



Hochratesynthese von Hartstoffschichten auf Siliciumbasis mittels thermischer Plasmen

Von der Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Technischen Universität Chemnitz

genehmigte

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Diplom-Ingenieur Andreas Wank
geboren am 09. Februar 1972 in Werne / Unna
eingereicht am 05. Oktober 2001

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Wilden

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. e.H. em. Hans-Dieter Steffens

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Heinrich Lang

Chemnitz, den 04. April 2002

Lebenslauf

Chemnitz, 04. April 2002

Name: Andreas Wank

Persönliche Daten:

Geburtsdatum: 09. Februar 1972

Geburtsort: Werne / Unna

Nationalität: deutsch

Familienstand: verheiratet

Ersatzdienst:

1991-1992 Arbeiterwohlfahrt Kamen - Zweigstelle Lünen

Wissenschaftlicher Werdegang:

1978 bis 1982 Matthias-Claudius Grundschule

1982 bis 1991 Städtisches Gymnasium Lünen-Altünen (Abschluss: Abitur)

WS92 bis SS97 Studium Maschinenbau
Universität Dortmund
Vertiefungsrichtung: Werkstofftechnik/Qualitätssicherung
Zusatzfächer: Sondergebiete der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung
Sondergebiete der Werkstofftechnologie
Chinesisch

Abschluss: Diplom Maschinenbau

11/99 und 12/99 Forschungsaufenthalt an der University of Minnesota, Minneapolis /
St. Paul, Minnesota, USA (Prof. Heberlein)

01/00 und 02/00 Forschungsaufenthalt an der Université de Sherbrooke, Sherbrooke,
Quebec, Canada (Prof. Gitzhofer)

Beruflicher Werdegang

04/95 bis 03/96 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Qualitätswesen der Universität
Dortmund

04/96 bis 09/97 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der
Universität Dortmund

seit 10/97 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe der
Technischen Universität Chemnitz

Meiner Antje

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe der Technischen Universität Chemnitz.

Mein erster Dank gilt meinem Herrn und Erlöser Jesus Christus, der meinem Leben Sinn und Perspektive gibt.

Meiner Frau Antje danke ich für Ihr Verständnis und Ihre stetige Förderung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Wilden danke ich für die Stellung des Themas, die stets förderliche und intensive Fachdiskussion im Lauf der Arbeiten, sowie die persönliche Förderung zum Erarbeiten von Lösungen wissenschaftlicher Aufgabenstellungen.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. e.H. em. Hans-Dieter Steffens und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Heinrich Lang gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Bernhard Wielage danke ich für die förderliche Einbindung in die Infrastruktur seines Instituts und die Möglichkeit eigenständig Forschungsarbeiten durchführen zu können.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Emil Pfender und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Joachim V. R. Heberlein von der University of Minnesota, Minneapolis / St. Paul, Minnesota, USA sowie Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Maher I. Boulos und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Francois Gitzhofer von der Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada danke ich für die Möglichkeit in den jeweiligen Instituten eigenständig Forschungsarbeiten durchführen zu können.

Kurzfassung

Hartstoffschichten auf der Basis von Silicium - SiC, Si₃N₄ sowie ternäre Si-C-N Verbindungen - bieten ein hohes Potenzial für den Schutz von Bauteilen, die starken Verschleiß- und Korrosionsbeanspruchungen insbesondere bei hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Auf Grund ihres inkongruenten Schmelzverhaltens lassen sich derartige Schichten allerdings nur über einen Syntheseweg herstellen.

Stand der Technik zum Herstellen von SiC Schichten sind CVD Prozesse, die entweder rein thermisch oder unter Zuhilfenahme kalter Plasmen die notwendige Aktivierung für den Ablauf der Synthesereaktion bewirken, sowie Tauchverfahren. Diese Prozesse sind auf Grund der geringen Abscheideraten sehr zeitaufwendig und erfüllen daher häufig nicht die logistischen und ökonomischen Anforderungen an einen industriellen Produktionsprozess.

Im Rahmen der Arbeit gelingt es erstmals, SiC und Si₃N₄ Schichten mittels thermischer Plasmen (TPCVD) aus flüssigen Ausgangsstoffen zu synthetisieren. Die hohen Abscheideraten (bis zu 1.500 µm/h) qualifizieren das Verfahren für industrielle Beschichtungsapplikationen.

Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchungen ist die Analyse des Einflusses der Struktur von Single Precursoren sowie der Prozessführung auf die Mikrostruktur und Abscheiderate bei der Synthese von Hartstoffschichten auf Siliciumbasis mittels TPCVD. Durch den Einsatz unterschiedlicher thermischer Plasmen (konventioneller DC Plasmabrenner, Prozess mit drei DC Brennern mit konvergierenden Plasmastrahlen sowie HF Plasmabrenner mit Überschalldüse) wird ein weites Prozessfeld betrachtet. Die Ergebnisse werden in einer Prozess-Gefügekarte zusammengefasst. Da das Gefüge der Schichten die Eigenschaften im Einsatz bedingt, bieten diese Arbeiten die Grundlage für das reproduzierbare Herstellen von Schichten mit angepassten Eigenschaften. Damit ist die Basis für eine anwendungsorientierte Optimierung von TPCVD Si-C-N Schichten gelegt, so dass dem Verfahren zahlreiche Anwendungsfelder eröffnet werden.

Über die Analysen zu den plasmachemischen Reaktionen gelingt es, die Schichtabscheidemechanismen in Abhängigkeit von den Prozessparametern zu klären. Dabei sind die prinzipiellen Grundlagen für die Hochratesynthese aus flüssigen Precursoren mittels thermischer Plasmen auf andere Schichtwerkstoffe übertragbar. Schließlich werden die Grundlagen für eine online Prozesskontrolle erarbeitet.

Abstract

Silicon based hard materials - SiC, Si₃N₄ and ternary Si-C-N materials - show high potential for combined wear and corrosion protection of components especially at elevated temperatures. But these materials have to be synthesized because of the lack of a liquid phase.

These days, SiC coatings are synthesized by thermally or cold plasma activated CVD processes or by dip coating. The disadvantage of low deposition rates makes these processes very time consuming. Therefore they often do not fit the logistical and economical demands of industrial manufacturing processes.

For the first time SiC and Si₃N₄ coatings are produced applying thermal plasma jets (TPCVD) and liquid precursors. Because of deposition rates up to 1,500 μm/h TPCVD processes are suitable for industrial coating applications.

The research work contains a detailed analysis on the influence of the single precursors structure and the process parameters on the microstructure and deposition rate of silicon based hard material TPCVD coatings. Different thermal plasma jets - from conventional DC torch, triple DC torch with converging jets and HF torch with supersonic nozzle - are used to cover a wide range of different process conditions. The results are summarized in a process microstructure correlation. As the coatings composition and microstructure determine the performance in use, the presented results are the basis for the production of coatings with tailored properties. Thereby the fundamentals for the optimization of TPCVD Si-C-N coatings for individual applications are worked out.

Emission spectroscopic analyses concerning the plasma chemical reactions are carried out to deduce the mechanisms of the coating formation. The fundamental results of the high rate coating synthesis in thermal plasma jets by application of liquid precursors can be transferred to different material systems. Finally the basics for an online process control tool are deduced.

Verwendete Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Erläuterung
a	Å	Abstand zwischen Gleichgewichtslagen
C		Konzentration, Anteil
d	nm; µm; mm	Abstand, Dicke, Durchmesser
d'	µm/h	Abscheiderate, Schichtwachstumsrate
D	m/s	Diffusionskoeffizient
E	GPa	E-Modul
g		statistisches Gewicht
h	kJ/kg; kJ/mol	Enthalpie
I	A	Stromstärke
K		Formfaktor
m'	kg/s	Massenflussrate
M	kg/mol	Molmasse
n	cm ⁻³	Teilchendichte
N		Anzahl
p	Pa; kPa	Druck
P	KW	Leistung
Q'	W	Wärmestrom
$\Delta Q'$	W	Wärmestromdifferenz
S		Übersättigungsverhältnis
T	K; °C	Temperatur
ΔT	K	Temperaturdifferenz
U	V	Spannung
v	m/s	Gasgeschwindigkeit
V	cm ³	Volumen
V'	l/min	Volumenstrom
W	J	Energie
ΔW	J	Energiedifferenz
x		Molarer Anteil
Θ	°	Beugungswinkel
α	10 ⁻⁶ K ⁻¹	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
β		Halbhöhenbreite (im Bogenmaß)
κ		Quotient aus isochorer und isobarer Wärmekapazität
λ	W/m·K	Wärmeleitfähigkeit
ν	s ⁻¹	Frequenz
ρ	g/cm ³	Dichte
σ	J/cm ²	Oberflächenspannung
ω	nm	Wellenlänge

Verwendete Indizierung

Index	Erläuterung
<i>1, 2, 3, ...</i>	Ereignisnummer
<i>Akt.</i>	Aktivierungsenergieterm
<i>Ar</i>	Bezug auf das Prozessgas Argon
<i>Aus</i>	Bezugsort Austritt
<i>b</i>	Bezug auf das Sieden eines Stoffes
<i>dyn.</i>	Dynamischer Anteil
<i>e</i>	Elektron
<i>Ein</i>	Bezugsort Eintritt
<i>Gas</i>	Bezug auf eine analysierte Gasströmung
<i>ges</i>	Gesamtwert
<i>h</i>	Atom oder Ion
<i>H₂</i>	Bezug auf das Prozessgas Wasserstoff
<i>H₂O</i>	Bezug auf das Kühlwasser
<i>HMDSO</i>	Bezug auf den Precursor HMDSO
<i>i</i>	Ereignis- oder Zustandszählfaktor
<i>Kammer</i>	Bezugsort Reaktorkammer
<i>Kristall</i>	Bezug auf einen Kristallit
<i>krit.</i>	Grenzwert
<i>m</i>	Bezug auf das Schmelzen eines Stoffes
<i>Mon.</i>	Bezug auf ein Monomer
<i>N₂</i>	Bezug auf das Prozessgas Stickstoff
<i>Prec.</i>	Bezug auf den Precursor
<i>RT</i>	Bei Raumtemperatur
<i>S</i>	Bezug auf die Oberfläche
<i>Sat</i>	Sättigungswert
<i>Sonde</i>	Bezugsort Enthalpiesondeninneres
<i>Stau</i>	Bei behinderten Flussbedingungen
<i>Sub</i>	Bezug auf das Substrat
<i>v</i>	Bezug auf die Dampfphase
<i>W</i>	Wechselwirkungsenergieterm
<i>Zerst.</i>	Bezug auf das Zerstäubergases

Verwendete Konstanten

Konstante	Wert	Erläuterung
<i>c</i>	$2,998 \cdot 10^8$ m/s	Lichtgeschwindigkeit
<i>c_{H2O}</i>	4,185 kJ/kg·K	Wärmekapazität von Wasser
<i>h</i>	$6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s	Planck'sches Wirkungsquantum
<i>k</i>	$1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K	Boltzmann Konstante
<i>R</i>	8,3441 J/mol·K	Allgemeine Gaskonstante

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	12
2. Stand der Forschung	13
2.1 Thermische Plasmen	13
2.1.1 Erzeugen thermischer Plasmen	14
2.1.2 Technische Anwendung thermischer Plasmastrahlen	16
2.2 Verfahren zum Herstellen von Si-C(-N)-Schichten	22
2.2.1 Tauchverfahren	23
2.2.2 Polymersprühen	23
2.2.3 Reaktive PVD-Verfahren	24
2.2.4 Thermisch aktivierte CVD-Verfahren	24
2.2.5 Plasma unterstützte CVD-Verfahren (Plasma Enhanced CVD - PECVD)	25
2.2.6 Thermische Plasmaverfahren	26
2.3 Modelle zur Schichtenstehung	27
2.3.1 Speziesbildung im Plasmastrahl	27
2.3.2 Transport schichtbildender Spezies an die Substratoberfläche	29
2.3.3 Keimbildung an der Substratoberfläche und Schichtwachstum	32
2.3.4 Keimbildung im Plasmastrahl	39
2.3.5 Deposition nanoskaliger Partikel	43
3. Ziele	45
4. Methodische Vorgehensweise	46
4.1 Substratwerkstoffe	46
4.2 Precursoren	49
4.3 Syntheseprozesse	57
4.4 Prozesscharakterisierung	58
4.4.1 Emissionsspektroskopie	59
4.4.2 Enthalpiesondenmessungen	61
4.5 Schichtcharakterisierung	64
5. Versuchsdurchführung	66
5.1 DC Plasmajet CVD	66
5.1.1 Prozessführung	66
5.1.2 Prozesscharakterisierung	68

5.2	Drei-Brenner DC Plasmajet CVD	69
5.2.1	Prozessführung	69
5.2.2	Prozesscharakterisierung	71
5.3	HVHF Plasmajet CVD	73
5.3.1	Prozessführung	73
5.3.2	Prozesscharakterisierung	74
6.	Untersuchungsergebnisse	76
6.1	DC Plasmajet CVD	76
6.1.1	Prozesscharakterisierung	76
6.1.2	Schichtcharakterisierung	81
6.2	Drei-Brenner DC Plasmajet CVD	95
6.2.1	Prozesscharakterisierung	95
6.2.2	Schichtcharakterisierung	109
6.3	HVHF Plasmajet CVD	119
6.3.1	Prozesscharakterisierung	119
6.3.2	Schichtcharakterisierung	126
7.	Diskussion	135
7.1	Schichtaufbau	135
7.2	Abscheidemechanismen	139
7.3	Prozessführung	141
8.	Zusammenfassung	144
9.	Literatur	147

1. Einleitung

Vor dem Hintergrund zunehmender Anforderungen an Bauteilkomponenten gewinnen Beschichtungstechnologien immer mehr an Bedeutung, da die Applikation von Beschichtungen ein Trennen der Anforderungen an die Struktur und die Oberfläche ermöglicht. Neben dem Auftragschweißen, dem thermischen Spritzen und der Galvanik haben die Dünnschichtverfahren mit Abscheidung aus der Gasphase große Bedeutung gewonnen. Zum Verschleißschutz werden DLC (diamond like carbon) und TiN Schichten in zahlreichen industriellen Anwendungen eingesetzt. Hartstoffe auf Siliciumbasis zeichnen sich für Verschleißschutzanwendungen auch bei erhöhten Temperaturen aus. Neben einer hohen Härte (3500 HV) und niedrigen Dichte ($3,2 \text{ g/cm}^3$) weist Siliciumcarbid eine hohe Wärmeleitfähigkeit ($100 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ bei Raumtemperatur; $25 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine hervorragende Beständigkeit in korrosiven und hoch sauerstoffhaltigen Umgebungen auch bei hohen Temperaturen auf. Werkstoffen aus dem System Si-C-N wird darüber hinaus ein hohes Potenzial für Anwendungen mit hoher Beanspruchung durch Thermowechselbelastung beigemessen.

Zum Herstellen reiner Siliciumcarbidschichten muss ein Syntheseweg gewählt werden. Stand der Technik zum Herstellen von SiC Schichten sind Nichtgleichgewichtsplasma CVD Prozesse. Derartige Prozesse erfordern auf Grund der geringen Depositionsraten lange Syntheszeiten und erfüllen daher häufig nicht die logistischen und ökonomischen Anforderungen eines industriellen Produktionsprozesses. Thermal Plasmajet CVD (TPCVD) Syntheseprozesse sind für herausragend hohe Depositionsraten bekannt. Neueste Untersuchungen zur Diamantsynthese mittels TPCVD weisen nach, dass durch den Einsatz von flüssigen gegenüber gasförmigen Ausgangsstoffen weitere Verbesserungen der Depositionsrate erzielt werden. Somit besteht ein hohes wirtschaftliches Interesse an der Qualifizierung des TPCVD Prozesses für die Hochratesynthese von Si-C(-N) Schichten aus flüssigen Precursoren. Zum Qualifizieren der TPCVD Synthese von Si-C(-N) Schichten für industrielle Anwendungen gilt es, strukturell geeignete Flüssigkeiten auszuwählen, die ein Reduzieren des Gefahrenpotenzials gegenüber den derzeit am häufigsten verwendeten Precursoren SiH_4 oder SiCl_4 erlauben.

2. Stand der Forschung

Im Folgenden wird eine Definition für thermische Plasmen, wie sie in den vorliegenden Untersuchungen Anwendung finden, gegeben, und die technologischen Grundlagen zum Erzeugen der entsprechenden Plasmastrahlen dargestellt. Nach einem Überblick über die Vielfalt der industriellen Anwendungen folgt eine Analyse der derzeit verwendeten Verfahren zur Synthese von Si-C(-N) Schichten in Bezug auf ihre Prozesscharakteristika und die resultierenden Schichteigenschaften.

2.1 Thermische Plasmen

Der Plasmazustand kann in Ergänzung zu dem festen, flüssigen und gasförmigen als vierter Zustand der Materie definiert werden. Über 99% des bekannten Universums, wie bspw. die Sonne, deren Innentemperatur 10.000.000 K übersteigt, befinden sich in diesem hochenergetischen Zustand. Plasmen bestehen aus Elektronen und sogenannten schweren Teilchen - unterschiedlich angeregte oder in ihrem Grundzustand befindliche Ionen und Atome. Der Übergang vom angeregten in den Grundzustand ist begleitet von Photonenemission. Über ihr gesamtes Volumen betrachtet sind Plasmen elektrisch neutral, jedoch sind sie auf Grund des Vorhandenseins freier Ladungsträger elektrisch leitfähig. Dabei kann die elektrische Leitfähigkeit die von Metallen bei Raumtemperatur übersteigen.

Thermische Plasmen zeichnen sich durch die Existenz eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts aus. Dieses liegt vor, wenn die Besetzung der Energieniveaus der Atome und Ionen an einem Ort der Maxwell-Boltzmannverteilung folgt. Daraus folgt, dass die Temperatur der freien Elektronen T_e und der schweren Teilchen T_h in thermischen Plasmen annähernd übereinstimmt ($T_e \approx T_h$). Dagegen weisen sogenannte kalte oder Nichtgleichgewichtsplasmen, wie sie bspw. in Leuchtstoffröhren vorliegen, Elektronentemperaturen bis zu 25.000 K auf, während die Temperatur der schweren Teilchen nahezu Raumtemperatur beträgt. Um ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht zu erlauben, sind geringe Quotienten aus der elektrischen Feldstärke E und dem Druck p notwendig. Für thermische Plasmen die mittels eines Lichtbogens bei Atmosphärendruck generiert werden, beträgt beim Einsatz reinen Argons der Quotient ca. 10^3 V/(m·Pa), während dieser in einer Glimmentladung bei einem Druck von 0,1 Pa Werte um 10^{10} V/(m·Pa) annimmt. Für das Generieren thermischer Plasmen sind somit relativ hohe Drücke erforderlich. Auch für Plasmen, die mittels eines Lichtbogens generiert werden, ist für Drücke unterhalb von 10^3 Pa ein deutlicher Unterschied zwischen T_e und T_h zu verzeichnen [Bou94].

2.1.1 Erzeugen thermischer Plasmen

Thermische Plasmen können mittels Laser- oder Ionenstrahlen, Schockwellen, Aufheizen von Metaldämpfen mit geringen Ionisationsenergien oder, wie hauptsächlich angewendet, mittels elektrischer Energie generiert werden [Bou94]. Die mittels elektrischer Energie erzeugten Plasmen haben die größte technische Bedeutung gefunden, wobei sowohl Gleichstrom- oder Wechselstromlichtbögen als auch HF Generatoren genutzt werden. Beim Durchströmen des hochenergetischen Feldes wird Energie auf das Gas übertragen. Bei Vorgabe einer definierten Expansionsrichtung in einer Düse verlässt das hochoverhitzte Gas diese als Plasmastrahl.

In der Oberflächentechnik finden in der Regel mittels Gleichstrom erzeugte Lichtbögen zum Generieren thermischer Plasmastrahlen Anwendung. Dabei brennt der Lichtbogen zwischen einer oder mehreren Stiftkathoden und einer Anode, die gleichzeitig als Düse ausgelegt ist (**Abbildung 1**). Auf Grund seines hohen Schmelzpunkts von $3.410\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird zumeist Wolfram als Elektrodenwerkstoff eingesetzt. Um die Austrittsarbeit der Elektronen zu verringern und so die Zündfähigkeit und Standzeit zu verbessern, werden bei der Herstellung der Elektroden unterschiedliche oxidische Dispersoide beigefügt. Üblicher Weise kommen CeO_2 , ThO_2 , LaO_2 , La_2O_3 oder ZrO_2 mit Anteilen zwischen 0,5 und 4,5 Gew.-% zum Einsatz. Entscheidend für optimale Elektrodeneigenschaften ist neben der Art des Oxids, dessen Anteil sowie die Homogenität der Dispersoidverteilung und die Geometrie der Elektroden.

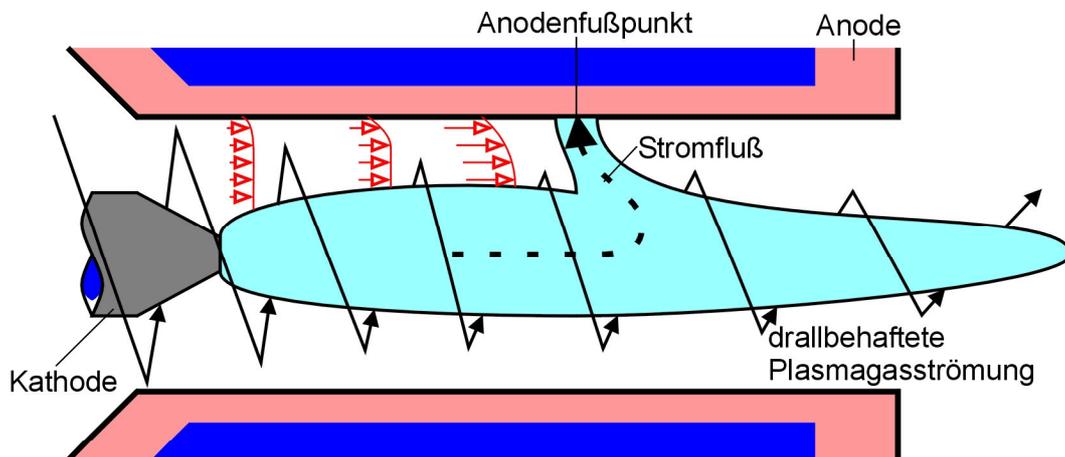


Abbildung 1: Prinzipdarstellung des Generierens eines DC Plasmastrahls [Bou94]

Das Plasmagas wird im Spalt zwischen Kathode und Anode zugeführt. Üblicher Weise findet Argon als Primärgas und Wasserstoff als Sekundärgas Anwendung. Teilweise werden aber auch Mischungen aus Argon und Stickstoff oder Helium oder aus Stickstoff und Wasserstoff eingesetzt. Beim Einsatz von Argon als Primärgas wird das Gas drallbehaftet zugeführt, wodurch der Lichtbogen auf der Plasmaachse eingeschnürt und stabilisiert wird. Die Zentrifugal-

kraft treibt die kalten Gasanteile an die Düsenwand, die somit vor thermischer Überlastung geschützt wird. Beim Einsatz von Stickstoff als Primärgas wird das Gas in der Regel ohne Drall zugeführt. Während das Profil der Gasgeschwindigkeit über den Düsenquerschnitt beim Eintritt in den Lichtbogen noch nahezu konstant ist, werden die Gase auf der Düsenachse im Folgenden auf Grund des maximalen Wärmeübertrags durch den Lichtbogen am stärksten erwärmt und dementsprechend beschleunigt, so dass sich ein starker Gradient der Geschwindigkeiten bis zum Düsenende ausbildet.

Der Anodenfußpunkt wandert bei konventionellen DC Plasmaspritzbrennern auf der Anodenwand sowohl in axialer als auch in radialer Richtung, so dass eine lokale thermische Überlastung der wassergekühlten Elektroden vermieden wird. Allerdings entstehen dadurch hochfrequente Fluktuationen des Plasmastrahls. In neuartigen Brennersystemen, wie dem Sulzer Metco Triplex Brenner, wird die Leistung auf drei Elektrodenpaare aufgeteilt, so dass auch bei festem Anodenfußpunkt eine thermische Überlastung der Elektroden vermieden werden kann. Damit wird ein effektives Aufheizen der Plasmagase beim Durchtritt durch die Lichtbögen, deren Länge durch den Einsatz mehrerer Neutroden vergrößert ist, ermöglicht. Zudem sinkt die Geräuschemission durch das Vermeiden der Fluktuationen bedeutsam.

Das Gas, das den Lichtbogen passiert, wird angeregt, im Falle molekularer Gase größtenteils dissoziiert und teilweise ionisiert. Bei der Rekombination können im Gasstrom Temperaturen von über 15.000 K und in Abhängigkeit von der Düsengeometrie Gasgeschwindigkeiten von mehr als der dreifachen Schallgeschwindigkeit entstehen.

In konventionellen HF Plasmabrennern werden zwei unterschiedliche Gase injiziert. Koaxial zur zentralen Verdüsungseinheit wird das Zentralgas, bei dem es sich in der Regel um reines Argon handelt, drallbehaftet in einem Quarzglasröhrchen zugeführt (**Abbildung 2**). Die Injektion des Hüllgases, das in Abhängigkeit von der Anwendung aus unterschiedlichen Gasmischungen besteht, geschieht zwischen dem Quarzglasröhrchen und dem HIP Si_3N_4 Röhrchen, das die Düsenwand bildet, ohne Drall.

Das Generieren von thermischen HF Plasmen basiert auf dem Erzeugen eines hochfrequenten Magnetfeldes in einer Induktionsspule. Dieses induziert unter der Voraussetzung, dass das Plasma bereits vorliegt, Ringströme, die der Richtung des Primärstroms in der Spule entgegen verlaufen. Die Gase passieren das hochfrequente elektrische Feld, werden angeregt und im Fall molekularer Gase nahezu vollständig dissoziiert. In Folge der Rekombination von Elektronen und Ionen sowie der Molekülbildung bei den entsprechenden Gasen entstehen die hohen Gastemperaturen und in deren Folge bei der Expansion durch eine Düse die hohen Gasgeschwindigkeiten.

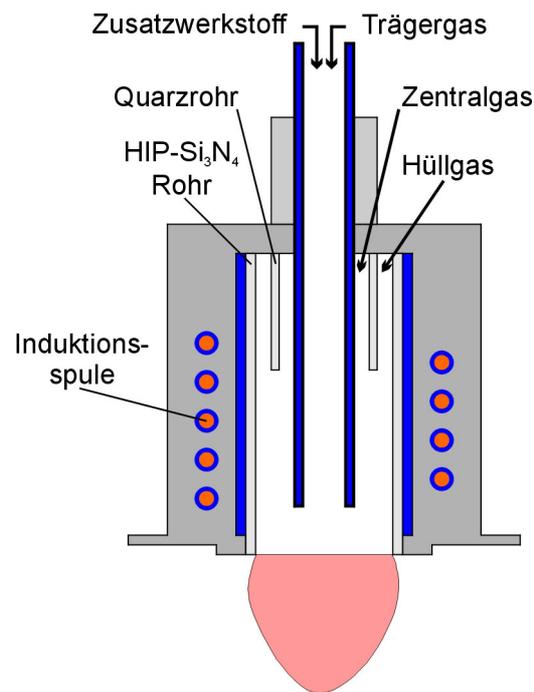


Abbildung 2: Prinzipdarstellung des Aufbaus eines HF Plasmabrenners

Mit herkömmlichen HF Plasmabrennern werden maximale Temperaturen von 10.000 K und Gaseschwindigkeiten unterhalb von 100 m/s erzielt. Die Leistungsdichte ist auf Grund des großen Plasmavolumens ungefähr eine Größenordnung geringer als bei Gleichstromplasmen und beträgt ca. 1 kW/cm^3 . Das Gaseschwindigkeitsprofil in HF Brennern unterscheidet sich wesentlich von dem in DC Brennern, da auf Grund des Skin效ekts die höchsten Stromdichten nahe der Düsenwand induziert werden. Je höher die Frequenz ist, desto mehr Energie wird im Randbereich eingekoppelt. Daher ist die Temperatur des Plasmastrahls in der Nähe der Düsenwand am höchsten und nimmt auf der Brennerachse einen relativen Minimalwert an.

2.1.2 Technische Anwendung thermischer Plasmastrahlen

Auf Grund der hohen Temperaturen und der hohen Energiedichte eignen sich thermische Plasmastrahlen für eine Vielzahl von Anwendungen. So können beispielsweise problematische Giftstoffe thermisch zersetzt werden. Es existieren Systeme sowohl für flüssige und gasförmige als auch für feste Giftstoffe. Bei flüssigem oder gasförmigem Sondermüll, wie z.B. bei PCB's, Furanen, Unkraut- und Schädlingsbekämpfungsmitteln oder hochhalogenisierten Kohlenwasserstoffen mit sehr niedrigem Heizwert müssten sehr energiereiche Brennstoffe wie Wasserstoff eingesetzt werden, um ausreichende Temperaturen für ein vollständiges Dissoziieren zu gewährleisten. Thermische Plasmen erweisen sich nicht nur wegen der hohen Prozesstemperaturen sondern auch auf Grund der kurzen Reaktionszeiten, der kleinen

Reaktorvolumina, der geringen Reaktionsmasse im Reaktor und der einfachen Möglichkeit, die Prozessführung individuell zu regeln, als vorteilhaft [Glo98]. In Lichtbogenöfen können praktisch beliebige Abfälle in einen chemisch äußerst stabilen glasigen Bestandteil, der beim Straßenbau Einsatz findet, und eine Schmelze der nicht abgebundenen Metalle überführt werden. Diese Technologie ist auch für die Entsorgung von radioaktivem Abfall von großer Bedeutung, da das extrahierte radioaktive Material weit weniger Lagerungsraum beansprucht [Ben99].

Thermische Plasmen gewinnen darüber hinaus Bedeutung beim Schmelzen und Raffinieren von Metallen. Sie bieten gegenüber herkömmlichen, grafitbeheizten Schmelzöfen den Vorteil einer inerten Atmosphäre. Im Vergleich zu Induktionsanlagen können sie mit höherer spezifischer Leistung ausgelegt werden. Da die in der Regel sowohl mit Gleich- als auch mit Wechselstrom betreibbaren Brenner bei Normaldruck arbeiten, sind Plasmareaktoren in vielen Anwendungsbereichen eine kostengünstige Alternative zu Vakuumschmelzanlagen. Zum Schmelzen von elektrisch leitfähigen Materialien wird zumeist der übertragene Lichtbogen genutzt.

In der Schweißtechnik finden thermische Plasmen sowohl zum Fügen als auch zum Beschichten und Trennen Anwendung. Das Plasmastrahlschweißen ist ein Verfahren, das insbesondere für das Verbinden in der Präzisions- und Mikroschweißtechnik (0,1 - 0,5 mm Blechdicke), aber auch zunehmend für dickere Bleche und Rohre aus hochlegierten Stählen und hochschmelzenden Nichteisenmetallen angewendet wird. Während zumeist ohne Zusatzwerkstoff gefügt wird, existieren auch Verfahrensvarianten, bei denen Drähte oder Pulver im Plasmastrahl zugeführt werden.

Das Plasmaschneiden ist ein Schmelzprozess, der für das Trennen nicht brennschneidgeeigneter Werkstoffe wie austenitische, nichtrostende Stähle, Aluminium und Kupfer, sowie deren Legierungen angewendet wird. Die schneidbaren Werkstückdicken betragen 2 - 200 mm. Das Material wird in der Schnittfuge aufgeschmolzen und durch den Plasmagasstrom ausgetrieben. Als Plasmagase kommen Argon, Stickstoff und Wasserstoff sowie deren Gemische zum Einsatz. Das Plasmaschneiden findet zahlreiche Anwendungen im Maschinen-, Werkzeug- und Schiffbau und zeichnet sich durch hohe Schneidgeschwindigkeiten, metallisch glänzende Schnittkanten und einen geringen Verzug auf Grund geringer Wärmeeinbringung aus.

Im Bereich des Auftragschweißens ist eine Vielzahl von Verfahren entwickelt worden. Die größte industrielle Bedeutung hat das Plasma-Pulver-Auftragschweißen gewonnen. Dabei wird der Auftragwerkstoff in Pulverform zugeführt. Bei diesem Verfahren brennt ein sogenannter Pilotlichtbogen zwischen einer Wolframstiftkathode und einer düsenförmigen Anode

und ein weiterer, sogenannter übertragener Lichtbogen, zwischen der Stiftkathode und dem zu beschichtenden Bauteil. Während über den übertragenen Lichtbogen das Aufschmelzen des Grundwerkstoffs gesteuert wird, dient der Pilotlichtbogen zum definierten Vorwärmen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffs, bevor dieser in den Plasmastrahl des übertragenen Lichtbogens eintritt. Durch das Aufschmelzen des Grundwerkstoffs wird eine metallurgische Anbindung der Beschichtung erreicht, wobei die Aufmischung zumeist weniger als 10% beträgt. Das Verfahren zeichnet sich durch gute Automatisierbarkeit, Reproduzierbarkeit und hohe Nahtgüten aus. Eine Standardanwendung des Verfahrens besteht im Beschichten von Ventiltellern mit Kobalthartlegierungen (Stellite).

Das Plasmaheißdrahtauftragschweißen eignet sich für das Beschichten großflächiger Bauteile mit Abschmelzraten von bis zu 30 kg/h. Dabei wird der drahtförmige Zusatzwerkstoff mittels einer Wechselstromquelle durch Widerstandserwärmung vorgeheizt. Somit kann dieser im Plasmastrahl wesentlich schneller abgeschmolzen werden. Das Verfahren erlaubt geringe Aufmischungsgrade und zeichnet sich durch einen gleichmäßigen Einbrand sowie ebene Oberflächen aus, so dass in der Regel nur ein geringer Nachbearbeitungsbedarf besteht. Auch das Plasma-MIG-Auftragschweißen, das eine Kombination aus MIG- und Plasmaschweißen darstellt, benötigt zwei getrennte Stromquellen. Eine Quelle generiert den Plasmastrahl, die andere den MIG Lichtbogen. Die MIG Elektrode wird coaxial durch die Kathode des Plasma-brenners geführt. Der wesentliche Nachteil der beiden letztgenannten Verfahren besteht in den relativ hohen Investitionskosten.

Eine der ältesten Anwendungen thermischer Plasmen in der Oberflächentechnik ist das Thermische Spritzen. Thermische Spritzverfahren nutzen Flammen, Lichtbögen oder thermische Plasmastrahlen, um Ausgangsmaterialien vom festen Aggregatzustand als Draht oder Pulver in den schmelzflüssigen oder zumindest teigigen Zustand zu überführen. Die Partikel werden in dem Gasstrom der Flamme oder des Plasmas beziehungsweise in einem zusätzlich aufgebracht Gasstrom im Falle des Lichtbogensspritzens auf die Oberfläche eines Bauteils beschleunigt (**Abbildung 3**). Dort bilden die Partikel sukzessiv eine Schicht, deren Porosität und Haftung am Grundwerkstoff vom eingesetzten Verfahren und den damit erreichbaren Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen abhängt.

Die Plasmaspritzverfahren lassen sich anhand der Umgebung, in der der Prozess ausgeführt wird, unterscheiden. Neben dem atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) existieren Varianten, die in inerten Unterdruckumgebungen (Low Pressure Plasma Spraying - LPPS, Vakuumplasmaspritzen - VPS) ausgeführt werden. Schließlich werden auch Atmosphären spezieller Gaszusammensetzungen, die definierte Reaktionen mit den Spritzpartikeln ermöglichen, bei

Normal- und teilweise bei Überdruck eingestellt (Controlled Atmosphere Plasma Spraying - CAPS).

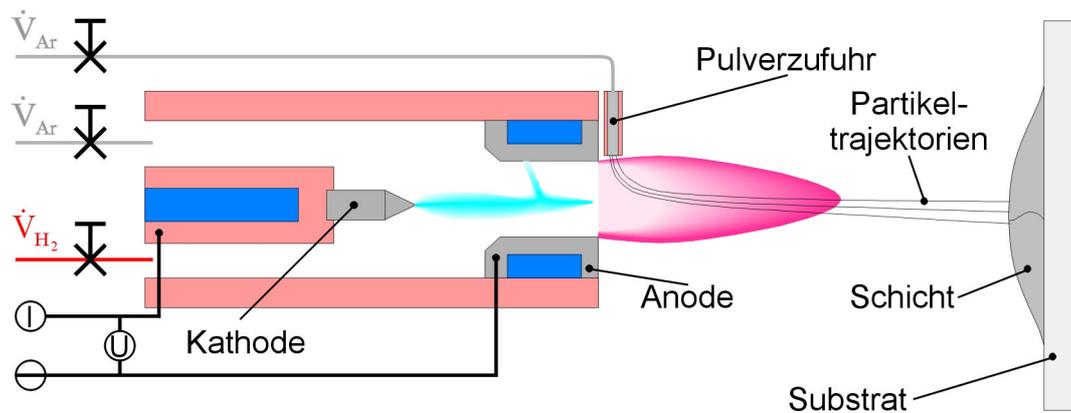


Abbildung 3: Prinzipdarstellung des Spritzprozesses mit einem DC Plasmabrenner

Mittels thermischen Spritzens kann praktisch jeder Werkstoff beschichtet werden, da durch eine geeignete Prozesswahl und -führung die thermische Belastung des zu beschichtenden Bauteils unter 50 °C gehalten werden kann [Ste96]. Die wesentliche Einschränkung für die Wahl des Beschichtungswerkstoffs besteht darin, dass dieser einen Schmelzpunkt oder eine ausreichende Verformbarkeit zum schmiedeähnlichen Auftragen bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunkts aufweisen muss [Hae87]. Auch Beschichtungen mit Partikel- oder Faserverstärkungskomponenten sind herstellbar. Üblicher Weise betragen die Schichtdicken lokaler und großflächiger Beschichtungen zwischen 50 µm und 1 mm. Mittels Lichtbogen-spritzens werden in Ausnahmefällen auch 10 mm Schichtdicke realisiert. Einige Verfahren des thermischen Spritzens eignen sich auch für das Beschichten vor Ort. Daher wird das thermische Spritzen außer für die Bauteilfertigung auch für Reparaturzwecke eingesetzt.

Auf Grund der hohen Temperaturen im Plasma eignet sich das Plasmaspritzen in besonderer Weise zum Herstellen oxidkeramischer Beschichtungen. Weite Verbreitung haben Cr₂O₃-Schichten zum Verschleißschutz und YPSZ Schichten zur Wärmedämmung, die mittels APS aufgebracht werden, gefunden. Die wichtigste industrielle Anwendung des Vakuumplasma-spritzens stellen Heißgaskorrosionsschutzschichten des Typs MCrAlY für Turbinenschaufeln dar [Ste96].

Induktiv eingekoppelte (HF) thermische Plasmen werden derzeit noch selten industriell in der Beschichtungstechnologie eingesetzt, jedoch schreitet die Einführung schnell voran. Zur Charakterisierung von Pulvern auf ihre chemische Zusammensetzung werden diese Plasmen bereits standardmäßig eingesetzt. Dabei werden die Pulver vollständig verdampft und die

Photonenemission des Plasmas spektroskopisch untersucht. Von den Intensitäten charakteristischer Wellenlängen der jeweiligen Elemente wird auf die Gehalte geschlossen.

Seitens der Beschichtungstechnologie bieten induktiv eingekoppelte Plasmen den Vorteil, auch reaktive Gase wie Sauerstoff als Plasmagase einsetzen zu können, da die plasmagenerierenden Komponenten nicht in Kontakt zum Plasma stehen und somit keiner Degradation unterliegen. Aus diesem Grund können auch Verunreinigungen der Beschichtung durch Elektrodenmaterial vermieden werden. Allerdings sind die Partikelgeschwindigkeiten auf Grund der geringen Plasmagasgeschwindigkeiten häufig zu niedrig, um ausreichend dichte Schichten herzustellen. In letzter Zeit sind Überschalldüsen für HF Plasmabrenner Gegenstand der Forschung. Aus dem Einsatz der Düsen resultiert ein verengter Querschnitt des Plasmastrahls und auf Grund der notwendigen Kühlung der Düse ein Wärmeverlust des Plasmas.

Üblicher Weise kommen beim Plasmaspritzen pulverförmige Ausgangsstoffe zum Einsatz. Darüber hinaus existieren auch Ansätze zum Verarbeiten von Suspensionen. Der Einsatz von Suspensionen verkürzt die Prozesskette von der Pulversynthese bis zur Schichtherstellung. Bei der Herstellung keramischer Spritzpulver auf der chemischen Route stellt die Suspension einen Precursor vor dem Fällen der Pulver dar. Bis zum Einsatz des Spritzpulvers im konventionellen Spritzprozess sind kostenintensive Zwischenschritte wie Wärmebehandlungen und Klassierprozesse, in denen ein erheblicher Anteil der Pulver wegen Größen, die außerhalb der Toleranzbereiche liegen, ausgesondert wird, vorzunehmen. Mittels Suspensionsplasmaspritzen lassen sich bioaktive Hydroxylapatitschichten für Implantatbeschichtungen herstellen [Boy96]. Dabei wird die wässrige Suspension zu Tröpfchen mit einer Größe von ca. 20 μm zerstäubt und axial in den Plasmastrahl eines HF Brenners injiziert. Das große Plasmavolumen geringer Gasgeschwindigkeit erlaubt eine relativ lange Prozesszeit, so dass die flüssigen Bestandteile der Tropfen verdampfen und die verbliebenen Feststoffanteile effektiv aufgeschmolzen werden. Die Schichtbildung erfolgt im Weiteren analog zum konventionellen Verarbeiten von Pulverausgangsstoffen. Die Schichten weisen eine nanokristalline Struktur mit geringen Anteilen der unerwünschten Zersetzungsphasen Tricalciumphosphat und Calciumoxid auf.

Darüber hinaus bietet das Suspensionsplasmaspritzen die Möglichkeit, die Lösung mit einem reaktiven Element anzureichern, das im Plasmastrahl mit den aufschmelzenden Feststoffanteilen reagieren kann. Auf Grund der geringen Größe der Feststoffe in der Suspension verlaufen die Reaktionen intensiver als beim reaktiven Plasmaspritzen von Pulvern, bei dem beispielsweise schmelzflüssige Titanpartikel mit Methan oder Stickstoff reagieren und das in-situ Herstellen von TiC- beziehungsweise TiN-verstärkten Titanschichten erlauben. Durch das

Verarbeiten von Dispersionen feiner MnO_2 Pulver in einer mit LaCl_3 gesättigten Ethanol-lösung werden schwach unterstöchiometrische LaMnO_3 Perowskitschichten erhalten. In einer anschließenden Wärmebehandlung mit einem sauerstoffhaltigen Plasma wird die Stöchiometrie eingestellt [Hen99a, Sch99].

Während das konventionelle Plasmaspritzen nur eine relativ geringe Einflussnahme auf die Schichtmorphologie erlaubt, und das Suspensionsplasmaspritzen die Möglichkeiten nur geringfügig erweitert, ist mit Verfahren, die Schichten aus der Gasphase synthetisieren, auch das gezielte Einstellen der Schichtstruktur möglich [Hen99b].

Unter den Verfahren, die zur Schichtsynthese aus der Gasphase eingesetzt werden, bedienen sich allein die Thermal Plasmajet CVD (TPCVD) Verfahren der Vorteile, die mit der hohen Energiedichte thermischer Plasmastrahlen verbunden sind. Für TPCVD Prozesse kann die konventionelle Plasmaspritzanlagentechnologie eingesetzt werden. Die Hauptanwendung von TPCVD ist bisher die Synthese von Diamantschichten – insbesondere auf Hartmetallwende-schneidplatten für die spanende Formgebung mit definierter Schneidengeometrie [Oht90, Deu99]. Prinzipiell lassen sich auch karbidische, nitridische oder oxidische Schichten herstellen. Im Zentrum des Interesses stehen bislang die superharten Werkstoffe des Systems B-C-N [Pos97, Pos98] sowie der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [Zhu89b, Zhu91], die eine Herstellung über die schmelzflüssige Phase nicht erlauben. Auf Grund der Möglichkeit Schichten mit definierter Struktur und teilweise definierter Kristallausrichtung abzuscheiden, besitzen TPCVD Prozesse das Potenzial, auch für die Funktionsschichtsynthese eingesetzt zu werden. Die erzielten Abscheideraten übertreffen die aller anderen Verfahren, die zur Schichtsynthese aus der Gasphase eingesetzt werden, deutlich. Die wesentliche Voraussetzung für eine industrielle Anwendung dieses Verfahrens ist es, die Phasenzusammensetzung über ausgedehnte Beschichtungsflächen zu kontrollieren.

Durch geeignete Prozessführung können in thermischen Plasmen nanoskalige Pulver synthetisiert werden. Wesentliche Voraussetzung ist das Einstellen eines übersättigten Dampfes, der abgeschreckt wird. Statt eines zu beschichtenden Substrats ist ein Pulverkollektor vorzusehen, der die feinen Pulver aus dem Gasstrom herauszufiltern und reversibel zu speichern vermag. Prinzipiell lassen sich Pulver beliebiger metallischer oder keramischer Werkstoffe synthetisieren [Kon90, Zhu89a]. Thermische Plasmen zeichnen sich zum einen durch hohe Maximaltemperaturen, die das Verdampfen jedes beliebigen Werkstoffs erlauben, und zum anderen durch steile Temperaturgradienten, die in Verbindung mit den hohen Strömungsgeschwindigkeiten Abkühlraten von 10^5 K/s ermöglichen, aus. Unter anderem gelingt die ökologisch interessante Herstellung nanoskaliger SiC Pulver aus Reishülsen [Sin93]. Im Vergleich zum

Einsatz konventioneller Pulver können mit derartigen Pulvern keramische Bauteile mit überlegenen mechanischen, physikalischen und / oder chemischen Eigenschaften hergestellt werden. Die Pulvergröße hängt im Wesentlichen von der Abkühlgeschwindigkeit ab [Egu93].

2.2 Verfahren zum Herstellen von Si-C(-N) Schichten

Viele Strukturwerkstoffe können den steigenden Anforderungen des Beanspruchungskollektivs, dem die Oberflächen von Bauteilen unterliegen, nicht genügen. In der Fertigungstechnik bewirkt der Einsatz von Hartstoffschichten aus TiN, DLC oder anderen vorwiegend karbidischen und nitridischen Systemen eine deutliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit und Standzeit von Werkzeugen. Den Leichtmetallen, deren Einsatz im Wesentlichen durch die unzureichende Verschleißbeständigkeit begrenzt ist, können Schutzschichten neue Anwendungsfelder eröffnen. Das große Interesse an Si-C(-N) Schichten basiert auf den guten tribologischen Eigenschaften sowie der hohen chemischen Beständigkeit dieser Keramiken und hat zur Entwicklung unterschiedlicher Herstellungsverfahren geführt. Auf Grund des inkongruenten Schmelzverhaltens von Si-C(-N) muss ein Syntheseweg zur Herstellung reiner Schichten verfolgt werden.

Sowohl das Auftragschweißen als auch das Thermische Spritzen, die üblicher Weise zum Herstellen dicker Beschichtungen eingesetzt werden, erlauben nicht das Herstellen reiner SiC Schichten, da die Schichtbildung aus der Schmelzphase erfolgt. Auch Verfahrensvarianten, die ein dem Schmieden vergleichbares Kompaktieren von Partikeln zu Schichten vorsehen, können auf Grund der unzureichenden Duktilität der Siliciumbasiskeramiken bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht eingesetzt werden. In Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen beginnt die Zersetzung von SiC bei 1.800 °C und von Si₃N₄ bereits bei 1.400 °C.

Wegen des hohen wirtschaftlichen Potenzials des preisgünstigen Siliciumcarbids werden erhebliche Anstrengungen unternommen, SiC-haltige Verbundschichten mit unterschiedlichen metallischen Bindern herzustellen. Allerdings erwiesen sich bisher alle Ansätze als wenig erfolgreich, da SiC mit praktisch allen Schmelzen reiner Metalle eine hohe Reaktivität aufweist, die zum Zersetzen des Carbids und zum Bilden spröder Silizide führt. Daher weisen die Schichten zumeist verglichen mit herkömmlichen Hartmetallschichten eine deutlich schlechtere Verschleißbeständigkeit auf.

Um Schichten mit hohen Karbidgehalten zu erzeugen, müssen die Partikel vollständig mit einem metallischen Binder, der eine ausreichende Duktilität bei Temperaturen deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur des Siliciumcarbids bzw. unterhalb der Temperatur, bei der

eine Reaktion zwischen SiC und dem Binder beginnt, umgeben sein. Es existieren chemische Abscheidungsverfahren, mit denen SiC Partikel beschichtet werden können. Diese sind jedoch sehr zeitaufwendig und teuer, da zunächst eine Palladiumbekeimung zum Aufbringen des Binders notwendig ist. Weiterhin müssen zum Verarbeiten der Pulver Verfahren eingesetzt werden, die bei niedrigen Temperaturen und hohen Partikelgeschwindigkeiten arbeiten. Bisher gibt es noch keine industrielle Anwendung von thermisch gespritzten SiC Verbundschichten. Ein neuartiger metallurgischer Ansatz nutzt aus, dass in verschiedenen Legierungssystemen Phasenfelder existieren, in denen SiC nahezu keine Reaktivität mit der Legierung aber eine gute Benetzbarkeit aufweist. Ein derartiges Verbundpulversystem wird im Vergleich zu Hartmetallschichten eine Kostenreduktion um ca. 60 % erlauben [Wie00a, Wie00b, Wie00c]. Derzeit existieren mehrere Verfahren zur Synthese reiner Si-C(-N) Schichten, die teilweise bis zur Tauglichkeit für die industrielle Serienfertigung entwickelt sind. Im Folgenden wird ein Überblick über die Verfahren und ihre Leistungsfähigkeit sowie die resultierenden Schichteigenschaften gegeben.

2.2.1 Tauchverfahren

Das Herstellen von Tauchbeschichtungen ist mit dem geringsten technischen Aufwand verbunden. Dabei wird das zu beschichtende Substrat in ein Bad eines flüssigen Ausgangsstoffes, der das Substrat benetzt und sich physikalisch anlagert, getaucht. Während einer ersten Wärmebehandlung vernetzt der Ausgangsstoff zu einem Polymer und wird in einer weiteren Wärmebehandlung pyrolysiert, wobei SiC entsteht. Üblicherweise beträgt der Schichtdickenzuwachs pro Zyklus ungefähr 1 μm und in den Schichten werden auf Grund der Schrumpfung bei der Pyrolyse starke Eigenspannungen induziert. Um die benötigte Dicke der Schicht einzustellen, kann der Beschichtungszyklus mehrmals wiederholt werden. Das Herstellen von Schichten mit Dicken $> 10 \mu\text{m}$ ist auf Grund der mehrfach durchzuführenden Tauch- und Wärmebehandlungsschritte trotz des geringen Aufwandes der Einzelschritte zeit- und kostenintensiv. Zudem sind partielle Beschichtungen wegen geometrischer Restriktionen nur in wenigen Ausnahmefällen möglich.

2.2.2 Polymersprühen

Das Polymersprühen von kohlenstoffbasierten Polymeren - Lackieren - ist ein industriell weit verbreitetes Verfahren, um dekorative Schichten aufzubringen. In der jüngsten Vergangenheit wurden mit angepassten Systemen auch Polymere auf Siliciumbasis verarbeitet. Der werkstoffseitige Prozessverlauf ist dem Tauchbeschichten vergleichbar. Der gewöhnlich bereits

schwach vernetzte Ausgangsstoff wird mit Hilfe einer Lackierausrüstung auf das zu beschichtende Substrat gesprüht. Die SiC Schicht entsteht bei einer anschließenden Polymerisations- und Pyrolyse-Wärmebehandlung. Abhängig vom Ausgangspolymerisationsgrad können Schichten mit einer homogenen Schichtdickenverteilung bei vernachlässigbar geringer Porosität hergestellt werden. Die kritische Schichtdicke, unterhalb der eine Rissentstehung während des Beschichtens von beispielsweise Al_2O_3 , Siliciumwafern, Graphit oder offenporigen SiC Keramiken vermieden werden kann, beträgt $2,5 \mu\text{m}$ beim Einsatz von Si-C-O und $1 \mu\text{m}$ beim Einsatz von Si-C-N Precursoren. Das Polymersprühen eignet sich zum Versiegeln und Einebnen der Oberfläche von offenporigen Substraten. Das Herstellen von dickeren Schichten ist auf Grund der Schrumpfspannungen problematisch und beinhaltet wiederum einen hohen Zeit- und Kostenaufwand wegen der Notwendigkeit vieler Wärmebehandlungsschritte. Um weitgehend sauerstofffreie Schichten herstellen zu können, müsste der Prozess in inerter Atmosphäre ausgeführt werden [Gör00].

2.2.3 Reaktive PVD Verfahren

Reaktive PVD Verfahren nutzen in der Regel Siliciumtargets und einen gasförmigen Kohlenstofflieferanten. Prinzipiell können auch Graphittargets als Kohlenstoffquelle verwendet werden, jedoch ist die Prozessregelung bei Verwendung gasförmiger Ausgangsstoffe einfacher. Da Siliciumcarbid eine unter den Ingenieurkeramiken herausragende elektrische Leitfähigkeit aufweist, können auch direkt SiC Targets eingesetzt werden [Nov92]. Bei derartigen Sputterverfahren sind Substrattemperaturen zwischen $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und $450 \text{ }^\circ\text{C}$ und Abscheideraten von $1,5 \mu\text{m/h}$ üblich. Trotz der relativ niedrigen Substrattemperaturen wird eine Schädigung des Interfaces mit HSS Substraten in Folge des Kirkendal Effekts beobachtet.

2.2.4 Thermisch aktivierte CVD Verfahren

Thermisch aktivierte CVD Verfahren sind die ältesten Verfahren zum reaktiven Abscheiden von Schichten aus der Gasphase. Bei diesen Verfahren wirkt die Substratoberfläche als Katalysator einer chemischen Reaktion. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion wird durch eine ausreichend hohe Temperatur, die in der Regel mehr als $800 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt, bereitgestellt. Die erforderlichen Substrattemperaturen rufen in einigen Grundwerkstoffen unzulässige Gefügeveränderungen hervor, und der Übergangsbereich zwischen Schicht und Substrat kann in Folge von Diffusion nachhaltig geschädigt werden. In einem frühen Stadium der Schichtentstehung bilden sich Keime an der Substratoberfläche, die durch Oberflächendiffusion zu einer kritischen Größe, bei der sie stabil werden, wachsen.

Ein Beispiel für die Prozessführung zum Abscheiden von SiC Schichten in einem rein thermisch aktivierten Prozess ist der Einsatz von Mischungen aus SiH_2Cl_2 , C_4H_{10} und H_2 bei Normaldruck und Prozesstemperaturen von 1.500 K [Lel91]. Weiterhin sind der Literatur für die Herstellung von Si-C-N Schichten aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und Ammoniak Substrattemperaturen oberhalb 1.000 °C und bei Verwendung von metallorganischen Single Precursoren mindestens 750 °C zu entnehmen [Lar84, Mau87].

2.2.5 Plasma unterstützte CVD Verfahren (Plasma Enhanced CVD - PECVD)

Derzeit sind PECVD Prozesse zum Abscheiden von Si-C(-N) Schichten Stand der Technik. Die zum Einsatz kommenden Nichtgleichgewichtsplasmen zeichnen sich durch eine hohe Temperaturdifferenz zwischen Elektronen T_e und schweren Teilchen T_h , wobei es sich um Ionen und angeregte Atome handelt, am gleichen Ort aus ($T_e \gg T_h$).

Es existiert eine breite Palette von Plasma unterstützten CVD Verfahren. Diese haben gemeinsam, dass eine Entladung genutzt wird, um Prozessgase, die mit den schichtbildenden Ausgangsstoffen wechselwirken, anzuregen, oder die Ausgangsstoffe direkt in angeregte Zustände zu überführen. Die direkte Wechselwirkung mit den Ausgangsstoffen ist energetisch wirkungsvoller und erlaubt höhere Abscheideraten. Für ein Fernplasma CVD Verfahren, bei dem der Ausgangsstoff Hexamethyldisilan verwendet wird, sind Abscheideraten von 0,002 $\mu\text{m}/\text{h}$ dokumentiert [Wic94]. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass ein perfektes Interface zwischen Substrat und Schicht erhalten bleibt, da im Gegensatz zu Verfahren, deren Plasma an der Substratoberfläche wirkt, ein Beschuss durch Elektronen oder schwere Teilchen vermieden wird. Gleichzeitig wird das Substrat weniger erwärmt und die Homogenität der Schichtdickenverteilung verbessert.

Der zusätzliche Energieübertrag auf die Ausgangsstoffe erlaubt es, auch bei an der Substratoberfläche wirkenden Plasmen im Vergleich zu rein thermisch aktivierten Prozessen niedrigere Substrattemperaturen zu realisieren. Üblicher Weise reichen 200 °C bis 400 °C aus [Win91, Lel91, Klu94, Zha94, Ger93].

Allerdings führen niedrige Substrattemperaturen beim Einsatz von Ausgangsstoffen mit Silicium-Wasserstoffbindungen zu einer Begünstigung des Transfers dieser Bindungen in die Schichtstruktur, wodurch die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Für Schichten aus SiH_4 und verschiedenen Kohlenstofflieferanten sind Wasserstoffanteile bis zu 41 At.-% dokumentiert [Win91]. Mittels Wärmebehandlung kann der Eigenspannungszustand der Schichten von zunächst hohen Druckspannungen unter Freisetzung von Wasserstoff vollständig abgebaut und sogar zu Zugspannungen verschoben werden [Klu94]. Je mehr der

Eigenspannungszustand in Zugrichtung verschoben wird, um so mehr sinkt die Adhäsion der Schichten zum Substrat sowie die innere Festigkeit, so dass die Verschleißbeständigkeit herabgesetzt wird. Die Änderung der Schichteigenschaften muss berücksichtigt werden, wenn PECVD SiC Schichten bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden.

PECVD SiC Schichten weisen eine zu konventionellen TiN CVD Schichten vergleichbare Bruchzähigkeit ($4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$) bei einer um drei Größenordnungen verbesserten Korrosionsbeständigkeit auf [Ger93]. Somit besitzen diese Schichten eine vorzügliche Eignung für den kombinierten Verschleiß- und Korrosionsschutz. Die Härte hängt wesentlich von der Stöchiometrie der Schichten ab. Insbesondere führt überschüssiger Kohlenstoff zu einer starken Abnahme der Härte [Lel91]. Allerdings kann Kohlenstoff in einigen Verschleißfällen als Festschmierstoff wirken und durch einen reduzierten Reibungskoeffizienten die tribologischen Eigenschaften eines Systems verbessern.

2.2.6 Thermische Plasmaverfahren

Bislang ist die Synthese von SiC Schichten mittels DC Plasmajet CVD aus gasförmigem SiCl_4 und CH_4 auf Graphit und mit Kohlefasern verstärktem Kohlenstoff untersucht worden [Koj95]. Die kolumnaren Schichten, die ohne Relativbewegung von Brenner und Substrat hergestellt wurden, weisen im Beschichtungszentrum die höchsten Depositionsraten auf, da die Dichte der schichtbildenden Spezies von der Plasmaachse zum Rand abnimmt. In Folge der veränderten Abscheidebedingungen ändert sich die Schichtstruktur ebenso wie die chemische Zusammensetzung mit dem Abstand von der Plasmaachse.

Die Synthese nanoskaliger SiC Pulver im HF Plasmajet gelingt mit Methan als Kohlenstoff- und gasförmigem SiH_4 oder SiCl_4 sowie feinem Siliciumpulver als Siliciumlieferant [Guo95]. Die Struktur der Pulver hängt wesentlich von der Plasmagaszusammensetzung ab. Während in reinen Argonplasmen ausschließlich β -SiC synthetisiert wird, kann durch den Einsatz von Wasserstoff im Hüllgas die Hochtemperaturphase α -SiC eingestellt werden. Allerdings verschiebt der Einsatz von Wasserstoff das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Ausgangsstoffe Silicium und Methan, wodurch die Pulverausbeute sinkt [Guo97]. Die Pulver lassen sich durch Sintern zu Bauteilen mit hervorragenden Eigenschaften verarbeiten.

Ein neuer Ansatz zur SiC Schichtsynthese nutzt die Bildung nanoskaliger Partikel im Plasmastrahl aus, um diese mit hoher Geschwindigkeit auf einem Substrat zu kompakten Schichten zu verdichten. Der HPPD (Hypersonic Plasma Particle Deposition) Prozess nutzt zum Erzeugen des Plasmastrahls einen herkömmlichen Gleichstromplasmabrenner, in dessen Plasmastrahl die gasförmigen Ausgangsstoffe injiziert werden. Bei der anschließenden Überschall-

expansion in eine Vakuumkammer unterliegt die Mischung hohen Abkühlgeschwindigkeiten, so dass die Keimbildung und das Wachstum nanoskaliger Partikel aus dem übersättigten Dampf induziert wird. Die hohe Druckdifferenz zwischen dem Brennerinneren ($> 10^5$ Pa) und der Reaktorkammer (ca. 10^2 Pa) bewirkt hohe Gasgeschwindigkeiten und somit eine starke Beschleunigung der Partikel, die mit Geschwindigkeiten von über 1.000 m/s auf der Oberfläche eines gekühlten Substrats auftreffen. Beim Aufprall kompaktieren die Partikel zu Schichten, die keine weitere Nachbehandlung benötigen, obwohl diese die Schichteigenschaften noch verbessern kann [Heb97].

Mittels HPPD werden unter Einsatz von SiCl_4 und Methan Silicium- und Siliciumcarbid-schichten mit Abscheideraten von 3.600 $\mu\text{m/h}$ bzw. 1.500 $\mu\text{m/h}$ hergestellt. Die Größe der im Flug vermessenen Partikel stimmt mit der Korngröße in den Schichten - durchschnittlich ca. 10 nm - überein. Wenn diese nanoskaligen Partikel zu einem dünnen Strahl fokussiert werden, was mittels eines Blendensystems möglich ist, ist die Fertigung von nanostrukturierten Bauteilen möglich. Zum Beispiel ist die Herstellung von SiC Türmen mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm und einer Höhe von über einem Zentimeter dokumentiert [Tym99].

Untersuchungen zum Abscheiden von Si-C(-N) Schichten aus flüssigen Precursoren sind der Literatur weder für DC noch für HF Brennersysteme zu entnehmen.

2.3 Modelle zur Schichtentstehung

Die Mechanismen beim Abscheiden von Si-C(-N) Schichten in TPCVD Prozessen sind bislang weder für gasförmige noch für flüssige Precursoren untersucht worden. Der einzige Schichtwerkstoff, für dessen Synthese mittels TPCVD Modelle zur Schichtentstehung entwickelt wurden, ist Diamant. Da der Kohlenstoff im Diamant sp^3 -hybridisiert vorliegt, entspricht die Elektronenkonfiguration der des Siliciums und Kohlenstoffs im SiC. Darüber hinaus weisen sowohl Diamant als auch SiC kovalenten Bindungscharakter auf. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass das Abscheiden über vergleichbare Mechanismen erfolgt. Im Folgenden sind Modelle für die einzelnen Prozessschritte von der Injektion der Precursoren über deren Wechselwirkung mit dem Plasmastrahl bis hin zu Oberflächenreaktionen beim Schichtwachstum für die TPCVD Diamantsynthese dargestellt.

2.3.1 Speziesbildung im Plasmastrahl

Beim Abscheiden von Schichten aus der Gasphase in thermischen Plasmen liegen die injizierten Precursoren auf Grund der hohen Energiedichte ($\sim 20 \text{ kW/cm}^3$ für DC Plasmen, $\sim 1 \text{ kW/cm}^3$ für HF Plasmen) in fast vollständig dissoziiertem Zustand vor [Gir93a]. Das gilt

gleichermaßen für den Einsatz gasförmiger und flüssiger Precursoren im Bereich für die Schichtabscheidung sinnvoller Flussraten. Die Gleichgewichtszusammensetzung von Spezies als Funktion der Temperatur für ein H / CH₄ Verhältnis von 1:0,02, was einer typischen Zusammensetzung für die TPCVD Synthese von Diamantschichten entspricht, ist in **Abbildung 4** dargestellt. Üblicherweise erreichen die Precursorspezies durch den Wärmeübertrag des Plasmastrahls Temperaturen von 4.000 bis 5.000 K, so dass im Plasmastrahl im Wesentlichen atomarer Kohlenstoff vorliegt.

Die aus der Verdampfung und Dissoziation der Precursoren resultierenden Atome können untereinander und / oder mit Plasmagasspezies sowie aus der Umgebung eingemischten Gasen Reaktionen eingehen und niedermolekulare Radikale bilden. Aus der TPCVD Diamantsynthese aus CH₄ ist bekannt, dass neben atomarem C auch C₂ Radikale und in wesentlich geringeren Anteilen die Kohlenwasserstoffradikale CH_x (mit 1 < x < 3), C₂H_y (mit y < 6) und C₃H_z (mit z < 8) entstehen [Gir93a, Lar99]. Der Anteil nimmt sowohl mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome als auch mit der Anzahl der gebundenen Wasserstoffatome ab.

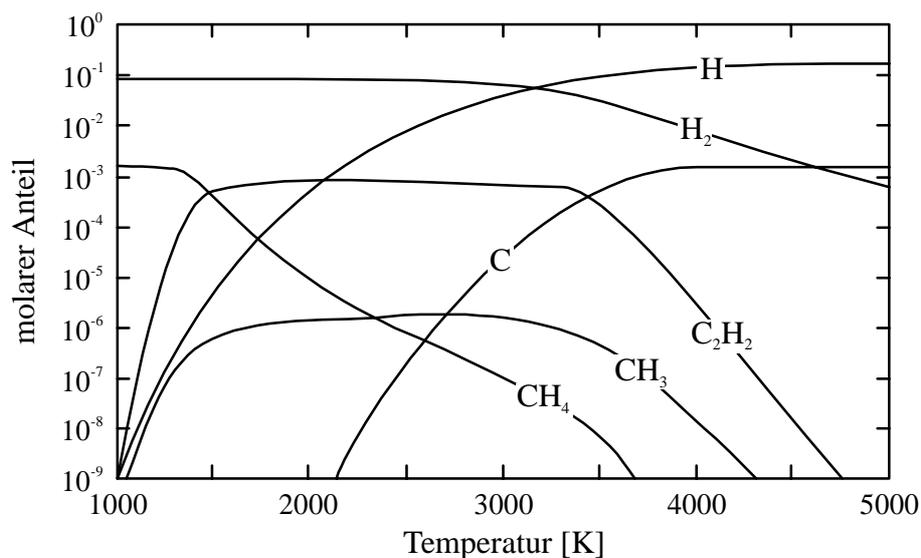


Abbildung 4: Speziesanteile eines Argon-Wasserstoff-Methan Gemisches (Verhältnis 11:1:0,02) als Funktion der Temperatur [Yu94]

Das Bilden von Molekülen mit mehreren Siliciumatomen ist aus der CVD Synthese epitaktischen Siliciums aus SiH₄ bekannt. Thermodynamische Untersuchungen weisen nach, dass bei Temperaturen, bei denen SiH₄ im wesentlichen dissoziiert vorliegt (700 K), die Entropie des Systems durch das Bilden von Ringen mit 3 oder 4 Siliciumatomen gesenkt wird. Dies beruht auf der erhöhten Molmenge von Spezies in der Gasphase.



Somit bilden sich entropiebedingt ringförmige Cluster, die durch das Anlagern weiterer Ringe auf mehr als sieben Siliciumatome thermodynamisch stabil werden [Swi99]. Weitere Temperaturerhöhungen begünstigen das Bilden wasserstoffarmer Cluster zusätzlich. Unter den Temperaturbedingungen in thermischen Plasmastrahlen ist daher analog zur Clusterbildung aus Kohlenstoffdampf bei der Diamantsynthese die Bildung von Siliciummolekülen wahrscheinlich.

Anderson et al. [And89] berichten über die Synthese von nanoskaligen, hydratisierten Siliciumnitridpulvern in einer kapazitiven Glimmentladung aus SiH_4 und NH_3 . Zwar sind die langen Verweilzeiten nicht mit TPCVD Prozessen vergleichbar, doch sind auf Grund der wesentlich höheren Temperaturen und dem Vorliegen reaktiver Radikale vergleichbare Reaktionen denkbar.

2.3.2 Transport schichtbildender Spezies an die Substratoberfläche

Neben der Art der für die Schichtbildung zur Verfügung stehenden Spezies im Plasmastrahl sind die Strömungsbedingungen an der Substratoberfläche von entscheidender Bedeutung. Die Strömungsbedingungen sind entscheidend für die Dicke der Grenzschicht über der zu beschichtenden Substratoberfläche und ihrer Verteilung. Sowohl bei seitlich als auch bei frontal angeströmten Substraten ändert sich die Dicke der Grenzschicht auf der Substratoberfläche (**Abbildung 5**). Die chemischen Reaktionen in der Grenzschicht unterscheiden sich wesentlich von denen in einem frei expandierenden Plasma und können insbesondere bei den kurzen Prozesszeiten in TPCVD Prozessen in Abhängigkeit von der Dicke der Grenzschicht unterschiedlich stark wirksam werden.

Es liegen Untersuchungen zur Diamantschichtbildung in TPCVD Prozessen sowohl für DC als auch für HF Plasmen vor, die nachweisen, dass die Abnahme der Grenzschichtdicke auf der Substratoberfläche wesentlichen Einfluss auf die Abscheiderate und die Struktur der Schichten nimmt [Yu94]. Dies beruht auf der begrenzten freien Weglänge von Spezies mit freien Bindungen in der Grenzschicht. Der Transport der Spezies durch die Grenzschicht ist diffusionskontrolliert und somit sowohl durch die Temperatur als auch den Konzentrationsgradienten gesteuert. Je dicker die Grenzschicht ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass auf dem Weg zur Substratoberfläche die freien Bindungen teilweise oder sogar vollständig abgesättigt werden. Die simulierte Entwicklung der Zusammensetzung eines Gemisches aus Wasserstoff und Methan (Verhältnis 1:0,02) bei Normaldruck in Abhängigkeit vom

Ort für eine 2 mm dicke Grenzschicht ist in **Abbildung 6** dargestellt. Als Kriterium für die Dicke der Grenzschicht geht die aus Enthalpiesondenmessungen bestimmte 4.000 K Isotherme ein. Ausgangspunkt der Simulation ist die Gleichgewichtszusammensetzung bei 4.000 K.

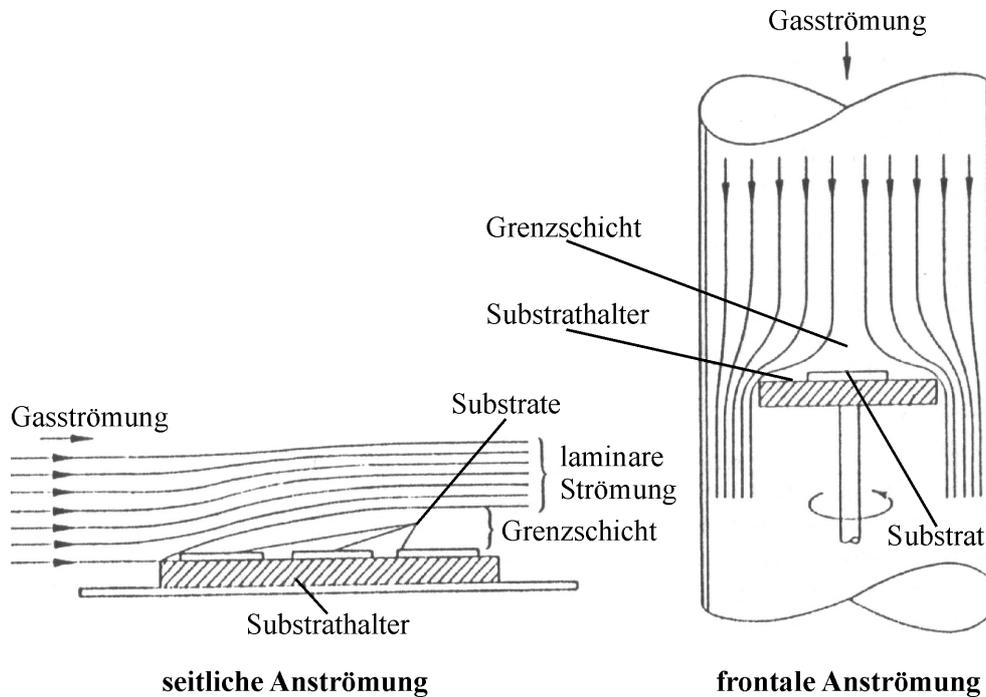


Abbildung 5: Grenzschichtausbildung bei unterschiedlichen Anströmbedingungen der Substratoberfläche [Fre95]

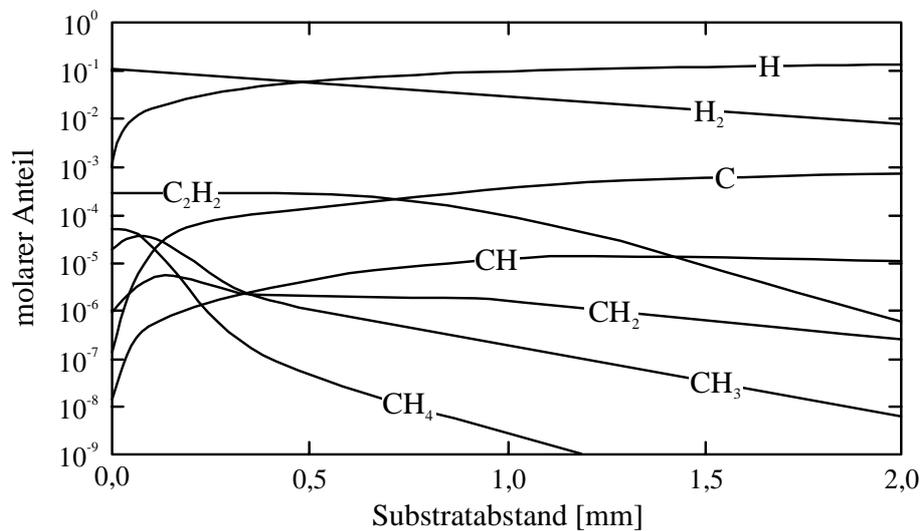


Abbildung 6: Berechnete Entwicklung der Spezieskonzentration in einer 2 mm dicken Grenzschicht über einen Substrat während der TPCVD Synthese von Diamantschichten (Ar / H₂ / CH₄ Verhältnis 11:1:0,02) [Yu94]

Unter der Randbedingung, dass die Temperatur in der Grenzschicht von 4.000 K auf 1.200 K an der Substratoberfläche sinkt, beträgt die freie Weglänge von atomarem Kohlenstoff für die zu Grunde gelegten Gasförderraten nur ca. 0,05 mm. Da die mittlere freie Weglänge des Wasserstoffs aber ca. 1 mm beträgt, sättigt dieser die freien Bindungen des atomaren Kohlenstoffs kaum ab. Auf dem ersten Zentimeter der Grenzschicht nimmt daher hauptsächlich die C_2H_2 Dichte zu. Der Kohlenstoff geht somit untereinander Bindungen ein, um Bindungen abzusättigen. Ein großer Teil des atomaren Wasserstoffs steht auf Grund der Rekombination zu molekularem Wasserstoff gar nicht zum Absättigen freier Bindungen an den Kohlenstoffatomen zur Verfügung. Während der Anteil atomaren Kohlenstoffs mit 0,1 Mol-% an der Grenzschichtbegrenzung den deutlich höchsten Anteil kohlenstoffhaltiger Spezies einnimmt, sinkt sein molarer Anteil auf ca. $2 \cdot 10^{-7}$ an der Oberfläche und damit unter den Anteil von C_2H_2 , CH_4 , CH_3 und CH_2 mit ca. $3 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$ bzw. 10^{-5} .

Die Grenzschichtdicke von 2 mm entsteht als Resultat der mit ca. 10 m/s geringen Strömungsgeschwindigkeiten am Ort der 4.000 K Isotherme für einen HF Plasmastrahl. Bei für DC Plasmastrahlen üblichen Strömungsgeschwindigkeiten von 250 m/s sinkt die Grenzschichtdicke auf ca. 0,4 mm. Für Grenzschichtdicken $< 0,2$ mm sind Strömungsgeschwindigkeiten von 1.000 m/s an der 4.000 K Isothermen und somit Überschallgeschwindigkeiten notwendig. Der simulierte Einfluss der Grenzschichtdicke auf die Spezieszusammensetzung an der Substratoberfläche ist in **Abbildung 7** dargestellt. Für maximale Grenzschichtdicken von 0,5 mm ist atomarer Kohlenstoff die C-haltige Spezies mit der höchsten Konzentration. Der Anteil dieser Spezies an der Substratoberfläche nimmt mit steigender Grenzschichtdicke monoton ab, während die Konzentration hydratisierter CH_x bis zu einem Maximum zunimmt, bevor sie sinkt.

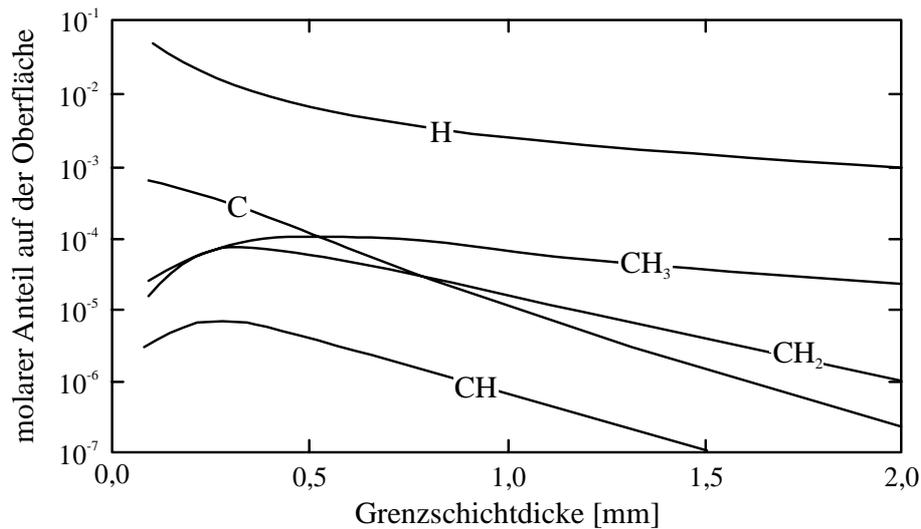


Abbildung 7: Berechnete Spezieskonzentration an der Substratoberfläche als Funktion der Grenzschichtdicke während der TPCVD Synthese von Diamantschichten (Ar / H₂ / CH₄ Verhältnis 11:1:0,02) [Yu94]

2.3.3 Keimbildung an der Substratoberfläche und Schichtwachstum

In Bezug auf die Schichtbildung müssen zwei Schritte betrachtet werden, da sich die Bedingungen zu Beginn des Beschichtens wesentlich von denen nach dem Aufwachsen eines Initialfilms unterscheiden. Die einzelnen an der Keimbildung beteiligten Vorgänge sind schematisch in **Abbildung 8** zusammengestellt. Um überhaupt dauerhaft Atome an die Oberfläche eines Substrats binden zu können, ist das Einstellen eines übersättigten Dampfes in der Grenzschicht notwendig. Andernfalls würden die Spezies mit einer höheren Wahrscheinlichkeit von der Substratoberfläche desorbiert als an ihr adsorbiert.

Die Adsorption von Teilchen auf dem Substrat kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Liegt zufällig eine Leerstelle im Substratkristallgitter oder eine Stufe auf Grund einer Schraubenversetzung an der Oberfläche und somit ein freier Gitterplatz vor, kann das Teilchen direkt ins Kristallgitter eingebaut werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist sehr gering. Andernfalls liegt das Teilchen an der Oberfläche in einem schwach gebundenen Zustand vor. Es ist innerhalb der Oberflächenebene gebunden, lässt sich darin aber vergleichsweise leicht verschieben. Durch seine thermische Bewegung gelangt das adsorbierte Teilchen von einem Ort geringen Potentials zum nächsten (**Abbildung 9**).

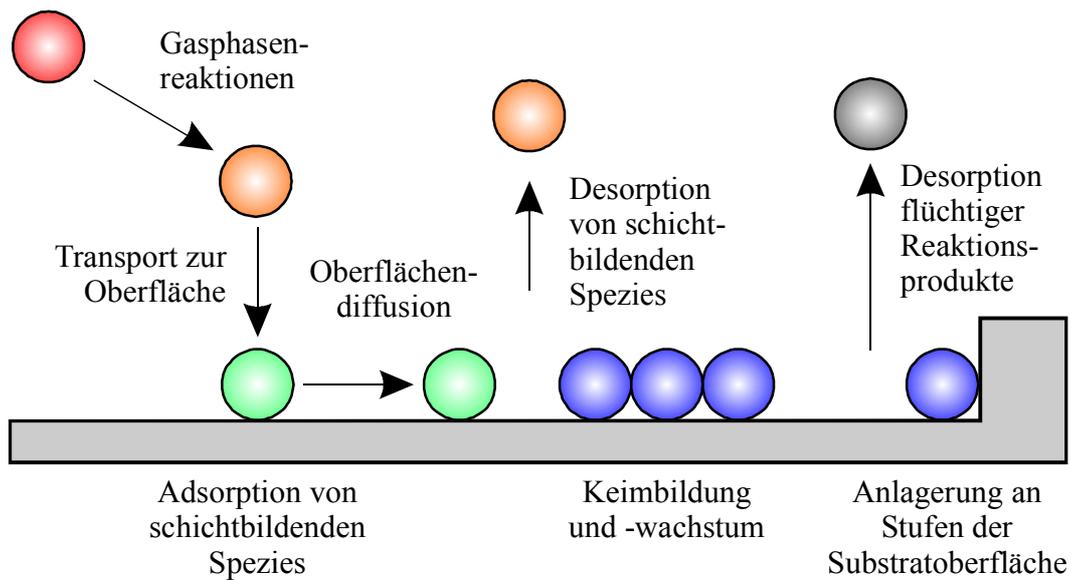


Abbildung 8: Keimbildungsmechanismen in CVD Prozessen [Fre95]

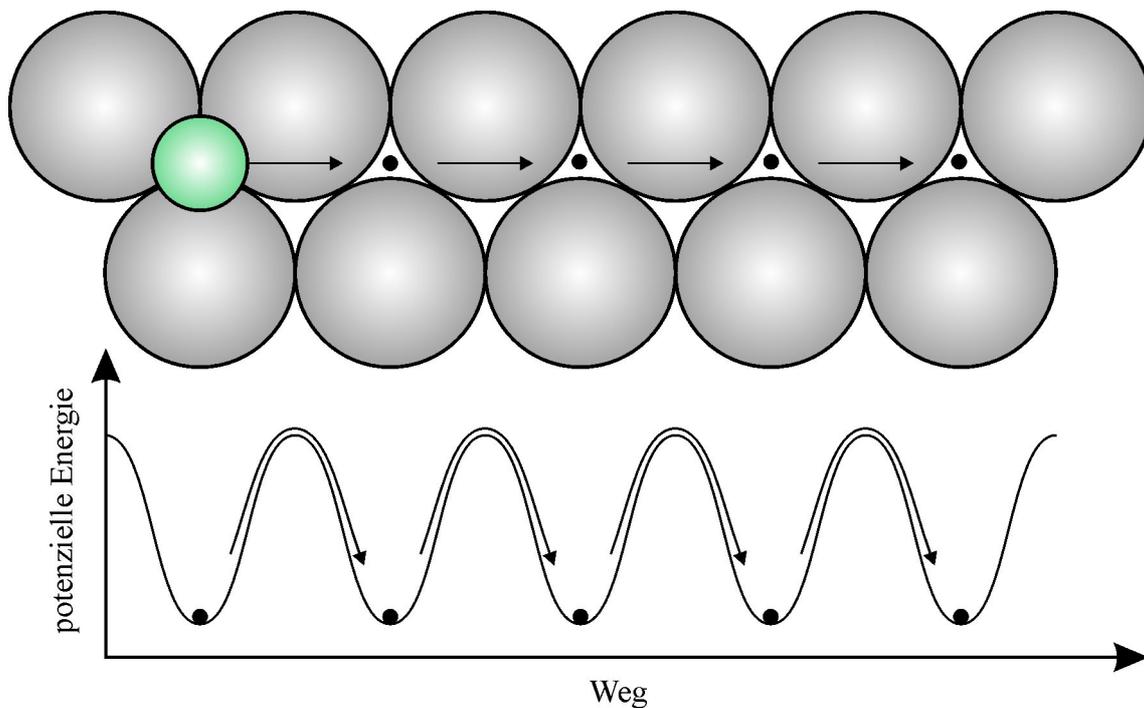


Abbildung 9: Energiezustände von adsorbierten Spezies während der Diffusion auf der Substratoberfläche [Fre95]

Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Beweglichkeit der adsorbierten Teilchen auf der Substratoberfläche der erhöhten thermischen Aktivierung entsprechend zu. Der Weg von Teilchen auf dem Substrat lässt sich statistisch beschreiben. Diese sogenannte „Brownsche Bewegung“ ist durch einen Diffusionskoeffizienten D_S charakterisiert, der sich für einzelne Atome, die sich auf einer Substratoberfläche bewegen, wie folgt ausdrücken lässt:

$$D_S = a \cdot \nu \cdot e^{-\frac{W_{Akt.,S}}{k \cdot T}} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit:	D_S :	Oberflächendiffusionskoeffizient
	a :	Abstand zwischen benachbarten Gleichgewichtslagen
	ν :	konstante Frequenz (10^{13} s^{-1})
	$W_{Akt.,S}$:	Aktivierungsenergie für Bewegung zwischen Gleichgewichtslagen
	k :	Boltzmann Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
	T :	Temperatur

Die thermische Bewegung der angelagerten Teilchen kann neben der Diffusion auf der Substratoberfläche auch zur Desorption führen. Da die Desorption wie die Oberflächendiffusion auf thermisch aktivierter Bewegung basiert, ist sie über einen exponentiellen Zusammenhang mit der Temperatur und der Bindungsenergie zum Substrat verknüpft. Die sich auf der Oberfläche bewegendes Teilchen können auch Cluster bilden, wobei die Oberflächenenergie sinkt, so dass die Struktur energetisch stabilisiert wird. Diese Cluster können teilweise mit vergleichbaren Diffusionskoeffizienten auf der Substratoberfläche diffundieren wie einzelne Atome [Fre95].

Ab einer bestimmten Atomanzahl in einem Cluster liegt ein stabiler Keim vor, der nicht mehr desorbiert wird. Für die 001 Fläche eines kubisch primitiven Gitters beträgt die Zahl der Atome, die zur Bildung eines kritischen Keims notwendig sind, N_{krit} [Fre95]:

$$N_{krit} = \left(\frac{W_W}{k \cdot T} \ln \frac{p_v}{p_{Sat}} \right)^2 \quad (\text{Gl. 2})$$

mit:	W_W :	Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Teilchen
	p_v :	Dampfdruck über der Substratoberfläche
	p_{Sat} :	Sättigungsdruck
	k :	Boltzmann Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
	T :	Temperatur

Somit sinkt die notwendige Anzahl von Atomen zum Bilden eines stabilen Keims mit der Übersättigung des Dampfes in der Grenzschicht und der Wechselwirkungsenergie benachbarter Teilchen.

Für die Keimbildung auf dem Substrat ist der Oberflächenzustand von großer Bedeutung. Verunreinigungen senken in der Regel die Oberflächenenergie, so dass an diesen Stellen bevorzugt Keime gebildet werden. Auf idealen Oberflächen wachsen Schichten Atomlage für Atomlage auf, während sich auf Oberflächen mit lokalen Schwankungen der Oberflächenenergie Inseln stabiler Keime bilden (**Abbildung 10**). Neben der Sauberkeit der Oberfläche nimmt auch die Rauheit und der chemische Zustand der Oberfläche einen wesentlichen Einfluss. Die Aufwuchsbedingungen reaktiver, in den meisten Fällen oxidierten Oberflächen unterscheiden sich wesentlich von denen reiner Metalloberflächen.

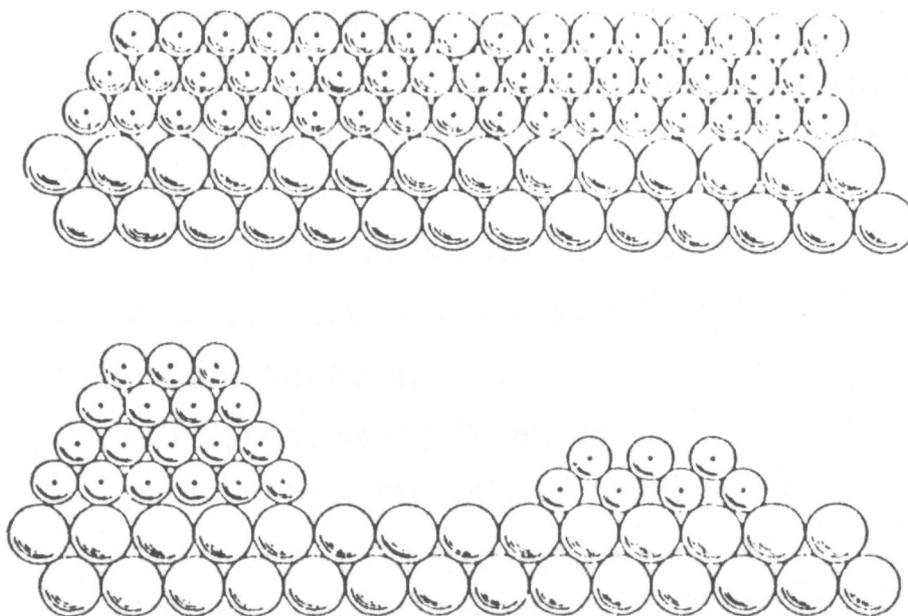


Abbildung 10: Keimwachstum (oben: planares Wachstum, Atomlage auf Atomlage; unten: Inselbildung) [Fre95]

Auch die Kristallstruktur des Substrats nimmt Einfluss auf die Schichtbildung. Sind Substrat- und Schichtmaterial identisch, erfolgt homogene Keimbildung, die auf Grund der idealen Voraussetzungen seitens der Atomabstände und Kristallstruktur gegenüber der heterogenen Keimbildung auf einem Substratmaterial mit sich vom Schichtmaterial unterscheidenden strukturellen Parametern erleichtert ist. Bei sehr unterschiedlichen Atomabständen und -radien des Beschichtungswerkstoffs gegenüber dem Substrat wachsen zunächst eine oder einige wenige Atomlagen mit verzerrter Gitterstruktur, die bei weiterem Wachstum relaxiert, auf. In einigen Fällen kann auch im Übergangsbereich zunächst eine Initialschicht mit einer

anderen Zusammensetzung als an der Oberfläche der Schichten aufwachsen. So bildet sich beim Beschichten von Yttriumoxid mit Ceriumoxid zunächst eine ca. 3 Atomlagen dicke Ce_2O_3 Schicht, auf die im Folgenden CeO_2 aufwächst [Cea00].

Für das Schichtwachstum können je nach Prozessführung bei Einsatz des gleichen Precursors unterschiedliche Spezies den größten Beitrag für das Schichtwachstum erbringen. Aus experimentellen Untersuchungen und der Modellierung des Wachstums von Diamantschichten in TPCVD Prozessen konnte abgeleitet werden, dass die Abscheidung bei relativ geringen Anströmgeschwindigkeiten des Substrats und dementsprechend großen Grenzsichtdicken durch CH_3 Radikale dominiert ist (**Abbildung 11**). Die Zunahme der Abscheiderate mit steigender Anströmgeschwindigkeit und somit sinkender Grenzsichtdicke ist stärker als exponentiell, wobei CH_3 Radikale einen nahezu konstanten Beitrag zum Schichtwachstum erbringen. Dagegen nimmt der Beitrag von Kohlenstoffatomen kontinuierlich zu. Bei einer Grenzsichtdicke von ca. 0,7 mm tragen CH_3 Radikale und Kohlenstoffatome gleich viel zum Schichtwachstum bei, und der Beitrag durch CH_2 Radikale ist nicht zu vernachlässigen. Bei Grenzsichtdicken unterhalb von 0,5 mm ist der Schichtdickenzuwachs durch Kohlenstoffatome mindestens eine Größenordnung höher als für alle CH_x ($1 < x < 3$) zusammen. Der Beitrag von CH Radikalen ist für alle betrachteten Grenzsichtdicken vernachlässigbar gering.

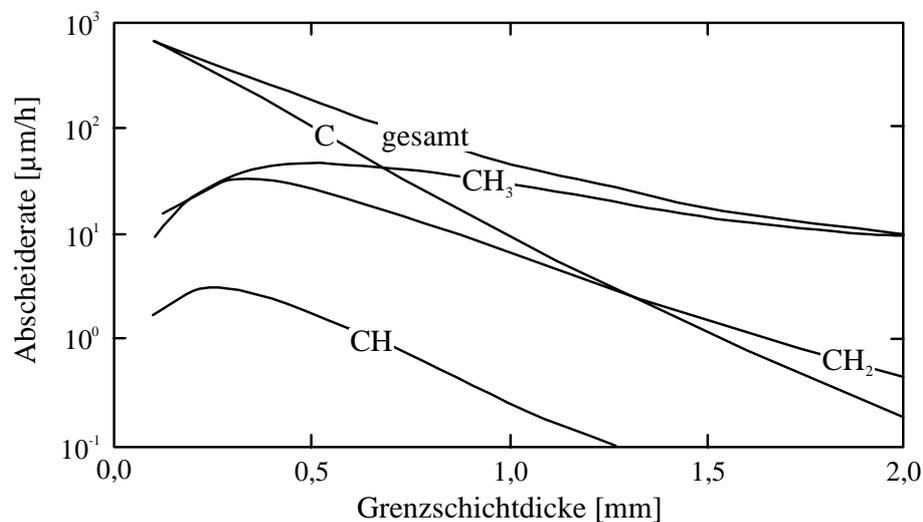


Abbildung 11: Berechnete Diamantabscheideraten sowie Beiträge der unterschiedlichen schichtbildenden Spezies in Abhängigkeit von der Grenzsichtdicke für TPCVD Prozesse ($\text{Ar} / \text{H}_2 / \text{CH}_4$ Verhältnis 11:1:0,02) [Yu94]

Der Beitrag von CH_x ($1 < x < 3$) Radikalen zum Wachstum von Diamantschichten nimmt bis zu einer spezifischen Grenzsichtdicke zu, ab der er sinkt. Bei ausreichend zur Verfügung stehenden Wasserstoffatomen, die freie Bindungen von Kohlen(wasserstoff)radikalen sukzes-

sive absättigen, nimmt die freie Weglänge und damit auch der Beitrag zum Schichtwachstum für wenig abgesättigte Spezies nach Überschreiten des Maximums mit zunehmender Grenzschichtdicke stärker ab.

Auch die Wachstumsreaktionen an der Diamantoberfläche sind von der Grenzschichtdicke abhängig. In **Abbildung 12** sind unterschiedliche Oberflächenzustände der Diamantschicht sowie die berechneten Anteile der wesentlichen zur Schichtbildung beitragenden Reaktionen dargestellt. Für hohe Grenzschichtdicken läuft das Schichtwachstum nahezu ausschließlich über die Reaktion eines *M Oberflächenzustands mit einem Wasserstoffatom zum Oberflächenzustand B unter Abspaltung von H₂ ab. Dieser Mechanismus bleibt auch bis zu Grenzschichtdicken von 0,1 mm dominierend.

Der Oberflächenzustand B bedeutet vollkommen mit Wasserstoffatomen abgesättigte Randbindungen der Diamantschicht. Mit sinkender Grenzschichtdicke und somit einem Übergang von CH₃ zu C als wesentlichem Wachstumsmonomer, tragen immer mehr Reaktionen bei, die einen Übergang von einem Zustand zahlreicher freier Bindungen an der Diamantoberfläche zum nächsten (** → B**, HM*** → B**, HM** → B*) beinhalten. Obwohl bei einer Grenzschichtdicke von 0,1 mm nur ca. 1% der Oberfläche im Zustand ** vorliegt, gegenüber 26% *H und 3% H*, die beide ebenso Kohlenstoffatome absorbieren können, ist der Übergang ** → B** so bestimmend, weil er ein direktes Wachstum des Diamantgitters durch Brückenbildung bedeutet.

Obwohl die Absorption der wesentlichen Wachstumsspezies C zu HM*** führt, was etliche weitere Reaktionen zur Bildung von *M erfordert, bleibt der Übergang *M → B auch bei geringen Grenzschichtdicken dominierend. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Wahrscheinlichkeit, dass Wasserstoffatome, die an HM*** getragen werden, unter Bildung von HM** absorbiert werden fünf mal höher ist als die Desorption des verbliebenen Wasserstoffatoms unter Bildung des Zustands B**. Gleiches gilt für den Übergang von HM** zu HM* gegenüber dem zu B* und wiederum von HM* zu HM gegenüber dem zu B. Das nächste Wasserstoffatom kann dann den Übergang von HM zu *M unter Abspaltung von H₂ bewirken und so den dominanten Pfad öffnen. Somit ist letztlich die hohe Dichte von Wasserstoffatomen an der Substratoberfläche verantwortlich für die Dominanz des Schichtwachstums über den Oberflächenzustand *M → B. Für Grenzschichtdicken von 5 mm können auf Grund des unzureichenden Transports atomaren Wasserstoffs an die Substratoberfläche keine Diamantschichten abgeschieden werden [Gir93a, Gir93b].

Modelle, die CH_x als ausschließliche Wachstumsmonomere berücksichtigen, beschreiben das Diamantschichtwachstum sowohl für TPCVD bei Normal- und Niederdruck, wie auch für

C_2H_2/O_2 Flammen bei Normal- und Niederdruck und Hot Filament Prozesse [Gir93a]. In zahlreichen Untersuchungen wird auch C_2H_2 als bedeutsame Wachstumsspezies diskutiert [Lat93]. Die Wahrscheinlichkeit an der Oberfläche absorbiert zu werden ist für C_2H_2 um zwei Größenordnungen geringer als für CH_3 . Da die Dichte von C_2H_2 an der Substratoberfläche die von CH_3 in TPCVD Prozessen ebenfalls um bis zu 2 Größenordnungen übersteigt, kann es ebenfalls bedeutsam für das Wachstum von Diamantschichten [Lar99] sein.

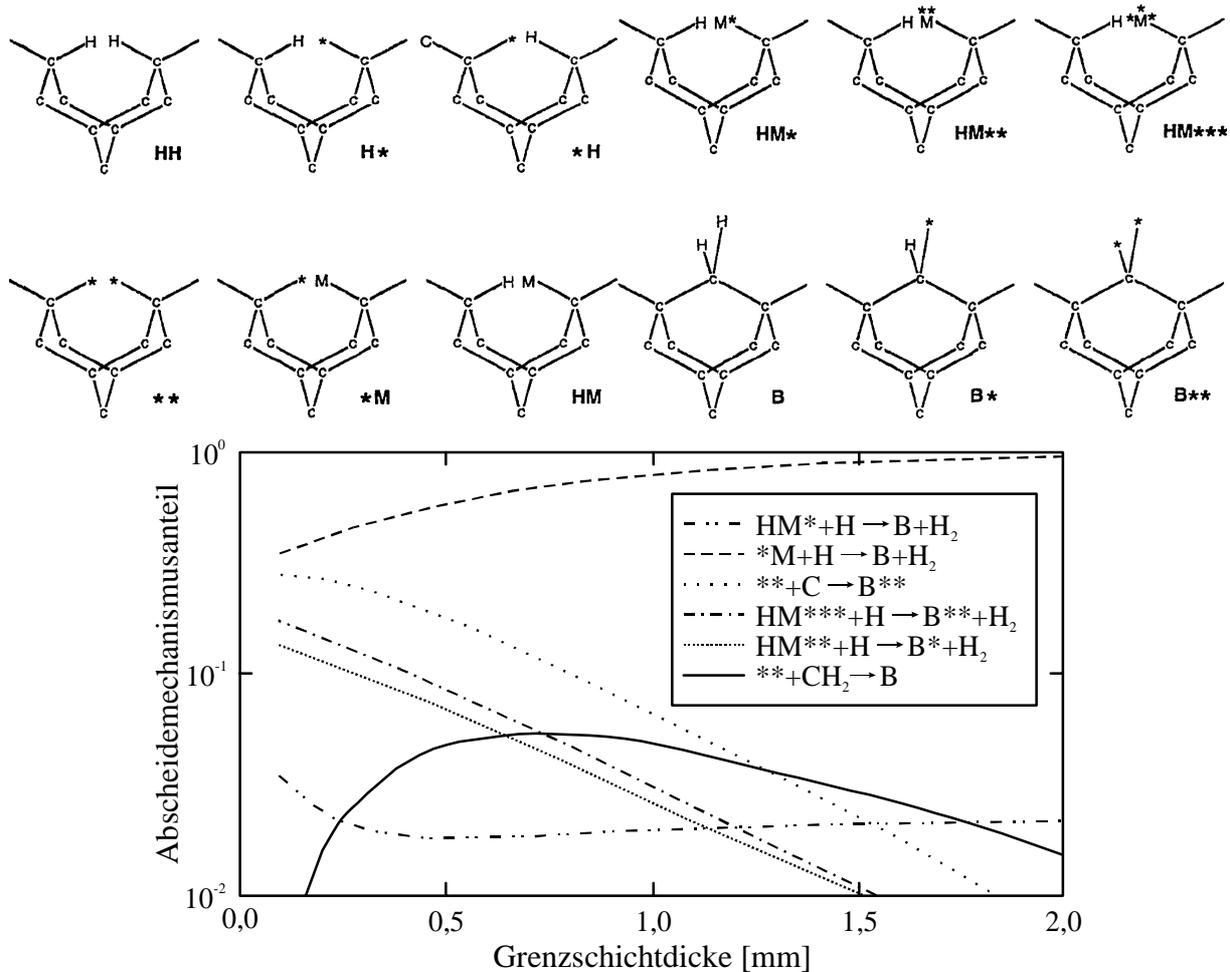


Abbildung 12: Mögliche Oberflächenzustände einer Diamantschicht (oben) und Anteile der wesentlichen Schichtbildungsreaktionen in TPCVD Prozessen abhängig von der Grenzschichtdicke (unten) (Ar / H_2 / CH_4 Verhältnis 11:1:0,02) [Yu94]

Unter der Voraussetzung, dass die Schichtbildung bei der Si-C-N Synthese über vergleichbare Mechanismen wie bei der Diamantsynthese erfolgt, ist zum Erzielen hoher Depositionsraten das Einstellen geringer Grenzschichtdicken an der Substratoberfläche erforderlich. Somit sind Prozesse, die bei hohen Gasgeschwindigkeiten arbeiten, vorteilhaft. Dabei ist von einer durch atomares Silicium und atomaren Kohlenstoff dominierte Schichtbildung auszugehen.

2.3.4 Keimbildung im Plasmastrahl

Neben der Keimbildung auf einem Substrat kann auch bereits im Plasmastrahl Keimbildung auftreten. Wie bereits unter 2.3.1 erläutert, kann die Bildung niedermolekularer Verbindungen gegenüber dem reinen Dampf atomarer Spezies energetisch begünstigt sein. Diese Verbindungen können bei ausreichender Übersättigung des Dampfes zu stabilen Partikeln anwachsen. Seit den späten 80er Jahren werden Untersuchungen zur Modellierung und mathematischen Beschreibung der Partikelbildung in thermischen Plasmastrahlen durchgeführt.

Girshick et al. begannen mit eindimensionalen Modellen die Wirkung der sich verändernden Bedingungen innerhalb eines thermischen Plasmastrahls sowohl für metallische Systeme, am Beispiel von Eisen [Gir88, Gir89], als auch für keramische Systeme am Beispiel von MgO [Gir90] zu untersuchen. Auf Grund der Eindimensionalität konnten nur mittlere Temperatur-Zeit-Funktionen berücksichtigt werden. Der Einfluss radialer Monomerbewegungen in Folge Konzentrationsgradientenbedingter Diffusion oder Thermophorese (Beschleunigung eines Teilchens in kalte Zonen in Folge von richtungsabhängig unterschiedlichen Impulsüberträgen auf Grund von Temperaturunterschieden in seiner Umgebung) kann ebenso wenig berücksichtigt werden wie Einflüsse durch Monomer- und Partikelverluste in Folge der Deposition auf Reaktorwänden, die sich auf den Monomerpartialdruck des zu synthetisierenden Materials auswirken.

Die Modelle gehen von einer vollständigen Dissoziation der Ausgangsstoffe, wie es in thermischen Plasmen möglich ist, ausschließlich elektrisch neutralen und kugelförmigen Partikeln sowie einer konstanten Abkühlrate im betrachteten Temperaturintervall aus. Für das Partikelwachstum wird eine untere Grenztemperatur festgelegt. Das Bilden von Aggregaten in Folge von van der Waals'schen Kräften wird nicht berücksichtigt.

In einem ersten Ansatz gehen Girshick et al. [Gir88] davon aus, dass das Verdampfen von Partikeln gegenüber ihrer Kondensation vernachlässigbar ist. Für den Beginn des Ereignisses der Partikelkondensation wird das Erreichen eines bestimmten Übersättigungsverhältnisses der Dampfphase festgelegt. Von diesem Zeitpunkt an werden alle Stoßprozesse der Ausgangsteilchen als effektiv vorausgesetzt. Das bedeutet, dass zwei Teilchen mit x bzw. y Monomeren bei ihrem Zusammentreffen zu einem Partikel mit $z = x + y$ Monomeren koagulieren. Dieses Modell gibt Aufschluss über die generellen Zusammenhänge zwischen den Prozessbedingungen und dem resultierenden Partikeldurchmesser. Die wesentlichen Faktoren zur Kontrolle der Partikelgröße sind die Abkühlrate und der Partialdruck des zu synthetisierenden Stoffs.

In einer weiteren Entwicklungsstufe des Modells berücksichtigen Girshick et al. [Gir89] das Verdampfen von Partikeln. Die Kondensation stabiler Partikel erfolgt beim Erreichen eines kritischen Durchmessers $d_{krit.}$ durch Stossprozesse bei simultaner Berücksichtigung des Verdampfens. Neben den materialspezifischen Größen Oberflächenspannung σ und Monomervolumen $V_{Mon.}$ gehen die von der Prozessführung abhängigen Parameter Temperatur T und Übersättigung S in die Berechnung wie folgt ein:

$$d_{krit.} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot V_{Mon.}}{k \cdot T \cdot \ln S} \quad (\text{Gl. 3})$$

mit:	$d_{krit.}$:	Kritischer Partikeldurchmesser
	σ :	Oberflächenspannung
	$V_{Mon.}$:	Monomervolumen
	k :	Boltzmann Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
	T :	Temperatur
	S :	Übersättigung

In Folge der Partikelbildung nimmt die Übersättigung abrupt ab, so dass keine weiteren Partikel kondensieren, sondern Monomere und Cluster durch Stossprozesse mit stabilen Partikeln zu deren Wachstum beitragen. Je höher die Abkühlrate ist, um so niedriger ist die Temperatur, bei der das Kondensieren von Partikeln einsetzt. Mit abnehmender Temperatur steigt die Übersättigung, so dass die kritische Keimgröße abnimmt. Darüber hinaus sinkt die Zeit für Partikelwachstumsprozesse. Daher nimmt der Durchmesser der synthetisierten Partikel mit steigender Abkühlrate ab und die Partikelanzahl zu.

Bei der Modellierung der Kondensation keramischer MgO Partikel wird die Kinetik chemischer Reaktionen mit der Dynamik des Aerosols gekoppelt betrachtet [Gir90]. MgO ist ein besonders einfaches System, da MgO als Monomer in der Gasphase vorliegt, während bei Al_2O_3 , AlO oder Al_2O vorliegen, so dass heterogene Reaktionen in der Gasphase oder Festphasenreaktionen ablaufen müssen. In Ermangelung von Daten zur Reaktionskinetik bei hohen Temperaturen werden aus der Theorie der chemischen Kinetik (Stossraten und Dissoziationsenergien, Aktivierungsenergien werden vernachlässigt) Maximalwerte berechnet und im Folgenden der Einfluss sinkender Raten betrachtet.

Unter Gleichgewichtsbedingungen ist bei ca. 2.500 K von einsetzender Partikelkondensation auszugehen, während die angenommene Abkühlrate dies bis ca. 2.250 K unterdrückt. Die

Verarmung an MgO Monomeren bewirkt die rasche Bildung von MgO aus gasförmigem Mg und O, die wiederum auf den entstandenen Partikeln kondensieren. Darüber hinaus koagulieren stabile Partikel. Obwohl die ermittelte Temperatur, bei der Partikel kondensieren, nur ca. 72% der Schmelztemperatur von MgO beträgt, geht das Modell von kreisrunden Schmelztropfen aus. Da die ermittelte kritische Keimgröße ca. 10 bis 20 MgO Monomere beträgt, ist diese Annahme sinnvoll, denn für extrem kleine Partikel sind geringere Schmelztemperaturen als für makroskopisches Material zu erwarten. Da sowohl kreisrunde als auch facettenreiche Partikel in experimentellen Arbeiten synthetisiert werden, muss davon ausgegangen werden, dass die Annahme nur teilweise zutrifft.

Sowohl hohe Abkühlgeschwindigkeiten als auch geringe Konzentrationen der Ausgangsstoffe, begünstigen in Folge einer hohen Übersättigung bei einsetzender Partikelkondensation das Bilden vieler, kleiner Partikel. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktionskinetik nicht um mehr als eine Größenordnung zu hoch eingeschätzt wurde, ist der Einfluss auf die resultierende Partikelgröße gering. Erst bei um zwei Größenordnungen geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten wirkt sich die Reaktionskinetik in einer wesentlichen Abnahme des resultierenden Partikeldurchmessers aus, da ein relativ hoher Anteil des Magnesiums in der Dampfphase nicht zu MgO reagiert und das Modell keine Kondensation von Mg auf der Partikeloberfläche bei nachträglicher Oxidation berücksichtigt. Die große spezifische Oberfläche der Partikel stellt die Oxidation kondensierenden Magnesiums geradezu sicher, so dass bei deutlich verlangsamter Reaktionskinetik dieser Mechanismus einbezogen werden müsste.

Reale Plasmasyntheseprozesse können auf Grund von Wärmeverlusten an den Kammerwänden und den daraus resultierenden radialen Temperaturgradienten nicht eindimensional mit konstanter Abkühlrate betrachtet werden. Für präzisere Modelle muss die Temperaturfunktion entlang der Trajektorien der Monomere bekannt sein. Die im Folgenden entwickelten Modelle von Bilodeau et al. [Bil92] und Girshick et al. [Gir93c] sind zweidimensional und berücksichtigen auch die radiale Bewegung der Monomere in Folge von Thermophorese und konzentrationsgradientenbedingter Diffusion. Bilodeau et al. berücksichtigen Koagulationsprozesse nur bis zum Erreichen der Schmelztemperatur des zu synthetisierenden Stoffes, wobei keine Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser einbezogen wird. Somit ist die Annahme kreisrunder Partikel sinnvoll. Allerdings wird in beiden Modellen der Kelvin Effekt, der die Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Partikeldurchmesser beschreibt, vernachlässigt. Statt dessen wird für die spezifische Oberflächenenergie der Partikel die Oberflächenspannung der flachen Flüssigkeit mit ihrem Dampf eingesetzt. Da der Gleichgewichtsdampfdruck über der Oberfläche kleiner Partikel höher ist als über einer ebenen Fläche, wirkt sich diese Annahme

in der Simulation in einer bei zu hoher Temperatur und somit zu niedriger Übersättigung einsetzenden Partikelkondensation, aus. Daher ist der berechnete Partikeldurchmesser größer als unter Berücksichtigung des Kelvin Effekts.

Girshick kann durch in-situ Analysen während der Synthese nanoskaliger Eisenpartikel eine hervorragende Übereinstimmung mit den berechneten mittleren Partikeldurchmessern nachweisen. Allerdings ist die berechnete Standardabweichung wesentlich geringer als die experimentell ermittelte. Dem Modell entsprechend entstehen Partikel bei der Diffusion bzw. der Konvektion über die 1.600 K Isotherme. Da die synthetisierten Partikel im Wesentlichen kugelförmig sind, ist davon auszugehen, dass die Annahme des Kondensierens von Flüssigkeitströpfchen zulässig ist, obwohl die Schmelztemperatur des Eisens mit 1.808 K höher ist als die des Dampfes bei der simulierten Kondensation, so dass auch ein direkter Übergang in den festen Zustand denkbar wäre.

Die vorgenannten Arbeiten führten unter der Zielsetzung eine möglichst eindimensionale Strömung zu erhalten, um enge Partikelgrößenfraktionen zu synthetisieren, zum Einsatz von angepassten Düsen und zur Entwicklung des unter 2.2.6 erwähnten HPPD Prozesses. In diesem werden gezielt Partikel synthetisiert, um diese mit hoher Geschwindigkeit auf einem Substrat abzuschneiden. Bislang steht die Synthese von Silicium und SiC aus SiCl₄ (und CH₄) im Mittelpunkt dieser Forschungen [Rao95a, Rao95b]. Für die Auslegung der Synthese von Silicium findet das von Girshick et al. [Gir93c] entwickelte Modell Anwendung. Für einen detailliert betrachteten Fall setzt die Kondensation von Partikeln bei 33facher Übersättigung von Siliciummonomeren, was einer kritischen Clustergröße von 7 bis 8 Atomen entspricht, ein. Nach dem Bilden von Partikeln sinkt die Übersättigung bei weiterer Kondensation auf der Oberfläche der Partikel und nahezu vollständigem Verbrauch der Monomere auf ca. 27fache Übersättigung ab. Die Prozessdauer für das nahezu vollständige Kondensieren des Dampfes beträgt ca. 30 µs. Am Düsenausgang wird ein mittlerer Partikeldurchmesser von 2 nm errechnet. In-situ Analysen der Partikelgröße hinter dem Düsenausgang weisen ein Wachsen in Folge von Koagulation auf mittlere Durchmesser von 10 nm nach.

Die Partikelgrößenverteilung bei der Synthese von SiC ist in erster Näherung identisch mit der von Silicium bei gleichen Prozessparametern mit Ausnahme der Zugabe von Methan als Reaktionsgas [Rao 95a]. Da das molare Volumen von SiC lediglich 3 % größer ist als das von Silicium, was einer Zunahme des Durchmessers um lediglich 1 % für den Übergang von Silicium zu SiC entspricht, kann geschlossen werden, dass zunächst Siliciumpartikel kondensieren, die anschließend karburisiert werden. Diese These wird dadurch gestützt, dass neben SiC auch Si in Pulvern aus SiCl₄ und CH₄ detektiert wird [Rao95b]. Erst bei hohem CH₄ Über-

schuss (7,5fache Flussrate gegenüber SiCl_4) wird ausschließlich SiC detektiert. 2 nm Partikeldurchmesser entsprechen im Fall von Silicium ca. 7 Atomen. Auf Grund des hohen Kohlenstoffangebots, insbesondere in atomarer Form, und den hohen Temperaturen erscheint eine Karburisierung in Folge von Diffusion möglich. Auch das weitere Partikelwachstum in Folge Koagulierens, das wesentlich mehr Zeit in Anspruch nimmt als das Kondensieren von Partikeln, schließt chemische Reaktionen auf der extrem großen spezifischen Oberfläche der Siliciumpartikel mit Diffusion ins Partikelinnere nicht aus.

Bei der Synthese von Siliciumpartikeln wird eine hohe Dichte erzielt. Die Form der Partikel ist für geringe Durchmesser unregelmäßig kantig. Bei Partikeln mit größeren Durchmessern ist von einem Partikelaggregat auszugehen. Dabei legt die Form der Aggregate ein teilweises Verschmelzen nahe. Dagegen werden bei der Synthese von SiC auch bei geringen Durchmessern Partikelaggregate erhalten. Die Aggregate weisen klar unterscheidbare Partikel auf, so dass eher von einem Zusammensintern auszugehen ist. Die kantige Form der Partikel legt nahe, dass diese in einem gasförmig - fest Phasenübergang entstehen. Auf Grund des wesentlich höheren Oberflächendiffusionskoeffizienten von Silicium im Vergleich zu SiC, lässt sich die höhere Dichte von Partikeln bei der Silicium Synthese im Vergleich zu SiC erklären.

Es ist auszuschließen, dass die SiC Partikelbildung durch Karburisierung von Siliciumschmelztröpfchen erfolgt. Nach dem Schmelzen mikroskopischen Siliciumpulvers in einem methanhaltigen Plasma kann an der Oberfläche aufgefangener Partikel keine SiC Bildung nachgewiesen werden [Git96].

2.3.5 Deposition nanoskaliger Partikel auf Substraten

Die Deposition nanoskaliger Partikel ist bislang kaum erforscht. Blum et al. gehen davon aus, dass die Partikel im HPPD Prozess inert auf dem Substrat aufprallen [Blu99]. Es wird beobachtet, dass mit zunehmender Temperatur eines Molybdänsubstrats die Schichthärte, Haftfestigkeit, Kristallinität und der E-Modul steigen. Bei 250 °C Substrattemperatur werden röntgenamorphe Schichten synthetisiert, während bei 700 °C β -SiC und Mo_2C detektiert werden. Die Bildung röntgenamorpher Schichten bei niedrigen Substrattemperaturen kann auf die hohen Abkühlraten beim Auftreffen auf kalte Substrate zurückgeführt werden. Bei hohen Substrattemperaturen ist zum einen die Abkühlrate geringer. Zum anderen ist weniger Aktivierungsenergie zum Bilden von Kristallen notwendig. Mit steigender Substrattemperatur nimmt auch die Dichte der Schichten zu (80% der theoretischen SiC Dichte für Substrattemperaturen von 700°C), was auf die verbesserte Möglichkeit für Platzwechsellvorgänge zurückgeführt werden kann.

Yamaguchi et al. modellieren die Gestaltänderung, die ein Cluster eines Materials mit einem kubisch flächenzentrierten Gitter, einer Schmelztemperatur von 1.680 K und einem Durchmesser von 2 nm (entspricht 418 Atome) auf der 111 Oberfläche eines gleichartigen Materials in Abhängigkeit von der Substrat- und Clustertemperatur erfährt [Yam99]. Sowohl hohe Cluster- als auch Substrattemperaturen begünstigen das Abflachen der Cluster auf dem Substrat. Eine hohe Substrattemperatur bedeutet eine hohe Beweglichkeit von Atomen auf der Oberfläche, so dass sich die Cluster einem Tropfen ähnlich abflachen. Insbesondere hohe Clustertemperaturen begünstigen das Aufbrechen der Clusterstruktur und schließlich das Abdampfen einzelner Atome in Folge der geringen Kohäsion. Beim Überschreiten einer bestimmten Clustertemperatur steigt der Umgestaltungsgrad deutlich an, was das Ausbilden flacher Clusterstrukturen ermöglicht.

Die Untersuchungen von Yamaguchi et al. berücksichtigen keinen Einfluss kinetischer Energie der Cluster, die zu einem noch stärkeren Abflachen führt. Bislang liegen keine Analysen zur Auftreffgeschwindigkeit von Clustern aus einem Plasmastrahl auf einem Substrat vor, so dass der Beitrag der kinetischen Energie nicht quantifiziert werden kann. Auf Grund der geringen Partikelmasse ist von einem starken Abbremsen der Cluster vor dem Substrat auszugehen. Eine umfassende Modellierung der Mechanismen zur Schichtbildung aus Clustern erfolgte bislang nicht.

3. Ziele

Hartstoffe auf der Basis von Silicium - SiC, Si₃N₄ sowie ternäre Si-C-N Verbindungen - bieten ein hohes Potenzial für den Schutz von Bauteilen, die starken Verschleiß- und Korrosionsbeanspruchungen insbesondere bei hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Auf Grund ihres inkongruenten Schmelzverhaltens lassen sich diese Werkstoffe allerdings nur über einen Syntheseweg herstellen.

Stand der Technik zum Herstellen von SiC Schichten sind rein thermisch aktivierte oder plasma unterstützte CVD Verfahren sowie Tauchbeschichtungen. Diese Prozesse sind auf Grund der geringen Abscheideraten sehr zeitaufwendig und erfüllen daher häufig nicht die logistischen und ökonomischen Anforderungen an einen industriellen Produktionsprozess.

In dieser Arbeit werden erstmalig flüssige Precursoren für die Synthese von Si-C-N Schichten in thermischen Plasmen (TPCVD) eingesetzt. Ziel ist es, den Einfluss der Precursorstruktur und der Prozessparameter auf die Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schichten sowie die Abscheiderate zu untersuchen. Dabei sollen Prozessparameterfelder für das reproduzierbare Herstellen von Schichten mit definierter Struktur und Morphologie bestimmt werden. Damit wird die Grundlage für anwendungsspezifische Optimierungen der Schichteigenschaften erarbeitet.

Darüber hinaus gilt es, die plasmachemischen Reaktionen zu erfassen und die Mechanismen der Schichtabscheidung in Abhängigkeit von den Prozessparametern abzuleiten. Damit werden auch die prinzipiellen Grundlagen für die Hochratesynthese anderer Schichtwerkstoffe aus flüssigen Ausgangsstoffen mittels TPCVD erarbeitet.

4. Methodische Vorgehensweise

Methodisch ist die Arbeit so angelegt, dass die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Substratwerkstoff, Precursoren, Prozessführung und der Mikrostruktur der Schichten aufgeklärt werden. Die Auswahl der Substratwerkstoffe erfolgt vor dem Hintergrund potenzieller Anwendungsfelder für Si-C-N Schichtsysteme. Bei der Precursorauswahl sind neben wirtschaftlichen und arbeitssicherheitstechnischen Aspekten aus wissenschaftlicher Sicht die molaren Verhältnisse von Si zu C und N zu berücksichtigen und systematisch zu variieren. Um den Einfluss der Prozessführung zu klären, muss ein möglichst weiter Parameterbereich für die Temperatur- und Geschwindigkeitsfelder untersucht werden. Hieraus resultiert der Einsatz unterschiedlicher Plasmabrenner, deren Plasmastrahlen unter den Prozessbedingungen umfassend charakterisiert werden. In der Korrelation der Schichtmorphologie und -struktur mit den Prozessbedingungen und den Precursoren werden unter Zuhilfenahme prozessdiagnostischer Mittel die Abscheidemechanismen erarbeitet.

4.1 Substratwerkstoffe

Für TPCVD Prozesse können prinzipiell alle Werkstoffe als Substrat eingesetzt werden, die unter den Prozessbedingungen beständig sind. Zum einen muss der Schmelzpunkt hoch genug sein, um eine ausreichende Substrattemperatur für das Wirken der Schichtbildungsmechanismen an der Oberfläche zu ermöglichen. Zum anderen muss der Dampfdruck niedrig genug sein, damit das zu beschichtende Bauteil in der Niederdruckatmosphäre und insbesondere bei Wärmezufuhr durch den Plasmastrahl nicht verdampft. Wenn das Gefüge des zu beschichtenden Werkstoffs nicht beeinträchtigt werden darf, kann die maximal zulässige Substrattemperatur auch deutlich weniger als die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur betragen.

Weitere Beschränkungen in der Substratmaterialwahl beziehungsweise weitere Anforderungen an die Prozessführung entstehen durch das thermische Ausdehnungsverhalten und die Reaktivität des Substratmaterials mit dem Beschichtungswerkstoff. Je höher der Unterschied der thermischen Ausdehnung von Substrat und Beschichtung ist, um so geringere Substrattemperaturen während der Schichtsynthese sind möglich, um das Entstehen unzulässiger Eigenspannungen oder gar das Versagen des Verbundes bei der Abkühlung zu vermeiden.

Besteht die Möglichkeit chemischer Reaktionen zwischen Substrat und Beschichtung unter den Prozessbedingungen, so sind zumindest niedrige Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Elemente in den Reaktionszonen notwendig, um ein unzulässiges Wachstum einer Reaktionsschicht zu vermeiden und die Schichtbildung zu erlauben. Silicium und Kohlenstoff gehen mit einer Vielzahl von Metallen bereits im festen Zustand bei erhöhten Temperaturen Reaktionen

ein. Die Reaktionen zwischen SiC und den Metallen Fe, Ni, Co und Pt sind für Temperaturen ab 900 °C bereits Gegenstand umfassender Untersuchungen gewesen [Cho91, Pel99]. Andere Arbeiten weisen schon bei 700 °C Reaktionen zwischen SiC und Fe, Co oder Ni nach [Jac83]. Für die Systeme SiC / Ni und SiC / Pd reichen sogar Temperaturen von 500 °C für erste Reaktionen im festen Zustand aus und im Kontakt zu Silicium starten die Reaktionen von Ni und Pd bei noch niedrigeren Temperaturen [Pai85]. Unter Berücksichtigung der maximal zulässigen Substrattemperatur und der Kühlleistung des Substrathalters beschränkt die thermische Leitfähigkeit die zulässige Dicke des Substrats.

Substratauswahl

Als Substrate kommen zunächst Silicium (100) Wafer zum Einsatz, die auf Grund der zu SiC ähnlichen Kristallstruktur optimale Aufwuchsbedingungen bieten. Zudem bieten diese Substrate die Möglichkeit, Hinweise auf bevorzugte Aufwuchsorientierungen zu erhalten. Darüber hinaus werden typische Vertreter unterschiedlicher metallischer Strukturwerkstoffe ausgewählt. Neben dem Baustahl S235JR (1.0037, St 37-2), dem rostfreien austenitischen Stahl X5CrNi18-10 (1.4301), Al 99,5 und der Aluminiumknetlegierung Al Mg 1,5, Kupfer und Cu Zn 10 wird auch Titan 99,9 beschichtet.

Um den Einfluss sehr hoher Substrattemperaturen untersuchen zu können, kommt auch Molybdän zum Einsatz. Als Strukturwerkstoff hat Molybdän bislang nur selten Anwendung gefunden. Daher werden auch Mo Beschichtungen mittels atmosphärischen Plasmaspritzens (APS) hergestellt. Die verwendeten Prozessparameter sind in **Tabelle 1** aufgeführt. Die Untersuchungen an APS Molybdän beschichteten Substraten beinhalten das Erfassen des Einflusses unterschiedlicher Oberflächenzustände (wie gespritzt, oxidfrei, geschliffen).

Schließlich kommen auch keramische Verbundwerkstoffe als Substrate zum Einsatz. An mittels CVI hergestellten C / SiC Verbunden wird der Einfluss unterschiedlicher Oberflächenzustände (wie hergestellt, geschliffen, beschichtet mit CVD SiC) auf die Schichtsynthese analysiert. Die für die Schichtabscheidung relevanten thermomechanischen Eigenschaften der eingesetzten Substratwerkstoffe sind in **Tabelle 2** aufgeführt. Das breite Spektrum erlaubt das Isolieren kritischer Eigenschaften für die TPCVD Synthese von Si-C(-N) Schichten.

Vor dem Beschichten werden die metallischen Substrate geschliffen, um Reaktionsschichten oder Beläge aus der Fertigung von der Oberfläche zu entfernen, und in einem ultraschallgestützten Äthanol- oder Hexanbad gereinigt.

Tabelle 1: Parameter zum Herstellen von Mo Beschichtungen mit Tekna APS DC Brenner und Metco 63 N Pulver (Sulzer Metco AG), $45 < d < 75 \mu\text{m}$

Parameter	Werte
Generatorleistung [kW]	27,5
Plasmastrom [A]	500
Spritzabstand [mm]	100
Primärgas:	Argon
Flussrate [l/min]	35
Sekundärgas:	Wasserstoff
Flussrate [l/min]	7
Trägergas:	Argon
Flussrate [l/min]	5
Pulverförderrate [g/min]	37,5

Tabelle 2: Materialeigenschaften der eingesetzten Substratwerkstoffe

Werkstoff	T_m [K]	λ_{RT} [W/m·K]	α_{RT} [10^{-6}K^{-1}]	E_{RT} [GPa]	ρ_{RT} [g/cm ³]
S235JR	1800	50	12	210	7,9
X5CrNi18-10	1780	15	18	190	8,0
Al 99,5	930	220	23	70	2,7
Al Mg 1,5	930	150	23	70	2,7
Cu	1360	360	17	130	8,9
Cu Zn 10	1310	180	18	125	8,8
Ti	1940	22	8,5	110	4,5
Si	1690	150	2,5	135	2,3
Mo	2895	140	4,5	325	10,3
C / SiC	Zers. 2820	125	1,8	190	2,5
Graphit	Subl. 4100	90	2,5	30	2,3
SiC (bulk)	Zers. 2820	100	5,0	400	3,2
Si ₃ N ₄ (bulk)	Zers. 2170	25	3,0	300	3,2

4.2 Precursoren

Prinzipiell lassen sich zur Synthese von Si-C(-N) Schichten SiC und / oder Si₃N₄ Pulver einsetzen. Die Pulver dürfen nicht zu fein sein, um auf Grund ihrer Neigung zum Agglomerieren die Pulverzufuhr zu verstopfen, und müssen andererseits fein genug sein, um innerhalb der kurzen Interaktionszeit mit dem Plasma vollständig zu verdampfen. Andernfalls würde die sich bildende Schicht und eventuell darüber hinaus auch das Substrat erosiv abgetragen.

Theoretisch können zur SiC Synthese auch Kohlenstoff- und Siliciumpulvermischungen eingesetzt werden. Dem Zustandsdiagramm von Kohlenstoff ist zu entnehmen, dass für das vollständige Verdampfen in Abhängigkeit vom Prozessdruck Temperaturen von über 4.500 K notwendig sind, so dass die Anforderungen an die Prozessführung sehr hoch wären.

Der am häufigsten in konventionellen CVD Prozessen verwendete Silicium Precursor, der unter Normalbedingungen gasförmig vorliegt, ist SiH₄ ($T_m = -185\text{ °C}$, $T_b = -112\text{ °C}$). Der Einsatz von SiH₄ stellt erhebliche Anforderungen an den Arbeitsschutz, da es giftig, hochexplosiv und bereits unter Normalbedingungen selbstentflammend ist. Im Hinblick auf die Schichteigenschaften begünstigt die Verwendung von SiH₄ beim Einsatz kalter Plasmen den Einbau von Si-H Bindungen in die Schicht, wodurch insbesondere die thermische Stabilität beeinträchtigt wird. Für den Einsatz thermischer Plasmen ist wegen der hohen Energiedichte im Plasmastrahl von einer vollständigen Dissoziation auszugehen, so dass keine nachteilige Auswirkung auf die Schichteigenschaften zu erwarten ist.

Auch das wesentlich preisgünstigere, unter Normalbedingungen flüssige SiCl₄ ($T_m = -70\text{ °C}$) wird fast ausschließlich gasförmig dem Beschichtungsprozess zugeführt. Schon unter Normalbedingungen verdampft SiCl₄ ($T_b = 57,6\text{ °C}$). Auf Grund des korrosiven Charakters des Chlors entstehen ebenfalls hohe Anforderungen an den Personen- und Maschinenschutz. Weiterhin können bereits geringe Gehalte in die Schicht eingebauten Chlors den Schichtverbund durch Korrosion im Übergangsbereich zum Substrat zerstören.

Die vorgenannten Silicium Precursoren können in Abhängigkeit vom gewünschten Beschichtungswerkstoff mit Kohlenstoff und / oder Stickstoff Precursoren gemischt werden. Am häufigsten kommen reine Kohlenwasserstoffe als Kohlenstoff Precursoren zum Einsatz. Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome steigt die Siedetemperatur (**Tabelle 3**). Trotz unterschiedlicher Strukturen der Kohlenwasserstoffe, lässt sich mit Ausnahme des Neopentans eine klare Grenze für den Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand unter Normalbedingungen bei Überschreiten einer Menge von 5 Kohlenstoffatomen ziehen. Da TPCVD Prozesse in der Regel bei reduziertem Druck ausgeführt werden, entspricht der gasförmige Zustand für diese Moleküle auch ohne Wärmeübertrag dem Gleichgewichtszustand.

Beim Einsatz von Wasserstoff im Plasmagas ist auch das Verwenden sauerstoffhaltiger Precursoren denkbar. Aus Untersuchungen zur Diamantsynthese mittels DC Plasmajet CVD geht hervor, dass mit dem sauerstoffhaltigen Azeton (C_3H_6O) gegenüber dem reinen Kohlenhydrat Pentan (C_5H_{12}) höhere Depositionsraten und höhere Wirkungsgrade in Bezug auf den Einbau von Kohlenstoffatomen in die Diamantschicht erzielt werden [Asm99]. Es ist zu berücksichtigen, dass der Sauerstoff mit dem Schichtwerkstoff - reinem Kohlenstoff - ausschließlich flüchtige Verbindungen eingeht, so dass ein Einbau in die Schichtstruktur nicht möglich ist. Sauerstoffhaltige Kohlenstoff Precursoren sind auch bei kleiner Molekülgröße unter Normalbedingungen fast ausschließlich flüssig (**Tabelle 3**). Formaldehyd und Dimethylester sind Ausnahmen, die beide in der Molekülstruktur zumindest ausreichend Wasserstoffatome enthalten, um den Sauerstoff unter Bildung von Wasserdampf dem Schichtbildungsprozess zu entziehen.

Als reiner Stickstoff Precursor kann neben N_2 auch Ammoniak eingesetzt werden. Stickstoff bietet sich als Precursor an, da es dem Prozess auf Grund seines inerten Charakters in Bezug auf die Bauteile von Plasmabrennern als Plasmagas zugeführt werden kann und dissoziiert, homogen verteilt im Strahl vorliegt. Zudem ist es sehr preisgünstig und erlaubt auf Grund seines gasförmigen Zustands ein einfaches Kontrollieren der Flussrate. Ammoniak bietet den Vorteil einer höheren Reaktivität als Stickstoff und kann ebenfalls ohne großen Aufwand im gasförmigen Zustand dem Prozess zugeführt werden. Allerdings ist Ammoniak entflammbar, giftig, ätzend und umweltschädigend, so dass von Seiten der Arbeitssicherheit wesentlich höhere Anforderungen bestehen.

Zur Synthese von Si-C-N Schichten können auch Precursoren, die sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff enthalten, eingesetzt werden. Über die Substitution von Wasserstoffatomen am Ammoniakmolekül durch Methylfunktionen werden Methylamine, die N / C Verhältnisse von 1:1, 1:2 und 1:3 aufweisen, zugänglich.

Auch Silicium und Kohlenstoff können gemeinsam über einen Precursor dem Prozess zugeführt werden. Aus der Substitution von Chloratomen am $SiCl_4$ Molekül durch Methylfunktionen entstehen Methylsilane, die Si / C Verhältnisse von 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4 aufweisen. Mit sinkendem Si / C Verhältnis nimmt auch der Chloranteil ab. Auch Disilane mit Methyl- und Chlorfunktionen sind erhältlich. Für Tetramethyldichlor-, Pentamethylchlor- und Hexamethyldisilan ergeben sich Si / C Verhältnisse von 1:2, 1:2,5 und 1:3 (**Tabelle 4**).

Tabelle 3: Auswahl potenzieller Kohlenstoff und / oder Stickstoff Precursoren

Name	Summenformel	Struktur	T_b [°C]
Methan	CH ₄	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	-161,5
Ethan	C ₂ H ₆	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	-88,7
Propan	C ₃ H ₈	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-C-C- \\ \quad \quad \end{array}$	-42,2
Butan	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ -C-C-C-C- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	-0,5
Pentan	C ₅ H ₁₂	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \quad \\ -C-C-C-C-C- \\ \quad \quad \quad \quad \end{array}$	36,1
Ethen	C ₂ H ₄	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	-103,8
Propen	C ₃ H ₆	$\begin{array}{c} \diagup \quad \quad \\ C=C-C- \\ \diagdown \quad \end{array}$	-47,7
Buten	C ₄ H ₈	$\begin{array}{c} \diagup \quad \quad \quad \\ C=C-C-C- \\ \diagdown \quad \quad \end{array}$	-6,3
Penten	C ₅ H ₁₀	$\begin{array}{c} \diagup \quad \quad \quad \quad \\ C=C-C-C-C- \\ \diagdown \quad \quad \quad \end{array}$	30,0
Ethin	C ₂ H ₂	$-C \equiv C-$	-84,8
Propin	C ₃ H ₄	$-C \equiv C - \begin{array}{c} \\ C- \\ \end{array}$	-23,3
Propadien	C ₃ H ₄	$\begin{array}{c} \diagup \quad = \quad = \quad \diagdown \\ C=C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	-34,5
Trans-2-Buten	C ₄ H ₈	$\begin{array}{c} \quad \quad = \quad \quad \\ -C-C=C-C- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	0,9
Cyclopropan	C ₃ H ₆	$\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	-32,9
Cyclobutan	C ₄ H ₈	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \quad C \end{array}$	12,6
Cyclopentan	C ₅ H ₁₀	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \end{array}$	49,3
Isobutan	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \quad \quad \\ -C-C-C- \\ \quad \quad \end{array}$	-11,8

Isopentan	C_5H_{12}	$ \begin{array}{c} \\ -C- \\ \quad \quad \quad \\ -C-C-C-C- \\ \quad \quad \quad \end{array} $	27,9
Isobuten	C_4H_8	$ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C-C \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad C \end{array} $	-6,9
Neopentan	C_5H_{12}	$ \begin{array}{c} \\ -C- \\ \quad \quad \\ -C-C-C- \\ \quad \quad \\ \quad \quad -C- \\ \quad \quad \end{array} $	9,5
Methanol	CH_4O	$ \begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array} $	64,6
Ethanol	C_2H_6O	$ \begin{array}{c} \quad \\ -C-C-OH \\ \quad \end{array} $	78,3
Dimethylether	C_2H_6O	$ \begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \quad \end{array} $	-24,9
Methansäure	CH_2O_2	$ \begin{array}{c} \quad \quad OH \\ \quad \quad / \\ O=C \end{array} $	100,9
Ethansäure	$C_2H_4O_2$	$ \begin{array}{c} \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad C \\ \quad \quad / \quad \diagdown \\ O=C \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad OH \end{array} $	117,9
Formaldehyd	CH_2O	$ \begin{array}{c} \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad C \\ \quad \quad / \end{array} $	-19,2
Ethylenglycol	$C_2H_6O_2$	$ \begin{array}{c} \quad \\ HO-C-C-OH \\ \quad \end{array} $	197,4
Ammoniak	H_3N	$ \begin{array}{c} \\ -N \\ \end{array} $	-33,4
Methylamin	CH_5N	$ \begin{array}{c} \quad \\ -C-N \\ \quad \end{array} $	-6,3
Dimethylamin	C_2H_7N	$ \begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-N-C- \\ \quad \quad \end{array} $	6,9
Trimethylamin	C_3H_9N	$ \begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-N-C- \\ \quad \quad \\ \quad \quad -C- \\ \quad \quad \end{array} $	2,9

Chlorsilanmischungen, die das Potenzial zum Abzuscheiden von SiC Schichten haben, fallen in der Silicium- und Silikonindustrie als Abfallprodukt an [Leh90]. Allerdings resultieren aus der korrosiven Wirkung des Chlors der Precursoren mit hohem Si / C Verhältnis anlagenseitig

Anforderungen an die Beständigkeit der Komponenten. Zudem besteht die Möglichkeit, insbesondere bei niedrigen Substrattemperaturen, Chlor in die Schichtstruktur einzubauen.

Mit Siloxanen für die SiC und Silazanen für die Si-C-N Synthese stehen chlorfreie Single Precursoren zur Verfügung (**Tabelle 5**). Die Disiloxane TMDSO und HMDSO liegen ebenso wie die Disilazane TMDSZ und HMDSZ bei Raumtemperatur flüssig vor. Die Verbindungen mit sechs Methylfunktionen und somit einem Si / C Verhältnis von 1:3 weisen höhere Siedepunkte auf als die Verbindungen mit vier Methylfunktionen und einem Si / C Verhältnis von 1:2. In den Disilazanen beträgt das Si / N Verhältnis 1:0,5.

Das Nonamethyltrisilazan liegt unter Normalbedingungen im festen Zustand vor und weist eine tetraedrische Molekülstruktur mit einem Si / C Verhältnis von 1:3 einem Si / N Verhältnis von 1:0,33 auf, wobei die Siedetemperatur die Schmelztemperatur nur wenig übersteigt, so dass es sich insbesondere zum Flashverdampfen eignet.

In kommerziell erhältlichen zyklischen Siloxanen und Silazanen ist das Si / C Verhältnis konstant 1:2 und in den Silazanen beträgt das Si / N Verhältnis jeweils 1:1. Somit bieten zyklische Silazane einen relativ hohen Stickstoffanteil in einem Si-C-N Single Precursor. Allein Hexamethylcyclotrisilazan liegt unter Normalbedingungen flüssig vor. Unter den zyklischen Siloxanen ist nur das Hexamethylcyclotrisiloxan bei Normalbedingungen fest (Octamethylcyclotetrasiloxan $T_m = 17,5\text{ °C}$, $T_b = 175,5\text{ °C}$; Pentamethylcyclopentasiloxan $T_m = -108\text{ °C}$, $T_b = 168\text{ °C}$; Decamethylcyclopentasiloxan $T_m = -44\text{ °C}$, $T_b = 101\text{ °C}$; Dodecamethylcyclohexasiloxan $T_m = -3\text{ °C}$, $T_b = 245\text{ °C}$). Das Pentamethylcyclopentasiloxan nimmt mit einem Si / C und Si / O Verhältnis von jeweils 1:1 eine Sonderstellung ein.

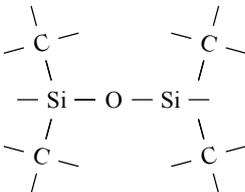
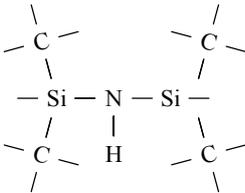
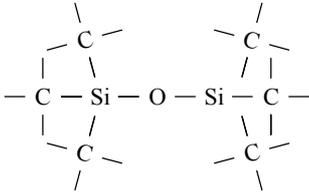
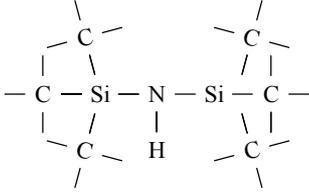
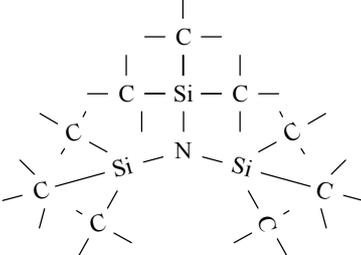
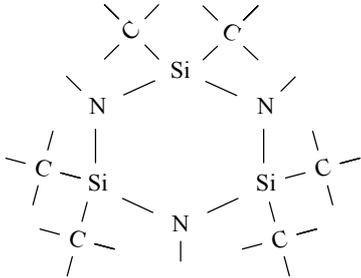
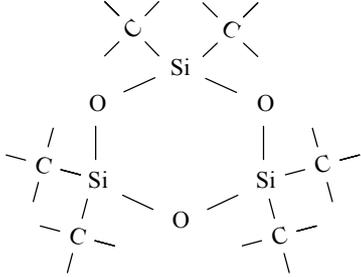
Auch die linearen Siloxane mit bis zu 5 Siliciumatomen sind unter Normalbedingungen flüssig. Mit steigender Kettenlänge nimmt das Si / O Verhältnis von 1:0,5 auf 1:0,8 ab. Enthalten die Siliciumatome an den Kettenenden zwei Bindungen zu Methylgruppen und eine weitere zu Wasserstoff, so ist das Si / C Verhältnis jeweils 1:2. Sind die Bindungen der Randatome durch drei Methylgruppen abgesättigt, so nimmt das Si / C Verhältnis mit sinkender Zahl der Siliciumatome von 1:2,4 für Dodecamethylpentasiloxan auf 1:3 für Hexamethyldisiloxan ab.

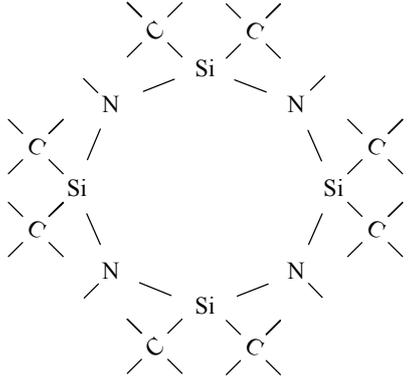
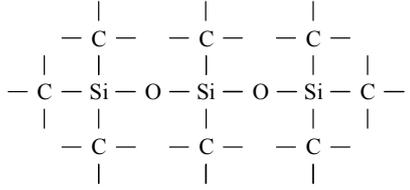
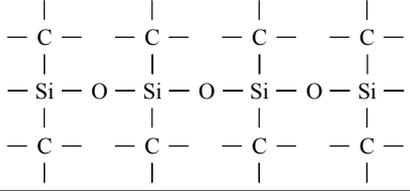
Tabelle 4: Von Chlorsilanen abgeleitete Methylsilane als potenzielle SiC Precursoren

Name	Si : C Verhältnis	Struktur	T_b [°C]	Arbeits- sicherheit*
Silicium- tetrachlorid SiCl_4	-	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{Si} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	57,6	reizend
Trichlor- methylsilan CH_3SiCl_3	1 : 1	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{Si} - \text{C} - \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	66,4	reizend, entflammbar
Dichlor- dimethylsilan $\text{C}_2\text{H}_6\text{SiCl}_2$	1 : 2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ - \text{C} - \text{Si} - \text{C} - \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	69,5	reizend, entflammbar
Chlortri- methylsilan $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiCl}$	1 : 3	$\begin{array}{c} \\ - \text{C} - \\ \quad \\ - \text{C} - \text{Si} - \text{C} - \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	57,5	ätzend, entflammbar
Tetra- methylsilan $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$	1 : 4	$\begin{array}{c} \\ - \text{C} - \\ \quad \\ - \text{C} - \text{Si} - \text{C} - \\ \quad \\ - \text{C} - \\ \end{array}$	27	hochentzündlich
Tetramethyl- dichlordisilan $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}_2\text{Cl}_2$	1 : 2	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} - \text{Si} - \text{Si} - \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	~ 150	ätzend, hochentzündlich
Pentamethyl- chlordisilan $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}_2\text{Cl}$	1 : 2,5	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ - \text{C} - \text{Si} - \text{Si} - \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	134,5	reizend, entflammbar
Hexamethyl- disilan $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$	1 : 3	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ - \text{C} - \text{Si} - \text{Si} - \text{C} - \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	112,5	reizend, entflammbar

* gemäß ABCR Internet Katalog [Abc01]

Tabelle 5: Chlorfreie Singleprecursoren für die Si-C(-N) Schichtsynthese

Name	Si : C : N Verhältnis	Struktur	T_m / T_b [°C]	Arbeits- sicherheit*
Tetramethyl- disiloxan (TMDSO) $C_4H_{14}OSi_2$	1 : 2 : 0		- / 70,5	reizend, entflammbar
Tetramethyl- disilazan $C_4H_{15}NSi_2$	1 : 2 : 0,5		- / 99,5	entflammbar
Hexamethyl- disiloxan (HMDSO) $C_6H_{18}OSi_2$	1 : 3 : 0		-67 / 99	hochent- zündlich
Hexamethyl- disilazan (HMDSZ) $C_6H_{19}NSi_2$	1 : 3 : 0,5		-80 / 126	ätzend, gesundheits- schädlich, entflammbar
Nonamethyl- trisilazan $C_9H_{27}NSi_3$	1 : 3 : 0,33		69,5 / 75,5	reizend
Hexamethyl- cyclotrisilazan $C_6H_{21}N_3Si_3$	1 : 2 : 1		-10 / 187	gesundheits- schädlich, reizend
Hexamethyl- cyclotrisiloxan $C_6H_{18}O_3Si_3$	1 : 2 : 0		65 / 134	entflammbar, reizend

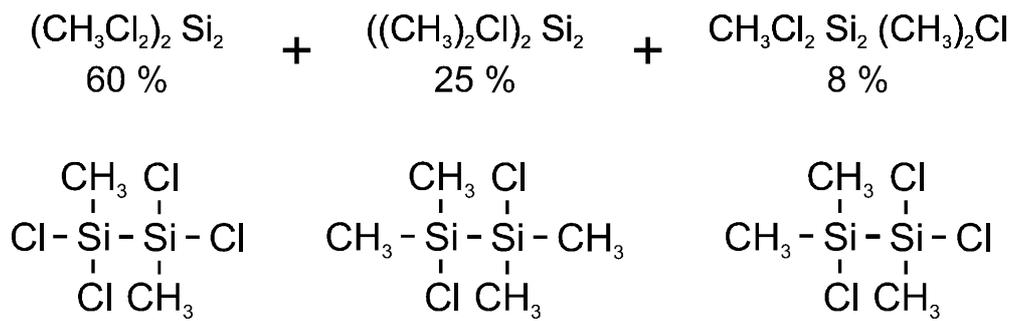
Octamethyl- cyclotetra- silazan $C_8H_{28}N_4Si_4$	1 : 2 : 1		65 / 134	entflammbar, reizend
Octamethyl- trisiloxan $C_8H_{24}O_2Si_3$	1 : 2,67 : 0		-86 / 152,5	entflammbar, reizend
Octamethyl- tetrasiloxan $C_8H_{26}O_3Si_4$	1 : 2 : 0		- / 169	entflammbar

* gemäß ABCR Internet Katalog [Abc01]

Precursorauswahl

Als chlorhaltiger Precursor kommt neben den handelsüblichen Monosilanen Trichlormethylsilan mit einem Si / C Verhältnis von 1:1 und Trimethylchlorsilan mit einem Si / C Verhältnis von 1:3, die als Modellprecursoren dienen, auch die Disilanfraktion der Abfallprodukte der Müller-Rochow Synthese zum Einsatz. Somit kann zum einen systematisch der Einfluss der Precursorstöchiometrie analysiert werden und zum anderen das Potenzial des TPCVD Verfahrens zur Verwertung von Abfallstoffen bei der Synthese hochwertiger SiC Schichten geprüft werden. Eine typische Zusammensetzung der Disilanfraktion ist in **Abbildung 13** wiedergegeben.

Darüber hinaus werden Aminodisilane in die Untersuchungen einbezogen. Die mittels NMR-Spektroskopie ermittelte Zusammensetzung der wesentlichen Bestandteile der Aminodisilane ist in **Abbildung 14** dargestellt. Es ergibt sich ein mittleres Si / C Verhältnis von 1:6,8, ein Si / N Verhältnis von 1:1,4 und ein Si / Cl Verhältnis von 1:0,4. Die Substitution von Chlor durch Diethylaminfunktionen an den Siliciumatomen resultiert zum einen in Si-C-N Single Precursoren und zum anderen in einem niedrigen Chlorgehalt, so dass die Anlagenkomponenten weniger belastet werden.



Molekülstrukturen untergeordneter Bedeutung:

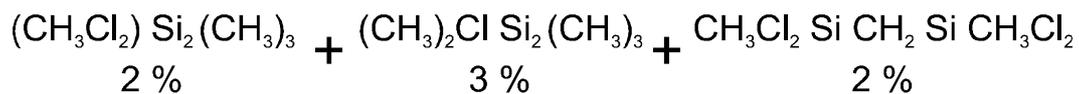


Abbildung 13: Typische Zusammensetzung der Disilanfraktion der Abfallprodukte aus der Müller-Rochow Synthese



Abbildung 14: Typische Zusammensetzung der eingesetzten Aminodisilane

Mit HMDSO, TMDSO, HMDSZ und Hexamethylcyclotrisilazan werden auch chlorfreie Si-C(-N) Precursoren eingesetzt. Mit dem Einsatz von HMDSO und TMDSO wird der Einfluss von Sauerstoff in der Precursorstruktur bei unterschiedlichen Si / C Verhältnissen in die Untersuchungen einbezogen. Das Si / C Verhältnis in HMDSO und HMDSZ beträgt 1:3, während es in TMDSO und Hexamethylcyclotrisilazan 1:2 annimmt. Untersuchungen mit Hexamethylcyclotrisilazan und HMDSZ erlauben Aussagen über den Einfluss des Si / N Verhältnisses (Hexamethylcyclotrisilazan 1:1, HMDSZ 1:0,5) bei einem konstanten Si / C Verhältnis von 1:3.

4.3 Syntheseprozesse

Für die TPCVD Synthese von Si-C-N Schichten werden ausschließlich Verfahren, die hohe Gaseschwindigkeiten erlauben, eingesetzt. Im vereinigten Plasmastrahl von drei DC Brennern (Drei-Brenner DC Plasmajet) werden ebenso wie beim konventionellen Einsatz

einzelner DC Brenner hohe Gasgeschwindigkeiten erzielt. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Verfahren besteht in dem unterschiedlichen Injektionsmodus. Während im konventionellen DC Plasmajet CVD Prozess die Injektion radial erfolgt, wird sie im Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Prozess axial in den sich vereinigenden Strahl hinein vorgenommen.

Konventionelle HF Plasmastrahlen erlauben maximale Gasgeschwindigkeiten von 100 m/s. Durch den Einsatz von Überschalldüsen am Austritt des HF Brenners (High Velocity High Frequency Plasmajet CVD - HVHF Plasmajet CVD) können zu DC Plasmastrahlen vergleichbare Geschwindigkeiten erzielt werden. Dabei nimmt der Querschnitt des Plasmastrahls deutlich ab. Beim HVHF Plasmajet CVD Prozess erfolgt die Injektion des Precursors axial innerhalb des Brenners, an einem Ort oberhalb der Querschnittsverjüngung durch die Überschalldüse.

Grundsätzlich können in DC Plasmastrahlen höhere Maximaltemperaturen als in HF Plasmastrahlen erzielt werden. Somit erlaubt der Einsatz der drei Verfahren den Einfluss unterschiedlicher Prozessführungen (Injektionsmodus und -ort) sowie –charakteristika (Temperaturprofil) bei jeweils hohen Gasgeschwindigkeiten zu analysieren.

4.4 Prozesscharakterisierung

Es gilt, ein möglichst breites Spektrum unterschiedlicher Prozessbedingungen zu untersuchen, um die Leistungsfähigkeit der TPCVD Synthese von Si-C(-N) Schichten aus flüssigen Precursoren zu erfassen. Aus diesem Grund werden sowohl DC als auch HF Plasmen verwendet. Der Einfluss axialer und radialer Injektion bei DC Plasmen wird durch Einsatz eines konventionellen DC Brennersystems, bei dem radial injiziert wird, und einem System, das die axiale Injektion der Precursoren in einen vereinigten Plasmastrahl von drei DC Brennern erlaubt (Drei-Brenner DC Plasmajet CVD), untersucht. Aus der Diamantsynthese ist bekannt, dass geringe Grenzschichtdicken über dem Substrat hohe Abscheideraten bewirken. Aus diesem Grund werden bei Untersuchungen mit HF Brennern Überschalldüsen eingesetzt (HVHF Plasmajet CVD).

Weder der Drei-Brenner DC noch der HVHF Plasmajet CVD Prozess sind bislang detailliert in Bezug auf Strahlcharakteristika untersucht worden. Aus diesem Grund werden detaillierte Analysen der Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile anhand von Enthalpiesondennmessungen durchgeführt. Das Erfassen der lokalen Speziesverteilung im Plasmastrahl ermöglicht Aussagen in Bezug auf die Abscheidemechanismen. Dazu kommt die Emissionsspektroskopie zum Einsatz. Im Folgenden werden die Grundlagen für die genannten Charakterisierungsmethoden dargestellt.

4.4.1 Emissionsspektroskopie

Die Emissionsspektroskopie stellt eine technisch einfache und passive Methode, was bedeutet, dass das Untersuchungsobjekt durch die Messung nicht beeinflusst wird, zur Charakterisierung von Plasmen dar. Dabei wird die ohnehin vom Plasma emittierte Strahlung analysiert. Diese Plasmastrahlung wird nach Wellenlängen aufgelöst. Dies kann den Spektralbereich von Röntgenstrahlung ($\varpi \sim 1 \text{ nm}$) bis zu Mikrowellen ($\varpi \sim 10^6 \text{ nm}$) umfassen. Die charakteristische Strahlung, die angeregte Atome beim Übergang zu niedrigeren Energieniveaus emittieren, liegt zumeist im sichtbaren und nahen ultravioletten Bereich. Der Analysator besteht aus einem Spektrografen, der die Strahlung spektral zerlegt, und einem Detektor zur Aufzeichnung des Spektrums. Im einfachsten Fall kommt zur Detektion eine Fotoplatte zum Einsatz, moderne Systeme arbeiten mit flächenhaften Festkörperdetektoren (CCD Kameras), die mit Rechnern gekoppelt sind. Auf diese Weise können auch zeitlich sich schnell ändernde Plasmazustände erfasst und analysiert werden.

Die Emissionsspektroskopie wird meist zum Registrieren von Spektrallinien und deren Auswertung zum Identifizieren von Spezies im Plasmastrahl eingesetzt. Die Emission von Plasmen beruht auf Übergängen angeregter Atome oder Moleküle von einem hohen Energieniveau W_1 auf ein niedrigeres Niveau W_2 . Die Energiedifferenz ΔW bestimmt die Wellenlänge der emittierten Strahlung (Gl. 4).

$$\Delta W = W_2 - W_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\varpi} \quad (\text{Gl. 4})$$

mit:	W :	Energie eines Atoms oder Moleküls
	h :	Planck'sches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
	c :	Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)
	ν :	Frequenz
	ϖ :	Wellenlänge

Im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht sind die Energieniveaus einer Teilchenart der Maxwell-Boltzmannverteilung entsprechend besetzt [Wöh97]:

$$\frac{n_i}{n_{ges.}} = \frac{g_i}{Z} \cdot e^{-\frac{W_i}{k \cdot T}} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit:	n_i :	Teilchendichte einer Spezies im Energiezustand i
	$n_{ges.}$:	Gesamteilchendichte einer Spezies
	g_i :	Statistisches Gewicht des Energiezustands i
	Z :	Zustandssumme
	W_i :	Energie des Zustands i
	k :	Boltzmann Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
	T :	Temperatur

Die große Zahl möglicher Übergänge führt zu charakteristischen Linienspektren bei atomaren und Bandenspektren bei molekularen Spezies. Die Wellenlänge der emittierten Photonen ist über die Energiedifferenz der zugehörigen Energieniveaus und das Intensitätsverhältnis der Linien über die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energieniveaus bei einer bestimmten Temperatur gegeben, so dass anhand der Emissionsspektren eine eindeutige Identifikation der Spezies erfolgen kann.

Die Intensitätsverhältnisse charakteristischer Linien lassen auch eine Bestimmung des Dissoziations- und Ionisationsgrads sowie der Temperatur der Spezies zu. Bei thermischen Plasmen kann die Breite der Spektrallinien zum Bestimmen des Bewegungszustands (Temperatur) der strahlenden Teilchen sowie - bei Ladungsträgerdichten im Bereich von 10^{22} m^{-3} - der Dichte der Ladungsträger (Stark Effekt) herangezogen werden.

Analyse plasmachemischer Reaktionen im Strahl

Die auf die Intensität am Brennerausgang normierte Intensität charakteristischer Emissionslinien der im Plasmastrahl identifizierten Spezies dient als Maß für die relative Dichte angeregter Spezies. Die Entwicklung der Speziesdichte mit zunehmendem Brennerabstand erlaubt Schlüsse auf die plasmachemischen Reaktionen zwischen Brenner und Substratoberfläche. Um keinen Einfluss der lateralen Verbreiterung des Plasmastrahls und der Diffusivität der

vorliegenden Spezies in die Messungen einzubeziehen, werden Strahlprofile aufgezeichnet und die Fläche unter den Kurven integriert. In **Abbildung 15** ist eine Prinzipskizze der Messstrategie dargestellt.

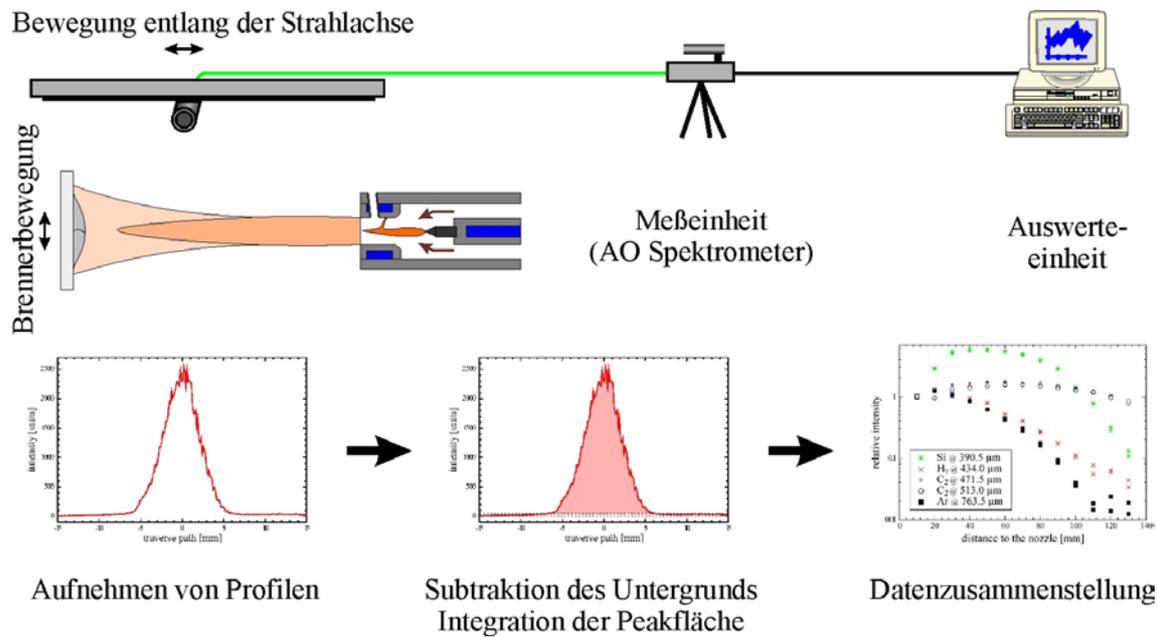


Abbildung 15: Prinzipskizze der Strategie zur Analyse von Reaktionen im Plasmastrahl

4.4.2 Enthalpiesondenmessungen

Seit den 60er Jahren werden Enthalpiesondenmessungen zur Diagnostik thermischer Plasmen herangezogen und haben in den späten 80er Jahren eine hohe Bedeutung in der Forschung erlangt. Diese berührende Diagnostik erlaubt das simultane Erfassen der mittleren Enthalpie, Temperatur und Gasgeschwindigkeit an einem diskreten Ort im Plasmastrahl über eine Wärmebilanz des Kühlwassers der Sonde und die Bestimmung des Staudrucks, der sich in der Sonde ausbildet. Enthalpiesondensysteme bestehen aus einer wassergekühlten Sonde, der Aufnahme mit den Anschlüssen für die benötigten Leitungen sowie einer Versorgungs-, Kontroll- und Messeinheit. Moderne Systeme sind mit automatischen Verfahrenseinrichtungen und Datenerfassungssystemen ausgerüstet. Eine Prinzipskizze einer Enthalpiesonde ist unter Angabe der Messgrößen in **Abbildung 16** dargestellt.

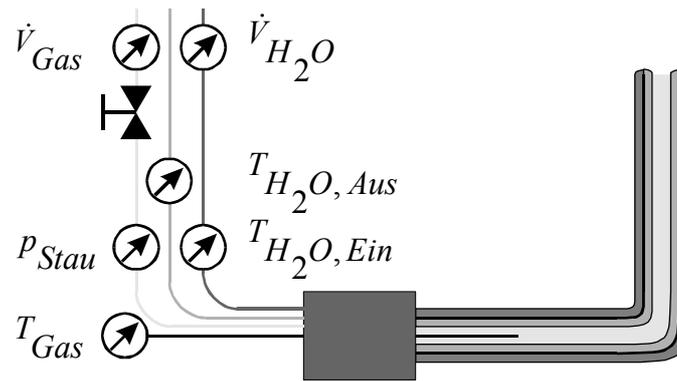


Abbildung 16: Messprinzip und –größen bei Enthalpiesondenmessungen

Die Messungen basieren auf einer zweistufigen Energiebilanz. In einem ersten Schritt wird der Wärmeeintrag \dot{Q}'_1 des Plasmastrahls in die Enthalpiesonde ohne Gasfluss durch die Sonde gemessen. Auf Grund des anschließenden Öffnens des Ventils in der Sondenleitung strömt heißes Plasmagas durch das Innere der Enthalpiesonde. In dieser zweiten Messung wird ein zusätzlicher Wärmebetrag auf die Sonde übertragen, so dass sich der gesamte Wärmeübertrag \dot{Q}'_2 errechnen lässt (Gl. 6).

$$\dot{Q}_{1,2} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T_{1,2} \quad (\text{Gl. 6})$$

- mit:
- $\dot{Q}_{1,2}$: Wärmeeintrag des Plasmas in die Enthalpiesonde
 - \dot{m}_{H_2O} : Flussrate des Kühlwassers
 - c_{H_2O} : Wärmekapazität von Wasser (4,185 kJ/kg·K)
 - $\Delta T_{1,2}$: Temperaturdifferenz des Wassers in Vor- und Rücklauf

Der Unterschied zwischen den gemessenen Wärmeströmen gibt die Energie des durch die Sonde strömenden Gases wieder. Die mittlere Enthalpie des durch die Sonde strömenden Gases steht mit der Wärmestromdifferenz gemäß Gl. 7 in Beziehung.

$$\Delta \dot{Q} = \dot{Q}_2 - \dot{Q}_1 = \dot{m}_{Gas} \cdot (h_{Ein} - h_{Aus}) \quad (\text{Gl. 7})$$

- mit:
- $\Delta \dot{Q}$: Differenz der Wärmeströme der beiden Messungen
 - \dot{m}_{Gas} : Flussrate des durch die Sonde strömenden Gases
 - h_{Ein} : Enthalpie des Plasmagases beim Eintritt in die Sonde
 - h_{Aus} : Enthalpie des Plasmagases beim Austritt aus der Sonde

h_{Aus} wird durch das Messen der Temperatur des Gases am Sondenaustritt mit Hilfe eines Thermoelements ermittelt. Somit ergibt sich die lokale Enthalpie im Plasmastrahl im Bereich des Sondeneintritts:

$$h_{Ein} = h_{Aus} + \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Gas}} \cdot C_{H_2O} \cdot (\Delta T_2 - \Delta T_1) \quad (\text{Gl. 8})$$

Da h_{Aus} in der Regel weniger als 0,1 % von h_{Ein} beträgt, kann es häufig vernachlässigt werden. Darüber hinaus lässt es sich als Produkt aus der zusammensetzungsabhängigen Wärmekapazität des Plasmagases und seiner Temperatur am Sondenausgang T_{Gas} berechnen. Bei Kenntnis der Zusammensetzung des Gasgemisches und des Druckes lässt sich aus h_{Ein} die lokale Plasmatemperatur ermitteln (Gl. 9).

$$T = f(h_{Ein}, C, p_{Ein}) \quad (\text{Gl. 9})$$

mit:	T :	lokale Plasmatemperatur
	h_{Ein} :	Enthalpie des Plasmagases beim Eintritt in die Sonde
	C :	Zusammensetzung des durch die Sonde strömenden Gases
	p_{Ein} :	Druck am Sondeneintritt

Beim Einsatz von Gasgemischen ergibt sich h_{Ein} als anteilige Summe der Enthalpien der einzelnen Komponenten (Gl. 10).

$$h_{Ein} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot h_i(T) \quad (\text{Gl. 10})$$

mit:	h_{Ein} :	Mittlere Enthalpie des Plasmagases an der Sondenspitze
	x_i :	Molarer Anteil der i-ten Plasmagaskomponente
	h_i :	Enthalpie der i-ten Plasmagaskomponente an der Sondenspitze
	n :	Anzahl der Plasmagaskomponenten

Moderne Enthalpiesondensysteme sind häufig mit Massenspektrometern ausgerüstet. Diese ermöglichen das Einbeziehen von unterschiedlichen Verhältnissen der Plasmagasanteile an unterschiedlichen Orten im Plasmastrahl. Auf Grund der unterschiedlichen Diffusivität der

Plasmagase und unterschiedlicher Injektionsbedingungen für die Gase können erhebliche Schwankungen der lokalen Gaszusammensetzung auftreten. Ohne Kenntnis der lokalen Gas-Komponentenanteile ist es zweckmäßig von der mittleren Zusammensetzung aller Prozessgase auszugehen, um Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile ableiten zu können.

Zur Bestimmung der lokalen Gasgeschwindigkeit des Plasmas dient die Bernoulli Gleichung (Gl. 11) unter der Annahme, dass es sich bei dem Plasma um eine inkompressible Strömung handelt und die Gasgeschwindigkeit geringer als 40% der Schallgeschwindigkeit ist.

$$v = \sqrt{2 \cdot p_{dyn.} / \rho(T)} \quad (\text{Gl. 11})$$

mit:	v :	Lokale Geschwindigkeit des Plasmagases am Sondeneintritt
	$p_{dyn.}$:	Dynamischer Druck des Plasmagases
	ρ :	Dichte des Plasmagases

Der dynamische Druck des Plasmagases ergibt sich aus der Differenz des Staudrucks, der bei geschlossenem Sondenventil gemessen wird, und dem Umgebungsdruck in der Reaktor-kammer unter Annahme eines konstanten statischen Drucks im Reaktor. Die Dichte des Plas-magases ist als Funktion der chemischen Zusammensetzung, des Drucks und der Temperatur Tabellenwerken zu entnehmen. Für den Druck im Plasmastrahl wird wiederum der Kammer-druck zugrunde gelegt.

4.5 Schichtcharakterisierung

Die Schichten werden in Bezug auf ihre Morphologie und Struktur untersucht. Die Charakte-risierung der Morphologie erfolgt mittels REM an Querschliffen und Bruchflächen der hergestellten Schichten. EDX Analysen sind für eine quantitative Analyse von Elementen, die leichter als Fluor sind, nicht geeignet. Dennoch erlaubt das Kalibrieren des Siliciumpeaks auf die Höhe des Peaks eines unbeschichteten Siliciumwafers qualitative Aussagen über die Schichtzusammensetzung.

Die Charakterisierung der Kristallstruktur erfolgt mittels XRD. Diese Analysen erlauben unter Berücksichtigung der gerätebedingten Reflexverbreiterung ein Abschätzen der Kristallitgröße aus der Halbhöhenbreite der Beugungspeaks mit Hilfe der Scherrer Formel (Gl. 12). Für Korngrößen unter 0,1 μm liefert diese Methode zuverlässige Ergebnisse mit guter Genau-igkeit.

$$d_{\text{Kristall}} = \frac{K \cdot \omega}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (\text{Gl. 12})$$

- mit: d_{Kristall} : Kristallitdicke senkrecht zur reflektierenden Netzebene hkl
- K : Formfaktor (wegen unbekannter Form als 1 angenommen)
- ω : Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\omega_{\text{Cu,K}\alpha} = 0,1541 \text{ nm}$)
- β : Halbhöhenbreite im Bogenmaß
- Θ : Beugungswinkel

Im Fall röntgenamorpher Schichten wird die Bindungsstruktur mittels FTIR charakterisiert.

5. Versuchsdurchführung

5.1 DC Plasmajet CVD

5.1.1 Prozessführung

Bei der Schichtsynthese mit einem konventionellen Gleichstromplasma kommt eine Vakuumplasmaspritzanlage A 3000 S der Firma Plasmatechnik mit F4 Sulzer Metco Brenner zum Einsatz. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Schichtsynthese mit in-situ Charakterisierung durch Emissionsspektroskopie ist in **Abbildung 17** dargestellt.

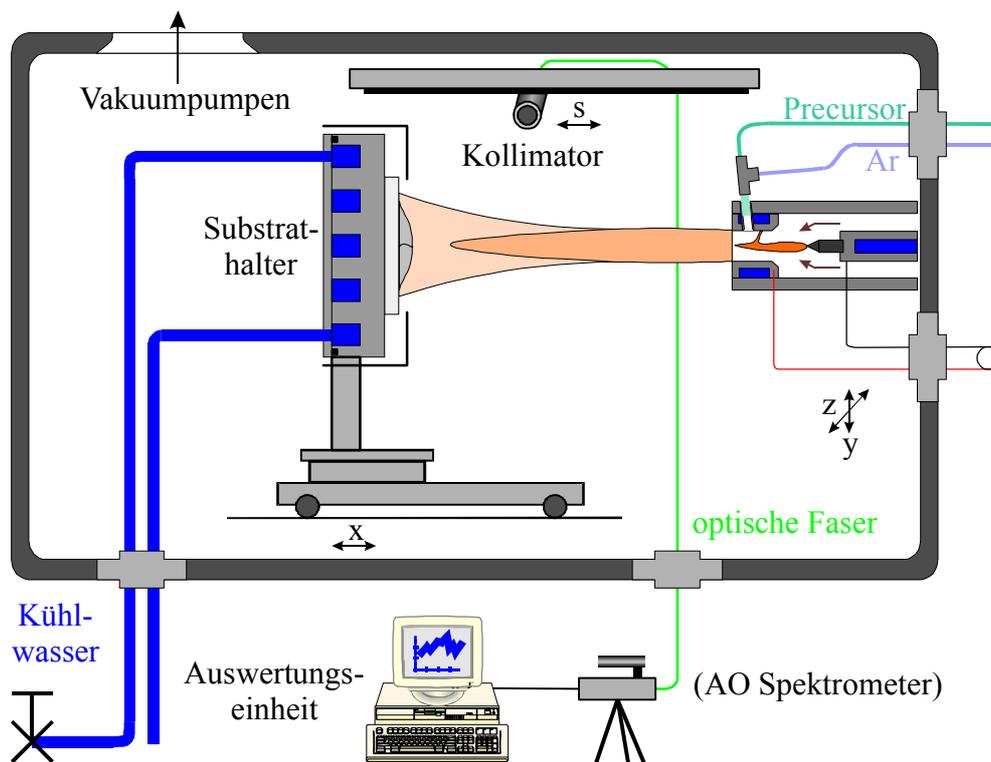


Abbildung 17: Prinzipdarstellung der Versuchseinrichtung zur Schichtsynthese aus flüssigen Precursoren mittels eines konventionellen DC Plasmabrenners

Reaktionen der Precursoren mit der Umgebung werden durch das Fördern mittels einer peristaltischen Pumpe vermieden. Beim Einsatz chlorhaltiger SiC Precursoren erweist sich allein Viton als beständiges Walkschlauchmaterial. Zur Reinigung der Schläuche, insbesondere um ein Verstopfen durch Ablagerungen fester Reaktionsprodukte von Rückständen des Ausgangsstoffes zu vermeiden, wird Toluol eingesetzt. Das Spülen des Förderstrangs erfolgt unmittelbar im Anschluss an die Synthese. Über eine zusätzliche Gasleitung zu den Vorratsbehältern der Precursoren und des Toluols wird ein Druckausgleich mittels Argon realisiert (**Abbildung 18**).

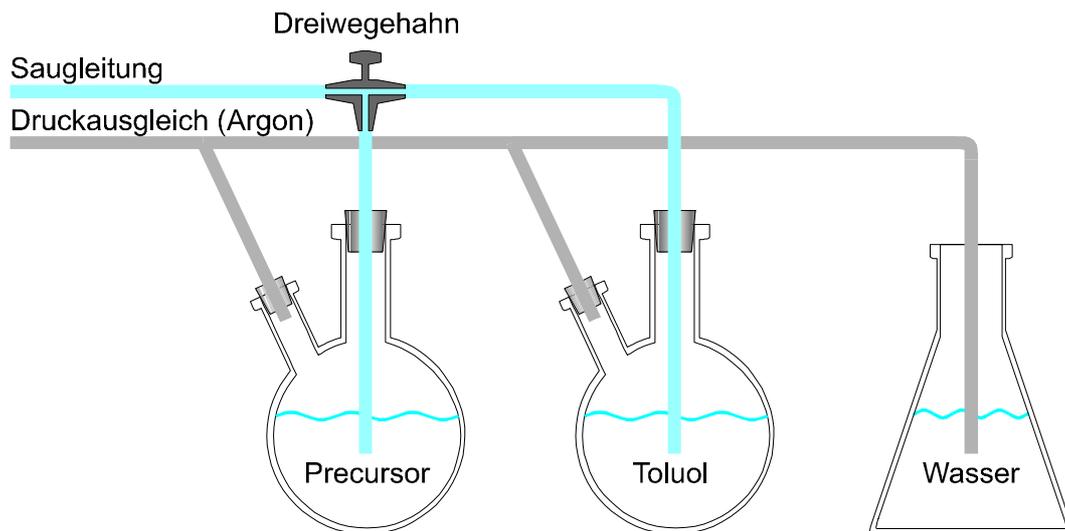


Abbildung 18: Precursorförderstrecke

Zum Zerstäuben der flüssigen Ausgangsstoffe wird eine Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von 0,4 mm in ein T-Stück eingesetzt, wobei mit Hilfe eines Zerstäubergases, das über die seitliche Verzweigung zugeführt wird und die Düse umströmt, eine feine Zerstäubung erreicht wird. Die Injektion der Precursoren in den Plasmastrahl geschieht jeweils unter einem Winkel von 97° zur Ausbreitungsrichtung der Plasmaströmung. Um die Substrattemperatur konstant zu halten, wird ein wassergekühlter Probenhalter eingesetzt. Das Prozessparameterfeld ist in **Tabelle 6** zusammengefasst.

Tabelle 6: Prozessparameterfeld der DC Plasmajet CVD Synthese

Parameter	Werte
Plasmastrom [A]	300 – 500
Plasmaleistung [kW]	11,5 – 25
Kammerdruck [kPa]	5 – 20
Brennerabstand [mm]	100 – 200
Primärgas:	Argon
Flussrate [l/min]	30 – 50
Sekundärgas:	Wasserstoff
Flussrate [l/min]	0 – 3
Zerstäubergas:	Argon
Flussrate [l/min]	2 – 4
Precursorfördertrate [10^{-3} l/min]	0,5 – 25

5.1.2 Prozesscharakterisierung

Für die emissionsspektroskopische Prozesscharakterisierung wird ein Kollimator, der entlang der Plasmaachse verfahren werden kann und über eine optische Faser mit dem Spektrometer außerhalb der Kammer verbunden ist, genutzt. Das vom Institut für Umwelttechnik, Flöha, entwickelte akustooptische Spektrometer (AOS) zeichnet sich durch die Möglichkeit des Erfassens einer beliebig gewählten Wellenlänge in weniger als 1 ms aus, wobei eine Auflösung von 0,05 nm bei $\omega = 253,6$ nm (Hg) bzw. 0,5 nm bei $\omega = 763$ nm (Ar) und einer Apertur von 10 mm Durchmesser erreicht wird. Der Winkel zwischen der Sensor- und Plasmaachse beträgt konstant 90° .

Die frei zugängliche Wellenlängenauswahl des akustooptischen Spektrometers beruht auf der Ultraschallanregung eines Kristalls, was zu einer frequenzabhängigen Transparenz einer bestimmten Wellenlänge führt.

5.2 Drei-Brenner DC Plasmajet CVD

5.2.1 Prozessführung

Bei den Untersuchungen mittels des Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Verfahrens kommen zwei unterschiedliche Reaktoren zum Einsatz. Eine schematische Darstellung des Anlagenaufbaus zur Schichtabscheidung ist in **Abbildung 19** dargestellt.

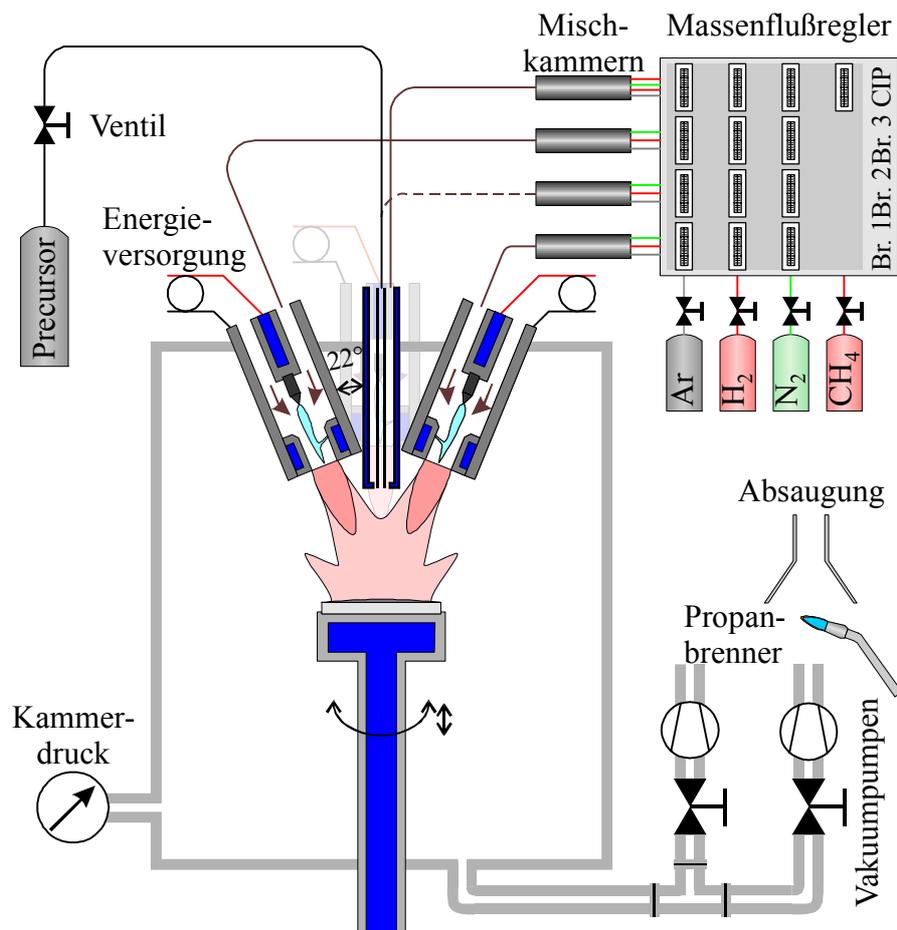


Abbildung 19: Prinzipdarstellung der Versuchseinrichtung mit drei DC Plasmabrennern zur Schichtsynthese aus flüssigen Precursoren

Zum Generieren des Plasmas kommen drei modifizierte Brenner des Typs AS - 103L der Firma Tekna Plasma Systems, die mit der Zerstäubungseinheit einen Winkel von 22° bilden, zum Einsatz. Zur Injektion der Ausgangsstoffe in die sich vereinigenden Plasmastrahlen wird im Inneren der Zerstäubungseinheit ein Röhren mit einem Durchmesser von 0,4 mm, das vom Zerstäubergas umströmt wird, eingesetzt. Der Austritt der Zerstäubungseinheit befindet sich 20 mm unterhalb der Ebene der Brennerausgänge. Ein Feinventil schränkt den Fluss des Precursors in die Niederdruckatmosphäre der Vakuumpumpe ein und ermöglicht so eine Kontrolle der Förderrate.

Massenflussregler kontrollieren sowohl die Flussraten der Plasmagase als auch des Zerstäubergases, welche, bevor sie dem Prozess zugeführt werden, in zylindrischen Kammern mit tangential angebrachten Zuführungen und axialem Abgang gemischt werden. Als Plasmagase kommen Mischungen aus Argon, Wasserstoff und Stickstoff und zum Zerstäuben darüber hinaus auch Methan zum Einsatz. Ein rotierender, wassergekühlter Substrathalter erlaubt eine konstante Substrattemperatur. Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt 50 min^{-1} und der Kühlwasserfluss $8,7 \text{ l/min}$. Eine zweistufige Drehschieberpumpe Leybold Trivac D8A evakuiert die Kammer vor dem Beschichten auf ca. 10 Pa . Während des Beschichtens hält eine Wasser-ringpumpe den Kammerdruck konstant. Brennare Abgase werden mittels einer Propanflamme im Abgasstrang verbrannt.

Nach dem Zünden der Plasmen wird der gewünschte Abstand zwischen den Brennern und dem rotierenden Substrat eingestellt. Wenn sich eine konstante Substrattemperatur eingestellt hat, beginnt das Zerstäuben des Precursors in den Plasmastrahl. Das Prozessparameterfeld ist in **Tabelle 7** zusammengestellt.

Tabelle 7: Prozessparameterfeld der Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Synthese

Parameter	Werte
Plasmastrom [A]	200 - 375
Kammerdruck [kPa]	9 - 93
Brennerabstand [mm]	40 – 95
Precursorförderrate [ml/min]	$\approx 0,1$
Primärgas:	Argon
Flussrate pro Brenner [l/min]	25
Sekundärgas:	Wasserstoff, Stickstoff
Flussrate pro Brenner [l/min]	0 - 1 (H_2), 0 - 3 (N_2)
Zerstäubergas:	Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Methan
Flussrate [l/min]	2 - 15
Beschichtungsdauer [min]	5 - 10
Nachbehandlungszeit [min]	0 - 6

5.2.2 Prozesscharakterisierung

Zum Bestimmen der Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsfelder in Drei-Brenner DC Plasmastrahlen kommt ein Reaktor mit Brennern, deren spezielles Design im High Temperature Laboratory des Institute of Technology der University of Minnesota entwickelt wurde, zum Einsatz. Der Winkel zwischen der zentralen Zerstäubungseinheit und den Brennern beträgt 28° . Röhren mit Außendurchmessern von 1 mm und 2 mm in der Zerstäubungseinheit dienen zur Verringerung des Strömungsquerschnitts, um den Einfluss der Geschwindigkeit des Zerstäubergases bei konstanten Flussraten zu untersuchen. Die Zerstäubungseinheit schließt mit der Ebene der Mittelpunkte der Brennerdüsenausgänge ab. Sowohl für die Plasmagase als auch für das Zerstäubergas werden unterschiedliche Mischungen aus Argon, Wasserstoff und Stickstoff, deren Flussraten mittels Massenflussreglern eingestellt werden, untersucht. Eine Wasserringpumpe hält den Kammerdruck während der Messungen konstant. Die Messungen werden mit einem Enthalpiesondenmesssystem der Firma Tekna Plasma Systems Inc. ENT CS0 mit manuell verfahrbarer Sonde durchgeführt (**Abbildung 20**).

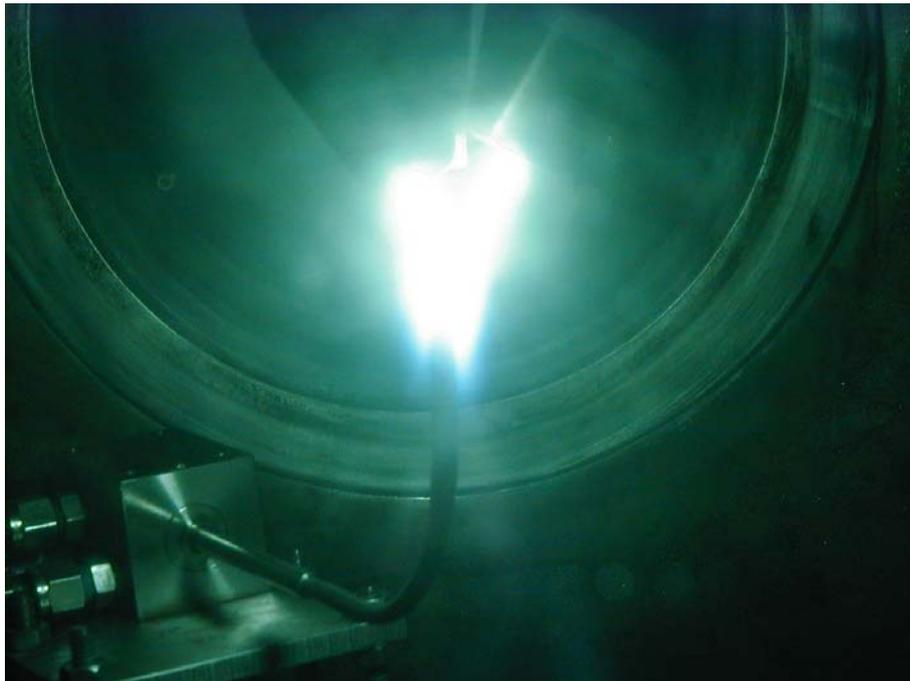


Abbildung 20: Enthalpiesondenmessung am vereinigten Plasmastrahl in einem Drei-Brenner Reaktor bei Verwendung von reinem Argon als Plasmagas

Die Sonde weist einen Außendurchmesser von 3,17 mm und einen Öffnungsdurchmesser von 0,66 mm auf. Sie ist mit einer thermisch gespritzten YPSZ Wärmedämmschicht beschichtet, um den möglichen Anwendungsbereich zu höheren Temperaturen zu erweitern. Die Flussrate des Kühlwassers V'_{H_2O} beträgt ca. 0,85 l/min bei einem Druck von 5,5 bis 8,3 MPa. Die Messdaten werden an der Messeinheit (V'_{H_2O} , $T_{H_2O, Ein}$, $T_{H_2O, Aus}$, V'_{Gas} , T_{Gas}) bzw. an zusätzlich angebrachten Messgeräten (p_{Kammer} , p_{Sonde}) abgelesen, dokumentiert und ausgewertet. Das Bestimmen der lokalen Plasmatemperatur aus den Enthalpiewerten erfolgt durch lineare Interpolation der Daten aus den temperatur- und druckabhängigen Tabellen des Plasmacodes [Pfe92].

5.3 HVHF Plasmajet CVD

5.3.1 Prozessführung

Die HVHF Plasmajet CVD Untersuchungen werden mit einem Brenner des Typs PL35 der Firma Tekna Plasma Systems Inc. mit Mach 1,5 Überschalldüse durchgeführt. Der Innendurchmesser der Überschalldüse beträgt im engsten Querschnitt 12,85 mm und nimmt auf den verbleibenden 18,38 mm bis zum Düsenende linear auf 13,88 mm zu. Der schematische Versuchsaufbau für die Beschichtungsversuche ist in **Abbildung 21** dargestellt.

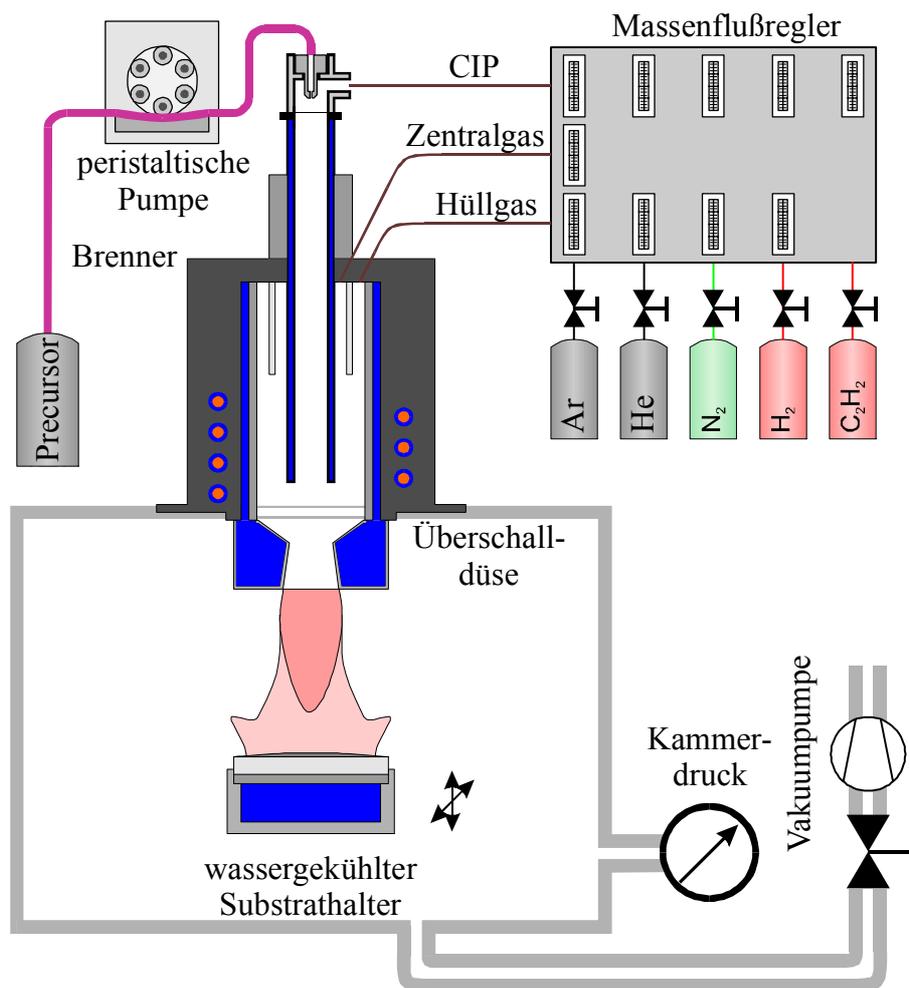


Abbildung 21: Prinzipdarstellung der Versuchseinrichtung zur HVHF Plasmajet CVD Schichtsynthese aus flüssigen Precursoren

Zur axialen Injektion der Ausgangsstoffe in die Zerstäubungseinheit kommt der bereits für herkömmliche DC Plasmajet CVD Untersuchungen eingesetzte Injektor zum Einsatz. Um Reaktionen mit der Umgebung zu vermeiden, wird der Ausgangsstoff mittels einer peristaltischen Pumpe gefördert, wobei die Förderrate konstant 0,5 ml/min beträgt. Für das Zentralgas wird reines Argon verwendet, während im Hüllgas Argon-, Helium-, Wasserstoff- und

Stickstoffmischungen zum Einsatz kommen. Zur Zerstäubung wird darüber hinaus auch Acetylen eingesetzt. Alle Gasflüsse werden mittels Massenflussregler kontrolliert. Eine direkte oder über ein Zwischenblech aus dem rostfreien austenitischen Stahl X5Cr Ni18-10 (1.4301, Dicke: 1 mm) realisierte rückseitige Wasserkühlung erlaubt das Einstellen konstanter Substrattemperaturen. Der Kühlwasserfluss beträgt 13,4 l/min. Die zylindrischen Graphitsubstrate werden nicht gekühlt, sondern mit einer Rotationsfrequenz von 15 min^{-1} unterhalb des Plasmastrahls rotiert. Während des Beschichtens hält eine Wasserringpumpe den Kammerdruck konstant. Die Zufuhr des Ausgangsstoffs beginnt nach dem Zünden des Plasmas und dem anschließenden Verfahren des Substrats unter den Brenner. Das verwendete Prozessparameterfeld ist in **Tabelle 8** aufgeführt.

Tabelle 8: Prozessparameterfeld der HVHF Plasmajet CVD Synthese

Parameter	Werte
Generatorleistung [kW]	32,5 – 59
Kammerdruck [hPa]	95 – 140
Brennerabstand [mm]	100 – 110
Hüllgas:	
Argon Flussrate [l/min]	0 – 55
Wasserstoff Flussrate [l/min]	0 – 5
Stickstoff Flussrate [l/min]	0 – 53
Zentralgas:	
Argon Flussrate [l/min]	20 – 27
Zerstäubergas:	
Argon Flussrate [l/min]	0 – 15
Stickstoff Flussrate [l/min]	0 – 12
Helium Flussrate [l/min]	0 – 15
Acetylen Flussrate [l/min]	0 – 0,4
Beschichtungsdauer [min]	2,5 – 12
Nachbehandlungszeit [min]	0 – 6

5.3.2 Prozesscharakterisierung

Zur Bestimmung von Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsfeldern in Hochgeschwindigkeits-HF Plasmajets kommt ein Reaktor mit einem Tekna Plasma Systems Inc. Brenner PL35 und ein Tekna Plasma Systems Inc. Enthalpiesondensystem mit einer Sonde ENT 635 aus

rostfreiem Stahl ohne Wärmedämmschicht zum Einsatz. Ein Bild des Versuchstandes ist in **Abbildung 22** dargestellt.

Die Kontrolleinheit leitet die Messdaten automatisch an den Auswertecomputer, der mit Hilfe der implementierten Software online in vorzugebenden Zeitintervallen die lokalen Enthalpie-, Temperatur- und Geschwindigkeitswerte errechnet und abspeichert, weiter. Die Flussrate des Kühlwassers V'_{H_2O} beträgt ca. 0,45 l/min bei einem Druck von 4,0 bis 5,0 MPa.

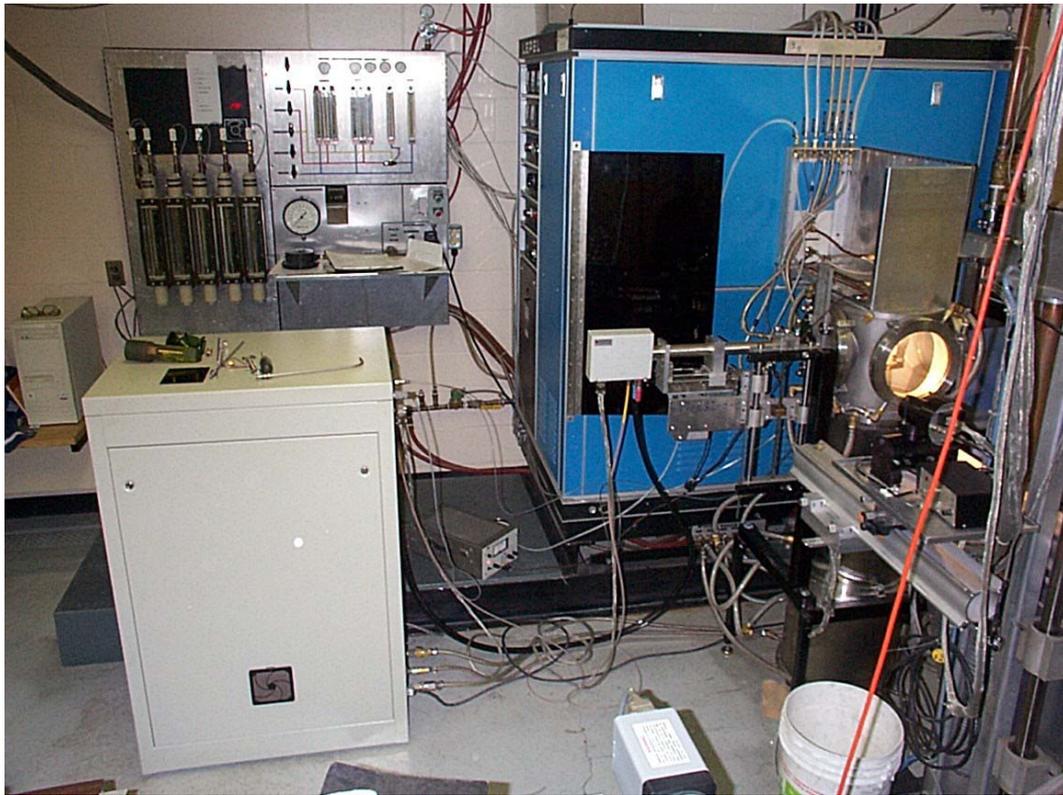


Abbildung 22: Kontrolleinheit des Enthalpiesondensystems (vorne links), des Reaktor- und Brennerkühlsystems sowie der Gasflüsse (hinten links), Computer zur Datenerfassung und -verarbeitung (ganz links hinten), HF Generator (hinten rechts), Reaktor mit Schaufenster und verdecktem, oben aufliegendem Brenner sowie seitlich angebrachter, verfahrbarer Aufnahme für Enthalpiesonden (vorne rechts)

6. Untersuchungsergebnisse

6.1 DC Plasmajet CVD

6.1.1 Prozesscharakterisierung

In Emissionsspektren im sichtbaren Wellenlängenbereich werden im Plasmastrahl neben Spezies, die auf den Einsatz der Plasmagase Argon und Wasserstoff zurückzuführen sind, auch Spezies, die durch die Injektion des Precursors HMDSO entstehen, nachgewiesen (**Abbildung 23**). Neben atomarem Silicium entstehen C_2 Radikale, deren Bildung auch von der TPCVD Diamantschichtsynthese aus Methan bekannt ist. Bei geringen Abständen von der Brennerdüse werden auch Banden, die CH_x ($1 < x < 3$) zuzuordnen sind, detektiert. Im Vergleich zu den Linien und Banden anderer Spezies ist die Emissionsintensität von CH_x bei 10 mm Brennerabstand gering und sinkt für Abstände über 20 mm unter die Nachweisgrenze des Spektroskops.

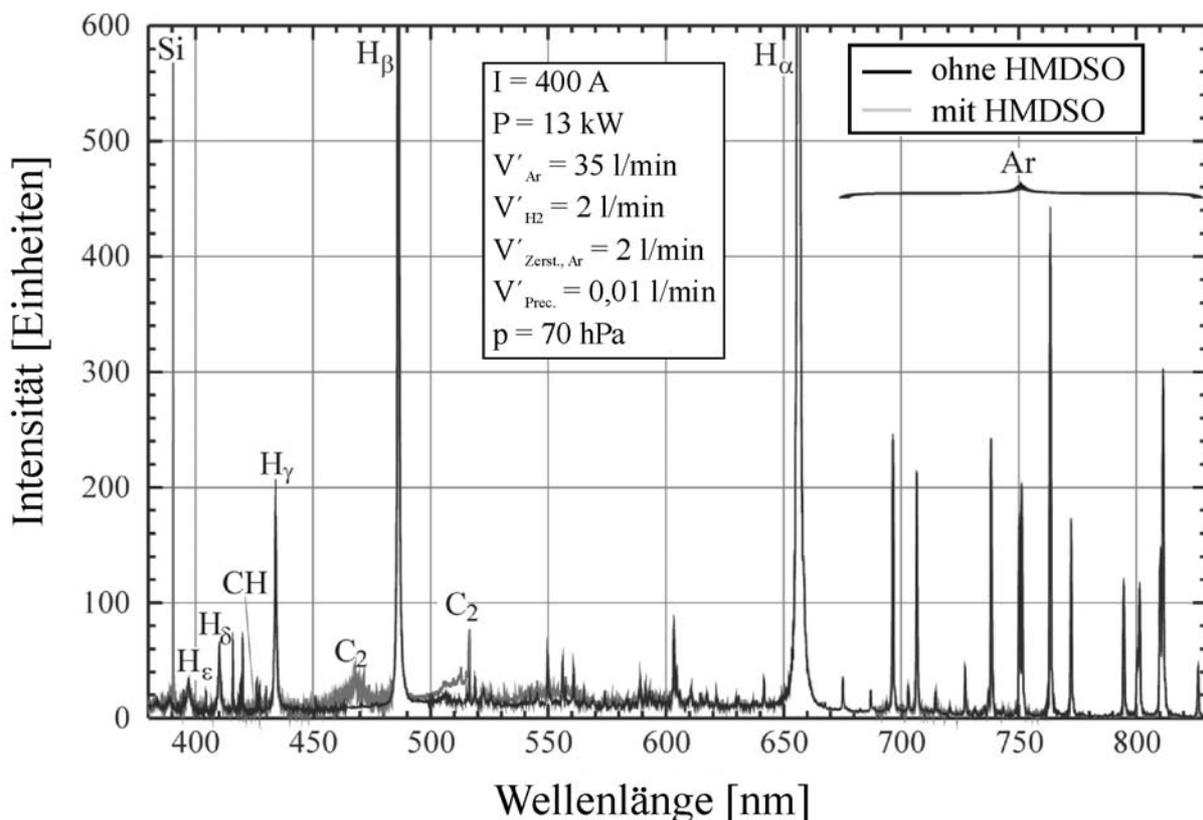


Abbildung 23: Emissionsspektrum während des Beschichtens mit dem Precursor HMDSO im sichtbaren Wellenlängenbereich (Brennerabstand 10 mm)

Im ultravioletten Wellenlängenbereich (**Abbildung 24**) können keine Emissionslinien von Spezies der Plasmagase detektiert werden. Bei Injektion des Precursors HMDSO wird ausschließlich atomares Silicium und atomarer Kohlenstoff nachgewiesen. Ein Hinweis auf wei-

tere Spezies wird unabhängig vom Ort im Plasmastrahl und der Variation der Plasmaparameter nicht gefunden. Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Spezies wie OH, H₂O, CO, CO₂ oder SiO, die bei Einsatz des Precursors HMDSO möglich erscheinen, können nicht nachgewiesen werden.

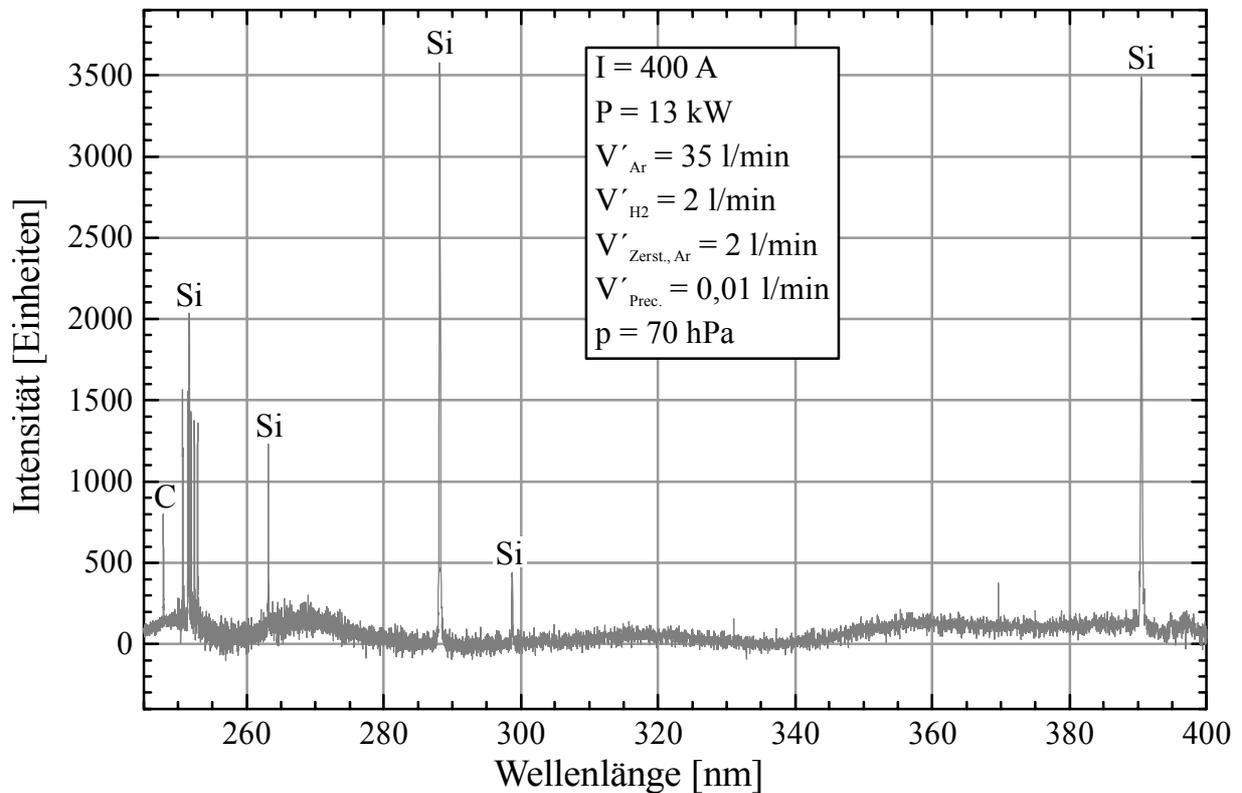


Abbildung 24: Emissionsspektrum während des Beschichtens mit dem Precursor HMDSO im Bereich ultravioletter Wellenlängen (Brennerabstand 10 mm)

Im Folgenden wird die Intensität charakteristischer Wellenlängen der Spezies als Funktion des Brennerabstandes betrachtet, um Aussagen über die Dichte angeregter Spezies in Abhängigkeit vom Ort im Plasmastrahl und damit über die plasmachemischen Reaktionen treffen zu können. Im sichtbaren Wellenlängenbereich wird für das atomare Silicium die einzige deutliche Emissionslinie bei 390,5 nm gewählt, da diese keine nennenswerte Überlagerung mit anderen Emissionslinien aufweist; im ultravioletten Bereich werden die Linien bei 250,7 und 263,1 nm betrachtet. Für atomaren Wasserstoff wird die H_γ Linie bei 434,0 nm gewählt, da sie eine zur gewählten Siliciumlinie vergleichbare Intensität aufweist und somit ein Messwertbereich, der eine gute Auflösung für alle Spezies erlaubt, vorgegeben werden kann. Die Emissionsintensität der intensivsten Argonlinie bei 763,5 nm ist ebenfalls vergleichbar und bietet sich somit für Untersuchungen an. Allein die Emissionslinie bei 247,9 nm kann C zugeordnet werden. Aus der C₂ Bande zwischen 450 und 485 nm wird die intensivste Linie

bei 471,5 nm ausgewählt, während aus der zweiten Bande zwischen 500 und 520 nm die zweitintensivste Linie bei 513,0 nm analysiert wird, da die intensivste Linie bei 516,5 nm von einer Argonlinie überlagert ist.

Um keinen Einfluss der lateralen Verbreiterung des Plasmastrahls und der Diffusivität der entsprechenden Spezies in die Messungen einzubeziehen, werden Strahlprofile in konstantem Abstand von der Brennerdüse aufgezeichnet (**Abbildung 25**) und nach Subtraktion des Strahlungsuntergrunds (Basiskurve) die Fläche unter den Kurven integriert. Die Profile der Argon- und Wasserstoffspezies weisen nach, dass die Aufweitung des Plasmastrahls 10 mm hinter der Brennerdüse, deren Öffnungsdurchmesser 5 mm beträgt, gering ist. Dem Temperaturprofil entsprechend liegen auf der Strahlachse weitaus höhere Dichten angeregter Atome als am Strahlrand vor.

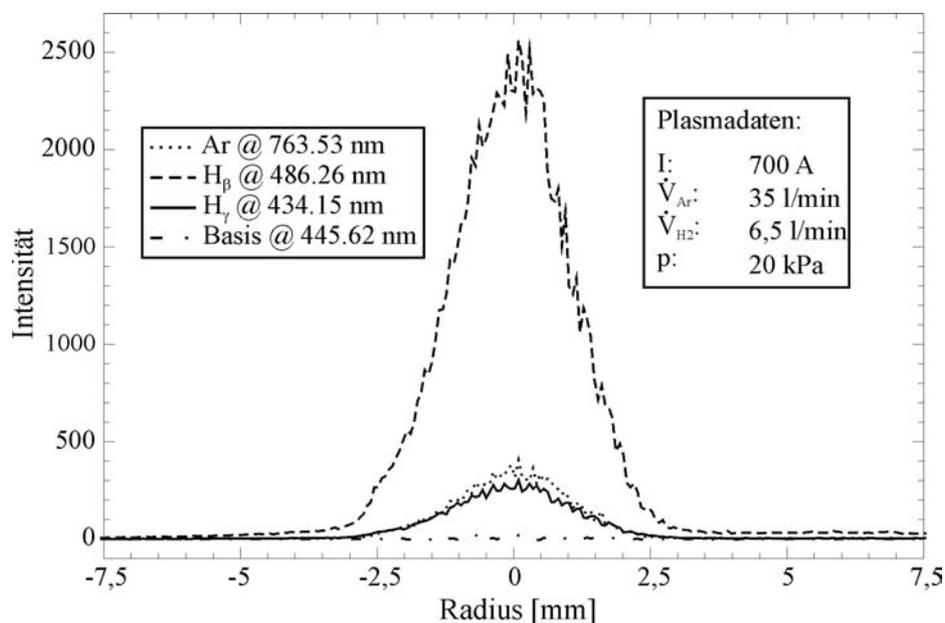
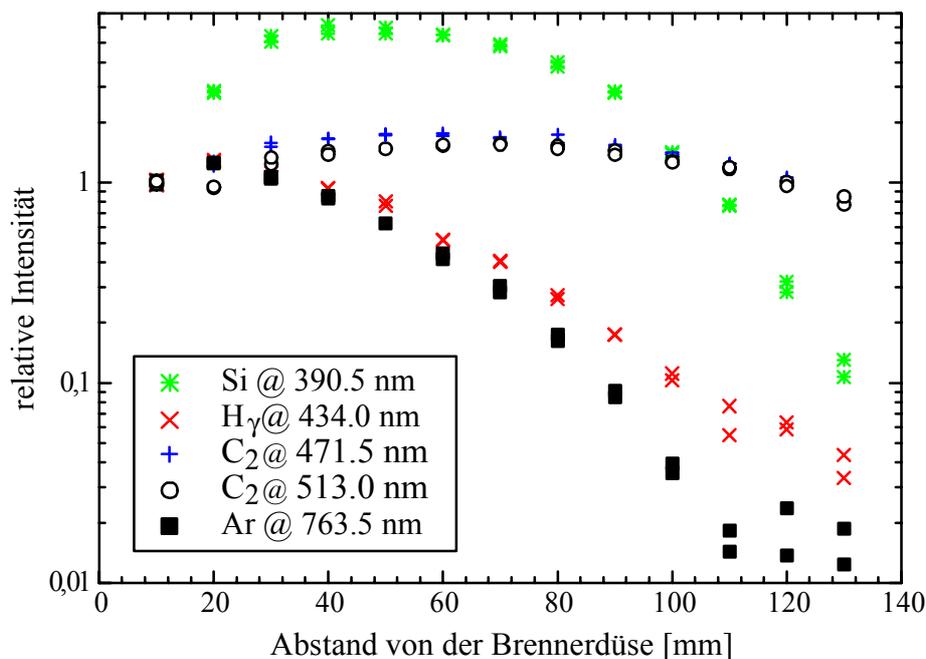


Abbildung 25: Emissionsprofile für charakteristische Wellenlängen von Plasmagaspezies bei einem Brennerabstand von 10 mm

Die Intensitätsdaten werden normiert und logarithmisch gegen den Abstand von der Brennerdüse aufgetragen. Die im sichtbaren Wellenlängenbereich abgeleitete Speziesdichte-Brennerabstand Funktion für einen frei expandierenden Plasmastrahl ist in **Abbildung 26** dargestellt. Die Dichte angeregter Spezies der Plasmagase nimmt nach einem kurzen Plateau vom Brennerausgang an überexponentiell ab, während für Spezies, die auf die Injektion der Ausgangsstoffe zurückzuführen sind, ein Anstieg bis zu einem Maximalwert gefolgt von einer überexponentiellen Abnahme beobachtet wird. Ein Erhöhen des Plasmastroms von 400 auf 500 A ist mit einer Zunahme der Plasmaleistung von 13 auf 14,5 kW verbunden. Daraus re-

suliert keine generelle Veränderung des Verlaufs der Speziesdichte-Brennerabstand Funktionen, aber die Dichtegradienten nehmen zu. Während die Dichte angeregter Argonspezies für eine Plasmaleistung von 13 kW bei einem Abstand von 120 mm auf 1% der Dichte am Düsenaustritt sinkt, wird bei 14,5 kW Leistung dieselbe Reduktion bereits im Abstand von 95 mm nachgewiesen. Ähnliche Gradientenunterschiede lassen sich auch für Si nachweisen. Für atomaren Wasserstoff ist der Unterschied des Dichtegradienten noch deutlicher. Die höhere Plasmaleistung führt zu einer stärkeren Dissoziation und Anregung der Spezies. Die Spezies wechselwirken auf Grund des konstanten Kammerdrucks sowie der höheren Temperatur und Geschwindigkeit häufiger mit den Umgebungsspezies, so dass zunehmende Dichtegradienten angeregter Spezies resultieren. Die absolute Emissionsintensität steigt sowohl für Plasmagas- als auch für Precursorspezies mit der Plasmaleistung. Die Dichte angeregter C₂ Radikale bleibt nahezu unverändert. Generell wird der gleiche Trend wie für atomares Silicium beobachtet, doch die Änderungen sind vergleichsweise gering.



$I = 400 \text{ A}$
 $P = 13 \text{ kW}$

$V'_{Ar} = 35 \text{ l/min}$
 $p = 70 \text{ hPa}$

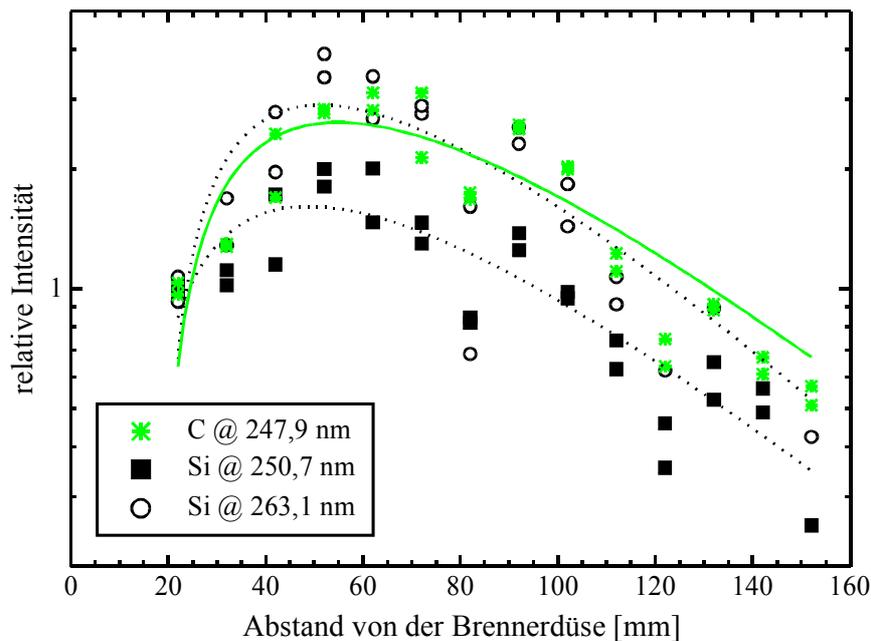
$V'_{H_2} = 2 \text{ l/min}$
 $V'_{HMDSO} = 0,01 \text{ l/min}$

$V'_{Zerst.,Ar} = 2 \text{ l/min}$

Abbildung 26: Speziesdichte-Brennerabstand Funktion eines frei expandierenden Plasmastrahls aus Emissionsdaten im sichtbaren Wellenlängenbereich

Der im sichtbaren Wellenlängenbereich ermittelte Trend der Speziesdichte-Brennerabstand Funktion kann im ultravioletten Wellenlängenbereich bestätigt werden (**Abbildung 27**). Allerdings sind auf Grund des geringeren Auflösungsvermögens des eingesetzten Spektrometerkristalls bei niedrigen Wellenlängen die Schwankungen der Messwerte größer. Durch das

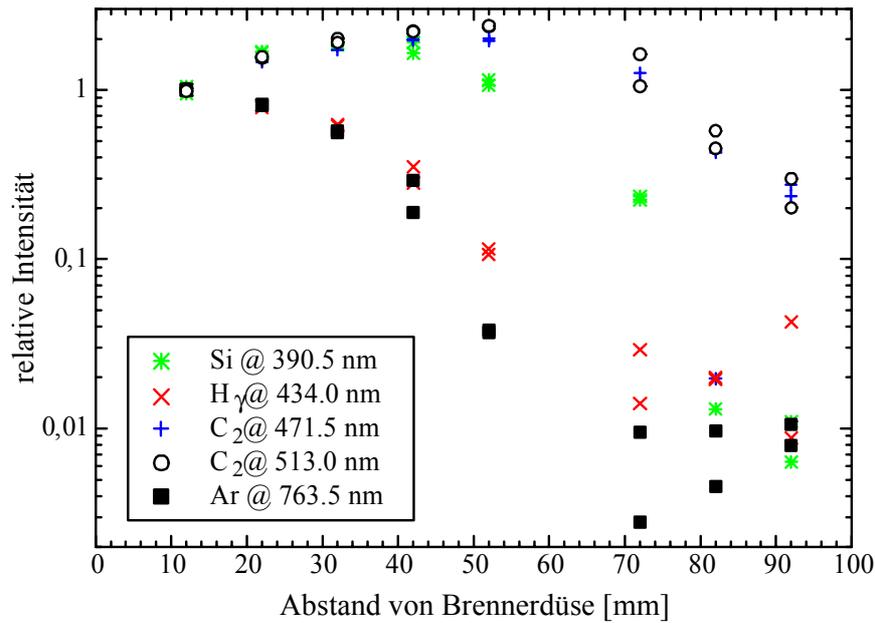
Anlegen von Fitkurven des Funktionstyps $f(x) = (a \cdot x - b) \cdot e^{-c \cdot x}$ kann der Verlauf der Messwerte gut nachgebildet werden. Die anhand der Emissionsintensität bei 250,7 und 263,1 nm für atomares Silicium ermittelten Funktionen unterscheiden sich um den Faktor 2. Die Dichtefunktionen angeregter Silicium- und Kohlenstoffatome stimmt in erster Näherung überein, so dass davon auszugehen ist, dass sie vergleichbaren Dissoziations- und Anregungsbedingungen im Plasmastrahl unterliegen.



$$\begin{array}{llll}
 I = 400 \text{ A} & V'_{Ar} = 35 \text{ l/min} & V'_{H_2} = 2 \text{ l/min} & V'_{Zerst., Ar} = 2 \text{ l/min} \\
 P = 13 \text{ kW} & p = 70 \text{ hPa} & V'_{HMDSO} = 0,01 \text{ l/min} &
 \end{array}$$

Abbildung 27: Speziesdichte-Brennerabstand Funktion eines frei expandierenden Plasmastrahls aus Emissionsdaten im ultravioletten Wellenlängenbereich

Im Beschichtungsprozess behindert das Substrat die Expansion des Plasmastrahls und führt zur Verschiebung des Dichtemaximums zu niedrigeren Brennerabständen, was auf verringerte Gasgeschwindigkeiten zurückzuführen ist (**Abbildung 28**). Bei typischen Prozessparametern beträgt die Dichte angeregter Siliciumatome, die die Substratoberfläche im Abstand von 120 mm erreichen, weniger als 1% der maximalen Dichte, die bei einem Brennerabstand von ca. 40 mm gemessen wird. Unter Berücksichtigung des zu Siliciumatomen vergleichbaren Zustands des atomaren Kohlenstoffs folgt, dass für die gewählten Prozessparameter nur sehr wenige schichtbildende Spezies die Substratoberfläche im angeregten Zustand erreichen.



$I = 400 \text{ A}$ $V'_{Ar} = 35 \text{ l/min}$ $V'_{H_2} = 2 \text{ l/min}$ $V'_{Zerst.,Ar} = 2 \text{ l/min}$
 $P = 13 \text{ kW}$ $p = 70 \text{ hPa}$ $V'_{HMDSO} = 0,01 \text{ l/min}$ $d_{Sub} = 120 \text{ mm}$

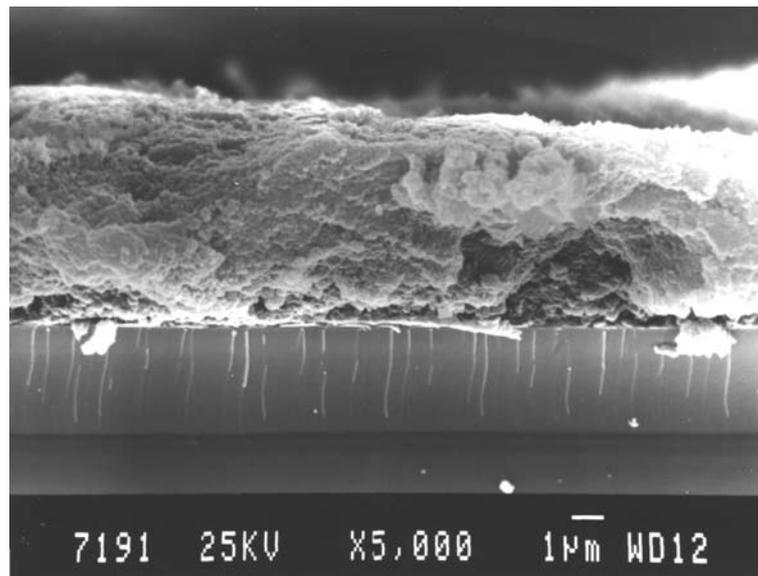
Abbildung 28: Speziesdichte-Brennerabstand Funktion während der Beschichtung aus Emissionsdaten im sichtbaren Wellenlängenbereich

6.1.2 Schichtcharakterisierung

Schichtmorphologie

Die Morphologie der meisten Schichten aus chlorhaltigen Precursoren besteht bei Precursorförderraten ab 0,01 l/min aus agglomerierten, nanoskaligen Partikeln, die weder zum Substrat noch untereinander eine starke Anbindung aufweisen. In **Abbildung 29** ist eine REM Aufnahme der Bruchfläche einer auf einem Siliciumwafer synthetisierten Schicht aus Trimethylchlorsilan mit „Blumenkohl“ Morphologie dargestellt. Diese Schichten lassen sich teilweise leicht vom Substrat entfernen.

Die Größe der Partikel in der Schicht hängt von den Prozessparametern ab, beträgt aber grundsätzlich weniger als 500 nm. Insbesondere der Brennerabstand hat einen wesentlichen Einfluss auf die Größe der Partikel. Bei unveränderten Plasmaparametern bewirkt eine Vergrößerung des Substratabstands von 100 auf 160 mm eine Zunahme der Partikelgröße von 50 - 100 nm auf 200 - 300 nm. Bei Änderungen der Plasmaleistung P kann weder auf die Partikelgröße noch auf die Abscheiderate ($d' = 120 \text{ }\mu\text{m/h}$ bei $P = 11,5 \text{ kW}$; $d' = 100 \text{ }\mu\text{m/h}$ bei $P = 14,5 \text{ kW}$) ein wesentlicher Einfluss nachgewiesen werden.

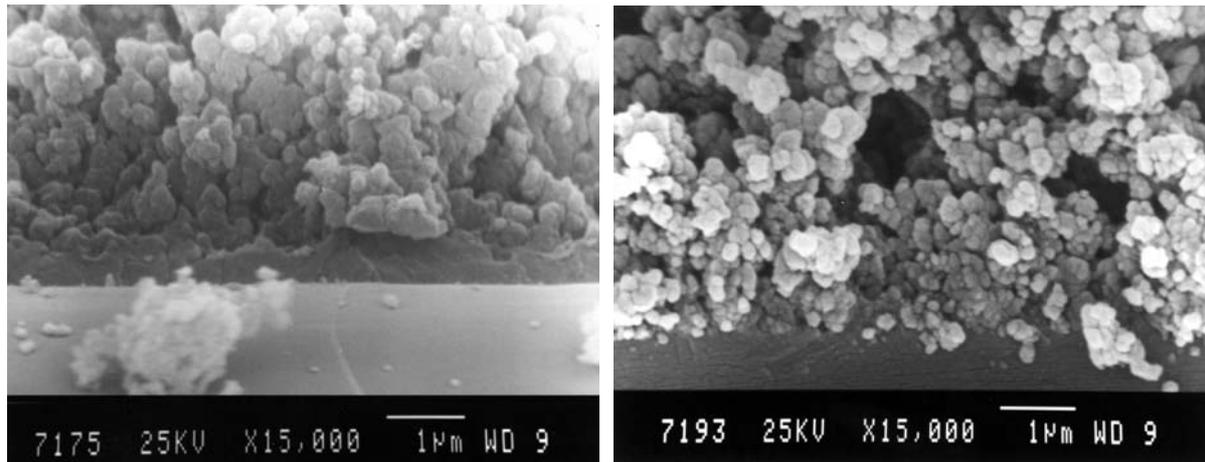


Precursor: Trimethylchlorsilan $P = 11,5 \text{ kW}$ $V'_{Ar} = 35 \text{ l/min}$ $V'_{Prec.} = 0,01 \text{ ml/min}$
 Substrat: Si wafer $d_{Sub} = 160 \text{ mm}$ $V'_{H2} = 2 \text{ l/min}$ $V'_{Zerst.,Ar} = 2 \text{ l/min}$

Abbildung 29: DC Plasmajet CVD Si-C Schicht aus Trimethylchlorsilan auf einem Siliciumwafer

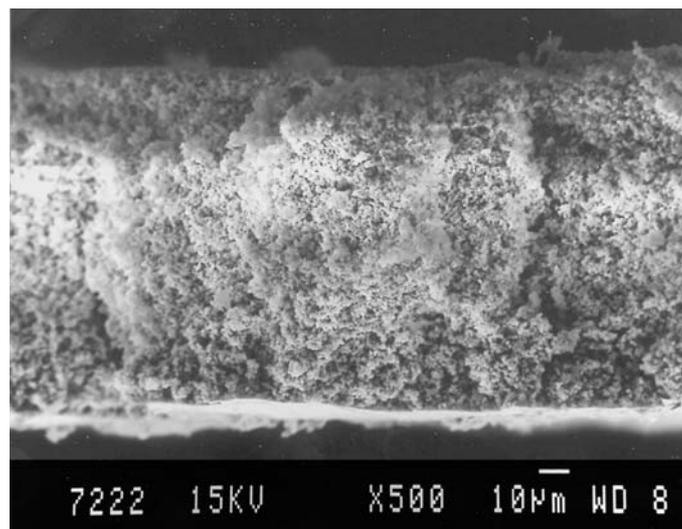
Die Substrattemperatur nimmt einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtmorphologie (**Abbildung 30**). Bei Punktbeschichtungen weist die Substrattemperatur vom Abstand von der Plasmaachse abhängige, dem Temperaturprofil des Plasmastrahls entsprechende Gradienten auf. Bei hohen Substrattemperaturen im Bereich der Plasmaachse gelingt zu Beginn des Beschichtens die Synthese einer dichten Morphologie, auf die die Blumenkohl Morphologie aufwächst. Bei niedrigen Substrattemperaturen am Beschichtungsrand wächst die aus nanoskaligen Partikeln aufgebaute Morphologie von Beginn an auf. Dabei nimmt die Größe der Partikel mit dem Abstand von der Plasmaachse ab. Mit zunehmendem Abstand von der Plasmaachse nimmt der Temperaturgradient zu. Hohe Abkühlgeschwindigkeiten begünstigen das Kondensieren kleinerer Partikel. Somit kann die verminderte Partikelgröße bei großen Abständen von der Plasmaachse auf die lokal unterschiedlichen Abkühlbedingungen zurückgeführt werden.

Es gelingt auch Schichten herzustellen, die trotz der Morphologie aus nanoskaligen Partikeln in Folge Sinterns eine ausreichende kohäsive Festigkeit bei hoher Duktilität besitzen. Werden diese vom Substrat abgetrennt, ertragen sie einige Biegevorgänge mit Biegewinkeln bis zu 45° ohne sichtbare Schädigung. Dabei werden für chlorhaltige Precursoren Abscheideraten von bis zu $1.300 \mu\text{m/h}$ erzielt. Ein Schichtbeispiel für eine Synthesezeit von 5 Minuten ist in **Abbildung 31** dargestellt.



Beschichtungszentrum		Beschichtungsrand	
Precursor: Trimethylchlorsilan	$P = 14,5 \text{ kW}$	$V'_{Ar} = 35 \text{ l/min}$	$V'_{Prec.} = 0,01 \text{ ml/min}$
Substrat: Si wafer	$d_{Sub} = 100 \text{ mm}$	$V'_{H_2} = 2 \text{ l/min}$	$V'_{Zerst.,Ar} = 2 \text{ l/min}$

Abbildung 30: Schichtmorphologie in Abhängigkeit vom Beschichtungsort

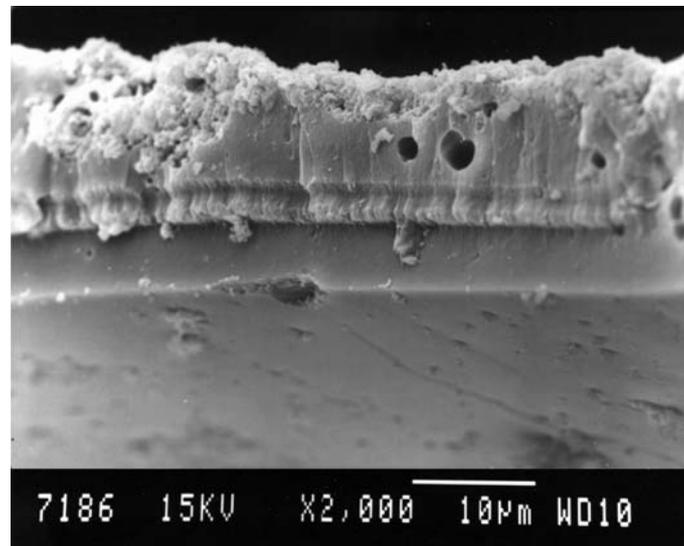


Precursor: Trichlormethylsilan	$P = 13 \text{ kW}$	$V'_{Ar} = 35 \text{ l/min}$	$V'_{Prec.} = 0,023 \text{ ml/min}$
Substrat: S235JR	$d_{Sub} = 140 \text{ mm}$	$V'_{H_2} = 2 \text{ l/min}$	$V'_{Zerst.,Ar} = 2 \text{ l/min}$

Abbildung 31: Bruchfläche einer vom Substrat abgelösten Schicht (Synthesezeit: 5 min)

Die Schichten mit Blumenkohl Morphologie lassen sich mit hoher Zuverlässigkeit reproduzieren. Sowohl die Ausdehnung von Initialschichten als auch die Größe der Partikel, aus denen die Schicht aufgebaut ist, weisen eine gute Übereinstimmung auf. Darüber hinaus gelingt die Synthese von Schichten mit dichter und kolumnarer Morphologie. In dem in **Abbildung 32** dargestellten REM Bild ist die Bruchfläche einer Schicht, die eine kolumnare Morphologie auf einer dichten Initialschicht aufweist, dargestellt. Die glatte Unterseite bildet die gewalzte Oberfläche des X5CrNi18-10 Stahlsubstrats detailliert nach, während die Oberfläche

für ein Abscheiden aus der Gasphase relativ rau ist. Die Änderung der Abscheidebedingungen ist möglicher Weise auf eine Zunahme der Substrattemperatur auf Grund der zuvor erfolgten Beschichtung zurückzuführen. Die kolumnare Morphologie enthält einige kreisrunde Poren mit bis zu 3 μm Durchmesser.



Precursor: Trimethylchlorsilan	$P = 13 \text{ kW}$	$V'_{Ar} = 35 \text{ l/min}$	$V'_{Prec.} = 0,023 \text{ ml/min}$
Substrat: X5CrNi18-10	$d_{Sub} = 120 \text{ mm}$	$V'_{H_2} = 2 \text{ l/min}$	$V'_{Zerst.,Ar} = 2 \text{ l/min}$

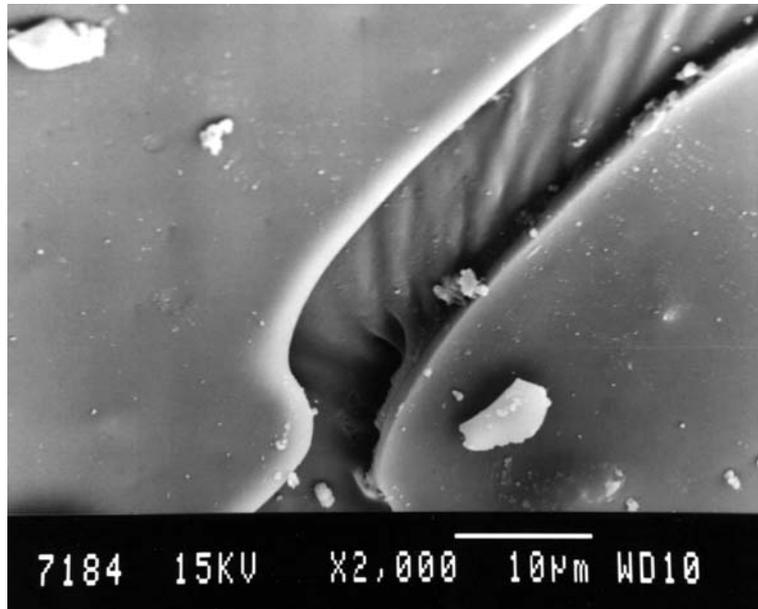
Abbildung 32: Bruchfläche einer vom Substrat abgelösten Schicht mit dichter und kolumnarer Morphologie

Auch auf dem wassergekühlten Probenhalter bilden sich Schichten. Diese weisen ein grobes Rissnetzwerk auf, das auf Thermospannungen zurückzuführen ist. Die Anbindung an den Probenhalter ist nur schwach. In **Abbildung 33** ist die glatte Oberfläche eines solchen Bruchstückes dargestellt. Der Riss in dem Schichtfragment muss bereits während der Synthese entstanden sein, da bei einem Versagen während des Abkühlens kein Ausheilen des Risses mehr möglich gewesen wäre. Eventuell bewirkt das Abdampfen flüchtiger, z.B. chlorhaltiger, Schichtbestandteile im Lauf der Synthese ein unzulässiges Schrumpfen.

Beim Einsatz der Disilanfraktion der Müller-Rochow Synthese und den daraus abgeleiteten Aminodisilanen wird für Precursorförderraten über 0,01 l/min beobachtet, dass die Tröpfchen nicht tief genug in den Plasmastrahl eindringen, um vollständig zu verdampfen. Daher werden sie teilweise vom hochviskosen Plasmastrahl reflektiert. Grundsätzlich stimmt die Morphologie mit der von Schichten aus Monochlorsilanen überein.

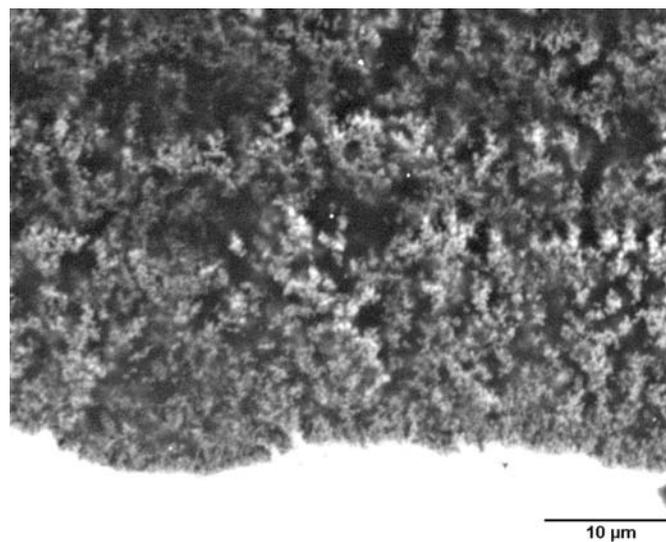
Beim Einsatz der chlorfreien Precursoren HMDSO oder HMDSZ werden Abscheideraten bis zu 1.500 $\mu\text{m/h}$ bei der Synthese von Schichten mit Blumenkohl Morphologie erzielt. Eine aus

HMDSO auf einem Titansubstrat synthetisierte Schicht ist in **Abbildung 34** dargestellt. Die Schichten aus den chlorfreien Precursoren unterscheiden sich in ihrer Morphologie nicht von den Schichten aus chlorhaltigen Silanen. Wiederum weisen die Partikel in Abhängigkeit von den Prozessparametern Durchmesser zwischen 20 und 400 nm auf.



Precursor: Trichlormethylsilan $P = 13 \text{ kW}$ $V'_{Ar} = 35 \text{ l/min}$ $V'_{Prec.} = 0,023 \text{ ml/min}$
 Substrat: Cu $d_{Sub} = 120 \text{ mm}$ $V'_{H_2} = 2 \text{ l/min}$ $V'_{Zerst.,Ar} = 2 \text{ l/min}$

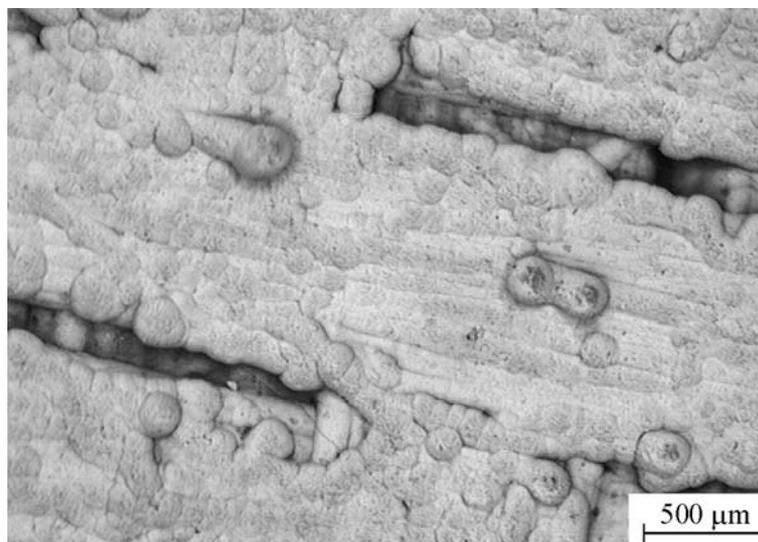
Abbildung 33: Oberfläche eines Schichtfragments mit glatter Oberfläche und teilweise ausgeheiltem Riss



Precursor: HMDSO $P = 13 \text{ kW}$ $V'_{Ar} = 35 \text{ l/min}$ $V'_{Prec.} = 0,01 \text{ l/min}$
 Substrat: Ti $d_{Sub} = 150 \text{ mm}$ $V'_{H_2} = 2 \text{ l/min}$ $V'_{Zerst.,Ar} = 2 \text{ l/min}$

Abbildung 34: Querschliff einer Schicht aus HMDSO mit Blumenkohl Morphologie

Außer auf metallischen Substraten können auch auf C/SiC Verbunden Schichten synthetisiert werden. Die beste Flächendeckung wird auf geschliffenen und mittels konventionellem CVD mit SiC beschichteten Oberflächen erzielt. In **Abbildung 35** ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der Aufsicht auf eine aus HMDSO synthetisierte Schicht dargestellt. Der größte Teil der Faserbündel des Gewebes ist mit einer glatten Schicht überzogen, aus der vereinzelt Säulen mit einem Durchmesser von bis zu 200 μm herausragen. Auch an Knotenpunkten des Gewebes ist eine ununterbrochene Schichtbildung möglich. Tiefe Spalte zwischen mehreren Faserbündeln lassen sich nicht einebnen. Auch auf tiefliegenden, nicht abgeschatteten Faserbündeln bildet sich eine Schicht.



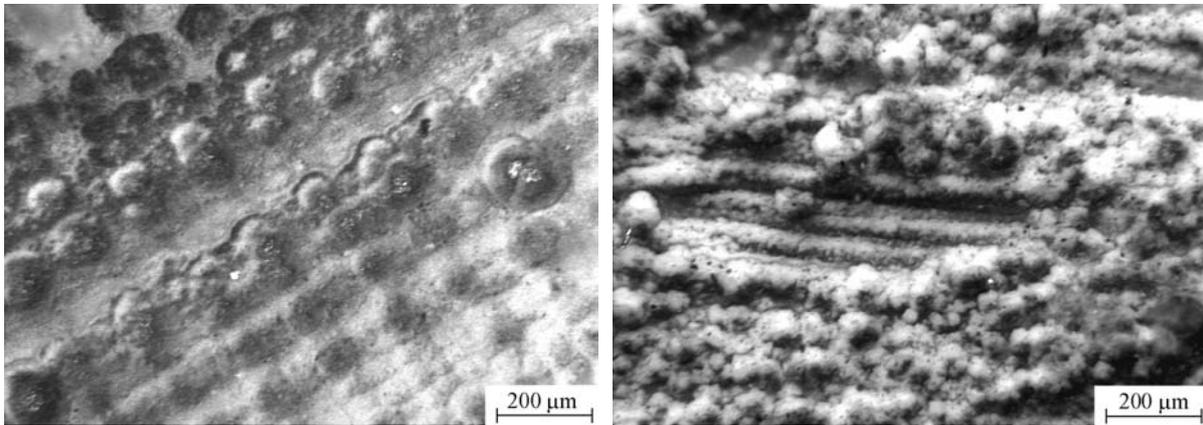
Precursor: HMDSO	$P = 11 \text{ kW}$	$V'_{Ar} = 50 \text{ l/min}$	$V'_{Prec.} = 0,0005 \text{ l/min}$
Substrat: C/SiC	$d_{Sub} = 60 \text{ mm}$	$V'_{H_2} = 0 \text{ l/min}$	$V'_{Zerst.,Ar} = 3 \text{ l/min}$

Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahme der Aufsicht auf ein mittels HMDSO beschichtetes C/SiC Substrat

In den Schichten werden zwei unterschiedliche Schädigungen beobachtet. Zum einen können Risse an Knotenpunkten des Gewebes auftreten, zum anderen können Stücke in Folge von Eigenspannungen vom Substrat abplatzen. In Schichten, die auf metallischen Substraten abgedichtet werden, sind Druckeigenspannungen zu erwarten. Dagegen bewirkt die geringe thermische Ausdehnung von C/SiC Substraten Zugeigenspannungen in den Schichten, die zu offenen Rissen führen können (**Abbildung 36**).

Bereits die Zugabe geringer Anteile Wasserstoff zum Plasmagas bewirkt bei konstantem Plasmastrom im Vergleich zu reinen Argonplasmen eine deutliche Zunahme der Plasmaleistung und des Wärmetransfers auf das Substrat. Um eine thermische Überlastung des Substrats zu vermeiden, kann der Brennerabstand vergrößert und / oder der Brenner relativ zum Substrat

bewegt werden. Die Relativbewegung von Brenner und Substrat erlaubt das Beschichten von im Vergleich zum Wirkdurchmesser des Plasmastrahls großen Flächen. Beim Abfahren eines Quadrats mit einer Kantenlänge von 10 mm werden Flächen mit einem Durchmesser von 40 mm beschichtet.



Precursor: HMDSO

$V'_{Ar} = 50$ l/min

$V'_{Prec.} = 0,0005$ l/min

$P = 11$ kW

$d_{Sub} = 60$ mm

Substrat: C/SiC

$V'_{Zerst.,Ar} = 3$ l/min

Precursor: Hexamethylcyclotrisilazan

$V'_{Ar} = 50$ l/min

$V'_{Prec.} = 0,0005$ l/min

$P = 14,2$ kW

$d_{Sub} = 70$ mm

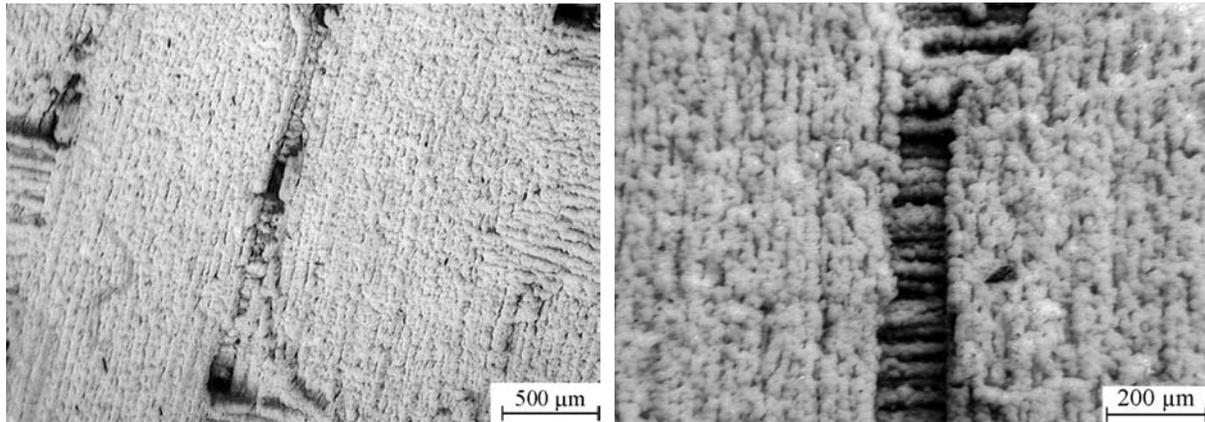
Substrat: C/SiC

$V'_{Zerst.,Ar} = 3$ l/min

Abbildung 36: Lichtmikroskopische Aufnahme der Aufsicht auf Schichtschäden beim Einsatz von C/SiC Substraten

Der Einsatz von Wasserstoff als sekundäres Plasmagas wirkt sich in einer weniger geschlossenen Beschichtung als beim Einsatz reinen Argons aus (**Abbildung 37**). Auf den einzelnen Fasern wächst die Schicht fein kolumnar mit relativ großen Spalten auf. Die Depositionsrates beträgt ca. 400 µm/h.

Die Oberfläche unbeschichteter und unbearbeiteter C/SiC Verbunde ist so rau, dass diese Oberfläche nicht gleichmäßig und flächendeckend beschichtet wird. An Hinterschnidungen kann teilweise keine Schicht nachgewiesen werden. Das Herausbrechen von Schichtstücken geschieht bevorzugt in stark zerklüfteten Oberflächenbereichen. Analog ist die Beständigkeit gegen mechanische Beanspruchung auf geschliffenen wesentlich höher als auf unbearbeiteten Substraten.



$P = 14,3 \text{ kW}$

$V'_{Ar} = 50 \text{ l/min}$

$V'_{H_2} = 0 \text{ l/min}$

Substrat: C/SiC

$V'_{Prec.} = 0,0005 \text{ l/min}$

$d_{Sub} = 70 \text{ mm}$

$V'_{Zerst.,Ar} = 4 \text{ l/min}$

$P = 19,5 \text{ kW}$

$V'_{Ar} = 50 \text{ l/min}$

$V'_{H_2} = 1 \text{ l/min}$

Substrat: C/SiC

$V'_{Prec.} = 0,0005 \text{ l/min}$

$d_{Sub} = 100 \text{ mm}$

$V'_{Zerst.,Ar} = 4 \text{ l/min}$

Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Aufsicht auf zwei mittels Hexamethylcyclotrisilazan beschichtete C/SiC Substrate

Schichtstruktur

Bei der Synthese von Schichten aus chlorhaltigen Precursoren werden im Rahmen der verwendeten Prozessparameter mindestens 3 At.-% Chlor mittels EDX nachgewiesen. Die Anwendung chlorhaltiger Ausgangsstoffe ist beim Beschichten korrosionsanfälliger Substrate, wie bspw. dem Baustahl S235JR problematisch, da bereits geringe Chlorgehalte in den Schichten einen stark korrosiven Angriff im Interface bewirken. Daher können sich ursprünglich fest haftende Schichten innerhalb eines Tages selbsttätig ablösen. In einigen Fällen ist der Chlorgehalt an der Schichtoberfläche wesentlich höher als im Übergangsbereich zum Substrat (**Abbildung 38**), was auf sich während des Beschichtungsprozesses ändernde Abscheidungsbedingungen oder das Abdampfen flüchtiger Chlorverbindungen während der Schichtsynthese hinweist. Der Einsatz chlorfreier Precursoren ermöglicht es, die Korrosionsproblematik zu vermeiden.

Mittels EDX wird sowohl in Schichten aus chlorhaltigen als auch aus chlorfreien Ausgangsstoffen Sauerstoff detektiert (**Abbildung 39**). Beim Einsatz des Precursors HMDSO enthält bereits die Struktur des Ausgangsstoffs Sauerstoff. Im Fall der chlorhaltigen Ausgangsstoffe und des HMDSZs kann der Sauerstoff aus der Kammerumgebung oder in Folge einer Postprozessreaktion in die Schicht eingebaut werden. Postprozessreaktionen können erfolgen, wenn die Kammer belüftet wird, während die Schicht noch heiß genug ist, um mit dem einströmenden Sauerstoff zu reagieren, oder wenn die Schicht reaktive Funktionen wie z.B.

Chlor enthält. Schließlich kann der Sauerstoffnachweis auch auf die Adsorption von Wasser zurückzuführen sein, was von der Synthese feiner SiC Pulver bereits bekannt ist [Zhu93]. Die geringe Intensität des Sauerstoffpeaks im EDX Spektrum von Schichten aus HMDSO gegenüber Schichten aus chlorhaltigen Ausgangsstoffen deutet auf eine untergeordnete Bedeutung des Sauerstoffs aus der Precursorstruktur hin. Da die Substratkühlung ein rasches Abkühlen der Schichten bewirkt, sind thermisch bedingte Postprozessreaktionen auszuschließen. An der Schichtoberfläche werden häufig höhere Sauerstoffgehalte als in der Nähe zum Interface mit dem Substrat nachgewiesen, so dass Leckagen und dem verbliebenen Sauerstoffpartialdruck in der Reaktorkammer eine untergeordnete Bedeutung beizumessen ist. Somit erscheinen Reaktionen reaktiver Funktionen in der Schichtstruktur und Wasserabsorption die wesentlichen Gründe für das Detektieren von Sauerstoff zu sein.

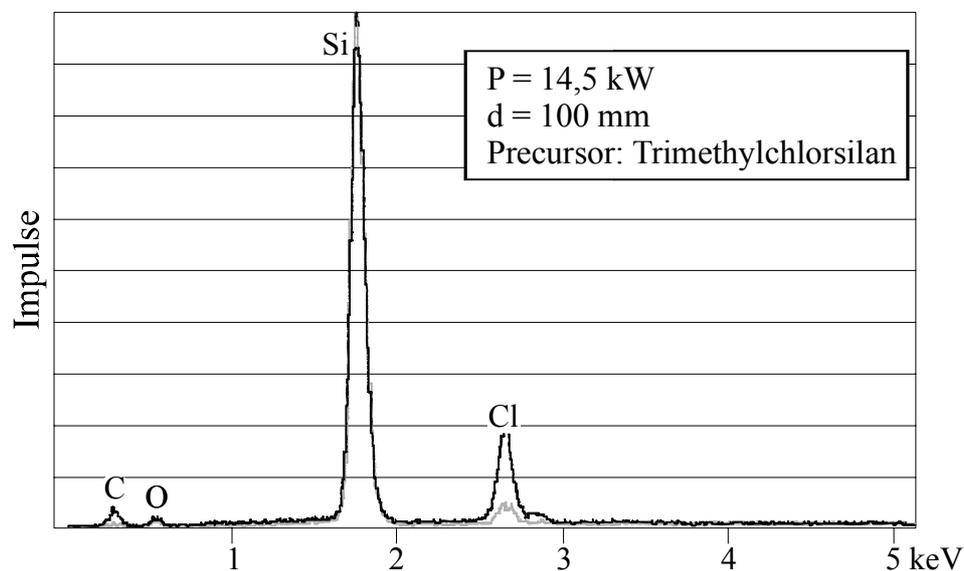


Abbildung 38: EDX Spektren aus unterschiedlichen Tiefen einer Schicht aus Trimethylchlorosilan; schwarz: Schichtoberfläche, grau: Schicht in Substratnähe

Die Schichten weisen hauptsächlich zwei unterschiedliche Strukturen auf. Einerseits lassen sich aus allen chlorhaltigen wie chlorfreien Precursoren röntgenamorphe Schichten herstellen, was durch einen breiten Bereich erhöhter Intensität bei niedrigen Beugungswinkeln im XRD Diffraktogramm ersichtlich ist (**Abbildung 40**). Andererseits werden Schichten mit kristallinen Anteilen synthetisiert. Die am häufigsten eindeutig nachgewiesene kristalline Phase ist β -SiC. In **Abbildung 41** ist das Diffraktogramm einer teilkristallinen Schicht aus Trimethylchlorosilan auf einem Siliciumwafer mit dem zugehörigen theoretischen Beugungsmuster dargestellt. Die starke Verbreiterung des Beugungspeaks bei $2\theta = 35,3^\circ$, der dem (111) Reflex von β -SiC (3C) entspricht, weist auf eine sehr geringe Kristallitgröße hin.

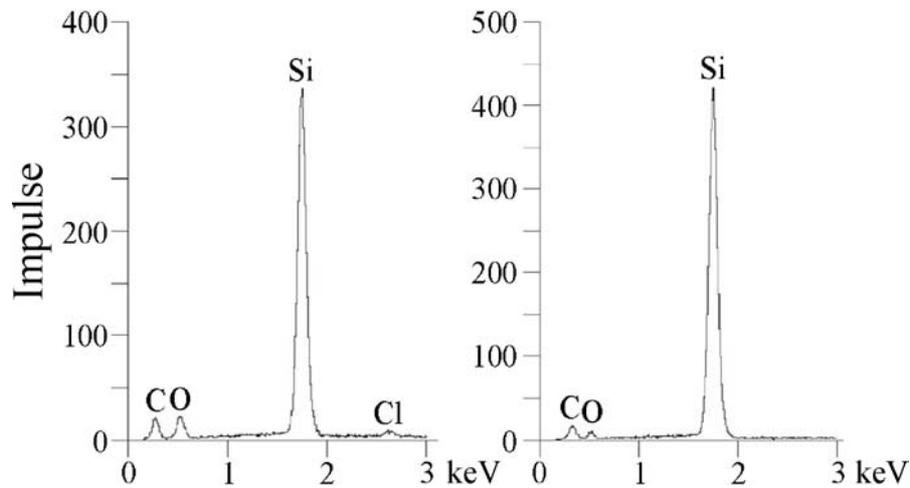


Abbildung 39: EDX Spektren von Schichten aus Trimethylchlorsilan (links) und HMDSO (rechts)

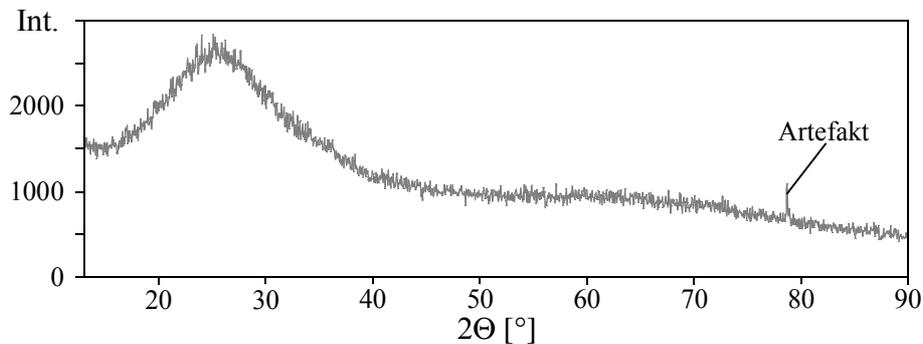


Abbildung 40: Pulverdiffraktogramm einer vom Siliciumwafer abgelösten röntgenamorphen Schicht aus Trichlormethylsilan

Für den Reflex bei $2\theta = 35,3^\circ$ lässt sich für eine Schicht mit hohem kristallinen Anteil (**Abbildung 42**) eine mittlere Kristallitgröße von 5 nm abschätzen. Im Rahmen der untersuchten Prozessparameter werden keine größeren Kristallite nachgewiesen. Neben Beugungspeaks des β -SiC enthält das Diffraktogramm in **Abbildung 42** auch einen deutlichen Reflex bei $2\theta = 26,6^\circ$, der Graphit (002) oder α -Quarz (110) zugeordnet werden kann. Quarz erscheint unwahrscheinlich, da weitere charakteristische Linien fehlen. Dagegen korreliert die Bildung von Graphit mit dem hohen Überschuss an Kohlenstoff gegenüber Silicium in der Precursorstruktur.

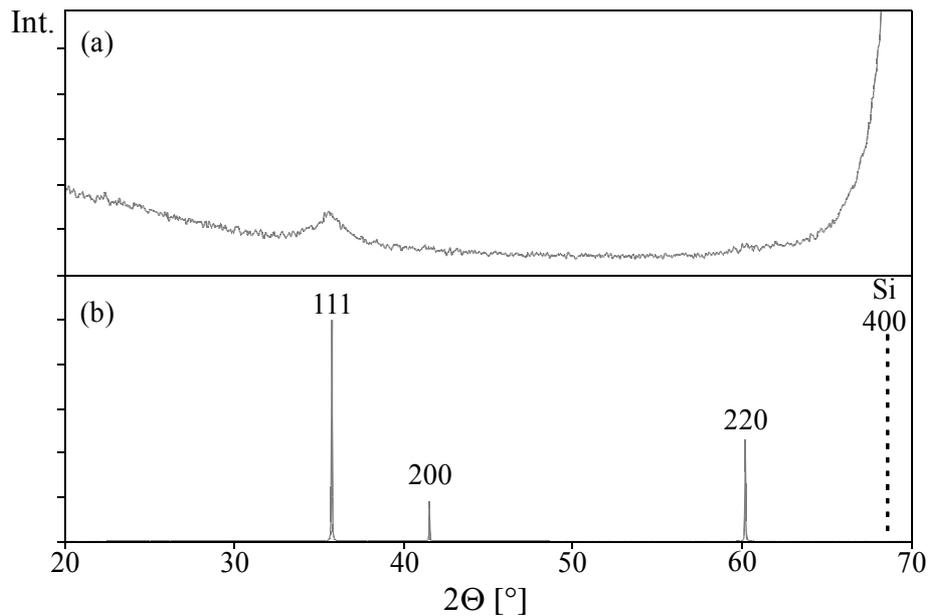


Abbildung 41: Diffraktogramm einer SiC Schicht aus Trimethylchlorsilan (a) mit theoretischem Beugungsmuster von kristallinem SiC (b) auf einem Siliciumwafer, dem der intensive Reflex bei $2\theta = 69,7^\circ$ zuzuordnen ist

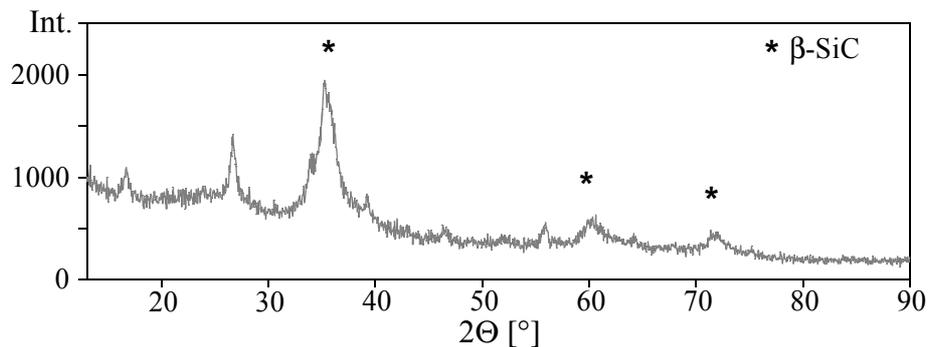


Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm einer vom Siliciumwafer abgelösten teilkristallinen Schicht aus Trimethylchlorsilan

Auch beim Einsatz der Disilanfraktion der Rückstände aus der Müller-Rochow Synthese gelingt die Herstellung von Si-C Schichten mit röntgenamorpher oder teilkristalliner Struktur. In **Abbildung 43** ist das FTIR Spektrum einer teilkristallinen Schicht aus der Disilanfraktion dargestellt. Die Banden bei ca. 3400 und 1600 cm^{-1} können OH Schwingungen zugeordnet werden und weisen somit auf in der Schicht adsorbiertes Wasser hin. Darüber hinaus lassen sich drei Banden bei ca. 460 , 850 und 1050 cm^{-1} unterscheiden. Methylgruppen, die durch Absorptionsbanden bei 1270 und 1410 cm^{-1} charakterisiert sind, lassen sich nicht nachweisen, so dass das Vorliegen von CH_3 Endgruppen in der Schichtstruktur ausgeschlossen werden kann. Auch die Bindung zweier Siliciumatome über CH_2 Brücken kann ausgeschlossen

werden, da sowohl die entsprechende Bande bei 1350 cm^{-1} als auch die für C-H Bindungen charakteristischen Banden zwischen 2900 und 3000 cm^{-1} fehlen. Vielmehr kann die Bande bei 850 cm^{-1} Si-C Schwingungen zugeordnet werden [Mar97]. Die Bande bei ca. 460 cm^{-1} kann auf Si-Cl Bindungen und die bei ca. 1050 cm^{-1} auf Si-O Bindungen zurückgeführt werden. Somit ist die Schicht aus einem Gerüst von Si-C und Si-O Bindungen mit Chlorendfunktionen aufgebaut und enthält adsorbiertes Wasser.

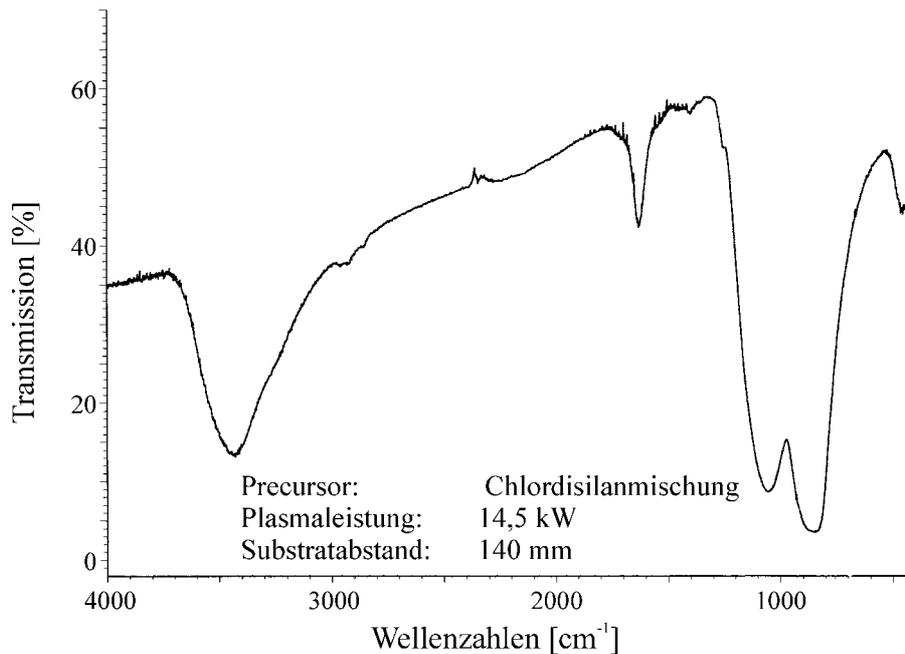


Abbildung 43: IR Spektrum einer vom Siliciumsubstrat abgelösten Schicht aus einer Chlordisilanmischung

Eine sechsstündige Wärmebehandlung der Schicht aus der Chlordisilanmischung bei 900 °C unter Schutzgas (Ar) erbringt keine wesentliche Veränderung des IR Spektrums (**Abbildung 44**). Die Si-O Bindungen zugeordnete Bande bei ca. 1050 cm^{-1} ist zu höheren Wellenzahlen zwischen 1050 und 1200 cm^{-1} verschoben und deutlich von der Bande für Si-C Bindungen bei ca. 820 cm^{-1} zu trennen. Die Si-Cl Bindungen zugeordnete Bande bei ca. 480 cm^{-1} tritt wesentlich deutlicher hervor als bei der Schicht im unbehandelten Zustand. Die Entwicklung zu schmäleren Banden deutet auf eine einsetzende Phasenseparation und erhöhte kristalline Ordnung hin, was durch schmalere (111) Reflexe von β -SiC Kristalliten in XRD Untersuchungen bestätigt wird. Auch nach der Wärmebehandlung enthält die Schicht adsorbiertes Wasser. Der Verbleib von Chlor in der Schichtstruktur nach der Wärmebehandlung bei 900 °C entspricht Beobachtungen aus Untersuchungen zur Kristallisation von Polychlormethylsilanen während der Pyrolyse [Mar96]. Erst zwischen 900 und 1050 °C entweicht der Restchlorgehalt begleitet von starkem Schrumpfen. Die Banden zwischen 2800 und

3000 cm^{-1} , die auch für Schichten aus Aminodisilanen (**Abbildung 45**) nachgewiesen werden, können nicht zugeordnet werden. Das Entstehen von C-H Bindungen in Folge einer Wärmebehandlung in Argon erscheint unmöglich. Dagegen sind C-H Bindungen in einer unbehandelten Schicht aus Aminodisilanen denkbar, zumal die Bande zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} als Überlagerung von Banden, die auf Si-O und Si-CH₂-Si Schwingungen zurückzuführen sind, gedeutet werden kann. Dies erscheint zulässig, zumal auch die Si-CH₂-Si Bande bei ca. 1350 cm^{-1} , wenn auch nur schwach ausgeprägt, detektiert wird.

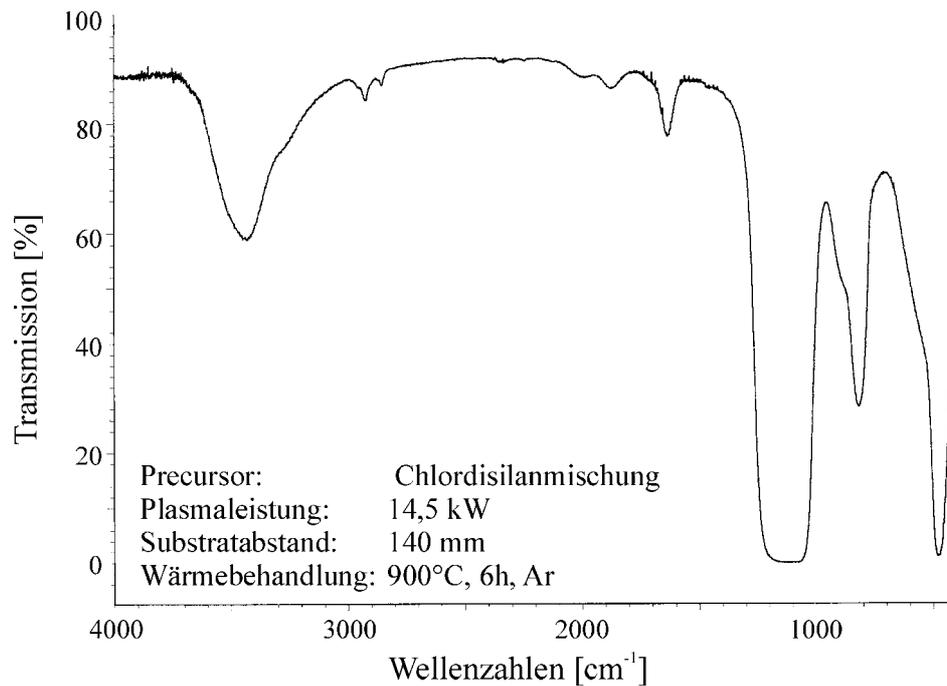


Abbildung 44: IR Spektrum einer vom Siliciumsubstrat abgelösten Schicht aus einer Chlordisilanmischung nach einer Wärmebehandlung bei 900 °C

Die Schicht aus der Aminodisilanmischung enthält wiederum adsorbiertes Wasser und Banden, die Si-C (810 cm^{-1}) und Si-Cl (470 cm^{-1}) zugeordnet werden können. Andere untergeordnete Banden bei 700 sowie zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} sind nicht zuzuordnen.

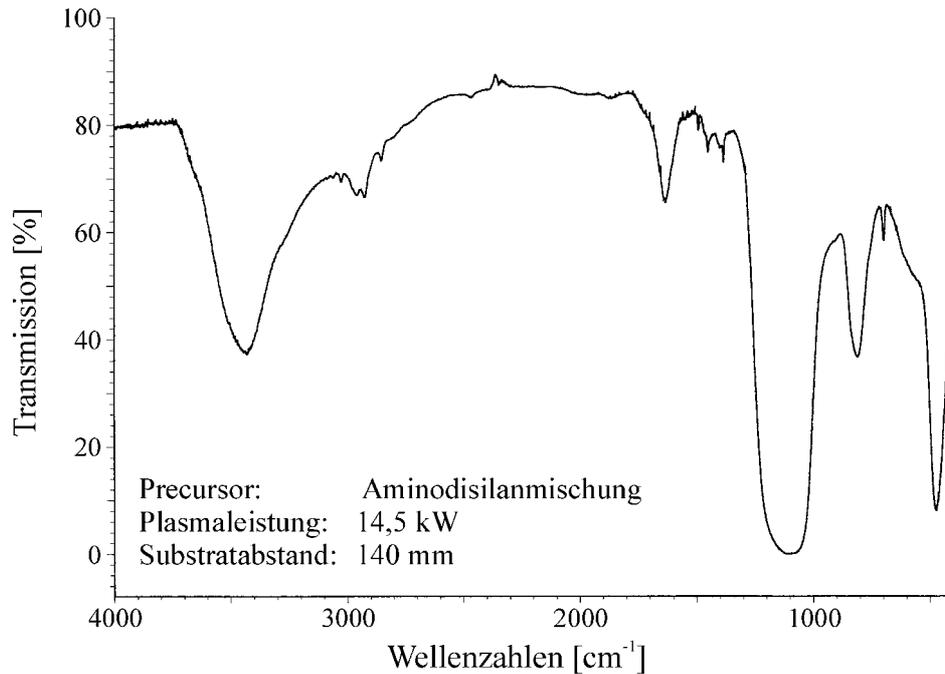


Abbildung 45: IR Spektrum einer vom Siliciumsubstrat abgelösten Schicht aus einer Aminodisilanmischung

Mit Hilfe der Emissionsspektroskopie gelingt der Nachweis einer vollständigen Dissoziation der flüssigen Precursoren auf einem Weg von 20 mm im Plasmastrahl beim Einsatz maximaler Precursorförderraten von 0,01 l/min HMDSO. Neben atomarem Silicium und Kohlenstoff können allein C_2 Moleküle als Spezies der eingesetzten Precursoren nachgewiesen werden. Insbesondere Reaktionsprodukte mit Sauerstoff können nicht nachgewiesen werden.

Neben Schichten aus nanoskaligen Partikeln, werden auch solche mit kolumnarer oder dichter Morphologie hergestellt. Insbesondere niedrige Förderraten erlauben es, das Bilden nanoskaliger Partikel zu vermeiden. Die Schichten weisen eine nanokristalline oder vollständig röntgenamorphe Struktur auf. Als kristalline Phase wird hauptsächlich β -SiC nachgewiesen. Beim Einsatz chlorhaltiger Precursoren gelingt es im Rahmen der untersuchten Prozessparameter nicht, chlorfreie Schichten zu synthetisieren. Das Chlor in derartigen Schichten bewirkt einen starken korrosiven Angriff im Interface zu sensitiven Substraten, wie z.B. S235JR, in dessen Folge die Schichten sich ablösen. Beim Einsatz des Precursors HMDSO werden mittels EDX in den Schichten geringere Sauerstoffgehalte nachgewiesen als beim Einsatz chlorhaltiger Precursoren. Durch eine Relativbewegung von Brenner und Substrat können große Flächen bei verbesserter Schichthomogenität hergestellt werden.

6.2 Drei-Brenner DC Plasmajet CVD

6.2.1 Prozesscharakterisierung

Profil in einer Ebene

Zunächst wird das Temperatur- und Geschwindigkeitsprofil in einem Abstand von 40 mm von der Ebene, in der sich die Mittelpunkte der Brennerdüsenaustritte befinden, für ein reines Argonplasma ohne Einsatz eines Zerstäubergases aufgenommen. Dabei ist die Rasterweite im zentralen Bereich der sich vereinigenden Plasmastrahlen enger als im äußeren Bereich, um an diesem Ort eventuell auftretende steile Gradienten auflösen zu können (**Abbildung 46**).

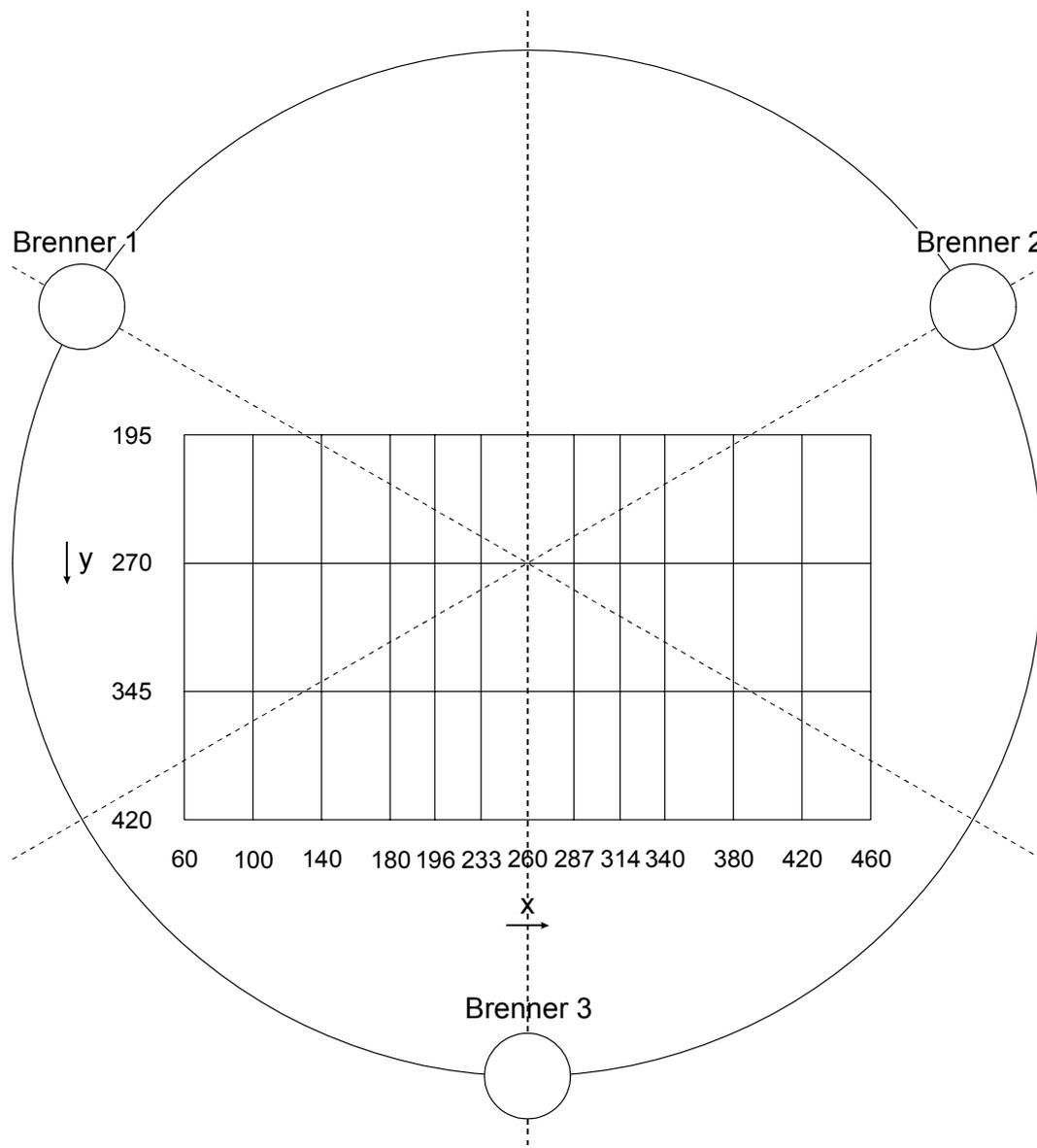


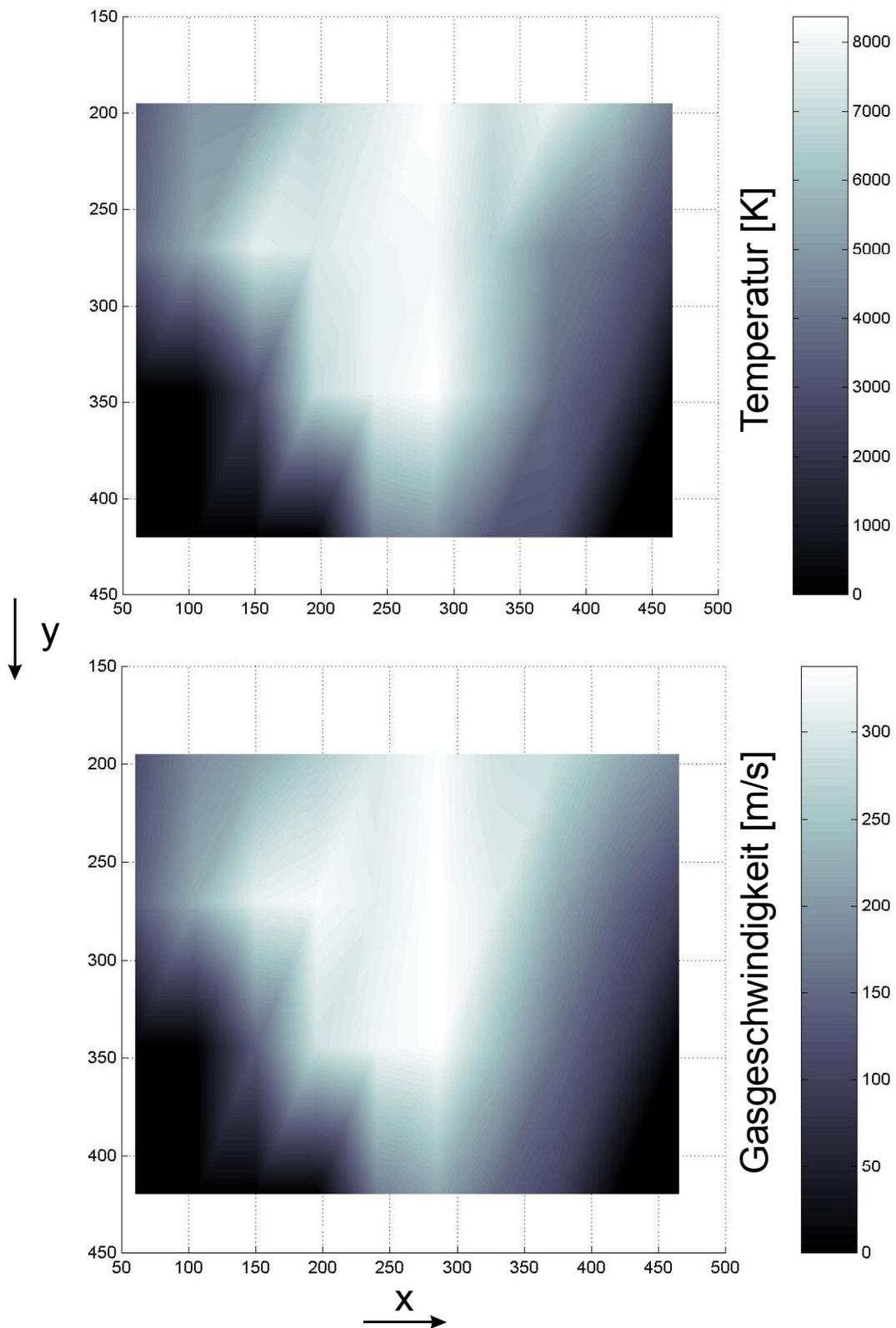
Abbildung 46: Raster der Datenmesspunkte für die Bestimmung des Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsprofils in einer Ebene (Werte entsprechen Koordinaten der Verfahrenseinheit in mm; Schnittpunkt der Plasmaachsen: 260 | 270)

Die Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsprofile in einer Ebene (**Abbildung 47**) weisen eine auf die Achsen der Plasmabrenner bezogene Symmetrie der Plasmabedingungen nach. Somit können weitergehende Untersuchungen auf das Erfassen der Profile entlang der Achse eines Plasmabrenners reduziert werden, ohne die allgemeine Aussagekraft der Ergebnisse in Frage zu stellen. Sowohl im Temperatur- als auch im Gasgeschwindigkeitsprofil sind die Gradienten im Kern des Plasmastrahls, der sich im Abstand von 29,2 mm von der Ebene der Brennerdüsenaustritte vereinigt, vergleichbar zu den Gradienten in den Randzonen. Auch ohne den Einsatz eines Zerstäubergases sind im Zentrum des vereinigten Plasmastrahls die Temperatur und Gasgeschwindigkeit geringer als an weiter außen befindlichen Orten, was auf das Mitreißen kalten Gases aus der Kammerumgebung zurückzuführen ist.

Fehlerbetrachtung der Enthalpiesondenmessungen

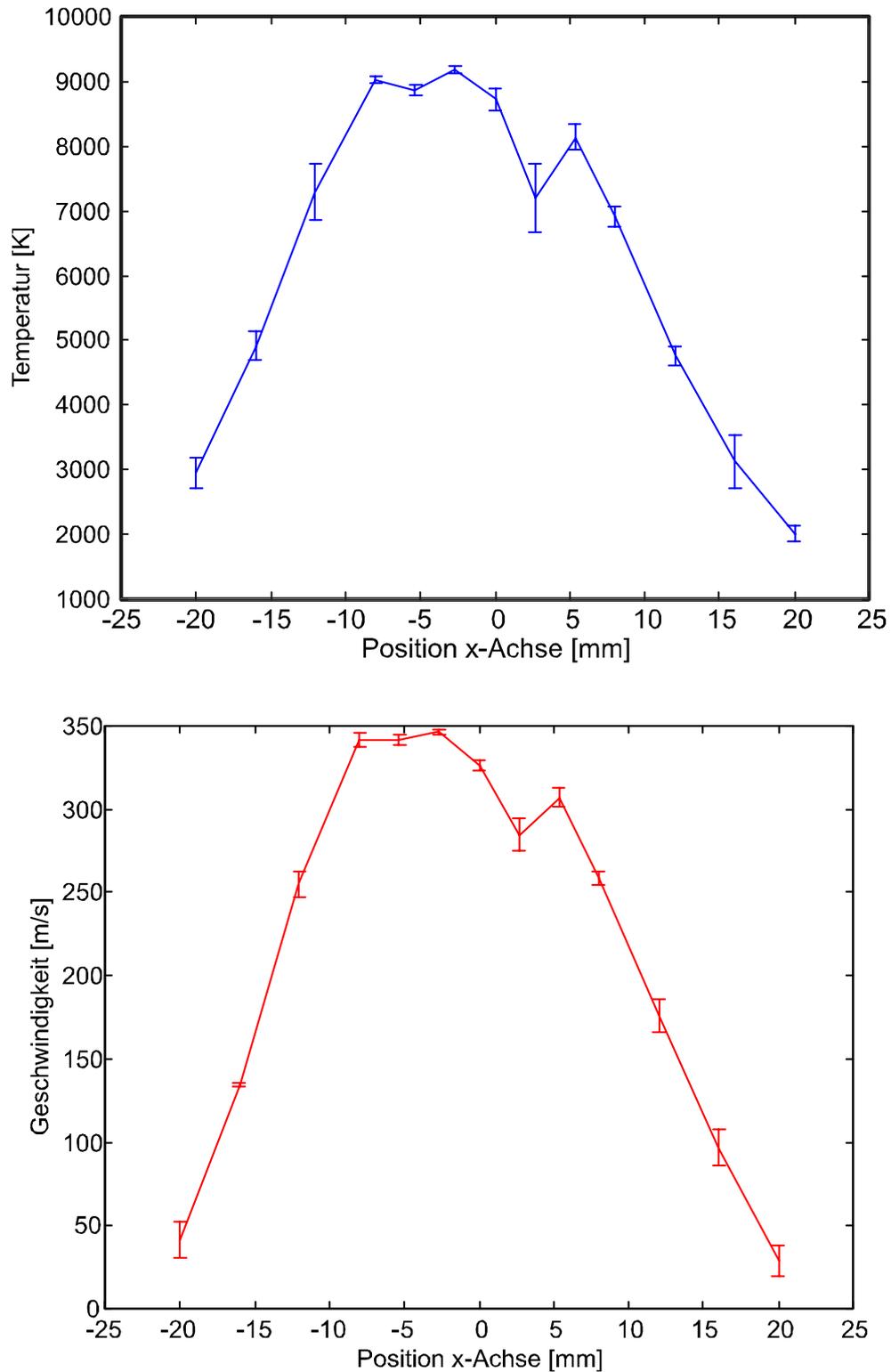
In die Bestimmung der Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsprofile geht eine Vielzahl von Fehlereinflüssen ein. Zum einen entstehen Fehler aus dem manuellen Einstellen der Gasflüsse, des Plasmastroms, des Kammerdrucks und der Position der Enthalpiesonde. Zum anderen erfordern Enthalpiesondenmessungen relativ lange Analysezeiten, so dass Einflüsse durch Elektrodenverschleiß nicht zu vernachlässigen sind. Schließlich entstehen Abweichungen beim Ablesen von Messwerten von analogen Messgeräten. Auf Grund der Komplexität der Einwirkungen wird auf eine systematische Fehleranalyse verzichtet. Um zu überprüfen, ob eine ausreichende Reproduzierbarkeit von Messergebnissen für den Vergleich von Profilen einzelner Messungen vorliegt, wird die integrale Streuung der Zielgrößen Temperatur- und Gasgeschwindigkeit untersucht. Dazu werden entlang der Achse eines Plasmabrenners die Profile in einem Abstand von 40 mm von der Ebene der Brennerdüsenaustritte dreimal aufgenommen. Durch das jeweils erneute Starten der Plasmabrenner mit dem anschließenden, manuellen Einstellen der Prozessparameter und Sondenpositionen gehen alle oben aufgeführten Fehlereinflüsse in die Messungen ein.

Diagramme des Profils der Mittelwerte von Temperatur und Gasgeschwindigkeit aus den drei Messungen mit den zugehörigen Fehlerbalken sind in **Abbildung 48** dargestellt. Die Standardabweichung der Temperaturwerte beträgt 7,6% und die der Geschwindigkeitswerte 11,8%. Somit ist unter Berücksichtigung der personal- und verschleißbedingten Fehler eine ausreichend hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gegeben, um Profile einzelner Messungen für unterschiedliche Prozessparameter miteinander vergleichen zu können.



Kammerdruck:	66,7 kPa	Brenner 1:	$U = 35,5 \text{ V}, I = 300 \text{ A}, P = 10,7 \text{ kW}$
Plasmagas:	25 l/min Ar	Brenner 2:	$U = 36,0 \text{ V}, I = 300 \text{ A}, P = 10,8 \text{ kW}$
Zerstäubergas:	-	Brenner 3:	$U = 35,5 \text{ V}, I = 300 \text{ A}, P = 10,7 \text{ kW}$

Abbildung 47: Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsprofil in der Ebene 40 mm vor den Brenneraustritten (Schnittpunkt der Plasmaachsen: 260 | 270)



Kammerdruck:	66,7 kPa	Brenner 1:	$U = 34,5 \text{ V}, I = 300 \text{ A}, P = 10,4 \text{ kW}$
Plasmagas:	25 l/min Ar	Brenner 2:	$U = 36,0 \text{ V}, I = 300 \text{ A}, P = 10,8 \text{ kW}$
Zerstäubergas:	-	Brenner 3:	$U = 35,5 \text{ V}, I = 300 \text{ A}, P = 10,7 \text{ kW}$

Abbildung 48: Aus drei Messungen gemittelte Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsprofile entlang einer Plasmaachse (Brennerabstand 40 mm)

Einfluss der Prozessparameter

Im Folgenden werden die Einflüsse der Prozessparameter auf die Plasmabedingungen anhand von Profilen entlang der Plasmaachse eines Brenners untersucht. In den **Abbildungen 49** und **50** sind die Temperatur- bzw. Gasgeschwindigkeitsprofile reiner Argonplasmen bei konstanter Brennerleistung und variiertem Kammerdruck einander gegenübergestellt.

Bei einem Druck von 40,0 kPa verjüngt sich der Querschnitt hoher Plasmatemperaturen bis zu einem Abstand von 50 mm von der Ebene der Brennerdüsenaustritte. Zu höheren Abständen nimmt der Querschnitt zu. Im Gasgeschwindigkeitsprofil ist ein solcher Effekt nicht nachweisbar. Die Aufweitung des Querschnitts hoher Temperaturen wird nur bei niedrigen Kammerdrücken und demzufolge hohen Gasgeschwindigkeiten und einer geringen Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen mit Atomen der Umgebung beobachtet. Im Profil der Gasgeschwindigkeiten wird nur die Komponente in Richtung der Achse des vereinigten Plasmastrahls erfasst. Dass der Aufweitungseffekt nur im Temperaturprofil beobachtet wird, bedeutet, dass in Abhängigkeit von den Prozessparametern nach dem Vereinigen der Plasmastrahlen nicht zu vernachlässigende radiale Geschwindigkeitskomponenten vorliegen.

Mit zunehmendem Kammerdruck nimmt der Querschnitt des Plateaus hoher Plasmatemperaturen und -gasgeschwindigkeiten ab. Bei einem Kammerdruck von 93,3 kPa schrumpft das Plateau auf eine dünne Linie zusammen. Der laterale Temperaturgradient entlang der Achse des vereinigten Plasmastrahls nimmt mit steigendem Druck zu. In Bezug auf den radialen Temperaturgradienten können zwei Zonen unterschieden werden. In der inneren Zone, im Kern des vereinigten Plasmastrahls, ist der Temperaturgradient bei niedrigen Kammerdrücken sehr flach, während an der Begrenzung des Strahls sehr steile Gradienten nachgewiesen werden. Mit zunehmendem Kammerdruck nimmt die Ausdehnung der inneren Zone flacher Temperaturgradienten bei Zunahme des Gradienten ab. Gleichzeitig nimmt auch der Gradient am Rand des Plasmastrahls ab. Ein steigender Kammerdruck erhöht die Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen der hochenergetischen Teilchen des Plasmas mit den kalten Teilchen der Umgebung, woraus kürzere Plasmastrahlen resultieren. Dabei nimmt der axiale Temperaturgradient zu, während in lateraler Richtung ein Übergang von steilen Temperaturgradienten an den Strahlrändern zu einer gleichmäßigen, flach abfallenden Temperaturfunktion erfolgt.

Das Absenken des Plasmastroms von 300 A auf 200 A pro Brenner bewirkt durch den einhergehenden Spannungsabfall eine ca. 40%ige Abnahme der Generatorleistung. Das entsprechende Temperaturprofil (**Abbildung 51**) weist wesentlich niedrigere Temperaturen auf. Das Profil für niedrige Plasmaleistungen setzt bereits bei einem Brennerabstand von 30 mm an. Analog zu den geringeren Temperaturen sinkt auch die Gasgeschwindigkeit.

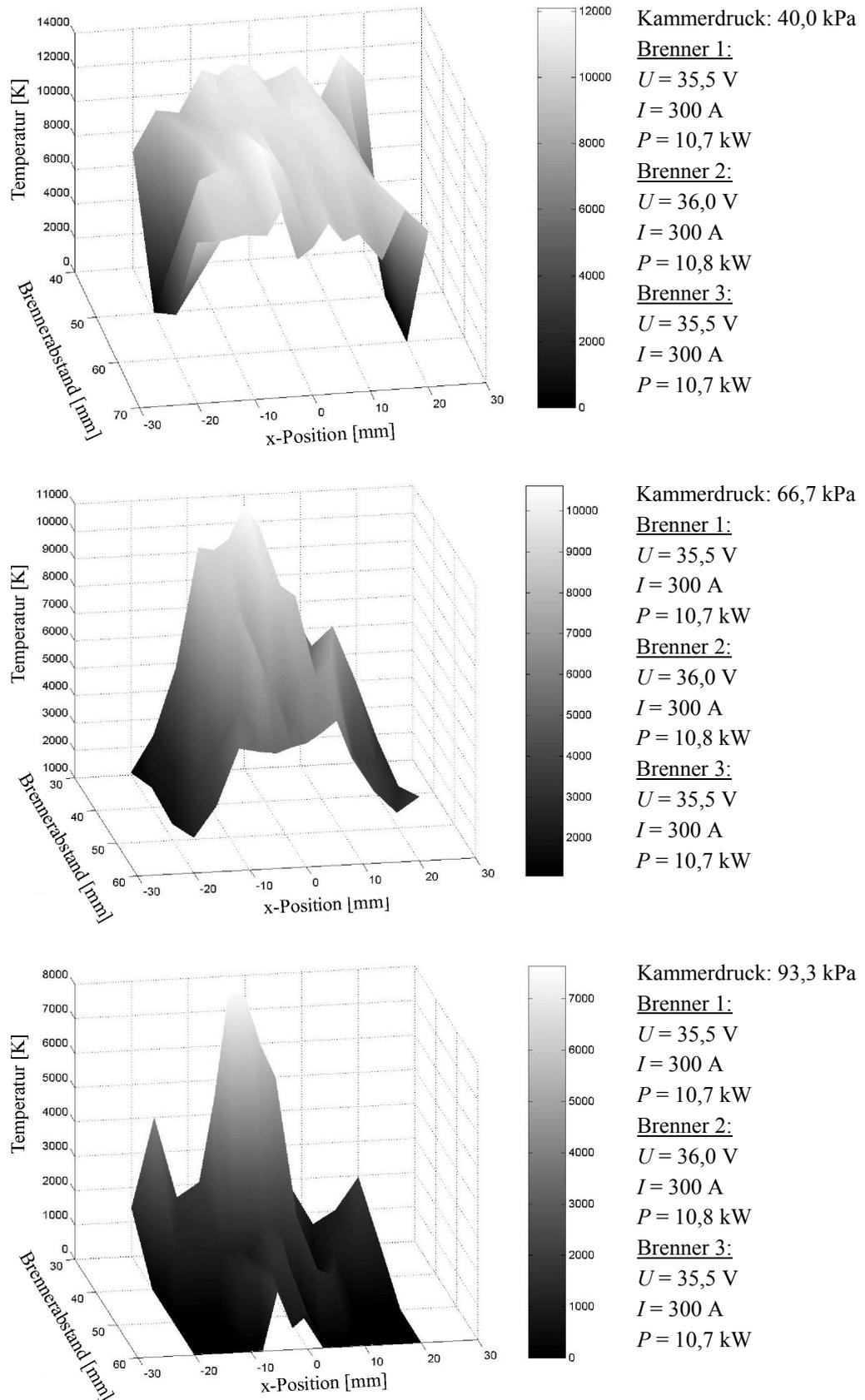


Abbildung 49: Temperaturprofile in Abhängigkeit vom Kammerdruck für reine Argonplasma (25 l/min) ohne Zerstäubergaseinsatz

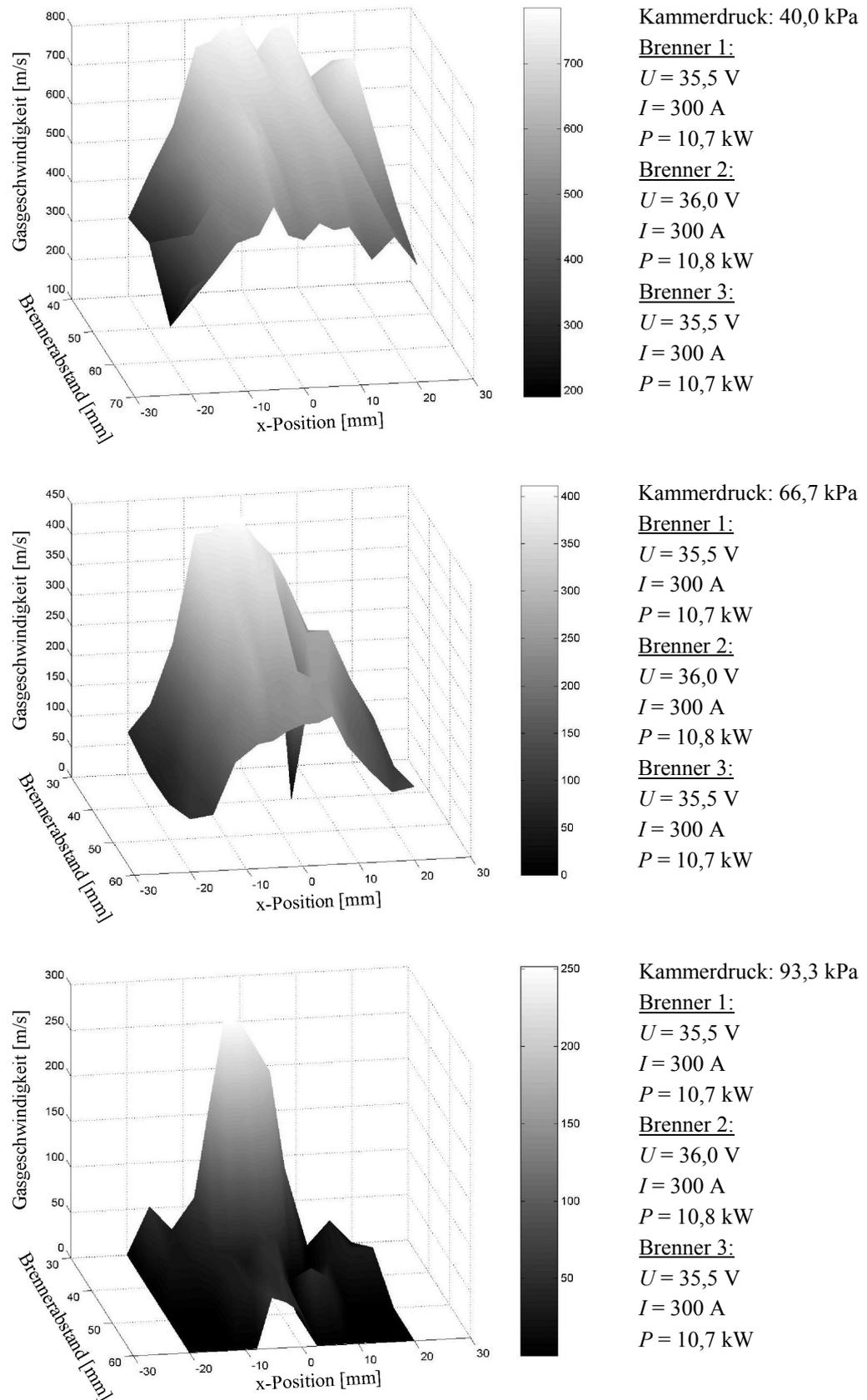


Abbildung 50: Gasgeschwindigkeitsprofile in Abhängigkeit vom Kammerdruck für reine Argonplasma (25 l/min) ohne Zerstäubergaseinsatz

Das Temperaturprofil weist keine Aufweitung des Querschnitts hoher Temperaturen nach anfänglicher Einschnürung auf. Das bedeutet, dass niedrige Gasgeschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Achse des vereinigten Plasmastrahls vorliegen. Der laterale Temperaturgradient ist in Folge der geringeren Gasgeschwindigkeiten bei konstanter Plasmagasflussrate und der daraus resultierenden höheren Wechselwirkungswahrscheinlichkeit pro Strecke höher als bei Plasmaströmen von 300 A. In der Ebene 30 mm vor den Brennerdüsenaustritten weist das Profil niedrigere Maximalwerte als das des vereinigten Plasmastrahls für Plasmaströme von 300 A und einen Kammerdruck von 93,3 kPa auf. Allerdings ist der axiale Temperaturgradient wegen der geringeren Wechselwirkungswahrscheinlichkeit bei niedrigen Drücken deutlich geringer, so dass im Abstand von 40 mm vor den Brennern höhere Plasmatemperaturen ermittelt werden. Dabei ist der Querschnitt hoher Plasmatemperaturen deutlich größer und die radialen Temperaturgradienten am Strahlrand sind größer als bei dem hohen Kammerdruck.

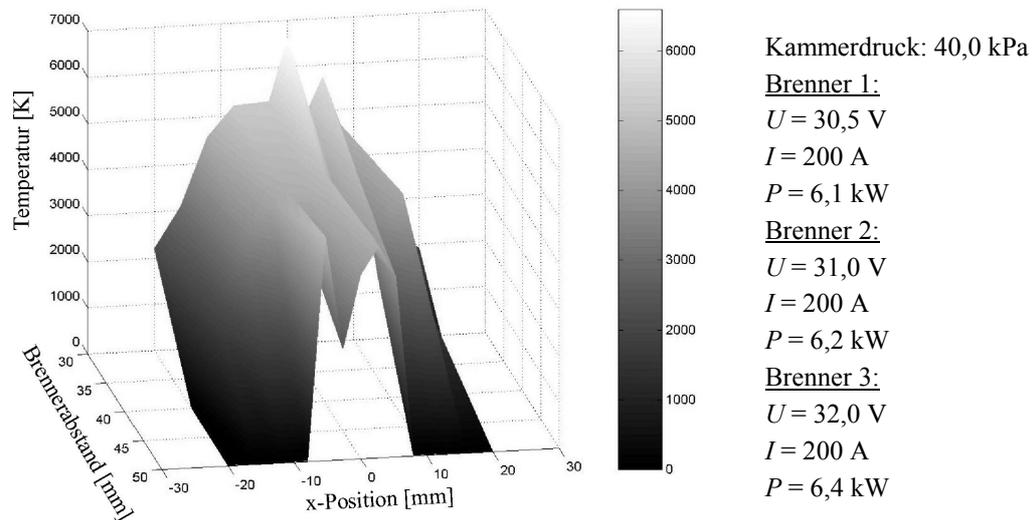


Abbildung 51: Temperaturprofil eines reinen Argonplasmas (25 l/min pro Brenner) ohne Zerstäubergaseinsatz bei niedriger Plasmaleistung

Die Injektion eines kalten Zerstäubergases in das Zentrum der sich vereinigenden Plasmastrahlen bewirkt insbesondere auf der Achse eine deutliche Abnahme der Plasmagastemperaturen. Mit zunehmendem Brennerabstand wirkt sich die Kühlung verstärkt auch in radialer Richtung aus, so dass wesentlich steilere laterale Temperaturgradienten gegenüber Untersuchungen ohne Zerstäubergasinjektion ermittelt werden. Den geringeren Gastemperaturen entsprechend sind auch die Gasgeschwindigkeiten wesentlich geringer (**Abbildung 52**). Bei einem Brennerabstand von 40 mm beträgt die maximale Gasgeschwindigkeit mit ca. 375 m/s nur ca. 50% verglichen mit der Untersuchung ohne Zerstäubergaseinsatz. Auch der axiale Gradient der Gasgeschwindigkeit ist wesentlich höher. Durch die mit steigendem Brennerab-

stand zunehmende radiale Wirkung des kühlenden Zerstäubergases nimmt der radiale Temperaturgradient mit steigendem Brennerabstand ab.

Wird bei konstanter Zerstäubergasrate der Düsendurchmesser von 2 mm auf 1 mm verringert, so steigt die Geschwindigkeit des Zerstäubergases am Düsendustritt auf das Vierfache. Dies resultiert in einem Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsprofil, das zwar im Durchschnitt vergleichbare Werte zu dem Profil für einen Düsendurchmesser von 2 mm ergibt, das aber von Fluktuationen entlang der x-Achse geprägt ist. Die alternierenden Maxima und Minima weisen auf Turbulenzen im vereinigten Plasmastrahl hin, deren Intensität deutlich stärker ist als ohne Zerstäubergaseinsatz oder bei größeren Düsendurchmessern. Ein Einfluss unterschiedlicher Düsendurchmesser und somit unterschiedlicher Geschwindigkeiten des Zerstäubergases auf den Querschnitt des vereinigten Plasmastrahls kann nicht nachgewiesen werden.

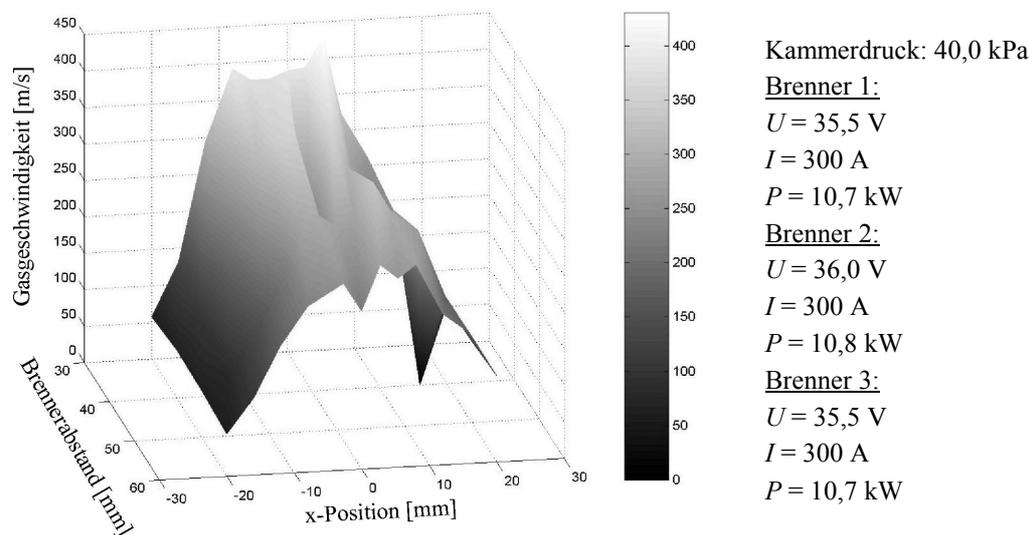


Abbildung 52: Gasgeschwindigkeitsprofil eines reinen Argonplasmas (25 l/min pro Brenner) mit Injektion von 7,5 l/min Argon durch die Zerstäubereinheit mit 2 mm Düsendurchmesser

Die Zugabe von Wasserstoff zu Argon als Plasmagas führt bereits bei geringen Anteilen zu einem deutlichen Anstieg der Spannung bei konstanten Plasmaströmen. Bei reduzierten Plasmaströmen von 250 A ergibt sich daher mit einer Generatorleistung von ca. 9 kW pro Brenner nur eine geringe Reduktion gegenüber dem reinen Argonplasma bei Plasmaströmen von 300 A. Trotz der geringeren Leistung sind die Plasmatemperaturen und -geschwindigkeiten höher als beim Einsatz reinen Argons als Plasmagas. Wie im Fall des reinen Argonplasmas bei 300 A Plasmastrom wird nach dem Einschnüren des Querschnitts hoher Temperaturen ein Aufweiten beobachtet, so dass nicht zu vernachlässigende radiale Geschwindigkeitskomponenten vorliegen müssen. Dabei ist der Querschnitt beim Einsatz von Wasserstoff größer als

für das reine Argonplasma. An den Rändern des Plasmastrahls liegen wie beim reinen Argonplasma sehr hohe Temperaturgradienten vor, während in axialer Richtung noch etwas geringere Gradienten ermittelt werden. Das gesamte Temperaturprofil des Ar - H₂ Plasmas weist geringere Fluktuationen als beim Einsatz reinen Argons auf, was auf geringere Turbulenzen hinweist.

Der Einfluss der Injektion kalten Zerstäubergases ins Zentrum des vereinigten Plasmastrahls ist für Ar - H₂ Gemische wesentlich geringer als im Fall reinen Argons (**Abbildung 53**). Nur bei einem Brennerabstand von 30 mm wird ein deutlicher Kühleffekt durch das Zerstäubergas auf der Achse des vereinigten Plasmastrahls beobachtet, obwohl das Verhältnis der Flussraten zwischen Zerstäuber- und Plasmagas höher ist als bei den Untersuchungen mit reinem Argon. Bei einem Brennerabstand von 40 mm ist das Maximum der Plasmatemperaturen auf der Achse des vereinigten Strahles, wobei dies der absolute Maximalwert des gesamten Profils ist. Auch die Gasgeschwindigkeiten sind auf Grund der Injektion des Zerstäubergases nur unwesentlich reduziert, so dass wiederum der Effekt eines aufgeweiteten Querschnitts hoher Plasmatemperaturen nach dem Einschnüren beobachtet wird.

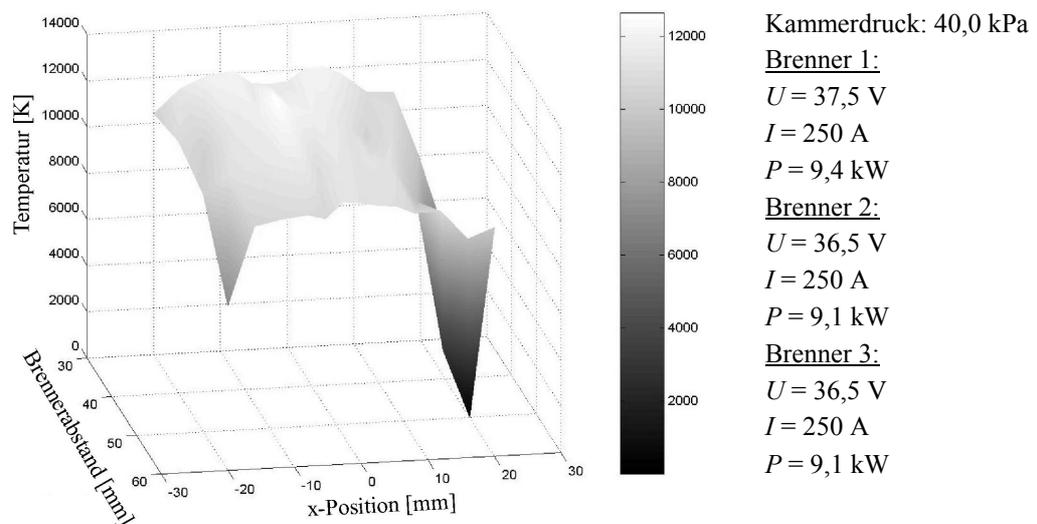


Abbildung 53: Temperaturprofil eines Ar - 3% H₂ Plasmas (20,6 l/min pro Brenner, 7,7 l/min Zerstäubergas)

Wird durch die Zerstäbereinheit reiner Wasserstoff in ein Ar - 1% H₂ Plasma (250 A, 9 kW, 20,2 l/min pro Brenner, 6 l/min Zerstäubergas) injiziert, so werden unter der Annahme vollständiger Durchmischung, was einer 10%-igen H₂ Konzentration entspricht, aus den ermittelten lokalen Enthalpien Temperaturen oberhalb von 20.000 K erhalten. Derart hohe Temperaturen sind als nicht realistisch zu bewerten. Die Bestimmung der Enthalpie ist nicht von der Zusammensetzung des Plasmagases abhängig und enthält daher keine Fehler durch

Annahmen zur lokalen Zusammensetzung des Plasmagases. Das Enthalpieprofil für die oben genannten Prozessparameter ist in **Abbildung 54** dargestellt.

Bei einem Brennerabstand von 30 mm werden im Kern des vereinigten Plasmastrahls Enthalpien bis zu 170 kJ/g gemessen. Die Enthalpiesonde kann maximal Temperaturen von 15.000 K im Plasmastrahl ausgesetzt werden. Das Berechnen höherer Temperaturen aus der ermittelten lokalen Enthalpie weist somit auf eine falsch angenommene Zusammensetzung des Gases hin. Unter der Voraussetzung, dass im Kern des vereinigten Plasmas bei einem Brennerabstand von 30 mm der Wasserstoffgehalt 50 Mol-% beträgt, entspricht eine Enthalpie von 170 kJ/g einer Temperatur von 20.000 K (**Abbildung 55**). Demnach ist von noch höheren Wasserstoffkonzentrationen im Zentrum des vereinigten Plasmastrahls auszugehen. An den Rändern des vereinigten Plasmastrahls ist daher ein Wasserstoffgehalt deutlich unter 10 Vol.-% anzunehmen. Dem niedrigsten ermittelten Enthalpiewert von ca. 20 kJ/g ist daher eine Temperatur von ca. 13.000 K zuzuordnen. Das entspricht den maximalen Temperaturen, die im Ar - 3% H₂ Plasma ohne Zerstäubergas ermittelt werden. Für detaillierte Aussagen sind ergänzende Untersuchungen unter Einbeziehung von Massenspektroskopie zum Ermitteln der lokalen Gaszusammensetzung notwendig.

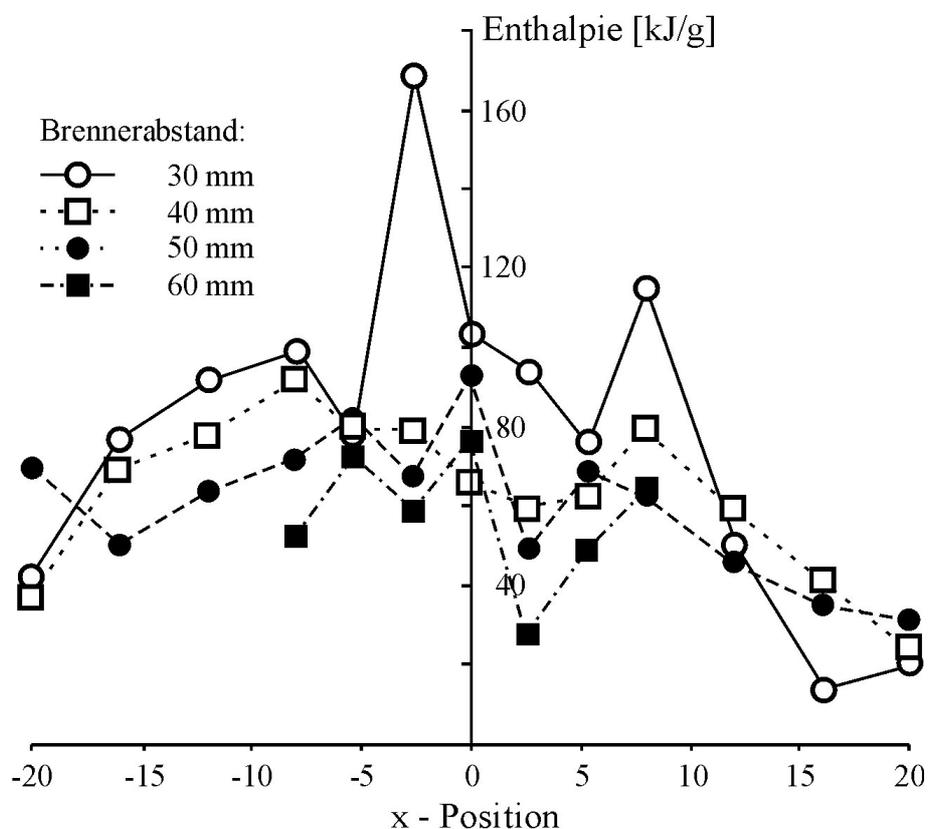


Abbildung 54: Enthalpieprofil eines Ar - 1% H₂ Plasmas (20,2 l/min pro Brenner) mit Injektion von 6 l/min H₂ Zerstäubergas

Die Zugabe von Stickstoff zu Argon als Plasmagas führt ebenso wie die Zugabe von Wasserstoff zu einem deutlichen Anstieg der Spannung. Für ein Ar - 10% N₂ Plasma bewirkt die Zunahme der Spannung auf 41,5 V bei einem Plasmastrom von 250 A pro Brenner nahezu gleiche Generatorleistungen wie für reine Argonplasmen bei 300 A Plasmastrom. Bei Injektion eines Zerstäubergasstroms gleicher Zusammensetzung mit 5,6 l/min Flussrate wird bei einem Brennerabstand von 40 mm ein zum reinen Argonplasma mit 300 A Plasmastrom pro Brenner ohne Zerstäubergasinjektion vergleichbares Temperaturprofil erhalten (**Abbildung 56**). Mit höheren Brennerabständen wird ein stärkerer axialer Temperaturgradient für das Ar - 10% N₂ Gasgemisch beobachtet. Bei einem Brennerabstand von 60 mm enthält **Abbildung 56** lediglich für x-Positionen zwischen -8 mm und +8 mm Messergebnisse. In der Darstellung resultiert aus den fehlenden Messpunkten ein unrealistisch steiler Temperaturabfall. Die Messergebnisse erlauben keine Aussage, ob nach der Einschnürung des vereinigten Plasmastrahls eine erneute Aufweitung eintritt. Da das Gasgeschwindigkeitsprofil nur geringfügig niedrigere Werte als das des reinen Argonplasmas aufweist, ist von einer ausreichenden radialen Geschwindigkeitskomponente auszugehen, um eine Aufweitung des Querschnitts hoher Plasmatemperaturen nach der Einschnürung hervorzurufen. Der radiale Temperaturgradient an den Rändern des Querschnitts hoher Plasmatemperaturen ist für Ar - 10% N₂ Mischungen deutlich flacher als für das reine Argonplasma.

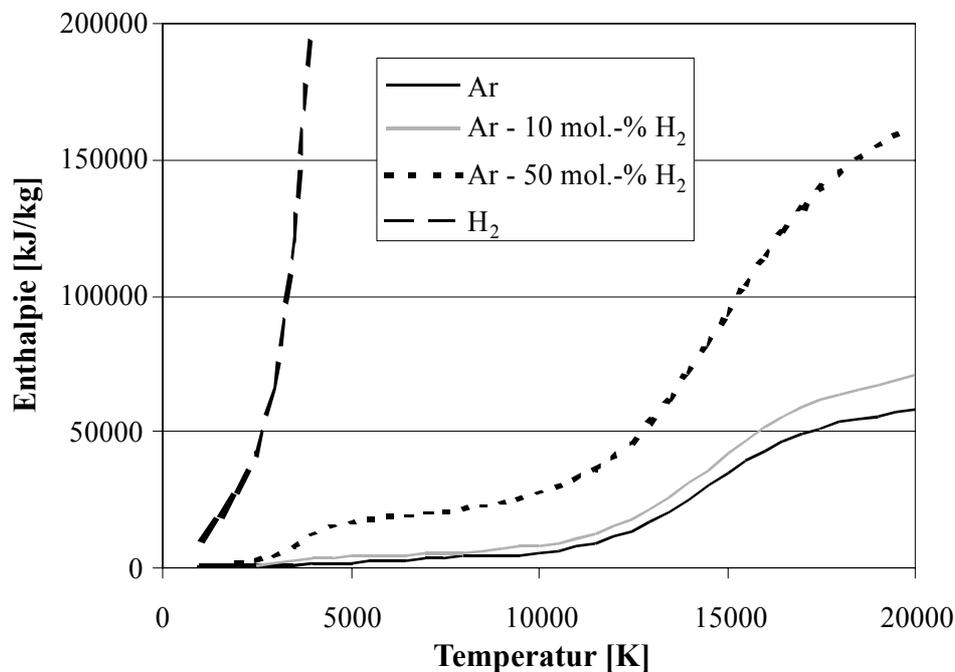


Abbildung 55: Enthalpie von Ar - H₂ Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur [Bou94]

Die Injektion kalten Zerstäubergases mit hoher Geschwindigkeit (1 mm Düse) in das Ar - 10% N₂ Plasma bewirkt Fluktuationen geringer Intensität im Temperaturprofil bei niedrigen Brennerabständen, die auf Turbulenzen hinweisen. Mit zunehmendem Brennerabstand weist das Profil eine stetige Temperaturabnahme nach. Der Einfluss des Zerstäubergases auf das Temperaturprofil ist für das Ar - 10% N₂ Plasma wesentlich geringer als für das reine Argonplasma. Zum einen ist die Reduktion der Temperatur sehr gering und zum anderen sind die hervorgerufenen Temperaturfluktuationen wesentlich geringer.

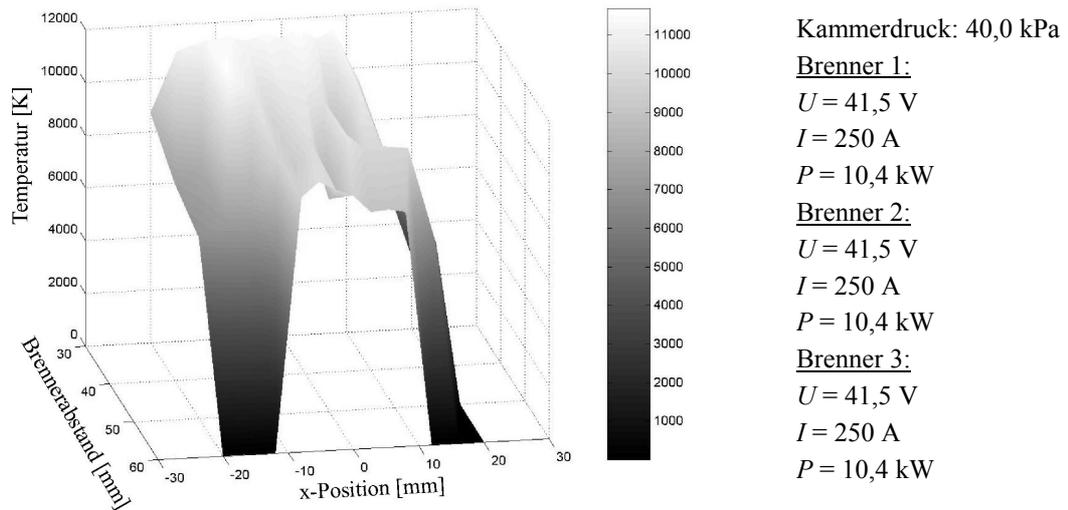


Abbildung 56: Temperaturprofil eines Ar - 10% N₂ Plasmas (22,2 l/min pro Brenner) mit Injektion von 5,6 l/min Zerstäubergas gleicher Zusammensetzung durch eine 1 mm Düse

Wird reiner Stickstoff als Zerstäubergas mit einer Flussrate von 7,5 l/min durch eine 1 mm Düse in ein Ar - 10% N₂ Plasma (250 A, 10,4 kW, 22,2 l/min Flussrate pro Brenner) injiziert, so können auf Grund des hohen Wärmeübertrags auf die Enthalpiesonde bei einem Brennerabstand von 30 mm nur im Randbereich des vereinigten Plasmastrahls Untersuchungen vorgenommen werden. Unter der Voraussetzung, dass unabhängig vom Ort die durchschnittliche Gaszusammensetzung von 19% N₂ vorliegt, ergibt sich für einem Brennerabstand von 40 mm ein Plateau von ca. 10.000 K Plasmatemperatur zwischen -10 mm und +10 mm auf der x-Achse mit flachen Gradienten zu den Rändern des Plasmastrahls. Bei Achsabständen von 20 mm werden 6.000 K errechnet. Im relevanten Temperaturbereich liegen die Enthalpiefunktionen für hohe Argongehalte dicht beieinander (**Abbildung 57**), so dass die ermittelten Temperaturen nur geringfügig niedriger als die realen Temperaturen sind.

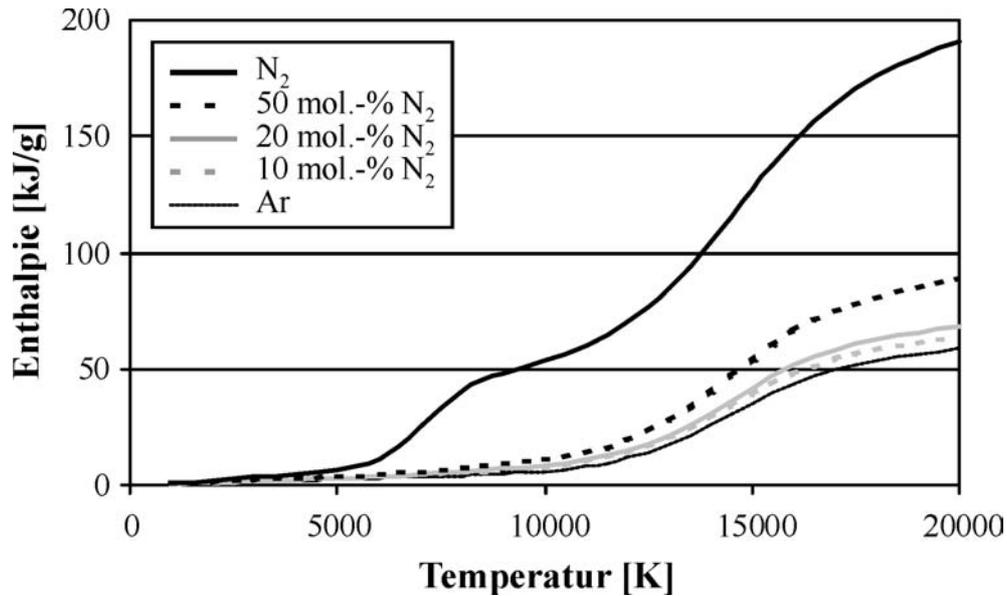


Abbildung 57: Enthalpie von Ar - N₂ Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur [Bou94]

Die unterschiedliche Kühlwirkung der Gase beruht auf ihrer Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur. Durch Integration dieser Funktionen über der Temperatur wird die Enthalpie erhalten. Die molare Enthalpie des Wasserstoffs ist im gesamten betrachteten Temperaturbereich, der für das Aufheizen von Zerstäubergasen relevant ist, größer als für Stickstoff, Argon oder Helium (**Abbildung 58**). Mit einsetzender Dissoziation des molekularen Wasserstoffs und Stickstoffs geht ein sprunghafter Anstieg der Enthalpie einher. Da Argon bereits atomar vorliegt entfällt dieser Mechanismus zur Energieaufnahme. Die Dissoziation des Stickstoffs geschieht erst bei deutlich höheren Temperaturen als bei Wasserstoff, so dass die Kühlwirkung des Stickstoffs erst für Aufheiztemperaturen oberhalb 5.000 K die von Argon übersteigt.

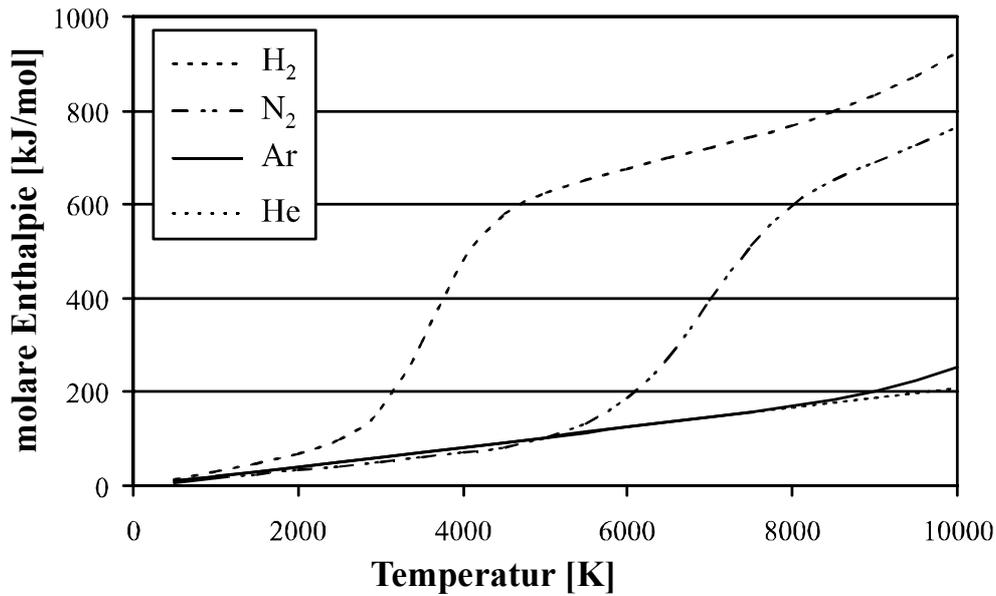


Abbildung 58: Molare Enthalpie verschiedener Gase in Abhängigkeit von der Temperatur [Bou94]

6.2.2 Schichtcharakterisierung

Während des Beschichtens beträgt der Durchmesser des vereinigten Plasmastrahls, der auf die Oberfläche des rotierenden, wassergekühlten Substrats trifft, in Abhängigkeit von der Distanz zwischen den Brennern und dem Substrat zwischen 30 und 40 mm (**Abbildung 59**). Da die Achse des vereinigten Plasmastrahls mit der Rotationsachse des Substrats übereinstimmt, ist der Wärmeübertrag auf die Substratoberfläche zeitlich konstant und eine Funktion des Achsabstands. Der Durchmesser der dem Plasma zugänglichen Substratoberfläche beträgt 50 mm. Vom Beschichtungszentrum ausgehend liegt sowohl ein Gradient der Temperaturen des Substrats als auch der Gase in der laminaren Grenzschicht über dem Substrat vor.

Auf Grund der sich über die Substratoberfläche verändernden Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit der Spezies, Temperaturverteilung in der Grenzschicht, Substrattemperatur, ...) entstehen Schichten mit rotationssymmetrischem Schichtaufbau. **Abbildung 60** enthält Aufsichten auf zwei mit unterschiedlichen Prozessparametern synthetisierten Schichten auf Molybdänsubstraten. Die unterschiedlich farbigen Zonen weisen auf eine Veränderung im Schichtaufbau hin.



Abbildung 59: Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Prozessbild während der Schichtsynthese mit dem Precursor HMDSO in einem Ar / H₂ Plasma bei 50 mm Substrat-abstand

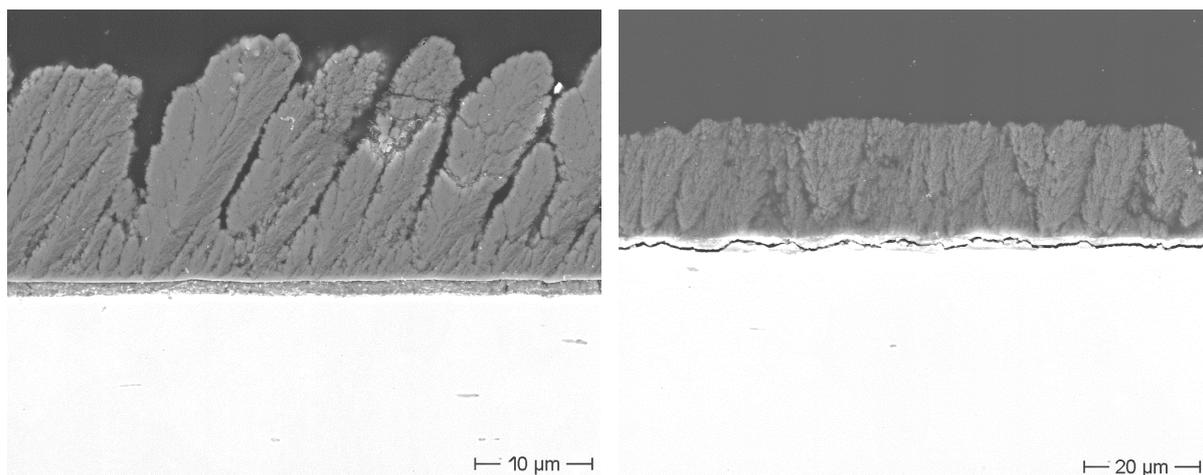


Precursor:	HMDSZ	TMDSO
Plasmastrom:	375 A	325 A
Plasmagas:	Ar (25 l/min)	Ar / H ₂ (25 / 1 l/min)
Zerstäubergas:	Ar (7,5 l/min)	H ₂ / CH ₄ (0,5 / 1 l/min)
Brennerabst.:	50 mm	50 mm

Abbildung 60: Aufsicht auf zwei mittels Drei-Brenner DC Plasmajet CVD beschichtete Molybdänsubstrate

Schichtmorphologie

In Abhängigkeit von den Prozessparametern können unterschiedliche Schichtmorphologien erzielt werden. Im Rahmen der untersuchten Parameter werden zumeist kolumnare Morphologien synthetisiert. In **Abbildung 61** sind zwei REM Aufnahmen des Querschliffs einer aus HMDSO synthetisierten Schicht bei unterschiedlichen Abständen vom Beschichtungszentrum dargestellt. Die Schichtdicke von 20 μm bleibt bei Abständen zwischen 10 und 20 mm vom Beschichtungszentrum unverändert. Bei geringen Abständen wächst die Schicht in einem Winkel von ca. 60° zur Substratoberfläche auf, während bei höheren Abständen die Wachstumsrichtung nahezu senkrecht ist. Dies korreliert mit der nach außen abnehmenden Geschwindigkeit der Gase über der Substratoberfläche. Die laterale Ausdehnung der einzelnen „Säulen“ an der Oberfläche ist jeweils geringer als 10 μm . Auf Grund der hohen Keimdichte auf der Substratoberfläche erreichen einige Säulen nur geringe Höhen, da bevorzugt wachsende Säulen diese in Folge trichterförmiger Aufweitung im Wachstum hemmen.



Plasmastrom: 300 A

Brennerabst.: 55 mm

Plasmagas: Ar / H₂ (25 / 1 l/min)

Zerstäubergas: Ar (7,5 l/min)

Abbildung 61: REM Aufnahmen einer aus HMDSO auf dem Baustahl S235JR synthetisierten Schicht in einem Abstand von ca. 10 mm (links) bzw. 20 mm (rechts) von der Plasmaachse

Die Kohäsion der Schicht ist durch die Anbindung der einzelnen Säulen auf der Substratoberfläche aneinander bestimmt. Diese kann hoch genug sein, um großflächiges Abplatzen von Schichtstücken in Folge von Eigenspannungen herbeizuführen (**Abbildung 61** rechts). Der große Unterschied der thermischen Ausdehnung von Schicht und Stahlsubstrat führt häufig zum Versagen im Interface, während für Molybdän, dessen Ausdehnung in etwa der von Si-C(-N) Werkstoffen entspricht nur in Ausnahmefällen Abplatzen beobachtet wird.

Insbesondere im Beschichtungszentrum platzen die Schichten häufig von Stahlsubstraten, da die lokale Temperatur während der Synthese und somit die temperaturbedingte Dehnung maximal ist. Für Schichten mit kolumnarer Morphologie lassen sich zwei unterschiedliche Versagensformen unterscheiden. Zum einen kann die Bindung der Säulen untereinander die Anbindung an das Substrat übersteigen, so dass die Schicht an Spannungszentren aufreißt und große zusammenhängende Stücke abplatzen (**Abbildung 62** links). Zum anderen kann die Anbindung an das Substrat stärker als die Kohäsion der Säulen untereinander sein, so dass einzelne Säulen aus der Schicht gesprengt werden. Das Versagen tritt zunächst lokal auf, so dass Spannungen abgebaut werden können. Am Übergang zwischen unterschiedlichen Schichtmorphologien kann das Versagen zum Freilegen von Ringstrukturen führen (**Abbildung 62** rechts). Die Ringe können bis zu 10 mm breit sein.

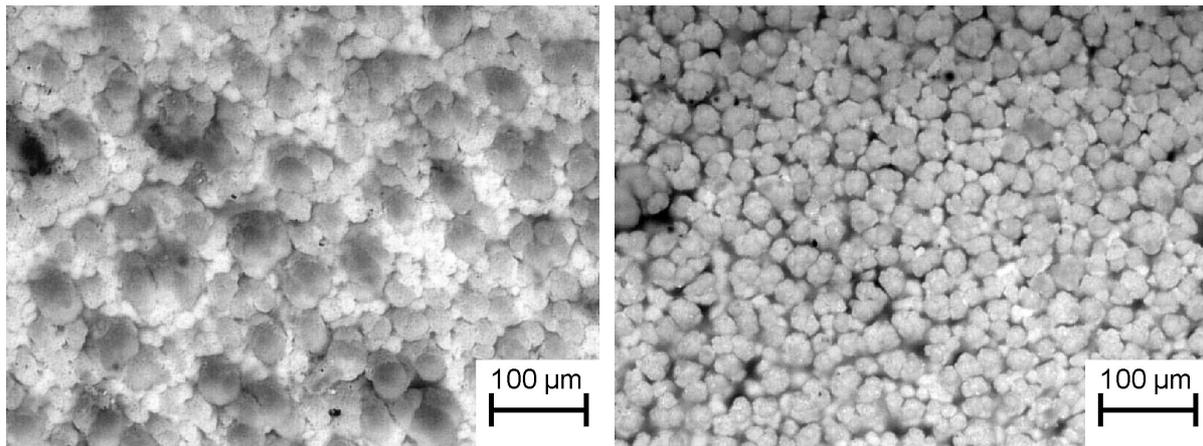


Precursor:	HMDSZ	TMDSO
Substrat:	S235JR	Molybdän
Plasmastrom:	300 A	325 A
Plasmagas:	Ar / H ₂ (25 / 0,5 l/min)	Ar / N ₂ (25 / 2 l/min)
Zerstäubergas:	Ar (7 l/min)	CH ₄ (1 l/min)
Brennerabst.:	55 mm	50 mm

Abbildung 62: Aufsicht auf zwei mittels Drei-Brenner DC Plasmajet CVD hergestellte Beschichtungen, die nach unterschiedlichen Mechanismen vom Substrat platzen

Der kolumnaren Morphologie entsprechend weisen die meisten Schichten eine wellige Topografie, die durch die abgerundeten Spitzen der Säulen gebildet wird, auf (**Abbildung 63**). Der Durchmesser der Säulen nimmt mit dem Abstand vom Beschichtungszentrum ab, wobei der Übergang zumeist sprunghaft mit einem sehr kleinen Mischgebiet erfolgt. Der Morphologiewechsel ist häufig von Änderungen der Schichtfarbe begleitet. Mit steigendem Kammerdruck

nimmt der Querschnitt hoher Plasmatemperaturen ab und der laterale Temperaturgradient zu. Dadurch erfolgt der Wechsel der Schichtmorphologien nicht sprunghaft wie bei niedrigen Drücken. Darüber hinaus wachsen die Säulen nicht zu einer dichten Oberfläche zusammen. Aus diesem Grund entstehen beim Abkühlen nach der Schichtsynthese auch beim Einsatz von Stahlsubstraten keine kritischen Druckeigenstressungen, die zum partiellen Versagen führen. Die Beständigkeit von Schichten derartiger Morphologie gegen mechanische Beanspruchung ist äußerst gering.



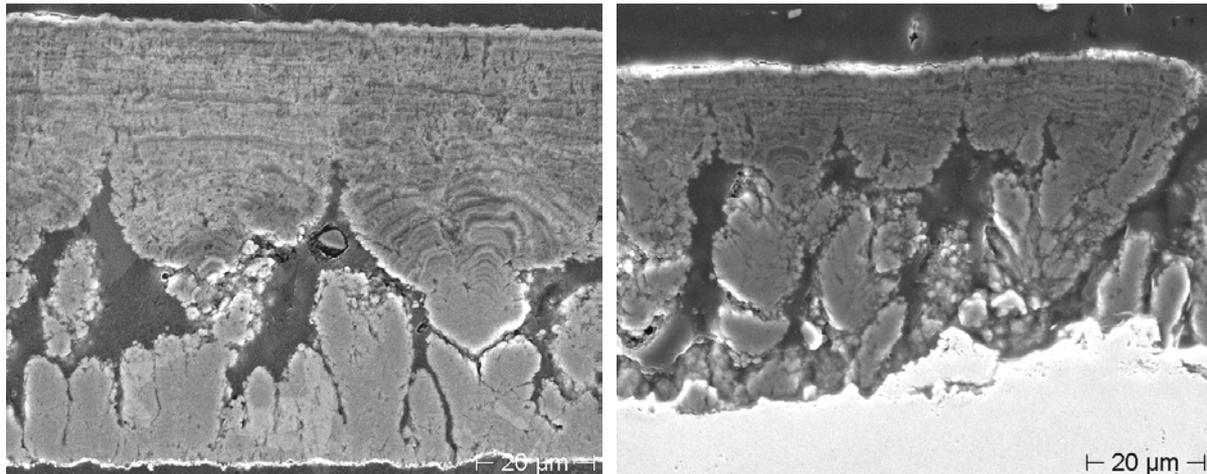
Plasmastrom:	300 A	375 A
Plasmagas:	Ar / H ₂ (25 / 1 l/min)	Ar / N ₂ (25 / 3 l/min)
Zerstäubergas:	Ar (2 l/min)	N ₂ (15 l/min)
Brennerabst.:	65 mm	50 mm
Kammerdruck:	9,5 kPa	30 kPa

Abbildung 63: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von zwei Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Schichten aus HMDSO nahe des Beschichtungszentrums

Teilweise werden bei niedrigen Kammerdrücken von 9,5 kPa Whisker, die aus der Ebene der Schichtoberfläche herausragen, synthetisiert. Die Whiskerbildung ist auf bevorzugtes Wachstum einzelner Keime, deren Bildung ein statistischer Prozess ist, zurückzuführen. Auf Grund der geringeren Grenzsichtdicke über diesen Keimen und den damit veränderten Abscheidebedingungen kann die lokale Depositionsrate stark zunehmen. Die Whiskerbildung erfolgt insbesondere im Querschnitt der hohen Plasmatemperaturen. Die daraus resultierenden hohen Substrattemperaturen führen zu geringen Keimdichten, die das Bilden von Whiskern begünstigt.

Außer der Herstellung welliger Topographien gelingt es im Beschichtungszentrum, mikroskopisch glatte Oberflächen auf einer Fläche mit bis zu 25 mm Durchmesser einzustellen. Die glatte Oberfläche entsteht durch das Zusammenwachsen von sekundären Keimen, die sich auf

primär abgeschiedenen Säulen bilden (**Abbildung 64**). Diese wachsen mit wesentlich höherer Geschwindigkeit als die primär abgeschiedenen Säulen und bilden durch Zusammenwachsen geschlossene Oberflächen. Ringartige Strukturen in der sekundär synthetisierten Morphologie, die eine hohe Dichte feiner Poren aufweist, belegen ein planares Wachstum. Im Beschichtungszentrum werden innerhalb von 3 Minuten $75\ \mu\text{m}$ ($d' = 1.500\ \mu\text{m/h}$) und am Rand der Schicht mit glatter Oberfläche $55\ \mu\text{m}$ ($d' = 1.100\ \mu\text{m/h}$) Schichtdicke erzielt.



Plasmastrom: 375 A

Brennerabst.: 50 mm

Plasmagas: Ar (25 l/min)

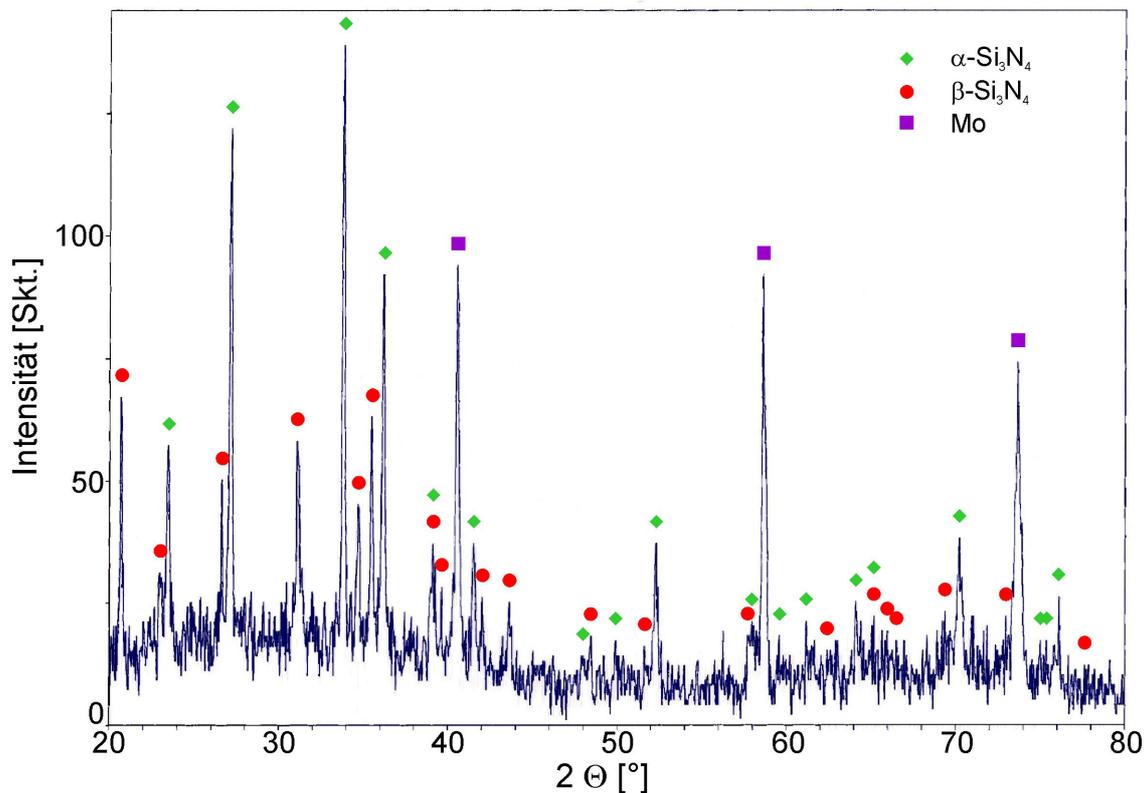
Zerstäubergas: Ar (2 l/min)

Abbildung 64: REM Aufnahmen einer mittels Drei-Brenner DC Plasmajet CVD auf Molybdän synthetisierten Schicht aus HMDSZ im Beschichtungszentrum (links, vom Substrat abgelöst) bzw. im Abstand von 20 mm (rechts)

Schichtstruktur

Die Schichtstruktur hängt vom eingesetzten Precursor, der Zusammensetzung der Plasmagase und des Zerstäubergases sowie dem Kammerdruck ab. Bis zu Kammerdrücken von 30 kPa gelingt unter Einsatz von Stickstoff als Plasmasekundärgas und / oder als Zerstäubergas sowohl aus dem stickstoffhaltigen Precursor HMDSZ als auch aus HMDSO die Synthese teilkristalliner Schichten. Die Signifikanz der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Reflexe nimmt mit sinkendem Kammerdruck zu. Bei hohen Substrattemperaturen kann neben $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ auch $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nachgewiesen werden (**Abbildung 65**). Generell nimmt die Schichtkristallinität mit steigender Substrattemperatur zu. Aus HMDSZ lassen sich auch beim Einsatz von Ar / H_2 Plasmen Schichten mit $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Anteilen synthetisieren. Schichten, die aus den Precursoren HMDSO oder TMDSO mittels Ar oder Ar / H_2 Plasmen hergestellt werden, sind zumeist vollständig röntgenamorph. Nur in Ausnahmefällen können Reflexe, die sich unterschiedlichen Modifikationen von $\beta\text{-SiC}$ zuordnen lassen, detektiert werden. Dabei entspricht diese niemals

vollständig dem theoretischen Beugungsmuster. Dies deutet auf eine bevorzugte Aufwachsrichtung der kolumnaren Morphologie hin.



Plasmastrom: 300 A

Brennerabst.: 60 mm

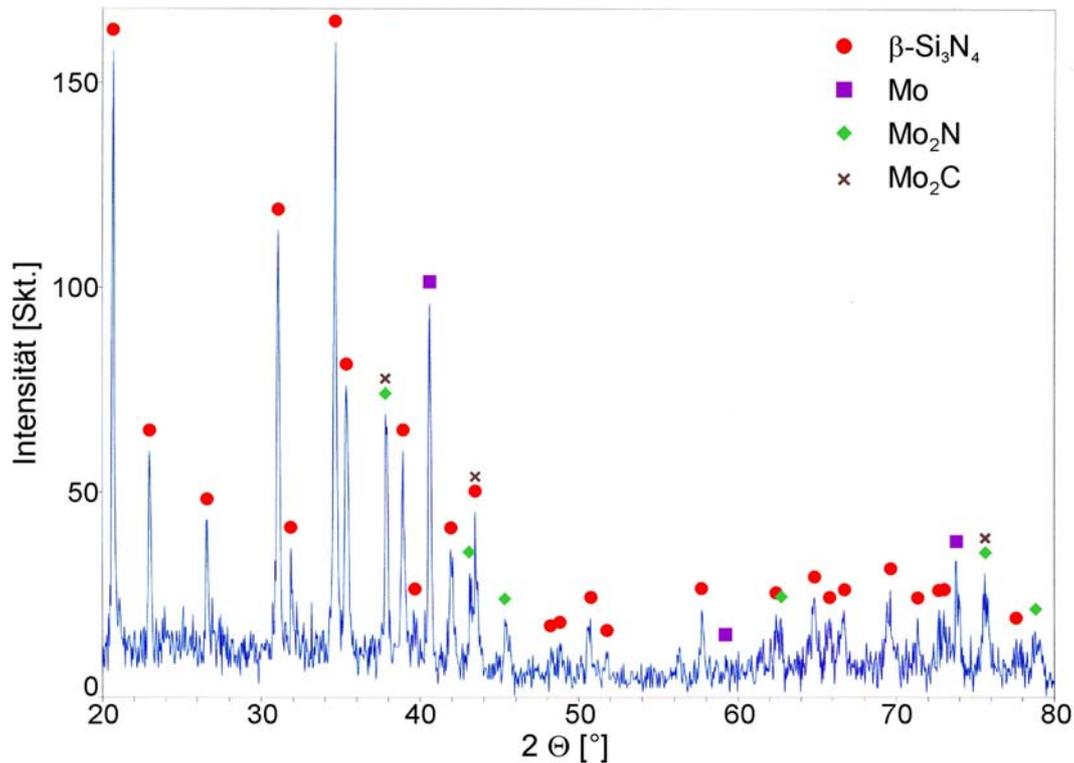
Plasmagas: Ar / N₂ (25 / 2 l/min)

Zerstäubergas: N₂ (2 l/min)

Abbildung 65: XRD Diagramm einer auf Molybdän synthetisierten teilkristallinen Dreibrenner DC Plasmajet CVD Schicht aus HMDSO

Die XRD Untersuchungen weisen auch teilweise das Bilden von Reaktionszonen nach. Bei hohen Substrattemperaturen oxidieren mittels reiner Ar oder Ar / N₂ Plasmen beschichtete S235JR Substrate während der Schichtsynthese. Beim Einsatz sauerstoffhaltiger Precursoren, HMDSO und TMDSO, erfolgt die Oxidation bereits bei geringeren Substrattemperaturen. Anhand der XRD Diagramme können unterschiedliche Eisenoxide mit der Stöchiometrie Fe₂O₃ und / oder Fe₃O₄ nachgewiesen werden. Die Zugabe von H₂ als Sekundärplasmagas verhindert das Oxidieren. Darüber hinaus kann beim Einsatz von S235JR Substraten ein Anätzen der Oberfläche nachgewiesen werden, wobei die an den Korngrenzen wesentlich höhere Ätzrate die Kornstruktur sichtbar macht. Die hohen Substrattemperaturen in Verbindung mit hohen radialen Temperaturgradienten bewirken ein radiales, vom Beschichtungszentrum ausgehendes Kornwachstum. Dem Substrattemperaturgradienten entsprechend nimmt die Korngröße mit zunehmendem Abstand von der Plasmaachse ab. Somit kann H₂ eingesetzt werden,

um eine aktivierte Substratoberfläche zu erzielen, wobei der Ätzprozess kontrolliert werden muss, um die Korngrenzen des Substrats nicht unzulässig zu schädigen. Beim Abscheiden auf Molybdänsubstraten entstehen nur in Ausnahmefällen Reaktionsschichten. Außer MoO_2 , das bei hohen Substrattemperaturen und dem Einsatz von TMDSO gebildet wird, kann auch Mo_2C und beim Einsatz von HMDSZ Mo_2N entstehen (**Abbildung 66**).



Plasmastrom: 300 A

Brennerabst.: 55 mm

Plasmagas: Ar / H_2 (25 / 0,5 l/min)

Zerstäubergas: Ar (7,5 l/min)

Abbildung 66: Diffraktogramm einer auf Molybdän synthetisierten teilkristallinen Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Schicht aus HMDSZ mit Reaktionszonen

EDX Analysen erlauben qualitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung von kleinen Schichtbereichen. Der Durchmesser des Messflecks, aus dem Informationen gewonnen werden, beträgt minimal ca. 1 μm . Neben Silicium und Kohlenstoff wird in Schichten aus HMDSZ unabhängig von der Zusammensetzung des Plasma- und Zerstäubergases grundsätzlich Stickstoff nachgewiesen. Auch Schichten, die aus HMDSO oder TMDSO mittels Ar / N_2 Plasmen hergestellt werden, enthalten Stickstoff. Somit kann Stickstoff aus dem Plasmagas ebenso wie aus der Precursorstruktur in die Schichten eingebaut werden. Dass auch in Schichten, die mittels reiner Ar oder Ar / H_2 Plasmen unter Einsatz von HMDSO und in Ausnahmefällen auch von TMDSO synthetisiert wurden, teilweise Stickstoff nachgewiesen werden

kann, weist darauf hin, dass auch der verbliebene Stickstoffpartialdruck in der Beschichtungskammer die Schichtzusammensetzung beeinflusst.

Unabhängig von der Zusammensetzung des Plasmagases und der Struktur des Precursors wird in allen Schichten Sauerstoff nachgewiesen. Beim Einsatz des Precursors TMDSO enthalten die Schichten deutlich mehr Sauerstoff als beim Einsatz von HMDSO oder HMDSZ (**Abbildung 67**). Dies deutet auf einen Einfluss des Si / C Verhältnisses des Precursors auf den Sauerstoffgehalt in den Schichten hin. Der höhere Kohlenstoffüberschuss in HMDSO und HMDSZ gegenüber TMDSO kann eventuell durch verstärktes Bilden von CO oder CO₂ einen verminderten Einbau von Sauerstoff in die Schichten bewirken.

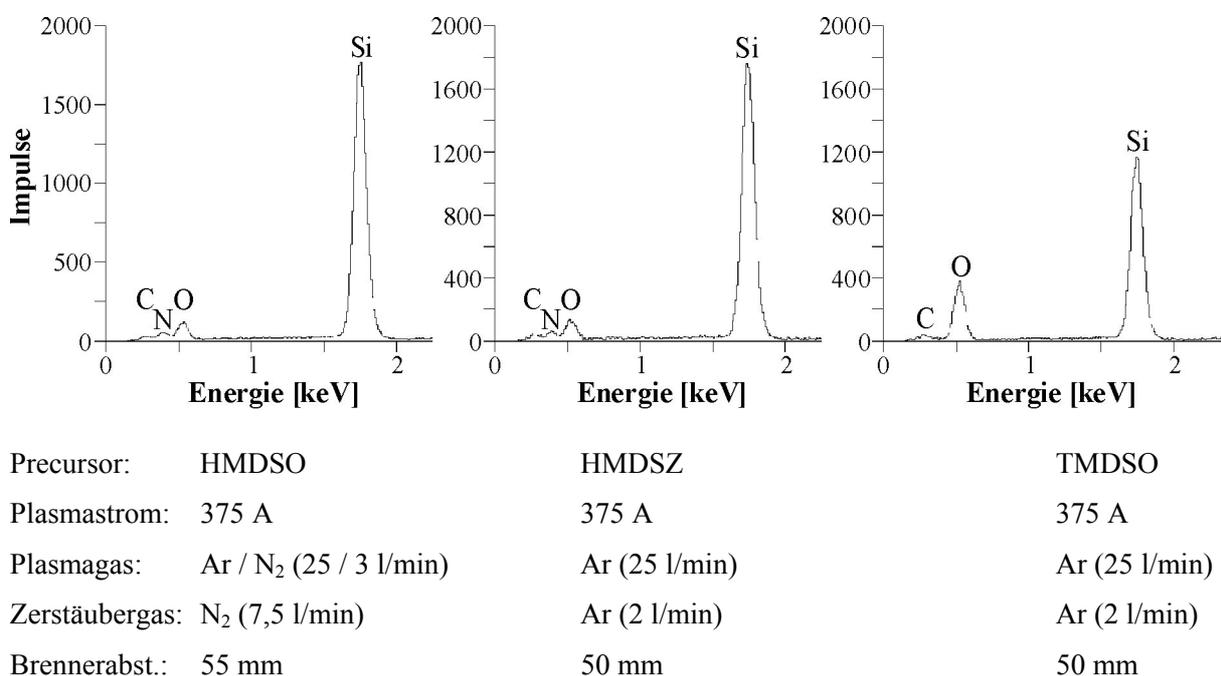
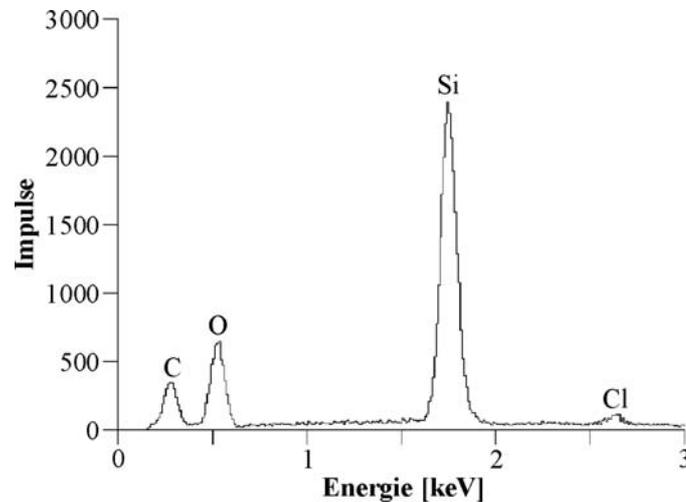


Abbildung 67: EDX Spektren von Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Schichten aus unterschiedlichen Precursoren (Kammerdruck: 9,5 kPa)

Die chemische Zusammensetzung der Schichten ist unabhängig vom eingesetzten Precursor nicht über die gesamte Beschichtung konstant. Zum einen unterscheidet sich die sekundär gebildete Schicht von der Primären (**Abbildung 64**) durch einen höheren Kohlenstoffgehalt und geringeren Stickstoffgehalt. Zum anderen können in Schichten, die ohne Sekundärnukleation hergestellt werden, innerhalb einer Säule Bereiche mit niedrigem Stickstoff- und hohem Kohlenstoffanteil ebenso wie Bereiche mit niedrigem Kohlenstoff- und hohem Stickstoffanteil nachgewiesen werden.

Schließlich kann in manchen Schichten an wenigen Punkten auch Chlor detektiert werden (**Abbildung 68**). Die eingesetzten Precursoren weisen eine technische Reinheit von 99,7 %

auf. Das bedeutet, dass auch geringe Chlorverunreinigungen im Precursor ausreichen können, um zum Einbau von Chlor in die Schicht zu führen.



Plasmastrom: 375 A

Brennerabst.: 50 mm

Plasmagas: Ar / N₂ (25 / 2 l/min)

Zerstäubergas: N₂ (7,5 l/min)

Abbildung 68: EDX Spektrum einer chlorhaltigen Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Schicht aus TMDSO (Kammerdruck: 9,5 kPa)

Mittels Enthalpiesondenmessungen wird nachgewiesen, dass bei niedrigen Drücken in der Beschichtungskammer in einem großen Volumen im vereinigten Plasmastrahl geringe Gradienten der Temperatur und Gasgeschwindigkeiten vorliegen, so dass günstige Voraussetzungen für die Synthese von Schichten mit homogener Mikrostruktur gegeben sind. Die Kühlwirkung eines durch die Zerstäubungseinheit injizierten Gases konnte nachgewiesen werden.

Durch den Einsatz eines rotierenden Substrathalters werden Schichten mit streng rotationssymmetrischem Aufbau hergestellt. Dabei wird die Schichthomogenität im Vergleich zu feststehenden Substraten verbessert. Es gelingt sowohl kolumnare als auch dichte Morphologien zu synthetisieren. Neben vollständig röntgenamorphen Schichten werden teilkristalline Schichten mit β -SiC bzw. β -Si₃N₄ und / oder α -Si₃N₄ Anteilen hergestellt. Durch den Einsatz von Wasserstoff als sekundäres Plasmagas kann das Entstehen von Oxidschichten auf S235JR Substraten vermieden werden. Auf Grund der vergleichbaren thermischen Ausdehnung platzen Schichten von Molybdänsubstraten nur in wenigen Ausnahmefällen ab.

6.3 HVHF Plasmajet CVD

6.3.1 Prozesscharakterisierung

Der Strahl, der die Überschalldüse des HF Plasmabrenners verlässt, ist vollkommen rotations-symmetrisch, da alle Bauteile des Brenners rotationssymmetrisch aufgebaut sind. Aus diesem Grund wird auf das Vermessen des Strahlprofils in einer Ebene verzichtet und allein der Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsverlauf entlang der Plasmaachse analysiert.

Untersuchungen an reinen Argonplasmen ohne Einsatz eines Zerstäubergases weisen nach, dass bei gleicher Generatorleistung und erhöhtem Hüllgasstrom nahe des Düsenaustritts vergleichbare Temperaturen herrschen, während bei Brennerabständen über 30 mm ca. 500 K niedrigere Temperaturen vorliegen (**Abbildung 69**). Ab Brennerabständen von 60 mm unterscheiden sich die Temperaturen nur geringfügig und bei Abständen von 80 mm sind die Unterschiede im Bereich der Messgenauigkeit. Die Temperaturverläufe weisen bei niedrigen Brennerabständen ein Plateau hoher Temperaturen gefolgt von einer Zone hoher Temperaturgradienten ($> 100 \text{ K/mm}$) auf.

Der Einsatz von Zerstäubergasen bewirkt eine deutliche Abnahme der Plasmatemperatur am Brennerausgang. Auf Grund der vergleichbaren molaren Wärmekapazität von Argon und Helium (**Abbildung 58**) ergeben sich nahezu identische Temperatur-Brennerabstand Funktionen. Die für den Einsatz von Argon ermittelten Temperaturen sind geringfügig niedriger. Zu berücksichtigen ist, dass bei der Bestimmung der Temperatur von einer homogenen Verteilung der Gase ausgegangen wird. Da Helium als Zerstäubergas zentral injiziert wird, ist insbesondere nahe des Düsenaustritts von einem höheren Heliumanteil auf der Plasmaachse auszugehen. Unter der Annahme, dass bei niedrigen Brennerabständen der Heliumgehalt 20 Vol.-% statt der durchschnittlichen 7,5 Vol.-% beträgt, ist von ca. 500 K geringeren Temperaturen auszugehen. Dies würde geringfügig niedrigere Temperaturen beim Einsatz von Helium als Zerstäubergas gegenüber Argon bedeuten und lässt sich mit der im Vergleich zu Argon um ca. eine Größenordnung höheren Wärmeleitfähigkeit von Helium begründen.

Bei hohen Brennerabständen ist der Einfluss des Zerstäubergases vernachlässigbar. Die geometrischen Randbedingungen der Beschichtungskammer lassen minimale Substratabstände von 110 mm zu. In diesem Abstand ist die Plasmatemperatur zu niedrig um ein ausreichendes Erwärmen der wassergekühlten Substrate zu erreichen.

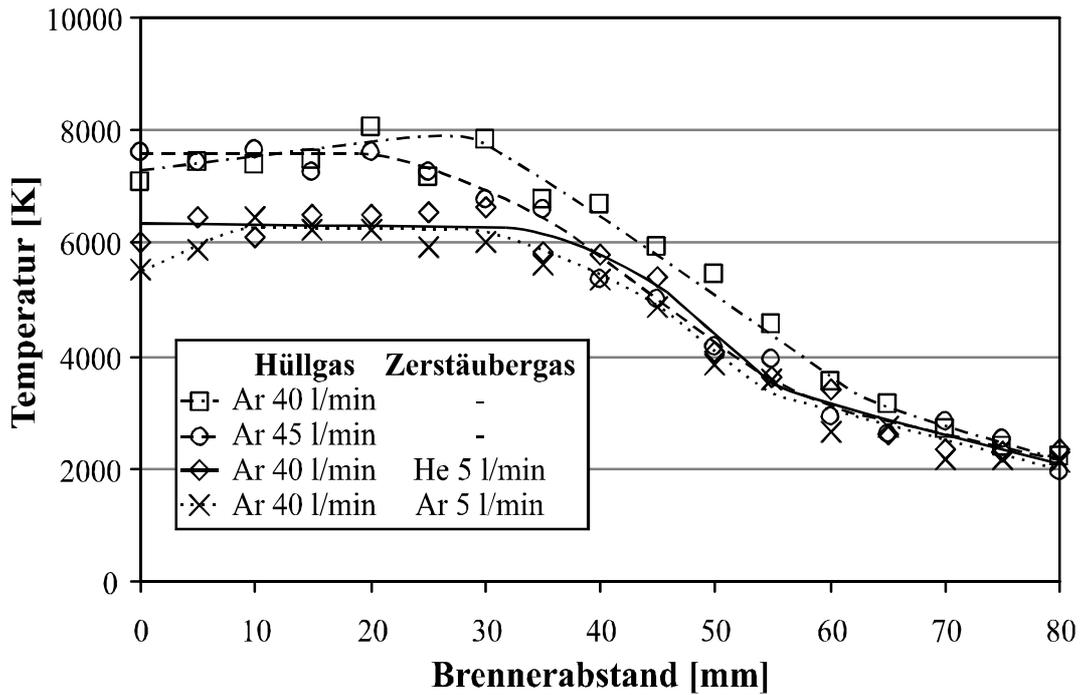


Abbildung 69: Temperatur auf der Plasmaachse als Funktion des Brennerabstands beim Einsatz reinen Argons als Plasmagas (Zentralgas: Ar 21 l/min, Generatorleistung: 25 kW, Kammerdruck: 13,5 kPa)

Der Einsatz eines Zerstäubergases bewirkt neben einer Abnahme der Plasmatemperatur auch eine Abnahme der Gasgeschwindigkeit (**Abbildung 70**). Die ermittelten Geschwindigkeitswerte in der Nähe des Brenneraustritts entsprechen in etwa dem 1,05 bis 1,3fachen der Schallgeschwindigkeit (**Abbildung 71**). Die Berechnung der Schallgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur erfolgt unter der Annahme idealer Gase, so dass gilt:

$$v_{Schall} = \sqrt{\kappa \cdot \frac{R}{M} \cdot T} \quad (\text{Gl. 13})$$

- mit: v_{Schall} : Schallgeschwindigkeit
 κ : Quotient aus isochorer und isobarer Wärmekapazität
 R : Allgemeine Gaskonstante (8,3441 J/mol·K)
 M : Molmasse
 T : Temperatur

Gaseigenschaften:

Gas	H ₂	He	N ₂	Ar
κ	1,4	1,667	1,4	1,667
M	2	4	14	40

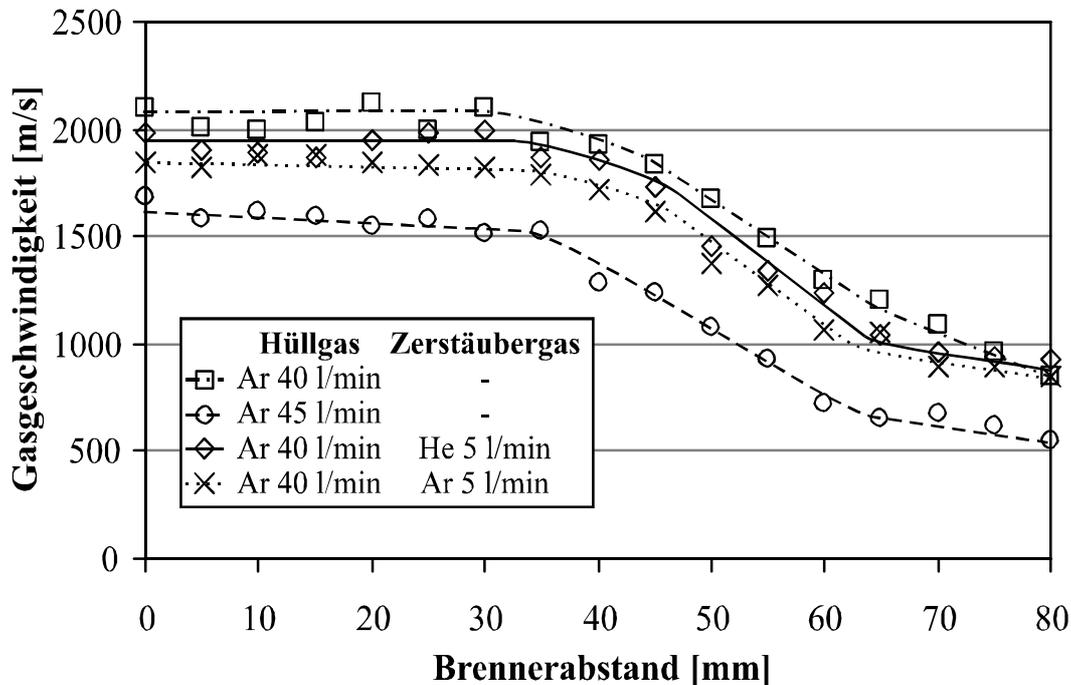


Abbildung 70: Gasgeschwindigkeit auf der Plasmaachse als Funktion des Brennerabstands beim Einsatz reinen Argons als Plasmagas (Zentralgas: Ar 21 l/min, Generatorleistung: 25 kW, Kammerdruck: 13,5 kPa)

In dem Bereich der ermittelten Geschwindigkeiten ist die zur Berechnung verwendete Gleichung (Gl. 11) nicht gültig. Dennoch können qualitative Vergleiche vorgenommen werden. Unabhängig vom Einsatz eines Zerstäubergases liegt ein Plateau hoher Gasgeschwindigkeiten für Brennerabstände bis zu 30 mm vor. Beim Einsatz von Zerstäubergasen sinkt die Gasgeschwindigkeit, wobei Argon gegenüber Helium eine stärkere Abnahme bewirkt. Unter Berücksichtigung eines zu niedrig angenommenen Heliumgehalts geht in die Bestimmung der Gasgeschwindigkeit sowohl eine zu hoch angenommene Molmasse als auch eine zu hohe, der gemessenen Enthalpie zugeordnete Temperatur ein. Für Ar / He Gemische mit niedrigen Heliumgehalten gleichen sich die Abweichungen im Temperaturbereich um 6.000 K in erster Näherung aus. Darüber hinaus wirken sich Ungenauigkeiten relativ gering aus, da beide Größen mit dem Exponenten 0,5 in die Berechnung der Gasgeschwindigkeit eingehen.

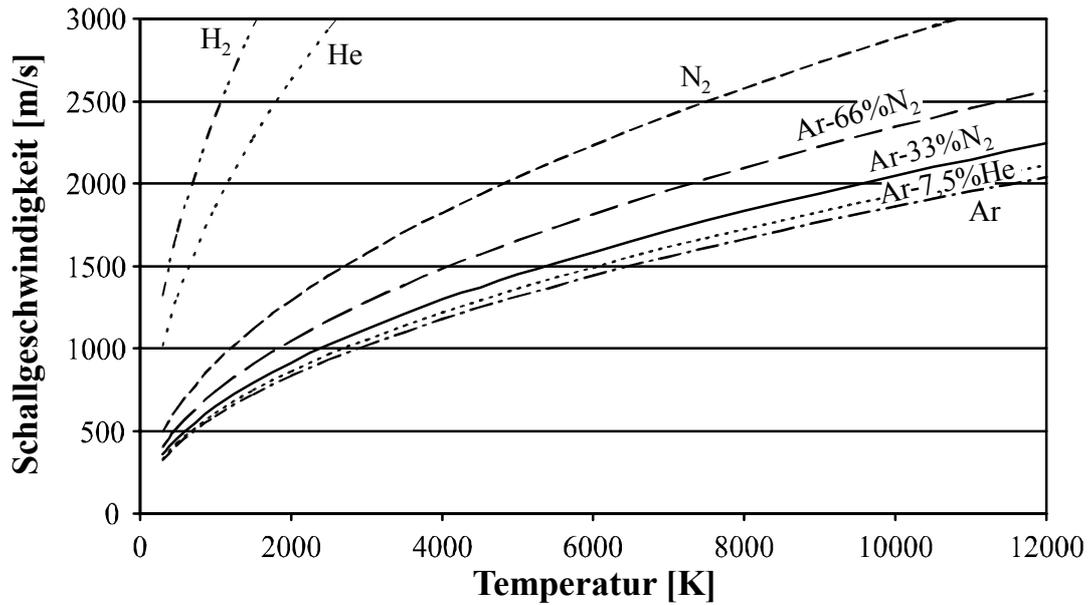


Abbildung 71: Schallgeschwindigkeit in unterschiedlichen Gasen als Temperaturfunktion

Das Erhöhen des Hüllgasflusses wirkt sich im Vergleich zu der Zugabe eines Zerstäubergases in einer wesentlich stärkeren Abnahme der Gasgeschwindigkeit aus. Dabei bleibt die Länge des Plateaus hoher Temperaturen unverändert und auch der Gradient der Gasgeschwindigkeit ist vergleichbar zu den Fällen geringerer Hüllgasflüsse. Somit nähert sich die Gasgeschwindigkeit auch bei relativ hohen Brennerabständen nicht der Gasgeschwindigkeit für geringere Hüllgasflüsse an.

Beim Einsatz von Ar / N₂ Gemischen im Hüllgas lässt sich wie im Fall reinen Argons eine Kühlwirkung durch den Einsatz eines Zerstäubergases nachweisen (**Abbildung 72**). Auf Grund des starken Wärmeeintrags können keine Messungen bei Brennerabständen unter 40 mm durchgeführt werden. Daher sind keine Aussagen in Bezug auf ein Plateau hoher Plasmatemperaturen bei niedrigen Brennerabständen möglich. Wiederum wird für Helium als Zerstäubergas eine geringere Kühlwirkung als für Argon ermittelt. Zu niedrig eingeschätzte Heliumgehalte wirken sich auf Grund des starken Enthalpiebeitrags des Stickstoffs relativ gering auf die ermittelte Temperatur aus. Zudem ist bei hohen Brennerabständen mit einer relativ guten Durchmischung zu rechnen.

Bei Brennerabständen von mehr als 90 mm ist keine Kühlwirkung durch den Einsatz der Zerstäubergase mehr nachweisbar. Auch im Abstand von 110 mm und somit am Ort der Substratoberfläche liegen Temperaturen von 3.000 K vor, so dass eine ausreichende Erwärmung der Substrate gewährleistet werden kann.

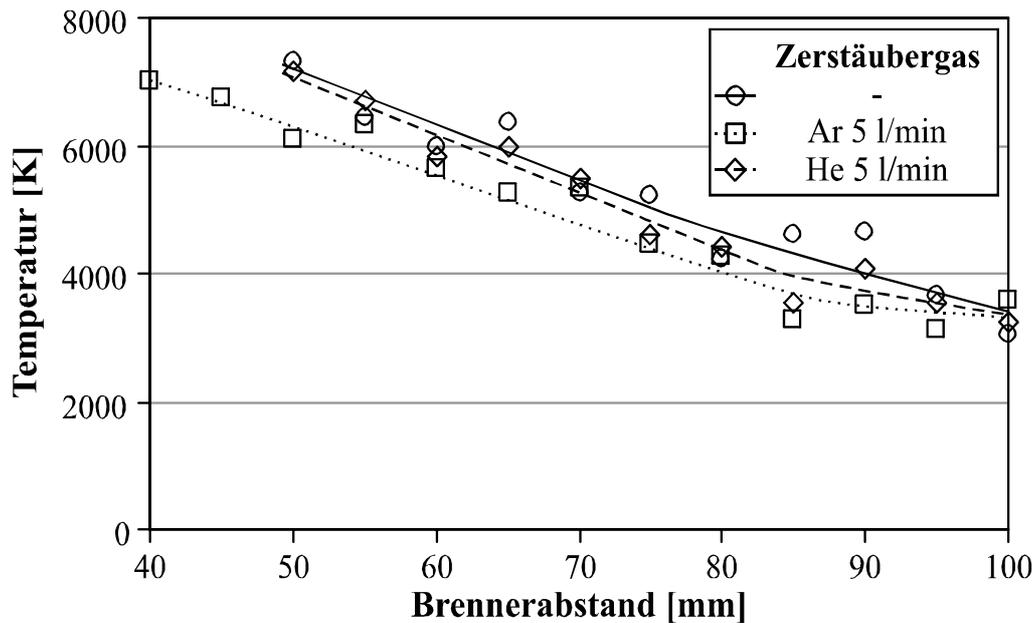


Abbildung 72: Temperatur auf der Plasmaachse als Funktion des Brennerabstands beim Einsatz unterschiedlicher Zerstäubergase (Hüllgas: Ar 10 l/min, N₂ 30 l/min, Zentralgas: Ar 21 l/min, Generatorleistung: 25 kW, Kammerdruck: 13,5 kPa)

Beim Einsatz von Ar / N₂ Gemischen im Hüllgas sind die Temperaturgradienten (ca. 70 K/mm) wesentlich flacher als bei reinem Argon (> 100 K/mm). Daher wirkt sich der Einsatz von Ar / N₂ Gemischen im Hüllgas förderlich für ein Vermeiden von Partikelkondensation im Plasmastrahl aus.

Der Einsatz unterschiedlicher Ar / N₂ Verhältnisse im Hüllgas hat insbesondere bei hohen Brennerabständen nur geringe Auswirkungen auf die Funktionen der Temperatur und Gasgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Brennerabstand (**Abbildung 73 und 74**). Der geringe Einfluss von Schwankungen in der Plasmagaszusammensetzung wirkt sich in einer hohen Prozessstabilität und somit einer hohen Reproduzierbarkeit der Beschichtungsergebnisse aus.

Je niedriger der Stickstoffgehalt im Hüllgas ist, desto ausgeprägter kann eine Zone relativ steiler Temperaturgradienten bei Brennerabständen zwischen 60 und 90 mm nachgewiesen werden. Somit bewirken hohe Stickstoffgehalte im Hüllgas flache Temperaturgradienten, die dem Kondensieren von Partikeln im Plasmastrahl entgegen wirken.

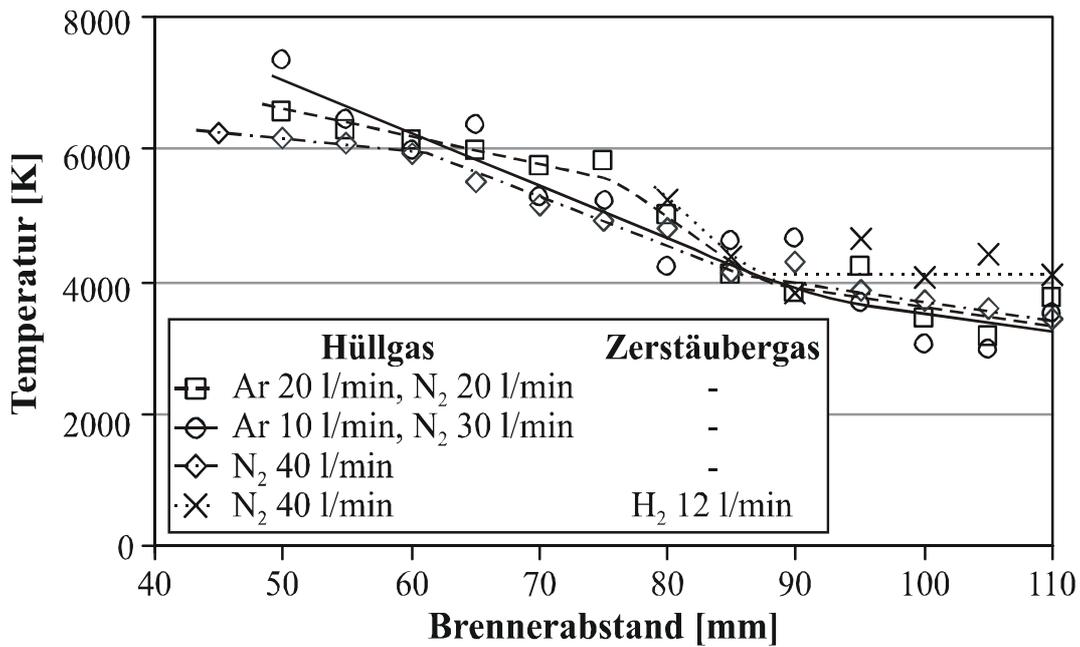


Abbildung 73: Temperatur auf der Plasmaachse als Funktion des Brennerabstands beim Einsatz unterschiedlicher Hüll- und Zerstäubergaszusammensetzungen (Zentralgas: Ar 21 l/min, Generatorleistung: 25 kW, Kammerdruck: 13,5 kPa)

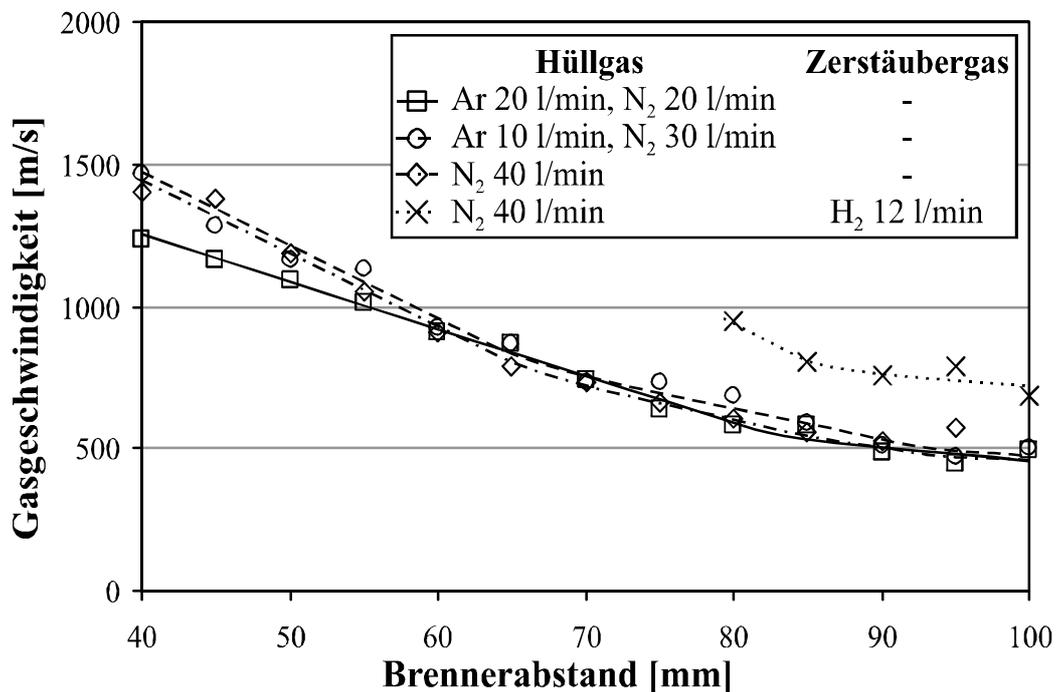


Abbildung 74: Gasgeschwindigkeit auf der Plasmaachse als Funktion des Brennerabstands beim Einsatz unterschiedlicher Hüll- und Zerstäubergaszusammensetzungen (Zentralgas: Ar 21 l/min, Generatorleistung: 25 kW, Kammerdruck: 13,5 kPa)

Beim Einsatz von Wasserstoff als Zerstäubergas ist auf Grund dessen hoher molarer Enthalpie eine starke Kühlwirkung zu erwarten. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Gase insbesondere bei hohen Brennerabständen werden allerdings höhere Temperaturen als ohne Zerstäubergaseinsatz ermittelt. Dies lässt sich nicht durch eine zu gering angenommene Wasserstoffkonzentration auf der Plasmaachse erklären, da der Einfluss auf die Temperatur wesentlich stärker als auf die Gasgeschwindigkeit sein müsste. Denn in der Berechnung der Gasgeschwindigkeit wirkt zum einen die ebenfalls zu gering angenommene Molmasse ausgleichend und zum anderen vermindert der Exponent 0,5 den Einfluss der Temperatur. Da die ermittelten Gasgeschwindigkeiten beim Einsatz von Wasserstoff die Werte ohne Einsatz von Zerstäubergas sehr deutlich übersteigen und zum anderen der Wärmeeintrag in die Sonde keine Messungen bei Brennerabständen unter 80 mm zulässt, ist davon auszugehen, dass auch in die Zerstäubergase im Brenner Energie eingekoppelt wird.

Auch die ermittelten Brennerabstand-Enthalpie Funktionen für Ar / H₂ Gemische im Hüllgas weisen darauf hin, dass in die Zerstäubergase Energie induziert wird, da der Einsatz von Wasserstoff als Zerstäubergas keinen wesentlichen Einfluss auf die Enthalpie hat (**Abbildung 75**). Dagegen sinkt die Enthalpie beim Einsatz von Stickstoff als Zerstäubergas deutlich. Dementsprechend wird der kritische Wärmeeintrag in die Enthalpiesonde beim Einsatz von Wasserstoff als Zerstäubergas ebenso wie beim Ar / H₂ Plasmastrahl ohne Zerstäubergas bei einem Brennerabstand von 60 mm erreicht. Die Kühlwirkung des Stickstoffs ermöglicht Analysen noch bei einem Abstand von 45 mm. Somit nimmt die Wahl des Zerstäubergases und seiner Flussrate nicht nur Einfluss auf die Zerstäubung der Precursoren sondern auch auf die Kühlleistung zum Erreichen einer definierten Substrattemperatur.

Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Gase werden bei Brennerabständen von 100 mm für Ar / H₂ Plasmen Temperaturen von ca. 3.000 K ermittelt. Dies entspricht nahezu den Temperaturen, die beim Einsatz von stickstoffreichen Ar / N₂ Mischungen im Hüllgas erzielt werden. Im Gegensatz zu Ar / N₂ Plasmen weisen der Temperaturverläufe der Ar / H₂ Plasmen bei Brennerabständen zwischen 60 und 75 mm einen Bereich steiler Temperaturgradienten (bei Annahme einer homogenen Gasverteilung ca. 200 K/mm) auf, was das Kondensieren von Partikeln begünstigt.

Auch beim Einsatz von Ar / He Gemischen im Hüllgas kann die Kühlwirkung eines Zerstäubergases nachgewiesen werden. Unter Annahme einer homogenen Verteilung der Gase werden für das reine Plasma bei niedrigen Brennerabständen bis zu 9.000 K ermittelt. Der Einsatz von Stickstoff als Zerstäubergas senkt die Maximaltemperatur auf 6.000 K ab. Unter Berücksichtigung eines höheren Stickstoffgehalts auf der Plasmaachse sind den ermittelten Enthal-

pien noch tiefere Plasmatemperaturen zuzuordnen. Wie im Fall reiner Argonplasmen weisen die Temperatur-Brennerabstand Funktionen der Ar / He Plasmastrahlen zwischen 30 und 70 mm steile Temperaturgradienten (ca. 150 K/mm ohne und ca. 100 K/mm mit Einsatz des Zerstäubergases) auf. Diese begünstigen zum einen das Kondensieren von Partikeln im Plasmastrahl und führen zum anderen zu geringen Gastemperaturen an der Substratoberfläche, so dass kein ausreichendes Erwärmen der Substrate durch den Plasmastrahl erreicht werden kann.

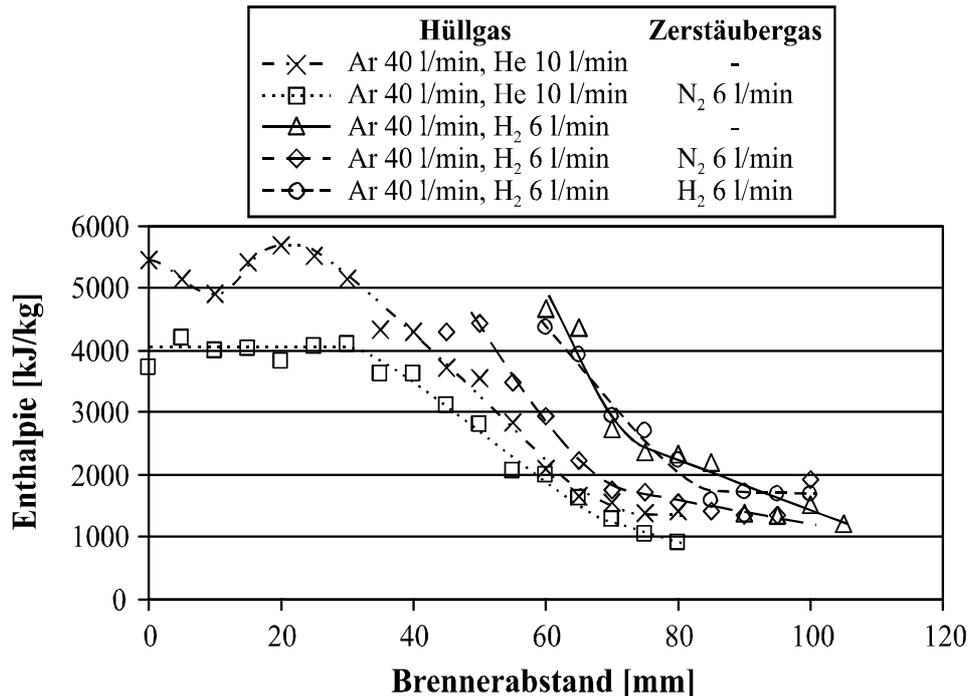


Abbildung 75: Enthalpie auf der Plasmaachse als Funktion des Brennerabstands beim Einsatz unterschiedlicher Hüll- und Zerstäubergaszusammensetzungen (Zentralgas: Ar 21 l/min, Generatorleistung: 25 kW, Kammerdruck: 13,5 kPa)

6.3.2 Schichtcharakterisierung

Auf dem Weg vom Brenneraustritt zur Substratoberfläche weitet sich der sichtbare Kern des Plasmas auf ca. 30 mm auf. Vor der Injektion des Precursors wird das rückseitig wassergekühlte Substrat mittig unter den Plasmastrahl gefahren, so dass sich im Substrat in Folge des Wärmeübertrags durch den Plasmastrahl eine stationäre Temperaturverteilung einstellt (**Abbildung 76**). Die geometrischen Randbedingungen erlauben minimale Abstände von 100 mm zwischen Brenner und Substrat. Da Schichten, die bei der maximalen Generatorleistung von 60 kW und Brennerabständen von 150 mm synthetisiert werden, eine unzureichende mechanische Beständigkeit aufweisen, wird der Brennerabstand konstant bei 100 mm gehalten.

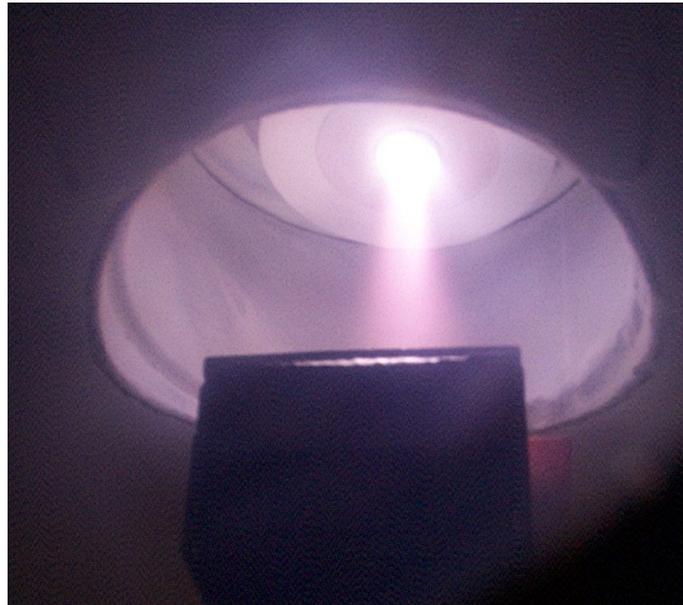
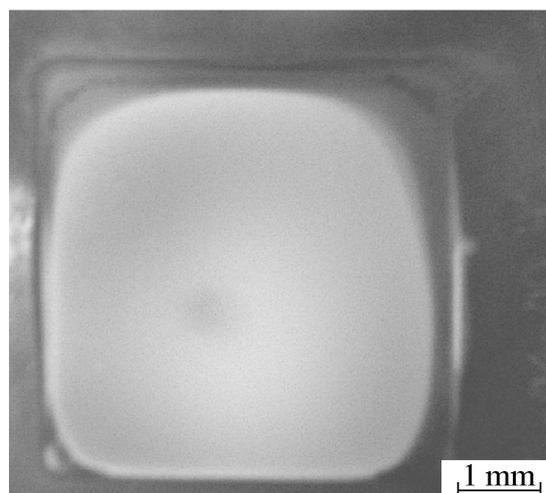


Abbildung 76: HVHF Plasmajet CVD Prozessbild während des Vorwärmens eines Substrats in einem Ar / H₂ Plasma bei 100 mm Substratabstand

Auf Grund der statischen Einwirkung des rotationssymmetrischen Plasmastrahls weisen auch die Schichten einen rotationssymmetrischen Aufbau auf. Die Übergänge zwischen Bereichen unterschiedlichen Aufbaus sind nicht so scharf wie bei Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Schichten. Die dem Plasmastrahl zugängliche Fläche kann in Abhängigkeit von den Prozessparametern nahezu vollständig beschichtet werden (**Abbildung 77**), wobei die Schicht über die gesamte Fläche homogen aufgebaut ist.

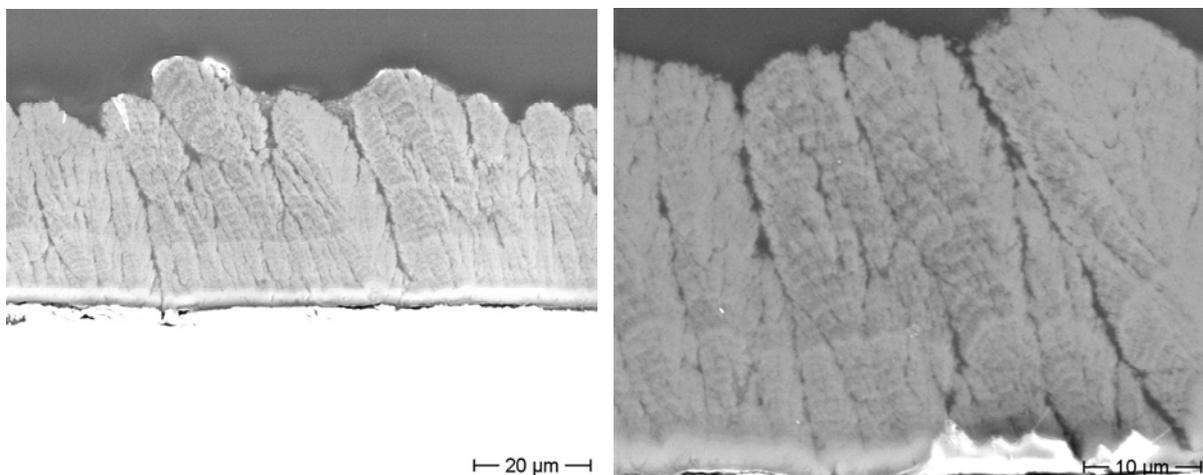


Generatorleistung:	43,4 kW	Zentralgas:	Ar (20 l/min)
Zerstäubergas:	N ₂ (12 l/min)	Hüllgas:	Ar / N ₂ (22 / 27 l/min)

Abbildung 77: Aufsicht auf eine HVHF Plasmajet CVD Schicht auf einem S235JR Substrat

Schichtmorphologie

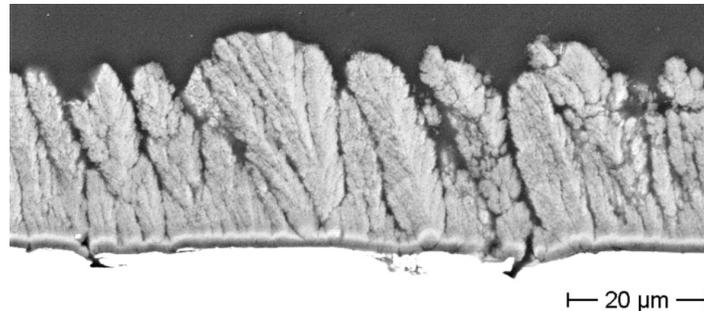
In Abhängigkeit von den Prozessparametern können unterschiedliche Schichtmorphologien erzielt werden. Im Rahmen der untersuchten Parameter werden zumeist kolumnare Morphologien synthetisiert. In **Abbildung 78** sind REM Aufnahmen des Querschliffs einer kolumnaren Schicht, die aus HMDSO auf Kupfer synthetisiert wurde, bei unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Auf der Substratoberfläche weisen die einzelnen Säulen einen Durchmesser von 1 μm bis 2 μm auf. Während des Schichtwachstums werden einige Säulen durch schneller wachsende Nachbarsäulen, die auf Durchmesser bis zu 20 μm anwachsen, abgeschattet. Wie die mittels Drei-Brenner DC Plasmajet CVD synthetisierten kolumnaren Schichten weisen auch die kolumnaren HVHF Plasmajet CVD Schichten eine gute Anbindung der einzelnen Säulen untereinander in der Nähe der Substratoberfläche auf, während diese an der Oberfläche durch Mikrospalte getrennt sind. Ebenso kann das strömungsbedingte winklige Aufwachsen von Säulen nachgewiesen werden. Die Wachstumsrichtung der Säulen nimmt zur Normalen der Substratoberfläche Winkel von bis zu 30° an. Bei einer Beschichtungsdauer von 3 min werden 40 μm Schichtdicke erzielt, was einer Depositionsrate von 800 $\mu\text{m}/\text{h}$ entspricht. An einzelnen bevorzugt gewachsenen Säulen lässt sich ein dendritenförmiges Verzweigen feststellen, so dass auch innerhalb einer Säule feine Spalte vorliegen.



Substrat:	Cu	Precursor:	HMDSO
Generatorleistung:	39,5 kW	Zentralgas:	Ar (20 l/min)
Zerstäubergas:	Ar (15,8 l/min)	Hüllgas:	Ar / N ₂ / H ₂ (22 / 27 / 5 l/min)

Abbildung 78: REM Aufnahmen des Querschliffs einer HVHF Plasmajet CVD Schicht im Beschichtungszentrum

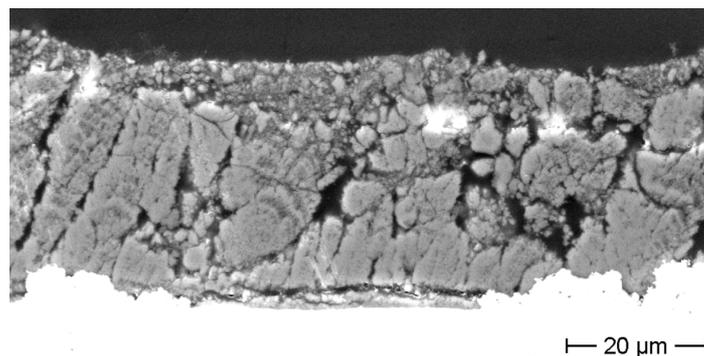
Zum Beschichtungsrand hin sinkt die Schichtdicke auf 30 μm ab und gleichzeitig nimmt die Spaltweite zwischen den einzelnen Säulen an der Substratoberfläche zu (**Abbildung 79**). Nahe der Substratoberfläche sind die einzelnen Säulen wie im Beschichtungszentrum fest untereinander verbunden.



Substrat:	Cu	Precursor:	HMDSO
Generatorleistung:	39,5 kW	Zentralgas:	Ar (20 l/min)
Zerstäubergas:	Ar (15,8 l/min)	Hüllgas:	Ar / N ₂ / H ₂ (22 / 27 / 5 l/min)

Abbildung 79: REM Aufnahmen des Querschliffs einer HVHF Plasmajet CVD Schicht am Beschichtungsrand

In gleicher Weise lassen sich Schichten mit guter Haftung auf Messing (Cu Zn 10) und dem Baustahl S235JR abscheiden. In **Abbildung 80** ist eine REM Aufnahme des Querschliffs einer aus HMDSZ auf Messing synthetisierten Schicht dargestellt. Teilweise lässt sich das Auftreten von Sekundärnukleation in Analogie zum Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Prozess erkennen.

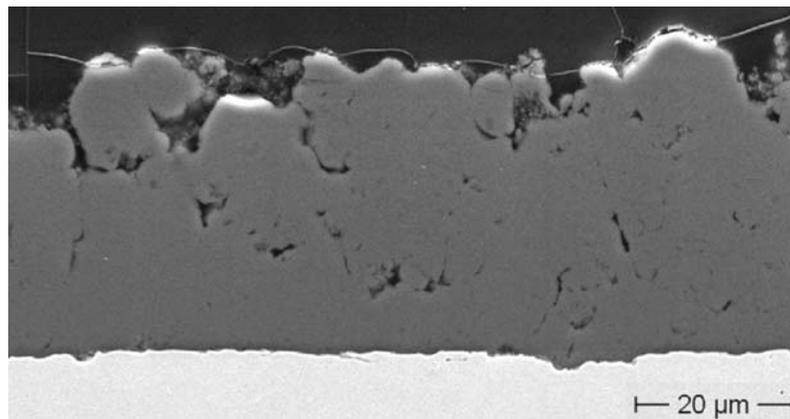


Substrat:	Cu Zn 10	Precursor:	HMDSZ
Generatorleistung:	47,5 kW	Zentralgas:	Ar (20 l/min)
Zerstäubergas:	He (12 l/min)	Hüllgas:	Ar / N ₂ (22 / 27 l/min)

Abbildung 80: REM Aufnahmen des Querschliffs einer HVHF Plasmajet CVD Schicht mit Ansatz von Sekundärnukleation

Neben kolumnaren lassen sich auch dichte Morphologien herstellen. In **Abbildung 81** ist eine REM Aufnahme des Querschliffs einer aus HMDSO auf dem Baustahl S235JR synthetisierten Schicht in der Nähe des Beschichtungszentrums dargestellt. Die Schicht weist eine erhebliche Porosität und eine lückenlose Anbindung an das Baustahlsubstrat auf. Innerhalb von 3,5 min wachsen ca. 35 μm auf, was einer Depositionsrate von 600 $\mu\text{m}/\text{h}$ entspricht. Eine Reaktionszone im Interface kann wie bei den Schichten mit kolumnarer Morphologie auf Kupfer und Messing Cu Zn 10 nicht festgestellt werden.

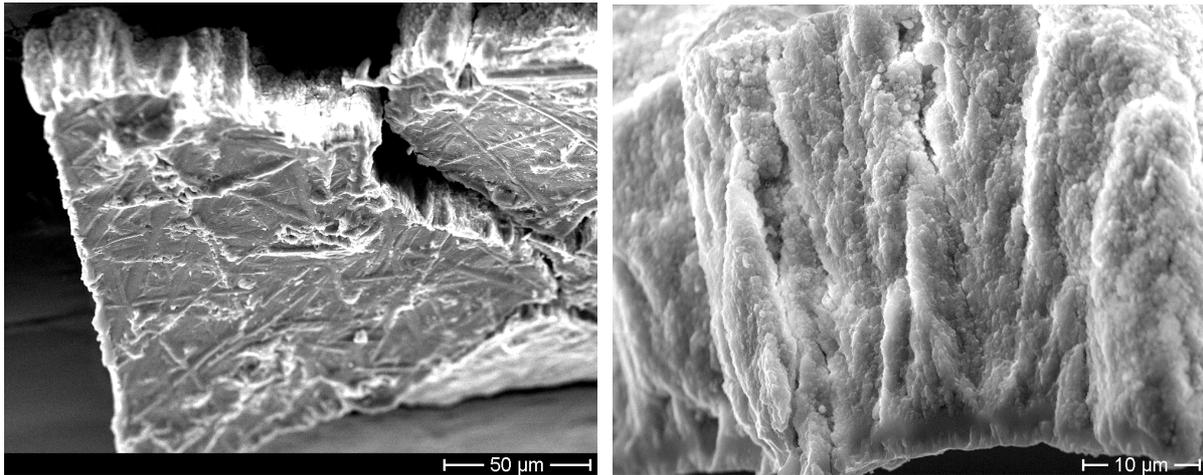
Eine gute Anbindung der Schicht an das Substrat kann nur bei erhöhten Substrattemperaturen erzielt werden. Schichten, die ohne ein Vorwärmen des Substrats abgeschieden werden, können zwar eine gute Kohäsion aufweisen, jedoch ist die Adhäsion am Substrat so gering, dass freistehende Schichten erhalten werden. In **Abbildung 82** sind REM Aufnahmen von Bruchflächen dargestellt. Die Unterseite der losgelösten Schichten formt die Riefenstruktur der geschliffenen Substratoberfläche lückenlos und mit hoher Genauigkeit ab.



Substrat:	S235JR	Precursor:	HMDSO
Generatorleistung:	48,2 kW	Zentralgas:	Ar (20 l/min)
Zerstäubergas:	Ar (12 l/min)	Hüllgas:	Ar / N ₂ / H ₂ (29 / 19 / 5 l/min)

Abbildung 81: REM Aufnahmen des Querschliffs einer HVHF Plasmajet CVD Schicht mit dichter Morphologie

Auch in der Bruchfläche wird die gute Anbindung der Säulen untereinander in der Nähe der Substratoberfläche deutlich. Die aus der geschlossenen Fläche der Schichtunterseite aufragenden Säulen sind extrem verzweigt, wobei das Wachstum der einzelnen Zweige durch die benachbarten Säulen beschränkt wird, so dass sich die Oberfläche der Säulen aus Verzweigungsansätzen zusammensetzt. Die Größe der Verzweigungsansätze beträgt ca. 20 nm und ist damit in der gleichen Größenordnung wie die nanoskaligen Partikel, aus denen einige DC Plasmajet CVD Schichten bestehen.

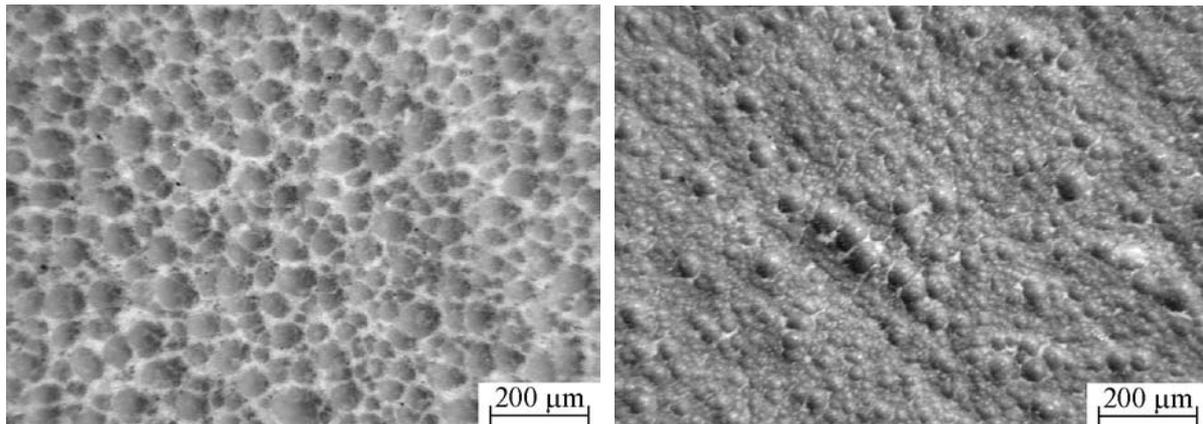


Substrat:	S235JR	Precursor:	HMDSO
Generatorleistung:	49,7 kW	Zentralgas:	Ar (20 l/min)
Zerstäubergas:	He (4,5 l/min)	Hüllgas:	Ar / N ₂ / H ₂ (29 / 19 / 5 l/min)

Abbildung 82: REM Aufnahmen der Bruchfläche einer HVHF Plasmajet CVD Schicht mit kolumnarer Morphologie

Die Oberfläche von HVHF Plasmajet CVD Schichten mit kolumnarer Morphologie ist vergleichbar zu der von kolumnaren Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Schichten. In **Abbildung 83** sind zwei lichtmikroskopische Aufnahmen der Aufsicht auf Schichten, die aus TMDSO auf unterschiedlichen Substraten synthetisiert wurden, dargestellt. Bei nahezu gleichen Plasmaparametern weist die Schicht auf Cu Zn 10 eine wesentlich gröbere Oberflächenstruktur auf. Auf Grund der mehr als dreifachen Wärmeleitfähigkeit bei gleicher Substratdicke ist die Oberflächentemperatur des Messings deutlich geringer als die des Stahlsubstrats. Die höhere Beweglichkeit von Spezies an der heißeren Stahloberfläche kann das ebene Schichtwachstum fördern. Darüber hinaus ist auch ein Einfluss oberflächenkatalytischer Prozesse denkbar.

Grundsätzlich wirkt sich der Einsatz von Stickstoff im Hüllgas günstig auf die Schichteigenschaften aus. Sowohl beim Einsatz von reinem Argon als auch von Ar / He oder Ar / H₂ Gemischen im Hüllgas ist die Beschichtungsfläche wesentlich geringer als beim Einsatz reinen Stickstoffs oder von Ar / N₂ Gemischen. Weiterhin nimmt die Beschichtungsfläche mit steigender Generatorleistung für nahezu alle Substrate zu. Beim Beschichten von Aluminium sind Substrattemperaturen, die nahezu der Schmelztemperatur entsprechen, notwendig, um eine gute Anbindung zwischen Schicht und Substrat zu erreichen. Auf Grund des großen Unterschieds der thermischen Ausdehnung von Substrat und Beschichtung entstehen Eigenspannungen, die häufig zum vollständigen Abplatzen der Schichten nach dem Abkühlen führen.



Substrat:	Cu Zn 10	S235JR
Generatorleistung:	49,0 kW	50,4 kW
Zentralgas:	Ar (20 l/min)	Ar (20 l/min)
Hüllgas:	Ar / N ₂ (29 / 19 l/min)	Ar / N ₂ (29 / 19 l/min)
Zerstäubergas:	He (12 l/min)	He (12 l/min)

Abbildung 83: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Aufsicht auf HVHF Plasmajet CVD Schichten mit kolumnarer Morphologie aus TMDSO

Die Wärmeleitfähigkeit des Substrats hat nicht nur Einfluss auf die maximale, lokale Substrattemperatur, sondern auch auf die Temperaturgradienten zum Rand des Substrats. Die geringe Wärmeleitfähigkeit von X5CrNi18-10 erlaubt das Einstellen hoher Substrattemperaturen im Beschichtungszentrum ohne hohe Generatorleistungen. Gleichzeitig entstehen zum Substratrand hohe Temperaturgradienten. Aus diesem Grund lassen sich auf Kupfer großflächige Beschichtungen aufbringen, während auf X5CrNi18-10 der maximale Beschichtungsdurchmesser 30 mm beträgt.

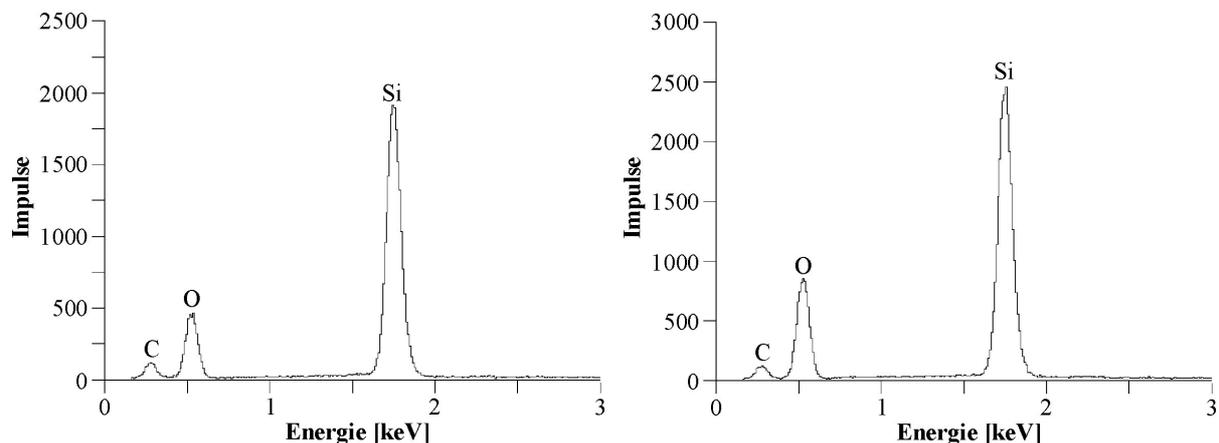
Insbesondere an den APS Molybdänschichten lässt sich der Einfluss der Substratvorbereitung untersuchen. Auf APS Mo beschichteten Al 99,5 und S235JR Substraten lassen sich keine Schichten synthetisieren, wenn die raue, oxidierte Oberfläche nicht entfernt wird. Dabei platzen die Schichten in kleinen Stücken vom Substrat. Durch das Entfernen der Oxidschicht mit Hilfe einer Drahtbürste wird die Schichthaftung verbessert, so dass Schichtreste auf den Substraten verbleiben. Das Einebnen der Oberfläche mittels Schleifens erlaubt das Abscheiden von Schichten mit guter Anbindung zum beschichteten S235JR Substrat. Im Fall von beschichtetem Al 99,5 kann die kritische Substrattemperatur nicht erreicht werden, da das Aluminium schmilzt. Auch beim Einsatz von Substraten, deren aus dem Herstellungsprozess stammende Oxidschicht nicht entfernt wird, neigen die Schichten zum Abplatzen. Die beste

Schichthaftung wird auf Substraten mit planen, polierten und sorgfältig gereinigten Oberflächen erzielt.

Graphitsubstrate können ungekühlt beschichtet werden, solange eine Substrattemperatur von 800 °C nicht überschritten wird. Bei höheren Temperaturen wird kein Schichtaufbau sondern Erosion beobachtet. Da dieser Effekt sowohl in wasserstoffhaltigen als auch -freien Plasmen beobachtet werden kann, ist von einem partiellen Sublimieren des Kohlenstoffs auszugehen. Die abgeschiedenen Schichten bilden die Topologie des Graphitsubstrats ab. Die einzelnen Körner des Graphitstabs werden vollständig beschichtet, doch die auf schlechte Kompaktierung zurückzuführenden Vertiefungen zwischen den Körnern verhindern das Ausbilden einer flächendeckenden Beschichtung. Somit muss ein Graphitsubstrat eine weitestgehend dichte Oberfläche aufweisen, um die Synthese einer Schicht, die die gesamte Oberfläche bedeckt und damit Verschleiß- und Oxidationswiderstand bietet, zu ermöglichen.

Schichtstruktur

Lokal unterschiedliche Graustufen innerhalb einer Säule in Schichten kolumnarer Morphologie (bspw. **Abbildung 78**) lassen vermuten, dass Phasen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung vorliegen. **Abbildung 84** enthält zwei EDX Spektren von Punktanalysen derartiger Phasen. Da die Phase mit dem deutlich höheren Sauerstoffpeak heller erscheint, handelt es sich nicht um einen Phasenkontrast.



Substrat: Cu Zn 10
 Generatorleistung: 47,5 kW
 Zerstäubergas: He (12 l/min)

Precursor: HMDSZ
 Zentralgas: Ar (20 l/min)
 Hüllgas: Ar / N₂ (22 / 27 l/min)

Abbildung 84: EDX Spektren an unterschiedlichen Phasen einer HVHF Plasmajet CVD Schicht mit kolumnarer Morphologie (links: dunkel erscheinende Phase, rechts: hell erscheinende Phase)

Selbst in Schichten, bei deren Synthese hohe Stickstoffgehalte im Plasma eingestellt werden, kann mittels EDX kein Stickstoff, aber relativ hohe Sauerstoffgehalte, nachgewiesen werden. Es ist zu vermuten, dass der Sauerstoff auf den in der Kammer herrschenden Sauerstoffpartialdruck oder auf das Absorbieren von Wasser zurückzuführen ist. Auch der Einsatz von Wasserstoff als Plasmagas senkt den Sauerstoffgehalt nicht nachweislich.

Mittels Enthalpiesondenmessungen wird nachgewiesen, dass nicht nur in das Hüll- und Zentralgas, sondern auch in das Zerstäubergas ein Teil der elektrischen Energie eingekoppelt wird. Aus diesem Grund kann der Einsatz eines Zerstäubergases statt zu einer Kühlung des Plasmastrahls zu einer erhöhten lokalen Energiedichte führen. Beim Einsatz von hohen N_2 Konzentrationen im Hüllgas wirken sich selbst erhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung nur geringfügig auf die Temperatur und Gasgeschwindigkeit im Plasmastrahl aus.

Mittels HVHF Plasmajet CVD können auch auf feststehenden Substraten wegen der homogenen Speziesverteilung in Folge der axialen Precursorinjektion Schichten mit großer Ausdehnung bei homogener Mikrostruktur hergestellt werden. Es gelingt sowohl kolumnare als auch dichte Morphologien zu synthetisieren. Neben unterschiedlichen metallischen Substraten wird auch Graphit beschichtet. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Schichthaftung im Allgemeinen zu. Bei Substrattemperaturen über 800 °C wird an Graphitsubstraten statt Schichtwachstum Erosion beobachtet. Mit abnehmender Rauheit der Substratoberfläche nimmt die Schichthaftung zu.

7. Diskussion

7.1 Schichtaufbau

Durch eine optimierte Prozessführung ist das gezielte Einstellen der Morphologie und Struktur von Si-C-N Schichten mittels TPCVD möglich. Da die Mikrostruktur der Schicht die Eigenschaften beim Bauteileinsatz bestimmt, bietet eine Prozess-Gefüge Korrelation die Grundlage für anwendungsorientierte Schichtoptimierungen.

Trotz der komplexen Wirkzusammenhänge lassen sich Tendenzen für unterschiedliche Prozessbedingungen ableiten. Unter Berücksichtigung von Untersuchungen zur Synthese von Si-C(-N) Schichten aus flüssigen Ausgangsstoffen mittels HF Plasmajet CVD lassen sich für geringe Precursorflussraten ($\sim 0,001$ l/min HMDSO, TMDSO oder HMDSZ) und hohe Substrattemperaturen (> 500 °C) unterschiedlichen Plasmabedingungen Schichtmorphologien und -strukturen zuordnen (**Abbildung 85**). Die Gasgeschwindigkeit ist ein Maß für die Prozesszeiten, da mit steigender Gasgeschwindigkeit die Verweilzeit der Spezies im Plasmastrahl und somit die Zeit, die für Reaktionen zur Verfügung steht, sinkt.

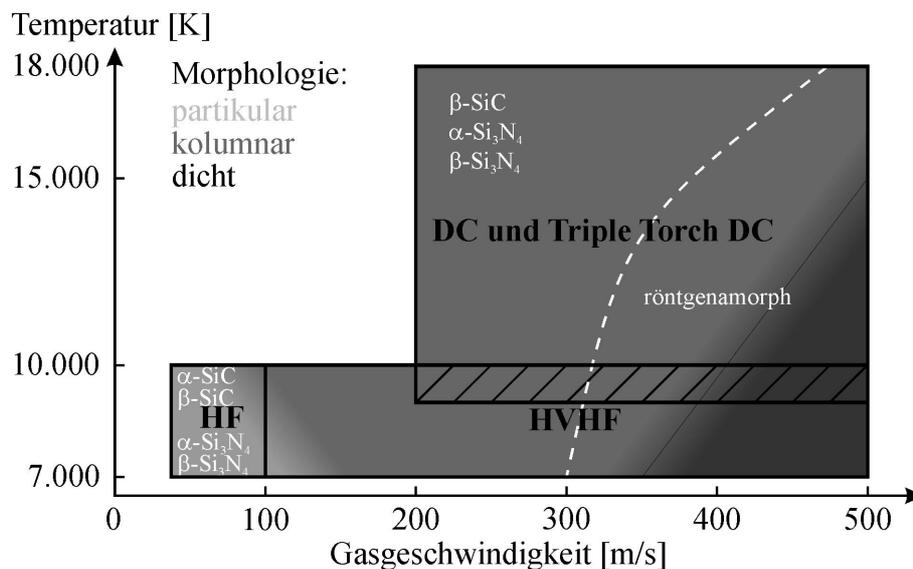


Abbildung 85: Syntheseresultate in Abhängigkeit von den Prozesscharakteristika

Der konventionelle HF Plasmajet CVD Prozess ist durch lange Verweilzeiten der Spezies im Plasmastrahl und Temperaturen von maximal 10.000 K charakterisiert. In diesem Regime der Plasmabedingungen tritt bevorzugt Kondensation nanoskaliger Partikel auf. Die abgeschiedenen Schichten bestehen bei dieser Prozessführung in den meisten Fällen aus auf dem Substrat miteinander versinterten Partikeln. Aus diesem Grund weisen die Schichten einen hohen Kristallinitätsgrad auf, wobei in Abhängigkeit von den eingesetzten Plasmagasen α - und

β -SiC ebenso wie α - und β -Si₃N₄ in den Schichten nachgewiesen werden. Erhöhte Gasgeschwindigkeiten durch den Einsatz von Überschalldüsen (HVHF) führen zu reduzierten Prozesszeiten und der röntgenamorphe Anteil in den Schichten nimmt zu. Dabei werden kolumnare und auch dichte Schichtmorphologien erzielt.

DC Plasmen erreichen prinzipiell höhere Temperaturen als HF Plasmen und arbeiten bei höheren Gasgeschwindigkeiten und somit kürzeren Prozesszeiten. Das Bilden nanoskaliger Partikel tritt nur bei hohen Precursorförderraten oder hohen Brennerabständen und damit längeren Prozesszeiten und steileren Temperaturgradienten an den Grenzen des Plasmastrahls auf. Bei sehr hohen Gasgeschwindigkeiten und niedrigen Precursorförderraten werden bevorzugt vollständig röntgenamorphe Strukturen abgeschieden. Dabei wird auch die Synthese von Schichten mit dichter Morphologie möglich. Bei hohen Temperaturen und vergleichsweise langen Prozesszeiten werden bevorzugt kolumnare, teilkristalline Schichten erhalten, wobei in den Schichten β -SiC sowie α - und / oder β -Si₃N₄ nachgewiesen wird.

Mittels Drei-Brenner DC Plasmajet CVD lassen sich in reinen Argonplasmen im Rahmen der verwendeten Prozessparameter ausschließlich röntgenamorphe Schichten synthetisieren. Durch das Beimischen von Wasserstoff werden neben röntgenamorphen Schichten beim Einsatz von HMDSZ auch β -Si₃N₄-haltige und beim Einsatz von HMDSO, TMDSO oder HMDSZ β -SiC-haltige Schichten hergestellt. Auch das Beimischen von Stickstoff ermöglicht das Herstellen teilkristalliner Schichten mit β -Si₃N₄ und teilweise darüber hinaus auch α -Si₃N₄ Anteilen. Das Bilden feiner Kristallite kann auf den deutlichen Anstieg des Wärmeintrags in das Substrat in Folge der Zugabe zweiatomiger Gase zum Plasmagas und somit auf eine erhöhte Substrattemperatur zurückgeführt werden. Die nitrierende Wirkung des Stickstoffs bewirkt das vornehmliche Bilden von Siliciumnitriden.

Für die Zusammensetzung der synthetisierten Schichten ist auch der Sauerstoffpartialdruck von großer Bedeutung. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei hohen Sauerstoffpartialdrücken auch der Sauerstoffgehalt der Schichten hoch ist.

Mit allen drei verwendeten TPCVD Prozessen können sehr hohe Abscheideraten erzielt werden. Bei hohen Precursorförderraten beträgt die Abscheiderate von Schichten aus nanoskaligen Partikeln mittels DC Plasmajet CVD 1.500 $\mu\text{m/h}$. Bei der Synthese kolumnarer Schichten sinkt die Abscheiderate wegen der geringeren Precursorförderrate und der höheren Schichtdichte auf 400 $\mu\text{m/h}$. Mittels Drei-Brenner DC Plasmajet CVD können kolumnare Schichten mit Raten von 800 $\mu\text{m/h}$ und beim Auftreten von Sekundärnukleation sogar von 1.500 $\mu\text{m/h}$ abgeschieden werden. Beim HVHF Plasmajet CVD Prozess betragen die

maximal erzielten Abscheideraten für kolumnare Morphologien 800 $\mu\text{m}/\text{h}$ und für dichte Morphologien 600 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Zur Bewertung der Prozesseffizienz ist auch die Fläche, auf die eine homogene Schichtqualität abgeschieden wird, zu berücksichtigen. Ohne Relativbewegung von Brenner und Substrat ist die beschichtete Fläche beim DC Plasmajet CVD Prozess mit ca. 30 mm Durchmesser am geringsten. Beim Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Prozess werden Flächen mit bis zu 45 mm Durchmesser und beim HVHF bis zu 50 x 50 mm^2 bei konstantem Schichtaufbau beschichtet. Durch eine Relativbewegung von Brenner und Substrat können größere Flächen beschichtet werden.

Eine Relativbewegung von Substrat und Brenner verbessert darüber hinaus auch die Schichthomogenität. Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Schichten, die auf rotierenden Substraten abgeschieden werden, weisen in ihrem Aufbau grundsätzlich eine strenge Rotationssymmetrie auf, während HVHF Plasmajet CVD Schichten, die ohne Relativbewegung von Brenner und Substrat synthetisiert werden, Abweichungen von der Rotationssymmetrie aufweisen können. Die Relativbewegung von Brenner und Substrat führt auch beim konventionellen DC Plasmajet CVD Prozess zu einem gleichmäßigen Schichtaufbau. Somit eignen sich die untersuchten TPCVD Prozesse zur Synthese von großflächigen Si-C(-N) Beschichtungen.

Prozesse mit axialer Precursorzufuhr ermöglichen auch bei Punktbeschichtungen homogene Schichtqualitäten. Schichten, die mittels DC Plasmajet CVD hergestellt werden, weisen im Vergleich zu Drei-Brenner DC Plasmajet CVD und HVHF Plasmajet CVD Schichten größere Schichtdickenschwankungen auf und die beschichtete Fläche ist nicht konzentrisch zum Plasmastrahl. Dies ist auf die radiale Injektion an einem Ort zurückzuführen. Die inhomogene Speziesdichte im Querschnitt des Plasmastrahls wirkt sich in einer kleinen Zone optimaler Abscheidebedingungen aus.

Die Möglichkeit große Flächen mit homogenem Schichtaufbau mittels HVHF Plasmajet CVD zu beschichten, kann auf die geringen radialen Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsgradienten im Plasmastrahl zurückgeführt werden. Der Übergang von einer Zone bestimmten Schichtaufbaus zum nächsten ist nicht so scharf wie bei Drei-Brenner DC Plasmajet CVD Schichten.

Im Rahmen der verwendeten Prozessparameter ist kein Einfluss des Precursors auf die Abscheiderate und die Schichtmorphologie nachweisbar. Daher kann die Wahl des Precursors im Wesentlichen unter ökonomischen Gesichtspunkten getroffen werden.

Neben metallischen Substraten können auch Keramiken beschichtet werden. Sowohl auf Graphit als auch auf unbeschichteten und mit CVD SiC beschichteten C / SiC Verbunden

können Si-C(-N) Schichten abgeschieden werden. Die Schichten bilden die Oberfläche der Substrate exakt ab. Daher enthalten die Beschichtungen auf Graphit in Übereinstimmung mit der groben Kornstruktur Segmentierungsrisse. Schichten auf C / SiC Verbunden bilden die Fasern in Abhängigkeit von der Prozessführung unterschiedlich exakt ab. Teilweise können unter dem Mikroskop die einzelnen Fasern erkannt werden, während ein anderer Teil der Schichten nur noch die Orientierung von Faserbündeln erkennen lässt. Das bedeutet, dass bei geeigneter Prozessführung Unebenheiten der Substratoberfläche während des Schichtwachstums teilweise ausgeglichen werden können.

Um eine gute Anbindung der Schicht an das Substrat zu erzielen, ist ein Vorwärmen vor dem Beschichtungsprozess notwendig. Es lässt sich ein Trend zunehmender Schichthaftung mit steigender Substrattemperatur nachweisen. Prinzipiell beschränkt die Schmelztemperatur bzw. die maximal zulässige Temperatur zur Vermeidung von Gefügeschädigungen und der thermische Ausdehnungskoeffizient die maximale Substrattemperatur.

Insbesondere bei großen Unterschieden im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat können hohe Substrattemperaturen unzulässige Eigenspannungen hervorrufen, so dass bereits beim Abkühlen Schichtversagen auftreten kann. An C / SiC Verbunden können teilweise offene Risse in den Si-C(-N) Schichten beobachtet werden, während auf metallischen Substraten einzelne Säulen oder große Bereiche abplatzen können. Beim Einsatz von Metallen auf Eisen-, Aluminium-, Kupfer- oder Titanbasis werden auf Grund deren höherer thermischer Ausdehnung in der Schicht Druckspannungen induziert. Im Fall von C / SiC Substraten ist die thermische Ausdehnung im Vergleich zu den Schichtwerkstoffen geringer, so dass Zugspannungen entstehen. Das Ausdehnungsverhalten von Molybdän ist dem der Schichten ähnlich, so dass auch bei sehr hohen Substrattemperaturen nur in Ausnahmefällen Stücke aus der Beschichtung platzen. Der Einsatz von Molybdän als Zwischenschicht auf Aluminium oder X5CrNi18-10 Substraten bewirkt nur eine geringe Verbesserung in Bezug auf das Abplatzen von Schichtstücken.

Neben dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten nehmen weitere Materialeigenschaften auf die Schichthaftung Einfluss. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des rostfreien Stahls X5CrNi18-10 und von Kupfer unterscheiden sich nur geringfügig. Dennoch haften auf Kupfer synthetisierte Schichten wesentlich besser. Ein Erklärungsansatz ist, dass Kupfer im Gegensatz zu Eisen keine Karbide oder Silizide bildet und katalytische Reaktionen an der Oberfläche ablaufen können.

Bei hohen Substrattemperaturen ist auch zu berücksichtigen, dass Reaktionen der Plasma- und / oder Umgebungsspezies mit dem Substrat erfolgen können. An Molybdänsubstraten

wird beispielsweise beim Einsatz von HMDSZ die Bildung von Mo_2N und Mo_2C beobachtet. Für den jeweiligen Einsatz der Schichten ist zu überprüfen, ob derartige Reaktionsschichten die Verbundeigenschaften beeinträchtigen.

Ein hoher Sauerstoffpartialdruck kann beim Einsatz reiner Ar oder Ar / N_2 Plasmen zur Oxidation der Substratoberfläche führen, was insbesondere bei S235JR Substraten beobachtet wird. An Graphitsubstraten kann in Folge der Bildung von flüchtigem CO oder CO_2 Erosion beobachtet werden. Oxidschichten auf S235JR Substraten beeinträchtigen die Schichtabscheidung und -haftung. Zum einen wird teilweise gar keine Schichtabscheidung auf oxidierten Oberflächen beobachtet. Zum anderen neigen die Beschichtungen häufig dazu, in kleinen Stücken abzuplatzen. Der Einsatz von Wasserstoff im Plasmagas verhindert das Bilden von Oxidschichten in Folge von Reaktionen mit dem in der Kammer verbliebenen Sauerstoff auf S235JR Substraten während des Vorwärmens. Allerdings kann die Einwirkung des Wasserstoffs zu einer Schädigung der Korngrenzen an der Substratoberfläche führen.

Grundsätzlich sind glatte Substratoberflächen vorteilhaft, um eine gute Anbindung der Si-C(-N) Schichten an das Substrat zu erzielen. Je glatter APS Molybdänbeschichtungen bearbeitet werden, um so weniger neigen die Schichten zum Abplatzen.

7.2 Abscheidemechanismen

Der TPCVD Prozess mit flüssigen Precursoren lässt sich in mehrere Teilprozesse aufgliedern (**Abbildung 86**). Zunächst tritt der flüssige Precursor mit dem Zerstäubergas und anschließend das entstandene Aerosol mit dem Plasmastrahl in der Injektionszone in Wechselwirkung. In der Dissoziationszone bewirkt der Wärmeübertrag des Plasmas auf den Precursor zunächst das Verdampfen der Tröpfchen sowie anschließend das Aufbrechen der molekularen Bindungen und somit die Bildung eines Dampfes unterschiedlicher Spezies mit lokaler Dichtefunktion. In der Reaktionszone können die Spezies untereinander und / oder mit den Plasmagaspezies unter Bildung von niedermolekularen Clustern reagieren. Je nach Prozessführung schließt sich eine Abscheide- oder Auffangzone an.

Sowohl die Precursor Tröpfchengröße als auch die Kühlwirkung des Zerstäubergases ist abhängig von der Flussrate und der Zusammensetzung. Mit zunehmender Flussrate sinkt der Durchmesser der Precursor Tröpfchen und das Aerosol kann bei radialer Injektion tiefer in den Plasmastrahl eindringen. Gleichzeitig wird der Plasmastrahl stärker abgekühlt. Die Zusammensetzung des Plasmagases nimmt über die mittlere molare Masse auf die Tröpfchengröße im Aerosol und über die Enthalpie auf das Abkühlen des Plasmastrahls Einfluss. Darüber hinaus ist der Wärmeübertrag auf die Tröpfchen und damit das Verdampfungs- und Dis-

soziationsverhalten auch von der Wärmeleitfähigkeit des Zerstäubergases abhängig. Zur Optimierung der Injektions- und Zerstäubungsbedingungen sind detaillierte Analysen anhand von Simulationen notwendig. Bei der HVHF Plasmajet CVD Synthese ist die Analyse des Zerstäubergaseinflusses zusätzlich dadurch erschwert, dass auch das Zerstäubergas als Plasmagas wirkt.

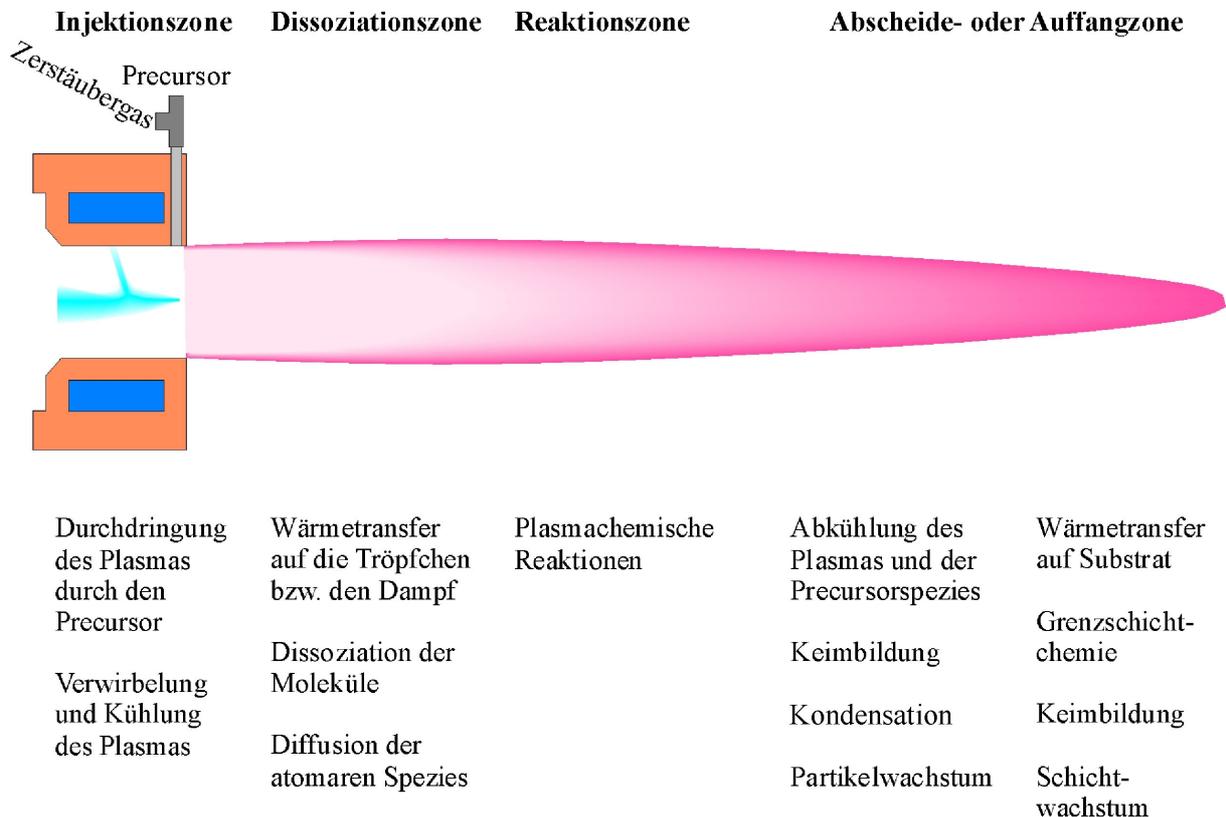


Abbildung 86: Aufgliederung des TPCVD Prozesses mit flüssigen Ausgangsstoffen in unterschiedliche Prozesszonen mit zugehörigen Vorgängen

Die Verteilung der Precursor Spezies im Plasmastrahl hängt wesentlich vom Injektionsmodus (radial, axial) ab. Emissionsspektroskopische Untersuchungen des DC Plasmajet CVD Prozesses mit dem Precursor HMDSO (Flussrate 0,01 l/min), Argon als Zerstäuber und Ar - 5% H₂ als Plasmagas weisen eine vollständige Dissoziation des Precursors auf einem Weg von 20 mm im Plasmastrahl nach, da die Intensität von angeregtem CH_x bei einem Brennerabstand von 20 mm unter die Nachweisgrenze sinkt. Da das Precursor Aerosol bei der axialen Injektion im Drei-Brenner DC und HVHF Plasmajet CVD Prozess stärker erhitzt wird als bei der radialen Injektion im DC Plasmajet CVD Prozess, ist bei allen synthetisierten Schichten von atomaren Zwischenstufen auszugehen. Die emissionsspektroskopischen Untersuchungen geben keinen Hinweis auf Reaktionen im Plasmastrahl mit Ausnahme der Bildung von C₂-Molekülen.

Bei Förderraten von 0,01 l/min HMDSO werden auch bei niedrigen Kammerdrücken große Mengen an C_2 Molekülen gebildet. Die Dichte angeregter C_2 Moleküle ändert sich mit dem Brennerabstand im Vergleich zur Dichte der atomaren Spezies C und Si deutlich weniger. Somit ist von einer C_2 reichen Grenzschicht auszugehen. Sowohl beim Einsatz reinen Argons als auch von Ar / H_2 Gemischen als Plasmagas werden bei Förderraten von 0,01 l/min HMDSO fast ausschließlich Schichten aus nanoskaligen Partikeln hergestellt. Somit reicht diese Förderrate aus, um einen stark übersättigten Dampf einzustellen, aus dem in Folge der Abkühlbedingungen Partikel kondensieren. Auch bei den geringst möglichen Brennerabständen, die noch nicht zum Aufschmelzen von Stahlsubstraten führen, unterliegt der Dampf einer ausreichend starken Abkühlung für Partikelkondensation.

Bei Förderraten um 0,001 l/min HMDSO, HMDSZ oder TMDSO sind im Rahmen der untersuchten Parameter weder die mittels DC Prozessen noch die mittels HVHF Plasmajet CVD hergestellten Schichten aus Partikeln aufgebaut, sondern weisen kolumnare oder dichte Morphologien auf. Für die dichte Morphologie ist auf Grund des relativ hohen Porenanteils, der sich an den Rändern säulenartiger Strukturen konzentriert, der rauhen Oberfläche und der nur wenig geringeren Abscheiderate ein zum Aufwachsen kolumnarer Schichten vergleichbarer Mechanismus anzunehmen. Wesentlich zum Erzielen dichter Morphologien erscheint das Einstellen einer ausreichend hohen Substrattemperatur, um eine hohe Beweglichkeit von Spezies an der Schichtoberfläche zu ermöglichen. Gleichzeitig sollte die Substrattemperatur niedrig sein, um eine hohe Keimdichte an der Substratoberfläche einzustellen, so dass Porenbildung im unteren Schichtbereich vermieden wird.

7.3 Prozessführung

Der Einsatz von chlorhaltigen Precursoren ist grundsätzlich von hohem wirtschaftlichen Interesse, da Chlorsilane als aufwendig zu entsorgender Abfall in der Silicium- und Silikonindustrie anfallen. Allerdings erfordert ihr Einsatz Vorkehrungen zum Schutz der Anlagenkomponenten und des Bedienpersonals. Darüber hinaus gelingt es in den Grenzen der angewendeten Prozessparameter nicht, chlorfreie Schichten herzustellen. Das Chlor in den Schichten weist einen stark korrosiven Charakter auf, so dass insbesondere Stahlsubstrate im Interface stark geschädigt werden. Untersuchungen zum Pyrolyseverhalten von Siliciumpolymeren [Mar96] lassen vermuten, dass bei Substrattemperaturen oberhalb von 1.100 °C die Synthese chlorfreier Schichten gelingen kann. Allerdings erlauben viele Werkstoffe derart hohe Substrattemperaturen wegen eines zu niedrigen Schmelzpunkts, unzulässiger Gefügeveränderungen oder Verzugs des Bauteils nicht. Darüber hinaus bewirken Unterschiede im ther-

mischen Ausdehnungskoeffizienten mit steigender Substrattemperatur zunehmende Eigenspannungen. Auch beim Einsatz von HMDSO, TMDSO, HMDSZ und Hexamethylcyclotrisilazan technischer Reinheit kann in einigen Schichten lokal Chlor nachgewiesen werden. Somit beeinträchtigen bereits geringe Chlorgehalte im Precursor die Schichtreinheit und sollten daher vermieden werden.

Der Einsatz chlorfreier Si-C-O-H oder Si-C-N-H Precursoren erleichtert das Handling im Vergleich zu Chlorsilanen oder SiH₄ wesentlich. Da in Schichten aus HMDSO und TMDSO geringere Sauerstoffgehalte nachgewiesen werden als in Schichten aus Chlorsilanen, erscheinen diese für die Synthese von Si-C Schichten mit geringem Sauerstoffgehalt geeignet. In Untersuchungen mittels Drei-Brenner DC Plasmajet CVD werden in Schichten aus TMDSO höhere Sauerstoffgehalte nachgewiesen als beim Einsatz von HMDSO, was auf den geringeren Kohlenstoffanteil zurückgeführt werden kann, da Kohlenstoff den Sauerstoff unter Bildung von flüchtigem CO oder CO₂ abbinden kann. Bei noch höheren Anforderungen in Bezug auf einen niedrigen Sauerstoffgehalt in den Schichten können bspw. die sauerstofffreien Precursoren HMDSZ oder Hexamethylcyclotrisilazan eingesetzt werden.

Für die untersuchten Prozessdrücke erwiesen sich die geringst möglichen Drücke (> 5 kPa) für die Synthese hochwertiger Schichten als besonders günstig. Mit abnehmendem Kammerdruck nimmt der Querschnitt hoher Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten des Plasmastrahls zu, so dass größere Flächen mit einem homogenen Schichtaufbau beschichtbar sind. Niedrige Drücke sind darüber hinaus mit einer Abnahme des axialen Temperaturgradienten verbunden. Niedrige Temperaturgradienten sind günstig zum Vermeiden der Kondensation im Strahl und bedeuten darüber hinaus eine geringe Sensibilität der Schichteigenschaften auf eine Variation des Brenner - Substrat Abstands. Auch aus energetischer Sicht sind niedrige Prozessdrücke günstig, da der Wärmeeintrag in das Substrat bei ansonsten konstanten Randbedingungen in Folge der reduzierten Energieabgabe an das Umgebungsgas zunimmt.

Die Plasmagaszusammensetzung, der Plasmastrom und die Kühlleistung bestimmen bei konstantem Prozessdruck welche Temperaturverteilung sich an der Oberfläche eines Substrats einstellt. Daher müssen diese Parameter in gegenseitiger Abhängigkeit voneinander optimiert werden.

Der Einsatz flüssiger Precursoren ist nur bei radialer Injektion innerhalb der Düse eines Plasmabrenners oder bei axialer Injektion möglich. Die hohe Viskosität des Plasmastrahls bewirkt, dass Precursor Tröpfchen, die außerhalb der Düse injiziert werden, bereits im Randbereich reflektiert werden. Nur ein geringer Anteil verdampft in Folge des Wärmeübertrags, so dass atomare Spezies im Plasmastrahl transportiert werden. Die Injektion innerhalb der

Düse erzwingt eine gewisse Wegstrecke der Precursor Tröpfchen im Plasmastrahl. Auf Grund der niedrigen Siedetemperatur und der geringen Tröpfchengröße reicht ein Weg von 5 mm aus, um 0,02 l/min von Chlormonosilanen oder 0,01 l/min HMDSO zu verdampfen. Beim Einsatz der Disilanfraktion der Müller-Rochow Synthese und insbesondere beim Einsatz von Aminodisilanen sind wesentlich geringere Flussraten erforderlich, wenn ein vollständiges Verdampfen erzielt werden soll. Prinzipiell lassen sich Flüssigkeiten mit niedrigen Viskositäten und geringen Siedetemperaturen bei höheren Förderraten verarbeiten.

Bei der HVHF Plasmajet CVD Synthese ist die Precursor Förderrate wegen der axialen Injektion innerhalb des Brenners in Bezug auf ein vollständiges Verdampfen weit weniger eingeschränkt als beim Einsatz konventioneller DC Plasmabrenner. Allerdings nimmt das Abscheiden von Schichten auf der Innenwandung der Überschalldüse bei Förderraten über 0,003 l/min stark zu, so dass der Prozess nicht dauerhaft stabil betrieben werden kann.

8. Zusammenfassung

Erstmals gelingt die Herstellung von Si-C(-N) Schichten mittels TPCVD aus flüssigen Precursoren. Die thermischen Plasmen erweisen sich dabei für die Hochratesynthese als geeignet, wobei Depositionsraten von bis zu 1.500 $\mu\text{m/h}$ möglich sind. Sowohl für konventionelle DC Plasmabrennersysteme als auch für den Drei-Brenner DC und den HVHF Plasmajet CVD Prozess konnten Prozessparameter zur Synthese von Schichten mit röntgenamorpher und nanokristalliner Struktur ermittelt werden. Eine angepasste Prozessführung erlaubt das Herstellen von Schichten mit kolumnarer oder dichter Morphologie bei vollständig röntgenamorpher oder teilweise nanokristalliner Struktur. Prozesse, die bei hohen Plasmagasgeschwindigkeiten und dem zu Folge geringen Prozesszeiten arbeiten, eignen sich insbesondere für die Synthese von dichten bzw. kolumnaren Morphologien. Dagegen eignen sich Prozesse mit langen Verweilzeiten der Spezies im Plasma und steilen Temperaturgradienten insbesondere für die Synthese nanoskaliger Pulver.

Da der Querschnitt von HF Plasmen gegenüber DC Plasmen größer, die Temperaturgradienten geringer und die Speziesdichte auf Grund der axialen Precursorinjektion sehr homogen ist, können mittels HVHF Plasmajet CVD die größten Flächen bei einer nahezu konstanten Schichtdickenverteilung und homogenem Schichtaufbau beschichtet werden. Dieses Verfahren erlaubt es darüber hinaus, Verunreinigungen durch Elektrodenmaterial zu vermeiden.

Zum Abscheiden reiner Si-C(-N) Schichten sind chlorhaltige Precursoren nicht geeignet. Beim Einsatz von Monochlorsilanen oder Chlordisilanmischungen beträgt der Chlorgehalt in den Schichten minimal 3 At.-%. In Folge von Unterkorrosion lösen sich zunächst fest haftende Schichten von S235JR Baustahlsubstraten innerhalb weniger Stunden ab. Mit den chlorfreien Precursoren HMDSO, TMDSO, HMDSZ oder Hexamethylcyclotrisilazan kann die Korrosionsproblematik vermieden werden.

Unabhängig vom Precursor enthalten alle Schichten Sauerstoff. Da der Sauerstoffgehalt in Schichten aus HMDSO, das in seiner Molekülstruktur bereits Sauerstoff enthält, gegenüber Schichten aus chlorhaltigen Precursoren reduziert ist, und Postprozessreaktionen auf Grund der geringen Temperaturen beim Entnehmen der Schichten aus der Inertatmosphäre der Vakuumkammer auszuschließen sind, ist der Sauerstoff auf den Restsauerstoff in der Beschichtungskammer bzw. die Absorption von Wasser zurückzuführen.

Während die Molekülstruktur des Precursors keinen wesentlichen Einfluss auf die Schichtmorphologie und die Abscheideraten hat, ist die Förderrate von entscheidender Bedeutung. Stellt sich im Plasmastrahl ein stark übersättigter Dampf der atomaren Spezies ein, so bilden sich nanoskalige Teilchen, während bei geringerer Übersättigung die atomaren Bestandteile

und evt. auch Cluster sukzessiv an der Substratoberfläche die Schicht bilden. Da das Entstehen eines übersättigten Dampfes wesentlich von den Temperaturgradienten im Plasma bestimmt ist, entscheidet die Abstimmung von Precursorförderrate und Plasmaparametern über die Abscheidebedingungen.

Auch die Substrattemperatur ist ein entscheidender Parameter. Bei unzureichenden Substrattemperaturen weisen die Schichten keine Haftung zum Substrat auf. Hohe Substrattemperaturen ermöglichen auf Grund der guten Beweglichkeit von Spezies an der Substratoberfläche das Abscheiden dichter Morphologien, bewirken aber auch eine geringe Keimdichte auf dem Substrat, so dass Poren im Interface zum Substrat gebildet werden können.

Neben Silicium, Stählen, Titan, Kupfer, Messing, Molybdän und Aluminiumlegierungen können auch Graphit und C / SiC Verbunde beschichtet werden. Im allgemeinen neigen Schichten auf Substraten mit angepasstem thermischen Ausdehnungskoeffizienten weniger zum Abplatzen. Darüber hinaus ist die Haftfestigkeiten der Schichten auf Werkstoffen, die keine Karbide oder Silizide bilden, besonders gut.

Insgesamt besitzen die TPCVD Prozesse ein hohes Potenzial zur Integration in industrielle Fertigungsprozesse für die Herstellung verschleiß-, korrosions- und oxidationsbeständiger Hartstoffschichten auf der Basis von Silicium. Da auch partielle Beschichtungen mit geringem Aufwand aufgebracht werden können, ist das Verfahren auch für Reparaturbeschichtungen und den partiellen Schutz hochbelasteter Bauteilzonen geeignet. Für Schichten mit kolumnarem Aufbau sind auch Anwendungen in der Verfahrenstechnik bei Bedarf von katalytisch wirkenden Schichten mit extrem großer Oberfläche denkbar.

Zum Erzielen homogener Schichteigenschaften ist eine homogene Substrattemperaturverteilung und ein konstanter Brennerabstand notwendig. Somit sind die thermischen Plasmajet CVD Verfahren bislang auf vergleichsweise einfache Bauteilgeometrien, wie kleine, flache Platten oder zylindrische Bauteile, beschränkt. Gelingt es, die Substrattemperatur bspw. durch eine angepasste Kühlung auch bei komplex geformten Bauteilen konstant zu halten, so steht bei abgestimmter Brennerbewegung ein universell einsetzbares Beschichtungsverfahren zur Verfügung.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen lassen sich auf andere Schichtsysteme übertragen, für die flüssige Precursoren eingesetzt werden können. Der Literatur ist zu entnehmen, dass Werkstoffe aus dem System Si-B-C-N, die über die Polymerroute hergestellt wurden, eine wesentlich verbesserte Beständigkeit in hoch sauerstoffhaltigen Atmosphären im Vergleich zu SiC oder Si₃N₄ aufweisen [But99]. Zur TPCVD Synthese derartiger Schichtsysteme oder von superharten Schichten mit verbesserter thermischer Beständigkeit auf Basis

von B-C-N gilt es lediglich, Precursoren, die die jeweiligen Elemente enthalten, auszuwählen. Da die Synthese über atomare Zwischenstufen abläuft, kann die Wahl der Precursoren vorwiegend unter ökonomischen und arbeitsschutztechnischen Gesichtspunkten geschehen.

Weiterer Forschungsbedarf besteht auf dem Gebiet der Precursorinjektion. Das Simulieren der Tröpfchenbildung und des Wärmeübertrags vom Plasma auf die Tröpfchen in Abhängigkeit vom Zerstäubergas, seiner Geschwindigkeit, dem Injektionsort und den Plasmaparametern wird entscheidend zum Optimieren der Speziesverteilung im Plasma beitragen. Durch Analysen unter Berücksichtigung von Precursoreigenschaften (temperaturabhängige Viskosität und Oberflächenspannung, Verdampfungs- und Dissoziationsenthalpien) können die Injektionsbedingungen für beliebige weitere Precursorsysteme optimiert werden.

Schließlich gilt es, die Emissionsspektroskopie zu einem online Prozesskontrolltool zu entwickeln, um eine ausreichende Prozesssicherheit für die industrielle Serienfertigung zu erreichen. Dies kann durch die Überwachung der Emissionsintensität ausgewählter Spezies an mehreren Orten erfolgen, so dass Abweichungen von einem optimierten Syntheseprozess erkannt werden.

9. Literaturverzeichnis

- [Abc01] ABCR Sicherheitsdatenblätter (<http://www.abcr.de/cgi-bin/db2www.exe/abrcatd1.mac/input>)
- [And89] Anderson, H., T. T. Kostas, D. M. Smith: Vapor-Phase Processing of Powders: Plasma Synthesis and Aerosol Decomposition, *Ceramic Bulletin*, Vol. 68, No. 5, 1989, pp. 996-1000
- [Asm99] Asmann, M., K. Nelson, J. Heberlein, E. Pfender: Use of liquid precursors for diamond chemical vapor deposition – the effects of mass transport and oxygen, 14th International Symposium on Plasma Chemistry, August 2-6, 1999, Prague, Czech Republic, pp. 1657-1662
- [Ben99] Bendix, D., D. Hebecker: Plasmareaktor und -technologie für die Zerstörung von toxischen Abfallstoffen, *Progress in Plasma Processing of Materials*, 1999 Ed. P. Fauchais, J. Amouroux, pp. 773-778
- [Bil92] Bilodeau, J.-F., P. Proulx: Analysis of ultrafine particle growth in a plasma reactor, *Journal of High Temperature Chemical Processes*, Vol. 1, No. 3, 1992, pp. 141-148
- [Blu99] Blum, J., N. Tymiak, A. Neumann, Z. Wong, N. P. Rao, S. L. Girshick, W. W. Gerberich, P. H. McMurry, J. V. R. Heberlein: The effect of substrate temperature on the properties of nanostructured silicon carbide films deposited by hypersonic plasma particle deposition, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 1, 1999, pp. 31-42
- [Bou94] Boulos, M. I., P. Fauchais, E. Pfender: *Thermal Plasmas – Fundamentals and Applications*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1994, ISBN 0-306-44607-3
- [Boy96] Boyer, E., F. Gitzhofer, M. Boulos: Parametric Study of Suspension Plasma Sprayed Hydroxyapatite, *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1996, pp. 683-691
- [But99] Butchereit, E., K. G. Nickel: Oxidation behavior of precursor derived Si-(B)-C-N-ceramics, *Journal of Materials Processing and Manufacturing Science*, Vol. 7, 1999, pp. 15-21
- [Cea00] http://www-dsm.cea.fr/Plaquette/gb8_txt.html
- [Cho91] Chou, T. C., A. Joshi, J. Wadsworth: Solid state reactions of SiC with Co, Ni and Pt, *Journal of Materials Research*, Vol. 6, No. 4, 1991, pp. 796-809
- [Deu99] Deuerler, F., H. Gruner, L. Tikana, M. Pohl: Auswirkungen der Abscheidebedingungen auf das Kavitationsverhalten von Plasmajet-CVD-Diamantschichten, *Proceedings of the UTSC 1999*, 17.-19. März 1999, Düsseldorf, Germany, pp. 163-168
- [Egu93] Eguchi, K., T. Yoshida: Size distribution of SiC powders synthesized in hybrid plasma torch, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 12, 1993, pp. 858-861
- [Fre95] Frey, H., G. Kienel: *Vakuumbeschichtung*, Band 1, *Plasmaphysik, Plasmadiagnostik, Analytik*, Springer Verlag, 1995, ISBN 3540622659
- [Ger93] Gerretsen, J., G. Kirchner, T. Kelly, V. Mernagh, R. Koekoek, L. McDonnell: SiC-Si₃N₄ composite coatings produced by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 60, 1993, pp. 566-570
- [Gir88] Girshick, S. L., C. P. Chiu, P. H. McMurry: Modelling Particle Formation and Growth in a Plasma Synthesis Reactor, *Plasma Chemistry and Processing*, Vol. 8, No. 2, 1988, pp. 145-157
- [Gir89] Girshick, S. L., C.-P. Chiu: Homogeneous Nucleation of Particles from the Vapor Phase in Thermal Plasma Synthesis, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 9, No.3, 1989, pp. 355-369
- [Gir90] Girshick, S. L., C.-P. Chiu: Numerical Study of MgO powder synthesis by thermal plasma, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 21, No. 5, 1990, pp. 641-650

- [Gir93a] Girshick, S. L., B. W. Yu, C. Li, H. Han: Diamond deposition by atmospheric pressure induction plasma: effects of impinging jet fluid mechanics on film formation, *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, 1993, pp. 1090-1095
- [Gir93b] Girshick, S. L., C. Li, B. W. Yu, H. Han: Fluid Boundary Layer Effects in Atmospheric Pressure-Plasma Diamond Film Deposition, Vol. 13, 1993, pp. 169-187
- [Gir93c] Girshick, S. L., C.-P. Chiu, R. Muno, C. Y Wu, L. Yang, S. K. Singh, P. H. McMurry: Thermal Plasma Synthesis of Ultrafine Iron Particles, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 24, No. 3, 1993, pp. 367-382
- [Git96] Gitzhofer, F.: Induction plasma synthesis of ultrafine SiC, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 68, No. 5, 1996, pp. 1113-1120
- [Glo98] Glocker, B., et. al: A test plant for treating hydrocarbons using steam plasma technology - The PlasmaTherm Project, *Proceedings of Thermal Plasma Processes*, St. Petersburg. 1998
- [Gör00] Görke, O., H. Schubert (TU Berlin): Polymer-Sprühen zur Verarbeitung von keramischen Polymerprecursoren, Präsentation Statusseminar zum DFG Schwerpunktprogramm zu Precursorkeramiken, 15. März 2000, Darmstadt
- [Guo95] Guo, J. Y., F. Gitzhofer, M. I. Boulos: Induction plasma synthesis of ultrafine SiC powders from silicon and SiH₄, *Journal of Materials Science*, Vol. 30, 1995, pp. 5589-5599
- [Guo97] Guo, J. Y., F. Gitzhofer, M. I. Boulos: Effects of process parameters on ultrafine SiC synthesis using induction plasmas, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 17, No. 2, 1997, pp. 219-249
- [Hae87] Haefer, R. A.: *Oberflächen- und Dünnschichttechnologien*, Springer-Verlag, Berlin, 1987
- [Heb97] Heberlein, J., N. P. Rao, A. Neumann, J. Blum, N. Tymiak, P. H. McMurry, S. L. Girshick: Thermal Spraying of Nanostructured Coatings by Hypersonic Plasma Particle Deposition, *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1997, pp. 329-333
- [Hen99a] Henne, R., V. Borck, M. Müller, R. Ruckdäschel, G. Schiller: New applications and new product qualities by RF plasma spraying, *Proceedings of the United Thermal Spray Conference*, Düsseldorf, Germany, 17.-19.03.1999, Vol. 2, 1999, pp. 598-602
- [Hen99b] Henne, R., M. Müller, E. Bouyer, M. von Bradke, G. Schiller: Synthese und Deposition elektrokatalytisch aktiver Schichten aus flüssigen Prekursoren mittels TPCVD, *Proceedings des 2. Freiburger Plasmaspritztags „Oberflächenveredlung durch thermische Beschichtungen“*, Freiberg, Deutschland, 21.-22.10.1999, S. 7.1-7.3
- [Jac83] Jackson, M. R., R. L. Mehan, A. M. Davis, E. L. Hall: Solid state SiC/Ni alloy reaction, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 14 A, 1983, pp. 355-364
- [Klu94] Klumpp, A., U. Schaber, H. L. Offereins, K. Kühl, H. Sandmaier: Amorphous silicon carbide and its application in silicon micromachining, *Sensors and Actuators A*, Vol. 41-42, 1994, pp. 310-316
- [Koj95] Kojima, Y., Y. Andoo, M. Doi: Thermal Plasma Chemical Vapour Deposition of SiC, *ISIJ International*, Vol. 35, No. 11, 1995, pp. 1381-1387
- [Kon90] Kong, P. C., E. Pfender: Plasma synthesis of fine powders by counter-flow liquid injection, *Combustion and plasma synthesis of high temperature materials*, Eds.: Z. A. Munir, J. B. Holt, VCH Publishers, 1990, pp. 420-430

- [Lar84] Lartigue, J. - F., M. Ducarroir, B. Armas: Vapor deposition of silicon nitride (Si_3N_4) from tetramethylsilane/ammonia mixtures under low pressure, Proceedings of the 9th International Conference on CVD, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1984, pp. 561-574
- [Lar99] Larson, J. M., M. T. Swihart, S. L. Girshick: Characterization of the near-surface gas-phase chemical environment in atmospheric-pressure plasma chemical vapor deposition of diamond, *Diamond and Related Materials*, Vol. 8, 1999, pp. 1863-1874
- [Lat93] Latham, C. D., M. I. Heggie, R. Jones: Ab initio energetics of CVD growth reactions on the three low-index surfaces of diamond, *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, No. 12, 1993, pp. 1493-1499
- [Leh90] Lehnert, R., M. Höppner, H. Kelling: Silicon-29 NMR investigations on methylchlorodisilanes, *Zeitschrift für anorganische Allgemeine Chemie*, Vol. 591, 1990, S. 209-213
- [Lel91] Lelogeais, M., M. Ducarroir: Evaluation of some mechanical properties of SiC films deposited on steel by plasma-assisted chemical vapour deposition from tetramethylsilane, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 48, 1991, pp. 121-129
- [Mar96] Martin, H.-P., E. Müller, E. Brendler: Conversion process of chlorine containing polysilanes into silicon carbide - Part II: Crystallization of the inorganic amorphous silicon carbide derived from chlorine containing polysilane, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, 1996, pp. 4363-4368
- [Mar97] Martin, H.-P., E. Müller, R. Richter, G. Roewer, E. Brendler: Conversion process of chlorine containing polysilanes into silicon carbide - Part I: Synthesis and crosslinking of poly(chloromethyl)silanes- carbosilanes and their transformation into inorganic amorphous silicon carbide, *Journal of Materials Science*, Vol. 32, 1997, pp. 1381-1387
- [Mau87] Maury, F., Z. Hatin, C. Biran, M. Birot, J. Dunogues, R. Morancho: OMCVD of silicon carbide nitride mixtures using various organosilazane precursors, Proceedings of the 6th European Conference on CVD, Iscar, Jerusalem, 1987, pp. 390-397
- [Nov92] Novikov, N. V., M. A. Voronkin, N. I. Zaika: Mechanical properties of thin ceramic coatings of the Si-C-N system deposited by reactive ion-plasma sputtering, *Diamond and Related Materials*, 1992, Vol. 1, pp. 580-583
- [Oht90] Ohtake, N., M. Yoshikawa: High rate synthesis of diamond films from gas-phase by arc-discharge plasmajet CVD, *New Diamond*, Vol. 1, 1990
- [Pai85] Pai, C. S., C. M. Hanson, S. S. Lau: X-ray diffraction and ion backscattering study of thermally annealed Pd/SiC and Ni/SiC, *Journal of Applied Physics*, Vol. 57, 1985, pp. 618-619
- [Pel99] Pelleg, J.: Reactions in the matrix and interface of the Fe-SiC metal matrix composite system, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 269, 1999, pp. 225-241
- [Pfe92] Pfender, E.: Plasma: General Computer Codes for the calculation of Thermodynamic and Transport Properties, High Temperature and Plasma Laboratory, Department of Mechanical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, 1992
- [Pos97] Postel, O., N. Otake, J. Heberlein: Plasma CVD of Boron Carbide Thin Films, Proceedings of the 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing, China, 1997, pp. 1088-1093
- [Pos98] Postel, O., J. Heberlein: Deposition of Boron Carbide Thin Film by Supersonic Plasma Jet CVD with Secondary Discharge, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 108 – 109, 1998, pp. 247-252

- [Rao95a] Rao, N., S. Girshick, J. Heberlein, P. McMurry, S. Jones, D. Hansen, B. Micheel: Nanoparticle Formation Using a Plasma Expansion Process, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 15, No. 4, 1995, pp. 581-605
- [Rao95b] Rao, N., B. Micheel, D. Hansen, C. Fandrey, M. Bench, S. Girshick, J. Heberlein, P. H. McMurry: Synthesis of nanophase silicon, carbon and silicon carbide powders using a plasma expansion process, *Journal of Materials Research*, Vol. 10, No. 8, 1995, pp. 2073-2084
- [Sch99] Schiller, G, M. Müller, F. Gitzhofer: Preparation of perovskite powders and coatings by radio frequency suspension plasma spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 8, No. 3, 1999, pp. 389-392
- [Sin93] Singh, S. K., L. Stachowicz, S. L. Girshick, E. Pfender: Thermal plasma synthesis of SiC from rice hull (husk), *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 12, No. 9, 1993, pp. 659-660
- [Ste96] Steffens, H.-D., J. Wilden: *Moderne Beschichtungsverfahren*, 2. neubearbeitete Auflage, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1996
- [Swi99] Swihart, M. T., S. L. Girshick: Ab initio structures and energetics of selected hydrogenated silicon clusters containing six to ten silicon atoms, *Chemical Physics Letters*, Vol. 307, 1999, pp. 527-532
- [Toy90] Yoshida, T.: *Thermal Plasma Synthesis of Ceramic Powders and Coatings*, Combustion and plasma synthesis of high temperature materials, Eds.: Z. A. Munir, J. B. Holt, VCH Publishers, 1990, pp. 328-339
- [Tym99] Tymiak, N., D. I. Iordanoglou, D. Neumann, A. Gidwani, F. Di Fonzo, M. H. Fan, N. P. Rao, W. W. Gerberich, P. H. McMurry, J. V. R. Heberlein, S. L. Girshick: Hypersonic Plasma Particle Deposition of Nanostructured Silicon Carbide Films, *Proceedings of the 14th International Symposium on Plasma Chemistry*, Prague, Czech Republic, 1999, pp. 1989-1994
- [Wic94] Wickramanayaka, S., Y. Hatanaka, Y. Nakanishi, A. M. Wrobel: Preparation and Deposition Mechanism of a-SiC:H Films by Using Hexamethyldisilane in a Remote H₂ Plasma, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 141, No. 10, October 1994, pp. 2910-2914
- [Wie00a] Wielage, B., J. Wilden, T. Schnick: Herstellung von SiC-Verbundschichten mittels HVOF, 1. GTV Kolloquium „Thermisches Spritzen“, 23.06.2000, S. 51 – 56
- [Wie00b] Wielage, B., J. Wilden, T. Schnick: Thermisches Spritzen inkongruent schmelzender Werkstoffe, 3. Werkstofftechnisches Kolloquium Thermisches Spritzen, 19. – 20.10.2000, Chemnitz, Band 4, S. 94 – 102
- [Wie00c] Wielage, B., J. Wilden, T. Schnick: Manufacture of SiC Composite Coatings by HVOF, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference, ITSC 2001*, Singapore, to be published
- [Win91] Windischmann, H.: Intrinsic stress and mechanical properties of hydrogenated silicon carbide produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 9, No. 4, Jul. / Aug. 1991, pp. 2459-2463
- [Wöh97] Wöhle, J.: *Spektroskopische Untersuchungen zur Prozessoptimierung beim plasmagestützten CVD von Hartstoffschichten*, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1997
- [Yam99] Yamaguchi, N., Y. Sasajima, K. Terashima, T. Yoshida: Molecular dynamics study of cluster deposition in thermal plasma flash evaporation, *Thin Solid Films*, Vol. 345, 1999, pp. 34-37

- [Yu94] Yu, B. W., S. L. Girshick: Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasmas, *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, No. 8, 1994, pp. 3914-3923
- [Zha94] Zhang, W., K. Zhang, B. Wang: Influence of temperature on the properties of $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Materials Science and Engineering*, Vol. B26, 1994, pp. 133-140
- [Zhu89a] Zhu, Y., C. Lau, E. Pfender: Deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Powders Using a Liquid Injection Method, *Proc. of 9th International Symposium on Plasma Chemistry*, Pugnochiuso, Italy, September 1989, pp. 876-881
- [Zhu89b] Zhu, Y., C. Lau, E. Pfender: Deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thick Films by the Spray-ICP Technique; *Proc. of 9th International Symposium on Plasma Chemistry*, Pugnochiuso, Italy, September 1989, pp. 1497-1502
- [Zhu91] Zhu, Y., C. Lau, E. Pfender: Radio frequency thermal plasma chemical vapor deposition of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 69, No. 5, 1991, pp. 3404-3406
- [Zhu93] Zhu, C. W., G. Y. Zhao, V. Revankar, V. Hlavacek: Synthesis of ultra-fine SiC powders in a d.c. plasma reactor, *Journal of Materials Science*, Vol. 28, No. 3, 1993, pp. 659-668