

Plasmagestützte Prozesse zur Abscheidung neuer Hartstoffschichten

vom Fachbereich Materialwissenschaft
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium)

genehmigte Dissertation

von
DIPLOM-PHYSIKER DIRK HEGEMANN
aus Hanau

Referent: Prof. Dr. R. Riedel

Koreferent: Dr. C. Oehr

Drittgutachter: Prof. Dr. H. Hahn

Tag der Einreichung: 26.05.1999

Tag der mündlichen Prüfung: 07.07.1999

Darmstadt 1999

Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet
Disperse Feststoffe TU Darmstadt

Band 8

Dirk Hegemann

**Plasmagestützte Prozesse
zur Abscheidung neuer Hartstoffschichten**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Hegemann, Dirk:

Plasmagestützte Prozesse zur Abscheidung neuer Hartstoffschichten/

Dirk Hegemann. - Als Ms. gedr. - Aachen: Shaker, 1999

(Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet

Disperse Feststoffe TU Darmstadt; Bd. 8)

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6356-5

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6356-5

ISSN 1434-503X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

con science
conscience
- just think it over
MTV-Spot (1997)

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1996 bis April 1999 innerhalb einer Kooperation der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft, mit dem Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart.

Mein Dank gilt dabei vor allem Prof. Dr. Ralf Riedel, TU Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Disperse Feststoffe, für die Betreuung dieser Doktorarbeit sowie für das große Interesse und die regen Diskussionen.

Ebenso sei dem Institutsleiter des Fraunhofer-Instituts für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (FhIGB) Stuttgart, Prof. Dr. Herwig Brunner, und dem Abteilungsleiter Grenzflächenverfahrenstechnik (GVT) dieses Instituts, Dr. Christian Ohr, für die Ermöglichung dieser Arbeit gedankt.

Die beschriebenen Experimente wurden am FhIGB Stuttgart durchgeführt. Dabei danke ich besonders den GVT-Mitarbeitern, Ingeborg Bünger, Bentsian (Ben) Elkin, Dr. Bernd Janocha, Edmund Kurz, Heinrich (Heiner) Malthaner, Jens Matheis, Joachim Mayer, Dr. Michael Müller, Dr. Christian Ohr, Dieter Renzow, Monika Riedl, Dr. Bernd Schindler, Vincenzo Sciarratta, Laila Sprattler, Dr. Günter Tovar und Dr. Uwe Vohrer für die Unterstützung, Diskussionsbereitschaft und Kollegialität.

Weiterhin Dank an die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Prof. Riedel, Christine Engel, Claudia Fasel, Dr. Andreas Gabriel, Dr. Axel Greiner, Dr. Nicole Hering, Alexander Klonczynski, Dr. Christoph Konetschny, Dr. Edwin Kroke, Dr. Emmanuel Lecomte, Jeffrey (Jeff) Nicolich, Dr. Lutz Marc Ruwisch, Dr. Gerd Scheying und Marcus Schwarz, für die angenehme Zusammenarbeit trotz der räumlichen Distanz.

Für die Unterstützung und Durchführung verschiedener Messungen möchte ich Joachim Mayer, Monika Riedl (beide FhIGB), Martin Eckel (FhG-IPA Stuttgart), Bettina Ströbel (MPA Darmstadt), Jeffrey Nicolich, Claudia Fasel (beide TUD) sowie Dr. B. Schultrich (FhG-IWS Dresden) hervorheben.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung vielfältiger Art, und „very special thanx“ schließlich meiner Frau Elke und meinem Sohn Pascal, die nicht zuletzt zu dem Fortschritt dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	1
2 Einführung	5
2.1 Hartstoffschichten	5
2.2 Plasmen.....	7
2.3 Plasmagestützte Abscheideprozesse.....	10
2.4 Einkomponentenvorstufen.....	13
3 Plasmaabscheidung von BCN-Schichten.....	15
3.1 Stand der Forschung.....	16
3.1.1 Eigene Vorarbeiten.....	17
3.2 Plasmareaktor	18
3.2.1 Experimenteller Aufbau	18
3.2.2 Gaszuleitung.....	19
3.2.3 Plasmagenerierung.....	21
3.2.4 Übertrag der Abscheidebedingungen.....	21
3.3 Borcarbonitrid-Abscheidung.....	23
3.3.1 Probenpräparation.....	23
3.3.2 Precursoren	23
3.3.3 Experimente	24
3.4 Ergebnisse	26
3.4.1 BCN-Schichten	26
3.4.2 Haftung.....	28
3.4.3 Chemische Zusammensetzung.....	29
3.4.4 Bindungstypen.....	32
3.4.5 Interne Spannungen	34
3.4.6 Einfluß der Substrattemperatur.....	35
3.4.7 Einfluß der Precursoren	37
3.4.8 Thermische Auslagerung der BCN-Schichten	38
3.5 Diskussion.....	39
3.5.1 Einfluß der Bias-Spannung	39
3.5.2 Härte.....	41
3.5.3 Wasserstoffanteil.....	44
3.6 Ausblick	45
4 Plasmaabscheidung von SiBCN-Schichten.....	47
4.1 Stand der Forschung.....	48
4.2 Silicium Borcarbonitrid-Abscheidung.....	49
4.2.1 Probenpräparation.....	49
4.2.2 Precursor	49
4.2.3 Experimente	50

4.3 Ergebnisse	51
4.3.1 SiBCN-Schichten	51
4.3.2 Haftung	52
4.3.3 Chemische Zusammensetzung	53
4.3.4 Bindungstypen	54
4.3.5 Interne Spannungen	57
4.3.6 Einfluß der Substrattemperatur	57
4.3.7 Thermische Auslagerung der SiBCN-Schichten	57
4.4 Diskussion	60
4.4.1 Härte	60
4.4.2 Wasserstoffanteil	61
4.4.3 Vergleich der SiBCN- mit BCN-Schichten	62
4.4.4 Beschichtung von Formkörpern	64
4.5 Ausblick	65
5 Plasmaabscheidung von SiO_x-Schichten	67
5.1 Stand der Forschung	68
5.2 Plasmaanlagen	69
5.2.1 Tischreaktor	70
5.2.2 A3 Reaktor	71
5.2.3 Gaszuleitung	72
5.2.4 Übertrag der Abscheidebedingungen	73
5.3 Abscheidung quarzähnlicher Schichten	75
5.3.1 Probenpräparation	75
5.3.2 Precursor	76
5.3.3 Plasmapolymerisation	77
5.3.4 Plasma CVD	77
5.3.5 Substratmaterialien	78
5.3.6 Experimente	79
5.4 Ergebnisse	81
5.4.1 SiO _x -Schichten	81
5.4.2 Haftung auf Kunststoffen	83
5.4.3 Chemische Zusammensetzung	86
5.4.4 Bindungstypen	87
5.4.5 Mechanische Eigenschaften	89
5.4.6 Einfluß der Substrattemperatur	89
5.4.7 Einfluß der Gasströmung	90
5.4.8 Beschichtung dreidimensionaler Strukturen	91
5.4.9 Beschichtung von Titan	92
5.5 Diskussion	93
5.5.1 Einfluß des O ₂ /HMDSO-Verhältnisses	93
5.5.2 Wasserstoffanteil	94
5.5.3 Oberflächentopologie	99
5.5.4 Formkörper-Beschichtung	101
5.6 Ausblick	103

6 Theorie	105
6.1 Glimmentladungs-Plasmen	106
6.1.1 Plasmakörper	106
6.1.2 Plasmamandzone	112
6.1.3 Plasmaheizen	113
6.1.4 Absorbierte Leistung	115
6.1.5 Teilchenbombardement	115
6.2 Prozeßgase	118
6.2.1 Argon	118
6.2.2 Helium	118
6.2.3 Stickstoff	119
6.2.4 Sauerstoff	119
6.2.5 Reaktivgase	120
6.3 Ergebnisse	121
6.3.1 Unabhängige Größen	121
6.3.2 Abhängige Größen	122
6.2 Ausblick	127
 Anhang A Schicht-Charakterisierung	 129
Anhang B Differentialgleichung	137
Anhang C Verwendete Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren	139
Literaturverzeichnis	141

1 Zusammenfassung

Eine wesentliche Aufgabe der Materialforschung liegt in der Entwicklung neuer Schlüsseltechnologien. Neuartige Werkstoffe mit ungewöhnlichen Eigenschaftsprofilen ermöglichen Anwendungen, die bisher nicht realisiert werden können. So versprechen z. B. Materialien, die aus den Elementen Silicium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und/oder Sauerstoff gebildet werden, besondere Hartstoffeigenschaften. Diese Elemente besitzen das Potential, kurze, kovalente, gerichtete Bindungen einzugehen. Ziel dieser Arbeit ist es daher, Hartstoffschichten im System Si-B-C-N-O als Verschleißschutz- und Barrierschichten zu untersuchen.

Zur Abscheidung der neuartigen Schichten werden physikalische, plasmagestützte Verfahren angewandt. Das verwendete Glimmentladungsplasma wird durch 13,56 MHz-Hochfrequenzanregung aktiviert, wodurch sich homogene Plasmen ergeben, deren Energieinhalt über die beweglicheren Elektronen eingekoppelt wird. Diese erreichen dadurch Temperaturen im eV-Bereich, während die schweren Teilchen nahe Raumtemperatur verbleiben. Dadurch können gasförmige Ausgangssubstanzen, die der Glimmentladung beigelegt werden, wirksam durch Elektronenstöße fragmentiert werden und zur Abscheidung auf einem Substrat bei niedrigen Temperaturen beitragen. In den Plasmarandzonen durch elektrische Felder beschleunigte Ionen unterstützen dabei die Bildung bestimmter Phasen durch die Anregung von Oberflächendifusionsprozessen. Insbesondere kann die Substrattemperatur zwischen 50 und 400 °C gehalten werden, wenn Einkomponentenvorstufen zur Schichterzeugung eingesetzt werden.

Die bestimmenden externen Parameter stellen Leistung bzw. Potentialverhältnisse, Druck, Temperatur, Flüsse und Gasströmung bzw. Geometrie des Reaktors dar, die internen sind Elektrentemperatur und Plasmadichte. Bei der Anlagenentwicklung in dieser Arbeit wird berücksichtigt, daß die Entladung in der gesamten Plasmakammer brennt, um homogene, gut definierte Entladungen zu erzeugen, und daß eine Prallströmung zum Substrat vorliegt. Druck (um 50 Pa) und Temperatur werden im wesentlichen konstant gehalten. Durch Übertrag der Potentialverhältnisse und Flüsse gelingt die Hochskalierung dieser Reaktoren. Aus den gemessenen Potentialen lassen sich mit Hilfe einer selbstkonsistenten Theorie die internen Parameter ableiten und das Teilchenbombardement während der Abscheidung errechnen, wodurch die plasmagestützten Prozesse umfassend charakterisiert werden.

Die erzeugten Beschichtungen wiederum werden mit Oberflächencharakterisierungsmethoden, wie z. B. Auger-Elektronen-Spektroskopie, Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse, Infrarot-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Mikroindenter-Messungen, umfassend analysiert.

Zur Abscheidung von Borcarbonitrid-Schichten werden die Precursoren Pyridin-Boran und Triazaborabicyclodecan zusammen mit den Trägergasen Ar, He oder N₂ (Verhältnis 1:50) verwendet und der Leistungseintrag über einen großen Bereich variiert. Bei niedrigen Leistungen entstehen relativ weiche Schichten, da die Ausgangssubstanzen wenig fragmentieren und deren chemische Zusammensetzung die Schichtabscheidung diktiert. Bei erhöhtem Leistungseintrag ergeben sich metastabile BCN-Zusammensetzungen (B₂C₅N), die nicht mehr von den Elementverhältnissen in den Precursoren abhängen. Diese BCN-Materialien finden sich ebenfalls in thermischen CVD-Prozessen. Bei weiter gesteigertem Leistungseintrag machen sich durch die erhöhten elektrischen Felder in den Plasmarandzonen ionengestützte Effekte wie chemisches Ätzen bemerkbar, und es kommt zu einer Verdichtung und Steigerung des sp³-hybridisierten Anteils des Borcarbonitrids, was sich in günstigen mechanischen Eigenschaften äußert. Auf diese Weise lassen sich amorphe, kohlenstoffreiche BCN-Schichten mit einer Dicke von ca. 1 µm haftfest abscheiden, die eine Härte von 13,5 GPa aufweisen. Die internen Spannungen sind dabei gegenüber kubischem Bornitrid deutlich reduziert und die Temperaturbeständigkeit gegenüber diamantähnlichen Schichten erhöht.

Durch die Verwendung eines Borosilazans wird das B-C-N-System um Silicium erweitert. Dadurch gelingt eine Stabilisierung der tetragonal koordinierten Bindungen und eine Reduktion der internen Spannungen. Bei gemäßigttem Leistungseintrag lassen sich ebenfalls SiBCN-Schichten reproduzieren, die in thermischen CVD-Prozessen erzeugt werden. Durch die ionengestützte Abscheidung bei höheren Leistungen kann wiederum eine Steigerung der Härte bis über 30 GPa herbeigeführt werden, wobei die chemische Zusammensetzung und Härte analog zur BCN-Abscheidung skaliert. Die mehrere Mikrometer dicken, amorphen Schichten überstehen eine fünfständige thermische Auslagerung bei 1200 °C, wobei die Härte um etwa 25% reduziert wird. Diese Eigenschaften neben einer passivierenden, sauerstoffhaltigen Oberflächenschicht befähigen die SiBCN-Schichten zum Verschleißschutz und als Oxidationsbarriere.

Zur kratzfesten Beschichtung von temperatursensitiven Materialien wie Kunststoffe werden quarzähnliche Schichten untersucht, wobei im wesentlichen das Verhältnis der Ausgangssubstanzen Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff variiert wird. Oberhalb einem O₂/HMDSO-Verhältnis von 6:1 ergeben sich transparente Schichten mit niedrigem CH-Gehalt, die einer (amorphen) SiO₂-Matrix entsprechend aufgebaut sind. Die Reaktorgeometrie ermöglicht die homogene Beschichtung von Flächen etwa der Größe DIN A4. Durch gemäßigtes Ionenbombardement gelingt wiederum

die Verdichtung der SiO_x -Schichten, wodurch sie als Verschleißschutz- und Barrierschichten dienen. Weiterhin wird die Spaltgängigkeit der Plasmaabscheidung betrachtet, um dreidimensionale Formkörper mit Vertiefungen und Spitzen im Millimeterbereich konform zu beschichten. Dabei sind Schichtdicken oberhalb $2\text{ }\mu\text{m}$ erforderlich.

Durch das verwendete Plasmaverfahren lassen sich dünne Schichten im System Si-B-C-N-O mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften abscheiden. Gerade SiBCN-Schichten zeigen für $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schichten gute Haftfestigkeit, hohe Härte und Temperaturbeständigkeit, wodurch sie für Hochtemperaturanwendungen in Frage kommen. Für die kratzfeste Beschichtung von Kunststoffen eignen sich vor allem quarzähnliche Schichten, da sie transparent sind, gut haften und die Härte von Glas aufweisen. Dadurch wird das Einsatzgebiet für Kunststoffe, z. B. als Ersatz für Glas, deutlich vergrößert. Die Plasmaprozesse sind zudem so ausgelegt, daß eine Hochskalierung des Verfahrens möglich ist.