad (4.5)$$

4.2.1.1 Spannungsrelaxation in turbostratischen Bornitrid-Schichten

Abb. 4.20 zeigt die Abhängigkeit der globalen Spannung in einer tBN-Schicht von der Temperatur. Die Daten wurden während des Abkühlens nach der Deposition und während zweier Temperzyklen gemessen. Am Ende der Schichtdeposition (Nummer 1 in Abb. 4.20) beträgt die kompressive globale Spannung in der Schicht -5.7 GPa. Während des Abkühlens nach der Deposition (von Nummer 1 nach 2) nimmt die kompressive Spannung linear ab. Aus der Differenz ergibt sich eine tensile thermische Spannung von 0.34 GPa. Nach dem Ausbau der Probe für ex-situ PIRR-Messungen wurde sie wieder in den Probenhalter eingebaut und während 35 Minuten auf 670°C hochgeheizt (Nummer 3). Die Daten zeigen, dass das Auslagern der tBN-Schicht an Luft keinen signifikanten Einfluss auf die Spannung in der Schicht hat. Dies wurde in vielen Experimenten bestätigt und zeigt, dass das verstärkte Abplatzen von BN-Schichten an Luft nicht durch eine Vergrößerung der Spannung bewirkt wird.

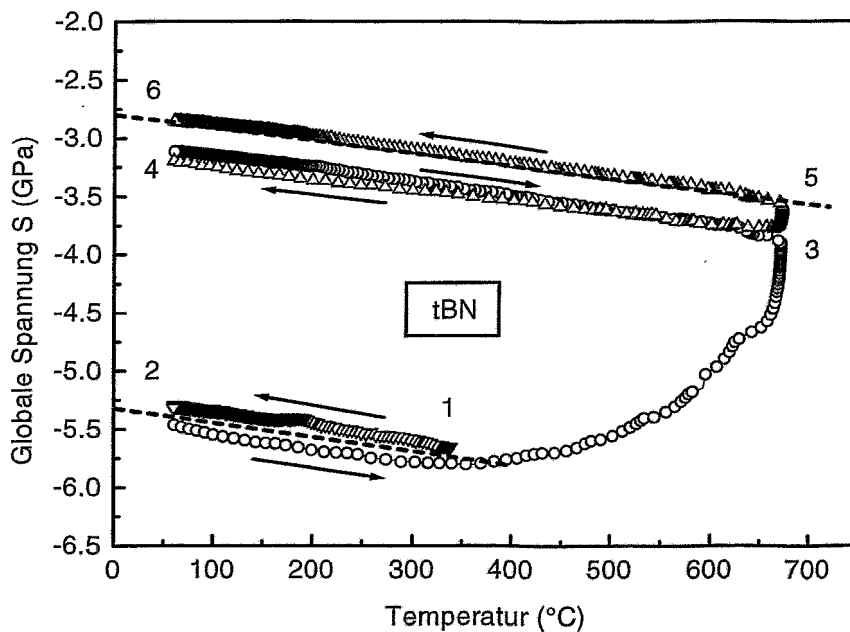


Abbildung 4.20: Globale Spannung in einer tBN-Schicht aufgenommen während des Abkühlens nach einer Deposition und zweier Temperzyklen. Der zeitliche Ablauf des Experiments wird durch Zahlen angezeigt: Abkühlen nach der Deposition zwischen Nummer 1 und 2 (Triangel nach unten), erster Temperzyklus zwischen Nummer 2 und 4 (offene Kreise) und zweiter Temperzyklus zwischen Nummer 4 und 6 (Triangel nach oben).

Bis zur Depositionstemperatur von 340°C ist die Temperaturabhängigkeit der Spannung gleich der nach der Deposition während des Abkühlens gemessenen Temperaturabhängigkeit, d.h. durch Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

bedingt. Eine signifikante Abweichung von dieser linearen Temperaturabhängigkeit wird erst beobachtet, wenn die Depositionstemperatur überschritten wird, und die Spannungsrelaxation in der Schicht einsetzt. Nachdem die Schicht 7.5 Minuten bei 670°C getempert wurde, wird sie auf Raumtemperatur abgekühlt (Nummer 3 bis 4). Während des Abkühlens wird wieder eine nahezu perfekte lineare Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. In einem zweiten Temperzyklus (Nummer 4 bis 6) ist der lineare Bereich bis zur Maximaltemperatur (670°C) des ersten Temperzyklus ausgedehnt, und die Spannung wird während des Haltens bei 670°C nochmals um 0.3 GPa reduziert. Insgesamt wird die globale Spannung in der tBN-Schicht durch 15 Minuten Tempern bei 670°C um 2.6 GPa reduziert, was 46% des ursprünglichen Wertes entspricht.

Die linearen Beziehungen zwischen globaler Spannung und Temperatur, welche beim Abkühlen des zweiten Temperzyklus und während des Abkühlens direkt nach der Deposition gemessen wurden, unterscheiden sich nicht wesentlich. Ein linearer Fit an die gemittelte Spannung während des Hochheizens und Abkühlens ist in Abb. 4.20 als gestrichelte Linie für den Zustand nach der Deposition und nach dem zweiten Temperzyklus eingezeichnet. Die spezifische thermische Spannung beträgt für die ungetemperte Schicht $\Delta S/\Delta T = 1.22 \pm 0.1$ MPa/K und nach dem zweiten Tempern $\Delta S/\Delta T = 1.1 \pm 0.1$ MPa/K. Somit wird durch das Tempern keine signifikante Änderung der spezifischen thermischen Spannung bewirkt.

Ein quantitativer Vergleich der Spannungsrelaxation in tBN mit der in cBN im nächsten Kapitel erfordert ihre analytische Beschreibung. Für den Fall eines dominierenden Relaxationsmechanismus ist zu erwarten, dass die Spannung einem exponentiellen Zerfallsgesetz der Form:

$$S(t) = S_{\infty} + S_0 * \exp\left(-\frac{(t - t_0)}{\tau}\right) \quad (4.6)$$

folgt. Dabei ist S_{∞} die nach einer unendlich langen Temperzeit verbleibende Spannung, τ ist die Zeitkonstante der Spannungsrelaxation und S_0 ist die während der Temperung relaxierte Spannung. Unter diesen Bedingungen ist $\ln\left(\frac{dS}{dt}\right)$ eine lineare Funktion der Zeit. In Abb. 4.21 sind $\ln\left(\frac{dS}{dt}\right)$, respektive die Spannungsrelaxationsrate auf einer logarithmischen Skala, die globale Spannung und die Temperatur für den ersten (a, b, c) und den zweiten Temperzyklus (d, e, f) über der Zeit dargestellt. Zwischen 35 und 42.5 Minuten ist die Temperatur des Biegebalkens nahezu konstant bei 670°C. Die Daten in Abb. 4.21 a) deuten darauf hin, dass zu Beginn des Temperns (bis 36.5 Minuten) ein schnellerer Prozess beteiligt ist, wobei nachfolgend die Spannungsrelaxation einem exponentiellen Gesetz folgt. Die Spannungsrelaxationsrate ergibt sich zu $S_0/\tau = 0.08$ GPa/min und die Zeitkonstante ist $\tau = 8.3 \pm 0.3$ min. Eine unabhängige Auswertung des zweiten Temperzyklus (Abb. 4.21 d) ergibt zu grosse Fehlerbalken, da die Daten nur Informationen über das Ende des exponentiellen Zerfalls enthalten.

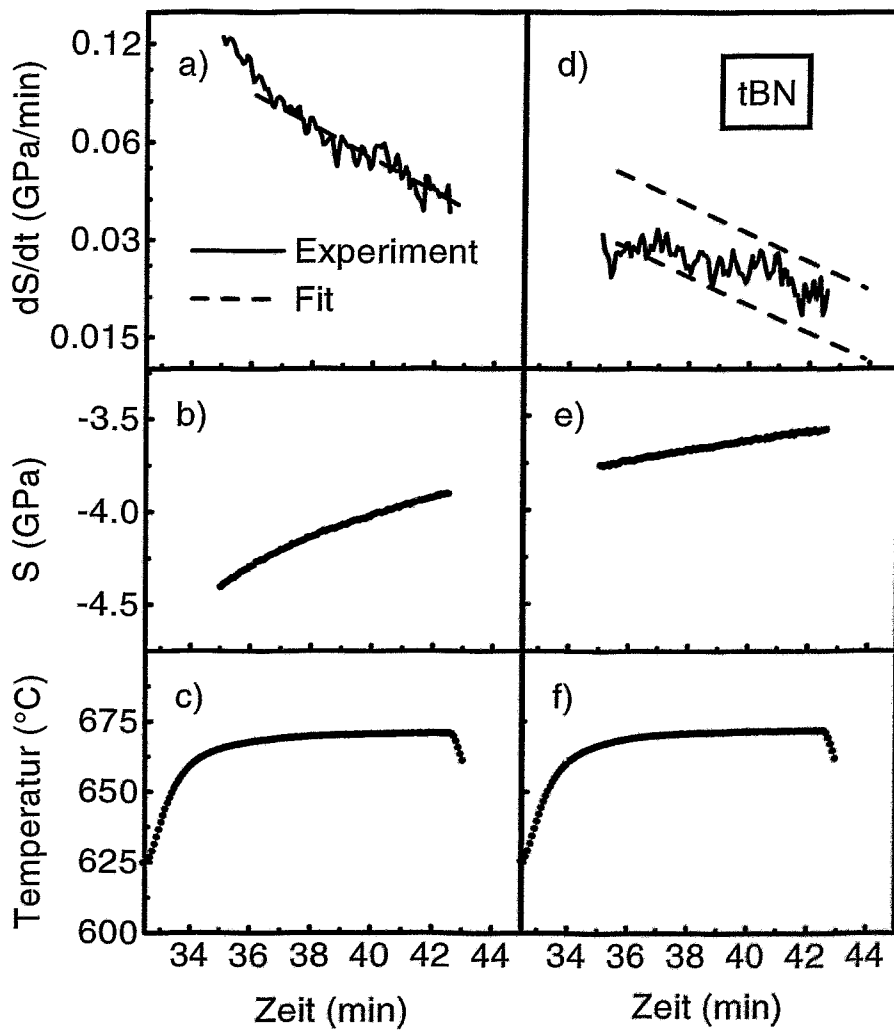


Abbildung 4.21: Rate der Spannungsrelaxation $\frac{dS}{dt}$ (a,d), Globale Spannung S (b,d) und Temperatur T (c,f) gemessen während dem ersten (a-c) und dem zweiten Temperzyklus (d-f) der tBN-Schicht.

PIRR-Spektren der tBN-Schicht wurden vor und nach dem Tempern gemessen (siehe Abb. 4.22), um den Einfluss der Temperung auf die Phononen, respektive die Struktur der Schicht zu untersuchen. Die Änderungen in den Spektren sind sehr klein, und die Simulation der Spektren liefert folgende zwei Hauptergebnisse:

1. Die Resonanzfrequenz ω_0 der transversal optischen Phononen der tBN-Biege- ($E \parallel c$) und Streckschwingung ($E \perp c$) verschieben sich von 765 cm^{-1} nach 770 cm^{-1} beziehungsweise von 1390 cm^{-1} nach 1388 cm^{-1} .
2. Die natürliche Dämpfungskonstante γ_0 , das heisst die Linienbreite, der Biege- und Streckschwingung wird von 58 cm^{-1} auf 44 cm^{-1} und von 172 cm^{-1} auf 153 cm^{-1} reduziert.

Beide Ergebnisse deuten auf eine während des Temporns verbesserte Nahordnung hin. Die reduzierte natürliche Dämpfungskonstante ist gleichbedeutend mit einer erhöhten Lebensdauer der Phononen, was auf eine verkleinerte Defektdichte beziehungsweise verbesserte kristalline Ordnung hindeutet. Die Resonanzfrequenzen der tBN-Phononen werden durch die Temperung in Richtung der an hochkristallinen hBN-Schichten gemessenen Resonanzfrequenzen [155] $TO_{tBN} = 783 \text{ cm}^{-1}$ ($E \parallel c$) und $TO_{tBN} = 1367 \text{ cm}^{-1}$ ($E \perp c$) verschoben.

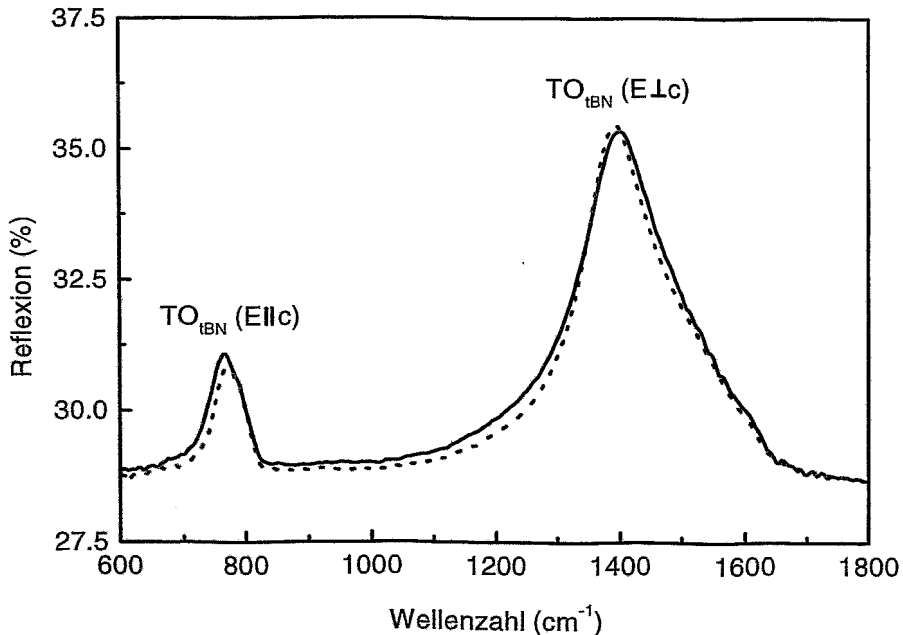


Abbildung 4.22: PIRR-Spektrum der tBN-Schicht gemessen nach der Abscheidung (durchgezogene Linie) und nach der Temperung bei 670°C (gestrichelte Linie).

4.2.1.2 Spannungsrelaxation in kubischen Bornitrid-Schichten

Die Untersuchung der Spannungsrelaxation in cBN-Schichten ist aufgrund der unvermeidlichen cBN/tBN-Lagenstruktur schwieriger und aufwendiger als für eine tBN-Schicht. Es wurde festgestellt, dass Argon in cBN wesentlich langsamer diffundiert als in tBN [179]. Das bedeutet, dass die cBN-Deckschicht eine Diffusionsbarriere für Argon in der tBN-Zwischenschicht bildet. Falls Argon die Hauptursache für die intrinsischen Spannungen im tBN ist, würde eine cBN-Deckschicht signifikant die Spannungsrelaxation in der tBN-Zwischenschicht beeinflussen. Aus der während des Temperns gemessenen globalen Spannung kann das Verhalten der Spannung im cBN nur unter der Annahme untersucht werden, dass die Spannungsrelaxation in einer tBN-Zwischenschicht mit der einer einfachen tBN-Schicht übereinstimmt. Diese Annahme erfordert eine getrennte Überprüfung, welche

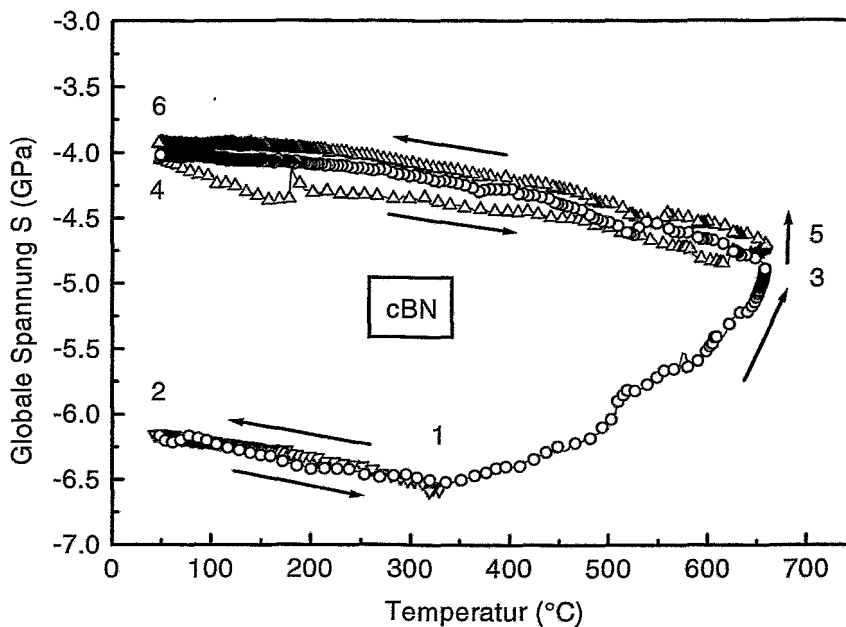


Abbildung 4.23: Globale Spannung in einer cBN-Schicht aufgenommen während des Abkühlens nach einer Deposition und zweier Temperzyklen. Der zeitliche Ablauf des Experiments wird durch Zahlen angezeigt: Abkühlen nach der Deposition zwischen Nummer 1 und 2 (Triangel nach unten), erster Temperzyklus zwischen Nummer 2 und 4 (offene Kreise) und zweiter Temperzyklus zwischen Nummer 4 und 6 (Triangel nach oben).

in Kap. 4.2.1.3 durchgeführt wird. Abb. 4.23 zeigt die globale Spannung die während des Temperns einer 50 nm dicken cBN-Schicht auf einer 30 nm dicken tBN-Zwischenschicht gemessen wurde. Das Experiment wurde genau wie die Temperung der tBN-Schicht im vorherigen Kapitel durchgeführt. Direkt nach der Abscheidung beträgt die globale Spannung in der cBN/tBN-Schicht -6.6 GPa (siehe Nummer 1). Dieser Wert ist im Vergleich zu

der reinen tBN-Schicht grösser, da die Spannung in der cBN-Schicht grösser ist. Während des Abkühlens nach der Deposition (Nummer 1-2) nimmt die Spannung nahezu linear mit der Temperatur ab und eine spezifische thermische Spannung von $\Delta S/\Delta T = 1.62 \pm 0.1$ MPa/K wird unter Berücksichtigung der tBN-Zwischenschicht berechnet.

Nach der ex-situ PIRR-Messung (Nummer 2) wird die Schicht auf 670°C erhitzt. Wie zuvor für die tBN-Schicht wird die intrinsische Spannung nicht durch den Kontakt mit Luft verändert und die Spannungsrelaxation beginnt, wenn die Depositionstemperatur überschritten wird. Die Temperaturabhängigkeit der globalen Spannung während der Abkühlphasen (Nummer 1-2) und nach dem zweiten Tempern (Nummer 5-6) ergibt gleiche $\Delta S/\Delta T$ -Werte, somit wird auch die spezifische thermische Spannung in cBN nicht durch Tempern (670°C) verändert. Im Gegensatz zu tBN werden leichte Abweichungen von der linearen Temperaturabhängigkeit beobachtet. Die abrupten Änderungen in der Spannungskurve bei 180°C, 550°C und 630°C wurden durch ein notwendige Nachjustierung des Probenhalters während der Messung verursacht.

Abb. 4.24 zeigt die Spannungsrelaxationsrate auf einer logarithmischen Skala sowie die globale Spannung und die Temperatur gemessen während des ersten (a-c) und zweiten Temperzyklus (d-f). Die Spannungsrelaxationsrate beträgt $S_0/\tau = 0.035$ GPa/min und die Zeitkonstante ist $\tau = 7.2 \pm 0.8$ MPa/min. Während des zweiten Temperns beginnt die globale Spannung erst zu relaxieren, wenn die maximale Temperatur erreicht wird. Die nach 15 min Tempern bei 670°C erreichte Spannungsrelaxation beträgt für die ganze (tBN+cBN)-Schicht $\Delta S_{int} = 2.3$ GPa und ist kleiner als in der tBN-Schicht.

Die Spannungsrelaxation ΔS_{cBN} wurde mit Gl. 4.4 für verschiedene cBN/tBN-Schichten berechnet. Die Dicken d_{cBN} der cBN-Schicht und d_{tBN} der tBN-Schicht, wurden aus optischen Mehrschichtmodell-Rechnungen der PIRR-Spektren bestimmt, und für die Spannungsrelaxation in tBN wurde $\Delta S_{tBN} = 2.6$ GPa benutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt und ergeben eine mittlere Spannungsrelaxation für die cBN-Teilschicht der Schichten von $\Delta S_{cBN} = 1.7 \pm 0.2$ GPa. Die Spannungsrelaxation in tBN ist daher um einen Faktor 1.5 ± 0.2 grösser als in cBN.

Proben Nr.	Dicke tBN d_{tBN} [nm]	Dicke cBN d_{cBN} [nm]	$\Delta FPUW_{ges}$ [GPa * nm]	ΔS_{tot} [GPa]	$\Delta S_{tot}/S_{depos}$ [%]	ΔS_{cBN} [GPa]
0	104	0	270.4	2.6	46	-
1	16	36	104	2.0	19	1.7
2	47	41	184.4	2.1	34	1.5
3	30	52	180.4	2.1	33	1.8

Tabelle 4.3: Ergebnisse des Temperns für BN-Schichten mit verschiedenen cBN- und tBN-Schichtdicken.

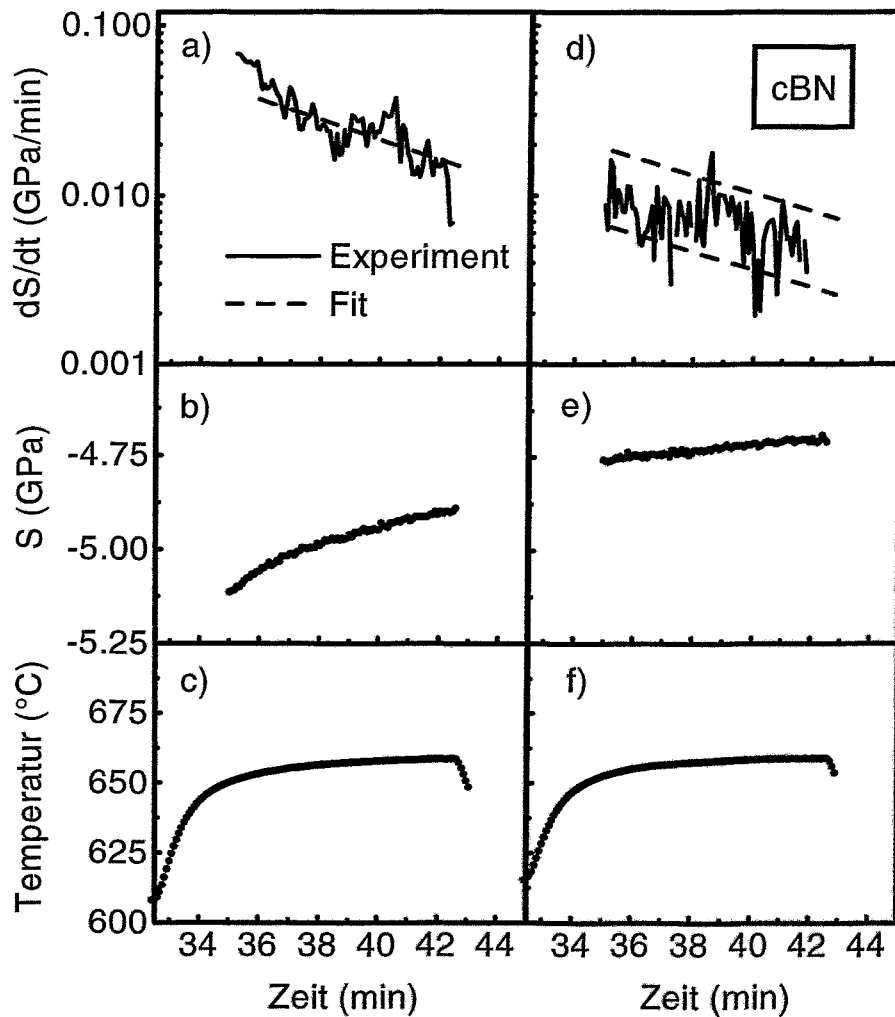


Abbildung 4.24: Rate der Spannungsrelaxation $\frac{dS}{dt}$ (a,d), Globale Spannung S (b,e) und Temperatur T (c,f) gemessen während dem ersten (a,c) und dem zweiten Temperzyklus (d-f) der cBN-Schicht.

Von Zhao et al. [128] wurde nachgewiesen, dass die Spannung in cBN durch Beimengung von Silizium reduziert werden kann. Während des Temperns ist es nicht ausgeschlossen, dass Silizium aus der gestörten Substrat-Randschicht in die BN-Schicht diffundiert und die Spannung beeinflusst. In Abb. 4.25 sind RBS-Spektren dargestellt, welche nach dem Tempern (670°C für 15 min) auf einer cBN-Schicht und auf dem unbeschichteten Rahmen der Silizium-Biegebalkenstruktur gemessen wurden. Die Siliziumkante im RBS-Spektrum der BN-Schicht ist lediglich verschoben, was durch den Energieverlust der He-Ionen in der BN-Schicht verursacht wird. Die Steilheit der Kante ist jedoch unverändert, so dass kein Silizium aus der Randschicht in die BN-Schicht diffundiert ist.

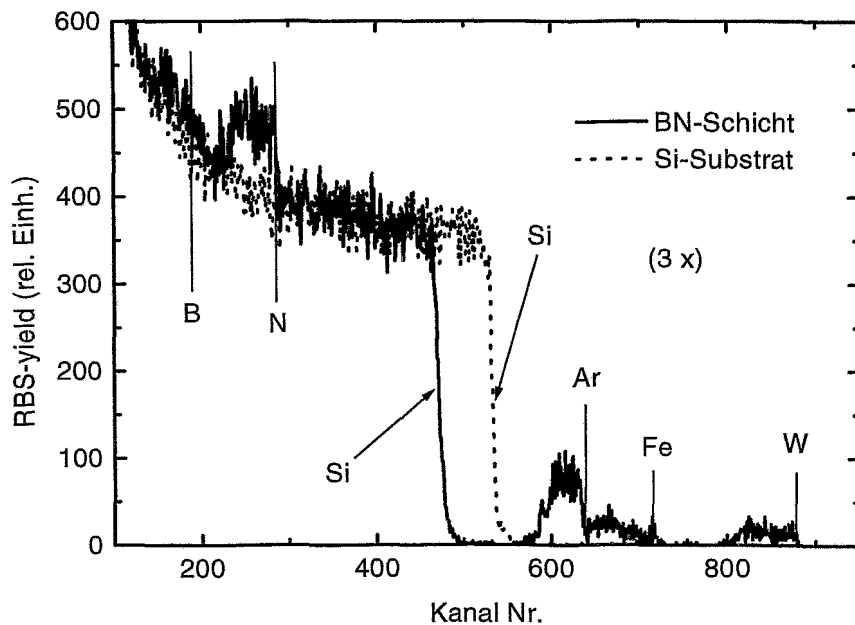


Abbildung 4.25: RBS-Spektren gemessen an einer getemperten cBN-Schicht und auf dem unbeschichteten Siliziumrahmen der Biegebalkenstruktur. Der Teil des RBS-Spektrums mit den Fremdelementen (ab Kanal Nr. 550) ist vergrößert dargestellt, wobei die Simulation des Spektrums mit dem Rump-Programm [167] folgende Konzentrationen ergibt: Ar 1.96 at%, Fe 0.24 at% und W 0.05 at%

In Abb. 4.26 sind exemplarisch die nach der Deposition und nach der Temperung gemessenen PIRR-Spektren der cBN-Schicht Nr. 1 dargestellt. Die Peakhöhe des cBN-Phonons im IR-Spektrum nimmt infolge der Temperung zu. Eine vergrößerte Peakhöhe des cBN-Phonons wird allgemein nach dem Tempern beobachtet. Es sei jedoch nochmals betont, dass während des Temperns unter gleichzeitiger Spannungsrelaxation sp^2 -gebundenes BN nicht in die kubische Phase umgewandelt werden kann. Für eine genauere Untersuchung wurden die vor und nach dem Tempern gemessenen Spektren durch optische Mehrschichtmodell-Rechnungen ausgewertet. Die ermittelten Parameter des TO_{cBN} -

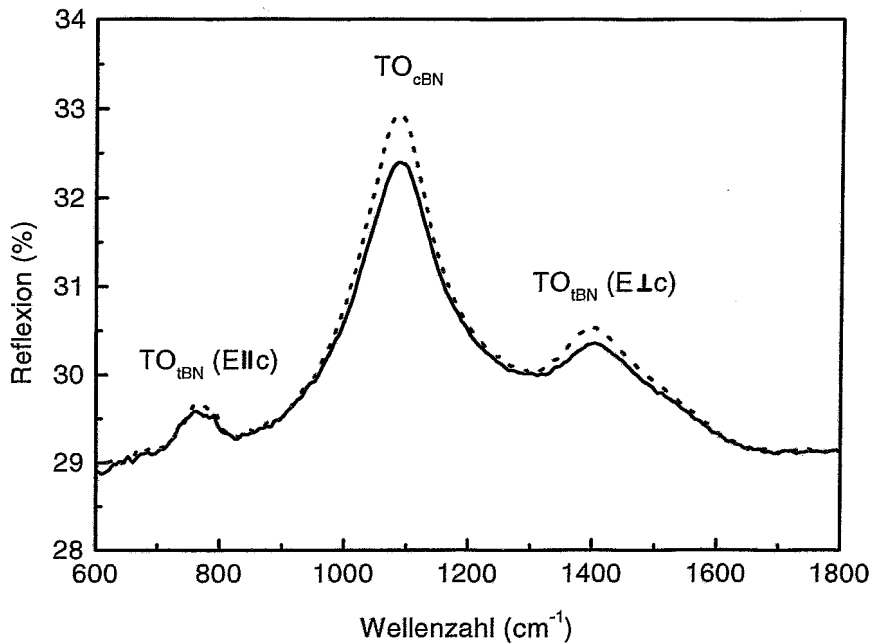


Abbildung 4.26: PIRR-Spektrum der cBN-Schicht gemessen nach der Abscheidung (durchgezogene Linie) und nach der Temperung bei 670°C (gestrichelte Linie).

Phonons sind in Tabelle 4.4 für alle cBN-Schichten zusammengefasst. Wie zuvor bei der tBN-Schicht wird die natürliche Dämpfungskonstante γ_0 der Gitterschwingung in allen Schichten reduziert, was auf eine verbesserte Nahordnung in der cBN-Schicht hindeutet. Die Peakfläche des cBN-Phonons ist nach dem Tempern im Rahmen des Messfehlers unverändert, was belegt, dass die Phasenzusammensetzung durch das Tempern nicht verändert wurde. Dies ist für den Fall eines unverändertem Anteils an cBN-Bindungen in der Schicht zu erwarten. Interessant ist ein Vergleich der in den cBN-Schichten gemessenen intrinsischen Spannung und der Resonanzfrequenz ω_0 des cBN-Phonons. Vor der Temperung kann kein Zusammenhang zwischen S_{cBN} und ω_0 gefunden werden. Da ω_0 ausser von den Gitterparametern auch von Schichtdicke, Schichtstöchiometrie, Morphologie und Grösse der cBN-Kristalle beeinflusst wird, ist dieses Ergebnis nicht verwunderlich und bestätigt Messungen von Klett [116]. Wie die in-situ Spannungsmessungen während zweier Temperzyklen gezeigt haben, wird der *Strain* in den Schichten reduziert. Dies sollte unter der Annahme gleichbleibender Schichtdicken zu einer Verschiebung des cBN-Phonons führen (siehe Gl. 3.14 auf S. 52). In der Tat sind nach dem Tempern die Peakpositionen ω_0 zu kleineren Wellenzahlen verschoben (-1 cm^{-1} bis -5 cm^{-1}), jedoch besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Peakshift (in cm^{-1}) und der Spannungsrelaxation ΔS_{cBN} (in GPa). Zusammenfassend muss daher festgestellt werden, dass die intrinsische Spannung in cBN-Schichten nicht aus der Peakposition ω_0 berechnet werden kann.

Proben Nr.	unbehandelte Schichten				getemperte Schichten (15 min bei 670°C)			
	S_{cBN} (GPa)	ω_0 (cm ⁻¹)	γ_0 (cm ⁻¹)	N (%)	S_{cBN} (GPa)	ω_0 (cm ⁻¹)	γ_0 (cm ⁻¹)	N (%)
1	11.5	1081	157.7	100	9.8	1080	153.8	103
2	9.2	1087	196.3	100	7.7	1082	176.6	100
3	6.7	1081	175	100	4.9	1079	158.8	97

Tabelle 4.4: Spannung S_{cBN} und Parameter des TO_{cBN} -Phonons. Die PIRR-Spektren wurden ex-situ in s-Polarisation nach der Abscheidung und nach dem Tempern an cBN-Schichten gemessen. Die Resonanzfrequenz ω_0 , die natürliche Dämpfungskonstante γ_0 und das Peakflächenverhältnis N des cBN-Phonons wurden durch optische Mehrschichtmodell-Rechnungen bestimmt, für Details siehe Kap. 3.4.

4.2.1.3 Tiefenaufgelöste Spannungsmessung nach dem Tempern

Wie in Kap. 4.1.1 gezeigt wurde, ist die Spannung in den mit IBAD hergestellten BN-Schichten nicht konstant sondern tiefenabhängig, und es entsteht während der Abscheidung ein Spannungstiefenprofil $\sigma(z)$, welches als instantane Spannung bezeichnet wird. Die verschiedenen Abschnitte der Schichtdeposition wie Wachstum der tBN-Zwischenschicht, Nukleation von cBN und Koaleszenz der cBN-Kristallite sowie nachfolgend das Wachstums einer nahezu phasenreinen cBN-Schicht können anhand des Spannungstiefenprofils $\sigma(z)$ identifiziert werden. Die Bestimmung von $\sigma(z)$ nach dem Tempern mittels Zerstäubungsabtrag liefert tiefenaufgelöst die Spannung in den Schichten. Der Einfluss einer cBN-Deckschicht auf die Spannungsrelaxation in der tBN-Zwischenschicht kann direkt bestimmt werden, und liefert somit die notwendige Information, um aus der während des Temporns gemessenen globalen Spannung die Spannungsrelaxation in Schichten mit einer Lagenstruktur berechnen zu können. Desweiteren gibt die Tiefenverteilung der Spannung nach dem Tempern einen Einblick in die bei der Spannungsrelaxation beteiligten Mechanismen. Spannungstiefenprofile wurden während der Zerstäubung der Schichten mit Argon-Ionen der Energie $E_{Ar^+} = 1$ keV und einer Ionenstromdichte von $J_{Ar^+} = 2.25 \cdot 10^{16}$ Ionen cm⁻² min⁻¹ gemessen.

In Abb. 4.27 a) sind die $FPUW$ -Kurven, welche während der Deposition und während der Argon-Tiefenprofilierung gemessen wurden, über der BN-Flächendichte der Schicht dargestellt. Diese Skala wurde zur Vereinfachung gewählt, da sie nicht von dem Dichteprofil innerhalb der BN-Schicht beeinflusst wird. Da die $FPUW$ nach der Zerstäubung der Schicht auf 0 zurück geht, wurde das durch die Schicht verspannte Siliziumsubstrat während des Temporns nicht plastisch verformt. Das bedeutet, dass die Biegebalkenmessung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht durch *plastic-flow* beeinflusst wurde. Die verschiedenen Wachstumsbereiche sind klar in den aus den $FPUW$ -Kurven berechneten

instantanen Spannungsprofilen zu sehen, siehe Abb. 4.27 b). Obwohl die globale Spannung während des Temperns um 2.1 GPa reduziert wurde, bleibt die Form des Spannungstiefenprofils erhalten. Daran erkennt man, dass die Spannung nicht bis zu einer tiefenunabhängigen, konstanten Restspannung reduziert wird, sondern dass unabhängig vom absoluten Spannungswert ein bestimmter Anteil der Spannung in jedem Teil der Schicht relaxiert. Man erkennt auch, dass im Mittel die Spannungsrelaxation im tBN stärker als im cBN ist. Der einzige signifikante Unterschied zwischen den vor und nach dem Tempern gemessenen Spannungstiefenprofilen ist ein schmales Spannungsmaximum bei $\approx 4 \cdot 10^{17} \text{ BN cm}^{-2}$, welches nach dem Tempern verschwunden ist. Diese Struktur erscheint immer in den Spannungstiefenprofilen während der Abscheidung. Es ist nicht möglich, dass diese Struktur durch die Argon-Tiefenprofilierung verschleiert wird, da die während des Sputterns mit 1 keV Ar^+ -Ionen erzeugte nahezu spannungsfreie, stark geschädigte Deckschicht nur $\approx 5 \text{ nm}$ dick ist, wie mit dem Programm SRIM 2000.39 [165] berechnet wurde.

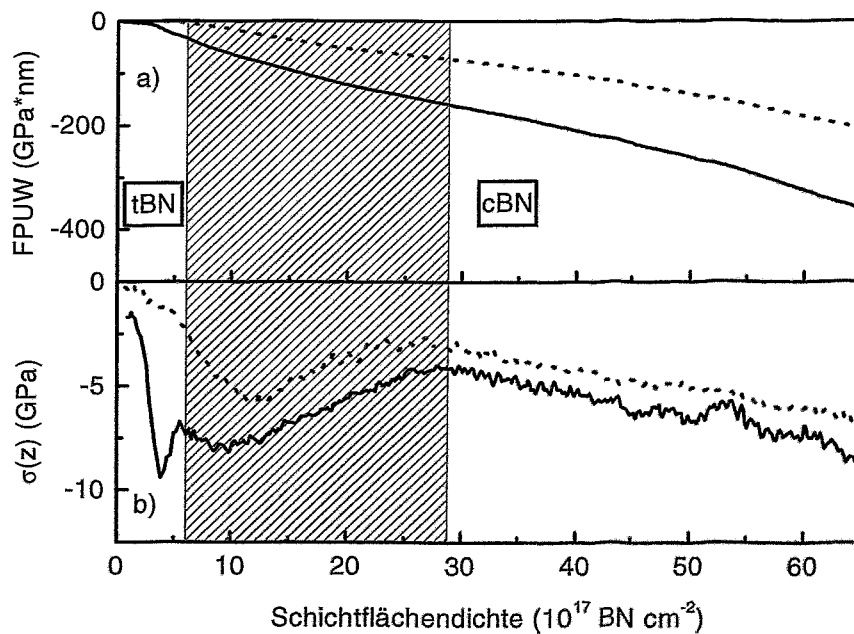


Abbildung 4.27: a) *FPUW*-Kurve gemessen während der Schichtabscheidung (durchgezogene Linie) und während der Sputtertiefenprofilierung nach der Temperung (gepunktete Linie). b) Zugehörige instantane Spannungsprofile. Die Region des gemischten tBN/cBN-Wachstums ist grau schraffiert.

4.2.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der in-situ Spannungsmessung während des Temperns von Bornitrid-Schichten zeigen, dass sowohl in tBN- als auch cBN-Schichten eine Spannungsrelaxation einsetzt, wenn die Depositionstemperatur überschritten wird, wohingegen für kleinere Temperaturen nur der Einfluss der thermischen Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung beobachtet wird.

Die thermischen Spannungen in tBN und cBN sind tensil und betragen $\Delta S/\Delta T = 1.1 \pm 0.1$ MPa/K beziehungsweise $\Delta S/\Delta T = 1.62 \pm 0.1$ MPa/K. Im folgenden werden kurz die gemessenen thermischen Spannungen mit Berechnungen gemäss Gl. 4.7 verglichen, wobei die in der Literatur verfügbaren Daten für die biaxialen Elastizitätsmodule und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten benutzt wurden. Die thermische Spannung S_{ther} wird gemäss:

$$S_{ther} = Y_f \Delta T (\alpha_f - \alpha_s) \quad (4.7)$$

berechnet, wobei Y_f der biaxiale Elastizitätsmodul der Schicht, α_f und α_s der thermische Ausdehnungskoeffizient von Schicht und Substrat und ΔT die Temperaturänderung ist.

Ein Young'scher E-Modul von $E = 50$ GPa wurde durch Messung akustischer Oberflächenwellen (SAW, *Surface Acoustic Waves*) für tBN-Schichten ähnlich den hier vorgestellten berechnet [180]. Die Poissonzahl in tBN wurde unter Benutzung einer Voigt-Reuss-Hill Mittelungstechnik zu 0.306 abgeschätzt [181]. Der biaxiale Elastizitätsmodul folgt dann zu $Y_{tBN} = \frac{E_{tBN}}{1-\nu_{tBN}} = 72$ GPa. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden in tBN-Schichten parallel ($\alpha_{\parallel} = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und senkrecht ($\alpha_{\perp} = 3.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) zur c-Achse gemessen [182]. Da die basalen Ebenen der Schichten senkrecht zur Oberfläche, d.h die c-Achse parallel zum Substrat orientiert ist, ergibt sich mit $\alpha_s = 2.56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ eine tensile thermische Spannung von 53 MPa für $\Delta T = 650^\circ\text{C}$. Dies entspricht einer spezifischen thermischen Spannung $\Delta S/\Delta T = 0.08$ MPa/K und ist somit mehr als eine Größenordnung kleiner als der hier experimentell ermittelte Wert. Die benutzten Gitterausdehnungskoeffizienten [182] können leicht von den thermischen Ausdehnungskoeffizienten für makroskopische tBN-Schichten abweichen, aber Abweichungen von einer Größenordnung können nicht erklärt werden. Daher ist wahrscheinlich der Elastizitätsmodul welcher mit der SAW-Technik bestimmt wurde die Hauptfehlerquelle.

Für die cBN-Teilschicht wurde in Kap. 4.2.1.2 eine spezifische thermische Spannung von $\Delta S/\Delta T = 1.62 \pm 0.1$ MPa/K ermittelt. Mit dem biaxialen Elastizitätsmodul von cBN $Y_{cBN} = 936$ GPa [181], dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{cBN} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, und $\Delta T = 280$ K wird die spezifische thermische Spannung zu $\Delta S/\Delta T = 1.5$ MPa/K berechnet und ist in Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

Die in tBN und auch in cBN beobachtete Konstanz der spezifischen thermischen Spannung beim Tempern bedeutet, dass weder der thermische Ausdehnungskoeffizient noch der biaxiale Elastizitätsmodul durch Tempern (bei 670°C) beeinflusst wird, falls sich die Effekte nicht kompensieren, was unwahrscheinlich ist. Folglich wird die gemessene Spannungsrelaxation hauptsächlich durch eine Abnahme des *Strains* und nicht durch einen reduzierten E-Modul bewirkt.

Die Spannungsrelaxation kann sowohl in tBN als auch cBN durch eine exponentielle Zerfallsfunktion mit ähnlichen effektiven Zeitkonstanten beschrieben werden. Jedoch müssen verschiedene Mechanismen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten und einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien an der Spannungsrelaxation beteiligt sein. Während des ersten Temperschnittes beginnt sowohl in der tBN- als auch in der cBN-Schicht die Spannungsrelaxation bei 340°C, das heisst, dass Defekte, welche während der Deposition bei 340°C gebildet werden, für $T \leq 340^\circ\text{C}$ nicht ausheilbar sind. Während des zweiten Temperschnittes wird die Spannungsrelaxation erst beim Erreichen von $T = 670^\circ\text{C}$ fortgesetzt. Dies bedeutet, dass die meisten Defekte welche im Temperaturbereich ($340^\circ\text{C} \leq T \leq 670^\circ\text{C}$) aktiviert werden können, schon während des ersten Temperschnittes ausgeheilt wurden.

In Kap. 4.2.1.2 wurde die Spannungsrelaxation in der cBN-Teilschicht mit Gl. 4.4 für verschiedene cBN/tBN-Schichten berechnet. Als mittlere Spannungsrelaxation für die cBN-Teilschicht der Schichten wurde $\Delta S_{cBN} = 1.7 \pm 0.2 \text{ GPa}$ ermittelt. In tBN wird bei gleichen Temperbedingungen also etwa 1.5 mal mehr Spannung relaxiert als in cBN. Ein Vergleich von Spannungstiefenprofilen, die während der Deposition und nach dem Tempern gemessen wurden, zeigt, dass das Tempern die prinzipielle Form des Tiefenprofils nicht ändert. Für die Berechnung mit Gl. 4.4 wurde angenommen, dass die Spannungsrelaxation in einer reinen tBN-Schicht, $S_{tBN} = 2.6 \text{ GPa}$, gleich der in einer tBN-Zwischenschicht ist, welche durch eine cBN-Schicht abgedeckt wird. Aus den vor und nach der Temperung ermittelten Spannungstiefenprofilen (siehe Abb. 4.27), erhält man unter Berücksichtigung der thermischen Spannung und der cBN/tBN-Lagendicken die Spannungsrelaxation in cBN und tBN zu $\Delta S_{cBN} = 1.8 \text{ GPa}$ und $\Delta S_{tBN} = 2.4 \text{ GPa}$, was in guter Übereinstimmung mit den gemäss Gl. 4.4 berechneten Daten ist. Daher ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Spannungsrelaxation in einer tBN-Zwischenschicht vergleichbar mit der Spannungsrelaxation in einer unter ähnlichen Depositionsbedingungen hergestellten einzelnen tBN-Schicht ist, obwohl die Ausdiffusion von Argon durch die cBN-Schicht behindert wird. Warum in tBN mehr Spannung relaxiert als in cBN ist unklar. Eine mögliche Erklärung ist, dass in cBN im Vergleich zu tBN Defekte erst bei höheren Temperaturen aktiviert werden.

PIRR-Messungen, welche an unbehandelten und getemperten Schichten durchgeführt wurden, zeigen einheitlich, dass während des Tempers die Nahordnung, d.h. die strukturelle Perfektion, in den tBN- und cBN-Schichten verbessert wird. Weiter zeigen die PIRR-Messungen, dass die Position des transversal optischen cBN-Phonons nicht für eine Bestimmung der intrinsischen Spannungen in cBN-Schichten benutzt werden kann, und somit andere Methoden, wie die hier benutzte Biegebalkentechnik, zur Messung der Spannungen genutzt werden müssen.

4.2.1.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend zeigen die in-situ Spannungsmessungen während der Temperung von BN-Schichten, dass die thermischen Spannungen sowohl in cBN- als auch in tBN-Schichten tensil sind. Für identische Temper-Experimente wird in tBN etwa 1.5 mal mehr Spannung relaxiert als in cBN. An der Spannungsrelaxation müssen in beiden BN-Phasen verschiedene Relaxationsmechanismen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien beteiligt sein. Die erzielte Spannungsreduzierung in cBN von ≈ 1.8 GPa, für eine Temperung bei 670°C für 15 Minuten, ist nicht ausreichend zur Abscheidung dicker haftender Schichten.

4.2.2 Spannungsrelaxation durch Argon-Nachimplantation

Da die grossen Druckspannungen eine Folge des für die cBN-Nukleation und das cBN-Wachstum notwendigen Ionenbeschusses sind, müssen Methoden entwickelt werden, welche die Spannungen reduzieren, ohne die cBN-Phase zu zerstören. Neben der bereits diskutierten thermischen Nachbehandlung kann die intrinsische Spannung durch Ionenimplantation nach abgeschlossener Schichtdeposition relaxiert werden. Während einer Implantation können Schichtatome durch Stösse mit Ionen verlagert werden, was zu einer Zerstörung von cBN-Bindungen führen kann. Nachimplantationen müssen daher immer im Zusammenhang mit der relativen Änderung des cBN-Gehalts bewertet werden. Von Widmayer et al. [38] wurde beobachtet, dass eine 350 keV Kr^+ -Implantation bei Raumtemperatur in einer 140 nm dicken cBN-Schicht eine Relaxation der Spannung von -25 GPa auf -5 GPa bewirkt, wenn die Fluenz $5 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} beträgt. Diese Fluenz entspricht einem Schaden von 1.6 dpa. Dabei wurde keine Umwandlung von sp^3 - in sp^2 -hybridisiertes Material beobachtet, sondern lediglich eine Verbreiterung des cBN-Phonons in den IR-Spektren, was auf eine gestörte Nahordnung der Schicht hindeutet. Ullmann et al. [136] haben 150 nm dicke cBN-Schichten mit 1.1 MeV He^+ - oder Xe^+ -Ionen beschossen. Für die He-Bestrahlung wurde in den cBN-Schichten aufgrund des dominierenden elektronischen Energieverlustes ($(dE/dx)_e = 615$ eV/nm und $(dE/dx)_n = 0.64$ eV/nm) fast keine Verlagerungen erzeugt (0.0007 Verlag./Ion), und es konnte innerhalb des Fehlers kein Einfluss der He-Bestrahlung auf die cBN-Schichten nachgewiesen werden. Im Fall der Xe-Bestrahlung dominiert der nukleare Energieverlust ($(dE/dx)_n = 2582$ eV/nm zu $(dE/dx)_e = 2013$ eV/nm), und es wurde in der cBN-Schicht schon für kleine Fluenzen ($3.8 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} , 0.45 dpa) eine deutliche Verbreiterung des cBN-Phonons beobachtet. Nach einer Fluenz von $2 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} (was einem Schaden von 2.37 dpa entspricht) wurden die cBN-Bindungen bis auf 5% zerstört und in sp^2 -gebundenes Material umgewandelt. Die Ergebnisse der beiden Gruppen widersprechen sich insofern, als Widmayer et al. selbst für Implantationen, welche einen grossen Schaden erzeugen (1.6 dpa), keine Umwandlung von cBN in sp^2 -gebundenes Material beobachten konnten. Von beiden Gruppen wird aber eine, mit dem erzeugten Schaden zunehmende, Verbreiterung des cBN-Phonons gleichbedeutend mit einer Störung der Nahordnung der Schicht beobachtet, so dass die Fluenz für die Spannungsrelaxation limitiert werden muss. Das Prinzip der

Spannungsrelaxation durch Nachimplantation wurde mittlerweile zur Herstellung dicker ($1.3 \mu\text{m}$), gering verspannter (0.5 GPa), haftender cBN-Schichten verwendet [11]. Es wurde sequentiell eine $\approx 100 \text{ nm}$ dicke cBN-Schicht abgeschieden, die Spannungen in dieser Schicht durch Argon-Nachimplantation relaxiert, die Strahlenschäden ausgeheilt und die nächste cBN-Schicht deponiert. Aufgrund der vielen Einzelschritte ist jedoch die Herstellung dicker Schichten auf diese Weise sehr zeitaufwendig, und eine Vereinfachung dieses komplexen Wachstumsprozess ist sehr wünschenswert. Eine Bedingung für das Wachstum von cBN-Schichten mit reduzierter Spannung in einem geschlossenen Prozess ist es, dass die Druckspannung durch Ionenimplantation bei erhöhter Temperatur relaxiert werden kann. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die Spannungsrelaxation in cBN-Schichten in-situ während der Ar^+ -Implantation bei Raumtemperatur und bei 340°C untersucht. Nach jeder Implantation wurden ex-situ PIRR-Spektren gemessen. Mit optischen Mehrschichtmodell-Rechnungen wurde daran der Einfluss von Implantation und Temperung auf die cBN-Phononparameter studiert, so dass der erzeugte Schaden nach einer Implantation bewertet werden kann. Desweiteren wird die Beziehung zwischen der cBN-Phononposition ω_0 und der globalen Spannung S nach den Implantationen diskutiert.

Die cBN-Schichten wurden auf Silizium-Biegebalken mit IBAD abgeschieden. Die Depositionen wurden mit $E_{ion} = 500 \text{ eV}$, $J/a = 1.4$ und einem Ar/N_2 -Gasflussverhältnis von 2:1 durchgeführt. Der Basis- und der Arbeitsdruck betragen $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. Die Implantationen wurden ebenso in der IBAD-Kammer bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ durchgeführt. Für die Implantationsexperimente wurden sehr ähnliche BN-Schichten mit einer Lagenstruktur von 40 nm cBN auf 20 nm tBN abgeschieden⁴, welche zu nahezu identischen PIRR-Spektren führen. Die Proben wurden mit 35 keV Ar^+ -Ionen bei einem Fluss von $6.7 \cdot 10^{13} \text{ Ionen cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ unter einem Einfallswinkel von 34° relativ zur Substratnormalen implantiert. Für diese Implantationsbedingungen beträgt die mittlere projizierte Reichweite in cBN 19 nm und das Ende des Implantationsprofils liegt in 40 nm Tiefe, wie mit dem Programm SRIM-2000.39 [165] unter Berücksichtigung der cBN-Dichte $\rho_{cBN} = 3.49 \text{ g cm}^{-3}$ berechnet wurde. Das Schadenstiefenprofil liegt daher komplett in der 40 nm dicken cBN-Teilschicht. In Abb. 4.28 sind das Schadenstiefenprofil und das Ar-Tiefenprofil für die Implantation von $1 \cdot 10^{15} \text{ Ionen cm}^{-2}$ dargestellt. Hierzu muss angemerkt werden, dass die implantierte Ar-Konzentration etwa eine Größenordnung kleiner ist, verglichen mit der Ar-Konzentration welche durch die ionenstrahlgestützte Schichtabscheidung entsteht. Da der erzeugte Schaden und die Änderungen in der Schichtspannung auf die cBN-Teilschicht begrenzt sind, können Änderungen in der globalen Spannung S , welche in-situ während der Implantation gemessen werden, nicht durch eine Spannungsrelaxation in der tBN-Zwischenschicht oder durch plastisches Fließen des Si-Substrates bedingt sein.

⁴Die tBN-Zwischenschicht und die Übergangsschicht werden zur Vereinfachung zusammengefasst und in diesen Kapitel als tBN bezeichnet.

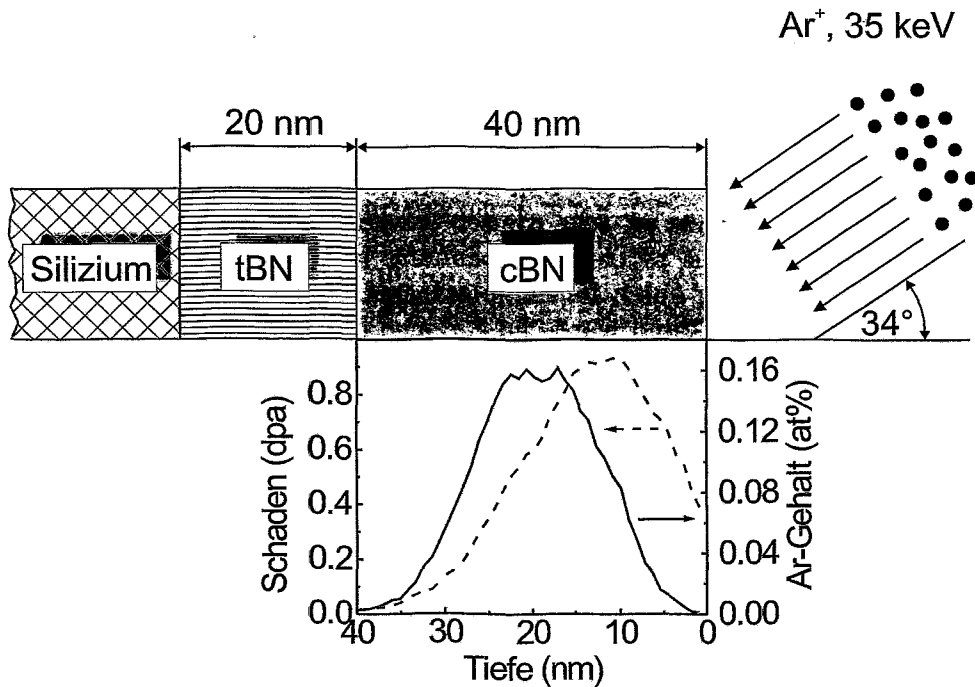


Abbildung 4.28: Vereinfachte Schichtenstruktur der für die Ar^+ -Implantationen hergestellten BN-Schichten und SRIM-Simulation einer 35 keV Ar^+ -Implantation unter einem Einfallswinkel von 34° in eine 40 nm dicke cBN-Schicht ($\rho_{\text{cBN}} = 3.49 \text{ g/cm}^{-3}$). Gezeigt sind das Argon-Konzentrations-tiefenprofil (durchgezogene Linie) und das Schadenstiefenprofil (gestrichelte Linie) welche durch die Implantation von $1 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} erzeugt werden.

Die globale Spannung S wird in-situ während der Implantation mit dem in Kap. 3.2.1 beschriebenen Instrument gemessen. Für die Auswertung der Ar^+ -Implantationsexperimente, wurde angenommen, dass die cBN-Schicht homogen modifiziert wird. Die gemittelte Spannung in der cBN-Schicht, S_{cBN} , kann dann unter Kenntnis der in-situ gemessenen globalen Spannung S , der cBN/tBN-Lagenstruktur und der Spannung in der tBN-Teilschicht, S_{tBN} , berechnet werden:

$$S_{\text{cBN}} = \frac{S * d_{\text{ges}} - S_{\text{tBN}} * d_{\text{tBN}}}{d_{\text{cBN}}} \quad (4.8)$$

Dabei wird S_{tBN} aus der während der Deposition bestimmten F_{PUW} , der Dicke d_{tBN} , und der in Kap. 4.2.1.1 ermittelten Temperaturabhängigkeit von S_{tBN} berechnet. Vor und nach jeder Implantation wurden ex-situ PIRR-Spektren in s-Polarisation unter einem Einfallswinkel von 9° gemessen.

Die PIRR-Spektren wurden basierend auf einem optischen Lagenmodell mit dem Programm WVASE32™ [148] analysiert (siehe Kap. 3.4 auf S. 51). Im folgenden wird dann der Effekt einer Nachbehandlung auf den cBN-Bindungsanteil und die Nahordnung in den cBN-Kristallen durch Angabe der Größen N beziehungsweise γ beschrieben (siehe S. 52).

4.2.2.1 Argon-Nachimplantationen bei RT und 340°C

Der Effekt von Ar^+ -Implantationen auf die Spannung und die Phasenstabilität von cBN-Schichten wurde untersucht für: a) Implantationen bei Raumtemperatur (RT) und b) für Implantationen bei 340°C.

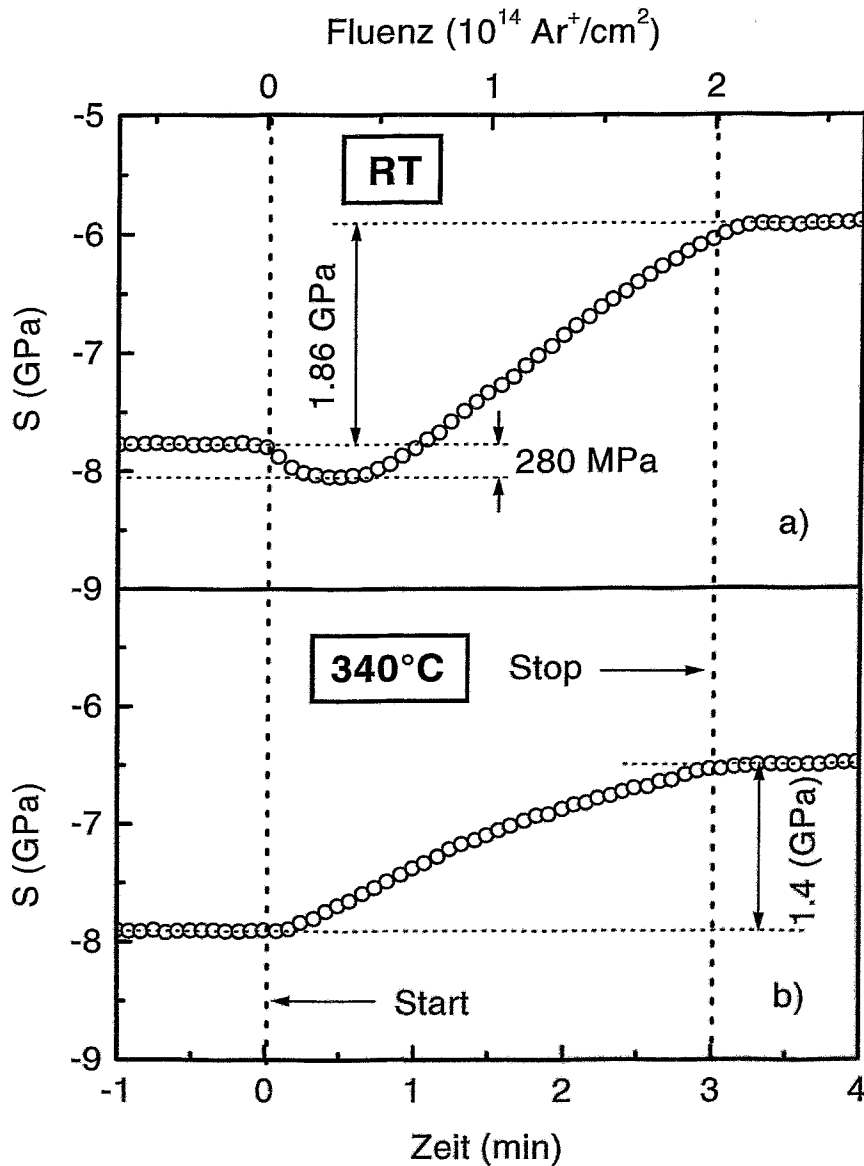


Abbildung 4.29: Globale Spannung S der BN-Schichten, welche in-situ während: a) der Implantation bei RT und b) der Implantation bei 340°C gemessen wurde. Start- und Endpunkt der 35 keV Ar^+ -Implantation sind durch gepunktete Linien angedeutet.

Abb. 4.29 zeigt die globale Spannung S , gemessen während der Ar^+ -Implantation von $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} . Diese Fluenz entspricht einem Schaden von 0.19 dpa. Für den Fall der Implantation bei RT (Abb. 4.29 a)) nimmt die Spannung zunächst bis zu einer Fluenz von $3 \cdot 10^{13}$ Ionen cm^{-2} um 280 MPa weiter zu. Nachdem $7 \cdot 10^{13}$ Ionen cm^{-2} implantiert wurden, beginnt die Spannung in der Schicht zu relaxieren, und nach einer Fluenz von $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} wurde S um insgesamt 1.86 GPa reduziert. Mit Gl. 4.8 berechnet man daraus eine Spannungsrelaxation in der cBN-Teilschicht (implantierter Bereich) um 2.8 GPa von -7.8 GPa auf -5.0 GPa. Im Gegensatz dazu beginnt die Spannung während der Implantation bei 340°C sofort zu relaxieren. Dieses Verhalten wurde in einer Serie von Implantationen bestätigt und deutet darauf hin, dass Punktdefekte, welche durch die Implantation gebildet werden, bei 340°C signifikant besser ausheilen als bei RT. Bei RT führen die zusätzlich gebildeten Punktdefekte zunächst zu einer weiteren Verzerrung des cBN-Gitters, gleichbedeutend mit einem Anstieg der Druckspannung, bis mit zunehmender Fluenz (hier $> 7 \cdot 10^{13}$ Ionen cm^{-2}) die Spannungsrelaxation beginnt. Es ist daher zu erwarten, dass die Implantation bei RT eine grössere Störung der Nahordnung in den cBN-Kristalliten ergibt als die Implantation bei 340°C .

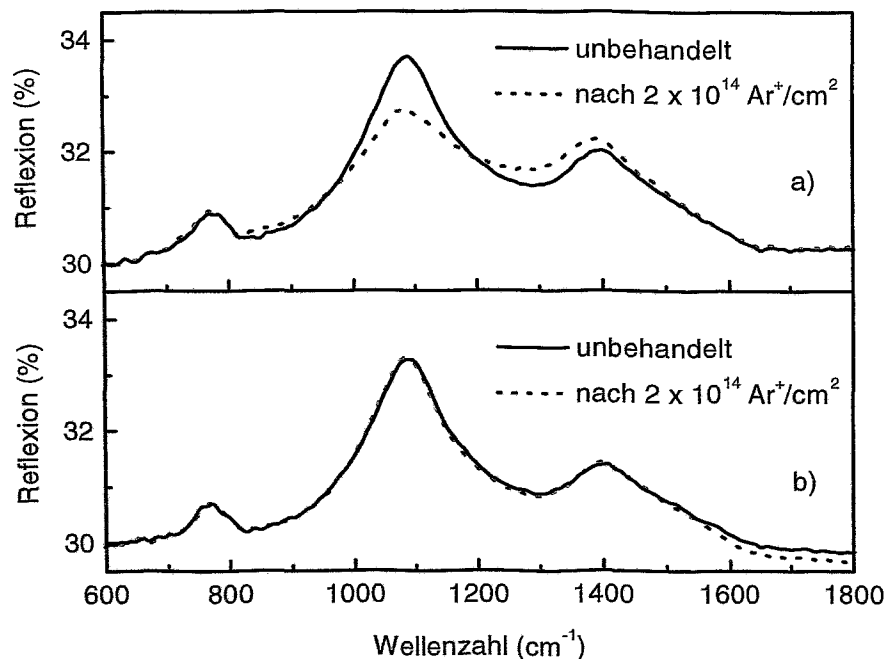


Abbildung 4.30: Vor und nach der Implantation gemessene PIRR-Spektren der BN-Schichten. a) Implantation bei RT und b) Implantation bei 340°C .

In Abb. 4.30 sind die vor und nach der Implantation gemessenen PIRR-Spektren dargestellt. Die aus diesen Spektren berechneten Werte für das Peakflächenverhältnis N und die Dämpfung γ sind in Abb. 4.32 zusammen mit weiteren Ergebnissen kombiniert. Die

Implantation von $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} bei RT (siehe Abb. 4.30 a)) führt im Gegensatz zur Implantation bei 340°C (siehe Abb. 4.30 b)) zu deutlichen Veränderungen im IR-Spektrum. Die Peakhöhe des cBN-Phonons bei 1080 cm^{-1} ist deutlich reduziert. Gleichzeitig nimmt die Peakhöhe der Streckschwingung von sp^2 -gebundenem BN bei $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ zu. Dies deutet zunächst auf eine Umwandlung von sp^3 - in sp^2 -hybridisiertes BN hin. Bei der heiss implantierten Probe sind mit bloßem Auge fast keine Unterschiede zu erkennen, was in Übereinstimmung mit dem Verlauf der globalen Spannung S in Abb. 4.29 auf eine wesentlich kleinere Störung der cBN-Teilschicht hindeutet.

Im Gegensatz zur Implantation bei 340°C ist die Dämpfung γ nach einer Fluenz von $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} signifikant vergrößert, wie in Abb. 4.32 c) (offene Quadrate) zu sehen ist. Die Veränderung der Druckspannung und des Flächenverhältnis N scheint dagegen bei einer Fluenz von $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} weitgehend unabhängig von der Implantationstemperatur zu sein. Da das Flächenverhältnis N durch die Implantation bei RT nicht wesentlich reduziert wurde ($< 3\%$), bedeutet erstens, dass für diese kleine Fluenz fast keine sp^3 -Bindungen zerstört werden und zweitens, dass aus der Peakhöhe des cBN-Phonons nicht auf den cBN-Bindungsanteil geschlossen werden kann.

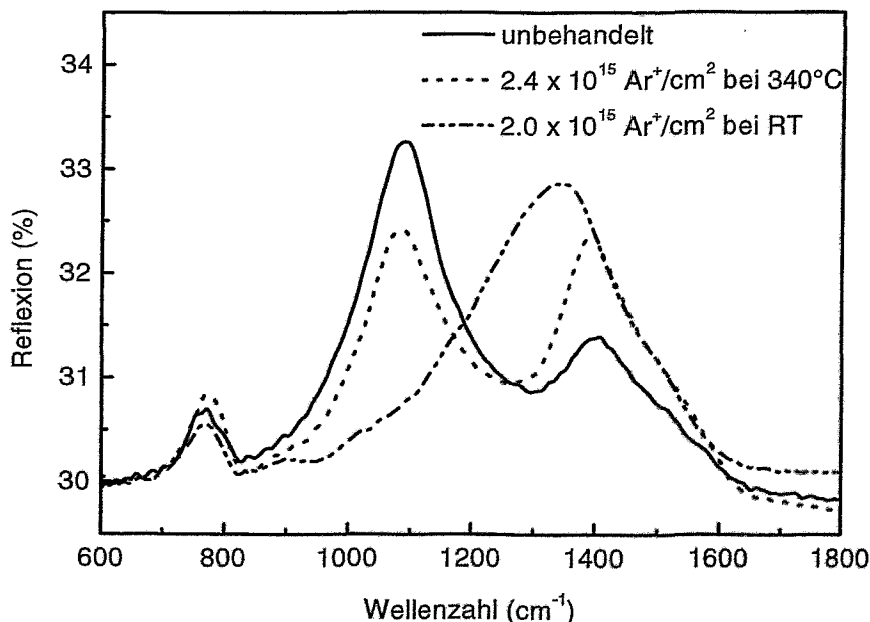


Abbildung 4.31: PIRR-Spektren von cBN-Schichten die bei 340°C und RT implantiert wurden. Gezeigt sind für die bei 340°C implantierte Schicht die Spektren gemessen vor der Implantation (durchgezogene Linie) und nach einer Fluenz von $2.4 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} (punktierte Linie). Das Spektrum einer bei RT implantierten Schicht wurde nach einer Fluenz von $2 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} gemessen (strichpunktierte Linie).

Eine weitere cBN-Schicht wurde bei RT mit einer Fluenz von $2 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} , was einem Schaden von 1.9 dpa entspricht, bestrahlt. Die Spannung in der cBN-Schicht wurde bis auf eine Restspannung von -0.4 GPa reduziert, d.h. die cBN-Schicht ist nahezu spannungsfrei. Die in Abb. 4.31 dargestellten PIRR-Spektren der Schicht zeigen jedoch, dass die cBN-Bindungen ohne zwischenzeitliche Temperung komplett zerstört werden. Da das Phonon der Biegeschwingung bei 780 cm^{-1} unverändert ist, bilden offenbar die in der cBN-Teilschicht erzeugten sp^2 -Bindungen keine ausgedehnten basalen tBN-Ebenen. Bei 340°C werden für eine Fluenz von $2.4 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} nur etwa 30% der sp^3 -Bindungen in sp^2 -Bindungen umgewandelt. Folglich ist die Schwelle ab der cBN-Kristallite komplett in sp^2 -gebundenes BN überführt werden für Implantationen bei RT wesentlich kleiner als für Implantationen bei erhöhter Temperatur.

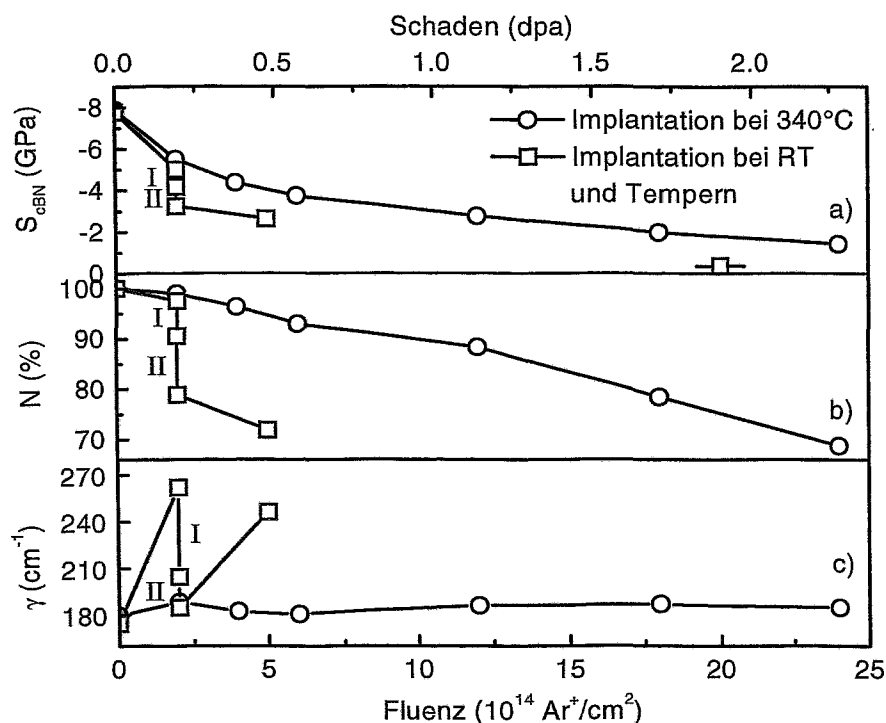


Abbildung 4.32: Die globale Spannung S_{cBN} a) in der cBN-Teilschicht, das Peakflächenverhältnis N b), und die Dämpfung γ c) dargestellt über der Fluenz der Ar^+ -Implantationen in cBN-Schichten bei RT (offene Quadrate) beziehungsweise 340°C (offene Kreise). Nach der Implantation von $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} bei RT wurde die Probe 1 Stunde bei 400°C (I) und nachfolgend 1 Stunde bei 600°C (II) getempert. Die Spannung nach der Implantation von $2 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} bei RT in eine unbehandelte cBN-Schicht ist ebenso eingezeichnet.

Bei 340°C wurden fünf weitere Implantation bis zur Gesamtfluenz von $2.4 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} durchgeführt, was eine drastische Reduzierung der globalen Spannung in der cBN-Schicht S_{cBN} von anfangs -7.9 GPa bis auf -1.4 GPa bewirkt (siehe Abb. 4.32 a) offene Kreise). Insgesamt verursacht diese Behandlung im Gegensatz zur

RT-Implantation nur eine Reduzierung des Peakflächenverhältnisses N um $\approx 30\%$ (siehe Abb. 4.32 b)), was bedeutet, dass das Material zum grösstenteil immer noch cBN ist. Innerhalb der Fehlergrenzen wird die Dämpfung γ des cBN-Phonons durch die Implantationen nicht signifikant beeinflusst (siehe Abb. 4.32 c)).

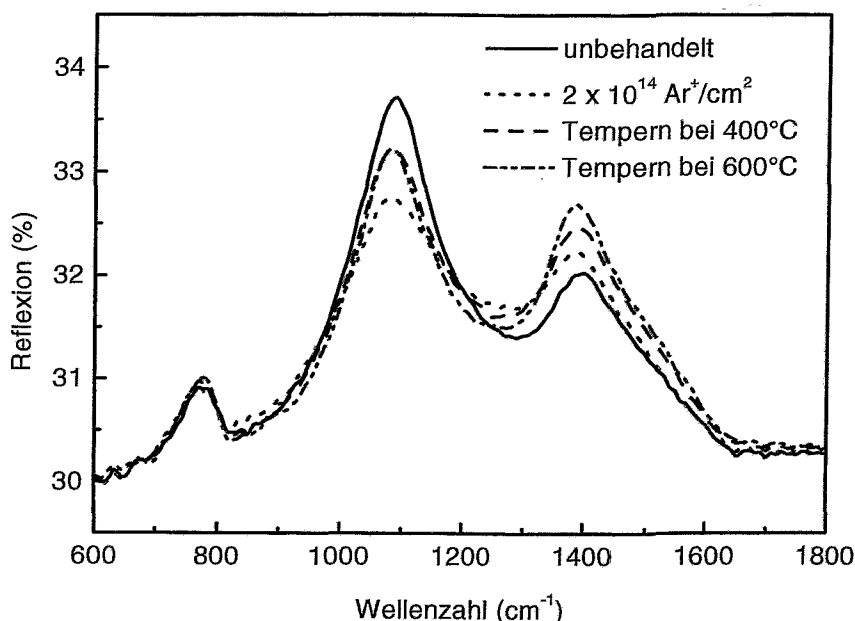


Abbildung 4.33: PIRR-Spektren der bei RT implantierten BN-Schicht.

Da bei RT die Implantation mit einer Fluenz von $2 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} zu einer Zerstörung der cBN-Kristallite führt, wurde die Wirkung von Temperungen untersucht. Die Spannung der bei RT mit $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} implantierten Probe wurde durch Tempern für je eine Stunde bei 400°C und 600°C zunächst auf -4.2 GPa und dann auf -3.2 GPa weiter relaxiert (siehe Abb. 4.32 a) offene Quadrate). Die gleichen Spannungsrelaxationen würden bei 340°C eine wesentlich grössere Fluenz von $4.6 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} respektive $9.3 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} erfordern. Infolge der Temperung wird die Dämpfung γ des cBN-Phonons wieder deutlich reduziert, was durch das Ausheilen von Defekten auch zu erwarten ist. Interessant ist, dass das relative Peakflächenverhältnis N während der Temperschritte weiter reduziert wird, wie in Abb. 4.32 b) zu sehen ist. Die signifikante Reduzierung des Peakflächenverhältnis N um 21% deutet darauf hin, dass bereits verzerrte cBN-Bindungen während der Temperung gebrochen werden. Wie in Abb. 4.33 gezeigt ist, nimmt die Peakfläche der tBN-Streckschwingung bei (1400 cm^{-1}) während des Temperns zu, was diese Interpretation stützt. Nachfolgend wurden nochmals $3 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} implantiert was zu einer weiteren Spannungsreduzierung auf -2.7 GPa führt. Gleichzeitig nimmt das Peakflächenverhältnis N weiter auf 72% ab und die Dämpfung γ steigt wieder auf 246 cm^{-1} an. Die erneute Implantation bewirkt somit eine Reduzierung der cBN-

Bindungen und ein signifikante Störung der Nahordnung. Der Anteil an sp^3 -Bindungen kann nicht aus der Peakhöhe in Abb. 4.33 sondern nur aus dem Peakflächenverhältnis N gefolgert werden, da die Peakhöhe durch die geänderte Dämpfung γ beeinflusst wird. So wird zum Beispiel durch das Tempern bei 400°C die Peakhöhe des cBN-Phonons nach der RT-Implantation deutlich erhöht (siehe Abb. 4.33), was jedoch auf eine reduzierte Dämpfung zurückzuführen ist (vergl. Abb. 4.32 c). Die cBN-Phonon-Peakfläche des Imaginärteils der Dielektrischen Funktion liefert zuverlässigere Informationen über den Volumenanteil an cBN-Bindungen. Diese Information wird deshalb in Abb. 4.32 genutzt, um die Implantation bei 340°C mit der Implantation bei RT und nachfolgendem Tempern zu vergleichen. Insgesamt wird durch die Implantation bei RT und zweimaliges Tempern die Spannung S_{cBN} von ≈ -8 GPa auf -3.2 GPa relaxiert, und die Peakfläche nimmt um 21% ab. Für die gleiche Spannungsrelaxation wird N durch Implantationen bei 340°C nur um 9% reduziert. Dass N bezogen auf die gleiche Spannungsrelaxation bei einer heissen Implantation weniger reduziert wird als bei einer RT-Implantation mit nachfolgender Temperung, ist der wichtigste Unterschied. Folglich ist die Relaxation intrinsischer Druckspannungen in cBN-Schichten bei hohen Temperaturen nicht nur möglich, sondern der Schaden in der Schicht, respektive der cBN-Anteil der in sp^2 -Bindungen umgewandelt wird, ist wesentlich geringer.

Die Phononresonanzfrequenz ω_0 , welche nach jedem Implantations- und Tempersschritt bestimmt wurde, ist in Abb. 4.34 über der globalen Spannung S_{cBN} dargestellt. Zusätzlich ist die gemäss Gl. 3.14 auf S. 52 vorhergesagte Beziehung, die für cBN-Einkristalle gilt, zwischen ω_0 und dem hydrostatischen Druck P , dargestellt. Es kann kein deutlicher Zusammenhang zwischen ω_0 und S_{cBN} beobachtet werden. Bei genauerer Betrachtung, fällt jedoch auf, dass während der beiden Tempersritte (I) und (II) ω_0 zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird, was für eine reduzierte Verzerrung zu erwarten ist. Jedoch wird ω_0 durch die Implantationen bei Raumtemperatur zu grossen Wellenzahlen verschoben, was für die beobachtete Spannungsrelaxation zunächst unerwartet ist. Für die Serie von Ar^+ -Implantationen bei 340°C wird zunächst eine Verschiebung der Resonanzfrequenz in Richtung kleinerer Wellenzahlen (bis zu einer Fluenz von $1.2 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2}) und dann eine Verschiebung in Richtung grösserer Wellenzahlen beobachtet, obwohl die Spannung stetig reduziert wird. Bei der Interpretation der Spannungsrelaxation infolge einer Ionenimplantation muss beachtet werden, dass nicht nur die Struktur sondern auch die Zusammensetzung der Probe modifiziert werden kann. ERD-Analysen der mit Argon bei 340°C implantierten Schichten zeigen, dass während der Ionenbestrahlung deutlich Stickstoff entweicht (53 at% Bor und 45 at% Stickstoff nach einer Fluenz von $2.4 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2}). Die unbehandelten cBN-Schichten sind innerhalb der Auflösungsgrenzen von ERD stöchiometrisch.

4.2.2.2 Diskussion der Ergebnisse

In Abhängigkeit von der Fluenz zeigen die in-situ Spannungsmessungen für die Argon-Implantationen bei 340°C und RT einen unterschiedlichen Spannungsverlauf (siehe Abb. 4.29 auf S. 107).

Bei 340°C beginnt die Spannungsrelaxation sofort mit dem Beginn der Implantation. Die Verlagerungen in der Stoßkaskade werden in-situ ausgeheilt und führen zu keinen

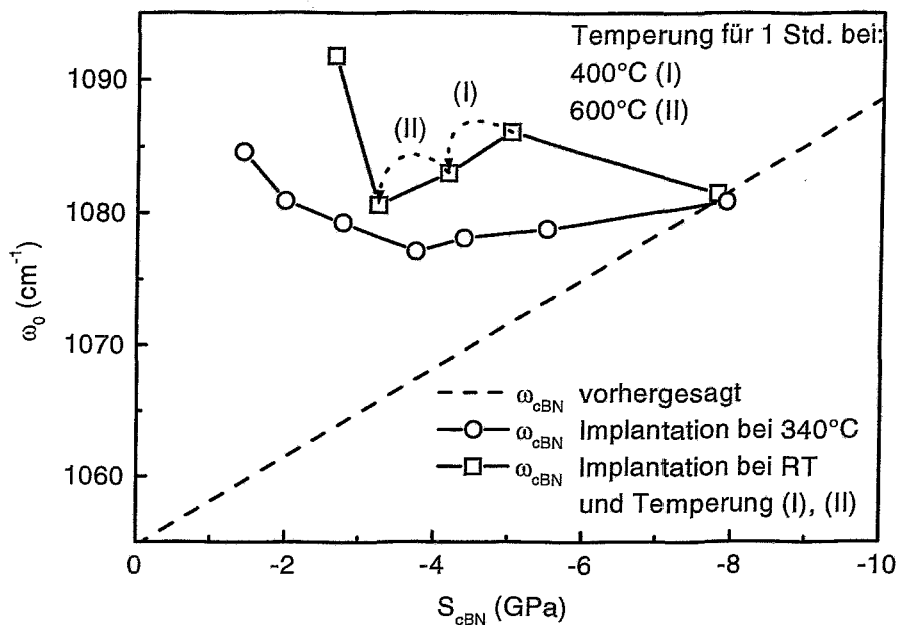


Abbildung 4.34: Resonanzfrequenz ω_0 des cBN-Phonons gemessen nach einer sequentiellen Spannungsrelaxation in cBN-Schichten durch Ar⁺-Implantationen bei 340°C für Fluenzen von $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm⁻² bis $2.4 \cdot 10^{15}$ Ionen cm⁻² und nach der Spannungsrelaxation durch Ar⁺-Implantationen bei RT mit $2 \cdot 10^{14}$ Ionen cm⁻² und zweimaligem Tempern sowie für die Implantation von $5 \cdot 10^{14}$ Ionen cm⁻². Der erste (I) und zweite (II) Tempersschritt ist angedeutet. Die gestrichelte Gerade zeigt den erwarteten Zusammenhang zwischen ω_0 und der Spannung S_{cBN} .

zusätzlichen Defekten in den cBN-Kristalliten. Folglich wird das PIRR-Spektrum durch die Implantation nicht verändert (siehe Abb. 4.30 auf S. 108).

Die Implantation bei RT ergibt zunächst einen Anstieg der Spannung, was darauf hindeutet, dass Defekte, gleichbedeutend mit *Strain*, in den cBN-Kristalliten erzeugt werden. Die Auswertung der PIRR-Spektren nach der RT-Implantation belegt eine deutlich vergrößerte Dämpfung γ des cBN-Phonons, gleichbedeutend mit einer Störung der Nahordnung.

Bei heisser Implantation werden somit weniger Restdefekte in den cBN-Kristalliten gebildet als bei RT-Implantationen. Das erklärt auch, dass die Fluenzschwelle, ab der cBN-Kristallite komplett in *sp*²-gebundenes BN überführt werden, bei RT-Implantation kleiner ($< 2 \cdot 10^{15}$ Ionen cm⁻²) als für Implantation bei erhöhter Temperatur ($> 2.4 \cdot 10^{15}$ Ionen cm⁻²) ist, wie Abb. 4.31 zeigt.

Durch zwischenzeitliche Temperung können die während der RT-Implantation gebildeten Defekte ausheilen, wobei die Dämpfung auf $\gamma = 185$ cm⁻¹, wie nach der Implantation bei 340°C reduziert wird. Die Störung der Nahordnung in den verbleibenden cBN-

Kristalliten ist für Implantation bei RT mit nachfolgender Temperung vergleichbar mit der nach einer Implantation bei 340°C. Jedoch werden bereits gestörte cBN-Bindungen während des Temperns nach einer RT-Implantation in sp^2 -Bindungen umgewandelt. Bezogen auf die gleiche Spannungsrelaxation, ist die IR-Peakfläche nach einer Implantation bei 340°C weniger reduziert als nach einer Implantation bei RT mit nachfolgender Temperung (9% zu 21%). Dieses Ergebnis zeigt, dass während den Implantationen bei 340°C weniger cBN in sp^2 -gebundenes BN umgewandelt wird. Folglich ist die Spannungsrelaxation durch mittlereenergetische Ionenimplantation bei erhöhter Temperatur nicht nur möglich sondern auch schonender als vergleichbare Implantationen bei RT. Dies legt nahe, dass das Wachstum von gering verspannten cBN-Schichten unter simultanem mittlereenergetischen Ionenbeschuss möglich ist, was natürlich gegenüber einem sequentiellen Prozess von Vorteil ist. Das Wachstum von gering verspannten cBN-Schichten mit dieser Technik wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

Desweiteren zeigen die Experimente, dass die cBN-Phononresonanzfrequenz ω_0 nicht mit der Spannung S_{cBN} korreliert ist. Während der Temperung wurde wie in Kap. 4.2.1.2 eine Verschiebung von ω_0 zur kleineren Wellenzahlen bei abnehmender Spannung S_{cBN} beobachtet. Jedoch ist im Verlauf der Argon-Implantation die Verschiebung von ω_0 weder mit der implantierten Fluenz noch mit der Spannungsrelaxation korreliert. Die cBN-Phononresonanzfrequenz ω_0 liefert daher keine Informationen über die Spannung in dünnen cBN-Schichten. Somit müssen andere Techniken angewendet werden um den Spannungszustand in cBN-Schichten zu untersuchen.

4.2.2.3 Zusammenfassung

Für die gleiche Fluenz, entstehen während einer Implantation bei erhöhter Temperatur signifikant weniger Defekte in cBN-Kristalliten als für Implantation bei RT. Der Vergleich von in-situ Spannungsmessungen für Ar^+ -Implantationen bei 340°C mit Implantationen bei RT und nachfolgender Temperung ergibt, dass bezogen auf die gleiche Spannungsrelaxation, während den Implantationen bei 340°C weniger cBN in sp^2 -gebundenes BN umgewandelt wird. Die Spannungsrelaxation durch mittlereenergetische Ionenimplantation bei erhöhter Temperatur ist somit nicht nur möglich sondern auch schonender als vergleichbare Implantationen bei RT mit nachfolgender Temperung.

4.3 Wachstum von gering verspannten Bornitrid-Schichten

Die Ergebnisse des vorangehenden Kapitels haben gezeigt, dass mittlereenergetische Ar^+ -Nachimplantationen zu einer Spannungsrelaxation in cBN-Schichten führt. Von besonderem Interesse ist dabei, dass eine signifikante Spannungsrelaxation von -8 auf -1.5 GPa in der cBN-Schicht durch Ar^+ -Implantation bei 340°C erreicht wird. Der durch die Implantation erzeugte Schaden, ≈ 2.3 dpa im Maximum des Schaden-Tiefenprofils, führt zu einer Reduzierung der cBN-Bindungen auf maximal 70% der unbestrahlten Schicht. Von Boyen et al. [11] wurde mittlerweile das Prinzip der Spannungsrelaxation durch Nachimplantation zur Herstellung dicker (1.3 μm), gering verspannter (0.5 GPa), haftender cBN-Schichten verwendet. Im Vergleich zu diesem sequentiellen Verfahren ist die Herstellung spannungsrelaxierter cBN-Schichten unter simultaner mittlereenergetischer Ionenbestrahlung wesentliche zeit- und kostengünstiger. Die simultane mittlereenergetische Ionenbestrahlung, zur Herstellung dicker cBN-Schichten, wurde zuerst von Ullmann [183] vorgeschlagen. Der experimentelle Nachweis wurde jedoch noch nicht erbracht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden spannungsrelaxierte cBN-Schichten (1.4 GPa) unter simultaner mittlereenergetischer Ionenbestrahlung hergestellt. Argon- und Stickstoff-Ionen wurden für die Implantationen benutzt, um zu studieren, ob der Prozess der Spannungsrelaxation von der verwendeten Ionenmasse abhängt. Ex-situ wurde die Schichtzusammensetzung mit ERD und die Phasenzusammensetzung mit PIRR charakterisiert. Die Evolution der Spannung wurde durch in-situ Biegebalkenmessungen untersucht.

Die BN-Schichten wurden bei 340°C mit IBAD auf Siliziumbiegebalken abgeschieden. Die Abscheidungen wurden mit einer Ionenenergie von 500 eV und einem Ionen- (Ar^+ , N_2^+ und N^+) zu Boratom-Flussdichte-Verhältnis $J/a = 1.4$ durchgeführt. Basis- und Arbeitsdruck betragen $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Für die simultanen Implantationen wurden einfach geladene Argon- (Ar^+) oder Stickstoff- (N^+) Ionen aus einem kommerziellen Hochstrom-Ionenimplanter DANFYSIK 1090 [142] verwendet. Wie bei den Nachimplantationen beträgt der Einfallswinkel der Ionen 34° relativ zur Substratnormalen. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Ionenenergien $E_{\text{Ar}^+} = 70$ keV, $E_{\text{N}^+} = 35$ keV und die Ionenstromdichten $J_{\text{Ar}^+} = 5.32 \cdot 10^{13}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$, $J_{\text{N}^+} = 1.49 \cdot 10^{14}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ gewählt, die die gleiche Anzahl an Atomverlagerungen in einer vergleichbaren Tiefe erzeugen. Durch geschickte Wahl der Ionenstromdichten wird erreicht, dass der Schaden in der Tiefe im stationären Zustand für beide Implantationen gleich ist. Abb. 4.35a) zeigt die Schadens-Tiefenprofile, die mit dem Programm SRIM-2000.39 [165] für eine willkürlich gewählte Fluenz von $1 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} in cBN ($\rho_{\text{cBN}} = 3.5 \text{ g/cm}^3$) berechnet wurden. Wie in der Abbildung zu sehen ist, werden die Verlagerungen in der gleichen Tiefenregion erzeugt.

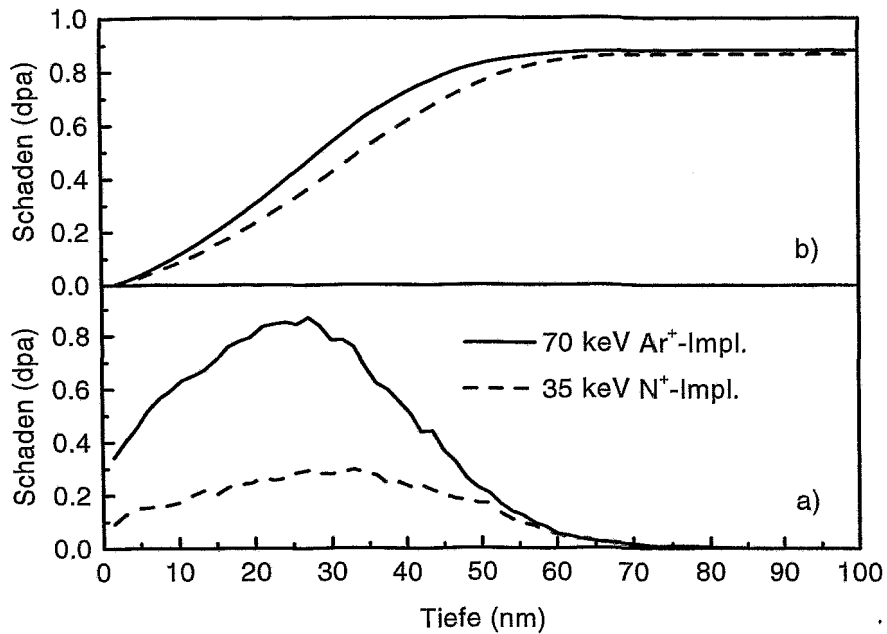


Abbildung 4.35: Berechnete Schadens-Tiefenprofile. a) Schadensprofile infolge einer Nachimplantation von $1 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} in eine cBN-Schicht, b) Schadens-Tiefenprofile welche in der wachsenden Schicht unter simultaner Ionenbestrahlung erzeugt wurden. Für Details siehe Text.

In Abb. 4.35b) sind die für diese Stromdichten und die experimentell gemessenen Wachstumsraten (1.9 nm/min für die Argon- und 2.1 nm/min für die Stickstoffimplantation) resultierenden Schadens-Profile (im stationären Zustand), welche während des Wachstums mit simultaner Implantation entstehen, über der Schichtdicke dargestellt. Da die Schicht während der Ionenbestrahlung weiter wächst nimmt die Anzahl an Verlagerungen an einer betrachteten Stelle in der Schicht solange zu, bis das Schadens-Profil einmal komplett überwachsen ist. Während des weiteren Wachstums ist das in Abb. 4.35b) gezeigte Schadens-Profil konstant und bewegt sich mit der Schichtoberfläche mit. Für beide Implantationen werden in der Schicht maximal 0.88 dpa erzeugt. Es ist zu bedenken, dass durch die ionenstrahlgestützte Abscheidung in der oberflächennahen Schicht (2-3 nm) jedes Atom mehr als 5 mal verlagert wird. Die durch die simultane Implantation zusätzlich erzeugten Verlagerungen können daher hier vernachlässigt werden, so dass das im oberflächennahen Bereich ablaufende cBN-Wachstum nicht gestört wird.

4.3.1 Simultane mittlereenergetische Argon- und Stickstoff-Implantation

Damit der cBN-Nukleationsprozess nicht gestört wird, wurde die mittlereenergetische Ionenbestrahlung erst nach abgeschlossener Koaleszenz gestartet. Die kritische Zeit t_{krit} , bei der die Nukleationsphase von cBN durch Koaleszenz der Kristallite abgeschlossen ist, wurde aus dem für cBN-Wachstum charakteristischen Verlauf der $FPUW$ -Daten (siehe Abb. 4.6 auf S. 67) bestimmt. Informationen über die Entwicklung der globalen Spannung S_{cBN} in der cBN-Schicht wurden ebenfalls ermittelt.

Abb. 4.36 zeigt die $FPUW$ -Daten, die während des Schichtwachstums und der Ar^+ -Bestrahlung aufgenommen wurden. Zwischen $t_{krit} = 20$ min und dem Start der Ar^+ -Implantation nach 25 min Depositionszeit wächst die cBN-Schicht mit einer globalen Spannung von $S_{cBN} = -8$ GPa. Da die Implantation nach 25 min gestartet wird, ist das Implantationsprofil von der Substrat/Schicht-Grenzfläche getrennt, so dass kein Schaden im Silizium erzeugt wird, welcher zu einem plastischen Fließen oder einer Diffusion des Siliziums in die Schicht führen könnte. Zuerst wird die Schicht mit einer Ionenstromdichte von $J_{Ar^+} = 1.99 \cdot 10^{13}$ Ionen $cm^{-2} min^{-1}$ bestrahlt. Die $FPUW$ wird sofort aufgrund der Verlagerungen in der Ionenstoßkaskade verringert. Jedoch wird die Spannung im weiteren Verlauf des Schichtwachstums nur von -8 auf -6.2 GPa reduziert (siehe

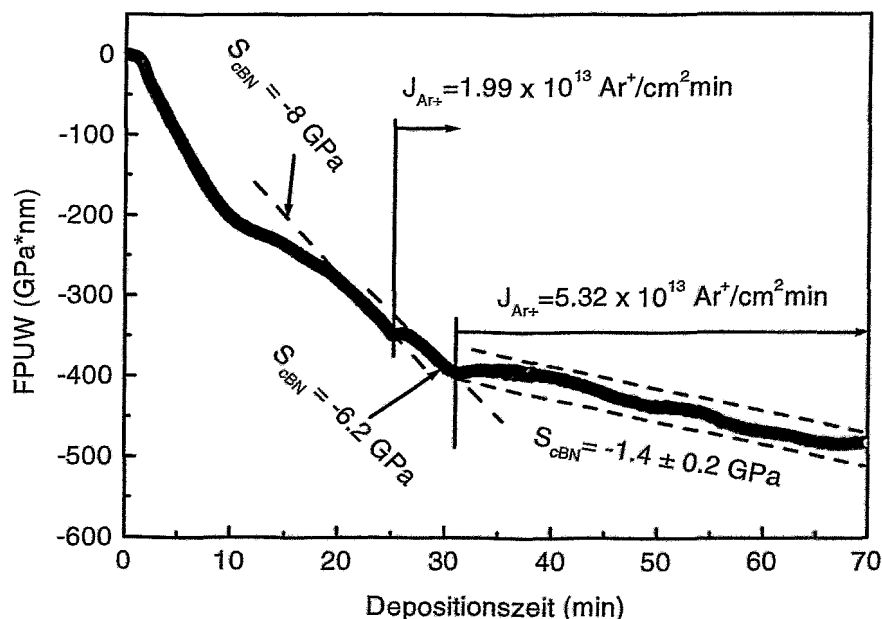


Abbildung 4.36: Während der Deposition und simultaner Ar^+ -Implantation gemessene Kraft pro Einheitsbreite ($FPUW$) in einer cBN-Schicht. Die gemittelte Druckspannung in der cBN-Schicht S_{cBN} wird durch eine simultane Ar^+ -Implantation von -8 GPa auf -1.4 GPa reduziert.

die Steigung der Kurve bis 30 Minuten). Nach 30 min wird die Ionenstromdichte auf $J_{Ar^+} = 5.32 \cdot 10^{13}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ erhöht. Nachfolgend wächst die Schicht bis zum Ende der Deposition mit einer reduzierten Spannung von nur -1.4 GPa, was einer der kleinsten je berichteten Werte ist. Das Wachstum einer cBN-Schicht unter Ionenbeschuss wird durch das in s-Polarisation aufgenommene PIRR-Spektrum in Abbildung 4.37 bestätigt.

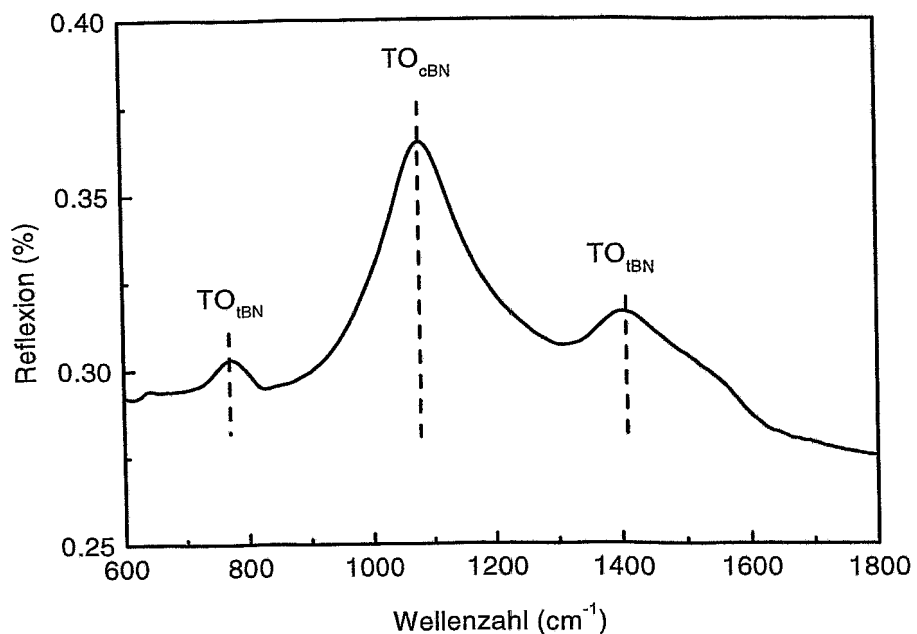


Abbildung 4.37: PIRR-Spektrum der unter simultaner Ar^+ -Implantation hergestellten cBN-Schicht.

Die Zusammensetzung der mit Argon bestrahlten cBN-Schicht wurde mit ERD untersucht, und es wurde ein Bor zu Stickstoff Verhältnis von $B/N = 1.13$ gemessen (51 at% B, 45.3 at% N, 2 at% H, 1.7 at% O). Dieses B/N-Verhältnis ist signifikant grösser verglichen mit Werten von Schichten, die unter gleichen Bedingungen aber ohne zusätzliche mittlereenergetische Ar^+ -Implantation hergestellt wurden (typisch $B/N = 1.02 \pm 0.02$), was zeigt, dass durch die mittlereenergetische Ar^+ -Implantation in der Schicht Stickstoff freigesetzt wird.

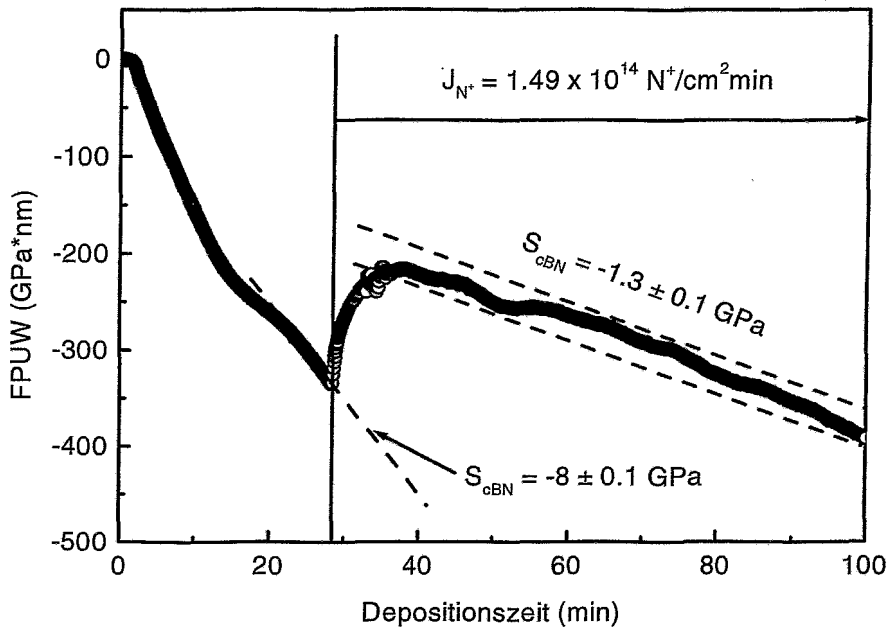


Abbildung 4.38: Während der Deposition und simultaner N^+ -Implantation gemessene Kraft pro Einheitsbreite ($FPUW$). Die gemittelte Druckspannung in der cBN-Schicht S_{cBN} wird durch die simultane N^+ -Implantation von -8 GPa auf -1.3 GPa reduziert.

Die während der Abscheidung und N^+ -Ionenbestrahlung gemessenen $FPUW$ -Daten sind in Abb. 4.38 dargestellt. Bis die Koaleszenz von cBN abgeschlossen ist, wird die Schicht ohne zusätzliche N^+ -Bestrahlung abgeschieden. Wie zu erwarten, stimmt der Verlauf der $FPUW$ -Daten in dieser Region mit den während des Argon-Experiments gemessenen Daten überein. Die Spannung beträgt in der cBN-Schicht vor der Implantation $S_{cBN} = -8$ GPa. Nach 28 min wird die N^+ -Bestrahlung mit der maximalen Ionenstromdichte $J_{N^+} = 1.49 \cdot 10^{14}$ Ionen $cm^{-2} min^{-1}$ gestartet. Die $FPUW$ wird sofort aufgrund der Spannungsrelaxation innerhalb der Stoßkaskade reduziert. Im Vergleich zur Ar^+ -Implantation ist die Änderung zu Beginn der Implantation grösser, da die N^+ -Implantation sofort mit der maximalen Ionenstromdichte gestartet wurde. Jedoch entsteht während des weiteren Wachstums ein Gleichgewicht zwischen der $FPUW$ die in den Stoßkaskaden relaxiert wird und der $FPUW$ die durch die wachsende Schicht neu entsteht, siehe Abb. 4.38 zwischen 28 und 40 min. Nachfolgend wächst die cBN-Schicht mit einer deutlich reduzierten Spannung von lediglich $S_{cBN} = -1.3$ GPa. Der Vergleich der beiden Experimente zeigt, dass Ar^+ - und N^+ -Implantationen, welche die gleiche Anzahl von Verlagerungen erzeugen (0.88 dpa), zur gleichen Spannungsrelaxation in der cBN-Schicht führen ($\Delta S_{cBN} \approx 6.6$ GPa).

Abb. 4.39 zeigt die mit ERD gemessenen Elementtiefenprofile in der mit Stickstoff bestrahlten Schicht. Im Rahmen der Nachweisgenauigkeit ist die Schicht stöchiometrisch ($B/N = 1.02$), im Gegensatz zu der unter mittlereenergetischer Argon-Implantation hergestellten Schicht.

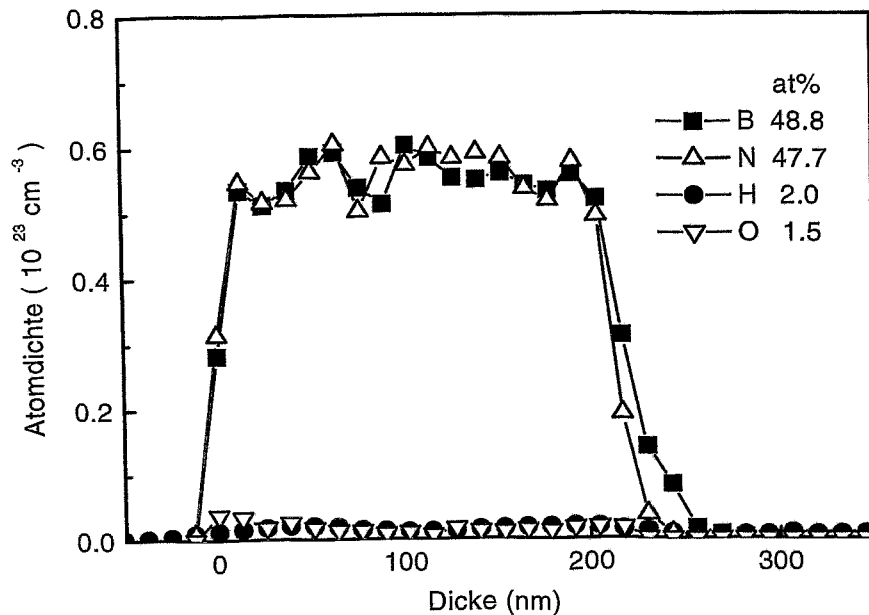


Abbildung 4.39: Mit ERD gemessene Element-Tiefenprofile in der unter simultaner N^+ -Implantation hergestellten Schicht.

4.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Näherungsweise kann die bei den sequentiellen Ar^+ -Nachimplantationen ($340^\circ C$) erzielte Spannungsrelaxation (siehe Kap. 4.2.2.1) genutzt werden, um die Spannung in den Schichten vorherzusagen. Dazu muß der sich während der simultanen Implantation bildende Schaden von 0.88 dpa in den dpa-Wert im Maximum des Schadentiefenprofils einer 35 keV Ar^+ -Nachimplantation umgerechnet werden, was näherungsweise einen Wert von 2.2 dpa ergibt⁵. Die intrinsische Spannung in den simultan implantierten Schichten sollte

⁵Der Mittelwert des Schadenstiefenprofils einer 35 keV Ar^+ -Nachimplantation mit einem Schadensmaximum von 2.2 dpa beträgt 0.88 dpa.

daher ≈ -1.5 GPa betragen, wobei die cBN-Schicht nicht in sp^2 -gebundenes Bornitrid umgewandelt wird. Die erzielte Spannungsrelaxation ist für Ar^+ - und N^+ -Implantationen gleich unter der Bedingung, dass die gleiche Anzahl von Verlagerungen in der Schicht erzeugt wird. Die verbleibende Restspannung von -1.3 GPa bis -1.4 GPa entspricht sehr gut dieser Voraussage.

Die Stöchiometrie der Schichten wird jedoch im Gegensatz zu der mit Stickstoff bestrahlten Schicht ($B/N = 1.02$) durch Argon-Implantationen verändert ($B/N = 1.13$). Eine mögliche Erklärung für die nicht veränderte Stöchiometrie nach der N^+ -Implantation ist, dass Boratome mit offenen Bindungen mit Stickstoffionen reagieren, welche während der Implantation nachgeliefert werden. Dazu ist anzumerken, dass aufgrund der Ionizität $B - N$ -Bindungen im Netzwerk energetisch günstiger sind als $B - B$ -Bindungen. Desweiteren zeigt die Berechnung der Punktdefektbildungsenergien, dass der Bor-Platzwechselfekt und die Stickstoffvakanz sowohl in hBN als auch cBN die dominierenden Punktdefekttypen sind [20]. Die durch die N^+ -Implantation erzeugte Spannungsrelaxation kann somit nicht oder nur in sehr kleinem Umfang auf die Ausscheidung von Bor zurückgeführt werden. Im Falle der Ar^+ -Implantation konnte die Spannungsrelaxation in der cBN-Schicht jedoch wegen des N-Verlustes zumindest teilweise auf die Bildung von Bor-precipitaten z.B. an Korngrenzen zurückgeführt werden, ähnlich wie für Kohlenstoff in cBN-Schichten [184]. Da die Spannungsrelaxation bezogen auf die erzeugten Verlagerungen für beide Implantationen aber gleich ist, müssen Atomverlagerungen die Hauptursache für die Spannungsrelaxation sein und nicht Korngrenzeneffekte.

Ein grosser Vorteil des vorgestellten Verfahrens zur Herstellung gering verspannter cBN-Schichten ist es, dass die Abscheidungen mit Standard-Depositionsparametern durchgeführt werden, die reproduzierbare Schichtdepositionen garantieren. Es werden keine extremen Bedingungen, wie sehr hohe Substrattemperaturen ($T = 1000^\circ C$), zum Wachstum gering verspannter Schichten benötigt. Deshalb sollte das Wachstum von dicken cBN-Schichten auch auf Materialien möglich sein, welche bei hohen Temperaturen zerstört werden, wie verschiedene Metalle.

Bei den hier vorgestellten Experimenten war die maximal mögliche cBN-Schichtdicke nicht durch die intrinsischen Spannungen in der Schicht beschränkt, sondern durch eine instabil werdende Bor-Verdampfungsrate, wenn der Bortiegel nach mehreren Stunden Beschichtungszeit ausgebrannt ist. Aufgrund dessen können mit der vorhandenen IBAD-Anlage nur mehrere 100 nm dicke cBN-Schichten hergestellt werden. Das Wachstum von μm dicken cBN-Schichten sollte jedoch mit dem vorgestellten Verfahren möglich sein und nur eine technische Herausforderung darstellen. Magnetronsputterverfahren sind als Abscheidungsverfahren denkbar, da sie eine hohe und konstante Wachstumsrate ermöglichen. Die simultane mittlere energetische Ionenbestrahlung muss jedoch mit dem Sputterverfahren kombiniert werden. Denkbar ist es, die simultane mittlere energetische Ionenbestrahlung durch einen zusätzlichen PII (englisch *plasma-immersion-implantation*) Prozess zu ermöglichen [185].

4.3.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass das Wachstum von wenig verspannten cBN-Schichten ($S_{cBN} \approx -1.4$ GPa) durch simultane Ionenbestrahlung in einem Prozessschritt möglich ist, ohne dass cBN in grösserer Menge in sp^2 -gebundenes BN überführt wird. Atomverlagerungen sind die Hauptursache für die Spannungsrelaxation und nicht Korngrenzeneffekte. Das Wachstum von stöchiometrischen, spannungsreduzierten, μm dicken cBN-Schichten, sollte durch Kombination eines geeigneten Depositionsverfahrens, mit einer simultanen mittelenergetischen Stickstoffionen-Bestrahlung, möglich sein.

5 Zusammenfassung und Ausblick

cBN-Schichten können, unabhängig vom verwendeten Verfahren, nur unter einem zusätzlichen Beschuss mit energetischen Teilchen hergestellt werden. Als Folge dieser, für die Keimbildung und das Wachstum essentiellen Bestrahlung entstehen in den Schichten sehr hohe Druckspannungen von bis zu -25 GPa. Überschreitet die Kraft, welche durch die Schicht auf die Substrat-Schicht-Grenzfläche wirkt, einen kritischen Wert, so platzt die Schicht ab. Infolgedessen sind die cBN-Schichtdicken in gängigen *ionenstrahl-* oder *plasmagestützten* Verfahren, wie dem hier genutzten IBAD-Verfahren, auf wenige 100 nm beschränkt, so dass eine Kommerzialisierung und technologische Nutzung von cBN-Schichten bislang nicht möglich ist.

Für ein besseres Verständnis der Bildung und der Funktion der intrinsischen Spannung während der cBN-Schichtabscheidung, müssen Spannungstiefenprofile mit einer Nanometer-Tiefenauflösung bestimmt werden. Ex-situ Spannungsmessungen, welche einen über die Schichtdicke gemittelten Spannungswert liefern, können nicht für solche Messungen verwendet werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde daher ein optisches Instrument aufgebaut, welches in-situ Biegebalkenkrümmungsmessungen während der Schichtabscheidung, einer Temperung oder Implantation ermöglicht. Eine thermisch verursachte Dejustage des Probenhalters wird durch Anwendung eines Zweistrahl-Prinzips effektiv kompensiert. In Verbindung mit der Wachstumsrate, welche aus in-situ während der Abscheidung gemessenen Ellipsometriedaten ermittelt wird, kann die tiefenaufgelöste (instantane) Spannung erstmals mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich berechnet werden. Ferner wurden Dichtetiefenprofile in Nanometer-Auflösung aus der mit einem Quarzmonitor gemessenen Boratomankunftsrate und der Schichtwachstumsrate berechnet, wobei Zerstäubungseffekte infolge der ionenstrahlgestützten Abscheidung durch Kalibrierung auf die mit ERD gemessene Borflächenbelegung berücksichtigt wurden.

Die in-situ Messungen während der Abscheidung zeigen, dass zu Beginn der Abscheidung fast keine Spannung aufgebaut wird, bis die Reichweite der Ionen (für $E_{ion} = 500$ eV etwa 3 nm) in der wachsenden Schicht liegt. Dies belegt, dass weder im Volumen des *Thermal-Spikes* noch durch die Schädigung des Siliziums signifikant Spannung erzeugt wird. Nachfolgend steigt die Spannung $\sigma(z)$ innerhalb weniger nm auf Werte von bis zu -12 GPa an. Hohe Spannungen führen aber nicht zwangsläufig zur Nukleation von cBN, im Widerspruch zum Spannungsmodell von McKenzie et al. [98]. Desweiteren erfolgt die cBN-Keimbildung auch nicht im Maximum des Spannungstiefenprofils. Im weiteren Verlauf des Wachstums sinkt die instantane Spannung $\sigma(z)$ zunächst, und bleibt im Fall einer reinen tBN-Schicht konstant während des weiteren Wachstums. Das instantane Spannungsprofil einer tBN-cBN-Lagenstruktur unterscheidet sich von dem einer

reinen tBN-Schicht dadurch, dass nach dem Wachstum einer Übergangsschicht die Koaleszenz der cBN-Kristallite zu einem erneuten Spannungsanstieg führt. Nach abgeschlossener Koaleszenz ist die Spannung in der wachsenden cBN-Schicht konstant und beträgt typischerweise -12 GPa. Während der Schicht-Abscheidung kann daher anhand des Knickes in den *FPUW*-Daten eindeutig das Wachstum bzw. die Koaleszenz von cBN nachgewiesen werden. Zum Beweis, dass die mit der Biegebalkenmethode ermittelten Spannungstiefenprofile weder durch eine Spannungsrelaxation in der Schicht noch durch ein Überschreiten der Elastizitätsgrenze des Substrates verursacht wird, wurden auch Spannungstiefenprofile durch Rückspütern nach der Abscheidung gemessen. Die Messungen bestätigen, dass ausser in einem wenige nm breiten Bereich an der Schicht-Substrat-Grenzfläche keine Spannungsrelaxation in der Schicht nachgewiesen werden kann. Desweiteren konnten keine Anzeichen für ein Überschreiten der Elastizitätsgrenze des Substrates gefunden werden.

Die Dichtetiefenprofile zeigen, dass tBN-Schichten trotz des signifikanten Gesamtpulsübertrages von $(120 \text{ (amu} \cdot \text{eV)}^{\frac{1}{2}})$ pro deponiertem Schichtatom nicht über den Wert von hBN-Volumenmaterial ($\rho_{hBN} = 2.28 \text{ g/cm}^{-3}$) verdichtet werden. Die in hochauflösenden TEM-Aufnahmen sichtbare Lagenstruktur der cBN-Schichten kann eindeutig mit dem Dichteverlauf in den cBN-Schichten korreliert werden. Es wird keine Verdichtung des tBN beobachtet, welche gemäss dem Subplantationsmodell die cBN-Nukleation ermöglichen soll. Vielmehr steigt die Dichte von einem Wert nahe der tBN-Volumendichte erst mit der cBN-Nukleation kontinuierlich auf die Dichte von cBN an und bleibt im weiteren Verlauf konstant. Das Dichteprofil der Schicht ist daher das Ergebnis des sich ändernden cBN-Anteils in der wachsenden Schicht.

Der Zusammenhang zwischen den Depositionsparametern (Ar/N_2 -Verhältnis, Ionenenergie E_{ion} , Ion zu Boratom Flussdichte-Verhältnis J/a , und Substrattemperatur T) und der intrinsischen Spannung wurde durch in-situ Messungen ebenfalls untersucht. Insbesondere konnte nach erfolgter Koaleszenz der cBN-Kristallite erstmals der Einfluss eines reduzierten Ionenbeschusses auf die instantane Spannung in der cBN-Teilschicht studiert werden, was mit ex-situ Methoden, welche eine gemittelte Spannung messen, nicht möglich ist. Es wurde gefunden, dass eine Reduzierung des Ar/N_2 -Verhältnisses (i.e. der Defekterzeugungsrate) die intrinsische Spannung in der wachsenden Schicht reduziert, wobei jedoch das cBN-Wachstum gestört wird. Für BN-Schichtabscheidungen bei Temperaturen über 400°C wird aufgrund der erhöhten Selbstausheilung der Beginn der cBN-Nukleation verzögert. Beide Ergebnisse deuten daraufhin, dass eine gewisse Defektdichte bei gleichzeitigem Druck für die cBN-Nukleation ursächlich ist. Nach erfolgter Koaleszenz der cBN-Kristallite ist die Schichtspannung (für $280^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$) jedoch weitgehend unabhängig von der Substrattemperatur. Während einer cBN-Schichtherstellung führt eine Temperaturerhöhung zwar zu einer Spannungsrelaxation in der gesamten Schicht, jedoch wird das cBN-Wachstum destabilisiert, so dass nachfolgend wieder sp^2 -hybridisiertes BN wachsen kann. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Ar/N_2 -Variation ist eine Reduzierung der Spannung durch eine Reduzierung der Defektdichte zwar möglich, jedoch wird das Wachstum der sp^3 -hybridisierten Phase gestört, was auf die essentielle Rolle von Defekten für das cBN-Wachstum hinweist. Keines der in Kap. 2.5 vorgestellten Wachstumsmodelle ist explizit temperaturabhängig, so dass die hier beobachtete Temperaturabhängigkeit von keinem Modell richtig beschrieben wird. Die Variation der Ionenenergie ($500 \text{ eV} \leq E_{ion} \leq 1500 \text{ eV}$) und des Ion- zu Boratom-Flussdichte-Verhält-

nisses J/a ($1.2 \leq E_{ion} \leq 2.3$) im Parameterbereich für cBN-Wachstum, ergab keine deutliche Reduzierung der intrinsischen Spannung. Zusammenfassend muss daher festgestellt werden, dass nach erfolgter cBN-Nukleation die Variation von Depositionsparametern zu „sanfteren“ IBAD-Prozessbedingungen nicht geeignet ist, um die intrinsischen Spannungen, bei ungestörtem cBN-Wachstum, zu reduzieren.

Die Schlussfolgerung aus den in-situ Spannungsmessungen während BN-Abscheidungen ist, dass für das Wachstum der cBN-Phase eine gewisse Defektdichte notwendig ist. Eine Reduzierung der Defektdichte, durch Verkleinerung des Ar/N₂-Gasflussverhältnisses oder Erhöhung der Substrattemperatur, führt zum erneuten Wachstum der sp^2 -gebundenen Phase. Als Folge einer grossen Defektdichte entstehen zwar grosse Spannungen in den Schichten, Druckspannungen von bis zu -10 GPa sind aber keine hinreichende Bedingung für cBN-Wachstum. Gegen das Spannungsmodell zur Erklärung des cBN-Wachstum spricht auch, dass cBN nicht im Maximum des Spannungstiefenprofils nukleiert.

Neben in-situ Messungen während der Abscheidung wurden erstmals in-situ Spannungsmessungen während der Temperung und der Ionennachimplantation durchgeführt. Die in-situ Spannungsmessung während des Temperns von Bornitrid-Schichten zeigt, dass sowohl in tBN- als auch in cBN-Schichten eine Spannungsrelaxation einsetzt, wenn die Depositionstemperatur überschritten wird, wohingegen für kleinere Temperaturen nur Änderungen aufgrund der thermischen Spannung gemessen werden. Sowohl in tBN als auch in cBN sind die thermischen Spannungen tensil und betragen $\Delta S/\Delta T = 1.1 \pm 0.1$ MPa/K beziehungsweise $\Delta S/\Delta T = 1.62 \pm 0.1$ MPa/K. Die in-situ Messungen zeigen weiter, dass die Spannungsrelaxation in tBN und cBN durch eine exponentielle Zerfallsfunktion mit ähnlichen Zeitkonstanten beschrieben werden kann. An der Spannungsrelaxation sind aber verschiedene Mechanismen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten und einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien beteiligt. Der Vergleich der Spannungsrelaxation in reinen tBN und cBN-Schichten zeigt, dass bei gleicher Temperung in tBN etwa 1.5 mal mehr Spannung relaxiert als in cBN. Desweiteren wird die Tiefenverteilung der Spannung, bis auf einen Bereich hoher Spannung an der Schicht-Substrat-Grenzfläche, durch die Temperung der Schicht nicht wesentlich verändert, wie aus Spannungstiefenprofilen vor und nach der Temperung ersichtlich wird. Dies bedeutet, dass die Spannung nicht bis zu einem tiefenunabhängigen kritischen Wert relaxiert, sondern vielmehr durch eine Temperung um einen im Tiefenverlauf in etwa konstanten Faktor reduziert wird. Hinsichtlich der Lösung der Spannungsproblematik in cBN-Schichten muss jedoch festgestellt werden, dass die Temperung bei 670°C für 15 Minuten, in cBN-Schichten nur eine Reduzierung der intrinsischen Spannung um 1.7 ± 0.2 GPa bewirkt, was die Abscheidung dicker Schichten nicht ermöglicht.

Im Rahmen der Arbeit wurden 35 keV Ar⁺-Nachimplantationen sowohl bei RT als auch bei 340°C durchgeführt und Spannungsrelaxationen festgestellt. Die Störung der Nahordnung und die relative Änderung des Anteils an sp^3 -Bindungen in der Schicht wurde durch Auswertung der vor und nach jeder Implantation gemessenen PIRR-Spektren ermittelt. Der Vergleich der Ar⁺-Implantationen bei 340°C mit Implantationen bei RT und nachfolgender Temperung ergibt, dass bezogen auf die gleiche Spannungsrelaxation, nach einer Implantation bei 340°C der sp^3 -Bindungsanteil weniger reduziert wird. Dazu muss angemerkt werden, dass während der Implantation bei 340°C die Spannung signifikant von z.B. -7.9 GPa auf -1.4 GPa reduziert werden kann und 70% der sp^3 -Bindungen

erhalten bleiben. Dieses Ergebnis legte nahe, dass das Wachstum von gering verspannten cBN-Schichten unter simultanem mittlereenergetischen Ionenbeschuss, d.h., bei der erhöhten Abscheidetemperatur, möglich ist, was gegenüber einem sequentiellen Prozess grosse Vorteile bietet.

Basierend auf den zuvor erzielten Ergebnissen konnte als Hauptergebnis der Arbeit gezeigt werden, dass das kontinuierliche Wachstum von wenig verspannten cBN-Schichten ($S_{cBN} \approx -1.4$ GPa) durch simultane Ionenimplantation zusätzlich zur Niederenergiebestrahlung des IBAD-Prozesses in einem Prozessschritt möglich ist, ohne dass cBN in grösserer Menge in sp^2 -gebundenes BN überführt wird. Das Wachstum von gering verspannten cBN-Schichten unter simultanem mittlereenergetischem Ionenbeschuss wurde sowohl mit 70 keV, Ar^+ -Ionen als auch mit 35 keV, N^+ -Ionen demonstriert, wobei die erzielte Spannungsrelaxation für Argon- und Stickstoff-Implantationen gleich ist unter der Bedingung, dass die gleiche Anzahl von Verlagerungen in der Schicht erzeugt wird. ERD-Analysen der Bor- und Stickstoffflächenbelegung zeigen, dass die Stöchiometrie in der mit Argon bestrahlten Schicht ($B/N = 1.13$) verändert wird. Dieser Effekt kann jedoch durch die Implantation mit Stickstoff anstatt Argon vermieden werden ($B/N = 1.02$).

Ein grosser Vorteil des vorgestellten Verfahrens, gering verspannte cBN-Schichten unter simultaner mittlereenergetischer Ionenimplantation herzustellen, ist es, dass die Abscheidungen mit Standard-Depositionsparametern durchgeführt werden. Es werden keine extremen Bedingungen, wie sehr hohe Substrattemperaturen ($T = 1000^\circ C$), zum Wachstum gering verspannter Schichten benötigt. Somit sollte das Wachstum von dicken cBN-Schichten auch auf Materialien möglich sein, welche bei hohen Temperaturen zerstört werden, wie z.B. verschiedene Metalle. Die maximal mögliche cBN-Schichtdicke in den hier mit IBAD hergestellten cBN-Schichten war nicht durch die intrinsischen Spannungen in der Schicht limitiert, sondern durch eine nach mehreren Stunden Beschichtungszeit und einem sich leerenden Bortiegel instabil werdende Bor-Verdampfungsrate.

Das Wachstum von μm dicken cBN-Schichten sollte jedoch mit dem vorgestellten Verfahren möglich sein. Magnetronsputterverfahren sind als Abscheidungsverfahren denkbar, da sie eine hohe und konstante Wachstumsrate ermöglichen. Die mittlereenergetische simultane Ionenbestrahlung zur Spannungsrelaxation kann dann zum Beispiel durch einen zusätzlichen PII-(englisch *plasma immersion implantation*) Prozess ermöglicht werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturen des Bornitrids	4
2.2	p - T -Phasendiagramm von BN	6
2.3	Schematische Darstellung der ionenstrahlgestützten Abscheidungsverfahren	8
2.4	Schematische Darstellung der plasmagestützten Abscheidungsverfahren	9
2.5	Parameterfenster ($E_{ion}, J/a$) für cBN-Wachstum	11
2.6	HRTEM-Aufnahme einer 3:2 Gitteranpassung der cBN- und tBN-Ebenen	14
2.7	TEM-Bild einer cBN-Schicht	15
2.8	n_T/n_S -Verhältnis	22
2.9	SEM-Bild einer Siliziumoberfläche nach dem Abplatzen einer cBN-Schicht	24
2.10	Biegebalkenprinzip	25
2.11	Berechnetes Beispiel für eine Biegebalkenmessung	27
2.12	Methoden zum Wachstum dicker cBN-Schichten	29
3.1	Schematische Darstellung des IBAD-Depositionssystems	34
3.2	Zeitlicher Ablauf einer BN-Abscheidung	36
3.3	Schematische Darstellung des Instruments für die in-situ Spannungsmessung	37
3.4	Darstellung der Silizium Biegebalkenstruktur	38
3.5	Positionen der Laserstrahlen und Zweistrahlprinzip zur Kompensation von Probenhalterbewegungen	39
3.6	Schematische Darstellung des Biegebalkenprinzips	41
3.7	Intensitätsverlauf des reflektierten Laserstrahls in Abhängigkeit von der Schichtdicke	42
3.8	Darstellung der Geometrie für die Ellipsometrie-Messungen	44
3.9	Δ, ψ -Kurve gemessen während der Abscheidung einer cBN-Schicht und das Tiefenprofil des Brechungsindex	46
3.10	PIRR-Spektren einer cBN-Schicht gemessen in s- und p-Polarisation	48
3.11	Darstellung der Geometrie für die PIRR-Messungen	49
3.12	Verwendetes Lagenmodell für die Auswertung der PIRR-Spektren	50
3.13	In s-Polarisation gemessenes PIRR-Spektrum mit dem berechneten Fit	51
3.14	Phonon-Resonanzfrequenz ω_0 dargestellt über der globalen Spannung in cBN-Schichten	53
3.15	ERD-Messung einer cBN-Schicht	55
4.1	Spannungstiefenprofil in einer tBN-Schicht	59
4.2	Dichte-Tiefenprofil in einer tBN-Schicht	60
4.3	Vergleich des Dichte- und Spannungs-Tiefenprofils einer tBN-Schicht	61

4.4	TEM-Aufnahmen der Lagenstruktur einer cBN-Schicht	63
4.5	Dichte-Tiefenprofil einer cBN-Schicht	65
4.6	Vergleich der Lagenstruktur mit dem Dichte- und Spannungstiefenprofil einer cBN-Schicht	67
4.7	Temperaturabhängigkeit der Bruchgrenze und der Elastizitätsgrenze von Silizium	68
4.8	<i>FPUW</i> -Profil gemessen während des Wachstums und der Zerstäubung einer cBN-Schicht	69
4.9	Beispiele aus der Literatur zu Spannungsverläufen in BN-Schichten	71
4.10	Instantane Spannung $\sigma(z)$ in einer cBN-Schicht gemessen während der Variation des Ar/N ₂ -Gasflussverhältnis	74
4.11	PIRR-Spektren einer mit reduziertem Ar/N ₂ -Gasflussverhältnis gewachsenen Schicht	75
4.12	Instantane Spannung in einer cBN-Schicht, während der Erhöhung der Ionenenergie E_{ion} von 500 auf 800 eV	77
4.13	Instantane Spannung in einer cBN-Schicht, während der Erhöhung der Ionenenergie E_{ion} von 500 auf 1500 eV	78
4.14	BN-Schichtabscheidung bei $T = 320^{\circ}\text{C}$ für variierendes J/a -Verhältnis	79
4.15	BN-Schichtabscheidung bei $T = 510^{\circ}\text{C}$ für variierendes J/a -Verhältnis	80
4.16	<i>FPUW</i> -Profile gemessen während der BN-Schichtabscheidung bei unterschiedlicher Substrat-Temperatur	83
4.17	cBN-Schichtabscheidung mit veränderlicher Temperatur	85
4.18	Vorhergesagter Zusammenhang zwischen der intrinsischen Spannung in cBN, S_{cBN} , und der Ionenenergie, E_{ion}	86
4.19	Vorhergesagter Zusammenhang zwischen der intrinsischen Spannung in cBN, S_{cBN} , und dem Ion/Boratom-Ankunftsrateverhältnis, J/a	87
4.20	Globale Spannung in einer tBN-Schicht aufgenommen während des Abkühlens nach einer Deposition und zweier Temperzyklen	91
4.21	Rate der Spannungsrelaxation $\frac{dS}{dt}$, Globale Spannung S und Temperatur T gemessen während des Temperns einer tBN-Schicht.	93
4.22	PIRR-Spektrum einer tBN-Schicht gemessen vor und nach einer Temperung	94
4.23	Wie Abbildung 4.20, aber für cBN	95
4.24	Wie Abbildung 4.21, aber für cBN	97
4.25	RBS-Spektren einer getemperten cBN-Schicht	98
4.26	PIRR-Spektrum einer cBN-Schicht gemessen vor und nach einer Temperung	99
4.27	Spannungstiefenprofile in einer cBN-Schicht gemessen vor und nach der Temperung	101
4.28	Argon-Konzentrationstiefenprofil und Schadenstiefenprofil in einer cBN-Schicht infolge einer 35 keV Ar ⁺ -Implantation	106
4.29	Verlauf der globalen Spannung einer cBN-Schicht während einer Ar ⁺ -Implantation bei RT und bei 340°C	107
4.30	PIRR-Spektren der BN-Schichten gemessen vor und nach der Implantation	108
4.31	PIRR-Spektren von cBN-Schichten die bei 340°C und RT mit einer hohen Fluenz implantiert wurden	109

4.32 Vergleich des Einflusses der sequentiellen Ar ⁺ -Implantation bei RT und 340°C auf die globale Spannung und das IR-Phonon der cBN-Schicht . . .	110
4.33 PIRR-Spektren der bei RT implantierten BN-Schicht	111
4.34 Resonanzfrequenz ω_0 des cBN-Phonons dargestellt über der globalen Spannung nach sequentiellen Implantationen	113
4.35 Berechnete Schadens-Tiefenprofile in einer cBN-Schicht unter simultaner Ionenbestrahlung	116
4.36 <i>FPUW</i> -Kurve in einer cBN-Schicht gemessen während der Deposition und simultaner Ar ⁺ -Implantation	117
4.37 PIRR-Spektrum der unter simultaner Ar ⁺ -Implantation hergestellten cBN-Schicht	118
4.38 <i>FPUW</i> -Kurve in einer cBN-Schicht gemessen während der Deposition und simultaner Stickstoff-Implantation	119
4.39 Mit ERD gemessene Element-Tiefenprofile in der unter simultaner N ⁺ -Implantation hergestellten Schicht	120

Tabellenverzeichnis

2.1	Strukturdaten der Bornitridphasen	5
4.1	Netzebenenabstände der BN-Phasen	62
4.2	Depositionsparameter und Schichtdicken der bei unterschiedlicher Temperatur gewachsenen BN-Schichten	82
4.3	Ergebnisse des Temperns für BN-Schichten mit verschiedenen cBN- und tBN-Schichtdicken	96
4.4	Einfluss einer Temperung auf die Spannung S_{cBN} und die Parameter des TO_{cBN} -Phonons	100

Literaturverzeichnis

- [1] S. Vepřek, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 2401
- [2] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, *Mat. Sci. & Eng. B* **10**, (1991) 149
- [3] T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, D.L. Medlin, K.F. McCarty, E. J. Klaus, D.R. Boehme, H.A. Johnsen, M.J. Mills, D.K. Ottesen, J.C. Barbour, *J. Appl. Phys.*, **76** (5) (1994) 3088
- [4] H. Hofsäss, H. Feldermann, M. Sebastian, C. Ronning, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 13230
- [5] C. Ronning, E. Dreher, H. Feldermann, M. Gross, M. Sebastian, H. Hofsäss, *Diamond Relat. Mater.* **6** (1997) 1129
- [6] O. Mishima, K. Era, J. Tanaka, S. Yamaoka, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 962
- [7] G. Demazeau, *Diam. Relat. Mater.* **4**, (1995) 284
- [8] R.H. Wentdorf, Jr., *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) 956
- [9] K.L. Barth, A. Lunk, J. Ulmer, *Surf. Coat. Technol.* **92** (1997) 96
- [10] D. Litvinov, R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 955
- [11] H.-G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwertberger, N. Deyneka, P. Ziemann, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 709
- [12] K. Yamamoto, M. Keunecke, K. Bewilogua, *Thin Solid Films*, **377-378** (2000) 331
- [13] S. Matsumoto, W. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 442
- [14] J. Furthmüller, J. Hafner und G. Kresse, *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 15606
- [15] A.V. Kurdyumov, V.L. Solozhenko, W.B. Zelyavski, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 540
- [16] J. Thomas Jr., N.E. Weston, T.E. O'Conner, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** (1963) 4619
- [17] B. Warren, *Phys. Rev.* **59** (1941) 693
- [18] D. Kester, K. Ailey, R. Davis und K. More, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 1213

- [19] K.F. McCarty, P.B. Mirkarimi, D.L. Medlin, T.A. Friedmann, J.C. Barbour, *Diam. Relat. Mater.* **5** (1996) 1519
- [20] K. Albe, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1997
- [21] J. Robertson, *Diam. Relat. Mater.* **5** (1996) 519
- [22] H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reinke, M. Kuhr, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 46
- [23] W. Fukarek, *J. Vac. Sci. Technol. A*, July, 2001
- [24] F.R. Corrigan, F.P. Bundy, *J. Chem. Phys.*, **63**(9) (1975) 3812
- [25] R.H. Wentdorf, *Chem. Eng.*, **68** (1961) 177
- [26] V.L. Solozhenko, *Thermochim. Acta*, F.R. Corrigan, **218** (1993) 221
- [27] K. Albe, *Phys. Rev. B* **55**(10), (1997) 6203
- [28] H. Sachdev, R. Haubner, H. Noth, B. Lux, *Diam. Relat. Mater.* **6**, (1997) 286
- [29] V.L. Solozhenko, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1994) 1
- [30] C. Weißmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.-J. Erler, H.-J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick, G. Reisse, *Thin Solid Films*, **72** (1980) 19
- [31] T. Yoshida, *Diam. Relat. Mater.* **5**, (1996) 501
- [32] P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin, *Mat. Sci. & Eng.* **R21**, (1997) 47
- [33] K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh, A. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 2696
- [34] D.J. Kester, R. Messier, *J. Appl. Phys.* **72** (2) (1992) 504
- [35] D. Bouchier, G. Sené, M.A. Djouadi, P. Möller, *Nucl. Instr. & Meth. B* **89** (1994) 369
- [36] M.F. Plass, W. Fukarek, A. Kolitsch, U. Kreißig, *Surf. Coat. Technol.* **84** (1996) 383
- [37] N. Tanabe, T. Hayashi, M. Iwaki, *Diam. Relat. Mater.* **1** (1992) 883
- [38] P. Widmayer, P. Ziemann, S. Ulrich, H. Ehrhardt, *Diam. Relat. Mater.* **6** (1997) 621
- [39] E. Franke, M. Schubert, J.A. Woollam, J.-D. Hecht, G. Wagner, H. Neumann, F. Bigl, *J. Appl. Phys.* **87** (5) (2000) 2593
- [40] S. Mineta, M. Kolrata, N. Yasunaga, Y. Kikuta, *Thin Solid Films*, **189** (1990) 125

- [41] A. K. Ballal, L. Salamanca-Riba, C.A. Taylor II, G.L. Doll, *Thin Solid Films*, **224** (1993) 46
- [42] S. Weissmantel, G. Reisse, B. Keiper, A. Weber, U. Falke, M. Röder, *Appl. Surf. Sci.*, **127-129** (1998) 444
- [43] G. Reisse, S. Weissmantel, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 749
- [44] T. Ichiki, T. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **6**, (1993) 851
- [45] W. Dworschak, K. Jung, H. Ehrhardt, *Thin Solid Films*, **254** (1995) 65
- [46] A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski, C.-P. Klages, *Diam. Relat. Mater.* **2** (1993) 201
- [47] S. Kidner, C.A. Taylor II, R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1859
- [48] M.J. Paisley, L.P. Bourget, R.F. Davis, *Thin Solid Films*, **235** (1993) 30
- [49] S. Amagi, D. Takahashi, T. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **70**, (1997) 946
- [50] M. Kuhr, R. Freudenstein, S. Reinke, W. Kulisch, G. Dollinger, A. Bergmaier, *Diam. Relat. Mater.* **5** (1996) 984
- [51] I.-H. Kim, K.-S. Kim, S.-H. Kim, S.-R. Lee, *Thin Solid Films*, **290** (1996) 120
- [52] D.R. McKenzie, W.D. McFall, W.G. Sainty, C.A. Davis, R.E. Collins, *Diam. Relat. Mater.* **2** (1993) 970
- [53] Y. Suda, T. Nakazono, K. Ebihara, K. Baba, *Thin Solid Films* **282** (1996) 324
- [54] T. Klotzbücher, M. Mergens, D. Wesner, E. Kreutz, *Diam. Relat. Mater.* **6** (1997) 599
- [55] R. Heil, C. Aita, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **15** (1997) 93
- [56] M. Mieno, T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1175
- [57] K. Bewilogua, J. Buth, H. Hübsch, M. Grischke, *Diam. Relat. Mater.* **2** (1993) 1206
- [58] O. Tsuda, Y. Yamada, T. Fujii, T. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol.* **13** (1995) 2843
- [59] S. Ulrich, J. Scherer, J. Schwan, I. Barzen, K. Jung, H. Ehrhardt, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 1206
- [60] J. Hahn, M. Reidrich, R. Pinataske, M. Schaller, M. Kahl, D.R.T. Zahn, F. Richter, *Diam. Relat. Mater.* **5** (1996) 1103
- [61] H. Lüthje, K. Bewilogua, S. Daaud, M. Johansson, L. Hultmann, *Thin Solid Films* **257** (1995) 40

- [62] M.P. Johansson, I. Ivanov, L. Hultman, E.P. Münger, A. Schütze, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (6) (1996) 3100
- [63] H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 46
- [64] D.H. Berns, M.A. Cappelli, *Appl. Phys. Lett.* **68** (19) (1996) 2711
- [65] W.J. Zhang, S. Matsumoto, *Appl. Phys. A* **71** (2000) 469
- [66] M. Lu, A. Bousetta, A. Bensaoula, K. Walters, A. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 622
- [67] S. Ulrich, J. Scherer, J. Schwan, I. Barzen, K. Jung, M. Scheib, H. Ehrhardt, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 909
- [68] T. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 786
- [69] N. Tanabe, T. Hayashi, M. Iwaki, *Diam. Relat. Mater.* **1** (1992) 151
- [70] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, R. Kassing, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 272
- [71] P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin, W.G. Wolfer, T.A. Friedmann, G.F. Cardinale, D.G. Howitt, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 2925
- [72] S. Ulrich, J. Schwan, W. Donner, H. Ehrhardt, *Diam. Relat. Mater.* **5** (1996) 548
- [73] D.R. McKenzie, W.D. McFall, H. Smith, B. Higgins, R.W. Boswell, A. Durandet, B.W. James, I.S. Falconer, *Nucl. Instr. & Meth. B* **106** (1995) 90
- [74] J. Hahn, F. Richter, R. Pintaske, M. Röder, E. Schneider, T. Welzel, *Surf. Coat. Technol.* **92** (1996) 129
- [75] J. Hahn, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 1997
- [76] P.B. Mirkarimi, D.L. Medlin, K.F. McCarty, D.C. Dibble, W.M. Clift, J.A. Knapp, J.C. Barbour, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 1617
- [77] P.B. Mirkarimi, D.L. Medlin, K.F. McCarty, J.C. Barbour, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2813
- [78] J.J. Cuomo, J.P. Doyle, J. Brudley, J.C. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 466
- [79] S. Reinke, M. Kjuhr, W. Kulisch, *Diam. Relat. Mater.* **5** (1996) 508
- [80] D.L. Medlin, T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, G.F. Cardinale, K.F. McCarty, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 3567
- [81] S. Weissmantel, G. Reisse, *Thin Solid Films* **355** (1999) 256
- [82] H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsäss, C. Ronning, T. Zheleva, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 1552

- [83] L.B. Hackenberger, L.J. Pilione, R. Messier, G.P. Lamaze, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 1569
- [84] M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 375
- [85] G.P. Lamaze, R.G. Downing, L.B. Hackenberger, L.J. Pilione, R. Messier, *Diam. Relat. Mater.* **3** (1994) 728
- [86] D.J. Kester, K.S. Ailey, R.F. Davis, *Diam. Relat. Mater.* **3** (1994) 332
- [87] D.R. McKenzie, D.J.H. Cockayne, D.A. Muller, M. Murakawa, S. Miyake, S. Watanabe, P. Fallon, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 3007
- [88] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Elastizitätstheorie*, (Akademie-Verlag, Berlin, 1965) S. 16, Gl. 5.12
- [89] G.F. Cardinale, D.L. Medlin, P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.G. Howitt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 196
- [90] K.F. McCarty, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 2749
- [91] K.F. McCarty, *Diam. Relat. Mater.* **6** (1997) 1219
- [92] M. Schubert, B. Rheinländer, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Röder, F. Richter, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1819
- [93] M.F. Plass, W. Fukarek, A. Kolitsch, N. Schell, W. Möller, *Thin Solid Films* **305** (1997) 172
- [94] D.L. Medlin, T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, M.J. Mills, K.F. McCarty, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 7884
- [95] Y. Yamada-Takamura, O. Tsuda, H. Ichinose, T. Yoshida, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 10351
- [96] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, *Diam. Relat. Mater.* **3** (1994) 341
- [97] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, *Surf. Coat. Technol.* **74/75** (1995) 723
- [98] D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 773
- [99] T. Klotzbücher, E.W. Kreutz, *Diam. Relat. Mater.* **7** (1998) 1219
- [100] D.R. McKenzie, W.D. McFall, S. Reisch, B.W. James, I.S. Falconer, R.W. Boswell, H. Persing, A.J. Perry, A. Durandet, *Surf. Coat. Technol.* **78** (1996) 255
- [101] H. Windischmann, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 1800
- [102] C.A. Davis, *Thin Solid Films*, **226** (1993) 30
- [103] M.A. Djouadi, D. Bouchier, P. Müller, G. Sené, 9th Int. Colloq. on Plasma Processes (CIP93), Antibes, France, June, 1993, Societe Francaise du Vide, 1993

- [104] A. Klett, R. Freudenstein, M.F. Plass, W. Kulisch, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 86
- [105] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10468
- [106] S. Ulrich, H. Ehrhardt, J. Schwan, W. Donner, H. Dosch, P. Widmayer, P. Ziemann, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 269
- [107] C. Weissmantel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (1981) 179
- [108] H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, C. Ronning, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 153
- [109] C. Ronning, H. Feldermann, H. Hofsäss, *Diam. Relat. Mater.* **9** (2000) 1767
- [110] W. Fukarek, C. Fitz, accepted in *Surf. Coat. Technol.*
- [111] R. Koch, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 529
- [112] R. Venkatraman, P. R. Besser, J. C. Bravman, S. Brennan, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 328
- [113] W. Donner, S. Chamera, A. Rühm, H. Dosch, S. Ulrich, H. Ehrhardt, *Appl. Phys. A* **65** (1997) 1
- [114] W. Donner, H. Dosch, S. Ulrich, H. Ehrhardt, D. Abernatly, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 777
- [115] J. A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz, P. Vogel, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4579
- [116] A. Klett, R. Freudenstein, M.F. Plass, W. Kulisch, *Surf. Coat. Technol.* **125** (2000) 190
- [117] P. Scheible, A. Lunk, *Thin Solid Films*, **364** (2000) 40
- [118] G. G. Stoney, *Royal Soc. Proc.* **82**, No. A553 (1909) 172
- [119] R. Koch, H. Leonhard, G. Thurner, R. Abermann, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990) 3859
- [120] J.W. Gerlach, T. Kraus, S. Sienz, M. Moske, M. Zeitler, B. Rauschenbach, *Surf. Coat. Technol.* **103** (1998) 281
- [121] C.A. Volkert, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 3521
- [122] J.A. Floro, E. Chason, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **406** (1996) 491
- [123] N. Honda, F. Shoji, S. Kidoguchi, Y. Hamada, M. Nagata, K. Oura, *Sensors and Actuators A* **62** (1997) 663
- [124] M. Bicker, U. Hülsen, U. Laudahn, A. Pundt, U. Geyer, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 460

- [125] G. Moulard, G. Contoux, G. Motyl, G. Gardet, M. Courbon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 736
- [126] C. Fitz, W. Fukarek, A. Kolitsch, W. Möller, *Surf. Coat. Technol.* **128-129** (2000) 292
- [127] K. Yamamoto, M. Keunecke, K. Bewilogua, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **10** (2000) 225
- [128] X. A. Zhao, C. W. Ong, K. F. Chan, Y. M. Ng, Y. C. Tsang, C. L. Choy, P. W. Chan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 2297
- [129] H. Holleck, F. Kimm, A. Kratzsch, M. Stüber, S. Ulrich, C.I. Chiang, O. Meyer, Superharte PVD-Schichten aus dem System B-C-N, Proc. 14th Int. Plansee Seminar '97, Reutte, Tyrol, Austria, 12-16 May, (1997)
- [130] S. Ulrich, T. Theel, J. Schwan, H. Ehrhardt, *Surf. Coat. Technol.* **97** (1997) 45
- [131] R. Clarke, D. Litvinov, C.A. Taylor II, *Diam. Relat. Mater.* **7** (1998) 360
- [132] K. Yasutake, J. Murakami, M. Umeno, H. Kawabe, *Jap. J. Appl. Phys.* **21** (1982) L288
- [133] D. Litvinov, R. Clarke, C.A. Taylor II, D. Barlett, *Mat. Sci. & Eng.* **B66**, (1999) 79
- [134] M. Murakawa, S. Watanabe, S. Miyake, *Diamond Films Technol.* **1** (1991) 55
- [135] P. Widmayer, D. Schwertberger, M.J. Wenig, P. Ziemann, A. Bergmaier, G. Dollinger, *Diam. Relat. Mater.* **7** (1998) 1503
- [136] J. Ullmann, E. E. Baglin, A. J. Kellock, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2980
- [137] A. Kolitsch, E. Richter, H. Dummer, U. Roland, J. Ullmann, *Nucl. Instr. & Meth. B* **106** (1995) 511
- [138] V. Vahedi, Dissertation, University of California, Berkeley, 1993
- [139] T. Majeed, D. J. Strickland, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26** (1997) 335
- [140] D. Bouchier, W. Möller, *Surf. Coat. Technol.* **51** (1992) 190
- [141] W. Fukarek, Proc. 7th. Int. Symp. Trends and Applications of Thin Films, TATF '2000, Nancy, 28-30 March 2000, 1-10
- [142] High current ion implanter series-1090, DANFYSIK A/S, Mollehaven 31, DK-4040 Jyllinge, Denmark
- [143] Single axis PSD SSO-EL65-4W4, Silicon Sensor GmbH, 12459 Berlin, Germany
- [144] W. A. Brantley, *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 534

- [145] A. Brenner, S. Senderoff, National Bureau of Standards No. RP1954 42 (1949) 105
- [146] K. Röhl, J. Appl. Phys. **47** (1976) 3224
- [147] K. Dahmen, S. Lehwald, H. Ibach, Surf. Sci. **446** (2000) 161
- [148] J.A. Woollam, W.A. McGahan, B. Johs, Thin Solid Films **241** (1994) 44
- [149] M-44 Ellipsometer hergestellt von J.A. Woollam Co., Inc. Lincoln, NE, USA 68508
- [150] W. Fukarek, H. Kersten, J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) 523
- [151] R. Poerschke, O. Madelung (Eds.), Semiconductor group IV and III-V compounds, Springer, Berlin, (1991)
- [152] W. Fukarek, O. Kruse, A. Kolitsch, W. Möller, Thin Solid Films **308-309** (1997) 38
- [153] H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik, Springer, Berlin, (1980)
- [154] P.J. Gielisse, S.S. Mitra, J.N. Plendl, R.D. Griffis, L.C. Mansur, R. Marshall, E.A. Pascoe, Phys. Rev. **155** (1967) 1039
- [155] R. Geick, C.H. Perry, G. Rupprecht, Phys. Rev. **146** (1966) 543
- [156] D.W. Berreman, Phys. Rev. **130** (1963) 2193
- [157] S. Fahy, C.A. Taylor II, R. Clark, Phys. Rev. B **56** (1997) 12573
- [158] M.F. Plass, W. Fukarek, A. Kolitsch, W. Möller, Nucl. Instr. & Meth. B **127-128** (1997) 857
- [159] Magna-IR Spektrometer 750 hergestellt von Nicolet Inst. Co., Madison, WI, USA 53711-4495
- [160] M.F. Plass, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1997
- [161] I.W. Boyd, J.I.B. Wilson, J. Appl. Phys. **53** (1982) 4166
- [162] W. Fukarek, R.A. Yankov, W. Skorupa, Surface and Interface Analysis, **24** (1996) 243
- [163] S. Fahy, Phys. Rev. B **53** (1996) 11884(E)
- [164] M. Cardona, E. Anastassakis, Phys. Rev. B **54** (1996) 14888
- [165] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York (1985)
- [166] U. Kreissig, R. Grötschel, R. Behrisch, Nucl. Instr. & Meth. B **85** (1994) 71
- [167] L.R. Doolittle, Nucl. Instr. & Meth. B **9** (1985) 344

- [168] M.F. Plass, W. Fukarek, A. Kolitsch, M. Mäder, W. Möller, *Phys. Stat. Sol. A* **155** (1996) K1
- [169] *Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, Landolt/Börnstein New Series, vol. **III/17a**, Springer, Berlin, (1982) 151
- [170] JCPDS-ICDD, PDF-Datei (1993)
- [171] T. Soma, S. Sawaoka, S. Saito, *Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 755
- [172] cBN Filme hergestellt mit einem Hohlkathodenverdampfer in der Arbeitsgruppe von A. Lunk, IPF, Universität Stuttgart
- [173] M. Zeitler, S. Sienz, B. Rauschenbach, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 597
- [174] M. Zeitler, S. Sienz, H. Neumann, M. Zeuner, J.W. Gerlach, B. Rauschenbach, *Nucl. Instr. & Meth. B* **139** (1998) 327
- [175] S. Ilias, V. Stambouli, J. Pascallon, D. Bouchier, G. Nouet, *Diam. Relat. Mater.* **7** (1998) 391
- [176] Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 2753
- [177] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, C.A. Davis, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 139
- [178] D.J. Kester, K.S. Ailey, D.J. Lichtenwalner, R.F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 3074
- [179] W. Fukarek, O. Kruse, published results
- [180] D. Schneider, B. Schultrich, *Surf. Coat. Technol.* **98** (1998) 962
- [181] G.F. Cardinale, D.G. Howitt, K.F. McCarty, D.L. Medlin, P.B. Mirkarimi, N.R. Moody, *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996) 1295
- [182] *Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, Landolt/Börnstein New Series, vol. **III/17a**, Springer, Berlin, (1982) 150
- [183] J. Ullmann, *Thin Solid Films* **328** (1998) 43
- [184] S. Ulrich, H. Ehrhardt, T. Theel, J. Schwan, S. Westermeyer, M. Scheib, P. Becker, H. Oechsner, G. Dollinger, A. Bergmaier, *Diamond Relat. Mater.* **7** (1998) 839
- [185] A. Anders (Ed.), *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*, John Wiley & Sons, New York, (2000)

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Mitarbeitern im Institut danken, die zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben, insbesondere

- Prof. W. Möller für die Möglichkeit, diese Arbeit im Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrums Rossendorf durchführen zu können.
- Dr. W. Fukarek für die engagierte Betreuung während der letzten 3 Jahre, sowie die in-situ Ellipsometriemessungen und deren Auswertung. Ohne seine Betreuung, Fachkompetenz und Diskussionsbereitschaft wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form entstanden.
- Prof. E. Wieser für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und die kritische Durchsicht dieses Schriftstücks.
- Dr. A. Kolitsch für die zuvorkommende Unterstützung bei IBAD-Experimenten und die gute Zusammenarbeit.
- Dr. R. Grötschel und Dr. U. Kreissig für RBS- bzw. ERD-Analysen und die Bereitschaft viele Fragen zur Ionenstrahlanalytik zu beantworten.
- Dr. A. Mücklich für TEM-Messungen und die stetige Diskussionsbereitschaft, sowie Frau A. Kunz und Frau M. Mißbach für die Präparation der Proben.
- Dr. B. Schmidt und seiner Gruppe für die äusserst zuverlässige und schnelle Präparation der Siliziumbiegebalken.
- Dr. M. Seidel für seine zuvorkommende Unterstützung beim Aufbau der Messelektronik.
- Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, insbesondere Herrn G. Anwandt, für die Hilfe beim Aufbau der in-situ Spannungsmessung und bei allen Umbauarbeiten an der IBAD-Anlage.
- Dr. H.-G. Boyen (Universität Ulm, Abteilung Festkörperphysik) für offene Diskussionen und einen regen Gedankenaustausch hinsichtlich der Implantationsexperimente, sowie wichtige Hinweise zur Steuerung des Elektronenstrahlverdampfers.
- G. Winkler und I. Winkler für den Betrieb des Implanters und die Unterstützung rund um die IBAD-Anlage.

- Allen Doktorranden, Assistenten und Gastwissenschaftlern für das angenehme Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung.
- Den Mitarbeitern der Abteilung für Ionenimplantation (FWII) für die vielgestaltige Hilfe und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und nur unter Benutzung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben. Die aus fremden Quellen oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Arbeit wurde am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrums Rossendorf unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. W. Möller angefertigt.

Die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 erkenne ich an.

Rossendorf, den 16. Juni 2001

Thesen

1. Infolge des für die cBN-Keimbildung und das cBN-Wachstum essentiellen Ionenbeschusses entstehen in cBN-Schichten sehr grosse intrinsische Druckspannungen von bis zu -25 GPa. Die Dicke der Schichten ist daher typischerweise auf wenige 100 nm limitiert, so dass eine technologische Nutzung von cBN-Schichten gegenwärtig nicht möglich ist.
2. Basierend auf dem Biegebalkenprinzip wurde ein Instrument zur in-situ Spannungsmessung aufgebaut. Thermisch verursachte Dejustagen des Probenhalters werden durch Anwendung eines Zweistrahl-Prinzips effektiv kompensiert, so dass in-situ Biegebalkenkrümmungsmessungen während der Schichtabscheidung; einer Temperung oder Implantation möglich sind. In Verbindung mit der Wachstumsrate, welche aus in-situ simultan zur Abscheidung gemessenen Ellipsometriedaten ermittelt wird, kann die tiefenaufgelöste (instantane) Spannung erstmals mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich berechnet werden.
3. Ferner wurden Dichtetiefenprofile in Nanometer-Auflösung aus der mit einem Quarzmonitor gemessenen Boratomankunftsrate und der Schichtwachstumsrate berechnet, wobei Zerstäubungseffekte infolge der ionenstrahlgestützten Abscheidung durch Kalibrierung auf die mit ERD gemessene Borflächenbelegung berücksichtigt wurden.
4. Die Korrelation zwischen den Tiefenprofilen der Spannung und der Dichte mit der aus TEM-Aufnahmen ermittelten Lagenstruktur (cBN/tBN+cBN/tBN/Si) der cBN-Schichten wird diskutiert.
5. Es wird gezeigt, dass erst signifikant Spannung in der Schicht erzeugt wird, wenn die maximale Reichweite der Ionen (für $E_{ion} = 500$ eV etwa 4 nm) in der wachsenden Schicht liegt. Dies bedeutet, dass weder im Volumen des *Thermal-Spikes* noch durch die Schädigung des Siliziumsubstrates signifikant Spannung erzeugt wird.
6. Es wird gezeigt, dass nachfolgend ein Spannungsmaximum von bis zu -12 GPa entsteht, wenn die Reichweite voll in der wachsenden Schicht liegt. cBN nukleiert dabei nicht notwendigerweise im Maximum des Spannungstiefenprofils. Im Fall einer reinen tBN-Schicht wächst die Schicht im weiteren Verlauf mit einer Spannung von typischerweise -5 GPa.
7. Beim Wachstum einer cBN-Schicht steigt mit der Koaleszenz der cBN-Kristallite die Spannung wieder auf rund -12 GPa an und bleibt im weiteren Verlauf konstant. Anhand des reproduzierbaren Knicks in den *FPUW*-Daten bei der Koaleszenz der cBN-Kristallite kann cBN-Wachstum während der Messung nachgewiesen werden.

8. Es wird keine Verdichtung der tBN-Zwischenschicht beobachtet, vielmehr steigt die Dichte erst mit der cBN-Nukleation auf die Dichte von cBN an und bleibt nach der Koaleszenz der Kristallite konstant.
9. Das instantane Spannungstiefenprofil bleibt nach der Schichtabscheidung bis auf einen wenige nm breiten Bereich nahe der Substrat-Schicht-Grenzfläche unverändert, wie eine Zerstäubungstiefenprofilierung mit Argon-Ionen zeigt, d.h. es wird weder eine Spannungsrelaxation in der BN-Schicht noch eine plastische Verformung des Siliziumsubstrates beobachtet.
10. Der Zusammenhang zwischen der intrinsischen Spannung und den Depositionsparametern wird umfassend untersucht, wobei gezeigt wird, dass eine Reduzierung der Spannung zwar möglich ist, aber gleichzeitig das cBN-Wachstum destabilisiert wird. Damit wird die essentielle Rolle von Punktdefekten für das cBN-Wachstum belegt.
11. Mechanische Spannungen werden erstmals während einer Temperung von BN-Schichten gemessen. Sowohl für cBN- als auch für tBN-Schichten wird erst eine Spannungsrelaxation beobachtet, wenn die Depositionstemperatur überschritten wird. Für kleinere Temperaturen werden nur Änderungen aufgrund der thermischen Spannung gemessen, wobei sowohl in tBN als auch cBN die thermische Spannung tensil ist und $\Delta S/\Delta T = 1.1 \pm 0.1$ MPa/K beziehungsweise $\Delta S/\Delta T = 1.62 \pm 0.1$ MPa/K beträgt.
12. Es wird weiter gezeigt, dass die Spannungsrelaxation durch Tempern oberhalb der Depositionstemperatur in tBN und cBN durch eine exponentielle Zerfallsfunktion mit ähnlichen Zeitkonstanten beschrieben werden kann. An der Spannungsrelaxation sind aber verschiedene Mechanismen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten und einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien beteiligt.
13. Bei gleicher Temperung wird in tBN etwa 1.5 mal mehr Spannung relaxiert als in cBN. Desweiteren wird das Spannungstiefenprofil durch eine Temperung, ausser einem Bereich nahe der Substrat-Schicht-Grenzfläche, nicht beeinflusst.
14. PIRR-Messungen, welche an unbehandelten und getemperten Schichten durchgeführt wurden, zeigen einheitlich, dass während des Temperns die Nahordnung in den tBN- und cBN-Schichten verbessert wird. Weiter wird gezeigt, dass die Position des transversal optischen cBN-Phonons nicht für eine Bestimmung der intrinsischen Spannungen in cBN-Schichten benutzt werden kann.
15. Es werden erstmals in-situ Spannungsmessungen während einer Nachimplantation von Argon in cBN-Schichten durchgeführt. Der Vergleich der Ar⁺-Implantationen bei 340°C mit Implantationen bei RT und nachfolgender Temperung zeigt, dass, bezogen auf die gleiche Spannungsrelaxation, nach einer Implantation bei 340°C der *sp*³-Bindungsanteil weniger reduziert wird. Für eine Spannungsrelaxation von -8 GPa auf -1.4 GPa bleiben in diesem Fall 70% der *sp*³-Bindungen erhalten. Dieses Ergebnis legt nahe, gering verspannte cBN-Schichten unter simultanem mittlere-energetischen Ionenbeschuss herzustellen.

16. Die PIRR-Messungen zeigen, dass die Verschiebung der cBN-Phononresonanzfrequenz ω_0 weder mit der implantierten Fluenz noch mit der Spannungsrelaxation korreliert. Die cBN-Phononresonanzfrequenz ω_0 kann daher keine Aussagen über die Spannungsrelaxation in dünnen cBN-Schichten nach einer Ionenimplantation liefern.
17. Als Hauptergebnis der Arbeit wird das kontinuierliche Wachstum von gering ver-spannten (-1.4 GPa) cBN-Schichten unter simultanem mittlere-nergetischen Beschuss sowohl mit Argon- (70 keV) als auch mit Stickstoff-Ionen (35 keV) demonstriert.
18. Die erzielte Spannungsrelaxation durch mittlere-nergetische Ar^+ - bzw. N^+ -Implanta-tion ist gleich für den Fall, dass im stationären Schadensprofil die gleiche Anzahl von Verlagerungen erzeugt wird. Dies belegt, dass Atomverlagerungen und nicht Korn-grenzeffekte die Hauptursache für die Spannungsrelaxation sind.
19. Die Stöchiometrie der cBN-Schichten wird durch die Bestrahlung mit Argon von na-hezu stöchiometrischen Schichten zu borreichen Schichten verändert ($B/N = 1.13$). Im Gegensatz dazu wird die Stöchiometrie der Schichten durch die mittlere-nergetische Bestrahlung mit Stickstoff nicht beeinflusst ($B/N = 1.02$).
20. Das Wachstum von μm dicken cBN-Schichten sollte mit der vorgestellten Kom-bination von Abscheidung und Implantation möglich sein. Als Abscheideverfahren sind Magnetronsputterverfahren aufgrund der hohen und konstanten Abscheide-rate denkbar, wobei die zusätzliche simultane mittlere-nergetische Ionenbestrahlung zum Beispiel durch einen PII- (englisch *plasma immersion implantation*) Prozess ermöglicht werden kann.