



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna | Austria

# DIPLOMARBEIT

## **CVD Abscheidung von AlN und (Al,Si)N Beschichtungen**

Ausgeführt am

Institut für chemische Technologien und Analytik - TU Wien

Getreidemarkt 9/164-CT

1060 Wien

unter Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Roland Haubner

durch

**Lorenz P. Bichler**



Wien, Juni 2021

## Kurzfassung

Durch die Erzeugung von (Al,Ti)N-Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) ergaben sich neue Perspektiven im Bezug auf die Gestaltung von Hartstoffschichten. Ternäre Nitride als Hartstoffe sind abseits der Kombination Aluminium-Titan vergleichsweise wenig erforscht. Die guten Eigenschaften dieser Materialien beruhen auf der nanokristallinen Anordnung zweier unterschiedlicher Nitride, deren Mikrostruktur während der Abscheidung aus der Gasphase entsteht. In Vorarbeiten wurde die Abscheidung verschiedener ternärer Nitride der Übergangsmetalle wie Zr, Hf und V untersucht. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Erforschung der Nitride des Aluminiums und Siliziums durch die Abscheidung von Dünnschichten mit nanostrukturiertem Gefüge via CVD. Versuche zur Abscheidung von Schichten aus AlN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auf Hartmetallsubstraten (WC-Co) wurden bei verschiedenen Versuchsdauern, Drücken, Gasflussraten und Reaktortemperaturen durchgeführt. Die als Vorprodukt benötigten Chloride wurden durch geregeltes Überströmen der elementaren Ausgangsstoffe mit Chlorwasserstoff (HCl) bei erhöhten Temperaturen bis 390 °C dargestellt. Im Hinblick auf die Substitution weitverbreiteter und hochreaktiver Chlorsilane zur Silizium- & Siliziumnitridabscheidung waren Versuche zu deren Generierung aus elementarem Silizium ein wichtiger Gesichtspunkt. Die erzeugten Schichten wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) auf ihre elementare Zusammensetzung analysiert.

Da die in-situ Produktion von Chlorsilanen direkt in CVD-Anlagen nicht zufriedenstellend realisiert werden konnte, sind noch weitere Untersuchungen zur Herstellung von nanokristallinen (Al,Si)N-Beschichtungen notwendig.

## Abstract

The generation of (Al, Ti)N layers by means of chemical vapor deposition (CVD) lead to new perspectives for the design of hard material layers and coatings. Intense research activity aiming at ternary nitrides formed by aluminum and titanium left other ternary nitrides with less attention regarding research on coatings for cutting tools. The excellent properties of these materials are grounded in nanocrystalline arrangements of miscellaneous nitrides, formed during the CVD process. Preliminary works studied the deposition of various ternary nitrides of transition metals like Zr, Hf and V. The present thesis continues this research by investigating the nitrides of aluminum and silicon through the deposition of nanocrystalline thin films via CVD. Experiments with varying reaction time, pressure, gas flow and reactor temperature were conducted to explore the deposition behavior of AlN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on cemented carbide substrates (WC-Co). The chloride precursors were generated by overflowing of the elements (Al and Si) with hydrogen chloride gas (HCl) at a defined rate and at temperatures of up to 390 °C. With regard to the substitution of widespread and highly reactive chlorosilanes for depositing silicon & silicon nitride, the generation of chlorosilanes from elemental silicon was a point of interest. The layers deposited were examined by scanning electron microscopy (SEM) and analyzed by energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) for their elemental composition.

Due to insufficient in-situ production of chlorosilanes in CVD systems, further research on the preparation of nanocrystalline (Al,Si)N thin films will be necessary.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Diplomarbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Roland Haubner, der den Rahmen zur Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und mich umfassend fachlich betreute.

Zudem bedanke ich mich bei OR Dipl.-Ing. Dr. techn. Susanne Strobl; für ihr offenes Ohr und tatkräftige Unterstützung.

Weiters bedanke ich mich bei meiner Familie. Für die mentale, persönliche und finanzielle Unterstützung sowie Rückhalt über meine Ausbildungszeit hinweg spreche ich meinen Eltern Christine Bichler und Dipl.-Ing. Dr. techn. Reinhard Bichler einen besonders großen Dank aus. Auch bei meiner Großmutter Erika Mayer bedanke ich mich für die Unterstützung während dieser Zeit.

Abschließend danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Chemische Technologien & Analytik für die geleistete Hilfestellung.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Vorwort zu Hartstoffbeschichtungen .....	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	2
2.1	Ansprüche an Verschleißschutzschichten .....	2
2.2	Arten & Eigenschaften von Hartstoffschichten.....	2
2.3	Ternäre & Quaternäre Nitride als Hartstoffe.....	4
2.4	Härtesteigerung kristalliner Materialien.....	5
2.4.1	Mikrostrukturen .....	5
2.4.2	Mischkristallverfestigung.....	6
2.5	Architekturen von Verschleißschutzschichten .....	7
2.5.1	Auflageschichten.....	7
2.5.2	Gradientenschichten.....	7
2.5.3	Mischschichten.....	8
2.5.4	Mehrphasige Schichten .....	8
2.5.5	Mehrlagige Schichten .....	8
2.6	Thermodynamik & Kinetik im CVD-Prozess.....	8
2.7	Stand der Technik - CVD.....	9
2.7.1	Beispiele für Reaktionen im CVD-Verfahren.....	9
2.7.2	Entscheidende Parameter in der CVD .....	11
2.7.3	CVD bei Drücken unterhalb des Atmosphärendrucks.....	13
2.8	Abscheidung von Nitriden des Aluminiums & des Siliziums.....	13
2.8.1	Die Stickstoffquelle.....	13
2.8.2	Abscheidung & Eigenschaften von AlN.....	14
2.8.3	Abscheidung & Eigenschaften von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	15
2.8.4	Simultane Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> & AlN .....	16
3	Apparaturen & Versuchsdurchführung.....	17
3.1	Aufbau & Steuerung der Beschichtungsanlage.....	17
3.2	Gasversorgung & Gase.....	20
3.3	Beschichtungsgut.....	23

3.4	CVD-Beschichtungsversuche.....	24
3.4.1	Ablauf eines Beschichtungsversuchs.....	24
3.4.2	Erneuerung der Ausgangsstoffe zur Precursorherstellung.....	25
3.4.3	Zweite Erneuerung der Ausgangsstoffe zur Precursorherstellung.....	26
3.5	Analysemethoden.....	27
3.5.1	Schichtdickenbestimmung durch Differenzwägung.....	27
3.5.2	Schichtdickenbestimmung durch Anfertigung eines Kalottenschliffs.....	27
3.5.3	REM & EDX.....	28
4	Resultate.....	29
4.1	Vorversuche zur simultanen Abscheidung von AlN & Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	30
4.1.1	Parameterbereich der Vorversuche zur simultanen Abscheidung von AlN & Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ..	30
4.2	REM-Aufnahmen der Vorversuche zur simultanen Abscheidung von AlN & Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	31
4.3	Vorversuche zur Abscheidung von AlN.....	35
4.3.1	Parameterbereich der Vorversuche zur Abscheidung von AlN.....	35
4.3.2	Ergebnisse der Vorversuche zur Abscheidung von AlN.....	37
4.3.3	REM-Aufnahmen der Vorversuche zur Abscheidung von AlN.....	40
4.4	Systematische Untersuchung der AlN-Abscheidung.....	44
4.4.1	REM-Aufnahmen der AlN-Abscheidungen.....	48
4.4.2	Kalottenschliffe der AlN-Schichten.....	53
4.5	Vorversuche zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	55
4.5.1	Parameterbereich der Vorversuche zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	55
4.5.2	Ergebnisse der Vorversuche zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	59
4.5.3	REM-Aufnahmen der Vorversuche zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	59
4.6	Systematische Untersuchungen zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	63
4.6.1	Parameterbereich der Versuche zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	63
4.6.2	Ergebnisse der Versuche zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	67
4.6.3	REM-Aufnahmen der systematischen Untersuchungen zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	73
4.6.4	Kalottenschliffe der Versuche zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	81
4.7	Ergebnisse der Kalottenschliffe im Vergleich.....	81
5	Diskussion.....	82
5.1	Optimierung des apparativen Aufbaus.....	82
5.1.1	Dichtheit der Apparatur.....	82

5.1.2 Auslegung des Si-Verdampfungsreaktoren auf die Bildung von Chlorsilanen ..... 83

5.2 Beschichtungsversuche ..... 83

5.2.1 Vorversuche zur simultanen Abscheidung von AlN & Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>..... 83

5.2.2 Versuche zur AlN-Abscheidung ..... 84

5.2.3 Versuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung ..... 85

5.2.4 Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Abscheidungen ..... 87

5.3 Praktische Aspekte der erfassten Schichtattribute..... 87

5.3.1 Vergleich der Methoden zur Schichtdickenbestimmung ..... 87

5.3.2 Optimierung der Detektion von Silizium im EDX ..... 88

6 Zusammenfassung & Ausblick..... 90

6.1 Zusammenfassung ..... 90

6.2 Ausblick..... 90

7 Bibliographie ..... 91

# 1 Einleitung

## 1.1 Vorwort zu Hartstoffbeschichtungen

Die Anforderungen an moderne Dreh- und Fräswerkzeuge nehmen mit der Entwicklung neuer Werkstoffe ständig zu. Verbesserte mechanische Eigenschaften wie Härte und Zähigkeit oder deren Kombination erfordern besonders widerstandsfähige und langlebige Schneidkanten. Verschleißschutzschichten mit hoher Beständigkeit zum Schutz gegen Abrasion, Rissausbreitung und hohe Temperaturen verbessern die Produktivität sowie die Wirtschaftlichkeit spanender Bearbeitungsprozesse. Die Beschaffenheit der Werkzeugoberfläche spielt daher eine wesentliche Rolle. Seit der Kommerzialisierung von Schichten aus Titannitrid auf Hartmetall sind Hartstoffschichten ein immer wichtigerer Bestandteil der Werkzeuggestaltung geworden. Sie helfen den Verschleiß der Schneidkante zu verringern und somit die Lebensdauer derselben zu erhöhen [1, 2]. Durch die Entdeckung von (Al,Ti)N (Aluminium-Titannitrid) als CVD-Beschichtung und dessen herausragende Eigenschaften wie Warmhärte, Oxidations- und Verschleißbeständigkeit [3, 4] begann sich reges Interesse für CVD- (Chemical Vapor Deposition) Schichten weiterer ternärer Nitride des Aluminiums zu entwickeln [5, 6].

## 1.2 Zielsetzung der Arbeit

Anknüpfend an die Arbeiten von Rauchenwald [6] und Keckes et al [4] soll die Abscheidung von Schichten aus Aluminiumnitrid (AlN) und Aluminium-Siliziumnitrid ((Al,Si)N) auf Hartmetallsubstraten mittels CVD untersucht werden. Die Parameter Reaktortemperatur, Gasflussraten, Druck und Versuchsdauer stehen dabei im Vordergrund.

Die zur Abscheidung nötigen Vorprodukte sollen durch Reaktion der elementaren Ausgangsstoffe Al und Si mit Chlorwasserstoff in der Apparatur selbst erzeugt werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Ansprüche an Verschleißschutzschichten

Optimale Verschleißschutzschichten können hohen Lasten im Gleit- oder Rollreibkontakt widerstehen. Diese Bedingung stellt den Anspruch hoher Härte und Zähigkeit an das Material. Niedrige Reibungskoeffizienten zwischen Hartstoffschicht und bearbeitetem Werkstück helfen zusätzlich dabei die Schichtablösung vom Werkzeug zu höheren Lasten zu verschieben. Neben der Delamination stellen auch die Rissausbreitung und das Bruchverhalten entscheidende Mechanismen beim Materialversagen dar [7]. Tabelle 1 bietet eine Übersicht gängiger Werkzeugbeschichtungen samt wichtigen Kennzahlen.

Tabelle 1: Typen & Kennzahlen gängiger Hartstoffschichten [8]

	<b>TiN</b>	<b>TiC</b>	<b>TiCN</b>	<b>TiAlN</b>	<b>CrN</b>	<b>Diamant</b>
<b>Härte</b>	2300 HV	4000 HV	3000 HV	3300 HV	2000 HV	~6000 HV
<b>Einsatztemperatur</b>	600 °C	300 °C	400 °C	800 °C	700 °C	< 600 °C
<b>Reibwert gegen Stahl</b>	0,4	0,25	0,3	0,3	0,3	0,05

### 2.2 Arten & Eigenschaften von Hartstoffschichten

Zur Gestaltung von Hartstoffschichten stehen drei große Werkstoffklassen zur Verfügung. Sie werden nach ihrer chemischen Bindungsart in metallisch-, kovalent- und ionisch gebundene Materialien unterteilt. Ionische beziehungsweise heteropolare Hartstoffe besitzen den niedrigsten Elastizitätsmodul unter den zuvor genannten Klassen. Gleichzeitig besitzen ionische Hartstoffe vor metallischen und kovalenten Hartstoffen den größten Wärmeausdehnungskoeffizienten. Bei der Planung von Schichtarchitekturen fließen zudem Parameter wie Härte, Haftung der Schicht am Substrat, chemische Wechselwirkungen mit der Schichtumgebung sowie die chemische Stabilität des Schichtmaterials mit ein. Kovalente Hartstoffe weisen beispielsweise neben ihrer hohen Härte eine geringe Stabilität und ungünstig niedrige Haftung am Substrat auf. Ionische Hartstoffe zeigen eine geringere Härte als kovalente und weisen zudem hohe Sprödigkeit auf. Ihre Stabilität und geringe Wechselwirkungsneigung sind die Grundlage ihrer Eignung für Oberflächenschichten. Metallische Hartstoffe bieten im Vergleich zu den anderen Hartstoffklassen durch ihre Kombination aus relativ guter Substrathftung, hohen Schmelzpunkten sowie Härtewerten die denen des kovalenten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{AlN}$  sehr ähnlich sind, vielseitige Anwendungsmöglichkeiten. Durch die

Kombination der verschiedenen Hartstoffarten in Schichtverbunden können die Werkzeugeigenschaften an das jeweilige Anwendungsgebiet angepasst werden [9]. Die Hartstoffklassen und deren Eigenschaften sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 2: Klassifizierung der Hartstoffe nach chemischem Bindungstyp [9]

Metallische		Kovalente		Ionische [keramische]	
<b>Boride</b>	TiB <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub>	<b>Boride</b>	B <sub>4</sub> C	<b>Oxide von Al, Zr, Ti, Be</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , BeO, Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>
<b>Carbide</b>	TiC, VC, WC	<b>Carbide</b>	SiC		
<b>Nitride der Übergangsmetalle</b>	TiN, ZrN, VN	<b>Nitride von Al, Si, B</b>	BN (kub.), AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		
		<b>Diamant</b>	C		

Tabelle 3: Eigenschaftstendenzen der Hartstoffklassen [9]

Hartstoffe: metallisch (m), kovalent (k), ionisch (i)					
	Härte	T <sub>m</sub>	$\alpha$	Haftung*	Reaktionsneigung
<b>Hoch</b>	i	m	i	m	m
↕	c	c	m	i	c
<b>Niedrig</b>	m	i	c	c	i

Symbol	Einheit	Bedeutung
T <sub>m</sub>	°C / K	Schmelzpunkt
$\alpha$	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
*	-	Haftung auf metallischen Substraten

### 2.3 Ternäre & Quaternäre Nitride als Hartstoffe

Durch das Zusammenbringen experimenteller Daten und Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) konnte eine Karte anorganischer ternärer Metallnitride angelegt werden. Hierbei wurden Nitride zweier verschiedener Metalle von Lithium bis Yttrium untersucht. Weniger als ein Drittel der Ternären Nitride erwiesen sich als thermodynamisch stabil. Ein kleiner Teil der stabilen ternären Nitride entfällt auf Übergangs- und Edelmetalle [10]. Stabile ternäre Übergangsmetallnitride bieten durch ihre attraktiven mechanischen Eigenschaften Potential zur Hartstoffentwicklung. Ternäre und quaternäre Nitride können in ihrer Härte etablierte binäre Systeme wie Titanitrid (TiN) bei weitem übertreffen. Eine Auswahl binärer, ternärer und quaternärer Hartstoffe ist in Tabelle 4 aufgelistet [4, 11-13]. In Tabelle 5 steht T für die Temperatur in °C, p für den Druck (in N/m<sup>2</sup>), U für die angelegte Spannung zwischen Target und Substrat im Sputterprozess (in J/C), „B“ für das Element Bor und „at%“ für Atomprozent. „c-TiN“ und „w-AlN“ stehen für kubisches Titanitrid beziehungsweise in der Wurtzit-Struktur kristallisierendes Aluminiumnitrid. Die angegebenen Härtewerte gelten für Raumtemperatur.

Tabelle 4: Beispiele für Hartstoffzusammensetzungen

Binäre Hartstoffe		Ternäre Hartstoffe		Quaternäre Hartstoffe	
	Härte [GPa]		Härte [GPa]		Härte [GPa]
Ti <sub>0,5</sub> C <sub>0,5</sub>	30 <sup>1</sup>	Ti <sub>0,7</sub> Cr <sub>0,3</sub> N	39 <sup>4</sup>	(Al,Cr,B)N	43 <sup>6</sup>
c-TiN	25 <sup>2</sup>	(Ti <sub>0,5</sub> W <sub>0,5</sub> )N	35 <sup>4</sup>	(Ti,Al,Zr)N	28 <sup>7</sup>
HfN	16,5 <sup>3</sup>	(Ti <sub>0,4</sub> Al <sub>0,6</sub> )N	32 <sup>4</sup>		
ZrN	15 <sup>3</sup>	(Ti <sub>0,05</sub> Al <sub>0,95</sub> )N	25 <sup>2</sup>		
w-AlN	12-19 <sup>2</sup>	(Al,Si)N	32 <sup>5</sup>	(Ti,Si,Al)N	54 <sup>8</sup>

Tabelle 5: Quellen und Bemerkungen zu Tabelle 4

Legende	Referenz	Autoren	Angegebene Herstellungsart
1	[14]	Tulhoff et al	-
2	[4]	Keckes et al	CVD, T: 800 °C, p: 3 kPa Strukturkürzel: c ... kubisch w ... Wurtzit
3	[15]	Ettmayer et al	-
4	[13]	Hasegawa et al	Cathodic Arc Deposition
5	[12]	Péllisson	Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering; pure Elements (Al, Si) in Ar/N <sub>2</sub> T: 200 °C, 500 °C p: 10 <sup>-6</sup> Pa, 8-12 at% of Si
6	[16]	Tritremmel	Cathodic Arc Evaporation, p: 5·10 <sup>-4</sup> Pa, U: -100 V B: 2,3 at%
7	[17]	Wei et al	Multi-arc Ion Plating
8	[11]	Carvalho et al	Radio Frequency and Direct Current Magnetron Sputtering

## 2.4 Härtesteigerung kristalliner Materialien

Durch gezielte Beeinflussung der entstehenden oder Modifizierung der bereits vorhandenen Mikrostrukturen oder Mischkristallbildung lassen sich die mechanischen Eigenschaften von Hartstoffschichten gezielt beeinflussen.

### 2.4.1 Mikrostrukturen

Die Festigkeit duktiler und spröder Materialien verhält sich direkt proportional zu ihren Elastizitätsmoduln. Diese geben an welche mechanischen Spannungen zur Bewegung von Versetzungen als auch zum Fortpflanzen von Rissen nötig sind. Hohe E-Moduln gehen daher mit hohen Festigkeiten einher [18].

J. Keckes, R. Daniel, C. Mitterer et al veröffentlichten 2013 einen Artikel über nanolamellare Strukturen im Hartstoffsystem  $Ti_{0,05}Al_{0,95}N$ . Besonderes Interesse erweckte der periodische Wechsel zwischen hexagonal kristallisierenden Bereichen aus Aluminiumnitrid und kubischen des Titanitrids. Die Größenordnung der Periodizität belief sich dabei auf etwa 13 nm. Die untersuchte Schicht wurde mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) erzeugt und mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) untersucht. Die erzeugten nanokristallinen Bereiche waren auf Korngrößen im Mikrometermaßstab begrenzt. Die abgeschiedene  $Ti_{0,05}Al_{0,95}N$ -Schicht erreichte einen Härtewert von 28 GPa. Für die Entstehung der Lamellen aus c-TiN und w-AlN wurden zwei Mechanismen vorgeschlagen [4]:

- Die Lamellen entstehen im CVD-Prozess durch die hohen Abscheidungsraten ( $5 \mu\text{m/h}$ ) und den dementsprechend kurzen Diffusionswegen. Bei der relativ hohen Prozesstemperatur von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  befindet sich die Hartstoffschicht nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht und spaltet sich in c-TiN sowie w-AlN auf. Diese Phasentrennung findet wahrscheinlich über Oberflächendiffusion statt, da diese gegenüber der Volumendiffusion kinetisch bevorzugt eintritt.
- Ein zweiter Erklärungsansatz bedient sich kinetisch kontrollierter oszillierender Reaktionen an der Dünnschichtoberfläche. Energetisch betrachtet kann lokal entweder die Bildung von c-TiN oder w-AlN begünstigt sein, bis das Präkursorangebot aus der Gasphase erschöpft ist und die Abscheidung des jeweilig anderen Stoffes einsetzt.

## 2.4.2 Mischkristallverfestigung

Untersuchungen an PVD Schichten aus Mischnitriden wie (Ti, Hf)N und (Ti, V)N haben gezeigt, dass Mischkristallbildung zu gesteigerten Härtewerten führt. Durch ausgedehnte Mischungslücken sind diese jedoch nur im begrenzten Maß bei tiefen Temperaturen zugänglich [9].

Die zumeist gegebene gute Mischbarkeit binärer Carbide und Nitride der Übergangsmetalle macht Hartstoffmischphasen mit hoher Härte im Bezug auf ihre binären Systeme zugänglich.

Tabelle 6: Mischbarkeit von Carbiden und Nitriden der Übergangsmetalle [9]

	TiC	VC	ZrC	NbC	HfC	TaC
<b>TiN</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>ZrN</b>	✓	x	✓	✓	✓	✓
<b>HfN</b>	✓	x	✓	✓	✓	✓
<b>VN</b>	✓	✓	x	✓	x	✓
<b>NbN</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>TaN</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>CrN</b>	x	x	x	x	x	x
<b>MoN</b>	x	x	x	x	x	x
<b>WN</b>	x	x	x	x	x	x

## 2.5 Architekturen von Verschleißschutzschichten

Bemühungen zur Erhöhung der Härte und Zähigkeit von Hartstoffschichten führten zur Entwicklung verschiedener Schichtarchitekturen. Schichtdicke, Korngröße, Mischkristallbildung, Ausscheidungen und die Ausbildung verschiedener kohärenter Phasen sowie die Erzeugung von Ungleichgewichtsphasen stehen als Stellschrauben zur Optimierung von Schichteigenschaften zur Verfügung. Gängige Kenngrößen für Verschleißschutzschichten sind: Elastizitätsmodul, Bruchzähigkeit, Reibwert sowie Kontaktgeometrie von Schicht und bearbeitetem Werkstoff [7, 9].

Der Stoffverbund aus Substrat und Schutzschicht kann nach Holleck [9] grob in drei Bereiche unterteilt werden.

1. Die **Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat** spielt insofern eine wesentliche Rolle, da sie den Haftungsgrad der aufgetragenen Schicht am Substrat bestimmt. Spannungen durch Differenzen in der thermischen Ausdehnung spielen eine wesentliche Rolle, gefolgt von Reaktionen des Substrats mit dem Schichtmaterial.
2. Das **Schichtmaterial** besitzt selbst eine Reihe von Eigenschaften, die wiederum dem Einsatzzweck des beschichteten Werkzeugs gerecht werden müssen: Härte, Festigkeit, Zähigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, thermische Stabilität sowie thermische oder elektrische Leitfähigkeit.
3. Die technische **Schichtoberfläche** sollte in einer Weise beschaffen sein, dass sie so wenig wie möglich mit Werkstücken wechselwirkt. Die chemische Stabilität gegenüber beim Prozess anwesender Chemikalien (*Kühl- und Schmiermedien, Wasser mit gelösten Salzanteilen, weitere Stoffe aus der unmittelbaren Umgebung*) sollte ebenfalls gewährleistet sein.

Folgende Beschichtungsarten sind häufig bei Hartstoffschichten anzutreffen:

### 2.5.1 Auflageschichten

Die klar erkennbare Grenzflächen sowie eine minimale Zunahme der Substratabmessungen sind für Auflageschichten kennzeichnend. Sie können als Grundbeschichtung für weitere Oberflächenvergütungen dienen [19].

### 2.5.2 Gradientenschichten

Um gute Substrathaftung mit geringer Wechselwirkung der Hartstoffschicht mit Werkstoffen zu verbinden, können gradierte Schichten erzeugt werden. Die Grundidee baut auf der Mischbarkeit metallischer Hartstoffe auf. Die Zusammensetzung der Schicht ändert sich dabei kontinuierlich vom Substrat bis zur Schichtoberfläche [9].

### 2.5.3 Mischschichten

Durch simultane Abscheidung und die begrenzte Mischbarkeit bestimmter Hartstoffe können sogenannte Mischschichten erzeugt werden. In ihnen liegen unterschiedliche Hartstoffphasen getrennt nebeneinander vor [9].

### 2.5.4 Mehrphasige Schichten

Durch Kombination von Materialien mit geringer gegenseitiger Mischbarkeit können mehrphasige Hartstoffschichten erzeugt werden. Schlecht mischbare Stoffe sind beispielsweise entweder chemisch sehr verschieden oder weisen stark unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Es resultiert eine Schicht mit kleinen, in die Schichtmatrix eingebetteten Partikeln oder Kristalliten. Im System (Ti,Al)N treten nanokristalline Bereiche in der Schicht auf, welche härtesteigernd wirken. Durch Anpassung der Schichtzusammensetzung können die mechanischen Eigenschaften der (Ti,Al)N verbessert werden [20].

### 2.5.5 Mehrlagige Schichten

Die Aufbringung mehrerer Schichten auf einem Substrat bietet folgende Vorteile:

- Optimierung der Haftung am Substrat
- Minimierung der Adhäsion am bearbeiteten Werkstück
- Kombination von Härte und Zähigkeit in der Beschichtung

Durch alternierendes Sputtern oder Umschalten zwischen Reaktionsgasen können Schichtverbunde mit beispielsweise 10 oder mehr Schichten erzeugt werden. Einerseits haften diese durch gezielte Wahl des ersten Hartstoffs gut am Substrat, andererseits können mit weiteren Hartstoffen geringe Reibungskoeffizienten zum Werkstück erreicht werden. In der Praxis wurde dieses Konzept an einer zehnlagigen TiB<sub>2</sub>/TiN-Schicht realisiert. Bei der Herstellung von Mehrphasenschichten hängt das Endergebnis davon ab, wie gut die einzelnen Schichten miteinander verbunden sind. Die Wahl der kombinierten Hartstoffe sowie die Prozessparameter bei der Abscheidung sind aus diesem Grund von großer Bedeutung. Generell werden kohärente Phasengrenzen angestrebt, um Zwischenphasen oder eine zu lose Schichtverbindung zu vermeiden [9, 21].

## 2.6 Thermodynamik & Kinetik im CVD-Prozess

Thermodynamische Betrachtungen können dazu dienen, den Einfluss von Prozessvariablen wie Gesamtdruck, Temperatur und Stoffmengen der beteiligten Gasspezies im Beschichtungsvorgang abzuschätzen. Die Berechnung von Gleichgewichtszuständen kann bei der Identifikation möglicher kondensierter Phasen wichtige Anhaltspunkte zur Auslegung eines Beschichtungsversuchs liefern. Die Zuverlässigkeit dieser Berechnungen hängt im Wesentlichen von der Qualität und Verfügbarkeit thermodynamischer Daten ab. Daneben spielt ebenso die Formulierung des Gleichgewichtszustands eine entscheidende Rolle. Es bedarf daher möglicherweise mehrerer Ansätze, um CVD-Reaktionen erfolgreich modellieren zu können [22].

Kinetische Aspekte zeigen sich in CVD Prozessen beispielsweise durch Aktivierungsenergien und geschwindigkeitsbestimmende Schritte im Schichtwachstum. Gaskonzentrationen, das Strömungsfeld in der konkreten Apparatur, mit dem Versuch einhergehende Temperaturgradienten und deren Einfluss auf die stattfindenden Reaktionen machen kinetische Abschätzungen von CVD-Prozessen komplex. Der Massentransport von Molekülen aus der Gasphase an die Substratoberfläche heran und die darauffolgende Oberflächendiffusion bilden die bedeutendsten Einflussfaktoren für den Verlauf eines Abscheidungs Vorgangs. Klassische Mechanismen für das Schichtwachstum dünner Schichten sind das Inselwachstum (Vollmer-Weber-Wachstum), eine Mischform aus Inselwachstum und schichtweisem Wachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum) und das reine Aufwachsen des Materials nach dem Schicht-für-Schicht Mechanismus (Franck-van der Merwe Wachstum) [22].

## 2.7 Stand der Technik - CVD

Allgemein beschreibt der Begriff "chemische Gasphasenabscheidung" eine Reihe von Verfahren, welche durch chemische Reaktionen gasförmiger Verbindungen festes Material auf einem Substrat niederschlagen. Die chemischen Reaktionen können dabei in der Nähe oder auch auf der Substratoberfläche stattfinden. Über diesen Weg können Dünne Filme, Einkristalle und sowie Pulver hergestellt werden. Einsatzgebiete des Verfahrens reichen von der Erzeugung harter Schichten für Werkzeuge bis zum Aufbringen von Diffusionsbarrieren in der Mikrochipfertigung. Die so zugänglichen Werkstoffe für Schichten reichen von Metallfilmen über Halbleitermaterialien bis hin zu keramischen Isolatoren mit guter Wärmeleitfähigkeit. Die Stärke des Verfahrens liegt dabei in der Kombination aus Vielseitigkeit und relativ niedriger Prozesstemperatur im Vergleich zur Herstellung der Bulkmaterialien [23-25].

### 2.7.1 Beispiele für Reaktionen im CVD-Verfahren

Folgende thermisch aktivierte Reaktionen sind im CVD-Prozess möglich:

- **Chemischer Gasphasentransport**

*Zitat [26]: ..." Eine kondensierte Phase, typischerweise ein Feststoff, wird in Gegenwart eines gasförmigen Reaktionspartners, des Transportmittels, verflüchtigt und scheidet sich an anderer Stelle, meist in Form gut ausgebildeter Kristalle, wieder ab." Zitat Ende*

- **Reaktionsgleichung:**  $A(s) + B(g) \leftrightarrow R(g)$
- Beispiel:  $2 Al + 3 HCl \rightarrow Al_2Cl_6 + 3 H_2$

In der Literatur [23-25] sind folgende Reaktionen beschrieben:

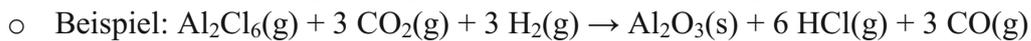
- **Disproportionierung:** Wenn die Oxidationszahl eines Elements durch Bildung zwei neuer Spezies sowohl steigt als auch sinkt, wird von Disproportionierung gesprochen.

- **Reaktionsgleichungen:**

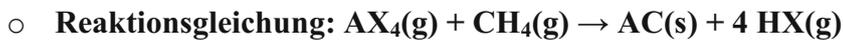


- Beispiel:  $2 \text{TiCl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ti}(\text{s}) + \text{TiCl}_4(\text{g})$

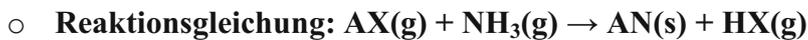
- **Hydrolyse:** Durch gezielte Einbringung von Wasserdampf, beispielsweise über das Wassergasgleichgewicht können Oxide erzeugt werden.



- **Karbidbildung:** Um Karbidschichten zu erhalten können Halogenide oder Hydride in Reaktion mit Kohlenstoffverbindungen wie Methan gebracht werden.



- **Nitridbildung:** Wird das Reaktionsgas mit "Stickstoffquellen" wie Stickstoff selbst oder Ammoniak in Reaktion gebracht, können Nitridschichten gebildet werden.



- **Oxidation:** Bei Oxidationen werden Vorprodukte im Abscheidungsprozess mit Sauerstoff umgesetzt. Als Sauerstoffquellen werden Gase wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  verwendet. Das feste Oxid scheidet sich am Substrat ab.



- **Pyrolyse:** Für thermische Zersetzungsreaktionen ist die Spaltung einer gasförmigen Verbindung in eine feste und eine gasförmige Verbindung. So können an einer heißen Substratoberfläche oder beheizten Reaktorwand Feststoffschichten entstehen. Die gasförmige Verbindung AX wird in einen Feststoff A sowie ein Gas X aufgespalten. Durch Pyrolyse können äußerst reine Schichten hergestellt werden.
  - **Reaktionsgleichung:**  $AX(g) \rightarrow A(s) + X(g)$
  - Beispiel:  $SiH_4 \rightarrow Si(s) + 2 H_2(g)$
- **Reduktion:** Wasserstoff kann in CVD Verfahren als Reduktionsmittel für Precursor dienen und so zur Abscheidung fester Substanzen führen.
  - Reaktion:  $2 AX(g) + H_2(g) \rightarrow 2 A(s) + 2HX(g)$

### 2.7.2 Entscheidende Parameter in der CVD

Folgende Parameter nehmen Einfluss auf die Abscheidungsrate im Beschichtungsprozess: Temperatur, Gasfluss, Reaktorgeometrie, Konzentration der Reaktionsgase, Druck, Substrat, Vorprodukte und Führung und des Gasflusses im Reaktor [27].

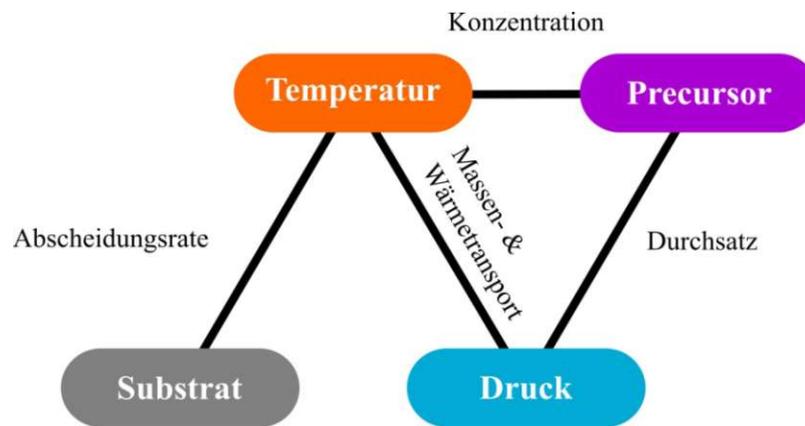


Abbildung 1: Auf die Abscheidung einwirkende Parameter nach Z. Cai et al [27]

An Edukte wird zudem der Anspruch eines hohen Dampfdrucks gestellt; besonders wenn es sich um Flüssigkeiten handelt. Reaktionsprodukte hingegen sollten eine hohe chemische und thermische Stabilität bei den Abscheidungsbedingungen aufweisen. Zudem liegt bei CVD das Ziel in der heterogenen Nukleation der Zielsubstanz; selektive Filmbildung selektiv an der Oberfläche des Substrats. Kommt es zu einer Übersättigung der Reaktanten im Gasraum, findet die Bildung von Pulver statt (homogene Nukleation). Letzteres Phänomen stellt insofern ein Problem dar, dass die Substrate verunreinigt und das Pumpensystem verstopft oder beeinträchtigt werden kann.

Im klassischen CVD-Prozess wird der Reaktor über eine Widerstandsheizung erwärmt. Nachdem die Betriebstemperatur erreicht ist, werden die Reaktionsgase eingeleitet. Das Gas überströmt die Substrate. Dabei bildet sich eine beruhigte Grenzschicht zwischen Gasstrom und Substrat aus.

Durch diese werden die Reaktionsgase und bereits gebildete Reaktionsprodukte an das Substrat herangeführt. Die Bildung einer Schicht läuft hierbei in sieben Schritten ab [23-25, 28, 29] (Abbildung 2):

1. Erzeugung eines gasförmigen Vorprodukts zur Abscheidung
2. Massentransport der Reaktanten in den Beschichtungsreaktor
3.
  - a. Homogene Gasphasennukleation: Das Vorprodukt zersetzt sich unter Pulverbildung bei (z.B. bei hohen Temperaturen).
  - b. Vorproduktmoleküle diffundieren durch die strömungsmechanisch beruhigte Grenzschicht an das Substrat heran.
4. Reaktanten adsorbieren an der Oberfläche des Substrats und reagieren (heterogene Nukleation). Diese Reaktionen bestimmen maßgeblich, wie schnell die Schichtbildung abläuft und welche Eigenschaften diese Schicht haben wird.
5. Diffusion an der Substratoberfläche und Schichtbildung. Hohe Temperaturen begünstigen Vorgänge wie Phasenumwandlungen, Rekristallisation, Korngröße und Diffusionsprozesse. Das Filmwachstum setzt in Form von Inselbildung oder Stufenwachstum ein.
6. Die flüchtigen Reaktionsprodukte, wie beispielsweise Chlorwasserstoff oder Wasserstoff desorbieren wieder vom Substrat und bewegen sich über die Grenzschicht zurück in den Gasstrom.
7. Die gasförmigen Nebenprodukte der Beschichtungsreaktion werden aus dem Beschichtungsreaktor entfernt und nachbehandelt (z.B.: Ausfrieren des korrosiven  $\text{HCl}(\text{g})$ ).

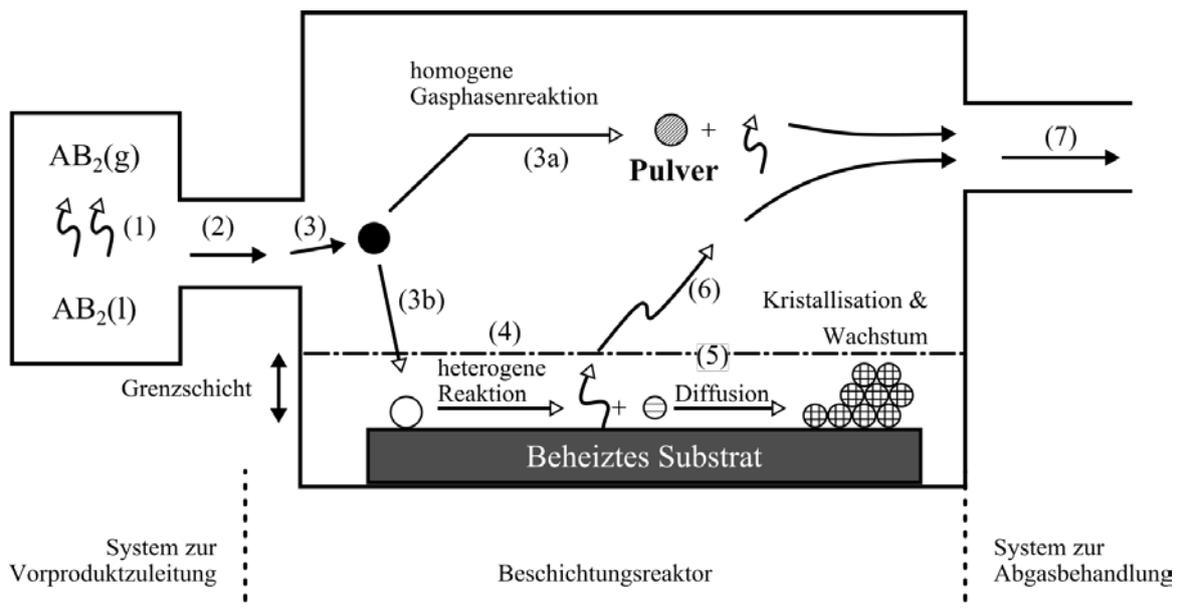


Abbildung 2 : Schema der Reaktionsabläufe in einem CVD-Reaktor nach Choy [23]

### 2.7.3 CVD bei Drücken unterhalb des Atmosphärendrucks

Die Gleichmäßigkeit und Dicke der erzeugten Schichten hängen vom Temperaturprofil des Ofens sowie des eingestellten Drucks während der Beschichtung ab. Zudem werden die Umsatzraten von Oberflächenreaktionen hauptsächlich von folgenden Faktoren beeinflusst:

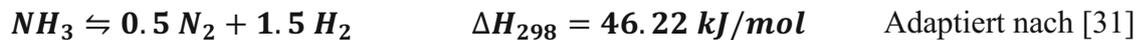
- ▶ Angebot an Reaktanten in der Gasphase
- ▶ Kinetik der Abscheidereaktion

Niederdruckgasphasenabscheidung (LPCVD) findet per Definition bei Drücken zwischen  $> 10^{-6}$  Pa und  $< 10^5$  Pa statt. Zum Schichtwachstum beitragende Gasmoleküle müssen die strömungsmäßig beruhigte Grenzschicht zwischen Gasstrom und Substrat passieren. Durch die Erniedrigung des Drucks in der Apparatur wächst die Dicke der Grenzschicht auf den dreifachen bis zehnfachen Wert an. Gleichzeitig erhöht der geringere Druck das Diffusionsvermögen der im Prozess befindlichen Gasmoleküle. Diese Effekte tragen zur relativen Erhöhung des Massentransports auf die Substrate gegenüber der Oberflächenreaktion bei. Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch den verringerten Bedarf an Trägergas. Für zylinderförmige Reaktoren bewirkt eine Erhöhung der Temperatur oder des Drucks eine Steigerung der Abscheidungsrate in Richtung des Gaseinlasses. Als Folgeeffekt werden die Reaktionsgase tendenziell früher im Reaktor verbraucht. Folglich nehmen die Abscheidungsraten zum Gasauslass hin ab. Durch Verringerung von Temperatur und Druck kann dieser Effekt umgekehrt werden [24].

## 2.8 Abscheidung von Nitriden des Aluminiums & des Siliziums

### 2.8.1 Die Stickstoffquelle

Bei erhöhten Temperaturen bietet sich Ammoniak als Stickstoffquelle zur Herstellung von Nitridschichten an. Im Vergleich zu inertem, molekularem Stickstoff kann die Plasmaunterstützung entfallen [30]. Die thermische Zersetzung von Ammoniakgas findet bei 800-900 °C unter Bildung von Stick- und Wasserstoff statt [31]. Sie verläuft ohne Ansehen der Zwischenschritte und -spezies nach Formel 1:



Formel 1: Zersetzungsreaktion von Ammoniak

### 2.8.2 Abscheidung & Eigenschaften von AlN

Zur Abscheidung von Aluminiumnitrid (AlN) kann festes, metallisches Aluminium bei 365 °C und höher mit trockenem Chlorwasserstoffgas überströmt werden, um Aluminiumtrichlorid (AlCl<sub>3</sub>) zu bilden. Durch die Gasphasenreaktion mit Ammoniak (NH<sub>3</sub>) kann AlCl<sub>3</sub> zu festem Aluminiumnitrid (AlN) und Chlorwasserstoff (HCl) reagieren (Tabelle 7) [5]. Letzterer wird in einer Kühlfalle vor der Vakuumpumpe kondensiert. Bedeutende chemische und mechanische Eigenschaften von AlN befinden sich in Tabelle 8.

Tabelle 7: Reaktionen bei der Abscheidung von AlN

In-situ Bildung des Chlorids aus elementarem Aluminium	$2 \text{ Al} + 3 \text{ HCl} \xrightarrow{365 \text{ °C}} 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ H}_2$	[5]
Abscheidungsreaktion im Beschichtungsreaktor	$\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3 \xrightarrow{1000-1100 \text{ °C}} \text{AlN} + 3 \text{ HCl}$	[32]
Bildung von Ammoniumchlorid unterhalb der Zersetzungstemperatur von Ammoniak	$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$	[33]

Tabelle 8: Mechanische & chemische Eigenschaften von AlN

Molekulargewicht	40,99 g/mol	[32]
Dichte	3,26 g/cm <sup>3</sup>	[34]
Schmelzpunkt	2200 °C unter 4 atm N <sub>2</sub> , Sublimation zu verhindern	[32]
Wärmeausdehnungskoeffizient	2,7 (10 <sup>-6</sup> / °C) bei 25 °C	[32]
Vickershärte	12 GPa / 12 - 19 GPa	[4, 32]
E-Modul	315 GPa	[32]

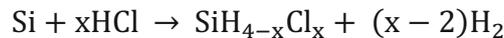
### 2.8.3 Abscheidung & Eigenschaften von $\text{Si}_3\text{N}_4$

Die Erzeugung von Schichten aus Siliziumnitrid kann im CVD-Verfahren mit unterschiedlichen Vorprodukten (Engl. sing. "Precursor") realisiert werden. Folgende Klassen an Vorläuferstoffen sind in der Literatur genannt: Perhydrido-silane, Hydrido-halo-silane, Halo-silane, Tetraiodo-silane und Aminosilane. [28, 35] Hydridohalosilane (z.B.: Chlorsilane) wie Di-, Tri- und Tetrachlorsilan ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) finden in der thermischen CVD häufig Anwendung [32, 36]. Ammoniakgas dient zumeist als Stickstoffquelle [29, 32, 37].

Chlorsilane werden überwiegend über die "TCS-Siemens" Route hergestellt (TCS steht für Trichlorsilan). Dabei wird Siliziumpulver metallurgischen Gütegrades (MG-Silizium) bei 300 °C (573 K) und 3 bar (= 300 kPa) mit trockenem Chlorwasserstoff in der Wirbelschicht versetzt (Formel 2). Es entsteht eine Mischung aus Tri- & Tetrachlorsilan, wie in nachstehender Reaktionsgleichung gezeigt (Formel 3) [38].

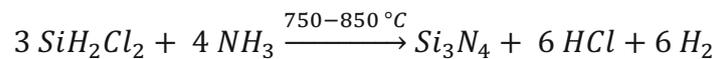


Formel 2: Exotherme Hydrochlorierung von Si [38]



Formel 3: Bildung von Chlorsilanen allgemein [39]

Die erzeugten Chlorsilane werden bei 750-850 °C im Reaktor mit Ammoniak vermischt und scheiden am heißen Substrat Siliziumnitrid ab (Formel 4). Als flüchtige Nebenprodukte entstehen Wasserstoff und Chlorwasserstoff.



Formel 4: Bildung von Siliziumnitrid beim CVD-Prozess [29, 32]

$\text{Si}_3\text{N}_4$  weist eine hohe Temperaturbeständigkeit auf. Die Zersetzung des Nitrids zu elementarem Silizium im Vakuum geschieht bei 1500 °C. Beim Erhitzen an Luft entsteht eine Oxidschicht ( $\text{SiO}_2$ ), die das Material bis zu einer Temperatur von 1400 °C vor weiterer Oxidation schützt [40]. Bedeutende chemische und mechanische Eigenschaften von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  befinden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Mechanische & chemische Eigenschaften von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Molekulargewicht	140,28 g/mol	[32]
Dichte	3,44 g/cm <sup>3</sup>	[41]
Schmelzpunkt	1900 °C	[32]
Wärmeausdehnungskoeffizient	2,8 - 3,2 (10 <sup>-6</sup> / °C) zwischen 0 - 100 °C	[32]
Härte (Bulk)	15-30 GPa / 16-18 GPa	[32, 35]
Härte (Dünnschicht)	27-28 GPa	[35]
E-Modul	260-330 GPa	[32]

#### 2.8.4 Simultane Abscheidung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> & AlN

Vorarbeiten von F. Henry et al haben gezeigt, dass sich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und AlN gleichzeitig per CVD abscheiden lassen. Als Vorprodukte kamen AlCl<sub>3</sub> und SiCl<sub>4</sub> zum Einsatz. Das Aluminiumchlorid wurde dabei durch Überströmen von metallischem Aluminium mit SiCl<sub>4</sub> bei 520 °C erzeugt. Die Abscheidung selbst fand bei 1100 °C und 133 Pa statt. Die Experimente zeigten, dass eine Abnahme der AlCl<sub>3</sub>-Konzentration in der Gasphase zu einer Verringerung der Abscheidungsrate führt. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung zeigten, dass Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bei simultaner Abscheidung mit AlN in amorpher Form vorliegt. Schichten mit hohem AlN-Anteil zeigten hohe Kristallinität. Mittels Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) konnten nanokristalline Bereiche aus AlN in der amorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phase beobachtet werden [42].

## 3 Apparaturen & Versuchsdurchführung

Dieser Teil beinhaltet Beschreibungen der verwendeten Apparaturen, deren Aufbau sowie angewendete Analysemethoden. Die für die Beschichtungsversuche eingesetzte Apparatur wurde von M. Lessiak entworfen und durch E. Rauchenwald modifiziert (Abbildung 3) [5, 6]. Bis auf den Wechsel einiger Dichtungen, Positionsanpassungen des Drucksensors und der Eckventile zur Einstellung des Drucks, die Anpassung der Gasableitung zur Vakuumpumpe nach der zweiten Kühlfalle sowie den Wechsel der Inhalte der Beschichtungsreaktoren blieb die Apparatur in ihrer Funktionalität unverändert.

### 3.1 Aufbau & Steuerung der Beschichtungsanlage

Der Aufbau für die durchgeführten Versuche besteht aus zwei zylindrischen per Heizmantel beheizbaren Verdampfungsreaktoren aus Edelstahl. Am größeren Reaktor ( $d=100\text{ mm}$ ,  $h=315\text{ mm}$ ) werden Deckel und Boden je durch acht Schrauben am rohrähnlichen Hauptstück des Reaktors gehalten. In den Rillen an den Ober- und Unterseiten des Reaktorzylinders sind Graphitdichtungen (Firma IDT) eingelegt, um die Gasdichtheit des Vorreaktors im Einsatz zu gewährleisten. In der Mitte der kreisförmigen Bodenplatte befindet sich der Gaseinlass. Über ihn können im Betrieb Wasserstoff und Chlorwasserstoff in den Reaktor eingeleitet werden. Die Deckplatte des Reaktors ist mit einem Blindrohr zur Temperaturmessung durch ein Thermoelement (Typ N; NiCrSi-NiSi) und dem Anschluss des Gasauslasses versehen. Blindrohr und Gasauslass sind an gegenüberliegenden Rändern der Reaktordeckplatte platziert. Der kleinere Verdampfungsreaktor (Abbildung 4) ( $d=60\text{ mm}$ ,  $h=129\text{ mm}$ ) ähnelt in seinem Aufbau dem großen mit dem Unterschied, dass sich Gaseinlass und Gasauslass an der Reaktoroberseite befinden. Zum besseren Überströmen der Reaktorinhalte führt deshalb ein Fallrohr in die Nähe des Reaktorbodens. Passgenaue Keramikheizschalen ermöglichen das Erhitzen der Verdampfungsreaktoren auf bis zu  $450\text{ °C}$ . Die Vorreaktoren können mit verschiedenen festen Substanzarten, vornehmlich Pellets, Granulaten oder Pulvern zur Bildung von Vorläuferstoffen beschickt werden. Für die durchgeführten Versuche wurde der große Reaktor mit Aluminiumpellets ( $\varnothing=5\text{ mm}$ ,  $h=15\text{ mm}$ ) und der kleine mit Silizium in Form von Wafersplittern ( $\sim 10\text{ mm}$ ), Pulver ( $30\text{ }\mu\text{m}$  -  $250\text{ }\mu\text{m}$ ) und Granulat ( $5\text{-}20\text{ mm}$ ) befüllt. Die Verdampfungsreaktoren sind über beheizte sowie mit Steinwolle isolierte Rohrleitungen (Abbildung 5) mit dem horizontal ausgeführten Beschichtungsreaktor (Skizze in Abbildung 6) verbunden. Letzterer wird von einem Rohrofen beheizt. Die Temperierung der Gasleitungen erfolgt über Heizbänder (Winkler AG). Die Steuerung der Temperatur der Verdampfungsreaktoren, der Heizbänder und des Ofens erfolgt über Thermoregler in Kombination mit Thermoelementen (Typ N; NiCrSi-NiSi). Auf der Seite des Gasaustritts aus dem Reaktorrohr sind über einen Reduzierflansch und einen Edelstahlschlauch zwei Kühlfallen in Serie verbunden. Sie dienen dem Auffangen entstehenden Pulvers und dem Schutz der Vakuumpumpe vor korrosiven Gasen während der Beschichtungsversuche. Das nachfolgend montierte Eckventil dient der Justierung des Unterdrucks. Von ihm führt ebenfalls ein Edelstahlschlauch zur Drehschieberpumpe. Dem Pumpeneinlass sind ein weiteres Sperrventil sowie ein Belüftungsventil vorangesetzt. Ein Kunststoffschlauch verbindet den Gasaustritt der Pumpe mit dem Abluftsystem der Haustechnik.

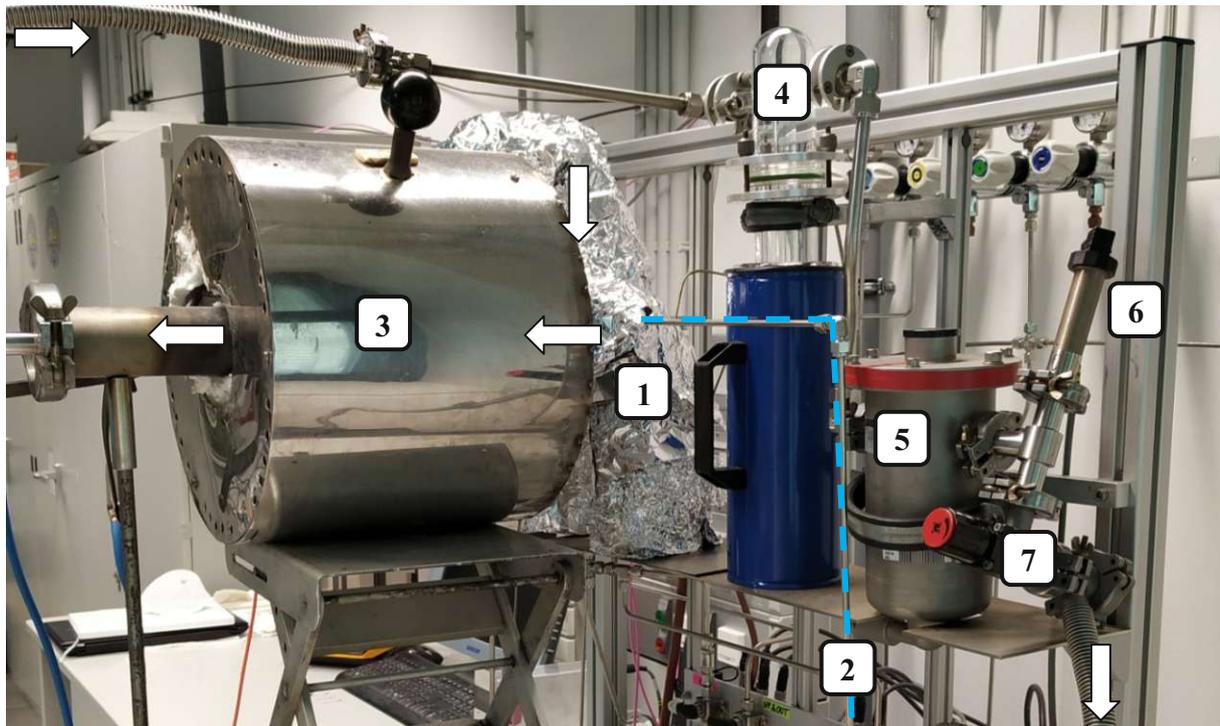


Abbildung 3: Aufbau der CVD Anlage mit zwei Verdampfungsreaktoren:

1) Verdampfungsreaktoren; 2) Zuleitung für  $N_2$  &  $NH_3$  vom Massenflussregler direkt in den Beschichtungsreaktor; 3) Ofen mit Reaktorrohr; 4) Gläserne Kühlfalle (Außenkühlung); 5) Metallene Kühlfalle mit innenliegendem Kühlfinger; 6) Drucksensor; 7) Eckventil zur Druckeinstellung

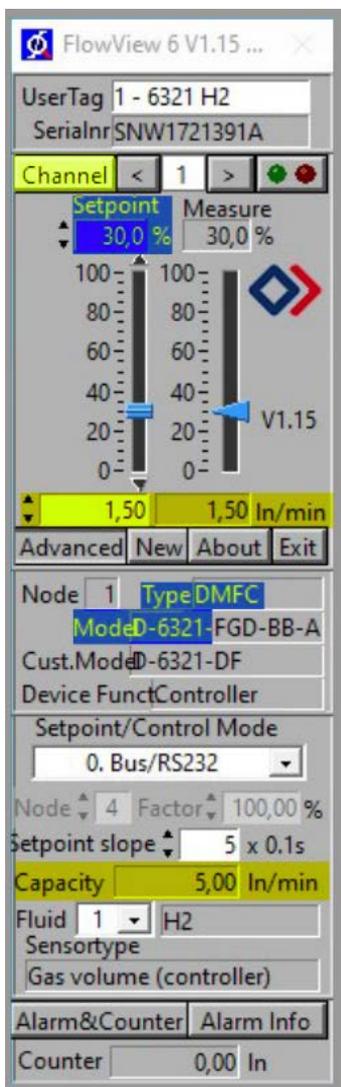


Abbildung 4: Kleiner Verdampfungsreaktor mit Graphitdichtung, Fall- & Blindrohr - M. Lessiak [5]



## 3.2 Gasversorgung & Gase

Die verwendeten Gase werden von den Gasflaschen über Reduzierventile und Edelstahlleitungen zu den Massenflussreglern (Mass Flow Controllern - "MFC") geleitet. Vor und nach jedem Regler befinden sich Hähne zur Absperrung. Über die Massensflussregler kann per Computer die Flussrate in Standardliter pro Minute (slm) eingestellt werden (Erläuterung in Abbildung 7). Tabelle 10 listet die verwendeten Massenflussregler samt ihren Kapazitäten und verbundenen Reaktoren auf. Die Steuerung der Massenflussregler (Firma Bronkhorst) erfolgte über die zugehörige Software "FlowDDE" und "FlowView". Tabelle 11 listet die Spezifikationen der verwendeten Gase auf. Der Gasleitungsplan der Apparatur wird in Abbildung 8 gezeigt. In ihm sind die Wege der unterschiedlichen Gasströme vom Flaschenausstritt bis zur Absaugung verzeichnet.



### "FlowView" Interface von Bronkhorst:

- "Channel": Ansteuerung verschiedener MFC möglich
- Einstellung des Gasflusses über die Eingabefelder "Setpoint" in % oder absolut in l/min (liternormal per minute - 0 °C, 1,013 bar).
- "Type": DMFC (Digital Mass Flow Controller)
- "Model": Anzeige des angesteuerten Modells
- "Capacity": Maximal einstellbarer Gasfluss durch den MFC

Abbildung 7: Bedienoberfläche für die Massenflussregler

Tabelle 10: Liste der Verwendeten Massenflussregler (Firma: Bronkhorst)

Gas	MFC-Typ	Maximaler Fluss in slm	Direkt verbunden mit
H <sub>2</sub> / Ar	D-6321	5,00	Vorreaktor Al
HCl	D-6311	0,23	Vorreaktor Al
H <sub>2</sub> / Ar	D-6311	20,00	Vorreaktor Si
HCl	D-5121	0,23	Vorreaktor Si
NH <sub>3</sub>	D-6311	0,20	Beschichtungsreaktor
N <sub>2</sub>	D-6341	10,00	Beschichtungsreaktor

Tabelle 11 : Für die Beschichtungsversuche verwendeten Gase

Gas	Qualität	Bezeichnung	Lieferant	
<b>Argon</b>	<b>5.0 (Ar ≥99,999 %)</b>	<b>Alphagaz™ 1 Ar</b>	<b>Air Liquide</b>	
Fremdanteile:	H <sub>2</sub> O	≤ 3,0 ppm-mol	O <sub>2</sub>	≤ 2,0 ppm-mol
	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	≤ 0,5 ppm-mol		
<b>Stickstoff</b>	<b>5.0 (N<sub>2</sub>≥99,999 %)</b>	<b>Alphagaz™ 1 N<sub>2</sub></b>	<b>Air Liquide</b>	
Fremdanteile:	H <sub>2</sub> O	≤ 3,0 ppm-mol	O <sub>2</sub>	≤ 2,0 ppm-mol
	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	≤ 0,5 ppm-mol		
<b>Wasserstoff</b>	<b>5.0 (H<sub>2</sub>≥99,999 %)</b>	<b>Alphagaz™ 1 H<sub>2</sub></b>	<b>Air Liquide</b>	
Fremdanteile:	H <sub>2</sub> O	≤ 3,0 ppm-mol	O <sub>2</sub>	≤ 2,0 ppm-mol
	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	≤ 0,5 ppm-mol		
<b>Chlorwasserstoff</b>	<b>3.0 (HCl ≥99,9 %)</b>	<b>Chlorwasserstoff</b>	<b>Gerling Holz &amp; Co</b>	
Fremdanteile:	H <sub>2</sub> O	≤ 2ppm (Vol.)	O <sub>2</sub> & Ar	≤ 1ppm (Vol.)
	N <sub>2</sub>	≤ 3 ppm (Vol.)	CO <sub>2</sub>	≤ 2 ppm (Vol.)
	CH <sub>4</sub>	≤ 1 ppm (Vol.)	CO	≤ 1 ppm (Vol.)
<b>Ammoniak</b>	<b>4.0 (NH<sub>3</sub>≥99,99 %)</b>	<b>Ammoniak Trocken</b>	<b>Brenntag GmbH</b>	
Fremdanteile:	n. a.			

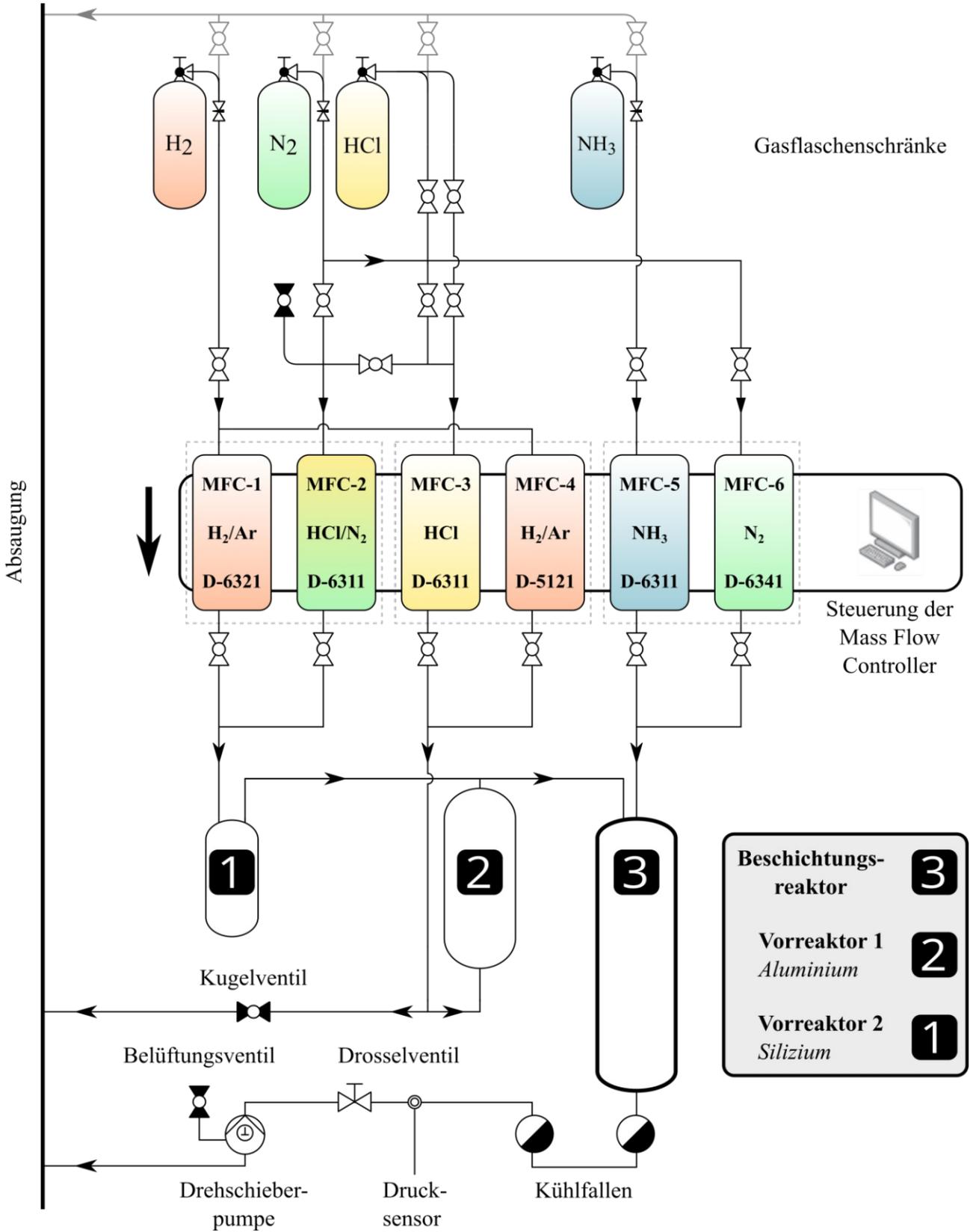


Abbildung 8 Gasleitungsplan der Versuchsanlage

Als Substratträger wurde ein Schiffchen aus Graphit (Abbildung 9) herangezogen. Es passt sich im Querschnitt an die Wölbung des Beschichtungsreaktors an und besitzt eine Ausnehmung für das im Ofenrohr unterseitig koaxial geführte Thermoelement. Die Abstände der Substrate vom Gaseinlass sind auf 0 cm, 3 cm, 5 cm, 7 cm & 10,5 cm gesetzt.

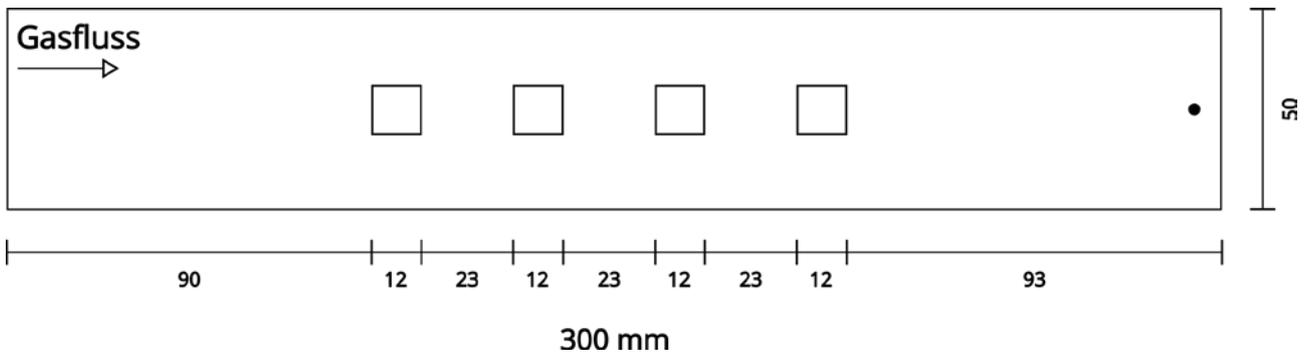


Abbildung 9 Probenplatzierung am Probenträger: Bemaßung, Probenpositionen & Bohrung zur Entnahme aus dem Rohrfen (rechts)

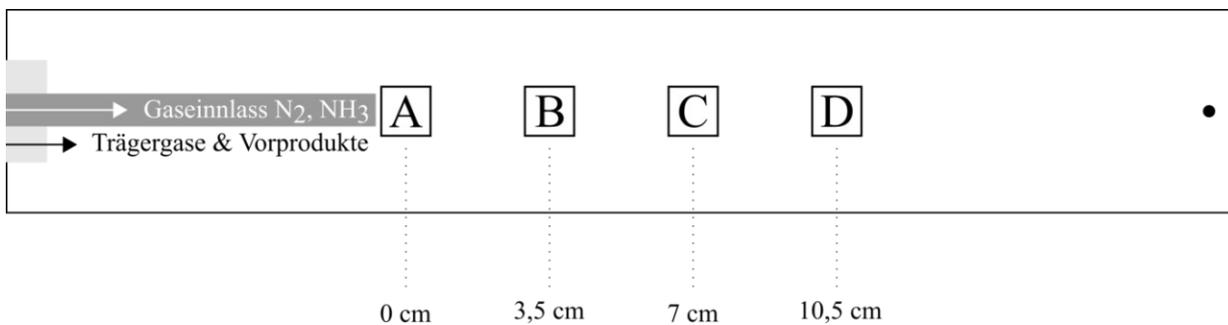


Abbildung 10: Gaseinlässe und Benennung der Positionen am Probenträger

### 3.3 Beschichtungsgut

Als Substrate für die Beschichtungsversuche wurden Hartmetallplättchen (WC-Co) mit den Abmessungen 12×12×4 mm (Firma Boehlerit) verwendet. Die verwendeten Sorten sind in Tabelle 12 aufgelistet und finden als Grundwerkstoff für Werkzeuge Einsatz.

Tabelle 12: Für die Beschichtungsversuche verwendeten Hartmetallqualitäten

Hartmetallsorten [43, 44]		HB10F	HB30F
WC	[m%]	94,0	90,0
Co	[m%]	6,0	10,0
Dichte	[g·cm <sup>-3</sup> ]	14,85	14,40
Korngröße WC-Korn	[µm]	0,8	0,8
Härte HV 30	[N·mm <sup>-2</sup> ]	1825	1650
Druckfestigkeit	[N·mm <sup>-2</sup> ]	6000	5600
Biegebruchfestigkeit	[N·mm <sup>-2</sup> ]	3400	3600
K <sub>I</sub> C Bruchzähigkeit Mode I	[MN·m <sup>-3/2</sup> ]	9,2	10,4
Elastizitätsmodul	[kN·mm <sup>-2</sup> ]	630	580
Wärmedehnungskoeffizient	[10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	5,0	5,5

### 3.4 CVD-Beschichtungsversuche

#### 3.4.1 Ablauf eines Beschichtungsversuchs

Zu Beginn werden die verwendeten Substrate eine Minute lang im Ultraschallbad unter Isopropanol gereinigt. Nach anschließender Trocknung erfolgt die mehrmalige Wägung der Substrate mit einer Genauigkeit von 10<sup>-4</sup> g. Dabei wird jedes Substratgewicht zuordenbar notiert. Der nächste Schritt besteht in der Platzierung der Substrate auf dem Probenträger aus Graphit. Zum Beladen des Ofens wird der Substratträger samt Substraten unter einem geringen Stickstoffstrom bis zum Anschlag in das zuvor gereinigte Reaktorrohr geschoben. Dem Anbringen eines Reduzierflansches (Abbildung 3 auf halber Höhe ganz links im Bild) folgt das Verschließen der Apparatur über den Anschluss der Kühlfallen und der Vakuumpumpe. Die Apparatur wird nun langsam bis zum minimal erreichbaren Druck evakuiert, um ein Verrutschen der Substrate im Reaktor zu vermeiden. Durch das Verschließen des Eckventils zwischen den Kühlfallen und der Drehschieberpumpe wird die Dichtheit der Apparatur geprüft. Bei ausreichend geringer Leckrate kann mit dem Aufheizen des Rohrofens, der Verdampfungsreaktoren und der Heizbänder entlang der Gasleitungen begonnen werden. Um die Substrate vor Oxidation zu schützen findet der Aufheizvorgang unter einem geringen Strom an N<sub>2</sub> statt. Der Druck wird dabei so niedrig als möglich gehalten. Da sich AlCl<sub>3</sub> ab 365 °C [5] und Trichlorsilan bei 300 °C bilden [38], werden die Verdampfungsreaktoren zumeist bei 390 °C betrieben. Kurz vor dem Erreichen der eingestellten Versuchstemperatur im Beschichtungsreaktor werden die Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff beschickt. Sobald die Kühlfallen auf Betriebstemperatur gekühlt sind werden per Computer die Gasflussraten der Massenflussregler eingestellt. Die Sperrhähne vor den Massenflussreglern bleiben dabei vorerst geschlossen. Nach dem Einstellen der Gasflüsse werden zuerst die Ventile der Trägergase (H<sub>2</sub> bzw. Ar) geöffnet, um eine erste Grobeinstellung des Versuchsdrucks vorzunehmen.

Um den Versuch zu starten werden die Sperrventile vor den Massenflussreglern der Reaktionsgase geöffnet und der Zeitpunkt des Versuchsstarts notiert. Es folgt eine Nachkorrektur des Drucks. Am Versuchsende werden zuerst die Sperrhähne der Reaktionsgase, gefolgt von jenen der Trägergase, geschlossen und die Apparatur unter geringem Stickstofffluss abgekühlt. Beim Erreichen von etwa 450 °C wird die Apparatur belüftet und die Proben mit einem am Ende abgewinkelten Stück Draht, welches sich in die Bohrung des Probenträgers einhakt aus dem Ofen gezogen. Der heiße Probenträger wird zum Abkühlen auf einer Klinkerplatte abgestellt. Durch das Ausbauen der gläsernen Kühlfalle kann der ausgefrorene Chlorwasserstoff im Abzug abdampfen. Die Kühlfalle wird im Anschluss samt Glaswolle mit Deionat gereinigt und für den nächsten Versuch getrocknet. Abbildung 11 zeigt den Zustand der Glaswolle nach einem Beschichtungsversuch (Gasfluss von links nach rechts). Der Kühlfinger der metallenen Kühlfalle wird je nach beobachteter Pulverentstehung ebenfalls ausgebaut und gesäubert.

Die auf Raumtemperatur abgekühlten Proben können erneut gewogen werden, um die Massendifferenz im Vergleich zu Versuchsbeginn zu bestimmen.

Um die Atmosphäre im Beschichtungsreaktor so frei wie möglich von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu halten, wird wieder ein Reduzierflansch am Ofenrohr befestigt und an dessen Ende ein Ballon montiert. Der Ballon wird mit etwas Stickstoff gefüllt, um die Apparatur auf einem leichten Überdruck zu halten.

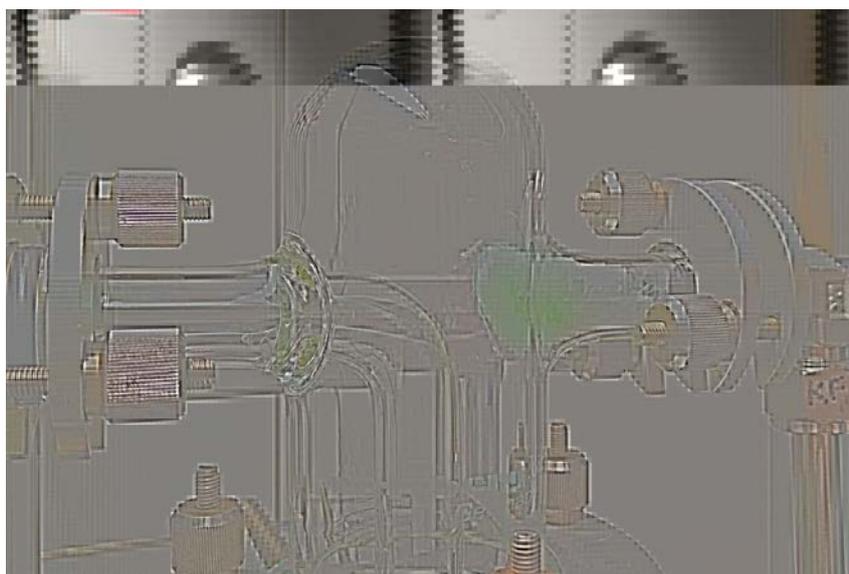


Abbildung 11: Kühlfalle mit zurückgehaltenem Pulver

### 3.4.2 Erneuerung der Ausgangsstoffe zur Precursorherstellung

Nach Beendigung der Vorversuche wurden zur Erneuerung der Füllungen beide Verdampfungsreaktoren geöffnet. Die Aluminiumpellets ( $\varnothing$  5 mm  $\times$  15 mm) im großen Verdampfungsreaktor (Gesamtmasse: 1575 g) wurden vollständig erneuert. Das im kleinen Reaktor als Wafer vorhandene Silizium wurde in einer Reibschale zu Pulver und Splittern (10-15 mm) zerkleinert. 8 g des zerkleinerten Wafers wurden wieder in den Verdampfungsreaktor gefüllt. 2 g

zusätzliches Si-Pulver (Korngröße: 30  $\mu\text{m}$  – 250  $\mu\text{m}$ ) wurden beigemischt – Überblick in Tabelle 13. Zwischen das wiederverwendete und das neu beigemischte Silizium wurde zudem mit Chrom in Form mittelgroßer Plättchen (Dicke: 3 mm; Fläche: 1-6  $\text{cm}^2$ ) schichtweise im kleineren Verdampfungsreaktor gestapelt. Tabelle 14 zeigt die Schichtung von Cr & Si nach dem ersten Wechsel der Füllung.

Tabelle 13: Für die erste Neubeschickung der Vorreaktoren verwendeten Stoffe &amp; Massen

Neubeschickung	Aluminium	Silizium	Chrom
Reaktor 1 (Al)	1575 g	0 g	0 g
Reaktor 2 (Si)	0 g	10 g	24 g
Kommentar	<b>Pellets:</b> Ø 5 mm Länge: 15 mm	<b>Pulver:</b> 2 g <b>Splitter:</b> 8 g	<b>Plättchen:</b> Dicke: 3 mm Fläche: 1-6 $\text{cm}^2$

Tabelle 14: Füllung des Si-Reaktors nach der Erneuerung des Inhalts

oben	Glaswolle	Gasaustritt
	Cr-Plättchen	
↑	Si-Pulver	
	Cr-Plättchen	
unten	Si-Wafer Stücke	Gaseintritt

### 3.4.3 Zweite Erneuerung der Ausgangsstoffe zur Precursorherstellung

Beim zweiten Wechsel von Silizium im Verdampfungsreaktor wurden alle beim ersten Tausch eingebrachten Inhalte entfernt, der Reaktor mit Isopropanol gespült, mit Papierhandtüchern gereinigt und nach dem Trocknen mit einer neuen Graphitdichtung versehen. Die zweite Füllung bestand aus 77 g amorphem Siliziumgranulat mit einer Korngröße von 0,5 bis 2 mm. (Fa. Kema Nord, SILICOMILL™, amorph, UN 1346).

### 3.5 Analysemethoden

Um die hergestellten Schichten zu charakterisieren, wurden folgende Analysenverfahren angewendet:

#### 3.5.1 Schichtdickenbestimmung durch Differenzwägung

Für die Berechnung der Schichtdicken wurde eine Bedeckung des Substratplättchens an 5 Seiten angenommen; Oberseite und Seitenflächen. Die Referenzfläche für die Berechnungen beträgt  $3,36 \text{ cm}^2$ . Die gravimetrisch ermittelten Schichtdicken wurden unter Annahme einer homogenen Oberflächenbedeckung nach Formel 5 berechnet:

$$\text{Schichtdicke } [\mu\text{m}] = \frac{1000 \cdot (m_T - m)}{(\rho \cdot (s^2 + 4s \cdot h))}$$

Formel 5: Berechnung der Schichtdicke durch Differenzwägung

$m_T$	Masse der Probe nach dem Beschichtungsversuch in $g$
$m$	Masse der Probe vor dem Beschichtungsversuch in $g$
$\rho$	Theoretische Dichte des Schichtmaterials in $g \cdot \text{cm}^{-3}$
$s$	Seitenlänge der Wendeschneidplatte ( $1,2 \text{ cm}$ )
$h$	Höhe der Wendeschneidplatte ( $0,4 \text{ cm}$ )

Die Dichten für massive Festkörper aus AlN und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  betragen  $3,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  beziehungsweise  $3,44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  und wurden aus [34, 41] entnommen. Über die Erfassung der Massenänderung vor und nach den Beschichtungsversuchen kann die Dicke einer, homogenen Schicht am Substrat berechnet werden.

#### 3.5.2 Schichtdickenbestimmung durch Anfertigung eines Kalottenschliffs

Um einen Vergleich der berechneten Werte mit dem Istzustand vergleichen zu können, wurden von ausgewählten beschichteten Proben Kalottenschliffe angefertigt und zur Auswertung im Lichtmikroskop ausgemessen.

Das Verfahren beruht auf dem Anschleifen der Probe mit einer Stahlkugel (aus AITM 52100 / 1.3505 / 100Cr6 Wälzlagerstahl) definierten Durchmessers unter Zuhilfenahme einer Diamantsuspension ( $0,25 \mu\text{m}$  Korn). Die ausgeschliffene Kalotte legt Beschichtungslagen als Kreisringe frei. Sobald der Grundwerkstoff reicht ist kann über das Ausmessen der entstandenen Kreisringe die Schichtdicke nach Formel 6 berechnet werden [45]. Abbildung 12 zeigt den

Kalottenschliff einer kommerziellen Schicht aus TiN. Das Ausmessen der erzeugten Kalottenschliffe wurde mit einem Keyence 3D Lichtmikroskop durchgeführt.

$$d = \frac{(D_1^2 - D_2^2)}{8 R}$$

Formel 6: Schichtdickenberechnung für Kalottenschliffe

- d Schichtdicke in  $\mu m$
- $D_1$  Außendurchmesser des Kreisringes in  $\mu m$
- $D_2$  Innendurchmesser des Kreisringes in  $\mu m$
- R Radius der verwendeten Kugel in  $\mu m$

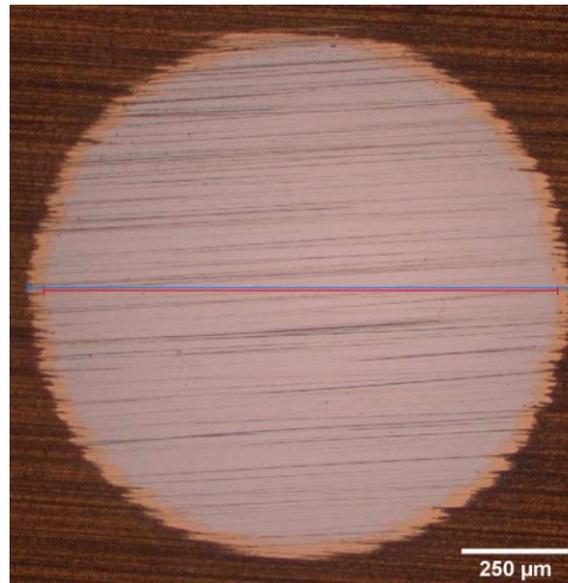


Abbildung 12: Beispielhafter Kalottenschliff an einer kommerziellen TiN-Beschichtung.

### 3.5.3 REM & EDX

Zur Analyse der entstandenen Oberflächenmorphologie und Elementaranalyse der erzeugten Schichten per EDX (EDAX Octan Pro), wurden Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM; Modell: FEI Quanta 200) durchgeführt. Die EDX-Spektren geben Auskunft über den eventuellen Chloridgehalt und weitere anwesende Elemente an der Probenoberfläche.

## 4 Resultate

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der durchgeführten Beschichtungsversuche für die kombinierte, als auch die separate Abscheidung von AlN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dargelegt. Die verwendeten Abkürzungen zur Auflistung der Versuchsparameter befinden sich in Tabelle 15. Angegebene Schichtdicken wurden über die Massenänderungen der Substrate und die theoretischen Dichten von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und AlN berechnet – Dichten aus Tabelle 8 & Tabelle 9.

Tabelle 15: Auflistung der verwendeten Abkürzungen für die Darlegung der Versuchsparameter

<b>Legende</b>	
Kürzel	Bedeutung
Nr.	Versuchsnummer
Pos.	Position; Abstand vom Gaseinlass in cm
H <sub>2</sub> (1)	H <sub>2</sub> -Flussrate durch MFC1 (Massenflussregler 1; nach Abbildung 8)
HCl (2)	HCl-Flussrate durch MFC2
HCl (3)	HCl-Flussrate durch MFC3
H <sub>2</sub> (4)	H <sub>2</sub> -Flussrate durch MFC4
NH <sub>3</sub> (5)	NH <sub>3</sub> -Flussrate durch MFC5
N <sub>2</sub> (6)	N <sub>2</sub> -Flussrate durch MFC6
t	Versuchsdauer in Minuten
R(Al)	Verdampfungsreaktor für Aluminium
R(Si)	Verdampfungsreaktor für Silizium
T <sub>B</sub>	Temperatur im Ofenrohr des Beschichtungsreaktors
p	Druck in der Apparatur während des Versuchs
Δm	Gewichtsdifferenz der beschichteten Substrate
d <sub>T</sub>	Theoretische Schichtdicke
A <sub>min</sub>	Theoretische Abscheidungsrate pro Minute

## 4.1 Vorversuche zur simultanen Abscheidung von AlN & Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 4.1.1 Parameterbereich der Vorversuche zur simultanen Abscheidung von AlN & Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Zur Herstellung der nachfolgenden Proben wurde Chlorwasserstoff mit dem Trägergas H<sub>2</sub> bei 380 - 390 °C durch beide Verdampfungsreaktoren (für Aluminium und Silizium) geleitet. Die Reaktortemperatur betrug 890 °C. Die Versuche wurden unter 25 bis 40 mbar Versuchsdruck durchgeführt. Die Versuchsdauer wurde zwischen 20 und 40 min gewählt. Im Beschichtungsreaktor wurde zusätzlich NH<sub>3</sub> eingeleitet. Chlorwasserstoff kam in Flussraten von 0,05 bis 0,1 slm, Ammoniakgas von 0,10 bis 0,20 slm zum Einsatz. H<sub>2</sub> wurde in Flussraten von 0,65 – 1,00 slm zugeleitet. Die Versuche fanden ohne Zuleitung von N<sub>2</sub> statt. Tabelle 17 listet die gewählten Parameter samt Massenänderungen im Detail auf.

Tabelle 16: Bereich der gewählten Versuchsparameter der Vorversuche zur simultanen Abscheidung von AlN & Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Parameter	Parameterbereich
Temperatur	890 °C
Druck	50 mbar
Versuchsdauer	15 – 40 min
Flussraten HCl	0,02 – 0,20 slm
Flussraten NH <sub>3</sub>	0,10 – 0,20 slm
Flussrate H <sub>2</sub>	0,65 – 1,5 slm
Flussraten N <sub>2</sub>	0 – 0,20 slm

Tabelle 17: Versuchsparameter der gemischten Abscheidungsversuche AlN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
VVM 1	3,5	1,5	0,1	0,1	1,5	0,2	0	15	380	380	890	35	-	-	-
VVM 2	3,5	1,5	0,2	0,2	1,5	0,2	0,2	30	390	390	900	35	-	-	-
VVM 3	3,5	1	0,1	0,1	1	0,2	0	22	380	380	890	35	0	0,00	0,000
VVM 4	0	0,8	0,05	0,05	0,8	0,1	0	40	390	390	890	40	0,0005	0,44	0,011
	3,5	0,8	0,05	0,05	0,8	0,1	0	40	390	390	890	40	0,0001	0,09	0,002
	7	0,8	0,05	0,05	0,8	0,1	0	40	390	390	890	40	0	0,00	0,000
	10,5	0,8	0,05	0,05	0,8	0,1	0	40	390	390	890	40	0,0001	0,09	0,002
VVM 5	0	0,65	0,1	0,1	0,65	0,2	0	40	390	350	890	25	0,0153	13,59	0,340
	3,5	0,65	0,1	0,1	0,65	0,2	0	40	390	350	890	25	0,0061	5,42	0,135

## 4.2 REM-Aufnahmen der Vorversuche zur simultanen Abscheidung von AlN & Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

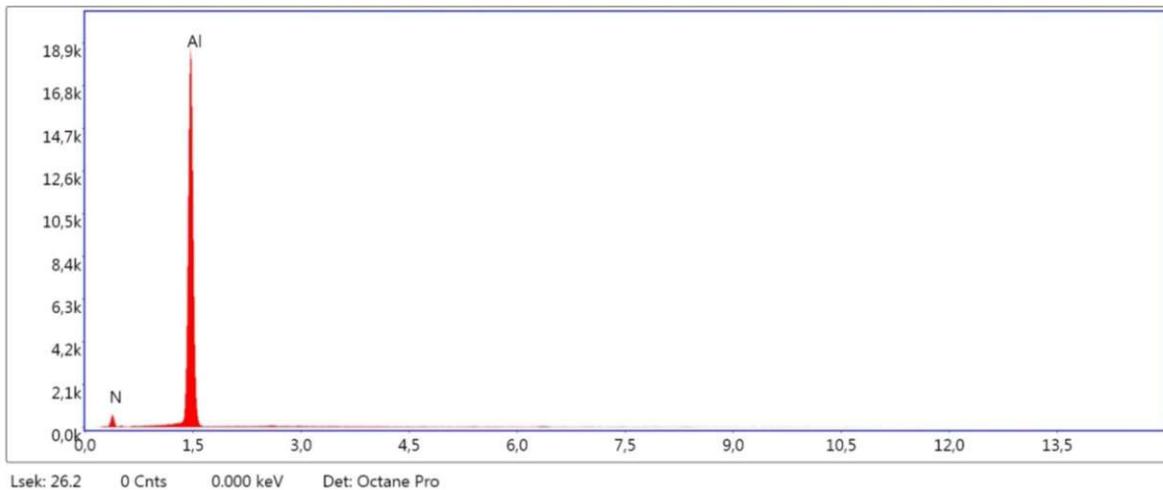
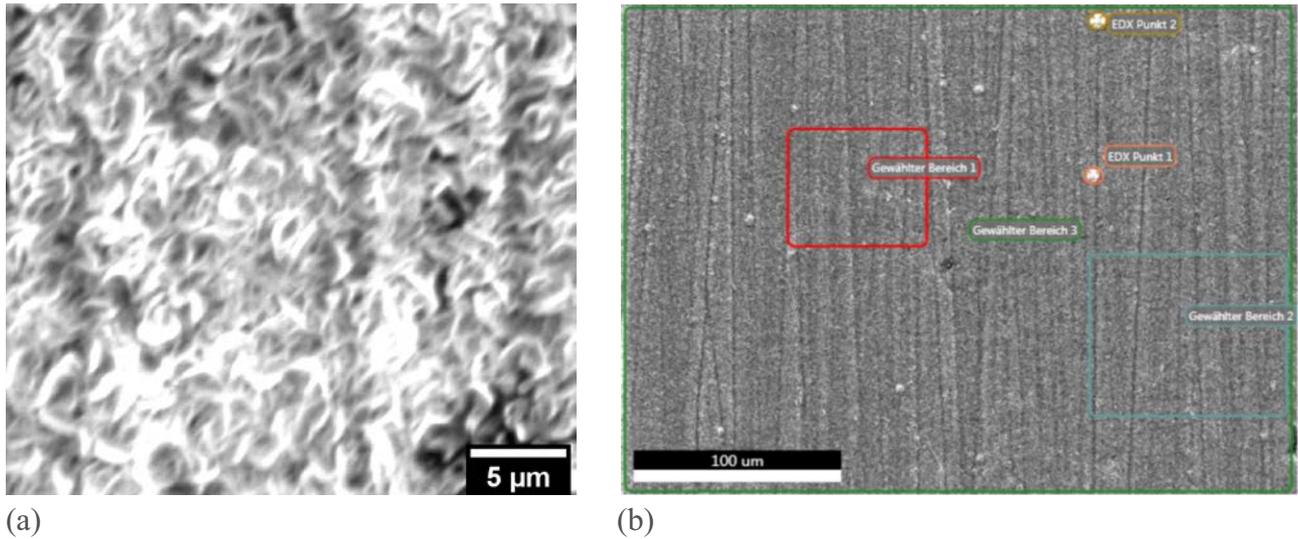
Die aus den Vorversuchen zur simultanen Abscheidung von AlN & Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erhaltenen Proben wurden zur Gewinnung weiterer Informationen im REM begutachtet. Die Analysen gaben Aufschluss über die jeweilige Oberflächenmorphologie sowie die elementaren Bestandteile der abgeschiedenen Substanzen.

In Abbildung 13 sind Spuren einer Abscheidung nach der Durchführung von VVM 1 erkennbar. Bei genauerer Betrachtung kann eine aus Plättchen zusammengesetzte Struktur erkannt werden. Die EDX-Analyse zeigt Al & N.

Die Bilder zu Versuch VVM 4 (Abbildung 14) zeigen Kristalle in Form von Plättchen mit einer Größe von etwa 7 µm-10 µm. Die Analyse im EDX ergibt Al und N. Das Substrat befand sich direkt am Gaseinlass.

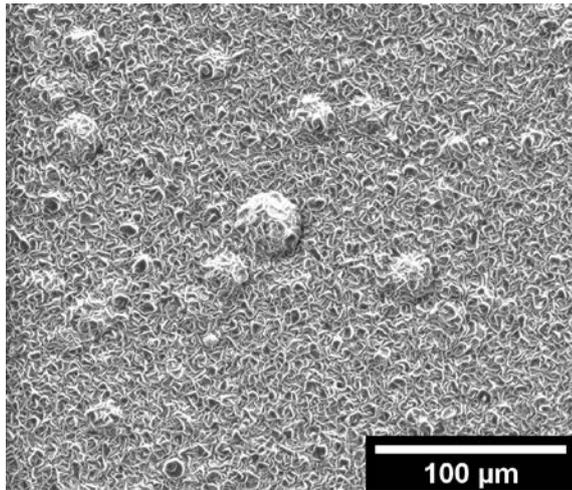
Das Substrat auf der 3,5 cm Position von Versuch VVM 4 (Abbildung 15) zeigt Partikeln ähnliche Abscheidungen. Die per EDX analysierten Bereiche zeigen Peaks für Al, N & Cl.

Die EDX-Untersuchungen der Proben aus den Vorversuchen zur simultanen Abscheidung von AlN & Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zeigen in der EDX-Analyse Al & N; kein Si. Weitere Versuche erforschen die Abscheidung von AlN & Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> getrennt.

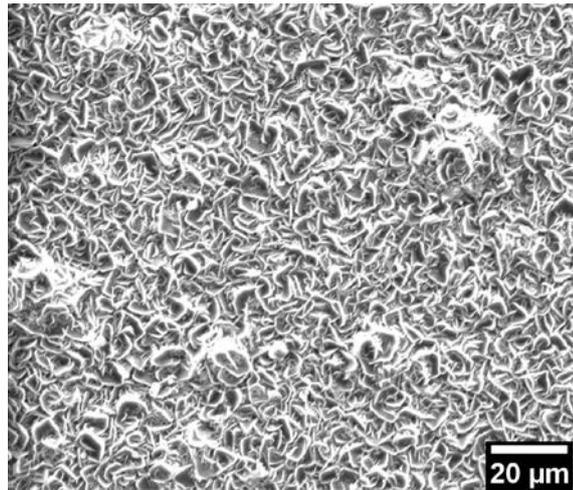


(c)

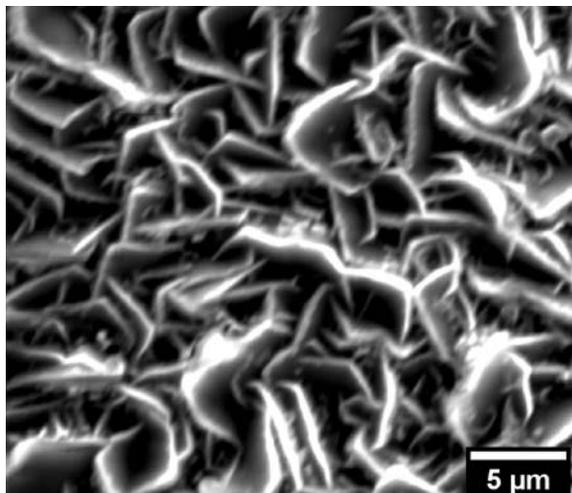
Abbildung 13: Versuch VVM 1, Position: 0 cm, Abscheidung bei 890 °C; 35 mbar; HCl je Verdampfer: 0,1 slm; NH<sub>3</sub>: 0,2 slm; H<sub>2</sub> je Verdampfer: 1,5 slm; (a) Morphologie der beschichteten Substratoberfläche; (b) Bereiche der EDX-Untersuchung; (c) EDX der AlN-Kristalle;



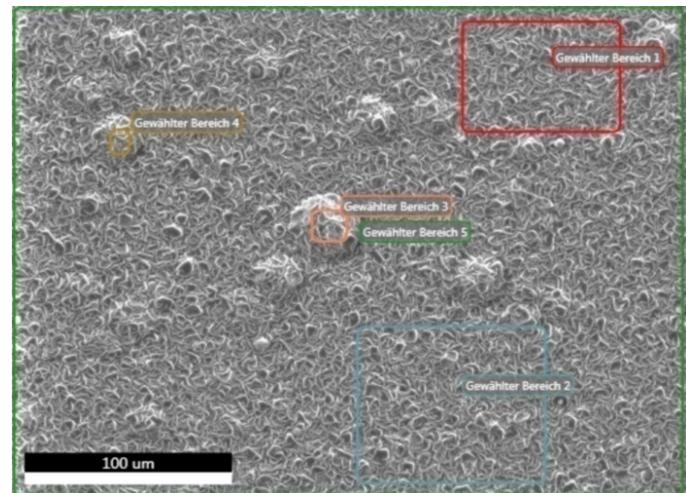
(a)



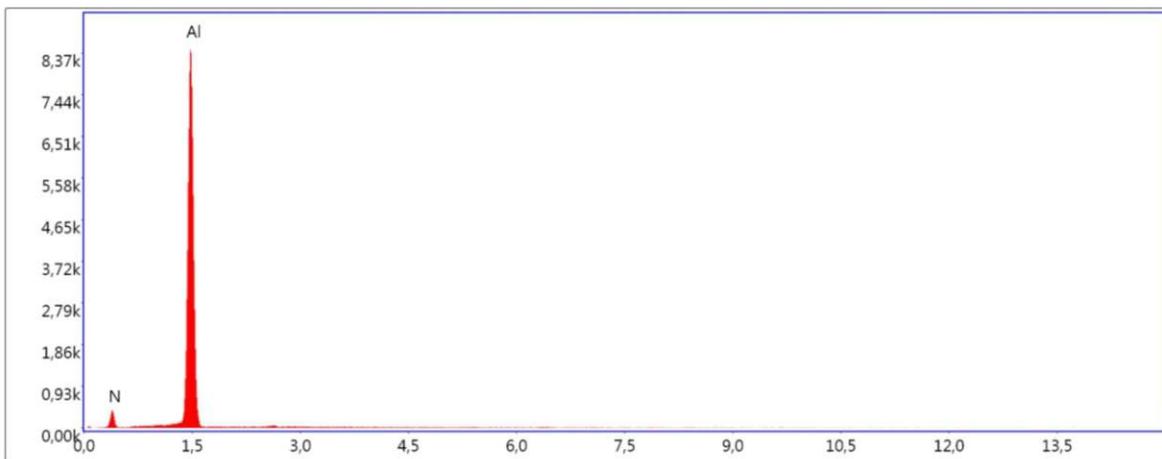
(b)



(c)

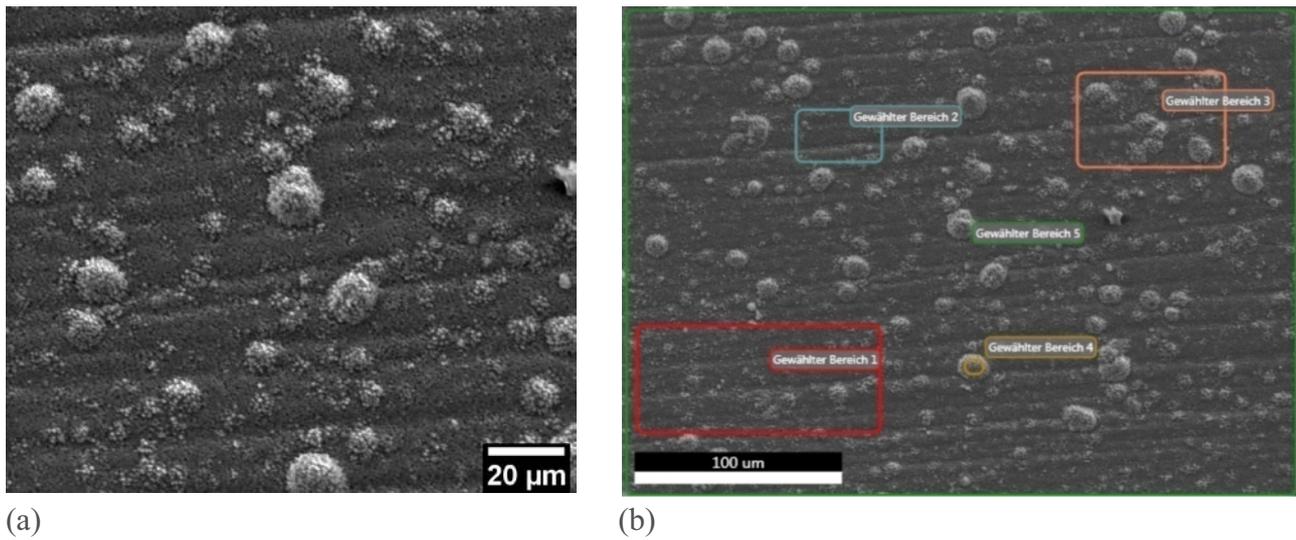


(d)



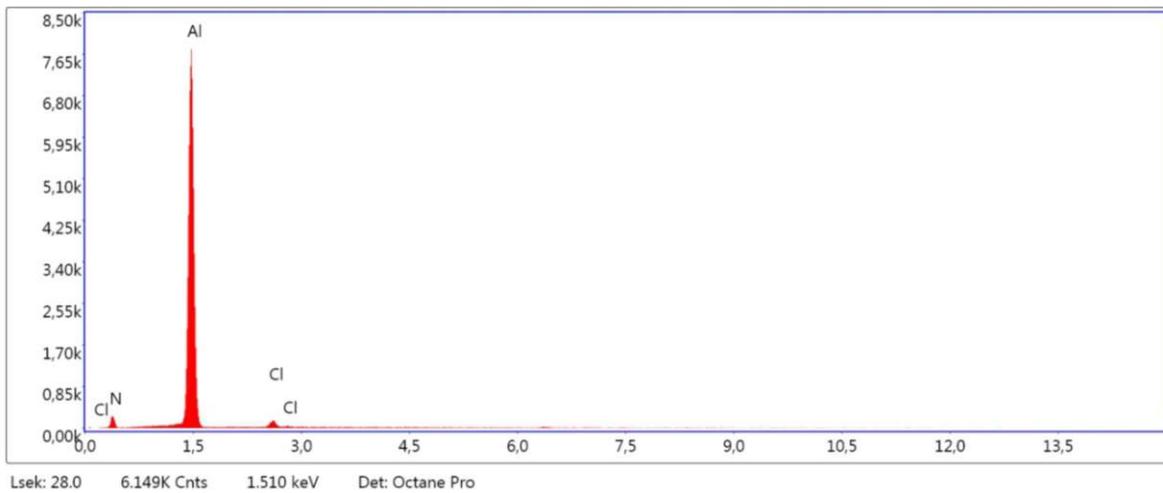
(e)

Abbildung 14: Versuch VVM 4, Position: 0 cm, Abscheidung bei 890 °C; 35 mbar; 40 min; HCl je Verdampfer: 0,05 slm; NH<sub>3</sub>: 0,1 slm; H<sub>2</sub> je Verdampfer: 0,8 slm; (a), (b), (c) Morphologie der beschichteten Substratoberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen; (d) Bereiche der EDX-Untersuchung; (e) EDX der Kristalle



(a)

(b)



(c)

Abbildung 15: Versuch VVM 4, Position: 0 cm, Abscheidung bei 890 °C; 35 mbar; 40 min; HCl je Verdampfer: 0,05 slm; NH<sub>3</sub>: 0,1 slm; H<sub>2</sub> je Verdampfer: 0,8 slm; (a) Morphologie der Substratoberfläche; (d) Bereiche der EDX-Untersuchung; (e) EDX der Kristalle

### 4.3 Vorversuche zur Abscheidung von AlN

#### 4.3.1 Parameterbereich der Vorversuche zur Abscheidung von AlN

Um den Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Abscheidung von AlN zu beurteilen wurden Vorversuche bei einem Druck von 50 mbar im Temperaturbereich von 890 - 940 °C durchgeführt. Chlorwasserstoff und Ammoniakgas kamen in Flussraten von 0,02 bis 0,2 slm zum Einsatz. Die Versuche fanden ohne Zuleitung von H<sub>2</sub> statt. Die gewählten Flussraten für N<sub>2</sub> betragen 0,25 – 0,50 slm. Eine Übersicht des gewählten Parameterbereichs findet sich in Tabelle 18, die vollständige Liste an Vorversuchen für die AlN-Abscheidung (VVA) befindet sich in Tabelle 19.

Tabelle 18: Bereich der gewählten Versuchsparameter der AlN Vorversuche

<b>Parameter</b>	<b>Parameterbereich</b>
Temperatur	890 °C – 940 °C
Druck	50 mbar
Versuchsdauer	20 – 120 min
Flussraten HCl	0,02 – 0,20 slm
Flussraten NH <sub>3</sub>	0,02 – 0,20 slm
Flussrate H <sub>2</sub>	0 slm
Flussraten N <sub>2</sub>	0,25 – 0,50 slm

Tabelle 19: Vorversuche zur AlN-Abscheidung

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub>	HCl	HCl	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	t	R	R	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)		(Al)	(Si)					
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
VVA 1	0	0	0	0	0,75	0,02	0,25	60	-	390	940	50	0	0,0913	0,0015
	3,5	0	0	0	0,75	0,02	0,25	60	-	390	940	50	0,0001	0	0
	7	0	0	0	0,75	0,02	0,25	60	-	390	940	50	0	-	-
	10,5	0	0	0	0,75	0,02	0,25	60	-	390	940	50	-0,0002	0,2739	0,0046
VVA 2	0	0	0	0,02	0,75	0,02	0,25	60	-	390	940	50	0,0003	0,2739	0,0030
	3,5	0	0	0,02	0,75	0,02	0,25	60	-	390	940	50	0,0002	0,1826	0,0015
	7	0	0	0,02	0,75	0,02	0,25	60	-	390	940	50	0,0001	0,0913	0,0076
	10,5	0	0	0,02	0,75	0,02	0,25	60	-	390	940	50	0,0005	0,4565	0,0157
VVA3	0,0	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	15	35	390	940	50	0,0007	0,64	0,043
	3,5	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	15	35	390	940	50	0,0003	0,27	0,018
	7,0	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	15	35	390	940	50	0,0003	0,27	0,018
	10,5	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	15	35	390	940	50	0,0000	0,00	0,000
VVA4	0,0	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	30	35	390	940	50	0,0005	0,46	0,015
	3,5	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	30	35	390	940	50	0,0004	0,37	0,012
	7,0	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	30	35	390	940	50	0,0003	0,27	0,009
	10,5	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	30	35	390	940	50	0,0000	0,00	0,000
VVA5	0,0	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	60	35	390	940	50	0,0000	0,00	0,000
	3,5	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	60	35	390	940	50	0,0007	0,64	0,011
	7,0	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	60	35	390	940	50	0,0017	1,55	0,026
	10,5	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	60	35	390	940	50	0,0012	1,10	0,018
VVA 6	0,0	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	120	35	390	940	50	0,0031	2,83	0,024
	3,5	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	120	35	390	940	50	0,0102	9,31	0,078
	7,0	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	120	35	390	940	50	0,0160	14,61	0,122
	10,5	0	0	0,2	1,5	0,2	0,5	120	35	390	940	50	0,0088	8,03	0,067
VVA 7	0,0	0	0	0,02	1,5	0,02	0,5	60	35	390	940	50	0,0003	0,27	0,005
	3,5	0	0	0,02	1,5	0,02	0,5	60	35	390	940	50	0,0002	0,18	0,003
	7,0	0	0	0,02	1,5	0,02	0,5	60	35	390	940	50	0,0003	0,27	0,005
	10,5	0	0	0,02	1,5	0,02	0,5	60	35	390	940	50	0,0006	0,55	0,009

### 4.3.2 Ergebnisse der Vorversuche zur Abscheidung von AlN

In Abbildung 16 sind die aus gravimetrischen Daten errechneten Schichtdicken des Vorversuchs VVA2 bei 940 °C, 50 mbar Druck im Reaktor und einer Stunde Abscheidungsdauer zu sehen. Für jene Proben, die 0 cm bis 7 cm vom Gaseinlass entfernt lagen sank die notierte Massendifferenz mit zunehmendem Abstand. Auf der 10,5 cm Position zeigte sich entgegen dem Trend die größte Massenzunahme mit 0,5 mg.

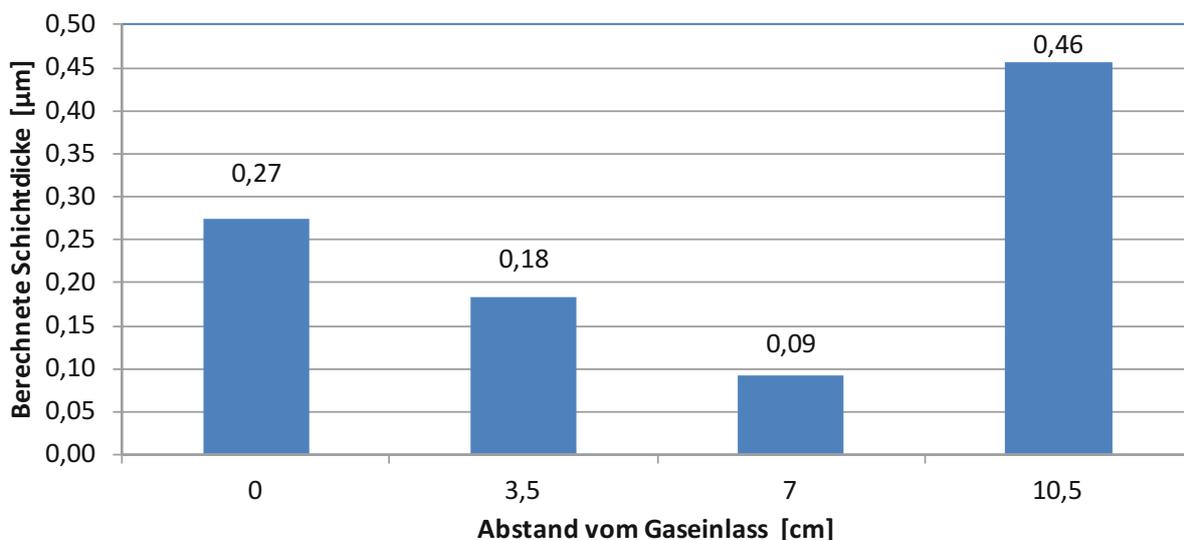


Abbildung 16: Einfluss der Probenposition auf die Abscheidungsrate; Vorversuch VVA 2, Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 60 min; HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; H<sub>2</sub>: 0,75 slm; 0,25 slm N<sub>2</sub>

Zur Einschätzung der Zeitabhängigkeit des Abscheidungsverhaltens von AlN wurden Experimente von 15, 30, 60 sowie 120 min Dauer durchgeführt. Abbildung 17 (Versuche: VVA 3 –6) zeigt die aus gravimetrischen Daten errechneten Schichtdicken in µm von abgeschiedenem AlN gegen die Versuchszeit aufgetragen. Die abgeschiedenen Massen an AlN steigen mit der Versuchsdauer an. Die größten Massenzunahmen wurden bei 120 min Versuchsdauer in 7 cm und 10,5 cm Abstand vom Gaseinlass erfasst. Für Experimente von 15 und 30 min Dauer ergaben die Probenpositionen nahe dem Gaseinlass die größten Zunahmen in der Probenmasse (0 & 3,5 cm). Abbildung 17b zeigt die aus gravimetrischen Daten errechneten Schichtdicken in Mikrometer (µm) für 15, 30 und 60 min Versuchsdauer im Detail. Die Parameter der Experimente zur Zeitabhängigkeit der AlN-Abscheidung befinden sich in Tabelle 20:

Tabelle 20: Parameter der Zeitserie für die AlN-Abscheidung

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	
Flussraten	0,2	slm HCl
	1,5	slm H <sub>2</sub>
	0,2	slm NH <sub>3</sub>
	0,5	slm N <sub>2</sub>
Ofen	985	°C
Ofenrohr	940	°C
Druck	50	mbar

Zur Feststellung der Auswirkungen der Reaktionsgaskonzentration auf die AlN-Abscheidung wurden Beschichtungsversuche mit 8,33% wie mit 0,98% HCl Volumenanteil am Gesamtgasstrom durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 (Versuche: VVA 6, 8) einzusehen. Die gravimetrisch errechneten Schichtdicken belaufen sich für 0,02 slm HCl auf 0,55  $\mu\text{m}$  und für 0,2 slm HCl auf 1,55  $\mu\text{m}$ ; respektive bei 10,5 cm beziehungsweise 7 cm Entfernung vom Gaseinlass. Eine Erhöhung des Reaktionsgasanteils im Gesamtgasstrom zieht einen Anstieg der festgehaltenen Massenzunahmen nach sich. Substrate direkt am Gaseinlass bilden durch die Erhaltung ihres Ausgangsgewichts eine Ausnahme der zuvor genannten Relation.

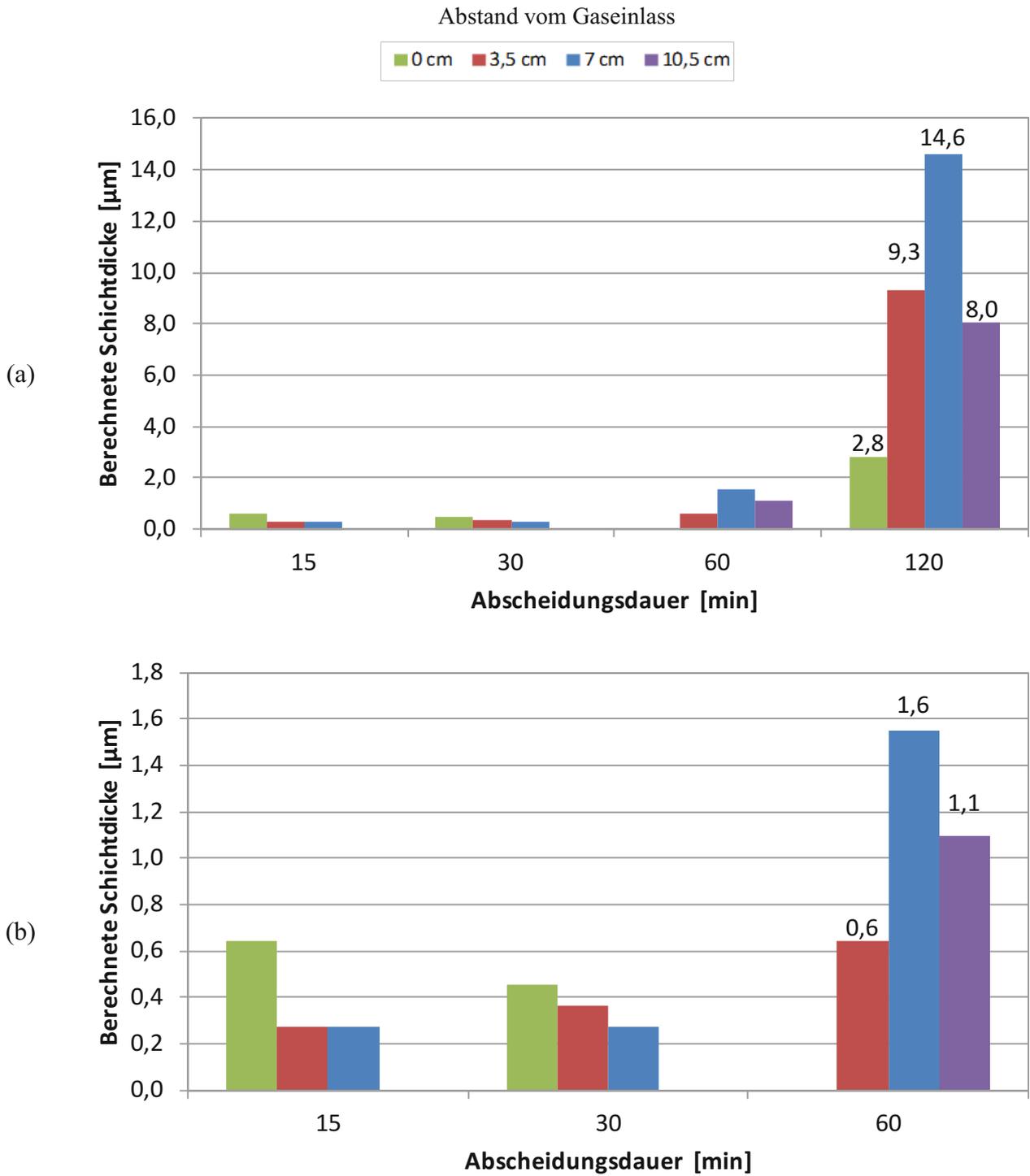


Abbildung 17: Versuche zur AlN-Abscheidung in Abhängigkeit der Versuchsdauer; Versuche VVA 3-6; Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; HCl: 0,2 slm; NH<sub>3</sub>: 0,2 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; Versuchsdauern von (a) 15 bis 120 min; (b) Ausschnitt von a; 15 bis 60 min

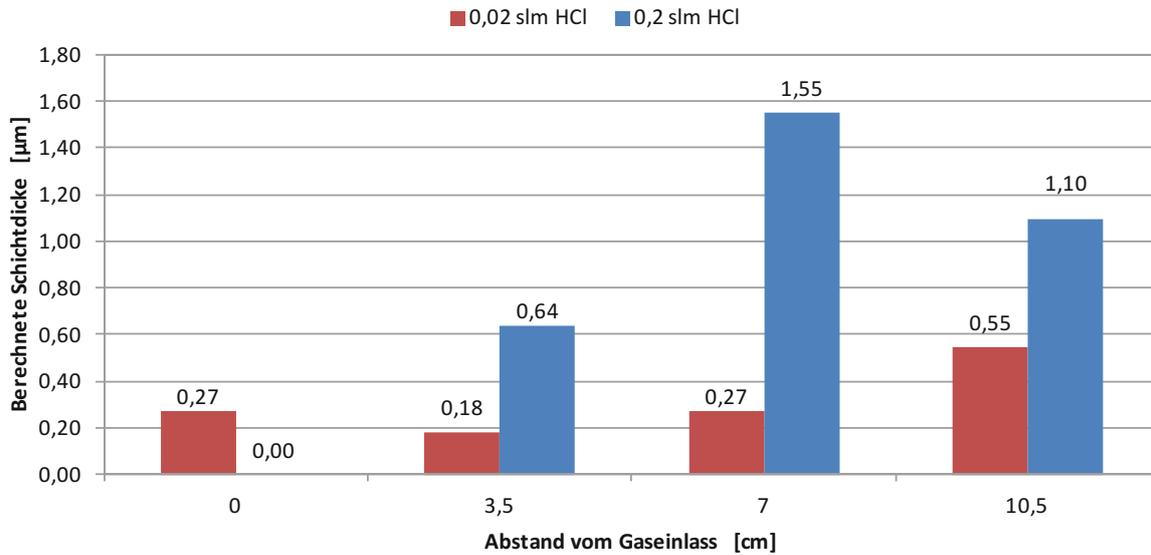
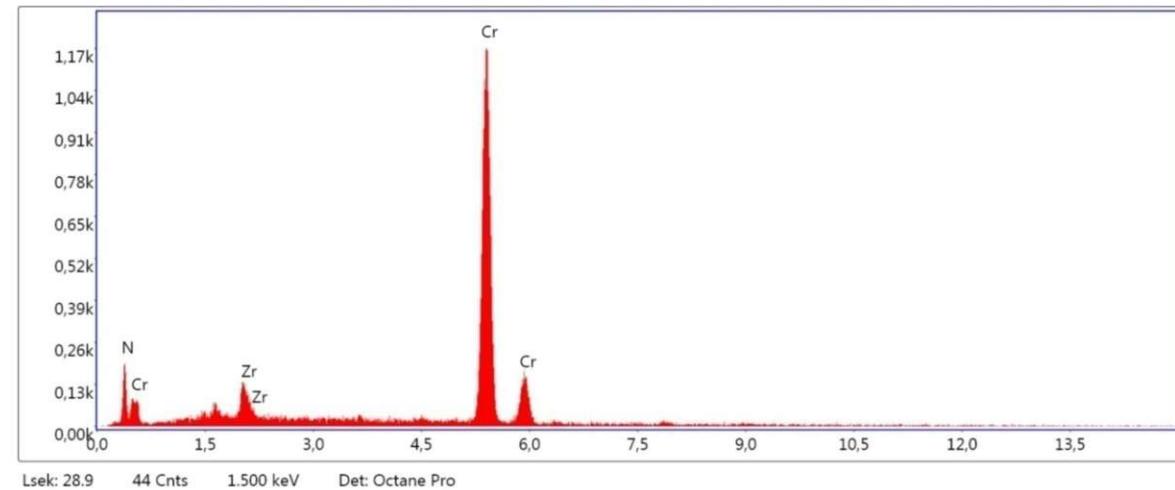
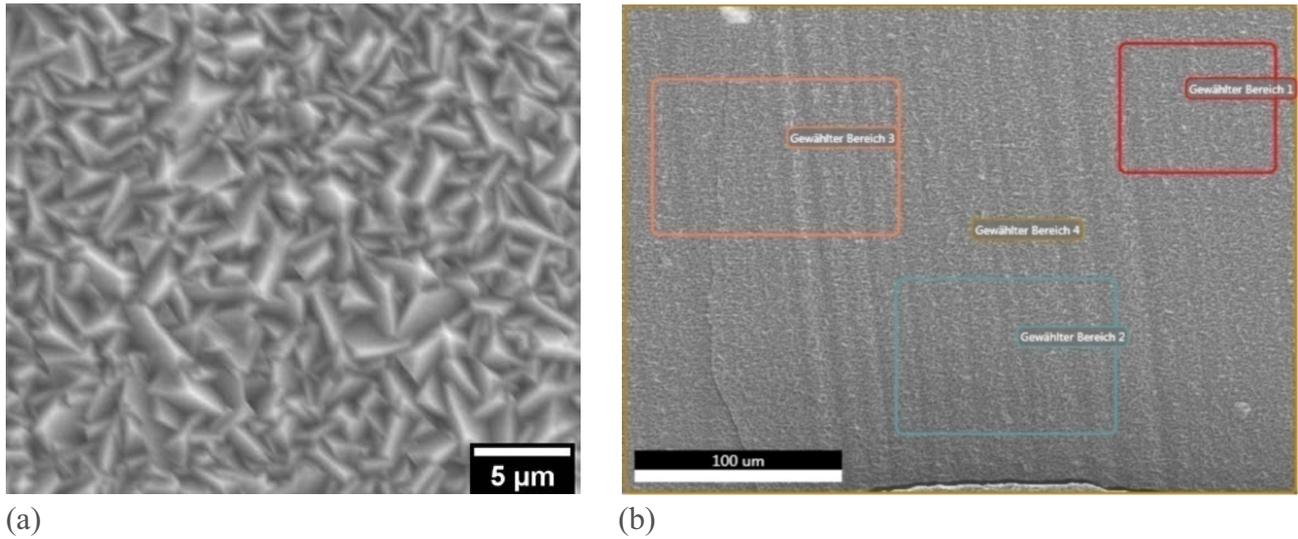


Abbildung 18: AlN-Abscheidung in Abhängigkeit der Probenposition unter Variation der Reaktionsgaskonzentration; Versuche: VVA 5, 7 ; Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 60 min; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (1) HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; (2) HCl: 0,2 slm; NH<sub>3</sub>: 0,2 slm

#### 4.3.3 REM-Aufnahmen der Vorversuche zur Abscheidung von AlN

Um Informationen über die Oberflächenmorphologie der abgeschiedenen Schichten zu erhalten fanden Untersuchungen im REM statt. Die aufgenommenen EDX-Spektren gaben Auskunft über die elementaren Bestandteile der Schichten.

Abbildung 19 & Abbildung 20 zeigen Aufnahmen der Proben aus Abbildung 17a (Versuche: VVA 3 bis 6). Die Substrate befanden sich 3,5 cm (Abbildung 19) und 7,0 cm (Abbildung 20) vom Gaseintrittspunkt entfernt (Versuchsparameter: 940 °C, 50 mbar, 120 min Versuchsdauer). Die Größe der an der Probenoberfläche abgeschiedenen Kristalle bewegt sich zwischen 1 µm bis 5 µm. Die Breite der erhaltenen Kristallgrößenverteilung wächst von der zweiten Position (3,5 cm) zur dritten (7,0 cm) hin an. Position drei (7,0 cm) weist einen höheren Anteil an Kristallen mit etwa 5 µm Projektionsquerschnitt auf. Die von beiden Proben aufgenommenen EDX-Spektren zeigen Chrom, Zirkonium und Stickstoff; Aluminium konnte kaum nachgewiesen werden (Abbildung 19c; Abbildung 20c). Die EDX-Analyse des im Experiment entstandenen Pulvers zeigte Anteile an Chlor und Aluminium (Abbildung 21c).



(c)

Abbildung 19: Versuch VVA 3, Position: 3,5 cm; Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 120 min; HCl: 0,2 slm; NH<sub>3</sub>: 0,2 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a) Morphologie der Probenoberfläche; (b) Per EDX untersuchte Bereiche; (c) EDX-Spektrum der aufgetragenen Schicht aus Cr, Zr & N

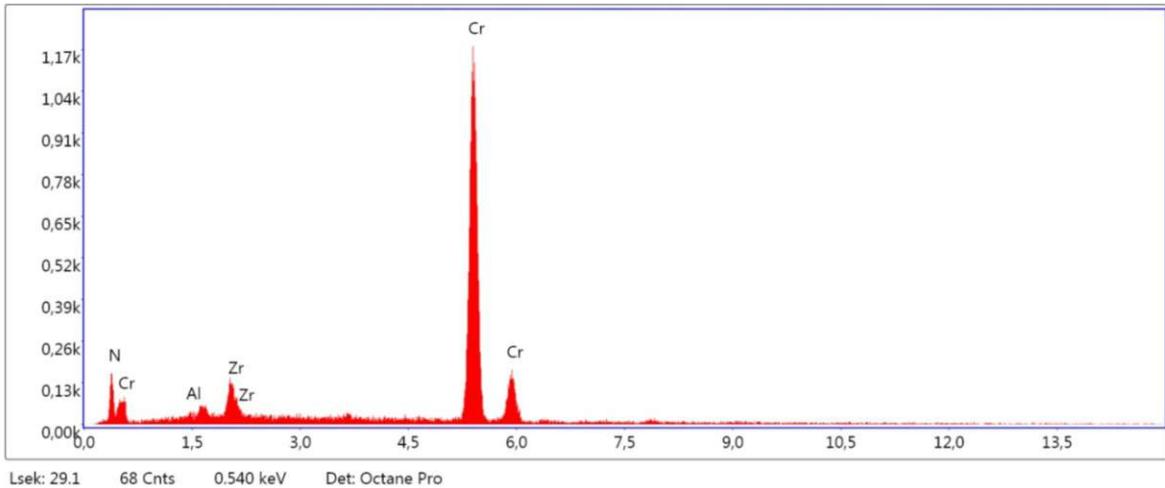
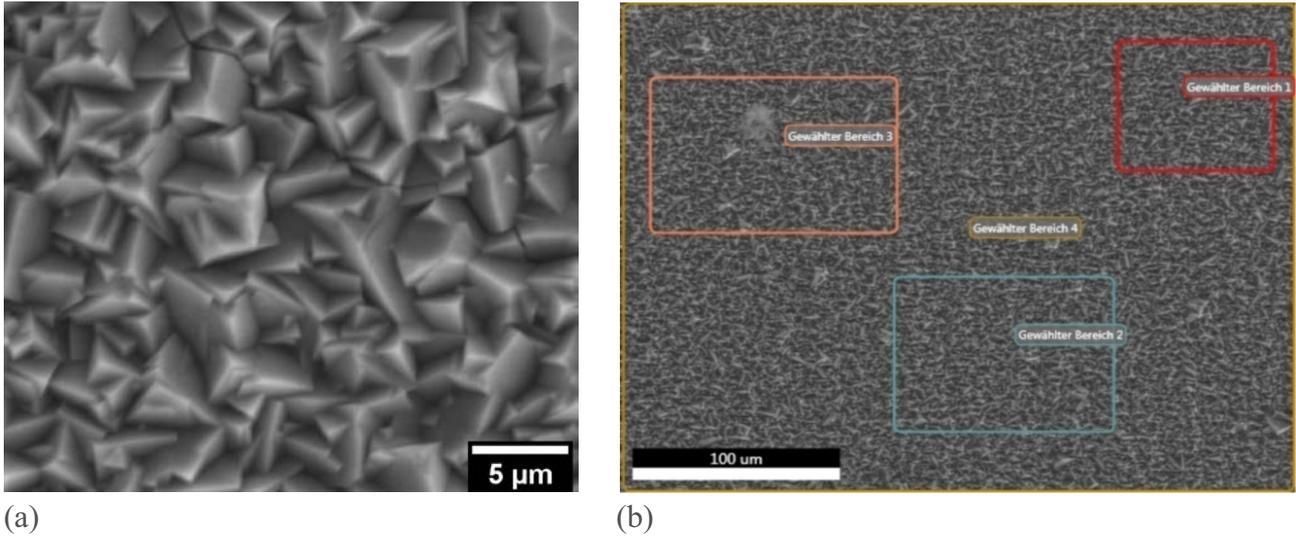
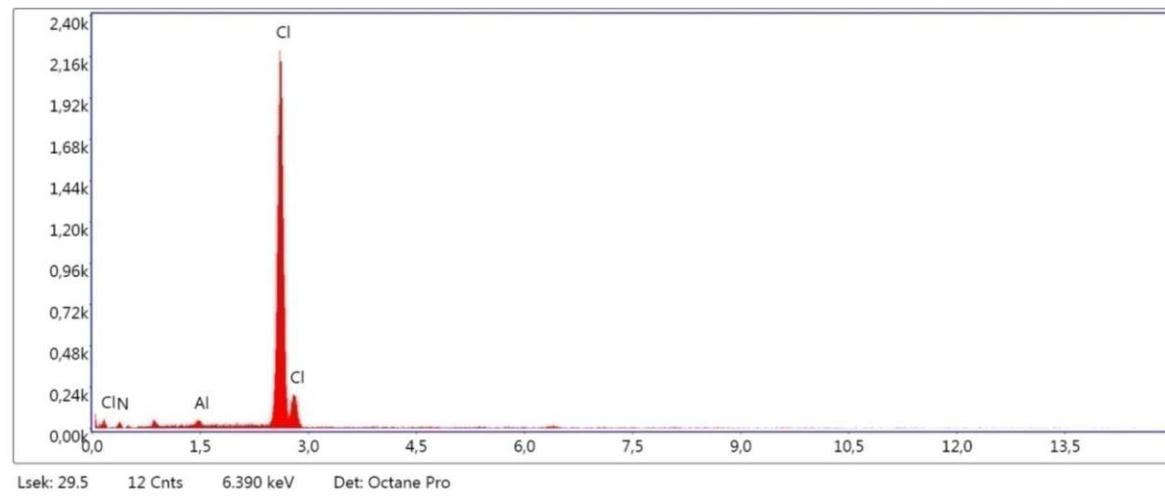
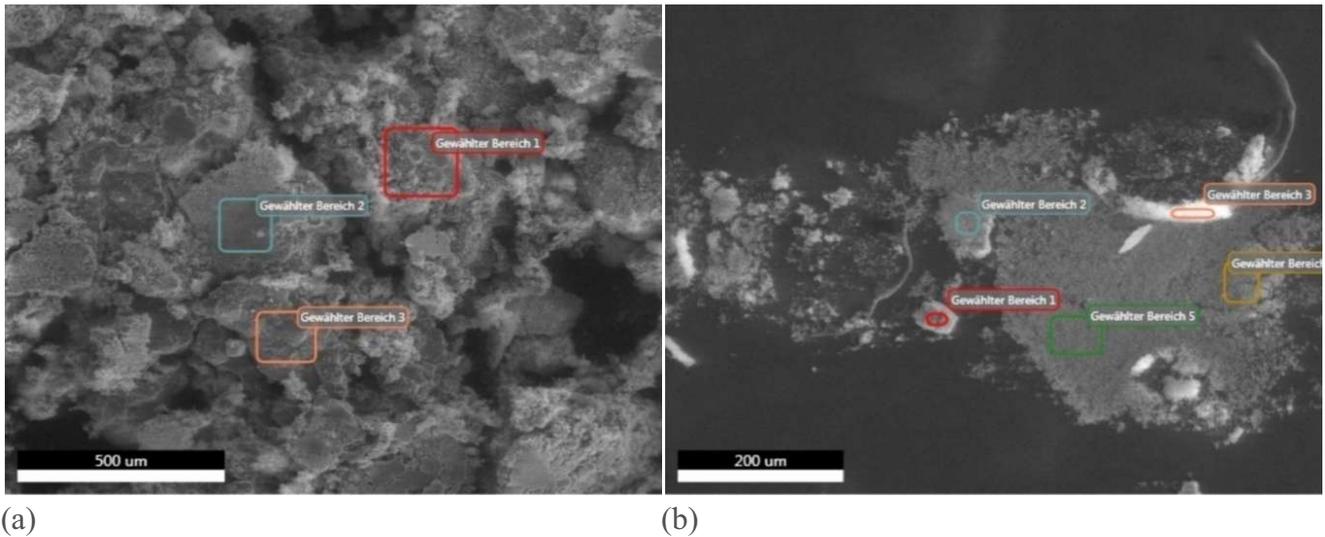


Abbildung 20: Versuch VVA 6; Pos.: 7 cm; Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 120 min; HCl: 0,2 slm; NH<sub>3</sub>: 0,2 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a) Morphologie der Probenoberfläche; (b) Per EDX untersuchte Bereiche; (c) EDX-Untersuchung der aufgetragenen Schicht mit Spuren von Al neben Cr & Zr

Tabelle 21: Ergebnisse der EDX-Analyse von Abbildung 20

Element	N K	ZrL	CrK
<b>Gewicht%</b>	17,17	4,66	78,17
<b>Atom%</b>	44,09	1,84	54,07
<b>Net. Int.</b>	40,11	32,27	540,31
<b>Error %</b>	11,45	11,08	2,28



(c)  
 Abbildung 21: Versuch VVA 6; Pulver; Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 120 min; HCl: 0,2 slm; NH<sub>3</sub>: 0,2 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a), (b) Während der Abscheidung der Schichten aus Abbildung 19 & Abbildung 20 entstandene Pulver; (c) Repräsentatives EDX der Pulver

Tabelle 22: Ergebnisse der EDX-Analyse von Abbildung 21

Element	N K	AlK	ClK
<b>Gewicht%</b>	26,01	0,84	73,15
<b>Atom%</b>	46,99	0,79	52,22
<b>Net. Int.</b>	7,97	9,24	729,47
<b>Error %</b>	18,82	19,60	1,77

## 4.4 Systematische Untersuchung der AlN-Abscheidung

Den Vorversuchen zur Abscheidung von AlN folgte eine Reihe von Versuchsserien. Die gewählten Parameter der Serien samt Massendifferenzen und entsprechenden gravimetrischen Schichtdicken sind in Tabelle 23 & Tabelle 24 dargelegt. Das Akronym „ANV“ steht für „Aluminiumnitrid Versuchsreihe“

Tabelle 23: Versuche zur AlN-Abscheidung Teil 1

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
ANV 1	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,0074	6,78	0,113
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,0071	6,51	0,109
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,0011	1,02	0,017
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,0010	0,88	0,015
ANV 2	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,0012	1,10	0,018
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,0012	1,14	0,019
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,0007	0,68	0,011
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,0010	0,88	0,015
ANV 3	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,0167	15,28	0,255
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,0176	16,05	0,267
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,0014	1,28	0,021
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,0003	0,24	0,004
ANV 4	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	50	0,0033	3,04	0,051
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	50	0,0041	3,71	0,062
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	50	0,0007	0,68	0,011
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	50	0,0004	0,34	0,006
ANV 5	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	10	0,0131	11,97	0,199
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	10	0,0095	8,65	0,144
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	10	0,0017	1,57	0,026
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	10	0,0006	0,52	0,009
ANV 6	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	75	0,0079	7,20	0,120
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	75	0,0089	8,14	0,136
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	75	0,0006	0,58	0,010
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	75	0,0002	0,16	0,003
ANV 7	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	740	50	0,0064	5,82	0,097
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	740	50	0,0082	7,44	0,124
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	740	50	0,0007	0,60	0,010
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	740	50	0,0004	0,32	0,005
ANV 8	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	50	0,0126	11,48	0,191
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	50	0,0139	12,71	0,212
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	50	0,0009	0,82	0,014
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	50	0,0003	0,32	0,005
ANV 9	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	10	-0,0007	-	-
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	10	-0,0005	-	-
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	10	0,0002	0,18	0,003
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	10	0,0007	0,60	0,010
ANV 10	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	10	0,0146	13,33	0,222
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	10	0,0099	9,03	0,150
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	10	0,0012	1,10	0,018
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	10	0,0002	0,18	0,003
ANV 11	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	10	0,0003	0,23	0,004
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	10	0,0001	0,12	0,002
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	10	0,0004	0,37	0,006
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	840	10	-1,3328	-	-

Tabelle 24: Versuche zur AlN-Abscheidung Teil 2

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
ANV 12	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	790	10	0,0153	13,98	0,233
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	790	10	0,0128	11,72	0,195
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	790	10	0,0036	3,27	0,054
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	790	10	0,0004	0,41	0,007
ANV 13	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	75	0,0005	0,49	0,008
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	75	0,0002	0,22	0,004
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	75	0,0004	0,34	0,006
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	940	75	0,0005	0,47	0,008
ANV 14	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	75	0,0042	3,80	0,063
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	75	0,0030	2,70	0,045
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	75	0,0005	0,44	0,007
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	890	75	0,0001	0,10	0,002
ANV 15	0,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	790	75	0,0136	12,43	0,207
	3,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	790	75	0,0381	34,76	0,579
	7,0	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	790	75	0,0014	1,28	0,021
	10,5	0	0	0,04	0,6	0,04	0,2	60	390	390	790	75	0,0003	0,23	0,004

Die nachfolgenden Versuche fanden nach der Erneuerung des Inhalts im Al-Vorreaktor statt (siehe: 3.4.2 Erneuerung der Ausgangsstoffe zur Precursorherstellung).

Die Versuche nach dem Wechsel des Verdampfungsreaktorbetts dienten der Beurteilung der AlN-Abscheidung bei einer Reihe von Temperaturen bei drei verschiedenen Drücken. Die effektiven Temperaturen im Beschichtungsreaktor betragen dabei 790, 840, 890 und 940 °C. Jede der angegebenen Temperaturen bildete dabei den Ausgangspunkt für Experimente bei 10, 50 wie 75 mbar. Tabelle 25 enthält die gewählten Gasflüsse nebst einer Übersicht des Versuchsschemas.

Tabelle 25: Parameter der Temperatur- &amp; Druckserie zur AlN-Abscheidung

Parameter	Einheit	
Flussraten	0,04	slm HCl
	0,6	slm H <sub>2</sub>
	0,04	slm NH <sub>3</sub>
	0,2	slm N <sub>2</sub>
Ofen	985, 935, 885, 835	°C
Ofenrohr	940, 890, 840, 790	°C
Drücke je Temperatur	10, 50, 75	mbar

Unter einem Druck von 10 mbar im Beschichtungsreaktor fielen die größten Massenzunahmen auf Positionen in 0 cm und 3,5 cm Entfernung vom Reaktionsgaseinlass. Die größten Abscheidungsraten wurden unterhalb von 940 °C erreicht. Bei 940 °C Reaktortemperatur (10 mbar Serie) kam es nahe der Gaseintrittsöffnung zur Abnahme des Probengewichts (Positionen: 0 cm,

3,5 cm, Abbildung 22a – Versuche: ANV 5, 9, 10, 12). Die Reaktionsführung bei 790 °C führte für die jeweiligen Positionen zum Maximum der in den 10 mbar- & 75 mbar-Versuchsserien notierten Abscheidungsraten. An den vom Gaseinlass am weitesten entfernten Probenpositionen (10,5 cm) zeigt die 940 °C Serie für alle Drücke ein Maximum in der Massenzunahme. Die 10,5 cm Position am Probenträger wies über den betrachteten Parameterbereich generell geringe Massenzunahmen auf.

890 °C im Reaktor führten bei 50 mbar zur maximalen Abscheidungsrate, mit Ausnahme der 10,5 cm Position am Probenträger - Abbildung 22b (Versuche: ANV 1, 3, 4, 7). Die berechneten Schichtdicken für AlN erreichten nahe der Gaseintrittsöffnung 15,3 µm (0 cm Abstand) beziehungsweise 16 µm (3,5 cm Abstand). Die Werte der Versuchsdurchläufe bei 790 & 940 °C lagen an denselben Positionen bei 5,8 & 7,4 µm sowie 6,8 & 6,5 µm. Tabelle 26 präsentiert eine Übersicht der Ergebnisse aus Abbildung 22b.

Tabelle 26: Schichtdickenbestimmung durch Differenzwägung zu Abbildung 22b

Versuchstemperaturen in °C	Nach Probenposition sortierte Schichtdicken in µm			
	0 cm	3,5 cm	7 cm	10,5 cm
790	5,8	7,4	0,6	0,3
840	3,0	3,7	0,7	0,3
890	15,3	16,0	1,3	0,2
940	6,8	6,5	1,0	0,9

Versuche bei 75 mbar zeigten das absolute Maximum der erfassten Abscheidungsraten für 790 °C und 3,5 cm Abstand vom Gaseinlass. Für die ersten beiden Positionen wirkten sich Temperaturen ab 890 °C in Form von abnehmenden Abscheidungsraten aus (Abbildung 22c – Versuche: ANV 6, 13, 14, 15). Im Temperaturfenster 790 – 840 °C (75 mbar, Position: 3,5 cm) kommt es zu einem Anstieg der abgeschiedenen Substanzmenge. Auf Position drei (7 cm Entfernung) kommt es mit sinkender Temperatur zum Anstieg der auf den Substraten abgeschiedenen Menge an AlN. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse von Abbildung 22c mit gekürzter Ordinate. Die zugehörigen Zahlenwerte sind Tabelle 27 zu entnehmen.

Tabelle 27: Schichtdickenbestimmung durch Differenzwägung zu Abbildung 22c & Abbildung 23

Versuchstemperaturen in °C	Nach Probenposition sortierte Schichtdicken in µm			
	0 cm	3,5 cm	7 cm	10,5 cm
790	12,4	34,8	1,3	0,2
840	7,2	8,1	0,6	0,2
890	3,8	2,7	0,4	0,1
940	0,5	0,2	0,3	0,5

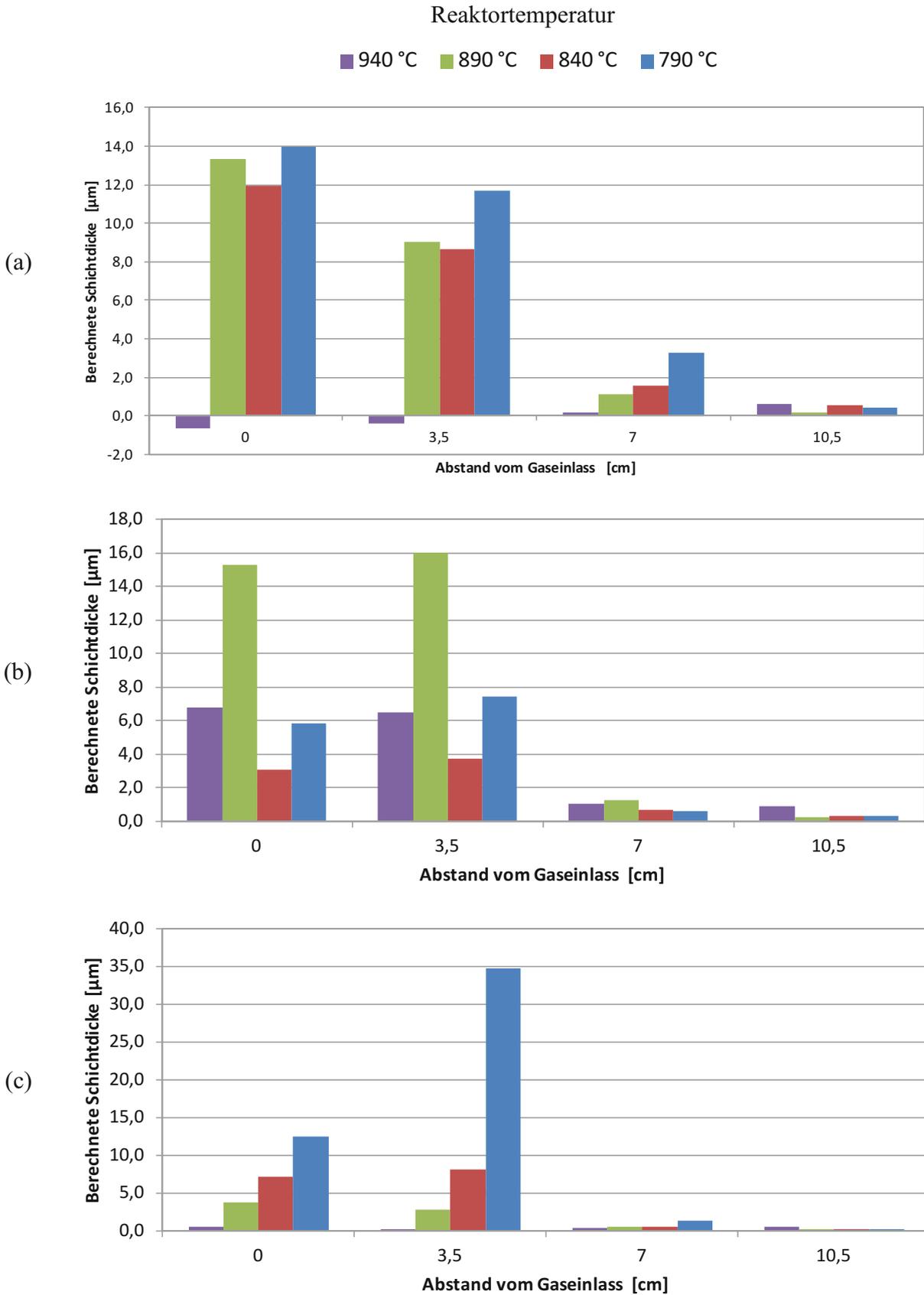


Abbildung 22: Einfluss der Probenposition auf die Abscheidung von AlN; Versuche: (a) ANV 5, 9, 10, 12; (b) ANV 1, 3, 4, 7 & (c) ANV 6, 13, 14, 15; Abscheidung bei 790 - 940 °C; 60 min; HCl: 0,04 slm, NH<sub>3</sub>: 0,04 slm; H<sub>2</sub>:0,6 slm; N<sub>2</sub>:0,2 slm und (a) 10 mbar; (b) 50 mbar und (c) 75 mbar

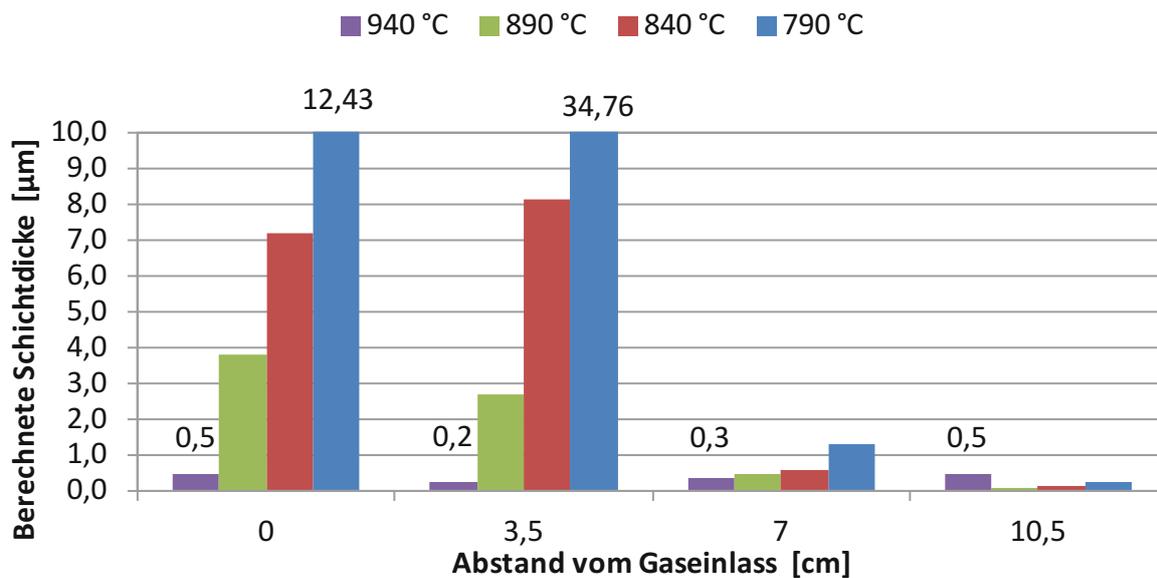


Abbildung 23: Einfluss der Probenposition auf die Abscheidung von AlN; Detailansicht von Abbildung 22c; Abscheidung bei 790 °C - 940 °C; 75 mbar; 60 min; HCl: 0,04 slm; NH<sub>3</sub>: 0,04 slm; H<sub>2</sub>: 0,6 slm; N<sub>2</sub>: 0,2 slm;

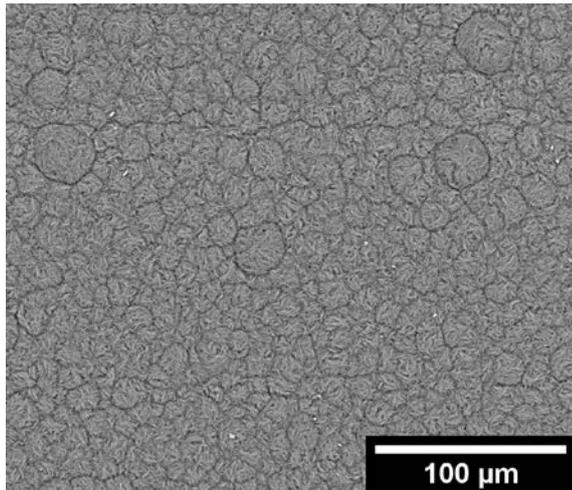
#### 4.4.1 REM-Aufnahmen der AlN-Abscheidungen

Die im Laufe der Versuchsserien aufgebrauchten Schichten wurden ebenfalls im REM analysiert.

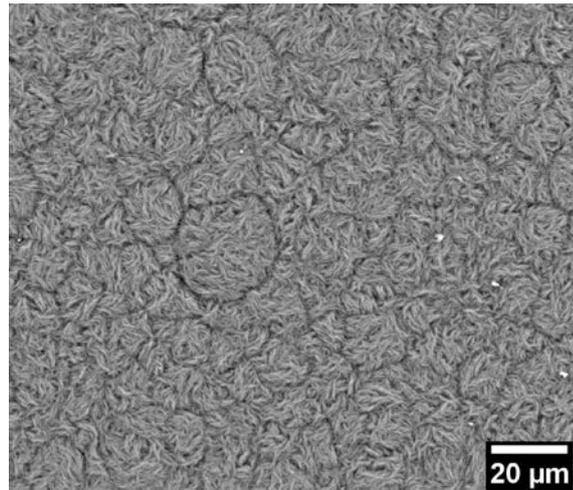
Ein REM-Bild der Abscheidung von ANV 3 aus Abbildung 22b (Position: 3,5 cm) wird in Abbildung 24 gezeigt. Mit zunehmender Vergrößerung im REM sind die Plättchen des abgeschiedenen Aluminiumnitrids erkennbar (siehe Abbildung 24c). In der abgeschiedenen Schicht lassen sich klar abgegrenzte Inseln erkennen.

Der bei 840 °C durchgeführte Versuch aus Abbildung 22a (AVN 5; Position: 0 cm) kann in Abbildung 25 betrachtet werden. Im Vergleich zu Abbildung 24 (890 °C; 50 mbar; 60 min) entstanden bei 840 °C, 10 mbar & 60 min Versuchsdauer weitaus größere Kristallplättchen von etwa 3-5 µm Projektionsfläche. Im EDX scheinen nur Al & N auf.

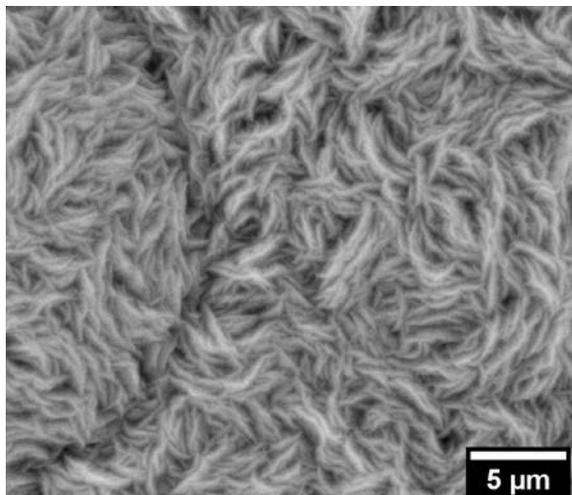
Ergebnisse der Experimente von ANV 13 (Positionen: 0 cm; 3,5 cm - Abbildung 22c) sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 abgebildet. EDX-Spektren zeigen Al, N, Cr wie auch W und Co aus dem Substratmaterial.



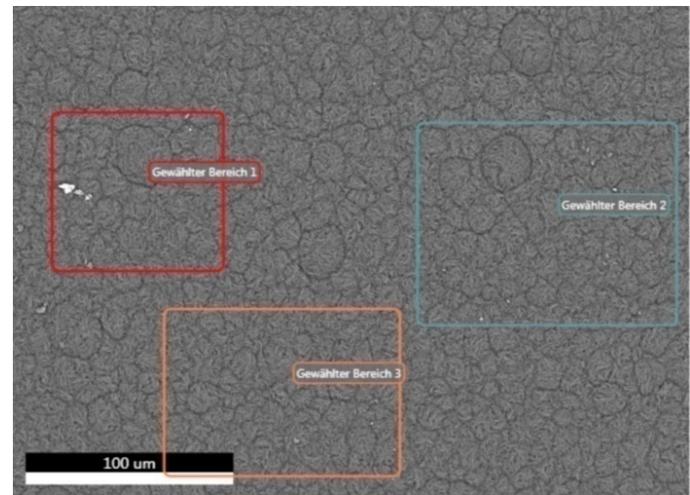
(a)



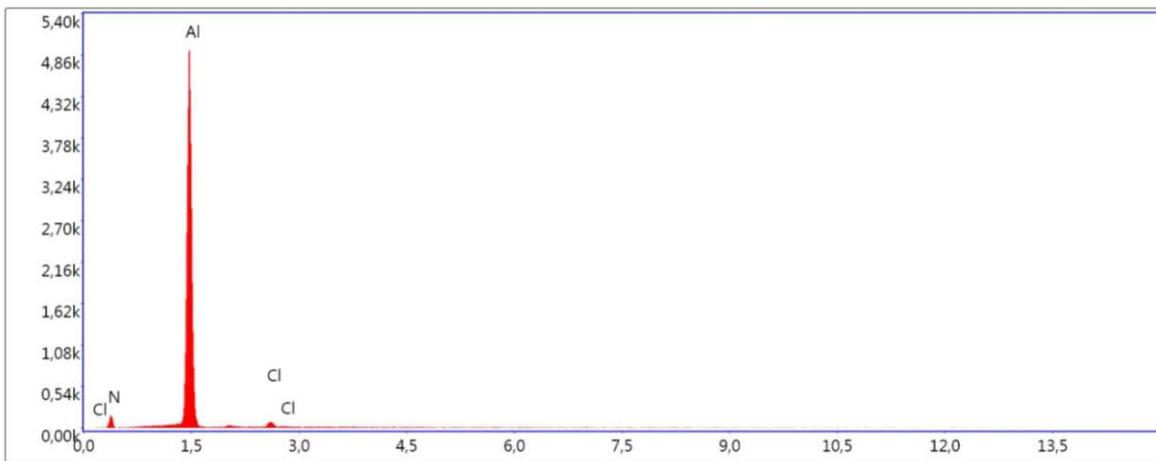
(b)



(c)

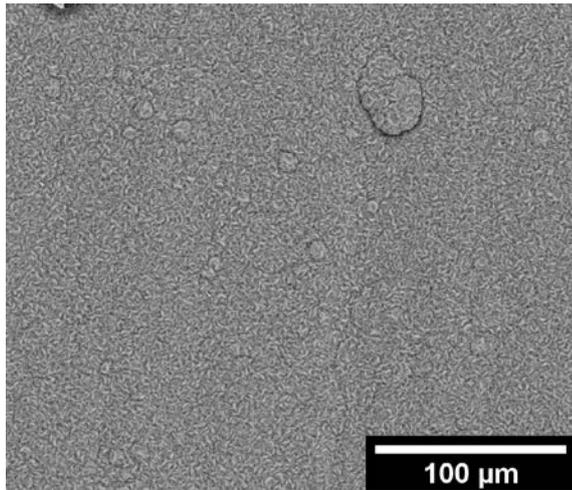


(d)

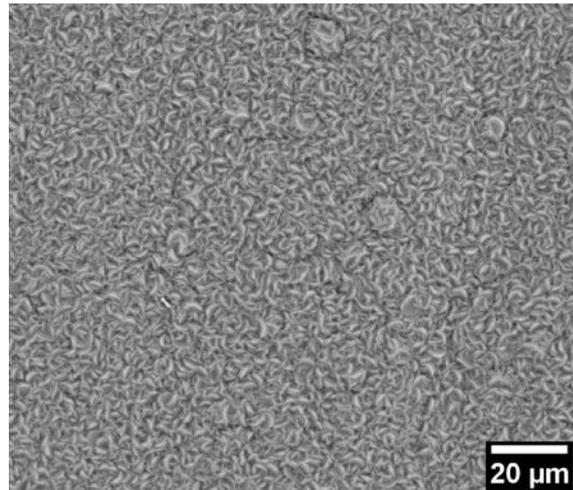


(e)

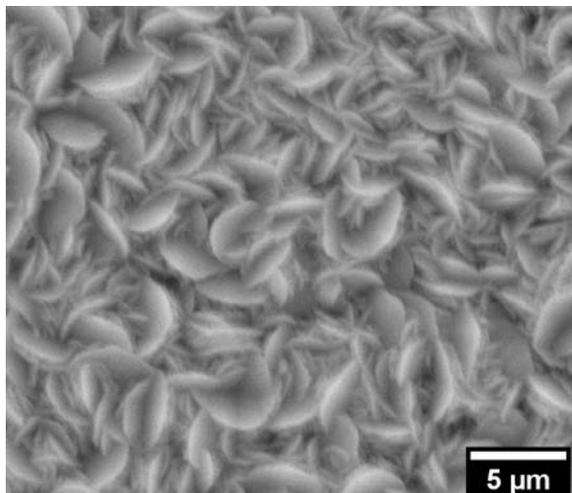
Abbildung 24: Versuch ANV 3, Position: 3,5 cm; Abscheidung bei 890 °C; 50 mbar; 60 min; HCl: 0,04 slm; NH<sub>3</sub>: 0,04 slm; H<sub>2</sub>: 0,6 slm; N<sub>2</sub>: 0,2 slm; (a), (b), (c) Oberflächenmorphologie der erzeugten AlN-Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen; (d) Für die EDX-Analyse gewählte Bereiche; (e) EDX-Spektrum der AlN-Schicht



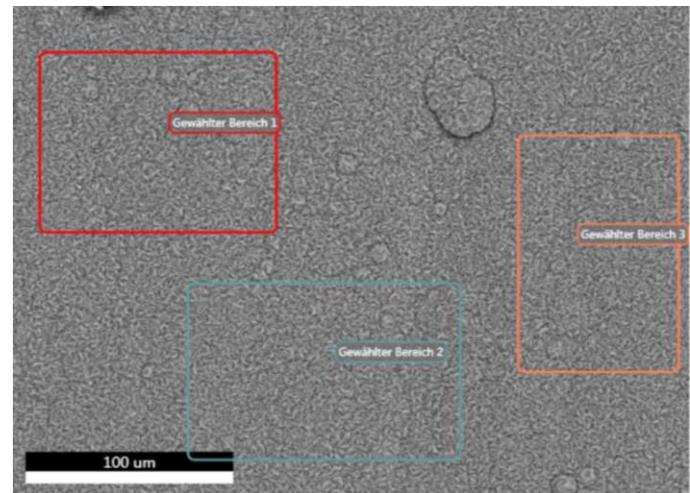
(a)



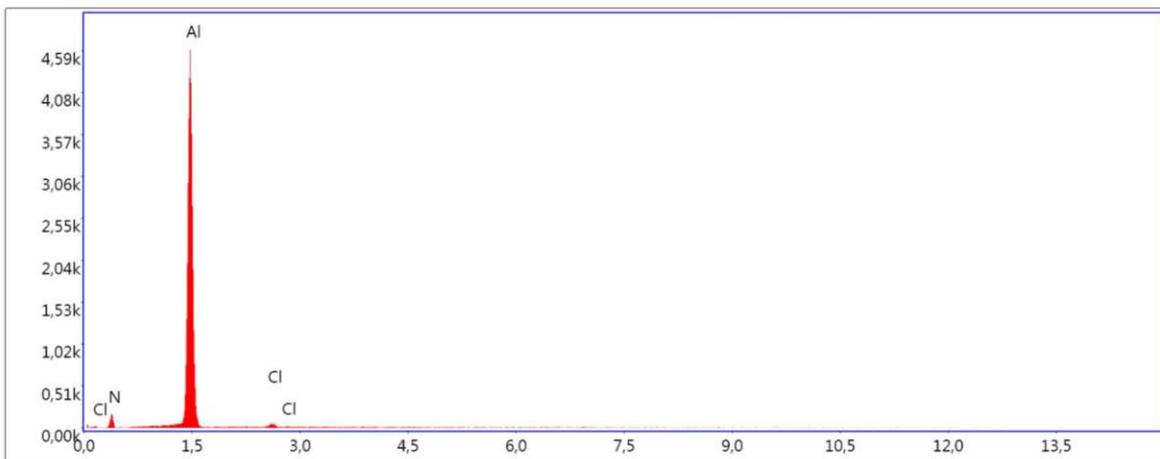
(b)



(c)

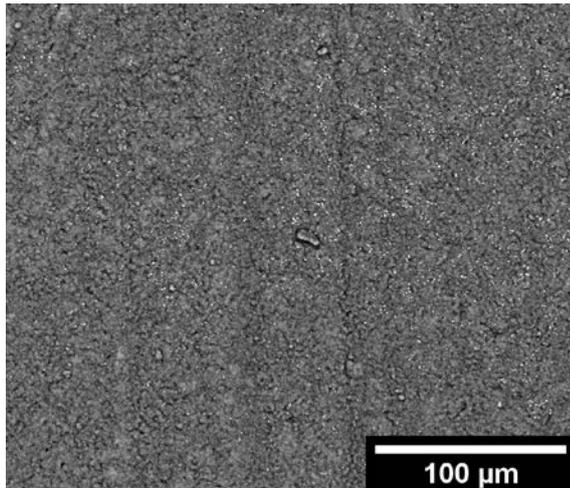


(d)

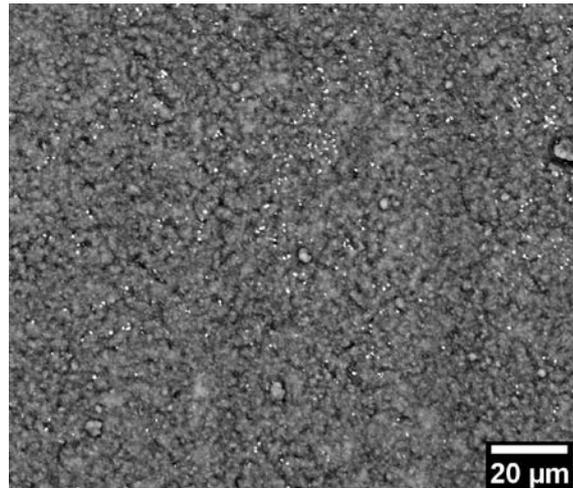


(e)

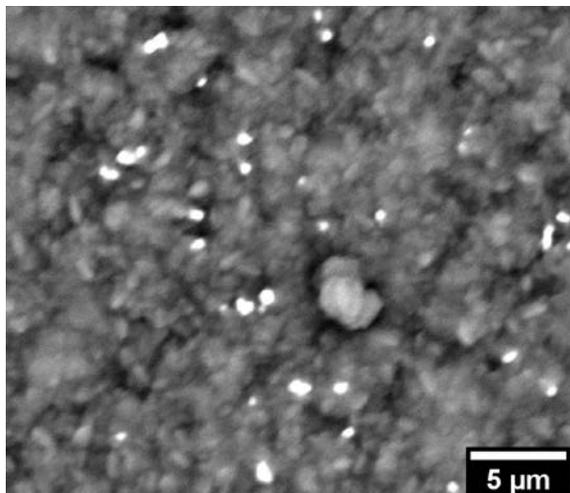
Abbildung 25: Versuch ANV 5, Position: 0 cm; Abscheidung bei 840 °C; 10 mbar; 60 min; HCl: 0,04 slm; NH<sub>3</sub>: 0,04 slm; H<sub>2</sub>: 0,6 slm; N<sub>2</sub>: 0,2 slm; (a), (b), (c) Oberflächenmorphologie der erzeugten AlN-Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen; (d) Für die EDX-Analyse gewählte Bereiche; (e) EDX-Spektrum der AlN-Schicht



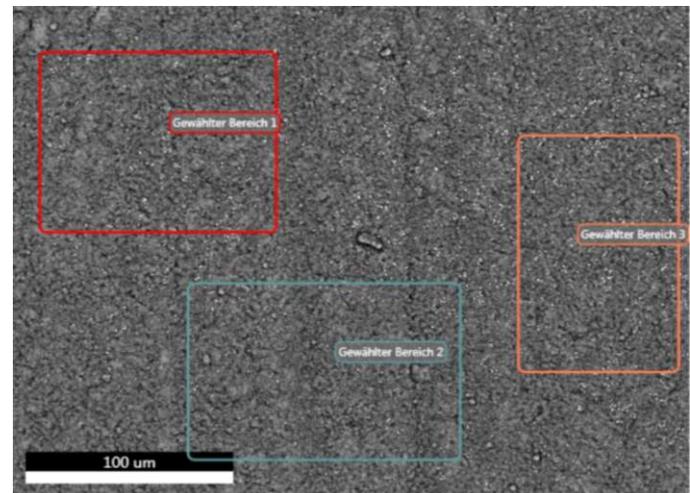
(a)



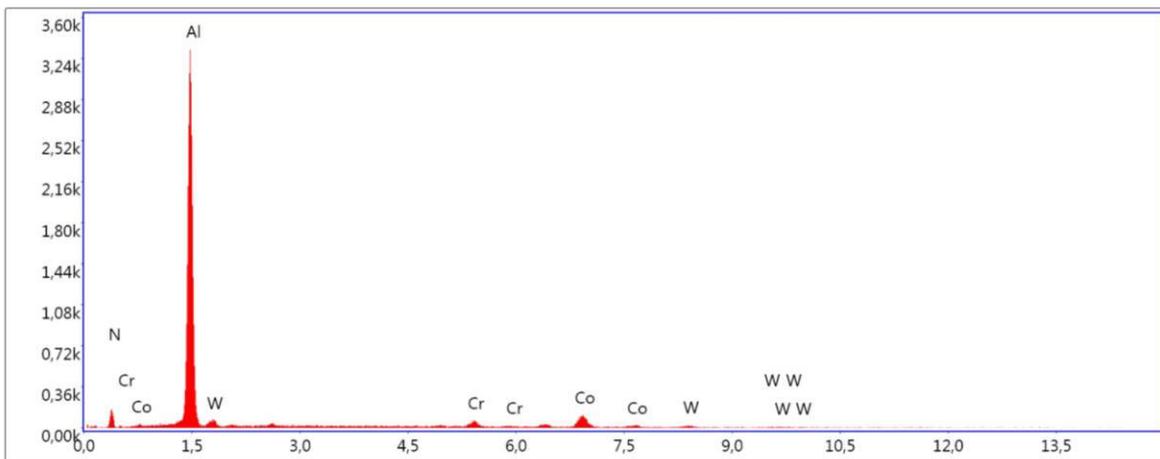
(b)



(c)



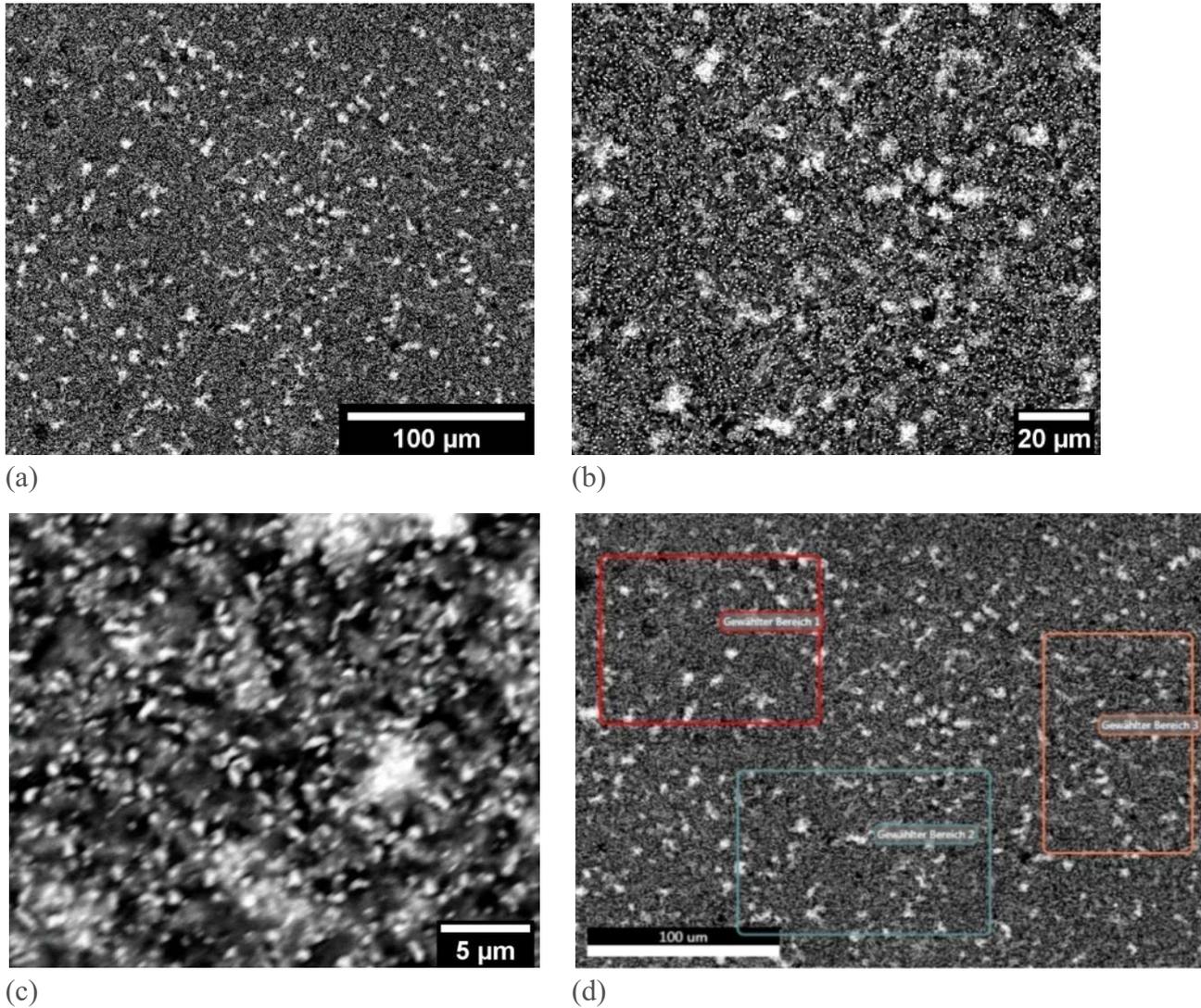
(d)



(e)

Abbildung 26: Versuch ANV 13, Position: 0 cm; Abscheidung bei 940 °C; 75 mbar; 60 min; HCl: 0,04 slm; NH<sub>3</sub>: 0,04 slm; H<sub>2</sub>: 0,6 slm; N<sub>2</sub>: 0,2 slm; (a), (b) Überblicksaufnahmen der Oberfläche; (c)

Bereiche mit hohem Z-Kontrast an der Probenoberfläche; (d) Gewählte Analysenbereiche für die EDX-Analyse; (e) Repräsentatives EDX Bereichsspektrum

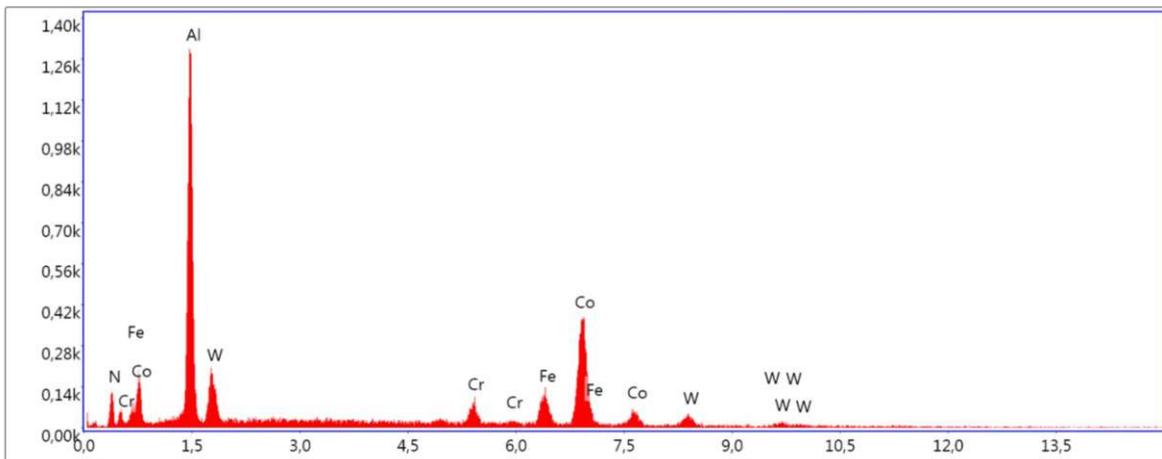


(a)

(b)

(c)

(d)



Lsek: 29.4 62 Cnts 5.400 keV Det: Octane Pro

(e)

Abbildung 27: Versuch ANV 13, Position: 3,5 cm; Abscheidung bei 940 °C; 75 mbar; 60 min; HCl: 0,04 slm; NH<sub>3</sub>: 0,04 slm; H<sub>2</sub>: 0,6 slm; N<sub>2</sub>: 0,2 slm; (a), (b) Überblicksaufnahmen der Oberfläche; (c) Bereiche mit hohem Z-Kontrast der Probenoberfläche; (d) Gewählte Analysenbereiche für die EDX Analyse; (e) Repräsentatives EDX Bereichsspektrum; Verunreinigungen aus Eisen und Chrom

Tabelle 28: Ergebnisse der EDX-Analyse von Abbildung 26 (e)

Element	N K	AlK	W M	CrK	CoK
<b>Gewicht%</b>	24,30	57,11	2,58	3,44	12,57
<b>Atom%</b>	41,85	51,07	0,34	1,59	5,15
<b>Net. Int.</b>	28,15	844,95	9,69	21,75	50,48
<b>Error %</b>	13,20	4,51	19,61	15,57	7,18

Tabelle 29: Ergebnisse der EDX-Analyse von Abbildung 27 (e)

Element	N K	AlK	CrK	FeK	CoK	W L
<b>Gewicht%</b>	12,83	27,84	3,69	8,65	35,51	11,48
<b>Atom%</b>	32,27	36,35	2,50	5,45	21,22	2,20
<b>Net. Int.</b>	22,31	353,47	34,08	55,21	184,93	15,18
<b>Error %</b>	14,03	7,36	11,27	7,30	3,80	31,42

#### 4.4.2 Kalottenschliffe der AlN-Schichten

Um zu den gravimetrisch bestimmten Schichtdicken Vergleichswerte zu erhalten wurden komplementär Kalottenschliffe der Proben Abbildung 24 & Abbildung 25 angefertigt. Tabelle 30 stellt die jeweils erhaltenen Schichtdicken gegenüber.

\*Das Ergebnis für ANV 3 kann nur als grober Schätzwert gesehen werden, da sich beim Anschleifen die Bildung eines definierten Kreisringes ausblieb (Abbildung 28).

Tabelle 30: Vergleich der Schichtdickenberechnungen - AlN

Ansatz zur Schichtdickenberechnung			
Probe	Position	Gewichtszunahme	Kalottenschliff
ANV 8	3,5 cm	16,1 $\mu\text{m}$	7,83 $\mu\text{m}^*$
ANV 10	0 cm	13,3 $\mu\text{m}$	11,4 $\mu\text{m}$

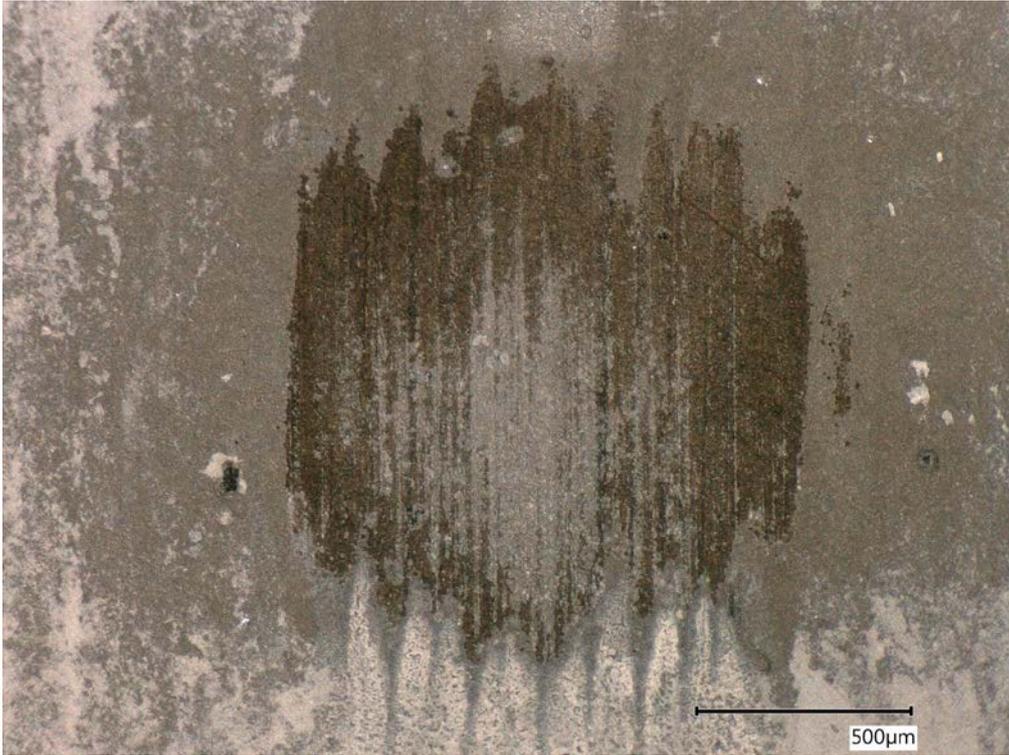


Abbildung 28: Kalottenschliff zu ANV 3, Position: 3,5 cm

## 4.5 Vorversuche zur Abscheidung von $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 4.5.1 Parameterbereich der Vorversuche zur Abscheidung von $\text{Si}_3\text{N}_4$

Zur Auffindung geeigneter Parameter für die Abscheidung von Siliziumnitrid wurden diverse Vorversuche bei Temperaturen von 790 bis 940 °C durchgeführt. Die Versuchsdrücke lagen zwischen 10 mbar und 500 mbar. Die Dauer der Versuche bewegte sich im Bereich von 20 min bis 120 min. Als Trägergase kamen Wasserstoff und Argon zum Einsatz. Der Gesamtfluss der Trägergase bewegte sich zwischen 0,1 und 1,5 slm (Standardliter pro Minute). Bei der Wahl der Reaktionsgase ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ) wurden Flussraten zwischen 0,02 und 0,2 slm gewählt. Stickstoff kam bei Flussraten von 0 bis 0,5 slm zur Anwendung. Die Flussraten für Argon wurden im Bereich von 0,14 bis 0,56 slm gewählt. Tabelle 31 gibt einen Überblick des gewählten Parameterbereichs. In Tabelle 32, Tabelle 33, Tabelle 34, Tabelle 35 und Tabelle 36 sind die Parameter der einzelnen Versuche mit den jeweils verzeichneten Massendifferenzen einzusehen.

Tabelle 31: Bereich der gewählten Versuchsparameter der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Vorversuche

<b>Parameter</b>	<b>Parameterbereich</b>
Temperatur	790 °C – 940 °C
Druck	10 – 500 mbar
Versuchsdauer	20 – 120 min
Flussraten $\text{HCl}$	0,02 – 0,20 slm
Flussraten $\text{NH}_3$	0,02 – 0,20 slm
Flussraten $\text{H}_2$	0,10 – 1,5 slm
Flussraten Ar	0,14 – 0,56 slm
Flussraten $\text{N}_2$	0,00 – 0,50 slm

Tabelle 32: Vorversuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil 1

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
VVS 1	0,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,3	15	380	100	940	50	0,00040	0,3461	0,0231
	3,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,3	15	380	100	940	50	0,00030	0,2596	0,0173
	7,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,3	15	380	100	940	50	0,00000	0,0000	0,0000
	10,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,3	15	380	100	940	50	0,00030	0,2596	0,0173
VVS 2	0,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	15	390	100	790	200	0,0002	0,1730	0,0115
	3,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	15	390	100	790	200	0,00010	0,0865	0,0058
	7,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	15	390	100	790	200	0,00000	0,0000	0,0000
	10,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	15	390	100	790	200	0,00000	0,0000	0,0000
VVS 3	0,0	0,6	0,02	0	0	0,02	0,2	60	390	100	945	50	0,00100	0,8652	0,0144
	3,5	0,6	0,02	0	0	0,02	0,2	60	390	100	940	50	0,00070	0,6056	0,0101
	7,0	0,6	0,02	0	0	0,02	0,2	60	390	100	940	50	0,00040	0,3461	0,0058
	10,5	0,6	0,02	0	0	0,02	0,2	60	390	100	940	50	0,00080	0,6921	0,0115
VVS 4	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,00010	0,0865	0,0010
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,00070	0,6056	0,0067
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,00020	0,1730	0,0019
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,00050	0,4326	0,0048
VVS 5	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,00040	0,3461	0,0038
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,00050	0,4326	0,0048
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,00000	0,0000	0,0000
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,00000	0,0000	0,0000
VVS 6	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	100	940	250	0,00060	0,5191	0,0087
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	100	940	250	0,00040	0,3461	0,0058
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	100	940	250	0,00030	0,2596	0,0043
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	100	940	250	0,00000	0,0000	0,0000
VVS 7	0,0	1,5	0,04	0	0	0,04	0,5	60	390	100	940	50	0,00020	0,1730	0,0029
	3,5	1,5	0,04	0	0	0,04	0,5	60	390	100	940	50	0,00010	0,0865	0,0014
	7,0	1,5	0,04	0	0	0,04	0,5	60	390	100	940	50	0,00027	0,2336	0,0039
	10,5	1,5	0,04	0	0	0,04	0,5	60	390	100	940	50	0,00030	0,2596	0,0043
VVS 8	0,0	1,5	0,04	0	0	0,04	0,5	60	390	100	940	50	0,00040	0,3461	0,0058
	3,5	1,5	0,04	0	0	0,04	0,5	60	390	100	940	50	0,00080	0,6921	0,0115
	7,0	1,5	0,04	0	0	0,04	0,5	60	390	100	940	50	0,00030	0,2596	0,0043
	10,5	1,5	0,04	0	0	0,04	0,5	60	390	100	940	50	0,00000	0,0000	0,0000
VVS 9	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	390	940	25	0,00049	0,4254	0,0213
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	390	940	25	0,00025	0,2163	0,0108
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	390	940	25	0,00022	0,1875	0,0094
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	390	940	25	0,00035	0,2985	0,0149
VVS 10	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	390	940	100	0,00029	0,2493	0,0125
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	390	940	100	0,00009	0,0779	0,0039
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	390	940	100	0,00018	0,1545	0,0077
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	390	940	100	0,00016	0,1360	0,0068

Tabelle 33: Vorversuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil 2

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
VVS 11	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	390	940	50	0,00030	0,2596	0,0043
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	390	940	50	-0,00016	-	-
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	390	940	50	0,00000	0,0000	0,0000
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	390	940	50	-0,00003	-	-
VVS 12	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	390	940	50	0,00015	0,1267	0,0021
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	390	940	50	-0,00008	-	-
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	390	940	50	-0,00003	-	-
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	390	940	50	-0,00040	-	-
VVS 13	0,0	0,6	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,00127	1,1000	0,0183
	3,5	0,6	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,00146	1,2669	0,0211
	7,0	0,6	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,00119	1,0289	0,0171
	10,5	0,6	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,00151	1,3064	0,0218
VVS 14	0,0	0,6	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	890	50	-0,00018	-	-
	3,5	0,6	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,00053	0,4585	0,0076
	7,0	0,6	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,00073	0,6345	0,0106
	10,5	0,6	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	890	50	0,00054	0,4672	0,0078
VVS 15	0,0	0,2	0,08	0	0	0,04	0,2	60	390	390	790	10	0,00019	0,1631	0,0027
	3,5	0,2	0,08	0	0	0,04	0,2	60	390	390	790	10	-0,00012	-	-
	7,0	0,2	0,08	0	0	0,04	0,2	60	390	390	790	10	0,00017	0,1471	0,0025
	10,5	0,2	0,08	0	0	0,04	0,2	60	390	390	790	10	0,00020	0,1730	0,0029
VVS 16	0,0	0,4	0,16	0	0	0,08	0,4	80	390	390	840	50-200	-0,00030	-	-
	3,5	0,4	0,16	0	0	0,08	0,4	80	390	390	840	50-200	-0,00085	-	-
	7,0	0,4	0,16	0	0	0,08	0,4	80	390	390	840	50-200	-0,00020	-	-
	10,5	0,4	0,16	0	0	0,08	0,4	80	390	390	840	50-200	0,00008	0,0692	0,0009
VVS 17	0,0	0,2	0,04	0	0	0,2	0,2	120	390	390	790	10	0,00004	0,0346	0,0003
	3,5	0,2	0,04	0	0	0,2	0,2	120	390	390	790	10	0,00024	0,2076	0,0017
	7,0	0,2	0,04	0	0	0,2	0,2	120	390	390	790	10	0,00090	0,7787	0,0065
	10,5	0,2	0,04	0	0	0,2	0,2	120	390	390	790	10	0,00035	0,3028	0,0025
VVS 18	0,0	0,2	0,08	0	0	0,04	0,2	120	390	390	790	10	-0,00008	-	-
	3,5	0,2	0,08	0	0	0,04	0,2	120	390	390	790	10	-0,00007	-	-
	7,0	0,2	0,08	0	0	0,04	0,2	120	390	390	790	10	0,00028	0,2422	0,0020
	10,5	0,2	0,08	0	0	0,04	0,2	120	390	390	790	10	0,00032	0,2728	0,0023
VVS 19	0,0	0,2	0,06	0	0	0,04	0	30	390	390	940	50	-0,00116	-	-
	3,5	0,2	0,06	0	0	0,04	0	30	390	390	940	50	-0,00052	-	-
	7,0	0,2	0,06	0	0	0,04	0	30	390	390	940	50	0,00010	0,0865	0,0029
	10,5	0,2	0,06	0	0	0,04	0	30	390	390	940	50	0,00075	0,6518	0,0217

Tabelle 34: Vorversuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil 3

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>r</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
VVS 20	0,0	0,8	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	940	50	-0,00052	-	-
	3,5	0,8	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	940	50	-0,00045	-	-
	7,0	0,8	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	940	50	-0,00030	-	-
	10,5	0,8	0,04	0	0	0,04	0,2	60	390	390	940	50	0,00029	0,2523	0,0042
VVS 21	0,0	0,2	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	940	10	-0,00060	-	-
	3,5	0,2	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	940	10	-0,00048	-	-
	7,0	0,2	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	940	10	-0,00026	-	-
	10,5	0,2	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	940	10	0,00048	0,4153	0,0069

Tabelle 35: Vorversuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil 4

Nr.	Pos.	Ar (1)	HCl (2)	HCl (3)	Ar (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>r</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
VVS 22	0,0	0,39	0,02	0	0	0,02	0,2	60	390	390	790	50	-0,00300	-	-
	3,5	0,39	0,02	0	0	0,02	0,2	60	390	390	790	50	-0,00100	-	-
	7,0	0,39	0,02	0	0	0,02	0,2	60	390	390	790	50	-0,00043	-	-
	10,5	0,39	0,02	0	0	0,02	0,2	60	390	390	790	50	-0,00027	-	-
VVS 23	0,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	940	50	-0,00621	-	-
	3,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	940	50	-0,00062	-	-
	7,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	940	50	-0,00043	-	-
	10,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	940	50	0,00007	0,0606	0,0010
VVS 24	0,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	890	50	-0,00681	-	-
	3,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	890	50	-0,00086	-	-
	7,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	890	50	-0,00003	-	-
	10,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	890	50	0,00007	0,0649	0,0011
VVS 25	0,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	840	50	-0,00440	-	-
	3,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	840	50	-0,00032	-	-
	7,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	840	50	0,00018	0,1557	0,0026
	10,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	840	50	0,00005	0,0433	0,0007
VVS 26	0,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	790	50	-0,00185	-	-
	3,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	790	50	-0,00027	-	-
	7,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	790	50	-0,00001	-	-
	10,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	390	390	790	50	-0,00010	-	-
VVS 27	0,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	100	100	790	50	-0,02225	-	-
	3,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	100	100	790	50	-0,00736	-	-
	7,0	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	100	100	790	50	-0,00215	-	-
	10,5	0,39	0,08	0	0	0,08	0,2	60	100	100	790	50	-0,00060	-	-

Tabelle 36: Vorversuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil 5

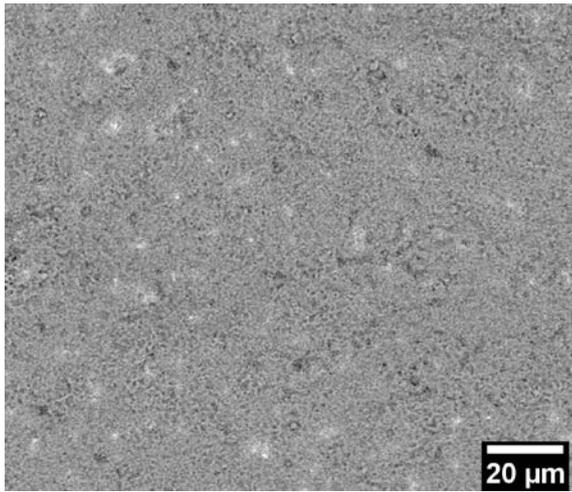
Nr.	Pos.	Ar (1)	HCl (2)	HCl (3)	Ar (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
VVS 28	0,0	0,14	0,01	0	0	0,02	0,19	60	390	390	940	50	-0,00735	-	-
	3,5	0,14	0,01	0	0	0,02	0,19	60	390	390	940	50	-0,00345	-	-
	7,0	0,14	0,01	0	0	0,02	0,19	60	390	390	940	50	-0,00190	-	-
	10,5	0,14	0,01	0	0	0,02	0,19	60	390	390	940	50	-0,00095	-	-
VVS 29	0,0	0,14	0,01	0	0,56	0,02	0,2	120	390	390	890	50	-0,00525	-	-
	3,5	0,14	0,01	0	0,56	0,02	0,2	120	390	390	890	50	-0,00106	-	-
	7,0	0,14	0,01	0	0,56	0,02	0,2	120	390	390	890	50	0,00000	0,0000	0,0000
	10,5	0,14	0,01	0	0,56	0,02	0,2	120	390	390	890	50	0,00007	0,0606	0,0005
VVS 30	0,0	0,14	0,01	0	0	0,02	0,2	120	390	390	890	500	0,00028	0,2451	0,0020
	3,5	0,14	0,01	0	0	0,02	0,2	120	390	390	890	500	0,00098	0,8508	0,0071
	7,0	0,14	0,01	0	0	0,02	0,2	120	390	390	890	500	0,00070	0,6056	0,0050
	10,5	0,14	0,01	0	0	0,02	0,2	120	390	390	890	500	0,00063	0,5479	0,0046
VVS 31	0,0	0,14	0,01	0	0,56	0,02	0,2	60	390	390	890	400	0,00140	1,2112	0,0202
	3,5	0,14	0,01	0	0,56	0,02	0,2	60	390	390	890	400	0,00079	0,6806	0,0113
	7,0	0,14	0,01	0	0,56	0,02	0,2	60	390	390	890	400	0,00052	0,4542	0,0076
	10,5	0,14	0,01	0	0,56	0,02	0,2	60	390	390	890	400	0,00055	0,4758	0,0079

#### 4.5.2 Ergebnisse der Vorversuche zur Abscheidung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

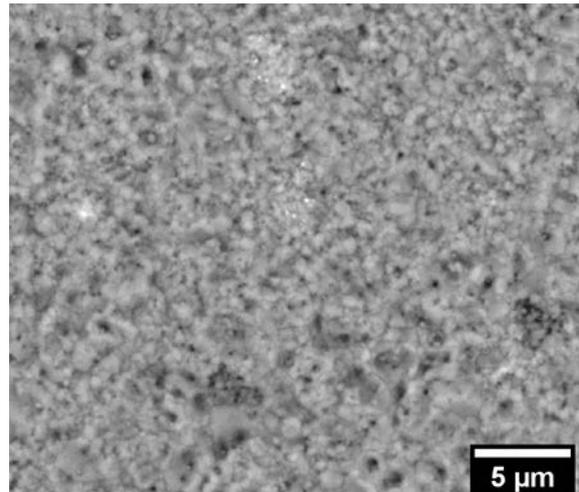
Die bei den Vorversuchen gewählten Parameter resultierten häufig in geringen Zunahmen oder Abnahmen der Masse der eingesetzten Substrate. Massenzunahmen wurden bei Versuchen mit hoher Temperatur unter Wasserstoff (940 °C, 50 mbar, 60 min – VVS 3), langer Dauer (790 °C, 10 mbar, 120 min - VVS 17) oder hohem Druck (890 °C, 500 mbar, 120 min - VVS 30) beobachtet.

#### 4.5.3 REM-Aufnahmen der Vorversuche zur Abscheidung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

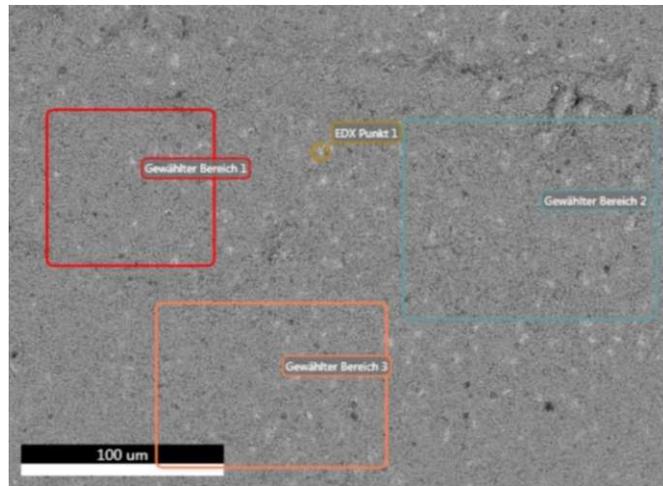
Aus einer Auswahl der Vorversuche wurden VVS 13, 16, 22 & 30 (Tabelle 33 bis Tabelle 36) für eine Analyse im REM ausgewählt. Die Probe aus VVS 13 (940 °C, 50 mbar, 60 min) - Abbildung 29) zeigt in der EDX-Analyse eine Vielzahl von Elementen wie Fe, Cr, Cl, & O; das im Hartmetallsubstrat vorhandene Co nebst W wurde ebenso identifiziert. Silizium und Wolfram zeigen sich an derselben Position im Spektrum. Untersuchungen an den bei VVS 16 & VVS 22 entstandenen Pulvern (Abbildung 30) zeigen im Fall von VVS 16 (840 °C, 50 - 200 mbar, 80 min) starke Signale für Cl mit Spuren von Fe. Die EDX-Analyse des aus Versuch VVS 22 (790 °C, 50 mbar; 60 min) stammenden Pulvers zeigte neben Cl auch Al, Si, O und C. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Die nach dem Versuch aus der Kühlfalle entnommene Probe wurde zur Vermeidung elektrischer Aufladungen mit graphithaltigem Klebeband am Probenträger befestigt. Abscheidungsversuch VVS 30 (890 °C, 500 mbar, 120 min) bei niedrigen HCl-Flussraten, 500 mbar und 120 min Versuchsdauer führte zu einer weißlichen, wasserlöslichen Schicht am Substrat. Abbildung 31 zeigt die Oberfläche sowie ein EDX-Spektrum von VVS 30 mit Si, O & Cr.



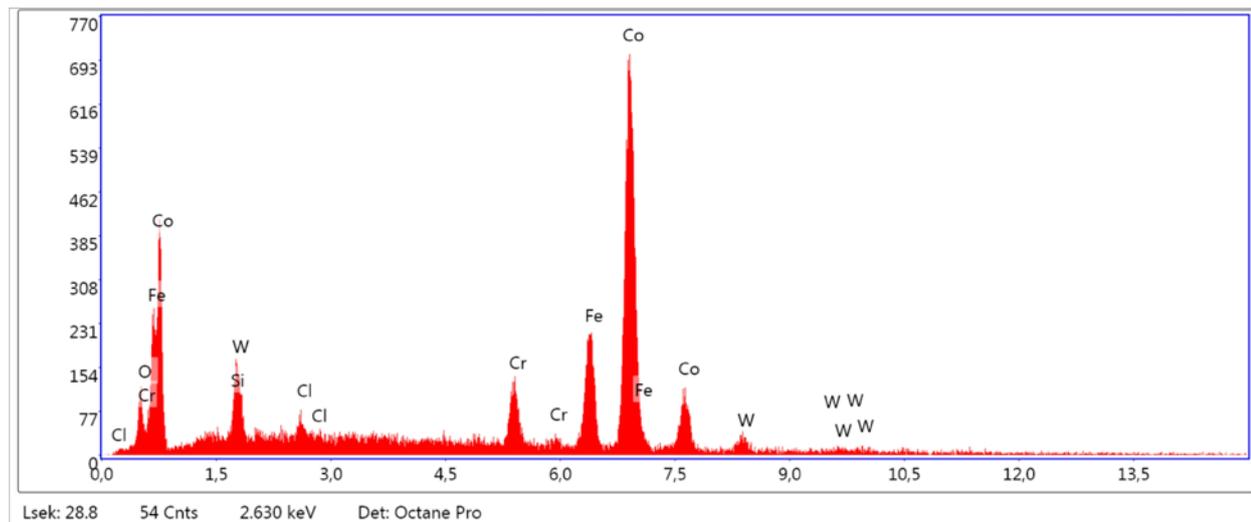
(a)



(b)

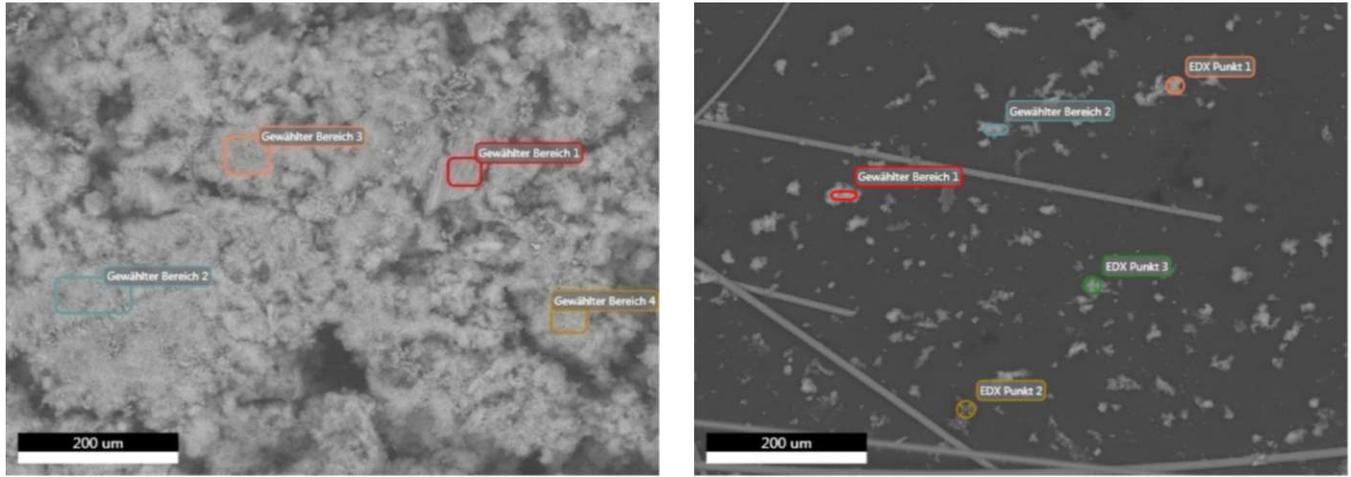


(c)



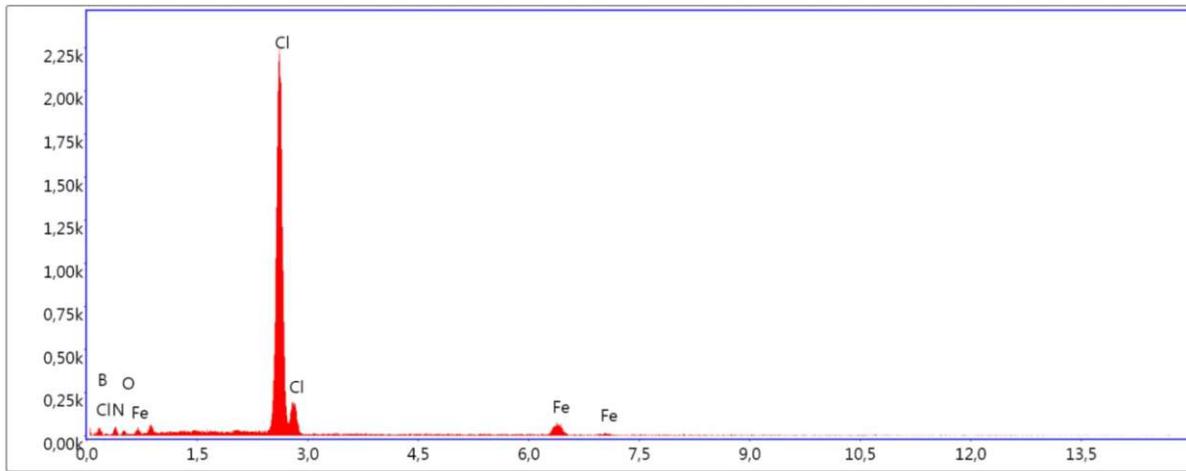
(d)

Abbildung 29: Versuch VVS 13; Position: 3,5 cm; Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 60 min; HCl: 0,04 slm; NH<sub>3</sub>:0,04 slm; H<sub>2</sub>:0,6 slm; N<sub>2</sub>:0,2 slm; (a), (b) Morphologie der beschichteten Substratoberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen; (c) Bereiche der EDX-Untersuchung; (d) EDX-Spektrum mit Co, Fe, Cr, W, Cl, Al



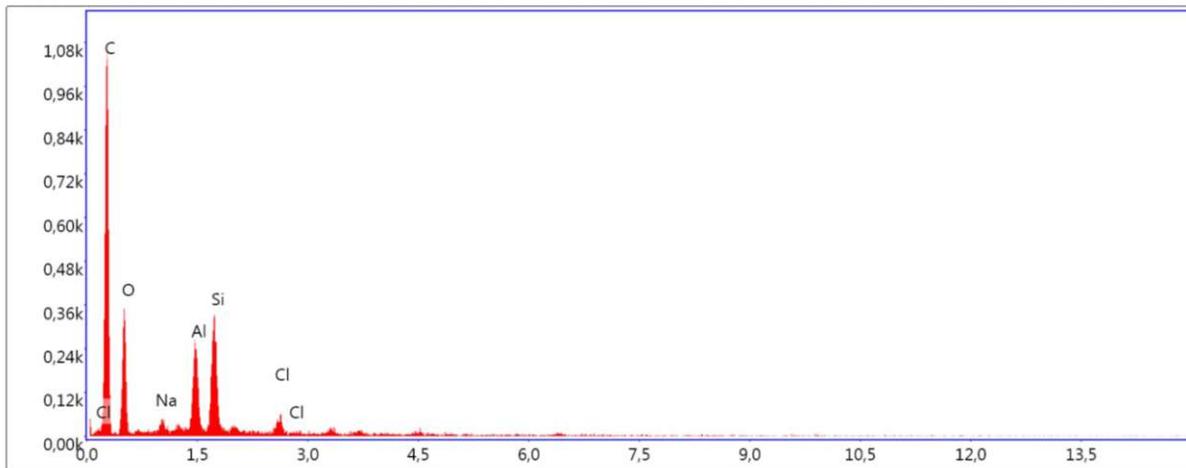
(a)

(b)



Lsek: 29.5 26 Cnts 0.530 keV Det: Octane Pro

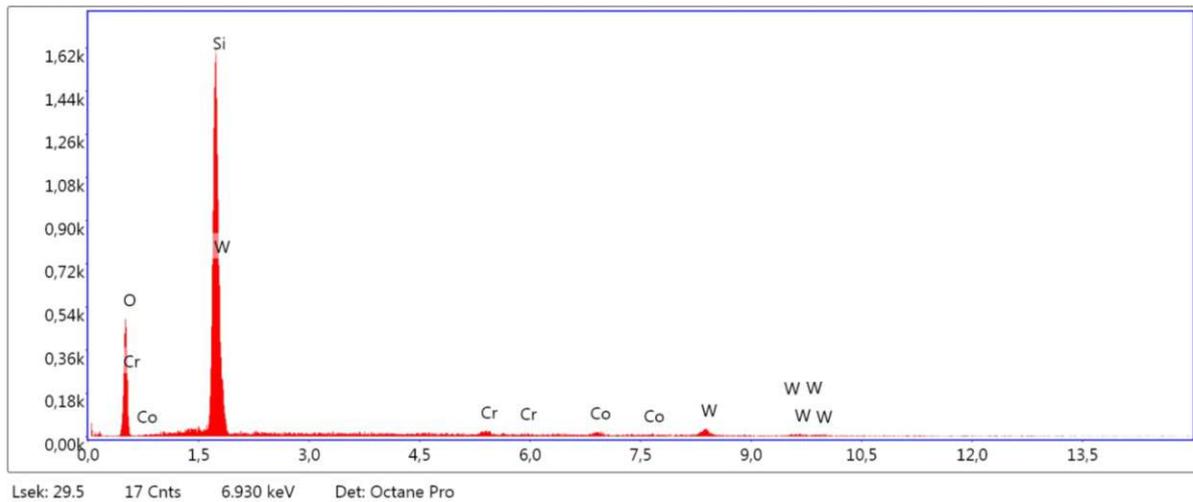
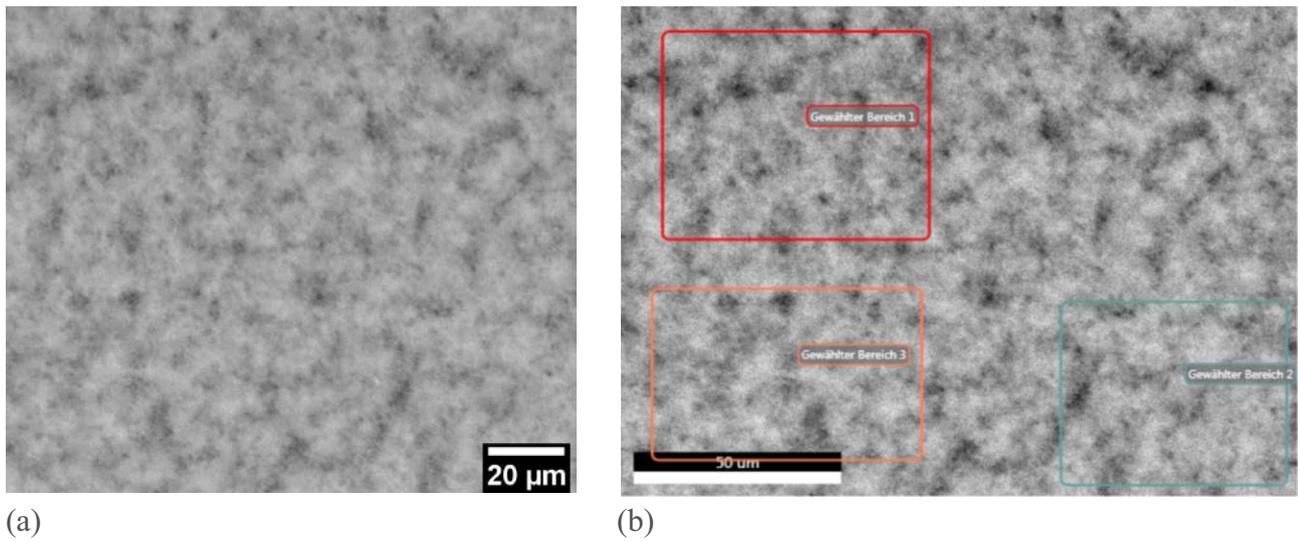
(c)



Lsek: 29.5 7 Cnts 0.380 keV Det: Octane Pro

(d)

Abbildung 30: Pulver aus den Versuchen (a) VVS 16 Durchführung bei 940 °C; 50 - 200 mbar; 80 min; HCl: 0,16 slm; NH<sub>3</sub>:0,08 slm; H<sub>2</sub>:0,6 slm; N<sub>2</sub>:0,2 slm; (b) VVS 22 Durchführung bei 790 °C; 50 mbar; 60 min; HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; Ar: 0,6 slm; N<sub>2</sub>:0,2 slm; (a), (b) Morphologie der Pulver mit EDX Analysenbereichen; (c) EDX-Spektrum von a; (d) EDX-Spektrum von b



(c)

Abbildung 31: Versuch VVS 30, Position: 3,5 cm; 890 °C, 500 mbar, 120 min; HCl: 0,01 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; Ar: 0,1 slm; N<sub>2</sub>: 0,2 slm; (a) Morphologie der Substratoberfläche; (b) Bereiche der EDX-Untersuchung; (c) EDX-Spektrum mit Si, O & Cr (W & Co aus dem Hartmetallsubstrat)

## 4.6 Systematische Untersuchungen zur Abscheidung von $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 4.6.1 Parameterbereich der Versuche zur Abscheidung von $\text{Si}_3\text{N}_4$

Zur Optimierung der gewählten Parameter für die Abscheidung von Siliziumnitrid wurden Folgeversuche bei Temperaturen von 790 bis 940 °C durchgeführt. Die Versuchsdrücke lagen zwischen 25 und 200 mbar. Die Dauer der Versuche bewegte sich im Bereich von 15 bis 240 min. Als Trägergas kam Wasserstoff zum Einsatz. Die Flussrate für  $\text{H}_2$  bewegte sich zwischen 0,5 und 1,5 slm (Standardliter pro Minute). Für die Reaktionsgase ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ) wurden Flussraten zwischen 0,01 und 0,2 slm gewählt. Stickstoff kam bei Flussraten von 0,19 bis 0,5 slm zur Anwendung. Tabelle 37 gibt einen Überblick des gewählten Parameterbereichs. In Tabelle 38, Tabelle 39, Tabelle 40 & Tabelle 41 sind die Parameter der einzelnen Versuche mit den jeweils verzeichneten Massendifferenzen aufgelistet. Die Versuche zur Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  werden in den Tabellen mit SNV abgekürzt

Tabelle 37: Bereich der gewählten Versuchsparameter der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Vorversuche

<b>Parameter</b>	<b>Parameterbereich</b>
Temperatur	790 – 940 °C
Druck	25 – 200 mbar
Versuchsdauer	15 – 240 min
Flussraten $\text{HCl}$	0,01 – 0,20 slm
Flussraten $\text{NH}_3$	0,01 – 0,20 slm
Flussraten $\text{H}_2$	0,50 – 1,50 slm
Flussraten Ar	0,07 slm
Flussraten $\text{N}_2$	0,19 – 0,50 slm

Tabelle 38: Versuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil I

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
<b>SNV 1</b>	0,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	30	390	100	940	50	0,0004	0,3461	0,0058
	3,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	30	390	100	940	50	0,0007	1,3843	0,0231
	7,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	30	390	100	940	50	0,0000	1,0382	0,0173
	10,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	30	390	100	940	50	0,0000	0,5191	0,0087
<b>SNV 2</b>	0,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	60	390	100	940	50	0,0006	0,9517	0,0159
	3,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	60	390	100	940	50	0,0019	0,1730	0,0029
	7,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	60	390	100	940	50	0,0008	0,0865	0,0014
	10,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	60	390	100	940	50	0,0004	0,1730	0,0029
<b>SNV 3</b>	0,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	15	390	100	790	200	0,0002	0,0865	0,0014
	3,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	15	390	100	790	200	0,0001	0,6921	0,0115
	7,0	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	15	390	100	790	200	0,0000	0,3461	0,0058
	10,5	1,5	0,2	0	0	0,2	0,5	15	390	100	790	200	0,0000	0,3461	0,0058
<b>SNV 4</b>	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	100	940	50	0,0000	0,0000	0,0000
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	100	940	50	0,0004	0,3461	0,0058
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	100	940	50	0,0005	0,4326	0,0072
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	60	390	100	940	50	0,0000	0,0000	0,0000
<b>SNV 5</b>	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0000	0,0000	0,0000
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0010	0,8652	0,0096
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0010	0,8652	0,0096
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0001	0,0865	0,0010
<b>SNV 6</b>	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	120	390	100	940	50	0,0009	0,7787	0,0065
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	120	390	100	940	50	0,0012	1,0382	0,0087
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	120	390	100	940	50	0,0007	0,6056	0,0050
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	120	390	100	940	50	0,0000	0,0000	0,0000
<b>SNV 7</b>	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	180	390	100	940	50	0,0017	1,4708	0,0082
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	180	390	100	940	50	0,0020	1,7087	0,0095
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	180	390	100	940	50	0,0013	1,1247	0,0062
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	180	390	100	940	50	0,0006	0,4975	0,0028
<b>SNV 8</b>	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	180	390	100	940	50	0,0004	0,3461	0,0019
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	180	390	100	940	50	0,0014	1,2112	0,0067
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	180	390	100	940	50	0,0009	0,7787	0,0043
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	180	390	100	940	50	0,0004	0,3461	0,0019

Tabelle 39: Versuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil 2

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
SNV 9	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0001	0,0865	0,0010
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0007	0,6056	0,0067
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0002	0,1730	0,0019
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0005	0,4326	0,0048
SNV 10	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	240	390	100	940	50	0,0001	0,0865	0,0004
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	240	390	100	940	50	0,0007	0,6056	0,0025
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	240	390	100	940	50	0,0003	0,2596	0,0011
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	240	390	100	940	50	0,0003	0,2596	0,0011
SNV 11	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0004	0,3461	0,0038
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0005	0,4326	0,0048
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0000	0	0
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	90	390	100	940	50	0,0000	0	0
SNV 12	0,0	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	125	0,0004	0,3461	0,0058
	3,5	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	125	0,0016	1,3843	0,0231
	7,0	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	125	0,0012	1,0382	0,0173
	10,5	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	125	0,0006	0,5191	0,0087
SNV 13	0,0	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	25	0,0011	0,9517	0,0159
	3,5	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	25	0,0002	0,1730	0,0029
	7,0	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	25	0,0001	0,0865	0,0014
	10,5	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	25	0,0002	0,1730	0,0029
SNV 14	0,0	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	50	0,0001	0,0865	0,0014
	3,5	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	50	0,0008	0,6921	0,0115
	7,0	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	50	0,0004	0,3461	0,0058
	10,5	1,5	0,08	0	0	0,08	0,5	60	390	100	940	50	0,0004	0,3461	0,0058
SNV 15	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	50	0,0004	0,3244	0,0162
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	50	0,0004	0,3893	0,0195
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	50	0,0005	0,3893	0,0195
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	50	0,0002	0,1730	0,0087
SNV 16	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	50	0,0002	0,1514	0,0076
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	50	0,0001	0,0649	0,0032
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	50	0,0001	0,0822	0,0041
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	50	0,0000	0,0216	0,0011
SNV 17	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	25	0,0006	0,4903	0,0245
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	25	0,0004	0,3316	0,0166
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	25	0,0002	0,1875	0,0094
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	25	0,0001	0,0865	0,0043

Tabelle 40: Versuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil 3

Nr.	Pos.	H <sub>2</sub> (1)	HCl (2)	HCl (3)	H <sub>2</sub> (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
SNV 18	0,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	25	0,0008	0,7094	0,0355
	3,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	25	0,0007	0,5624	0,0281
	7,0	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	25	0,0006	0,5393	0,0270
	10,5	1,5	0,02	0	0	0,02	0,5	20	390	100	940	25	0,0003	0,2843	0,0142

Tabelle 41: Versuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung Teil 4

Nr.	Pos.	Ar (1)	HCl (2)	HCl (3)	Ar (4)	NH <sub>3</sub> (5)	N <sub>2</sub> (6)	t	R (Al)	R (Si)	T <sub>B</sub>	p	Δm	d <sub>T</sub>	A <sub>min</sub>
	[cm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[slm]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[mbar]	[g]	[μm]	[μm/min]
SNV 19	0,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	390	390	890	50	-0,0112	-	-
	3,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	390	390	890	50	-0,0058	-	-
	7,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	390	390	890	50	-0,0006	-	-
	10,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	390	390	890	50	0,0005	0,4326	0,0036
SNV 20	0,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	290	290	890	50	-0,0108	-	-
	3,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	290	290	890	50	-0,0051	-	-
	7,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	290	290	890	50	-0,0010	-	-
	10,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	290	290	890	50	0,0005	0,3965	0,0033
SNV 21	0,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	190	190	890	50	-0,0037	-	-
	3,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	190	190	890	50	-0,0052	-	-
	7,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	190	190	890	50	-0,0016	-	-
	10,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	120	190	190	890	50	-0,0006	-	-
SNV 22	0,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	180	390	390	890	50	-0,0161	-	-
	3,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	180	390	390	890	50	-0,0073	-	-
	7,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	180	390	390	890	50	-0,0009	-	-
	10,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	180	390	390	890	50	0,0006	0,5407	0,0030
SNV 23	0,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	60	390	390	890	50	-0,0085	-	-
	3,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	60	390	390	890	50	-0,0022	-	-
	7,0	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	60	390	390	890	50	-0,0013	-	-
	10,5	0,07	0,01	0	0	0,02	0,19	60	390	390	890	50	-0,0008	-	-

#### 4.6.2 Ergebnisse der Versuche zur Abscheidung von $\text{Si}_3\text{N}_4$

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dargelegt.

Abbildung 32 zeigt Versuche (SNV 1 & 2) zur Untersuchung der Abhängigkeit der Massenänderung im Bezug zur gewählten Versuchsdauer. Die Abscheidung fand bei 985 °C, 50 mbar unter HCl: 0,2 slm,  $\text{NH}_3$ : 0,2 slm,  $\text{H}_2$ : 1,5 slm und  $\text{N}_2$ : 0,5 slm statt. Die Temperatur des Verdampfungsreaktors wurde auf 100 °C gehalten. Im Vergleich zum 30 min Versuch konnte nach einer Versuchsdauer von 60 min bei allen eingesetzten Substraten eine Gewichtszunahme festgestellt werden. Bei einer Versuchsdauer von 30 min zeigten die Substrate in 0 cm und 3,5 cm Entfernung vom Gaseinlass eine Massenzunahme. Bei weiter vom Gaseinlass entfernt platzierten Substraten blieb die Masse konstant. Umgerechnet auf die Fläche der Substrate wurde für 60 min Versuchsdauer eine maximale Schichtdicke von 1,64  $\mu\text{m}$  in 3,5 cm Abstand vom Gaseinlass errechnet.

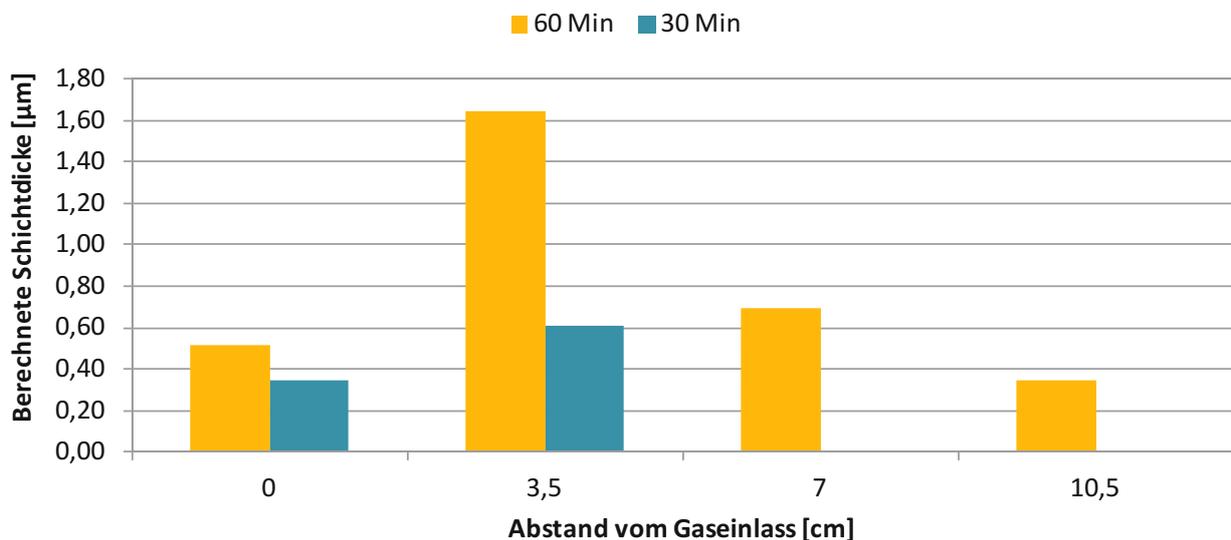


Abbildung 32: Versuche zur Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in Abhängigkeit der Versuchsdauer; Versuche: SNV 1, 2; Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 30 & 60 min Versuchsdauer; HCl: 0,2 slm;  $\text{NH}_3$ : 0,2 slm;  $\text{H}_2$ : 1,5 slm;  $\text{N}_2$ : 0,5 slm

Versuche der Dauer von 20 bis 240 min (Abbildung 33 a) SNV 4, 5, 15 & b) SNV 6, 7, 10) bei 100 °C Verdampfungstemperatur zeigten, dass für 940 °C, 50 mbar und 0,02 slm HCl die Gewichtszunahmen der Substrate bei 180 min Versuchsdauer am größten ausfielen. Versuchszeiten von 120 sowie 90 min ergaben die zweit- und drittgrößten Massenzunahmen. Unverändert blieb das Substratgewicht direkt am Gaseinlass (0 cm) für 60 & 90 min Versuchsdauer. Die vom Gaseinlass am weitesten entfernt liegende Substratposition (10,5 cm) ergab unveränderte Massen für Versuchsdauern von 60 sowie 120 min.

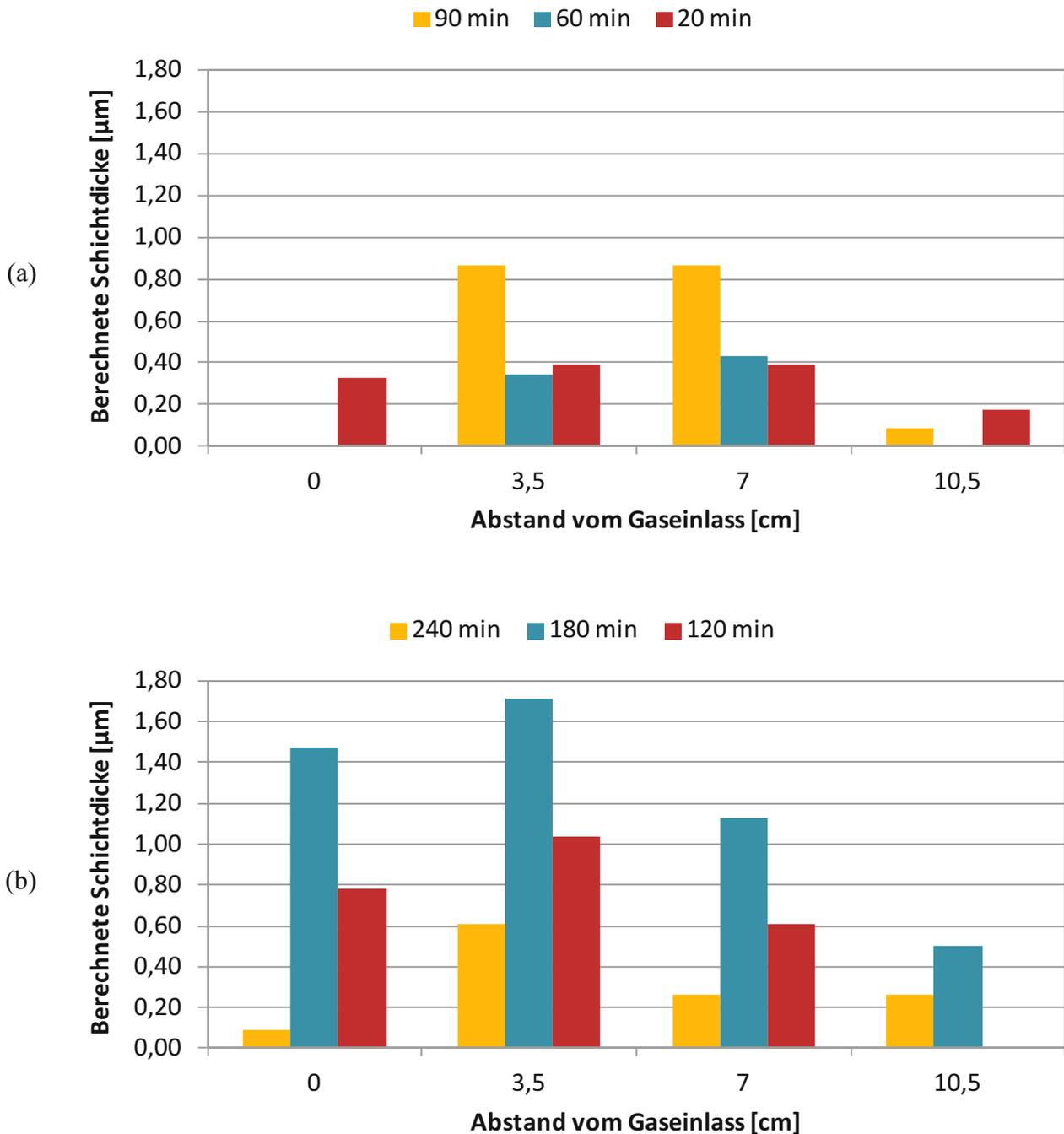


Abbildung 33: Versuche zur Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in Abhängigkeit der Versuchsdauer; Versuche: (a) SNV 4, 5, 15; (b) SNV 6, 7, 10; Abscheidung bei  $940\text{ }^\circ\text{C}$ ; 50 mbar; (a) 20, 60 & 90 min; (b) 120, 180, 240 min Versuchsdauer;  $\text{HCl}$ : 0,02 slm;  $\text{NH}_3$ : 0,02 slm;  $\text{H}_2$ : 1,5 slm;  $\text{N}_2$ : 0,5 slm

Abbildung 34 (Versuche SNV 2, 4) zeigt die Auswirkungen zweier Reaktionsgaskonzentrationen auf die Massenzunahme der Substrate. Der Versuch wurde bei  $940\text{ }^\circ\text{C}$  Reaktortemperatur, unter 50 mbar und 60 min Versuchsdauer ausgeführt. Bei 0,2 slm  $\text{HCl}$  (8,3 % Volumenanteil am Gesamtgasstrom) zeigt sich für jede Position eine Massenzunahme und in 3,5 cm Entfernung vom Gaseinlass eine maximale Massenzunahme. Für 0,02 slm  $\text{HCl}$  (0,9% Volumenanteil am

Gesamtgasstrom) zeigten sich nur für die Positionen in 3,5 cm und 7 cm Entfernung vom Gaseinlass Massenzunahmen.

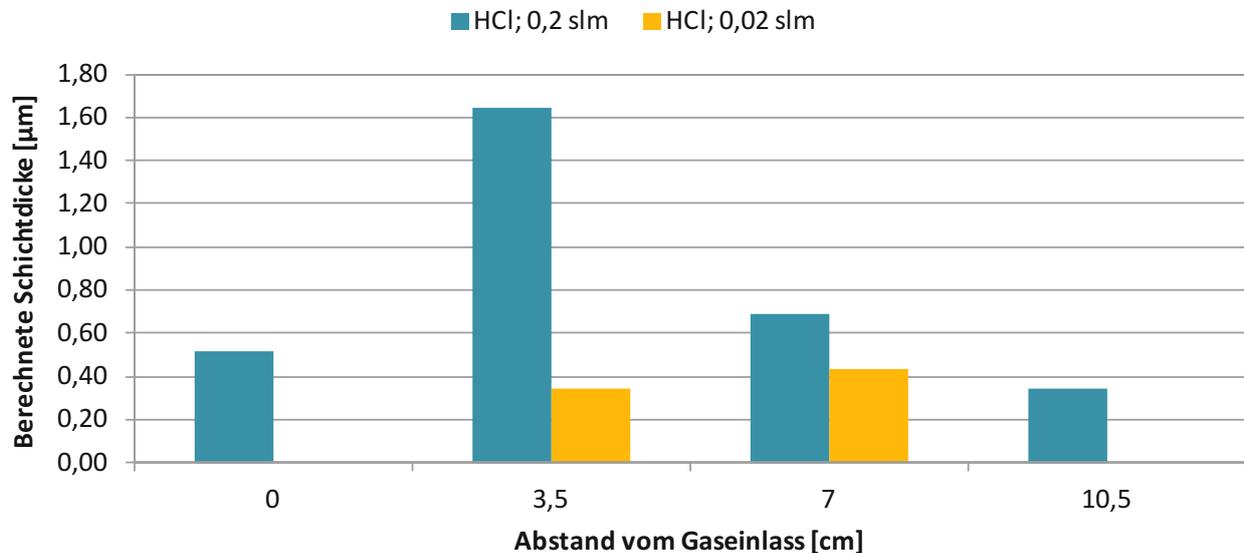


Abbildung 34: Versuche zur Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in Abhängigkeit des HCl-Anteils im Gasfluss; Versuche: SNV 2, 4 Abscheidung bei 940 °C, 50 mbar; 60 min;  $\text{H}_2$ : 1,5 slm;  $\text{N}_2$ : 0,2 slm; (1) HCl: 0,2 slm;  $\text{NH}_3$ : 0,2 slm; (2) HCl: 0,02 slm;  $\text{NH}_3$ : 0,02 slm

Die Untersuchung des Druckeinflusses auf die Abscheidung (Abbildung 35a Versuche SNV 12, 13, 14, b) Versuche SNV 15, 18) fand bei 940 °C Reaktortemperatur und Versuchsdauern von 20 min und 60 min statt. Die Temperatur des Verdampfungsreaktors wurde auf 100 °C gehalten. Für jede Druckeinstellung wurden zwei Versuchsserien durchgeführt. 20 min Versuchsdauer (Abbildung 35a) lieferten bei 25 mbar größere Massenzunahmen, als der Vergleichsdruck von 50 mbar. Dieser Trend setzt sich über alle Probenpositionen fort, wobei sich die Differenzen der Massenzunahmen mit zunehmender Entfernung vom Gaseinlass verringern. Abbildung 35b illustriert den Druckeinfluss von 25, 50 & 125 mbar bei 940 °C Reaktortemperatur und 60 min Versuchsdauer. Bis auf die Position direkt beim Gaseinlass konnte eine mit dem Druck ansteigende Massenzunahme beobachtet werden. Beim Gaseinlass selbst konnten unter 25 mbar 1,1 mg Massenzunahme notiert werden. Dieser Wert entspricht dem 2,7-Fachen der Massenzunahme bei 125 mbar an derselben Position (0,4 mg). Im Vergleich mit der Versuchsserie bei 50 mbar ergab sich ein Faktor von 10,5 (0,1 mg). Ab 3,5 cm Entfernung vom Gaseinlass liegen die Werte der Massenzunahme für 25 mbar niedriger als jene der höheren Drücke.

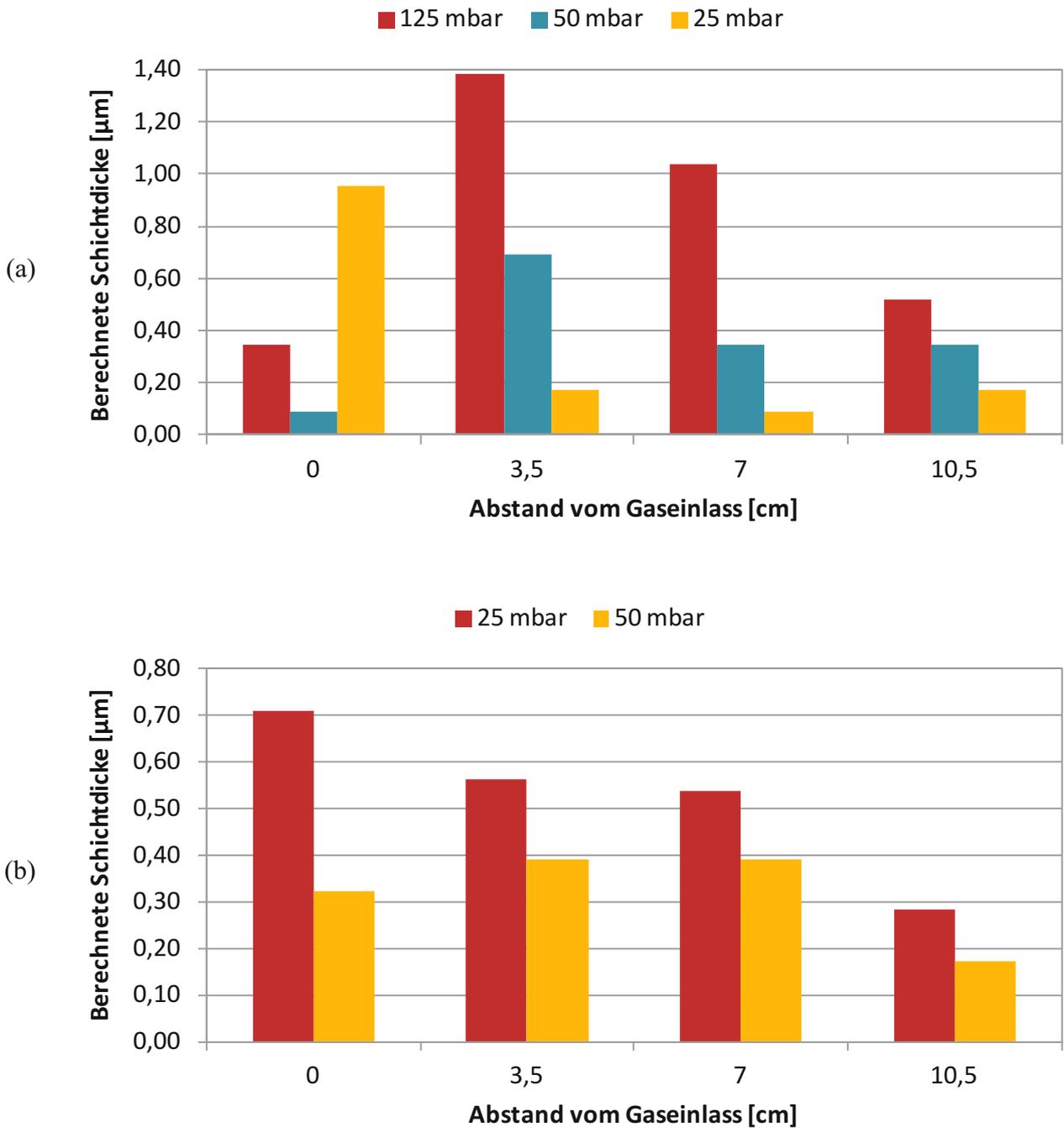


Abbildung 35: Versuche zur Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in Abhängigkeit des Drucks; Versuche: (a) SNV 12, 13, 14; (b) SNV 15, 18; Abscheidung bei  $940\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $100\text{ }^\circ\text{C}$  Verdampfungstemperatur;  $\text{H}_2$ : 1,5 slm;  $\text{N}_2$  0,5 slm; (a) 20 min; 25, 50 & 125 mbar;  $\text{HCl}$ : 0,02 slm;  $\text{NH}_3$ : 0,02 slm; (b) 60 min; 25, 50 & 125 mbar;  $\text{HCl}$ : 0,08 slm;  $\text{NH}_3$ : 0,08 slm

Die Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wurde weiters in Abwesenheit von  $\text{H}_2$  zu untersucht. Abbildung 36a, welche die Versuche SNV 19, 20, 21 abbildet, zeigt eine Temperatur- & Abbildung 36b mit den Versuchen SNV 19, 22, 23 eine Zeitserie unter Argon als Trägergas.

Beide Serien zeigten keine nennenswerten Massezunahmen der eingesetzten Substrate. Abbildung 36a zeigt den Einfluss der Verdampfungsreakortemperatur auf die Gewichtsänderung. Bei  $190\text{ }^\circ\text{C}$  zeigte sich die geringste Massenabnahme von  $5,13\text{ mg}$  direkt am Gaseinlass und in  $3,5\text{ cm}$  Entfernung und ähnelt der bei  $290\text{ }^\circ\text{C}$  Verdampfungstemperatur erfassten. Der größte Massenverlust wurde bei  $390\text{ }^\circ\text{C}$  Verdampfungstemperatur in  $3,5\text{ cm}$  Abstand vom Gaseinlass beobachtet. In  $10,5\text{ cm}$  Abstand vom Gaseintritt konnte für  $390\text{ }^\circ\text{C}$  Verdampfungstemperatur ein minimaler Massenzuwachs von  $0,5\text{ mg}$  verzeichnet werden. Er unterscheidet sich um  $0,04\text{ mg}$  von jenem der  $290\text{ }^\circ\text{C}$  Serie.

Abbildung 36b setzt mit Versuchen nach der ersten, beziehungsweise zweiten Erneuerung des im Verdampfungsreaktor befindlichen Siliziums fort. Die Versuche mit  $60\text{ min}$  &  $180\text{ min}$  Dauer (Abbildung 36b – SNV 19, 22, 23) fanden nach der 2. Erneuerung des Siliziums im Verdampfungsreaktor statt. Der Zeiteinfluss auf die Massenänderung bei  $390\text{ }^\circ\text{C}$  Verdampfungstemperatur,  $890\text{ }^\circ\text{C}$  Beschichtungstemperatur und  $50\text{ mbar}$  Versuchsdruck kann in Abbildung 36b betrachtet werden. Die dem Gaseinlass nächsten Probenpositionen zeigen bei  $890\text{ }^\circ\text{C}$  Reaktortemperatur und  $390\text{ }^\circ\text{C}$  Verdampfungstemperatur die größten Massenverluste ( $0\text{ cm}$ :  $-16,1\text{ mg}$ ;  $3,5\text{ cm}$ :  $-7,4\text{ mg}$ ). Ab einem Abstand von  $7\text{ cm}$  zeigten sich bei  $60\text{ min}$  Versuchsdauer die größten Massenverluste ( $7\text{ cm}$ :  $-1,30\text{ mg}$ ;  $10,5\text{ cm}$ :  $-0,77\text{ mg}$ ). Für die dem vom Gaseinlass am weitesten entfernten Proben wurde für  $120\text{ min}$  und  $180\text{ min}$  Versuchszeit eine Massenzunahme von  $0,5\text{ mg}$  nebst  $0,6\text{ mg}$  notiert.

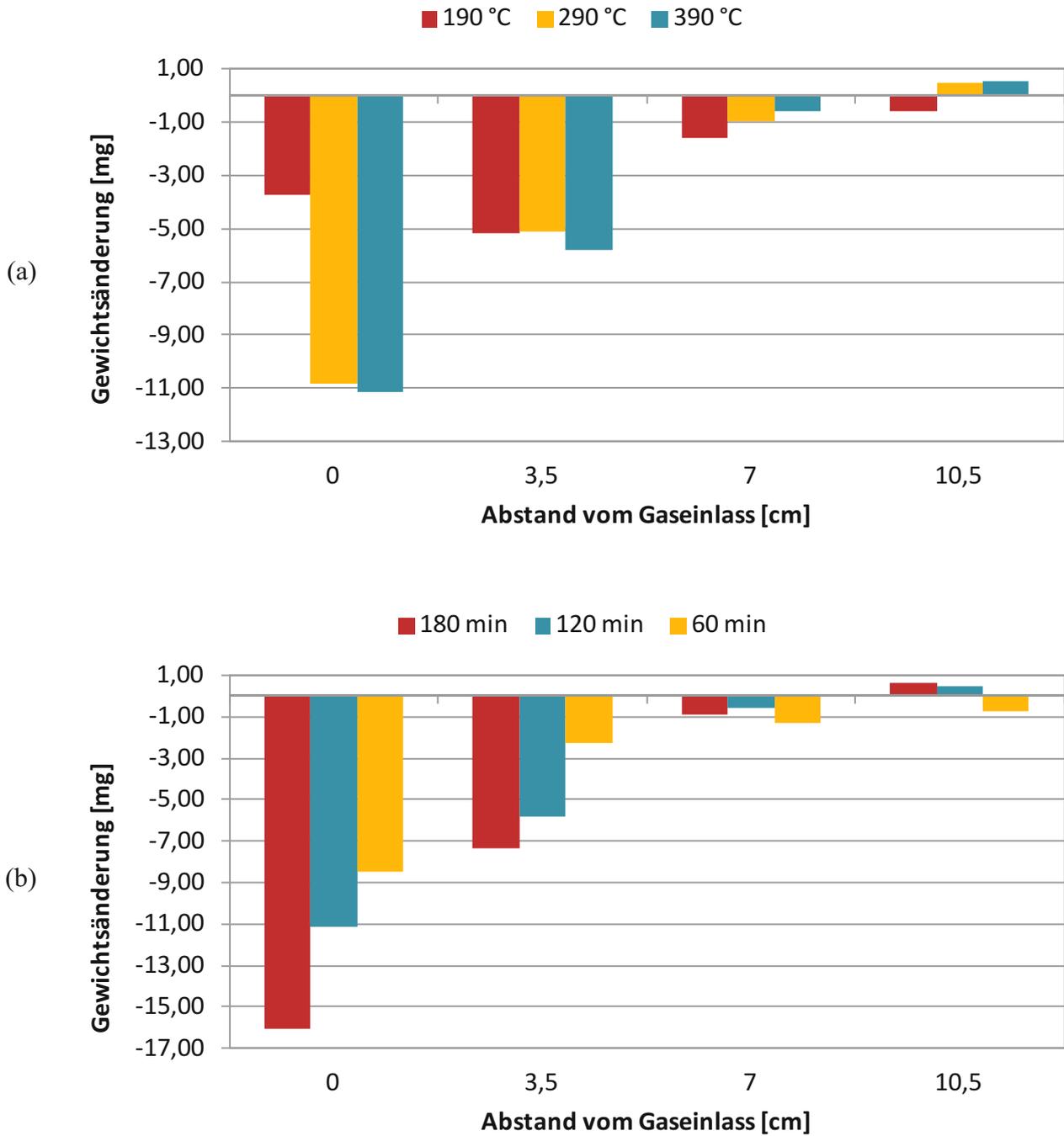


Abbildung 36: Versuche zur Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in Abhängigkeit der Temperatur des Verdampfungsreaktors; Versuche: (a) SNV 19, 20, 21; (b) SNV 19, 22, 23; Abscheidung bei 890 °C; 50 mbar; (a) Verdampfungsreaktortemperaturen Si: 190, 290 & 390 °C; (b) Versuchszeiten: 60, 120 & 180 min; Ar: 0,036 slm; HCl: 0,01 slm;  $\text{NH}_3$ : 0,02 slm;  $\text{N}_2$ : 0,2 slm

#### 4.6.3 REM-Aufnahmen der systematischen Untersuchungen zur Abscheidung von $\text{Si}_3\text{N}_4$

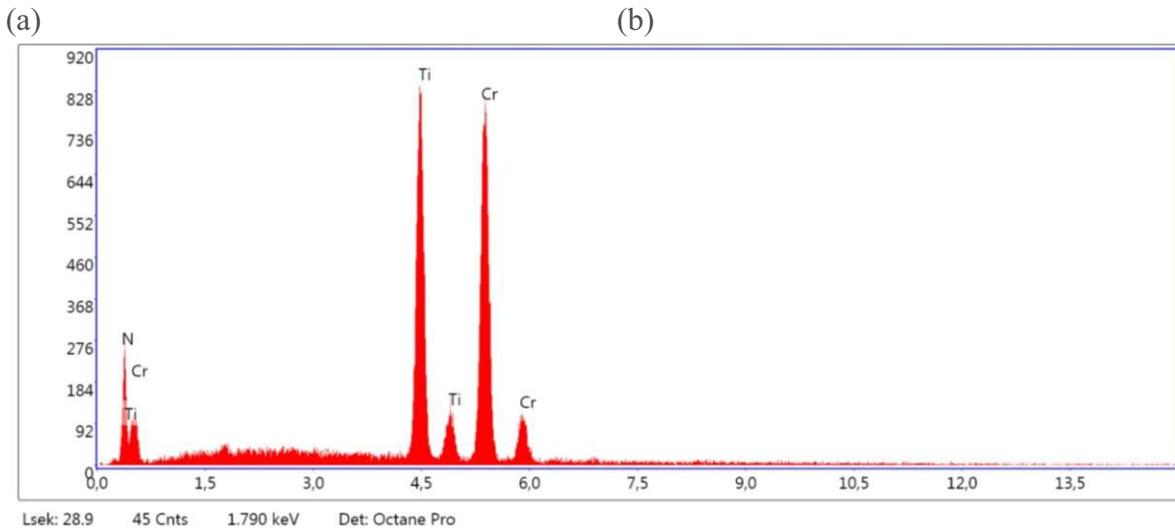
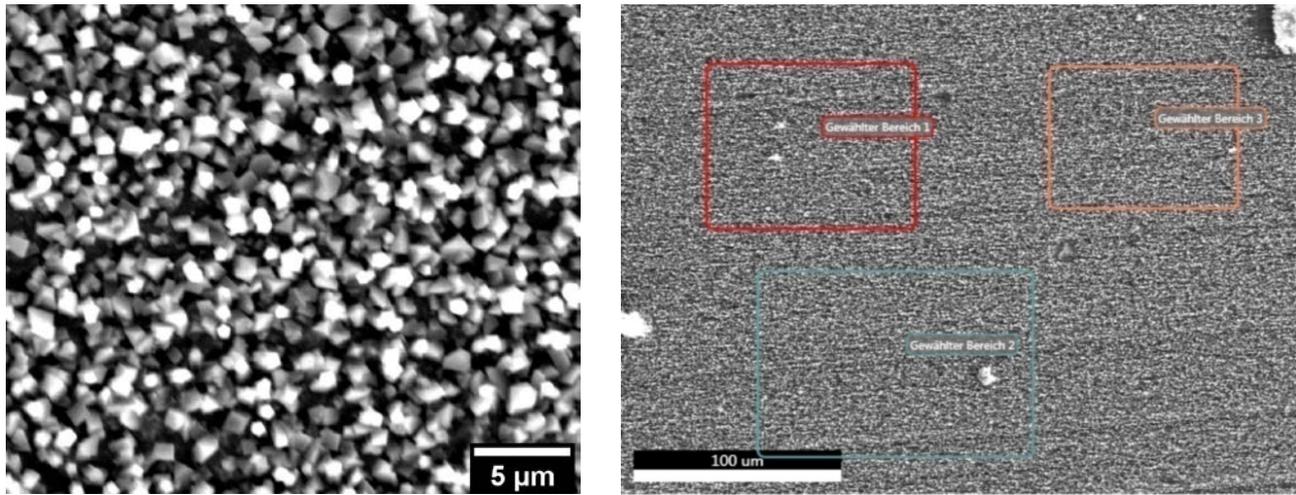
Die in den Abscheidungsversuchen erhaltenen Schichten wurden nachfolgend im REM analysiert.

Abbildung 37 zeigt Kristalle des Versuchs SNV 5, die im EDX-Spektrum Peaks von Chrom und Stickstoff enthalten. Die Grundbeschichtung des Substrats bestand aus Titannitrid (TiN). Das Substrat lag 3,5 cm vom Gaseinlass entfernt. Die Bilder in Abbildung 38 bis Abbildung 40 bilden drei Substratpositionen des Versuchs SNV 6 ab (Abbildung 38, 0 cm; Abbildung 39 - 3,5 cm und Abbildung 40 - 7 cm Abstand des Substrats vom Gaseinlass). Abbildung 38 zeigt Spuren von Abscheidungsprodukten. In Abbildung 39c sind Kristalle der Größenordnung von 1-2  $\mu\text{m}$  erkennbar. Das in der Grundbeschichtung des Substrats als TiN enthaltene Ti scheint in der EDX-Analyse der Oberfläche auf. Neben Stickstoff kann Chrom detektiert werden. Die Bilder in Abbildung 40 (7 cm Abstand zum Gaseinlass) zeigen ähnlich zu Abbildung 38 Spuren einer Abscheidung und EDX-Peaks von Ti, Cr, Fe, Si wie N.

Bilder der Probenoberfläche von Versuch SNV 7 (940 °C, 50 mbar, 180 min Versuchsdauer, Position: 0 cm) sind in Abbildung 41 zusammengestellt. An der Schichtoberfläche lassen sich Kristalle mit geringer Formdefinition erkennen. Die abgeschiedene Schicht zeigt im EDX Anteile von Ti, Cr, Fe, Co, N & O. Die Peaks für Cr und Ti besitzen die größte Intensität.

Die Probe desselben Versuchs (SNV 7) in 3,5 cm Entfernung vom Gaseinlass zeigt eine relativ homogene Oberflächenbedeckung mit Kristallen von 2  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  Größe - Abbildung 42. Die bei der Herstellung des Substrats entstandenen Schleifriefen sind als senkrechte Linien unter der Schicht erkennbar. Die Intensität des Peaks für Cr übersteigt deutlich jene des detektierten Ti. Das eingefügte EDX-Spektrum wurde repräsentativ für die untersuchten Bereiche eingefügt.

Abbildung 43 zeigt Bilder der Probe von SNV 7 in 7,5 cm Abstand vom Gaseintritt. Die Morphologie und Größe der beobachteten Kristalle besitzt Ähnlichkeiten zu Abbildung 41 (Position: 0 cm) und weist optisch im Vergleich eine engere Verteilung der Kristallgrößen auf. Die EDX-Analyse zeigt Cr, Ti, und Stickstoff.



(c) Abbildung 37: Versuch SNV 5, Position: 3,5 cm, Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 90 min; HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a) Morphologie der erzeugten CrN-Kristalle; (b) EDX-Analysenbereiche; (c) EDX Spektrum der Probe (TiN-Beschichtung vor Versuchsbeginn vorhanden)

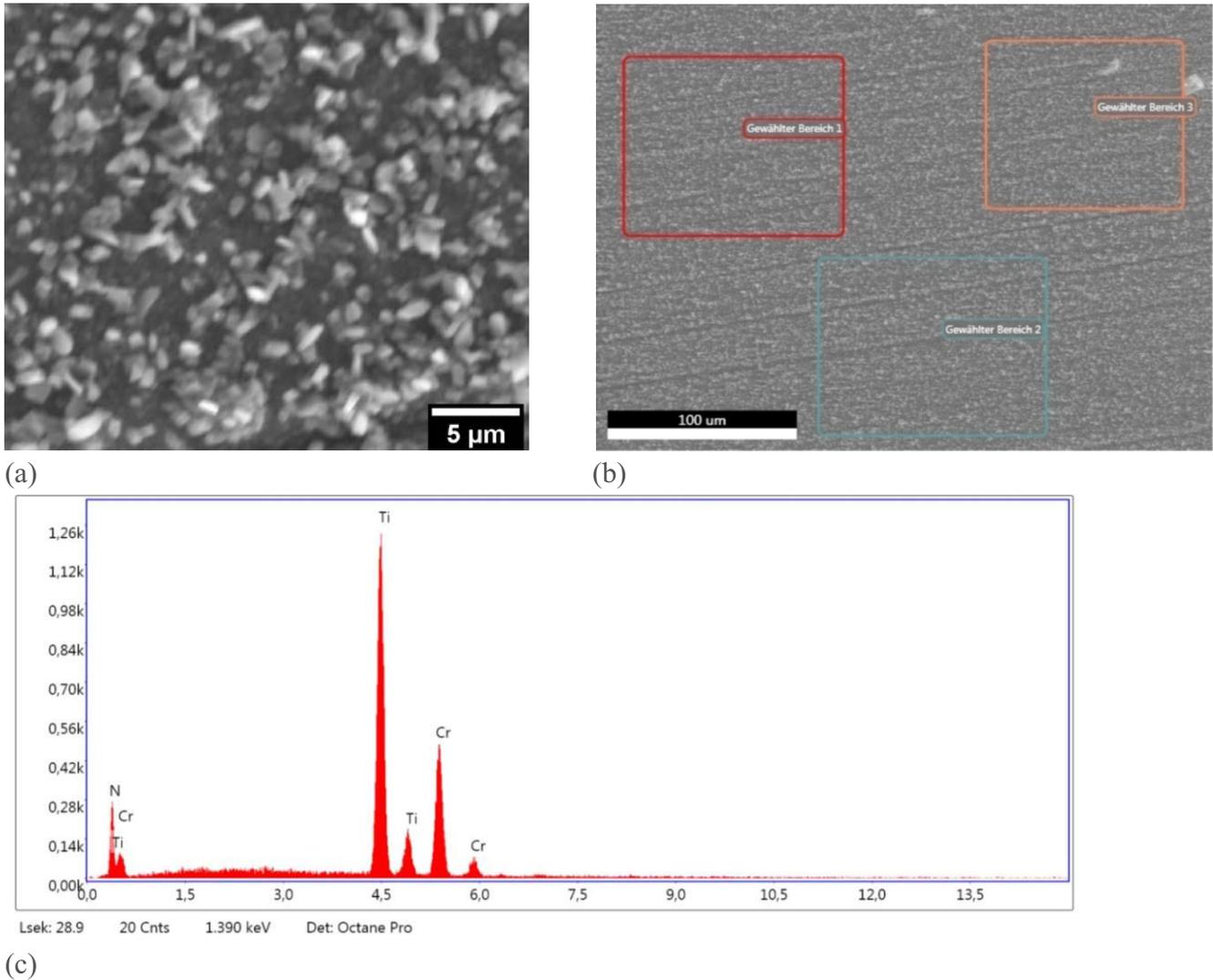
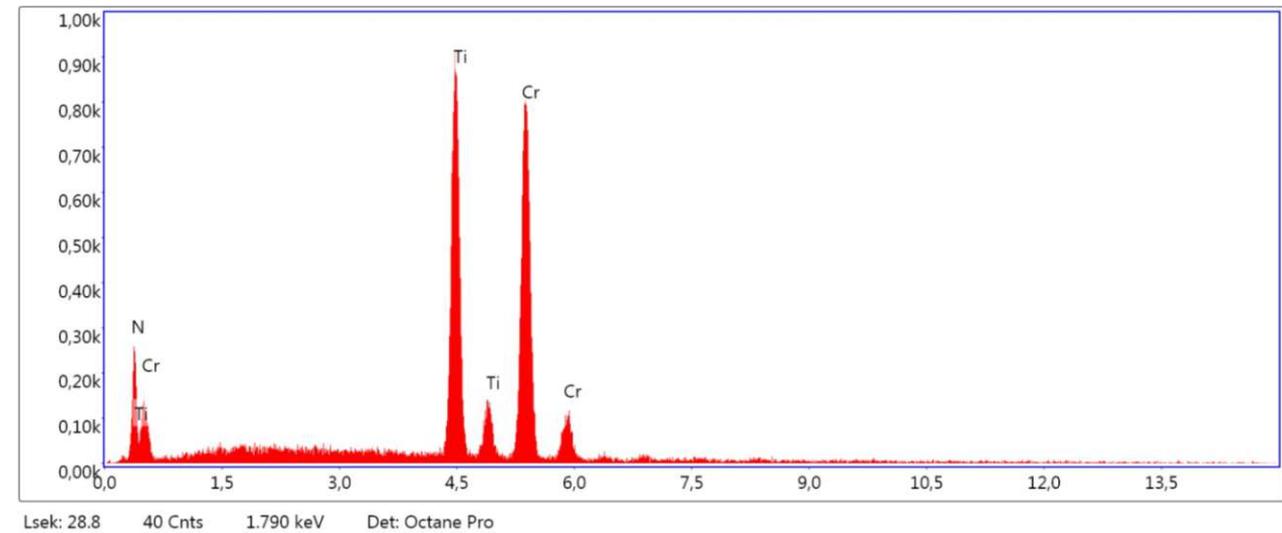
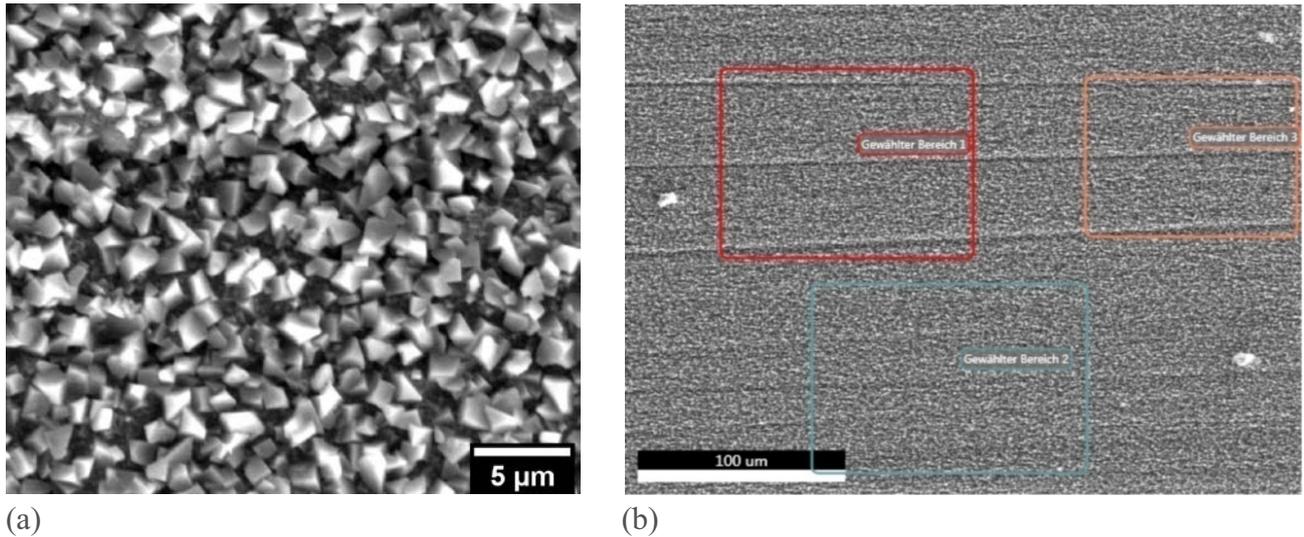
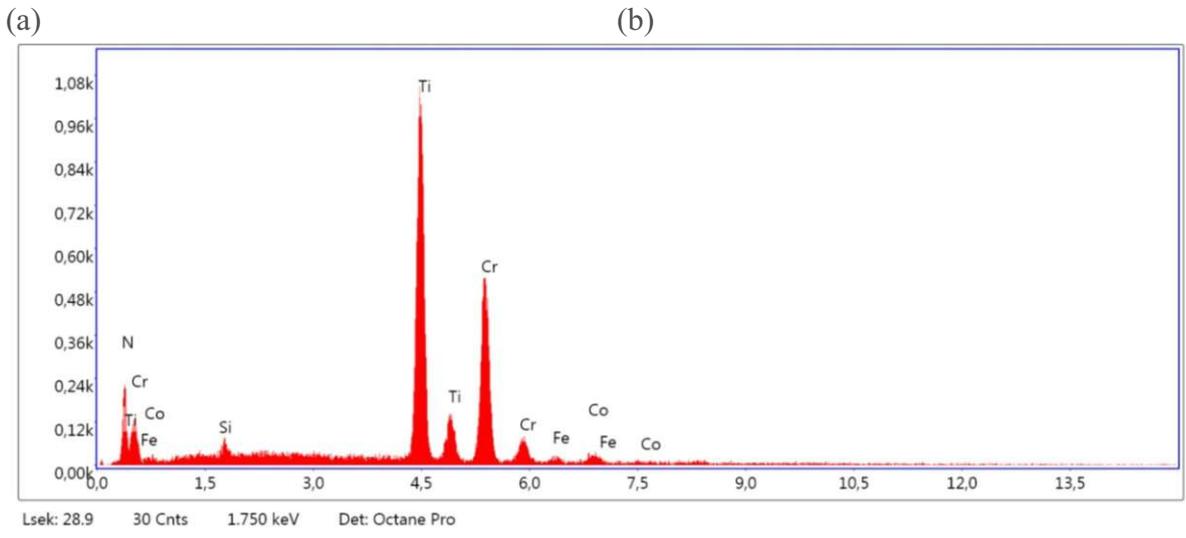
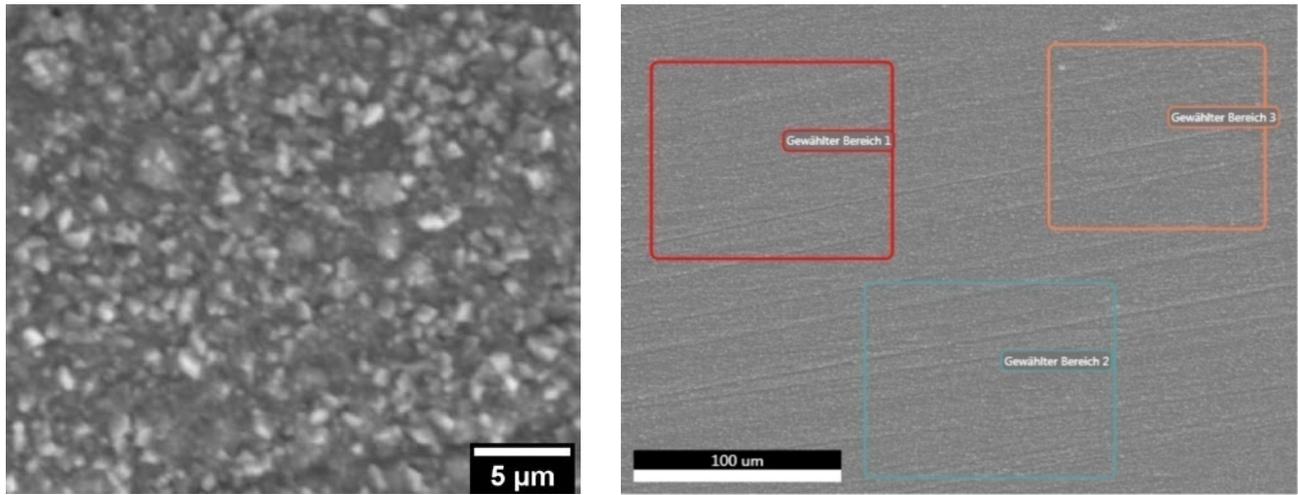


Abbildung 38: Versuch SNV 6, Position: 0 cm, Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 120 min; HCl: 0,02 slm, NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a) Nicht deckende CrN-Kristalle auf der Probenoberfläche, Substrat 0 cm vom Gaseinlass entfernt (b) EDX-Analysenbereiche; (c) EDX Spektrum der Probe (TiN-Beschichtung vor Versuchsbeginn vorhanden)



(c)

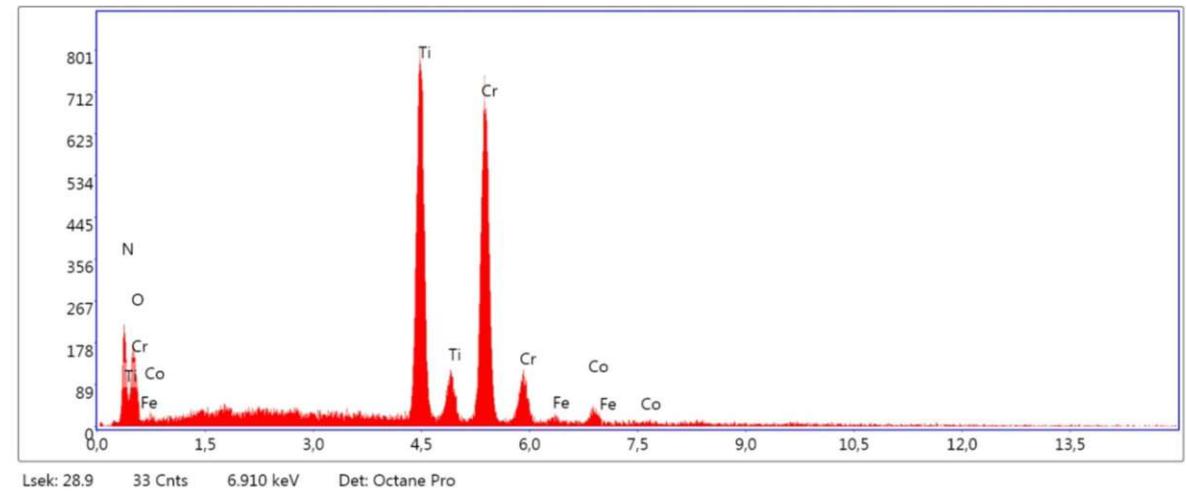
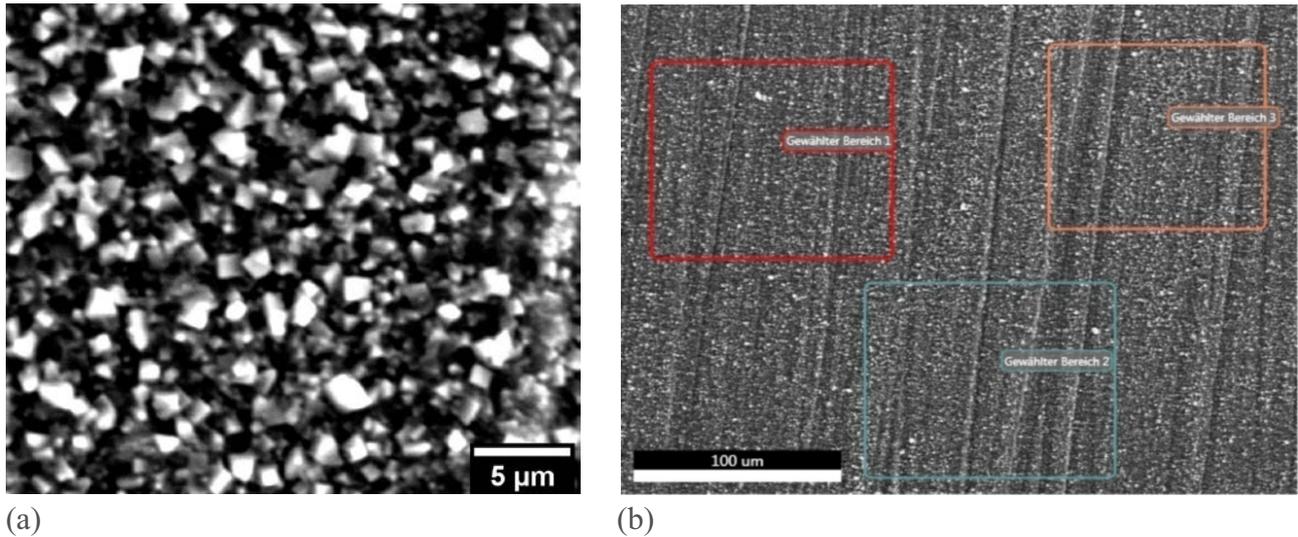
Abbildung 39: Versuch SNV 6, Position: 3,5 cm, Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 120 min; HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a) Schichtoberfläche der CrN-Schicht, Substrat 3,5 cm vom Gaseinlass entfernt (b) EDX-Analysebereich; (c) EDX Spektrum der Probe; (TiN-Beschichtung vor Versuchsbeginn vorhanden)



(c) Abbildung 40: Versuch SNV 6, Position: 7 cm, Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 120 min; HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a) Schichtoberfläche der CrN-Schicht, Substrat 7 cm vom Gaseinlass entfernt (b) EDX-Analysebereich; (c) EDX Spektrum der Probe; (TiN-Beschichtung vor Versuchsbeginn vorhanden)

Tabelle 42: Ergebnisse der EDX-Analyse von SNV 6 (Abbildung 40)

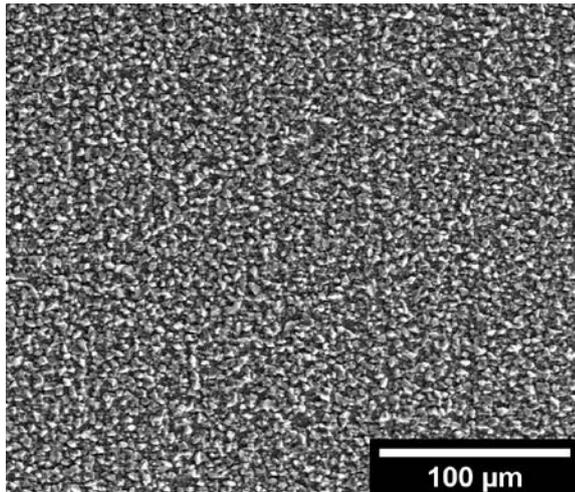
Element	N K	SiK	TiK	CrK	FeK	CoK
<b>Gewicht%</b>	15,24	0,76	42,76	36,61	1,43	3,20
<b>Atom%</b>	38,97	0,97	31,98	25,22	0,92	1,95
<b>Net. Int.</b>	49,63	11,15	441,15	244,99	7,09	13,79
<b>Error %</b>	9,67	26,19	2,67	3,88	35,22	23,18



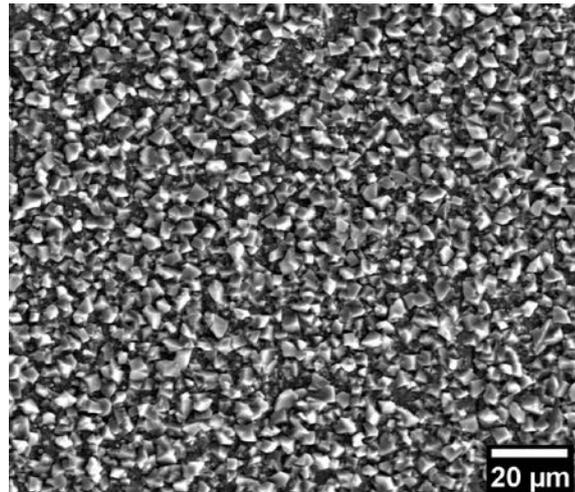
(c) Abbildung 41: Versuch SNV 7, Position: 0 cm, Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 180 min; HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a) Kristallite aus CrN mit bis zu 1,5 µm Größe; (b), (c) EDX-Analysebereiche & Spektrum der Kristallite (TiN-Beschichtung vor Versuchsbeginn vorhanden)

Tabelle 43: Ergebnisse der EDX-Analyse von SNV 7 (Abbildung 41)

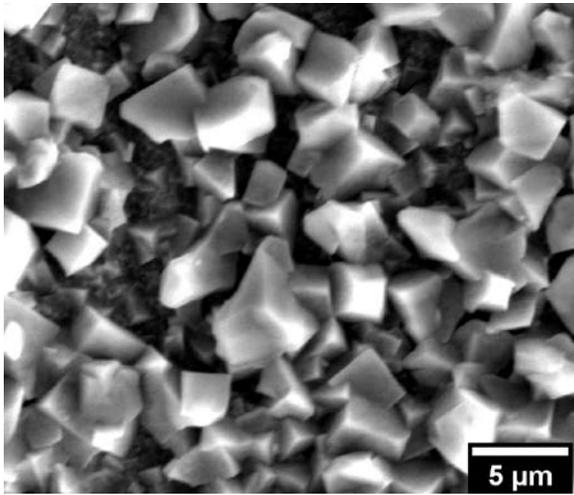
Element	N K	O K	TiK	CrK	FeK	CoK
<b>Gewicht%</b>	12,51	14,24	28,53	41,32	0,88	2,53
<b>Atom%</b>	27,63	27,53	18,43	24,59	0,49	1,33
<b>Net. Int.</b>	48,13	37,21	342,92	323,65	4,99	12,45
<b>Error %</b>	9,68	13,83	3,03	3,27	60,78	23,80



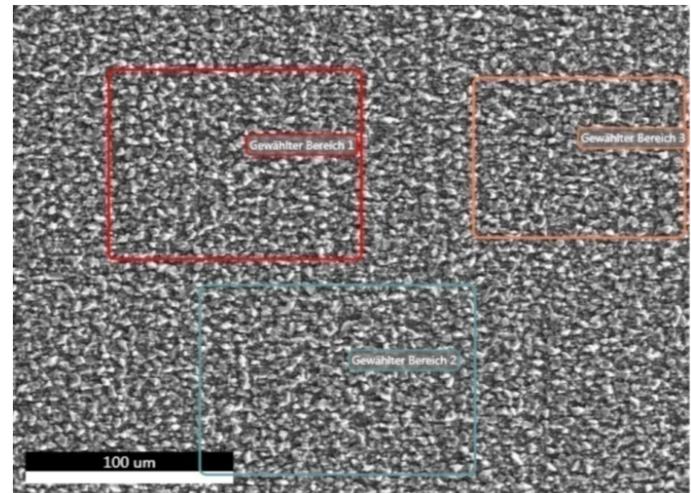
(a)



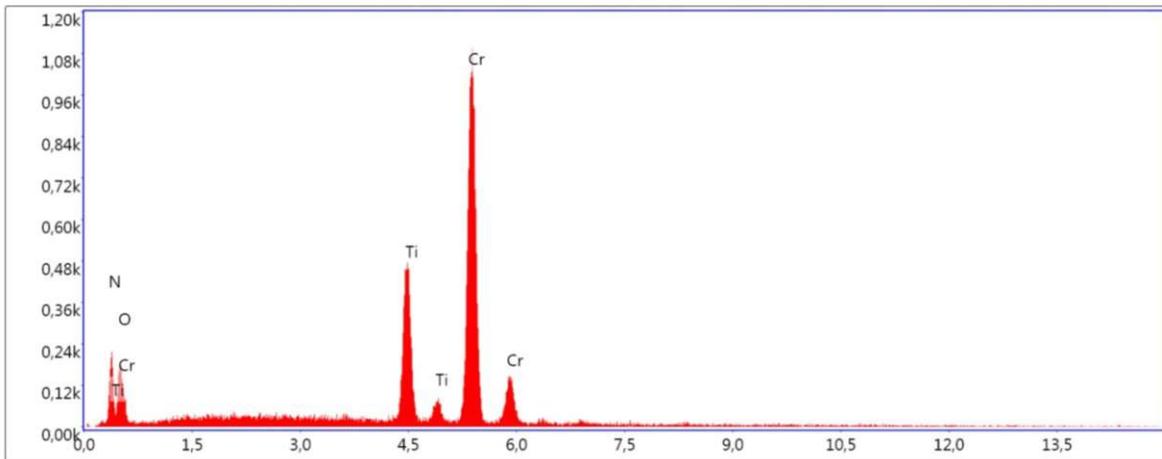
(b)



(c)

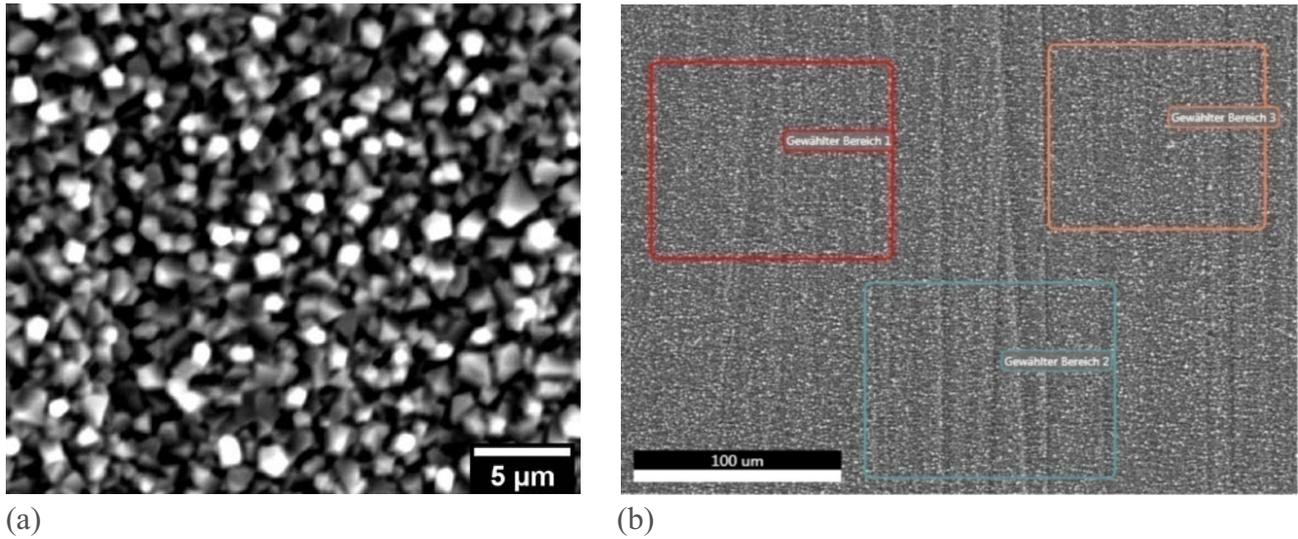


(d)



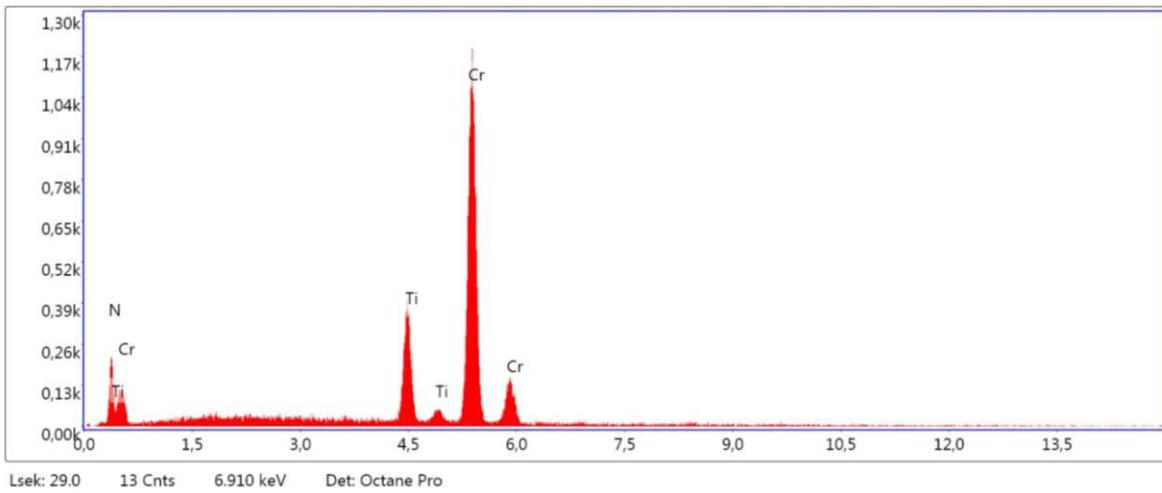
(e)

Abbildung 42: Versuch SNV 7, Position: 3,5 cm, Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 180 min; HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a), (b) Überblicksaufnahmen der CrN-Schichtstruktur; (c) Kristallite aus CrN mit bis zu 4,5 μm Größe; (d), (e) EDX-Analysebereiche & Spektrum der Kristallite (TiN-Beschichtung vor Versuchsbeginn vorhanden)



(a)

(b)



(c)

Abbildung 43: Versuch SNV 7, Position: 7 cm, Abscheidung bei 940 °C; 50 mbar; 180 min; HCl: 0,02 slm; NH<sub>3</sub>: 0,02 slm; H<sub>2</sub>: 1,5 slm; N<sub>2</sub>: 0,5 slm; (a) Kristallite aus CrN mit bis zu 2,5 µm Größe; (b), (c) EDX-Analysebereich & Spektrum (TiN-Beschichtung vor Versuchsbeginn vorhanden)

#### 4.6.4 Kalottenschliffe der Versuche zur Abscheidung von $\text{Si}_3\text{N}_4$

Zur Abschätzung der erzeugten Schichtdicken wurden die Substrate vor und nach den Versuchen abgewogen. Aus der Gewichtsänderung und der Dichte von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wurde die Schichtdicke unter Annahme einer homogenen Oberflächenbedeckung auf fünf Seiten (Oberseite und die vier Seitenflächen des Quaders) berechnet. Tabelle 44 stellt die aus der Massenzunahme und die über einen Kalottenschliff berechnete Schichtdicke gegenüber.

Tabelle 44: Vergleich der Schichtdickenberechnungen –  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Ansatz zur Schichtdickenbestimmung			
Probe	Position	Gewichtszunahme	Kalottenschliff
SNV 5	3,5 cm	0,87 $\mu\text{m}$	1,16 $\mu\text{m}$
SNV 6	3,5 cm	1,04 $\mu\text{m}$	0,76 $\mu\text{m}$

#### 4.7 Ergebnisse der Kalottenschliffe im Vergleich

Die Gegenüberstellung der durch Differenzwägung und Kalottenschliff berechneten Schichtdicken zeigt für den Fall präzise ausmessbarer Kreisringe der Schliff eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. So liegen die erhaltenen Schichtdicken für ANV 10, SNV 5 & SNV 6 bezogen auf die im Kalottenschliff erhaltene Schichtdicke in einem Fehlerintervall von 16% bis 36%. Beim ermittelten Wert für ANV 8 handelt es sich aufgrund des kaum auswertbaren Schliffbildes um einen groben Schätzwert.

Tabelle 45: Abweichungen der berechneten Schichtdicken bezogen auf das Ergebnis der Kalottenschliffe

Versuch	Position	Abweichung
ANV 8	B	(105%)
ANV 10	A	16%
SNV 5	B	25%
SNV 6	B	36%

## 5 Diskussion

Neben der Diskussion über die hergestellten Beschichtungen sowie Einflüssen der Versuchsparameter Temperatur, Druck, Versuchsdauer und Gasflussrate auf die Ergebnisse der Beschichtungsversuche wird auch auf die Ergebnisse zur Herstellung von Chlorsilanen Bezug genommen.

Im Folgenden werden zur besseren Lesbarkeit die Abstände der Proben vom Gaseinlass mit den Positionskürzeln: A (= 0 cm), B (= 3,5 cm), C (= 7 cm) & D (= 10,5 cm) benannt.

### 5.1 Optimierung des apparativen Aufbaus

Die nachfolgend behandelten Punkte umfassen Herausforderungen im Versuchsablauf sowie Verbesserungsvorschläge der Anlage in konstruktiven Aspekten.

#### 5.1.1 Dichtheit der Apparatur

Um eine möglichst geringe Leckrate und somit geringe Sauerstoffpartialdrücke in der Apparatur zu erzeugen hat eine maximal mögliche Gasdichtheit hohe Priorität. Über die durchgeführten Versuche hinweg stellten sich wiederholt folgende Herausforderungen in der Minimierung der Leckrate:

1. Dichtheit der Verbindung zwischen gläserner Kühlfalle und Stahlleitungen (Abbildung 44)
2. Pulverkörner zwischen Dichtungsringen und Auflageflächen des Flansches
3. Korrodierte Stirnflächen an Flanschen
4. Einbau der Graphitdichtungen

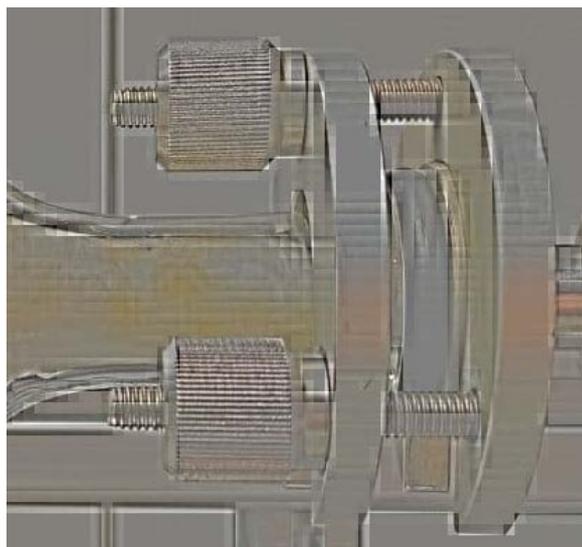


Abbildung 44: Für die Gasdichtheit der Apparatur kritisches Verbindungsstück von gläserner Kühlfalle und Edelstahlgasleitung

Die doppelte Klemmschraubverbindung zwischen gläserner Kühlfalle und metallischer Gasleitung stellte einen besonderen Schwachpunkt für die Dichtheit der Apparatur dar; insbesondere weil sie nach jedem Versuch zur Reinigung der Kühlfalle zwingend gelöst werden musste. Um eine maximale Dichtheit dieser Verbindung zu gewährleisten war es erforderlich die Aluminiumplatten so parallel wie möglich auszurichten, um eine Schiefelage der Kühlfalle im Bezug auf die Verbindungsebene und somit einen Spalt zwischen Dichtung und Kühlfalle zu vermeiden. Desweiteren beeinträchtigten feine Pulverpartikel die Dichtheit der Flanschverbindungen, weshalb die Verbindungsringe samt Dichtungen wiederholt einer Reinigung im Ultraschallbad unterzogen werden mussten.

Eine Schwachstelle der Apparatur lag auch in den durch die korrosiven Versuchsgase angegriffenen Stirnflächen der verbauten Schraubventile; durch silikonfreies Hochvakuumfett konnte Abhilfe geschafft werden. Die Graphitdichtungen der Verdampfungsreaktoren erforderten besondere Aufmerksamkeit, da die Deckel nach dem Tausch der Ausgangsstoffe zur Precursorherstellung mit einer neu eingesetzten Dichtung so parallel wie möglich verschraubt werden mussten, um die Gasdichtheit zu gewährleisten.

### 5.1.2 Auslegung des Si-Verdampfungsreaktoren auf die Bildung von Chlorsilanen

Durch die geringe Größe des Verdampfungsreaktors für Silizium ( $d=60\text{ mm}$ ,  $h=129\text{ mm}$ ) und die geringen Drücke während der Abscheidungsversuche konnten nur sehr geringe Verweilzeiten der Reaktionsgase realisiert werden. Für eine Gasflussrate von  $0,1\text{ slm}$  würde die Verweilzeit für den  $0,365\text{ L}$  fassenden Verdampfungsreaktor bei  $390\text{ °C}$  und  $10\text{ mbar}$  etwa  $1\text{ Sekunde}$  betragen. Für  $500\text{ mbar}$  steigt die Verweilzeit auf etwa  $50\text{ s}$ , für  $3\text{ bar}$  auf  $300\text{ s}$ . Versuch VVS 30 ( $890\text{ °C}$ ,  $500\text{ mbar}$ ,  $120\text{ min}$  - Tabelle 36) hat gezeigt, dass im Experiment Si-haltige Abscheidungen möglich sind, allerdings anstatt eines festen Films leicht ablösbare, weißliche Beläge bilden.

Um in der bestehenden Anlage Chlorsilane zur Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  herstellen zu können, wären neben den (vorhandenen)  $390\text{ °C}$  im Verdampfungsreaktor  $3\text{ bar}$  Überdruck und Verweildauern von etwa  $5\text{ Minuten}$  notwendig [38]. Diese Bedingungen könnten einerseits über den Gasdruck des Reduzierventils sowie ein zusätzliches Sperrventil am Gasaustritt des Verdampfungsreaktors realisiert werden. Auf diese Weise wäre eine gepulste Einschleusung von Chlorsilanen in den Beschichtungsreaktor möglich. Die Gasleitung mitsamt dem neuen Sperrventil müsste zusätzlich bei  $400\text{ °C}$  Betriebstemperatur bedienbar sein.

## 5.2 Beschichtungsversuche

### 5.2.1 Vorversuche zur simultanen Abscheidung von $\text{AlN}$ & $\text{Si}_3\text{N}_4$

Durch gleichzeitiges Überströmen von elementarem Al wie Si mit durch ein Trägergas verdünntem Chlorwasserstoff in getrennten Reaktoren konnten Al-haltige Abscheidungen erzeugt werden. Die Detektion von Si in der EDX-Analyse der erhaltenen Schichten blieb aus.

Um eine ungünstige Wahl der verwendeten Abscheidungsparameter ausschließen zu können, wurden die Versuche zur Abscheidung von AlN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als getrennte Versuchsreihen mit der Intention fortgesetzt, ein geeignetes Fenster an Parametern für die simultane Abscheidung aufzufinden.

EDX-Analysen der in den Vorversuchen zur AlN-Abscheidung erhaltenen Schichten ergaben Gehalte an Chrom und Zirkonium (Abbildung 19, Abbildung 20). Unter Berücksichtigung der Vorgeschichte der verwendeten Apparatur kann eine Erklärung für dieses Phänomen konstruiert werden. E. Rauchenwald erforschte an derselben Apparatur die Abscheidung diverser Nitride der Übergangsmetalle (wie Zr, Hf, V) sowie deren Kombination mit Aluminium (z.B.: AlZrN) [6] und übernahm selbst den Aufbau von M. Lessiak [5] aus zweiter Hand. Durch die Verwendung des bei erhöhten Temperaturen sehr korrosiv wirkenden Chlorwasserstoffs zur Herstellung der für die Abscheidung nötigen Vorprodukte könnte der in der Apparatur verbaute Edelstahl über die Zeit angegriffen worden sein und bei Beschichtungsversuchen in geringen Mengen Verbindungen des Chroms in den Beschichtungsreaktor und damit auf die Substrate entlassen haben. Zum Zeitpunkt der Durchführung der Vorversuche könnten feine, chromhaltige Stäube an den Oberflächen der Reaktoren und Gasleitungen durch den üblichen Versuchsablauf auf die Substrate getragen worden sein. In der Apparatur Zurückgebliebene, unbekannte Rückstände vorangegangener Abscheidungen könnten ähnliche Art auf die Substrate gelangen. Die mechanische Reinigung der Gasleitungen gestaltet sich ohne ein Zerlegen äußerst aufwendig. Zudem wird für die Abscheidungsversuche eine bestmögliche Dichtheit der Apparatur angestrebt. In den Gasleitungen oder Verdampfungsreaktoren abgelagerte oder erzeugte Verbindungen können mit der Zeit in den Beschichtungsreaktor gelangen. Um die Lebensdauer der Apparatur zu maximieren bieten sich hohe Flussraten des Trägergases in Kombination mit geringen Flussraten der Reaktionsgase an.

## 5.2.2 Versuche zur AlN-Abscheidung

In den Vorversuchen zur AlN-Abscheidung fanden Experimente zur Erforschung der Auswirkungen von Versuchsdauer und Reaktionsgaskonzentration statt.

### 5.2.2.1 Abscheidungsraten in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Durch die Erhöhung der Versuchsdauer (Abbildung 17) konnte neben der erwarteten Zunahme abgeschiedener Substanz eine Verschiebung des Maximums der Massenzunahme von A & B zu B & C festgestellt werden. Diese Verlagerung könnte dadurch erklärt werden, dass das Schichtwachstum auf den vom Gaseinlass weiter entfernten Positionen später einsetzt, jedoch durch die Parametergradienten (T, Angebot an Reaktanten in der Gasphase, Strömungseffekte) im Reaktor unter besseren Bedingungen als direkt beim Gaseinlass stattfindet.

### 5.2.2.2 Abscheidungsraten in Abhängigkeit der HCl-Gasflussraten

Durch Erhöhung des HCl-Flusses (Abbildung 18) konnte für die Positionen B,C & D eine deutliche Zunahme im Schichtwachstum festgestellt werden. Position A blieb hingegen gewichtskonstant. Hier bleibt zu bemerken, dass möglicherweise aufgrund des erhöhten Reaktionsgasflusses das

Erreichen der für die Abscheidung nötigen Temperaturen sowie eine innige Durchmischung der Reaktionsgase erst ab Position B erreicht werden.

Die nachfolgend diskutierten Einflüsse entstammen Versuchen nach der Erneuerung des Inhalts des Al-Verdampfungsreaktors. Die Erneuerung der Al-Pellets führte im Vergleich zu den Versuchen der gemischten Abscheidung zu gleichmäßigeren Schichtstrukturen.

### 5.2.2.3 Abscheidungsraten in Abhängigkeit der Probenposition

Über die durchgeführten Hauptversuchsreihen hinweg (Abbildung 22) zeigte sich die Tendenz zur bevorzugten Abscheidung an den Positionen A und B. Die Abscheidungsraten an den Positionen C & D fielen im Vergleich mit A & B sehr gering aus. Dieser Umstand deckt sich mit der Annahme, dass die Konzentrationen der an der Abscheidung beteiligten Gase in unmittelbarer Nähe der Gaseintrittsöffnungen ein für die Apparatur globales Maximum aufweist.

### 5.2.2.4 Abscheidungsraten in Abhängigkeit von Temperatur & Druck

Die höchsten Abscheidungsraten für AlN wurden bei 790 °C und 10 mbar, 75 mbar (Abbildung 22a, c) beziehungsweise 890 °C, 50 mbar (Abbildung 22b) und 60 min Versuchsdauer beobachtet. Die Betrachtung der Schichtmorphologie zeigt bei zunehmendem Druck tendenziell feinere Kristalle.

Ein Ansatz für die Erklärung der geringen Massenabnahmen bei 940 °C und 10 mbar (Abbildung 22) wäre das Einsetzen von Ätzzvorgängen an den Substratoberflächen durch nicht umgesetzten Chlorwasserstoff. Bei niedrigeren Temperaturen (kleiner 940 °C) scheinen die eingesetzten Hartmetallsubstrate eine hohe Resistenz gegen die korrosiven Bedingungen im Reaktor zu besitzen, oder ausreichend schnell durch abgeschiedene Schichten gegen Materialabtrag geschützt zu sein.

## 5.2.3 Versuche zur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Abscheidung

### 5.2.3.1 Abscheidungsraten in Abhängigkeit der Temperatur

Die Abscheidungsversuche unter Argon (Abbildung 36) konnten keine nennenswerten Ergebnisse hinsichtlich abgeschiedener Schichten liefern. Es zeigte sich jedoch eine Abhängigkeit der Massenabnahme von der Temperatur des Verdampfungsreaktors. Durch das Ausbleiben der Bildung von Chlorsilanen scheint es plausibel, dass der eingeleitete Chlorwasserstoff mit verschiedenen Temperaturen in den Beschichtungsreaktor eintrat und die dort befindlichen Substrate je nach Versuchsbedingungen unterschiedlich stark abätzte.

### 5.2.3.2 Abscheidungsraten in Abhängigkeit des Drucks

Ab Position B konnte bei 20 min Versuchsdauer für zunehmende Drücke ein Ansteigen der Abscheidungsrate beobachtet werden (Abbildung 35). Die Ursachen für das Fehlen dieses Zusammenhanges an Position A könnte mehrere Ursachen haben: Bei geringem Druck und niedrigen Flussraten können reaktive Komponenten der Gasphase fast unmittelbar ab dem Eintritt in den Reaktorraum umgesetzt werden. Durch den hohen Umsatz der reaktiven Spezies im Bereich von A verläuft die Schichtenstehung an den Positionen B – D langsamer. Bei Druckerhöhung erhöht sich durch die Reduktion der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle die Zeit, in der

reaktive Spezies umgesetzt werden. Durch die höhere Stoffkapazität des Gasstroms bei höheren Drücken steigt an den nachfolgenden Positionen die abgeschiedene Substanzmenge im Vergleich zu niedrigeren Drücken an. Bei 50 mbar dürften die Dauer zum chemischen Umsatz und die Kapazität des Gasstroms zur Schichtbildung genau zwischen jenen bei 125 und 25 mbar liegen. Dieser Ansatz würde das beobachtete Muster der Massenzunahmen in Abbildung 35a erklären. Für höhere Gasflussraten scheint die Kapazität des Gasstroms zur Bereitstellung reaktiver Spezies soweit auszureichen, dass sich die Abscheidung bei 25 mbar jener bei 50 mbar überlegen zeigt - Abbildung 35b.

#### 5.2.3.3 Abscheidungsraten in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Position B betrachtend wurden bis zu einer Versuchsdauer von 180 min über die Zeit anwachsende Schichtdicken notiert (Abbildung 33). Die relativ großen Massenzunahmen bei der geringsten Versuchsdauer von 20 min könnten auf einen Ungleichgewichtszustand in den Abscheidungsbedingungen hindeuten. Die Versuche mit 60 & 90 min Dauer verhalten sich dem oben erwähnten Trend entsprechend. Für 240 min fielen die Massenzunahmen wieder geringer aus. Diese Beobachtung könnte durch das Eintreten eines Zustands nahe dem Gleichgewicht zwischen Gasphase und Substrat hervorgerufen worden sein. Eine weitere Möglichkeit läge in der Bildung von Abscheidungen, welche von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  stark verschieden sind und unter den eingestellten Bedingungen nur geringfügige Beständigkeit zeigen.

#### 5.2.3.4 Abscheidungsraten in Abhängigkeit der HCl-Gasflussraten

Der Vergleich zweier Versuche bei hoher HCl-Flussrate (0,2 slm - Abbildung 32) von 30 min und 60 min Dauer konnte zeigen, dass die Massenzunahmen zuerst an den Positionen A & B einsetzen. Für weiter vom Gasauslass entfernte Substrate konnte nur nach 60 min eine Massenzunahme notiert werden.

Bei geringeren HCl-Flussraten (0,02 slm - Abbildung 33) konnte bereits nach 20 min eine relativ ähnliche Verteilung der Gewichtszunahmen der Substrate beobachtet werden. Nach 180 min Versuchsdauer zeigt sich wieder die bevorzugte Abscheidung auf den Positionen A & B.

Durch die Verringerung der HCl-Gasflussrate und daraus resultierende geringere Konzentrationsunterschiede der reaktiven Spezies, scheint es plausibel, dass die Abscheidungsrate für kurze Versuchsdauern ähnliche Werte annimmt. Einflüsse der Substratposition auf die Geschwindigkeit der Abscheidung können nach den erhaltenen Ergebnissen durch niedrige Flussraten in moderatem Maße abgeschwächt werden. Die absolute Gasflussrate und Konzentration der Reaktionsgase im Trägergasstrom stellt somit eine wichtige Stellschraube in der Auslegung von Beschichtungsanlagen dar, bei denen die Homogenität der Abscheidungsbedingungen gefordert wird.

Bei hohen HCl-Flussraten (0,08 slm - Abbildung 35b) konnte mit einem Versuchsdruck von 25 mbar eine höhere Massenzunahme der Substrate erzielt werden, als mit 50 mbar. Diese Beobachtung deckt sich mit der Theorie, dass eine Verringerung des Drucks zur Erhöhung der Diffusivität von Gasen führt und diese so einfacher die Grenzschicht um das Substrat überwinden können. Dadurch steigt die Effizienz des Abscheidungsprozesses [24].

Bei 0,02 slm HCl (Abbildung 35a) wurde ein gegenteiliger Trend dokumentiert. Hier könnten Nukleierungsprozesse am Substrat unter steigendem Druck begünstigt werden.

#### 5.2.4 Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Abscheidungen

Durch die in den Vorversuchen zur AlN-Abscheidung aufgefundenen CrN-Schichten (Abbildung 19, Abbildung 20) kam die Vermutung auf, dass Silizium in Kombination mit Chlorwasserstoff möglicherweise eine Transportreaktion mit Chrom in Form der Bildung von Gasphasenkomplexen eingeht.

R. Müller et al [46] führten Untersuchungen zum Transport von Chrom über Gasphasenkomplexe mit Chloriden des Aluminiums durch. Die beobachtete Transportreaktion fand bei Temperaturen von 235 °C mit äußerst niedriger Reaktionsgeschwindigkeit statt.

Der gedankliche Ansatz, Chrom bei 390 °C mithilfe eines Chloridkomplexes mit Silizium in den Beschichtungsreaktor zu transportieren, wurde durch die Zugabe von Cr-Plättchen bei der Erneuerung des Inhalts des Si-Verdampfungsreaktors weiter verfolgt.

In den darauffolgenden Versuchen zur Abscheidung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> konnten keine CrN-Schichten beobachtet werden.

Theoretisch könnten die Reaktionsbedingungen im Verdampfungsreaktor zur Bildung von Chromsiliziden geführt haben. Diese gehen ab 900-1000 °C Transportreaktionen mit Halogenen ein [26]. Diese Temperaturen sind in den Verdampfungsreaktoren nicht realisierbar.

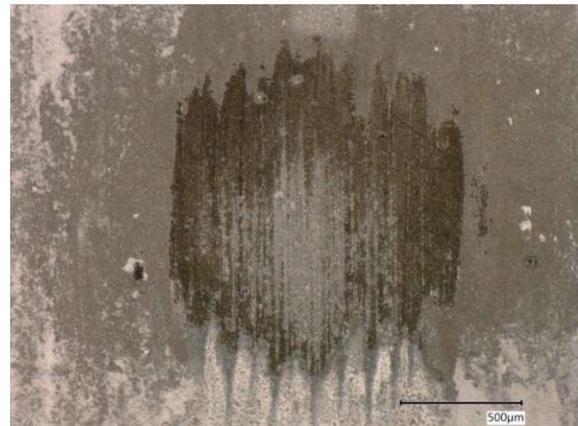
### 5.3 Praktische Aspekte der erfassten Schichtattribute

#### 5.3.1 Vergleich der Methoden zur Schichtdickenbestimmung

Um vergleichbare Schichtdickenwerte aus Kalottenschliffen zu erhalten bedarf es möglichst scharf abgegrenzter Kreisringe der untersuchten Schicht im Schliff. Der Erfolg der Anfertigung von aussagekräftigen Kalottenschliffen hängt somit stark von der Oberflächenrauigkeit der verwendeten Substrate ab. Abbildung 45 illustriert den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zweier Substrate – Proben SNV 6 A in (a) und ANV 3 B in (b). Der in Abbildung 45a dargestellte Schliff ließ sich binnen einer Viertelstunde unter gelegentlichem Zutropfen (3 Tropfen pro Minute) von Diamantsuspension mit 0,25 µm sowie 1 µm Korngröße herstellen. Der Kalottenschliff in Abbildung 45b zeigt das Ergebnis eines für eine halbe Stunde fortgeführten Anschliffs. Das hervortretende Hartmetall (Abbildung 45b) verlangsamt den Schlifffortschritt maßgeblich und führt durch die Beschaffenheit seiner Oberfläche zu starken Variationen der Schliffkontur. Diese lassen kaum das eindeutige Anlegen von Umkreisen zum Ausmessen des Schliffdurchmessers zu. Folglich kann das Ergebnis der Schichtdickenberechnung rauher Proben bestenfalls als grober Schätzwert gesehen werden oder erweist sich als unbrauchbar.



(a)



(b)

Abbildung 45: Kalottenschliffe an Substratoberflächen unterschiedlicher Rauigkeit; Position: (a) Versuch SNV 6 A, Cr-haltige Schicht, abgeschieden auf einem mit TiN beschichteten Substrat ohne optisch erkennbare Oberflächenrauigkeit; (b) Versuch ANV 3 B; AlN-Schicht auf unbeschichtetem Hartmetallsubstrat mit Schleifriefen

### 5.3.2 Optimierung der Detektion von Silizium im EDX

Durch die ähnliche Peaklage von Wolfram und Silizium im EDX-Spektrum wurde die Detektion minimaler Mengen siliziumhaltiger Abscheidungen auf den unbeschichteten Hartmetallsubstraten erschwert. Das EDX-Spektrum von Versuch VVS 30 (Abbildung 30 - erneut in Abbildung 46 eingefügt) veranschaulicht diesen Umstand. Als Alternativen mit verschiedenen Vor- & Nachteilen können TiN-beschichtete Hartmetallsubstrate (wie auch teilweise in dieser Arbeit verwendet) oder Substrate aus Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) herangezogen werden - Tabelle 46.

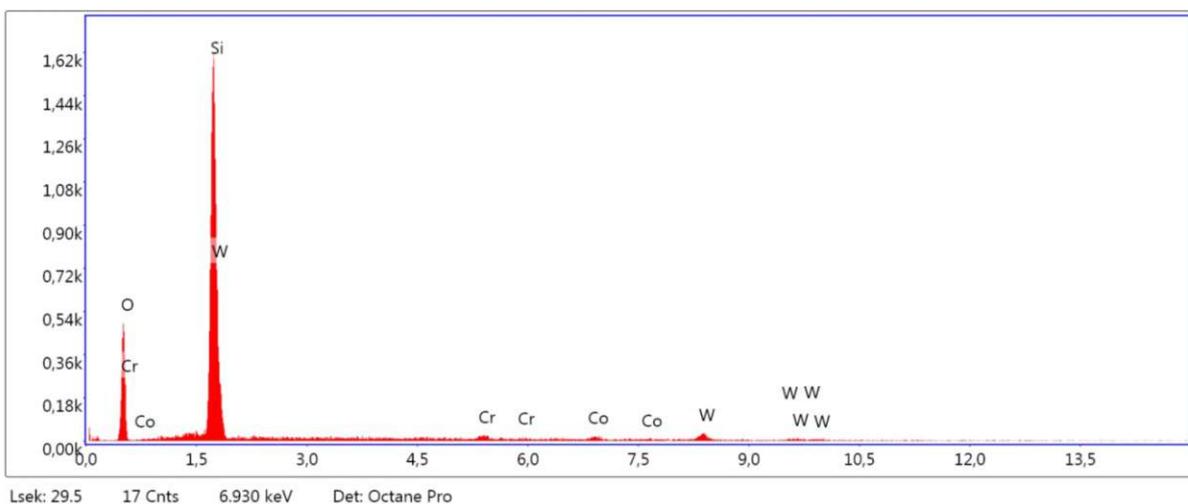


Abbildung 46: Peaklagen von Si & W;

EDX-Analyse von Versuch VVS 30, Position: 3,5 cm; 890 °C, 500 mbar, 120 min

Tabelle 46: Alternative Substrate zur Untersuchung siliziumhaltiger Abscheidungen

Substrat	Nachteil	Vorteil
Unbeschichtetes Hartmetall (WC-Co)	Peaks von W & Si überlappen im EDX-Spektrum	Beste Näherung eines kommerziellen Substrats (z.B.: Werkzeug)
TiN-beschichtetes Hartmetall	TiN löst sich eventuell beim Beschichtungsversuch ab	Keine Überlappenden Peaks mit Al oder Si
Korund ( $Al_2O_3$ )	Ungeeignet für die simultane Abscheidung von $Si_3N_4$ & AlN	Hohe thermische und chemische Beständigkeit

## 6 Zusammenfassung & Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Zur Abscheidung von AlN wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen, Drücken, Versuchsdauern und Gasflüssen durchgeführt. Unter den gewählten Bedingungen konnten AlN-Schichten hergestellt werden. Die höchsten Abscheidungsraten wurden für 60 min Versuchsdauer bei 790 °C und 10 mbar, 75 mbar sowie bei 890 °C und 50 mbar erhalten.

Bei den Versuchen zur Abscheidung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurde neben den oben genannten variablen Parametern (T, p, t, slm) zusätzlich die Temperatur des Verdampfungsreaktors variiert. Im als Festbett ausgeführten Verdampfungsreaktor für Si konnte abseits der industriell gängigen Parameter (z.B.: Hydrochlorierung von Ferrosilizium im Festbettreaktor bei 300 °C, 3 bar und 5 min Verweilzeit zur Herstellung von Chlorsilanen) keine ausreichende Menge an Chlorsilan erzeugt und folglich keine charakterisierbaren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichten abgeschieden werden.

Der Gasphasentransport von Cr mithilfe von Chloriden des Siliziums konnte ebenso nicht beobachtet werden.

Die Erforschung der in-situ Chlorsilanproduktion für CVD-Apparaturen bleibt noch im Hinblick auf die Hydrochlorierung von Silizium zu erforschen.

### 6.2 Ausblick

Der Einsatz möglichst ungefährlicher Chemikalien als Vorprodukte für CVD-Prozesse bleibt weiterhin ein erstrebenswertes Ziel. Elementares Silizium anstelle seiner niedrig siedenden, brennbaren und hydrolyseempfindlichen Chloride einzusetzen bleibt dadurch aus Sicht der Arbeitssicherheit eine interessante Fragestellung. Um eine zuverlässige in-situ Herstellung von Chlorsilanen gewährleisten zu können, bedarf es weiterer Versuche hinsichtlich der Realisierung eines geeigneten Reaktors zur Hydrochlorierung von Silizium in direkter Kopplung mit einer Beschichtungsanlage.

## 7 Bibliographie

1. Tsai, M.-H. and J.-W. Yeh, *High-Entropy Alloys: A Critical Review*. Materials Research Letters, 2014. **2**(3): p. 107–123.
2. Bobzin, K., *High-performance coatings for cutting tools*. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2017. **18**: p. 1-9.
3. Pitonak, R., et al., *Neuartige TiAlN-Beschichtung mit spezieller Nanostruktur, abgeschieden mittels HR MT-CVD*. Keramische Zeitschrift, 2016. **68**(2): p. 111-116.
4. Keckes, J., et al., *Self-organized periodic soft-hard nanolamellae in polycrystalline TiAlN thin films*. Thin Solid Films, 2013. **545**: p. 29-32.
5. Lessiak, M., *Precursor-Entwicklung für die Herstellung neuartiger Hartstoffschichten mittels CVD Verfahren*. Precursor-design for the creation of novel hard coatings by CVD processes. 2016, Wien. IV, 172 Seiten, Illustrationen, Diagramme.
6. Rauchenwald, E., *Entwicklung und Umsetzung neuartiger Hartstoffschichten mittels CVD Verfahren*. 2019, Wien: Wien. 205 Blätter, Illustrationen, Diagramme.
7. Voevodin, A.A., J.S. Zabinski, and C. Muratore, *Recent advances in hard, tough, and low friction nanocomposite coatings*. Tsinghua Science and Technology, 2005. **10**(6): p. 665-679.
8. GmbH, D.-I.R.H.W. *Übersicht - Dr.-Ing. Rainer Heyer Werkzeugtechnik GmbH*. 2021 2021/06/02/ [cited 2021 2. Juni]; Available from: <http://www.dr-heyer.com/uebersicht.html>.
9. Holleck, H., *Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 1986. **17**(9): p. 334-341.
10. Sun, W., et al., *A map of the inorganic ternary metal nitrides*. Nature Materials, 2019. **18**(7): p. 732-739.
11. Carvalho, S., et al., *Microstructure and mechanical properties of nanocomposite (Ti,Si,Al)N coatings*. Thin Solid Films, 2001. **398-399**: p. 391-396.
12. Aude, P., *Al-Si-N Transparent Hard Nanostructured Coatings*. 2009.
13. Hasegawa, H. and T. Suzuki, *Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method*. Surface and Coatings Technology, 2004. **188-189**: p. 234-240.
14. Tulhoff, H., et al., *Carbides*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. p. 1-30.
15. Ettmayer, P. and W. Lengauer, *Nitrides*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
16. Christian, T., *AlCr(Si,B)N – Design and Performance of Quaternary Nitride Coatings*, in *Chair of Functional Materials and Materials Systems*. 2013, Montanuniversität Leoben. p. 143.
17. Liu, W., et al., *Effects of bias voltage on microstructure, mechanical properties, and wear mechanism of novel quaternary (Ti, Al, Zr)N coating on the surface of silicon nitride ceramic cutting tool*. Ceramics International, 2016. **42**(15): p. 17693-17697.
18. Vepřek, S. and S. Reiprich, *A concept for the design of novel superhard coatings*. Thin Solid Films, 1995. **268**(1): p. 64-71.

19. Lux, B., R. Haubner, and C. Wohlrab, *Chemically vapour-deposited hard coatings: Applications and selection guidelines*. Surface and Coatings Technology, 1989. **38**(3): p. 267-280.
20. Jehn, H.A., *Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications*. Surface and Coatings Technology, 2000. **131**(1): p. 433-440.
21. Schöck, J. and M. Kammerer, *Werkzeugwerkstoffe*, in *Fließpressen: Wirtschaftliche Fertigung metallischer Präzisionswerkstücke*. 2008, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 283-307.
22. Pattanaik, A.K. and V.K. Sarin, *Surface Engineering Series Volume 2*, in *Surface Engineering Series*, P.D. Jong-Hee Park, Editor. 2001.
23. Choy, K.L., *Chemical Vapour Deposition of Coatings*. Progress in Materials Science, 2003. **48**(2): p. 57-170.
24. Kern, W., *Chemical Vapor Deposition*, in *Microelectronic Materials and Processes*, R.A. Levy, Editor. 1989, Springer: Dordrecht, The Netherlands. p. 203-246.
25. Carlsson, J.-O. and P.M. Martin, *Chapter 7 - Chemical Vapor Deposition*, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P.M. Martin, Editor. 2010, William Andrew Publishing: Boston. p. 314-363.
26. Binnewies, M., et al., *Chemische Transportreaktionen*. 2011: De Gruyter.
27. Cai, Z., et al., *Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures*. Chemical Reviews, 2018. **118**(13): p. 6091-6133.
28. Kaloyeros, A.E., et al., *Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2017. **6**(10): p. P691-P714.
29. Morosanu, C.E., *The preparation, characterization and applications of silicon nitride thin films*. Thin Solid Films, 1980. **65**(2): p. 171-208.
30. Barron, A.R., *Insulating Materials*, in *CVD of Nonmetals*. 1996. p. 261-319.
31. Appl, M., *Ammonia, 1. Introduction*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2011.
32. Pierson, H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition* 2nd ed. 1999. 506.
33. Thompson, S., et al., *The counterdiffusion of HCl and NH<sub>3</sub>: An experimental and modeling analysis of topochemistry, diffusion, reaction, and phase transitions*. The Journal of Chemical Physics, 2019. **150**(15): p. 154306.
34. sigmaaldrich.com. *Aluminum nitride powder, 10 μm, ≥98% | Sigma-Aldrich*. 2021 2021/06/10/ [cited 2021 10.6.]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/AT/en/product/aldrich/241903>.
35. Kaloyeros, A.E., et al., *Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: State-of-the-Art Processing Technologies, Properties, and Applications*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020. **9**(6): p. 063006.
36. Roenigk, K.F. and K.F. Jensen, *Low Pressure CVD of Silicon Nitride*. Journal of The Electrochemical Society, 1987. **134**(7): p. 1777-1785.
37. Jhansirani, K., et al., *Deposition of silicon nitride films using chemical vapor deposition for photovoltaic applications*. Results in Physics, 2016. **6**: p. 1059-1063.

38. Bruno, C., Ø. Eivind, and P. Sergio, *Solar Silicon Processes*. Solar Silicon Processes. 2016: CRC Press.
39. Noda, S., et al., *Reaction of Si with HCl to Form Chlorosilanes*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(6): p. C399.
40. Lad, R.J., *Chapter 5 - Surface Structure of Crystalline Ceramics*, in *Handbook of Surface Science*, W.N. Unertl, Editor. 1996, North-Holland. p. 185-228.
41. sigmaaldrich.com. *Silicon nitride powder, ≥99.9% trace metals basis | Sigma-Aldrich*. 2021/06/10/ [cited 2021 10.6.]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/AT/en/product/aldrich/334103>.
42. Henry, F., et al., *Low pressure chemical vapour deposition of AlN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> codeposits*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(15): p. 1803-1806.
43. Boehlerit, *Hartmetall-Rohlinge und -Halbzeuge für Präzisionswerkzeughersteller*, B.G.C. KG, Editor. 2021.
44. Boehlerit, *Rapid-Line, Bohrer- & Fräser-Rohlinge*, B.G.C. KG, Editor. 2018.
45. Normung, D.I.f., *DIN EN ISO 26423 Hochleistungskeramik – Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren*. 2016, Deutsches Institut für Normung. p. 20.
46. Müller, R., G.V. Vajenine, and U. Keßler, *Kristallstruktur und Eigenschaften von Chrom(II)-Tetrachloroaluminat/Crystal Structure and Properties of Chromium(II)-Tetrachloroaluminate*. Zeitschrift für Naturforschung B, 2007. **62**(5): p. 625-632.