

Inhalt

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Die plasmagestützte chemische Abscheidung aus der Gasphase (PACVD)	3
2.1.1	Entwicklung und Prinzip	3
2.1.2	Grundlagen der chemischen Gasphasenabscheidung	6
2.1.3	Arten der Plasmagenerierung	8
2.1.3.1	Das DC-Puls-PACVD-Verfahren	8
2.2	Gasentladungen	9
2.2.1	Einteilung der Gasentladungen	9
2.2.1.1	Glimmentladung und Plasma	11
2.2.1.2	Plasmastrahlung	13
2.3	Thermodynamische Betrachtungen	15
2.3.1	Nutzen thermodynamischer Berechnungen für CVD-Prozesse	15
2.3.2	Grenzen thermodynamischer Berechnungen	16
2.3.3	Anwendbarkeit der Thermodynamik auf den PACVD-Prozeß	17
2.3.4	Thermodynamische Grundlagen	18
2.3.5	Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstante	20
2.3.6	Durchführung der Gleichgewichtsrechnung	22
2.3.6.1	Thermodynamisches Datenbanksystem MICROTHERM	22
2.3.6.2	SAGE: <u>S</u> olgasmix-based <u>A</u> dvanced <u>G</u> ibbs- <u>E</u> nergy Minimizer	23
2.3.7	Berechnungen im System Ti-C-N-H	24
2.3.7.1	Chemische Reaktionen	25
2.3.7.2	Gleichgewichtsberechnung	29
2.3.8	Hinweise zum System Zr-C-N-H	33

2.4	Kinetik und Massentransport	36
2.4.1	Kinetische Betrachtung des Abscheidungs- vorgangs im konventionellen CVD-Prozeß	37
2.4.2	Vergleichbarkeit der Reaktionsmechanis- men bei CVD und PACVD	40
2.5	Interface und Schichtbildung	42
2.6	Chemie der metallorganischen Verbindungen	47
2.6.1	Eigenschaften	47
2.6.2	Bindungstypen	48
2.6.3	Reaktivität / Stabilität	48
2.6.3.1	Thermische Stabilität	49
2.6.3.2	Stabilität gegenüber Oxidation und Hydrolyse	49
2.6.3.3	Bedingung für "Stabilität"	49
2.6.3.4	Labilität	50
2.6.4	Metallorganische Verbindungen von Hauptgruppen-Elementen	50
2.6.4.1	Aluminiumorganische Verbindungen und Verbindungen mit Al-N-Bindungen	51
2.6.5	Metallorganische Verbindungen von Übergangselementen	51
2.6.5.1	Die 18 Valenzelektronen (18 VE)-Regel	52
2.6.5.2	Bindungstypen in organischen Übergangsmetall- Komplexen	53
2.6.5.2.I	Bindungsverhältnisse in metallorganischen π -Komplexen	53
2.6.5.3	σ, π -Donator/ π -Akzeptor Liganden	54
2.6.5.3.I	Komplexe der cyclischen π -Perimeter C_nH_n	54
2.6.6	Aspekte zum idealen Precursor	54
3	Experimentelle Versuchsdurchführung	57
3.1	Versuchseinrichtungen	57
3.1.1	Aufbau der Beschichtungsanlage	57
3.1.1.1	Gasverteilungen	60
3.1.1.2	MO-Verdampferkonzepte	60

3.1.2	Aufbau der optischen Emissionsspektroskopie	61
3.2	Proben und Probenvorbereitung	62
3.2.1	Probenwerkstoffe	62
3.2.2	Probenvorbereitung	63
3.3	Prozeßgase	63
3.4	Eingesetzte Metallspender	63
3.4.1	Titanhaltige Verbindungen	63
3.4.2	Zirkonhaltige Verbindungen	67
3.4.3	Aluminiumhaltige Verbindungen	70
3.4.4	Prinzipielle CVD-Eignung der Metallspender	71
3.5	Prozeßablauf	72
3.6	Versuchsparameter	74
4	Untersuchungsverfahren	76
4.1	In situ-Plasmadiagnostik	76
4.2	Metallkundliche Untersuchungen	76
4.2.1	Messung der Schichtdicke	76
4.2.2	Messung der Oberflächenrauheit	77
4.2.3	Röntgenfeinstrukturanalyse	77
4.2.4	Oberflächentopographie und Schichtstruktur	78
4.2.5	Analyse der chemischen Schichtzusammensetzung	78
4.2.6	Chemische Bindungen in der Schicht	79
4.3	Mechanisch-technologische Untersuchungen	79
4.3.1	Oberflächenhärte	79
4.3.2	Haftfestigkeit	80
4.3.2.1	Ritztest	80
4.3.2.2	VDI-Eindrucktest	80

5	Versuchsergebnisse und Diskussion	82
5.1	Beschichtungen mit Titan- und Zirkontetrakis- dialkylamiden als Precursoren	82
5.1.1	Verdampfungsverhalten der Precursoren	82
5.1.2	Metallkundliche Untersuchungen	84
5.1.2.1	Makroskopisches Schichtaussehen	84
5.1.2.2	Schichtdicke und Depositionsrate	86
5.1.2.2.I	Variation der Verdampfungsrate	86
5.1.2.2.II	Variation der Beschichtungstemperatur	88
5.1.2.2.III	Variation der Plasmaparameter	90
5.1.2.2.IV	Zusammenfassende Ergebnisse der Untersuchung der Depositionsrate	91
5.1.2.3	Oberflächentopographie und Schichtstruktur	92
5.1.2.4	Chemische Schichtzusammensetzung	96
5.1.2.4.I	Variation der Verdampfungsrate	97
5.1.2.4.II	Variation der Beschichtungstemperatur	98
5.1.2.4.III	Variation der Plasmaparameter	99
5.1.2.4.IV	Zusammenfassende Erläuterung der Untersuchung der Schichtzusammensetzung	100
5.1.2.5	Schichtfeinstrukturuntersuchung	101
5.1.2.5.I	Variation der Verdampfungsrate	105
5.1.2.5.II	Variation der Beschichtungstemperatur	107
5.1.2.5.III	Variation der Plasmaparameter	108
5.1.2.5.IV	Variation der Gaszusammensetzung	109
5.1.2.5.V	Zusammenfassende Erläuterung der Fein- strukturuntersuchung	110

5.1.2.6	Bindungen in der Schicht	111
5.1.2.6.I	Bindungsstrukturen in einer Ti(C,N) - Schicht mit TET als Precursor	112
5.1.2.6.II	Vergleich der Ti(C,N)-Bindungsstrukturen bei unterschiedlichen Titan-Precursoren	116
5.1.2.6.III	Bindungen in Zr(C,N)-Schichten mit TEZ als Precursor	119
5.1.2.6.IV	Zusammenfassende Ergebnisse der ESCA- Untersuchungen	121
5.1.3	Mechanisch-technologische Untersuchungen	122
5.1.3.1	Schichthärte	122
5.1.3.1.I	Variation der Verdampfungs.- bzw. Depositionsrate	122
5.1.3.1.II	Variation der Beschichtungstemperatur	124
5.1.3.1.III	Variation der Plasmaparameter	125
5.1.3.2	Schichthaftfestigkeit-Ritztest	126
5.1.3.2.I	Variation der Verdampfungs- bzw. Depositionsrate	128
5.1.3.2.II	Variation der Beschichtungstemperatur	129
5.1.3.2.III	Variation der Plasmaparameter	130
5.1.3.3	Schichthaftfestigkeit-VDI-Eindrucktest	131
5.1.3.4	Zusammenfassende Ergebnisdarstellung der mechanisch-technologischen Untersuchungen	133
5.1.4	Optische Emissionsspektroskopie	134
5.2	Beschichtungen mit cyclischen Liganden auf- weisenden Titan- und Zirkonverbindungen als Precursoren	141
5.3	Beschichtungen mit aluminiumhaltigen Verbindungen als Precursoren	142

5.4	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	146
6	Zusammenfassung	152
7	Literaturverzeichnis	155