

**Jochen Ulmer**

**Optimierung der Plasmaparameter zur  
Abscheidung von kubischem Bornitrid in  
Hohlkatodenbogen**

**Diplomarbeit**

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 1995 Diplomica Verlag GmbH  
ISBN: 9783832417376

**Jochen Ulmer**

**Optimierung der Plasmaparameter zur Abscheidung  
von kubischem Bornitrid in Hohlkatodenbogen**



---

Jochen Ulmer

# **Optimierung der Plasmaparameter zur Abscheidung von kubischem Bornitrid in Hohlkatodenbogen**

**Diplomarbeit  
an der Universität Stuttgart  
November 1995 Abgabe**



***Diplomarbeiten Agentur***  
**Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey**  
**Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke**  
**und Guido Meyer GbR**

**Hermannstal 119 k**  
**22119 Hamburg**

**agentur@diplom.de**  
**www.diplom.de**

ID 1737

Ulmer, Jochen: Optimierung der Plasmaparameter zur Abscheidung von kubischem Bornitrid in Hohlkathodenbogen / Jochen Ulmer - Hamburg: Diplomarbeiten Agentur, 1999

Zugl.: Stuttgart, Universität, Diplom, 1995

---

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey, Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke & Guido Meyer GbR  
Diplomarbeiten Agentur, <http://www.diplom.de>, Hamburg  
Printed in Germany



**Diplomarbeiten Agentur**

## **Wissensquellen gewinnbringend nutzen**

**Qualität, Praxisrelevanz und Aktualität** zeichnen unsere Studien aus. Wir bieten Ihnen im Auftrag unserer Autorinnen und Autoren Wirtschaftsstudien und wissenschaftliche Abschlussarbeiten – Dissertationen, Diplomarbeiten, Magisterarbeiten, Staatsexamensarbeiten und Studienarbeiten zum Kauf. Sie wurden an deutschen Universitäten, Fachhochschulen, Akademien oder vergleichbaren Institutionen der Europäischen Union geschrieben. Der Notendurchschnitt liegt bei 1,5.

**Wettbewerbsvorteile verschaffen** – Vergleichen Sie den Preis unserer Studien mit den Honoraren externer Berater. Um dieses Wissen selbst zusammenzutragen, müssten Sie viel Zeit und Geld aufbringen.

**<http://www.diplom.de>** bietet Ihnen unser vollständiges Lieferprogramm mit mehreren tausend Studien im Internet. Neben dem Online-Katalog und der Online-Suchmaschine für Ihre Recherche steht Ihnen auch eine Online-Bestellfunktion zur Verfügung. Inhaltliche Zusammenfassungen und Inhaltsverzeichnisse zu jeder Studie sind im Internet einsehbar.

**Individueller Service** – Gerne senden wir Ihnen auch unseren Papierkatalog zu. Bitte fordern Sie Ihr individuelles Exemplar bei uns an. Für Fragen, Anregungen und individuelle Anfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung. Wir freuen uns auf eine gute Zusammenarbeit

### **Ihr Team der Diplomarbeiten Agentur**

Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey –  
Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke —  
und Guido Meyer GbR —————

Hermannstal 119 k —————  
22119 Hamburg —————

Fon: 040 / 655 99 20 —————  
Fax: 040 / 655 99 222 —————

[agentur@diplom.de](mailto:agentur@diplom.de) —————  
[www.diplom.de](http://www.diplom.de) —————

# INHALTSVERZEICHNIS

---

	SEITE
<b>I. THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>	
I.1 Einführung	7
I.2 Das hexagonale Bornitrid (h-BN)	7
I.2.1 Kristallstruktur und Bindungstyp	7
I.2.2 Gitterschwingungen von h-BN	9
I.3 Das kubische Bornitrid (c-BN)	12
I.3.1 Kristallstruktur und Bindungstyp	12
I.3.2 Gitterschwingungen von c-BN	13
I.3.3 Thermodynamische Betrachtungen	14
I.4 Die Schichtbildungsmodelle	17
I.4.1 Einführung	17
I.4.3 Das Sputtermodell	17
I.4.3 Das Stressmodell	21
I.4.4 Das Subplantationsmodell	25
<b>II. HERSTELLUNGSVERFAHREN</b>	
II.1 Einführung	28
II.2 Die CVD-Methoden	28
II.2.1 Das thermisch aktivierte RF-PACVD-Verfahren	29
II.2.2 Das ICP-CVD-Verfahren	30
II.2.3 Das MW-CVD-Verfahren	30
II.3 Die PVD-Methoden	32
II.3.1 Das IBAD-Verfahren	32
II.3.2 Die HF-Diodenzerstäubung	34
II.3.3 Das Magnetronspütern	35
II.3.4 Die Laserablation	36
II.3.5 Die reaktive Verdampfung	36
<b>III. EXPERIMENT</b>	
III.1 Der Hohlkatodenbogenverdampfer	38
III.2 Die Plasmadiagnostik	40
III.3 Die Apparatur	44



	SEITE
III.4 Der Beschichtungsvorgang	46
III.5 Die Diagnostik	49
III.5.1 Die Fourierspektroskopie	49
III.5.1.1 Die Grundlagen	49
III.5.1.2 Anwendung des Fourierspektrometers	50
III.5.2 Die Schichtdickenbestimmung	52
III.5.2.1 Die mechanische Schichtdickenbestimmung	52
III.5.2.2 Die spektrometrische Schichtdickenbestimmung	53
III.5.2.3 Die ellipsometrische Schichtdickenbestimmung	55
III.5.3 Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	56
III.6 Die Messreihen	
III.6.1 Einführung	58
III.6.2 Die Abscheidung reiner h-BN-Schichten	58
III.6.2.1 Variation des Stickstoffpartialdruckes	58
III.6.2.2 Variation des Substratspannung	65
III.6.2.3 Variation der Substrattemperatur	70
III.6.3 Die Abscheidung von c-BN-haltigen Schichten	73
III.6.3.1 Variation des Stickstoffpartialdruckes	73
III.6.3.2 Variation des Substratspannung	74
III.6.3.3 Variation der Substrattemperatur	78
III.6.3.4 Variation der Verdampferleistung	81
III.6.3.5 Variation der Beschichtungszeit	84
III.6.3.6 Variation des Argonpartialdruckes	86
III.6.3.7 Abscheidung von c-BN-Schichten auf verschiedenen Substraten	93
III.6.3.8 Abscheidung von c-BN-Schichten mit Graphittiegel	95
III.6.3.9 Untersuchung zur Haftfestigkeit der Schichten	95
III.6.4 Fehlerabschätzung	96
III.6.5 Auswertung der TEM-Aufnahme	99



# 1. EINLEITUNG

---

## 1. EINLEITUNG

Die immer größer werdenden industriellen Anforderungen an die verwendeten Werkstoffe, sowie die Tendenz immer billiger zu produzieren, verlangen nach neuen Herstellungs- und Veredelungsmethoden einerseits, andererseits aber nach immer sparsamerem Einsatz der teuren Ausgangsprodukte. Diese zwei Gesichtspunkte lenkten die Entwicklung in Richtung neuartiger, innovativer Materialien und deren Herstellungsmethoden.

Die beiden wichtigsten Vertreter der neuen Materialien sind der Diamant und das kubische Bornitrid, die bisher härtesten bekannten Stoffe. Wurde lange Zeit besonderes Augenmerk auf die Erforschung des Diamants gelegt, so ist seit dem letzten Jahrzehnt eine rasante Entwicklung bei der Untersuchung des kubischen Bornitrids zu beobachten. Es zeigte sich, daß es dem Diamant in vielen Eigenschaften wie außergewöhnlich hoher Härte, hoher optischer Transparenz sowie chemischer Beständigkeit ebenbürtig ist. In anderen Eigenschaften jedoch, zum Beispiel der höheren Beständigkeit gegen Sauerstoff unter Temperatureinwirkung und dem geringeren Verschleiß bei der Bearbeitung von Metallegierungen im Vergleich zum Karbidbildner Diamant ist kubisches Bornitrid ihm weit überlegen. Der wohl wichtigste Vorteil des kubischen Bornitrids ist die Möglichkeit, den Kristall sowohl p- als auch n- zu dotieren. Beim Diamant ist es bis heute nicht gelungen, eine n-Dotierung zu erreichen. Die Bandstruktur des kubischen Bornitrids ermöglicht direkte Übergänge und läßt so an die Entwicklung photoaktiver Halbleiterbauelemente für den UV-Bereich denken. Der große Bandabstand erlaubt den Einsatz von kubischen Bornitridschichten als Isolatormaterial.

Die Beschichtung von Oberflächen, sei es als Verschleißschutz (Bohrer, Fräser) oder lediglich als Schutz vor schädlicher Fremdeinwirkung (Gläser, optische Bauteile, Bauteile in chemisch ätzenden Umgebungen) ist vor allem in Hinblick auf den vergleichsweise geringen Materialeinsatz (die Schichten müssen lediglich wenige Mikrometer dick sein) von Bedeutung.

Obwohl weltweit seit über einem Jahrzehnt intensiv die Herstellung kubischer Bornitridschichten erforscht wird, ist es bis zu diesem Zeitpunkt nur wenigen Forschungseinrichtungen gelungen, Schichten hoher Phasenreinheit zu synthetisieren.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Möglichkeit der Abscheidung kubischer Bornitridschichten im Hohlkathodenbogenverdampfer. Außerdem soll die Frage geklärt werden, ob die aus der Titanabscheidung mit Hilfe des Hohlkathodenbogens bereits bekannten hohen Abscheideraten auch bei der Herstellung von kubischen Bornitridschichten erreichbar sind, denn bei einer möglichen Skalierung auf industrielle Dimensionen ist dies ein wichtiger Gesichtspunkt.

Es werden die Parameterbereiche für die Existenz der kubischen Phase in Bezug auf die Plasmakenngrößen ermittelt. Außerdem wird deren Einfluß auf die Schichtbildung untersucht. Die erzielten Ergebnisse werden im Licht der zur Zeit diskutierten Wachstumsmodelle betrachtet.

# 1. EINLEITUNG

---

Im ersten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der BN-Modifikationen wie Bindungstyp und Gitterstruktur dargestellt. Das zweiten Kapitel gibt eine Übersicht über die bereits bekannten Abscheidungsverfahren zur Herstellung von kubischen Bornitridschichten, sowie die mit diesen Methoden erzielten Ergebnisse. Das dritte Kapitel beschäftigt sich detailliert mit dem Hohlkatodenbogenverdampfer und der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur. Außerdem werden der Beschichtungsablauf, die Schichtcharakterisierung, sowie die Messergebnisse vorgestellt. Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im Licht der existierenden Wachstumsmodelle betrachtet. Es wird versucht, die in der Literatur sehr breit gefächerten Vorstellungen des Aufwuchsprozesses von Bornitridschichten und der hierbei wirksamen physikalischen Prozesse mit Hilfe der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse so zu vereinen, daß ein schlüssiges Bild der während der Beschichtung ablaufenden Vorgänge entsteht.

Schließlich wird in einer Zusammenfassung die hier angewandte Beschichtungstechnik bewertet und ein Ausblick auf die zukünftigen Untersuchungen gegeben.

## I. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### I.1 Einführung

Vom Bornitrid kennt man insgesamt vier polymorphe Modifikationen. Die graphitähnliche hexagonale Struktur (h-BN) mit  $sp^2$ -hybridisierten Bindungen, das rhomboedrische BN (r-BN), die  $sp^3$ -hybridisierte Zinkblendestruktur als kubisches Bornitrid (c-BN), sowie die dichtere hexagonale Phase mit Wurzitstruktur (w-BN).

Weiterhin kennt man amorphes Bornitrid (a-BN), sowie eine turbostratische Phase (t-BN), deren Struktur innerhalb einer Gitterebene intakt ist. Die einzelnen Gitterebenen sind jedoch beliebig gegeneinander verschoben.

Die beiden Bestandteile des Bornitrids, Bor und Stickstoff, schließen im Periodensystem den Kohlenstoff ein. So sind viele Eigenschaften der beiden Stoffe Bornitrid und Kohlenstoff vergleichbar, was in der isoelektrischen Struktur der III-V-Verbindung begründet liegt. Auch der Kohlenstoff hat vier polymorphe Modifikationen. So existiert auch hier eine hexagonale Struktur, das Graphit, und eine kubische Phase mit Zinkblendestruktur, der Diamant. Die Analogien in den Kristallstrukturen der Kohlenstoffmodifikationen und des Bornitrids führten dazu, daß die Kenntnisse über die Bildung des schon länger bekannten Kohlenstoffsystems auf das Bornitrid übertragen wurden {Wen57}. In I.4 wird darauf näher eingegangen.

In der vorliegenden Arbeit sind nur die hexagonale und die kubische Phase von Bedeutung, so daß in den folgenden Abschnitten nur auf diese beiden Modifikationen näher eingegangen wird.

Die rhomboedrische Phase erfährt neuerdings wieder einige Aufmerksamkeit. Da die Gitterabstände besser mit denen des kubischen Bornitrids als mit denen des hexagonalen Bornitrids übereinstimmen {Med94}, wird darüber diskutiert, ob nicht diese Modifikation als Grundlage für den c-BN-Aufwuchsprozeß besser geeignet wäre.

### I.2 Das hexagonale Bornitrid (h-BN)

#### I.2.1 Kristallstruktur und Bindungstyp

Die Kristallstruktur von hexagonalem BN wurde durch Röntgenstrahluntersuchungen von Hassel, Brager und Pease {Gei66} aufgeklärt. Diese Modifikation entspricht in Bezug auf seine Eigenschaften dem Graphit, Abb. I.1 zeigt zum Vergleich die Gitterstruktur der beiden Stoffe. Jede Schicht des hexagonalen BN-Gitters ist aus einem ebenen Netzwerk aus  $B_3N_3$ -Sechsecken aufgebaut. Diese liegen um jeweils  $60^\circ$  gegeneinander verdreht übereinander gestapelt, so daß eine Stapelfolge von ABAB entsteht. Vergleicht man dagegen das Graphitgitter, stellt man fest, daß hier die Ebenen gegeneinander

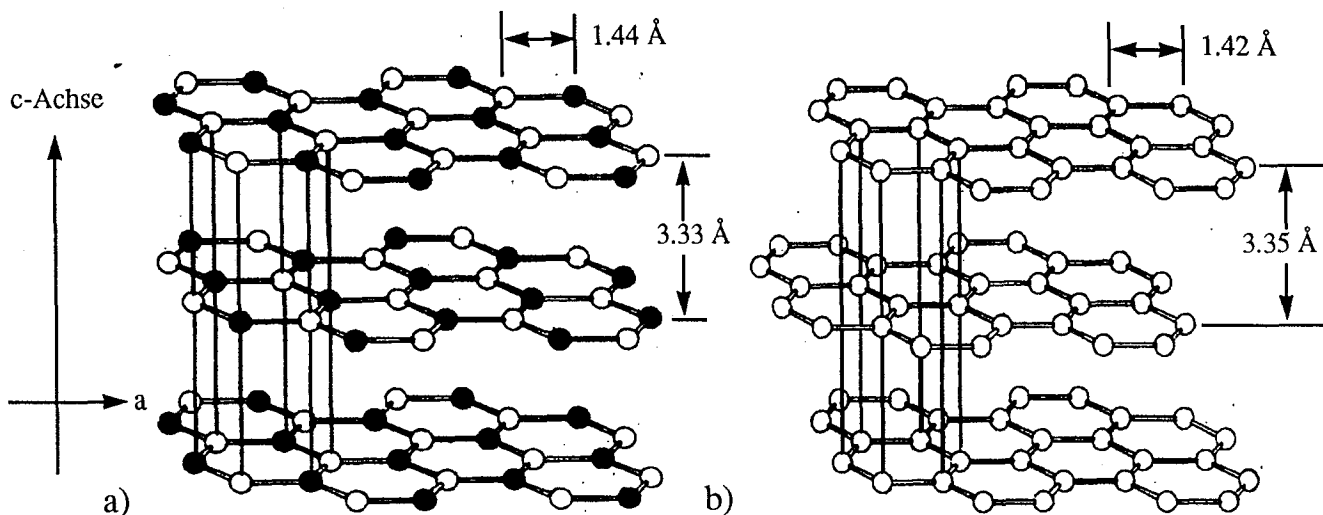


Abb.I.1. a) schematische Darstellung des hexagonalen Bornitridgitters, b) schematische Darstellung des Graphitgitters. Die C-Atome werden in vertikaler und horizontaler Richtung abwechslungsweise durch B- und N-Atome ersetzt.

um eine halbe Flächendiagonale gegeneinander verschoben sind. Gruppentheoretisch gehört das hexagonale BN zu Punktgruppe  $D_{6h} = D_{3h} \times C_i$ . Dabei sind einige der Symmetrieoperationen mit nichtprimären Translationen verbunden. Die nächsten Nachbarabstände betragen  $a\sqrt{3} = 1.44 \text{ \AA}$  in der hexagonalen Ebene und  $c/\sqrt{2} = 3.33 \text{ \AA}$  parallel zu Drehachse  $c$ . Diese steht senkrecht auf den von jeweils drei B- und N-Atomen gebildeten h-BN-Sechsecken. Die Unterschiede in den Bindungsabständen der Atome parallel zur  $c$ -Achse und senkrecht dazu, lassen eine große energetische Aufspaltung der Gitterschwingungen in der Ebene und senkrecht dazu vermuten (siehe nächster Abschnitt).

Im Graphit wie auch dem h-BN Kristallgitter sind die Atome in den Schichtebenen trigonal angeordnet und  $sp^2$ -hybridisiert, dabei ist die Natur der B-N-Bindung jedoch umstritten. Einerseits ähnelt die h-BN-Struktur weitgehend der des Graphits. Die Bindungslängen C-C und B-N sind in beiden Kristallrichtungen senkrecht und parallel zur Drehachse nur wenig verschieden (vgl. Abb. I.1) und die zwischenmolekularen Kräfte liegen in der selben Größenordnung. Andererseits weichen Eigenschaften wie geringere elektrische Leitfähigkeit, elektrische Suszeptibilität und großer optischer Bandabstand des h-BN, stark von denen des Graphits ab (vgl. Tab.I.3). Die obigen Eigenschaften von h-BN ließen sich durch die Existenz von Einfachbindungen erklären. Dagegen spricht jedoch die Bindungslänge in der Schichtebene, die viel geringer ist als die Summe der kovalenten Bindungsradien ( $1.57 \text{ \AA}$ ). Hieraus jedoch den Schluß auf eine Doppelbindung zu ziehen, ist problematisch, da bei der Beteiligung von Bor an den Bindungen die Oktettregel nicht unbedingt erfüllt sein muß, Bor also einen kleineren effektiven Radius haben kann {Dwo94.1}, {Chr78}, {Hak92}, {Mor87}.

Die ebene Anordnung der Sechsecke in den hexagonalen Modifikationen des Kohlenstoffs und des Bornitrids ist eine Folge der  $sp^2$ -Hybridisierung. Die C-Atome im Graphit besitzen jedoch nach der  $sp^2$ -

Hybridisierung  $p_z$ -Orbitale mit je einem Elektron. Das  $p_z$ -Orbital steht senkrecht auf der Schichtebene. Durch Überlappung der Orbitale entstehen delokalisierte  $\pi$ -Bindungen. Eine entsprechende  $\pi$ -Bindung ist beim h-BN nicht möglich, da es beim Bor kein  $p_z$ -Orbital gibt und das Orbital von zwei Stickstoffelektronen gebildet wird. Bis zu einem gewissen Grad besteht jedoch trotzdem eine  $\pi$ -Delokalisierung, was sich in einer leichten Polarität der B-N-Bindung äußert. Dieser Unterschied in der Polarität in der Bindung bewirkt die Unterschiede in der Gitterstruktur von Graphit und h-BN. Berechnet man nach Pauling {Pau60} den ionischen Anteil  $q_{\text{ion}}$  der Bindung, so erhält man:

$$q_{\text{ion}} = 1 - \exp \left[ -\frac{1}{4} (X_{\text{N}} - X_{\text{B}})^2 \right] = 0.22 \quad (\text{I.1})$$

dabei sind  $X_{\text{N}}$ ,  $X_{\text{B}}$  die Elektronegativitäten von Stickstoff  $X_{\text{N}} = 3$  und Bor  $X_{\text{B}} = 2$  {Mor87}. Die Zahl 0.22 ist ein Maß für den ionischen Charakter der Bindung. Da die Elektronegativitätsdifferenz maximal 3.2 und minimal 0 betragen kann {Mor87}, hat die Bindung von h-BN bei einer Elektronegativitätsdifferenz von  $q_{\text{ion}} = 0.22$  zu einem großen Teil kovalenten Charakter.

### I.2.2 Gitterschwingungen von h-BN

Hexagonales BN besitzt nach Geick und Perry {Gei66} zwei infrarotaktive Schwingungsmoden: eine Streckschwingung ( $\nu_{\text{ip}}$ , ip = in-plane) jeweils eines B-N-Paares gegeneinander und eine B-N-B Biegeschwingung ( $\delta_{\text{op}}$ , op = out-of-plane) der Sechseckpartner mit einer Auslenkung in Richtung der c-Achse. Detaillierte Untersuchungen an h-BN-Material, das mit Hilfe des HPHT-Verfahren nach Wentdorf {Wen57} hergestellt worden war {Gei66}, ergaben, daß im Licht einer polarisierten IR-Quelle nie eine Schwingungsform alleine vorkommt, sondern immer beide gemeinsam auftreten. Das Material besaß demnach polykristalline Anteile. Offenbar war eine perfekte Orientierung der h-BN-Kristallite nicht möglich. Dies zeigt Abb. I.2. Die Abb. I.2 zeigt das Resultat einer Kramers-Kronig-Analyse von Reflexionsmessungen {Gei66}. Hier sind der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion für die beiden Schwingungszustände  $\omega_{\text{c}2}$  und  $\omega_{\text{c}1}$  aufgetragen. Je nach Orientierung der h-BN-Kristallite relativ zum Vektor des elektrischen Feldes  $E$  und der Polarisation der elektromagnetischen Welle  $E \parallel c$  oder  $E \perp c$  ist einmal die eine Mode und einmal die andere Mode stärker ausgeprägt. Nur der Anteil einer Schwingung mit einer Komponente in Richtung des E-Vektors kann angeregt werden. Die Mehrzahl der h-BN-Kristallite in der von Geick und Perry hergestellten Probe ist nach Abb. I.2 in einer Richtung orientiert.

In der gleichen Veröffentlichung werden die Ergebnisse mit der klassischen Dispersionsformel für den harmonischen Oszillator für jede Polarisationsrichtung separat angenähert: