

Analytische und funktionale Charakterisierung von
ultradünnen kohlenstoffbasierten Schichten
in der Magnetspeichertechnologie

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich für Physik der Johannes Gutenberg - Universität in Mainz

Ralph-Christian Ohr
geb. in Limburg/Lahn

Mainz, den 10.09.2003

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Dissertation

- R. Ohr, M. Neuhäuser, H. Hilgers, P. Pokrowsky, G. Schönhense, G. Dittmar
Ellipsometrische Charakterisierung von Kohlenstoff-Schutzschichten
für die Speichertechnologie
Vakuum in Forschung und Praxis 5 (2001) 277
- D. Schneider, P. Siemroth, T. Schülke, J. Berthold, B. Schultrich, H. H. Schneider, R.
Ohr, B. Petereit, H. Hilgers
Quality control of ultra-thin and super-hard coatings by laser-acoustics
Surface and Coatings Technology 153 (2002) 252
- R. Ohr, C. Schug, M. Wahl, A. Wienss, H. Hilgers, J. Mahrholz, P. Willich, T. Jung
Analytical characterization of thin carbon films
Analytical and Bioanalytical Chemistry 375 (2003) 47
- R. Ohr, B. Jacoby, M. v. Gradowski, C. Schug, H. Hilgers
Analytical and functional characterization of ultrathin protective car-
bon coatings for future magnetic storage devices
Surface and Coatings Technology 173 (2003) 111
- M. v. Gradowski, H. H. Schneider, B. Jacoby, R. Ohr, H. Hilgers
Ramanspektroskopische Charakterisierung von ultradünnen Kohlen-
stoffschutzschichten für die Speichertechnologie
Vakuum in Forschung und Praxis 3 (2003) 139
- M. v. Gradowski, A. C. Ferrari, R. Ohr, B. Jacoby, H. Hilgers, H. H. Schneider, H. Adrian
Resonant Raman characterisation of ultra-thin nano-protective carbon
layers for magnetic storage devices
Surface and Coatings Technology, eingereicht und akzeptiert
- B. Jacoby, A. Wienss, R. Ohr, M. v. Gradowski, H. Hilgers
Nanotribological properties of ultra-thin carbon coatings for magnetic
storage devices
Surface and Coatings Technology, eingereicht und akzeptiert

B. Jacoby, A. Wiens, M. v. Gradowski, R. Ohr, B. Petereit, H. Hilgers
AFM-Nanoscratching an amorphen Kohlenstoffschichten in der Speichertechnologie

Vakuum in Forschung und Praxis, eingereicht und akzeptiert

P. Bernhard, C. Ziethen, R. Ohr, H. Hilgers, G. Schönhense
Investigations of the corrosion protection of ultrathin a-C and a-C:N overcoats for magnetic storage devices

Surface and Coatings Technology, eingereicht und akzeptiert

C. Casiraghi, A. C. Ferrari, R. Ohr, A. J. Flewitt, D. P. Chu, J. Robertson
Dynamic roughness of tetrahedral amorphous carbon

Diamond and Related Materials, eingereicht

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung und Themenstellung	1
1.1 Einleitung	2
1.2 Themenstellung.....	6
1.3 Literatur	9

Kapitel 2

Amorphe Kohlenstoffschichten	11
2.1 Amorphe Kohlenstoffschichten – theoretische Grundlagen	12
2.1.1 Amorpher Kohlenstoff	12
2.1.2 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten.....	14
2.1.3 Wachstumsmechanismus.....	15
2.1.4 Schichteigenschaften	19
2.2 Amorpher Kohlenstoff in der Speichertechnologie	23
2.3 Analytische Charakterisierung ultradünner Schichten.....	26
2.4 Literatur	29

Kapitel 3

Eingesetzte Beschichtungs- und Charakterisierungsverfahren	33
3.1 Eingesetzte Beschichtungsverfahren.....	34
3.1.1 Netzhohlkathoden-Plasmaquelle	34
3.1.2 Gepulste Hochstromvakuumbogenverdampfung	37
3.2 Eingesetzte Charakterisierungsverfahren	42
3.2.1 Röntgenreflektometrie	42
3.2.2 Laserakustische Prüfmethode	45
3.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	47
3.2.4 Augerelektronenspektroskopie.....	49
3.2.5 Sekundärionenmassenspektrometrie	51

3.2.6	Ramanspektroskopie	54
3.2.7	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	58
3.2.8	Rasterkraftmikroskopie	61
3.2.9	UHV-Tribokammer	62
3.3	Literatur	63

Kapitel 4

Analytische und funktionale Charakterisierung von ultradünnen MHC-Schichten

66

4.1	Schichtdickeneinfluss auf mechanische, strukturelle und funktionale Parameter von ultradünnen MHC-Schichten	67
4.1.1	XRR-Charakterisierung.....	67
4.1.2	SIMS-Charakterisierung.....	69
4.1.3	AFM-Charakterisierung.....	72
4.1.4	Laserakustische Charakterisierung	73
4.1.5	Ramanspektroskopische Charakterisierung.....	75
4.2	Temperatureinfluss auf mechanische, strukturelle und funktionale Parameter von ultradünnen MHC-Schichten	77
4.2.1	SIMS-Charakterisierung.....	77
4.2.2	XRR-Charakterisierung.....	78
4.2.3	AFM-Charakterisierung.....	80
4.2.4	Ramanspektroskopische Charakterisierung.....	81
4.3	Literatur	83

Kapitel 5

Analytische und funktionale Charakterisierung von ultradünnen HCA-Schichten

84

5.1	Schichtdickeneinfluss auf mechanische und strukturelle Parameter von ultradünnen HCA-Schichten	85
5.1.1	XRR-Charakterisierung.....	85
5.1.2	AFM-Charakterisierung.....	86
5.1.3	AES-Charakterisierung.....	89
5.1.4	Laserakustische Charakterisierung	90

5.1.5	Ramanspektroskopische Charakterisierung	91
5.1.6	XAS-Charakterisierung.....	93
5.2	Schichtdickeneinfluss auf funktionale Parameter von ultradünnen HCA-Schichten	95
5.2.1	SIMS-Charakterisierung	95
5.2.2	XPS-Charakterisierung	96
5.2.3	UHV-Tribokammer-/ AFM-Nanoscratching-Charakterisierung	99
5.3	Literatur	102
 Kapitel 6		
Zusammenfassung und Ausblick		104
6.1	Zusammenfassung	105
6.2	Ausblick	109

Kapitel 1

Einleitung und Themenstellung

1.1 Einleitung

Das permanente Wachstum der Computer-Industrie und der Aufbruch in das digitale Informationszeitalter erzeugen einen enormen, stetig zunehmenden Bedarf an Speicherkapazität. Magnetische Festplattenspeicher (HDD = Hard Disk Drive) dominieren bis heute die Speichertechnologie, wenn die jährlich umgesetzte Speichermenge zugrunde gelegt wird. Diese Vorrangstellung wird sich auch in den nächsten Jahren nicht ändern [1]. Der große Vorteil der magnetischen Datenspeicherung gegenüber anderen Technologien ergibt sich aus einer sehr hohen Steigerungsrate der Speicherdichte auf den Datenträgern [2]. Über 20 Jahre hinweg bis zum Jahr 1990 betrug die Erhöhung der Speicherdichte etwa konstant 25% pro Jahr [3, 4]. Mit der Einführung von Dünnschicht-Speichermedien und den ersten magneto-resistiven (MR-) Leseköpfen konnte die jährliche Steigerungsrate auf 60% angehoben werden. Durch die Entwicklung von GMR- (Giant Magneto Resistive) Köpfen wurde diese sogar auf 90-100% pro Jahr erhöht [2]. Die Speicherdichten unterscheiden sich für Mobile-, Desktop- und Server-Laufwerke und liegen derzeit im Bereich von 30-45 Gbits/in² [5].

Die Forderung nach immer höheren Flächenspeicherdichten (Produkt aus Bit- und Spurdichte) auf den verwendeten Dünnschichtplatten (Hard Disks) impliziert eine Reduzierung des magnetischen Abstandes zwischen Kopf und Platte (Abbildung 1.1). Dieser setzt sich bei aktuellen Produkten zusammen aus

- der Flughöhe (Physical Spacing) des Kopfes (Slider) über der Platte von 12-15 nm,
- jeweils 4-5 nm dicken amorphen Kohlenstoffschichten (Carbon Overcoats) auf Kopf und Platte, die einen Schutz vor Korrosion und kontaktbedingten Beschädigungen für die magnetischen Funktionselemente bieten,
- der etwa 1-1.5 nm dicken Lubrikationsschicht (Lube), die zur tribologischen Optimierung des Kopf-Platte-Interfaces beiträgt und einen zusätzlichen Korrosionsschutz des magnetischen Films auf der Platte bewirkt [7],
- den RMS-Oberflächenrauigkeiten von Kopf und Platte sowie
- einem ungewollten Abtrag des magnetischen Elementes, der bei der Bearbeitung der Kopfunterseite entsteht (Pole Tip Recession).

Für das Jahr 2003 wurde bereits eine weitere Steigerung der Speicherdichte auf 70 Gbits/in² für diverse Produkte angekündigt [8]. Die erwartete Demonstration von 100 Gbits/in² in diesem Jahr erfordert einen magnetischen Abstand von etwa 10 nm [2, 8]. Aktuelle Untersuchungen lassen erwarten, dass Speicherdichten von bis zu 1000 Gbits/in² (= 1 Tbit/in²) durch eine Umstellung von horizontaler auf vertikale Datenspeicherung (Perpendicular Recording) möglich sind [9]. Diese Art der Datenaufzeich-

nung richtet die magnetischen Domänen des Mediums senkrecht zur Oberfläche aus, so dass der Schreib-Lesekopf mehr Informationen pro Flächeneinheit aufzeichnen bzw. lesen kann.

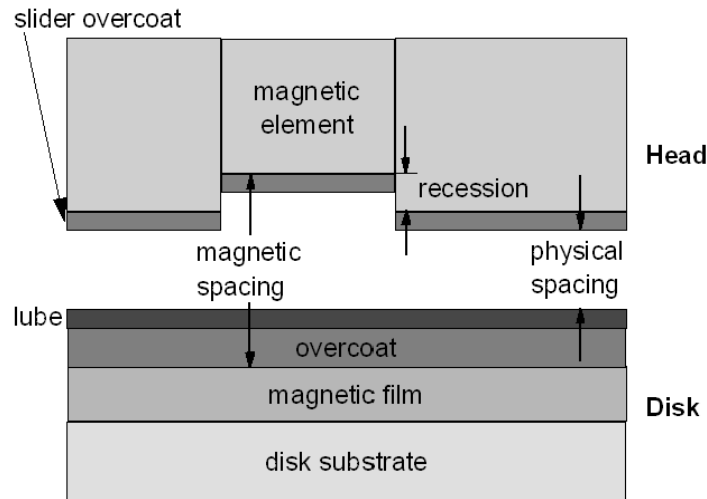


Abbildung 1.1: Kopf-Platte-System (schematisch, aus [6])

Neben der Verringerung der Flughöhe besteht in der Dickenverminderung der magnetisch inaktiven, kohlenstoffbasierten Schutzschichten ein wesentlicher Ansatz zur Verkleinerung des magnetischen Abstandes. Die Schutzschichten müssen beispielsweise für die Realisierung zukünftiger Speicherdichten von über 100 Gbits/in² unter Aufrechterhaltung ihrer Funktionalität auf 1-2 nm Dicke reduziert werden [10]. Bei der Beschichtung von Kopf und Platte mit amorphem Kohlenstoff wird der oberflächennahe Bereich der magnetischen Funktionselemente durch das Eindringen der schichtbildenden Kohlenstoffspezies zerstört. Dieser sog. „Dead Layer“ (magnetisch „toter“ Bereich) darf für die angestrebten Speicherdichten maximal 0.5-1.0 nm dick sein. Weiterhin werden RMS-Rauhigkeitswerte von 0.1-0.2 nm für Schutzschichten auf Kopf und Platte gefordert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Anforderungen an Schutzschichten für Kopf und Platte bei einer Speicherdichte von 100 Gbits/in² [8].

Komponente	Dicke (nm)	RMS (nm)	Dead Layer (nm)	Lube-Affinität
Platte	2	0.2	1.0	hoch
Kopf	1	0.1	0.5	niedrig

Gegenwärtig kommen unterschiedliche Schichttypen für Kopf und Platte zum Einsatz. Zum Schutz des Schreib-Lese-Elementes des Kopfes werden wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (bezeichnet als a-C:H- oder CH_x -Schichten) mittels Ionenstrahlverfahren (IBCVD = Ion Beam Chemical Vapor Deposition) in einer Argon-Methan-Atmosphäre abgeschieden [11-13]. Die Magnetspeicherplatte dagegen wird durch eine Schicht aus amorphem Kohlenstoffnitrid (bezeichnet als a-C:N oder CN_x) geschützt. Diese wird durch reaktives Magnetronspütern eines Graphittargets in einem Argon-Stickstoff-Plasma auf die darunterliegende magnetische Legierung aufgebracht [14-18].

Nach derzeitigen Erkenntnissen ist zu bezweifeln, dass die verwendeten Schichttypen eine ausreichende Funktionalität bei Dicken < 3 nm gewährleisten [19]. Hierbei scheint vor allem der Schutz gegen eine Korrosion der unterliegenden Materialien der kritische Faktor zu sein. Ein Erklärungsansatz hierfür ergibt sich aus den charakteristischen Werten der für die Schichtqualität maßgeblichen Depositionsparameter Ionenenergie und Plasmaionisationsgrad, die für beide Beschichtungsmethoden in Tabelle 2 angegeben sind.

Das Magnetronspütern-Verfahren ist gekennzeichnet durch eine geringe Energie der schichtbildenden Teilchen von weniger als 5 eV. Dies schließt ein sog. „Subplantationwachstum“ der entstehenden Schicht aus, bei dem die einfallenden Teilchen ausreichend Energie besitzen, um die Oberfläche zu durchdringen und einige Atomlagen tief in die Schicht eingebaut werden. Die daraus resultierende Dichteerhöhung fördert eine Stabilisation von sp^3 -koordinierten Atomen und damit eine stärkere Vernetzung der Schicht [20]. Ein hoher Anteil an sp^3 -gebundenen Kohlenstoffatomen wirkt sich positiv auf mechanische und strukturelle Schichtparameter sowie die damit zusammenhängenden funktionalen Schichteigenschaften aus. Die Möglichkeit, Teilchenenergien durch das zusätzliche Anlegen eines negativen Potentials am Substrat (Bias) zu erhöhen, hat nur eine begrenzte Wirkung. Da beim Sputter-Prozess weniger als 1 % der Teilchen in ionisierter Form vorliegt, wird der wesentliche Anteil der niederenergetischen Sputterausbeute nicht beschleunigt.

Tabelle 2: Charakteristische Ionenenergien und Plasmaionisationsgrade der zur Zeit eingesetzten Beschichtungsverfahren in der Speichertechnologie [8].

Beschichtungsverfahren	Ionenenergie	Ionisationsgrad
Magnetronspütern	< 5 eV	< 1 %
Ionenstrahlbeschichtung	100-300 eV	1-5 %

Im Gegensatz zum Magnetronspütern liegen bei der Ionenstrahlbeschichtung wesentlich höhere Energien der schichtbildenden CH-Radikale vor. Die auftretenden Ionenenergien liegen im Bereich von 100-300 eV und überschreiten damit den kritischen Schwellenwert von 10-20 eV, der zur Subplantation der Teilchen notwendig ist [2]. Negativ auf die entstehende Schichtqualität wirken sich der Wasserstoffanteil und der geringe Plasmaionisationsgrad aus. Bei Verwendung von Methan (CH_4) stehen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im stöchiometrischen Verhältnis 1:4. Dies führt zu einem hohen Wasserstoffgehalt von ca. 35 at%. Da gebundene Wasserstoffatome das Gefüge aufgrund ihrer Einfachvalenzen terminieren, wird die Schichtvernetzung durch einen hohen Wasserstoffanteil herabgesetzt. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der mechanischen, strukturellen und funktionalen Eigenschaften. Abhängig von den übrigen Prozessparametern, wie z. B. dem Methan-Fluss, impliziert der geringe Plasmaionisationsgrad von 1-5 % eine geringe Ionenstromdichte des schichtbildenden Teilchenstrahls und damit eine niedrige Depositionsrate von 0.1-1 nm/s [12, 21]. Die Beschichtungsrate bzw. die Auftreffrate hochenergetischer Teilchen bestimmt jedoch die „Subplantationsrate“ und damit die entstehende Schichtstruktur [22].

Um die Schutzeigenschaften von kohlenstoffbasierten Schichten auch für den Dickenbereich unterhalb von 3 nm zu gewährleisten, wird es notwendig, alternative Beschichtungsmethoden zu evaluieren, die optimierte Energien und Stromdichten der Beschichtungsspezies sicherstellen. Weiterhin sollten sie aus ökonomischen Gründen in die derzeit verwendeten Produktionsanlagen für Kopf und Platte integriert werden können [10, 23]. Vielversprechende Kandidaten mit einem hohen Potenzial für den zukünftigen Einsatz in der Magnetspeichertechnologie sind vor allem der gefilterte kathodische Vakuumbogen (FCVA = Filtered Cathodic Vacuum Arc) und Plasmastrahlquellen, die nach dem Prinzip der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) arbeiten, jedoch deutlich höhere Plasmadichten als konventionelle PECVD-Verfahren erzeugen. Beide Quellentypen werden derzeit intensiv unter prozessnahen Bedingungen ausgetestet [2, 10, 24-26].

Die genannten Entwicklungen werden von der wichtigen Aufgabe begleitet, ultradünne Kohlenstoffschichten im Bereich weniger Nanometer hinsichtlich ihrer Qualität zu bewerten. Dies beinhaltet die Anwendung eines breiten Spektrums von Analyse- und Testverfahren auf extrem dünne Schichtsysteme und damit eine zuverlässige analytische und funktionale Charakterisierung der hergestellten Schutzfilme.

1.2 Themenstellung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des erfolgreich abgeschlossenen BMBF-Verbundprojektes „Innovative Reaktoren und in-situ-Analytik für ultradünne Nano-Schutzschichten“ (FKZ 13N7770) angefertigt. Ziel des Projektes war die systematische Entwicklung von Beschichtungsverfahren, die ultradünne Schutzschichten mit den geforderten funktionalen Eigenschaften gewährleisten und sich für einen zukünftigen industriellen Einsatz (Hochskalierung) eignen. Ein weiteres Ziel war die Bereitstellung geeigneter Analyse- und Testverfahren für die hergestellten Schutzschichten [27].

Die Weiterentwicklung und Optimierung aller beteiligten Quellen wurde durch eine umfangreiche Schichtanalytik mittels der im Projekt vertretenen Analysemethoden begleitet. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Charakterisierung und Bewertung zweier unterschiedlicher Schichttypen:

1. Wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten, die mittels eines neuartigen, am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (FhG-IST) in Braunschweig entwickelten CVD-Netzhohlkathoden-Reaktors (MHC = Mesh Hollow Cathode) hergestellt wurden. Die Quelle konnte im Vorhaben auf Labormaßstab optimiert werden, wobei zahlreiche Variationen der Prozessparameter zur Überprüfung der Schichtqualität auf Silizium-Substraten analysiert wurden.
2. Wasserstofffreie Kohlenstoffschichten, die mit einem am Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (FhG-IWS) in Dresden entwickelten und in eine IBM-Produktionsanlage (Typ Unaxis Circulus M12) integrierten gepulsten Hochstromvakuumbogenverdampfer (HCA = High Current Arc) abgeschieden wurden. Die Weiterentwicklung und Optimierung dieser Quelle erfolgte unter produktionsnahen Bedingungen. Dabei konnten Beschichtungen auf Silizium-Substraten sowie Magnetspeicherplatten vorgenommen und im Hinblick auf kritische Schichtparameter beurteilt werden. Als Vergleichsreferenz dienten magnetrongesputterte Kohlenstoffnitridschichten, die bei gegenwärtigen Produkten zum Einsatz kommen. Dieses Teilprojekt kann als Weiterführung der in Referenz [28] beschriebenen Arbeiten angesehen werden.

Zwei wesentliche Parameter, welche die hergestellten Schichten hinsichtlich ihres Potenzials als zukünftige Schutzschichten qualifizieren, sind Schichtdicke und Beschichtungstemperatur. Es ist anzunehmen, dass sich beide Größen auf die Schichtqualität und die damit verbundenen funktionalen Eigenschaften auswirken. Dem Einfluss der Beschichtungstemperatur ist aufgrund der immer höheren Abscheidetempe-

raturen der magnetischen Speicherschicht auf der Platte Beachtung zu schenken. Darüber hinaus werden die Schutzschichten der Speicherkomponenten Kopf und Platte in völlig unterschiedlichen Temperaturbereichen hergestellt. Während die Kopfbeschichtung bei Raumtemperatur erfolgt, werden die Schutzschichten der Platte bei über 200° C aufgebracht.

Vor diesem Hintergrund ergeben sich folgende interessante Fragestellungen:

- Wie kann die Dicke von kohlenstoffbasierten Schichten bis in den ultradünnen Bereich von 1-2 nm zuverlässig bestimmt werden?
- Welchen Einfluss hat eine stetige Verringerung der Schichtdicke auf mechanische und strukturelle Schichteigenschaften wie z. B. Elastizitätsmodul, Oberflächenrauigkeit, Massendichte, Bindungsstruktur?
- Welchen Einfluss hat eine stetige Verringerung der Schichtdicke auf funktionale Schichteigenschaften wie Korrosions- und Verschleißschutz?
- Wie wirkt sich eine veränderte Beschichtungstemperatur auf diese Schichtparameter aus?

Die folgenden Betrachtungen haben insgesamt das Ziel, die untersuchten Schichttypen im Hinblick auf diese Fragestellungen zu charakterisieren und damit eine Grundlage für die Bewertung der im Projekt entwickelten Reaktoren zu liefern. Hierbei kam es zum Einsatz zahlreicher Analyse- und Testmethoden, deren Bündelung in dieser Art und Weise bisher einzigartig ist. Darüber hinaus sollen diese Techniken erstmals bei Schichten im Dickenbereich weniger Nanometer eingesetzt werden und damit Möglichkeiten zur Anwendung sowie die damit zusammenhängenden Besonderheiten bei der analytischen und funktionalen Charakterisierung ultradünner Kohlenstoffschichten aufzeigen.

Abschließend folgt eine stichwortartige Übersicht des Inhalts nachfolgender Kapitel:

Kapitel 2: Theoretische Grundlagen amorpher Kohlenstoffschichten, Anwendung in der Speichertechnologie, Charakterisierung ultradünner Schichten

Kapitel 3: Diskussion der eingesetzten Methoden zur Schichtherstellung und Schichtcharakterisierung

Kapitel 4: Analytische und funktionale Charakterisierung von ultradünnen MHC-Schichten, Schichtdicken- und Temperatureinfluss auf mechanische, strukturelle und funktionale Schichteigenschaften

Kapitel 5: Analytische und funktionale Charakterisierung von ultradünnen HCA-Schichten, Schichtdickeneinfluss auf mechanische, strukturelle und funktionale Schichteigenschaften

Kapitel 6: Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse, Ausblick auf weiterführende Arbeiten

1.3 Literatur

- [1] A. Leson, H. Hilgers, *Phys. Blätter* 55 Nr. 11 (1999) 63
- [2] J. Robertson, *Thin Solid Films* 383 (2001) 81
- [3] E. Grochowski, D. A. Thompson, *IEEE Trans. Mag.* 30 (1994) 3797
- [4] Internet: <http://www.storage.ibm.com/technolo/grochows/>
- [5] Internet: <http://www.hgst.com/products/index/>
- [6] D. Speliotis, *Data Storage* 1 (1999) 25
- [7] K. G. Ashar, *Magnetic Disk Drive Technology*, IEEE Press, 1997
- [8] A. K. Menon (1999) in: C. S. Bhatia, A. A. Polycarpou, A. K. Menon (Eds.) *Proc. Symp. Interface Tribology towards 100 Gbits/in²*. The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1-9
- [9] R. Wood, *IEEE Trans. Mag.* 36 (2000) 36
- [10] R. L. White, B. K. Yen, J. U. Thiele, H. H. Schneider, J. H. Rogers, B. Jacoby (2001) in: A. A. Polycarpou and C. S. Bhatia (Eds.) *Proc. Symp. Nanotribology and Nanotechnology for 1 Tbit/in²*. The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1-9
- [11] D. Brown, *Data Storage* 10 (1998) 43-48
- [12] B. Druz, S. DiStefano, A. Hayes, E. Ostan, K. Williams, L. Wang, *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 708-714
- [13] B. Druz, E. Ostan, S. DiStefano, A. Hayes, V. Kanarov, V. Polyakov, A. Rukovichnikov, N. Rossukanyi, A. Khomich, *Diamond Relat. Mater.* Vol. 7 No. 7 (1998) 965-972
- [14] Y.-W. Chung, C. S. Bhatia, *Data Storage* 6 (1998) 47
- [15] N. H. Cho, K. M. Krishnan, D. K. Veirs, M. D. Rubin, C. B. Hopper, D. B. Bogy, 5 (1990) 2543
- [16] C. S. Bhatia, C. Y. Chen, W. Fong, D. B. Bogy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 595 (2000) 397
- [17] S. C. Perry, C. M. Mate, R. L. White, G. A. Somorjai, *IEEE Trans. Mag.* 32 (1996) 115
- [18] M. F. Doerner, R. L. White, *Materials issues in magnetic disk performance*, *MRS Bull.* (Sept. 1996) 28
- [19] R. J. Waltman, H. Zhang, A. Khurshudov, D. Pocker, M. A. Karplus, B. York, Q.-F. Xiao, H. Zadoori, J.-U. Thiele, G. W. Tyndall, *Tribology Letters*, Vol. 12, No. 1 (2002) 51
- [20] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 3 (1994) 361
- [21] B. Bhushan, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 1991

-
- [22] Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 1668
 - [23] N. Akita, Y. Konishi, S. Ogura, M. Imamura, Y. H. Hu, X. Shi, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1017-1023
 - [24] B. Petereit, P. Siemroth, H. H. Schneider, H. Hilgers, *Surf. Coat. Technol.*, eingereicht und akzeptiert
 - [25] R. W. J. Chia, J. Edwards, M. Geisler, C. Young, *Tribology International* 33 (2000) 323-327
 - [26] B. K. Yen, J. U. Thiele, M. Geisler, P. H. Kasai, R. L. White, B. R. York, H. Zadoori, A. J. Kellock, W. C. Tang, T.-W. Wu, M. F. Toney, B. Marchon, *IEEE Trans. Mag.* Vol. 37, No. 4 (2001) 1786-1788
 - [27] Projektantrag IBM Mainz, Innovative Reaktoren und in-situ-Analytik für ultradünne Nano-Schutzschichten (FKZ 13N7770)
 - [28] M. Neuhäuser, H. Hilgers, T. Witke, P. Siemroth, *Vakuum in Forschung und Praxis* Nr. 4 (2001) 215-220

Kapitel 2

Amorphe Kohlenstoffsichten

2.1 Amorphe Kohlenstoffschichten – theoretische Grundlagen

Amorpher Kohlenstoff in den unterschiedlichsten Formen ist seit etwa 30 Jahren Gegenstand intensiver Forschungen. Einige exzellente Übersichtsartikel fassen den „State of the Art“ auf diesem Gebiet zusammen [1-8]. Diese werden der folgenden Darstellung zugrunde gelegt und seien für eine detaillierte Lektüre der Thematik empfohlen.

2.1.1 Amorpher Kohlenstoff

Im Gegensatz zu den kristallinen Kohlenstoffmodifikationen Diamant (100 % C-C sp^3 -Bindungen) und Graphit (100 % C-C sp^2 -Bindungen) liegt beim amorphen Kohlenstoff keine einheitliche Hybridisierung der Kohlenstoffatome vor. Nach Ferrari et al. [9] ist vielmehr jede beliebige Kombination von sp^3 , sp^2 und sp^1 Anteilen möglich (Abbildung 2.1). Gleichzeitig kann bis zu 60 % Wasserstoff im Material vorkommen.

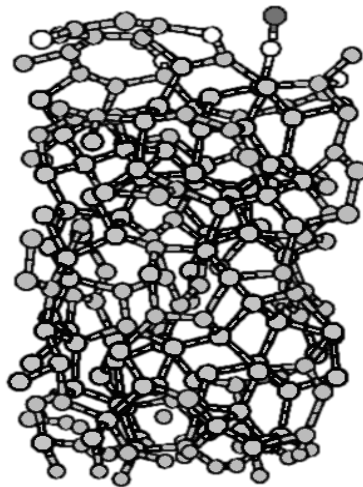


Abbildung 2.1: Bindungsstruktur von amorphem Kohlenstoff [10].

Der Begriff „amorpher Kohlenstoff“ ist somit als Oberbegriff zu verstehen, unter dem verschiedenartige Materialien zusammengefasst werden. Die Situation ist im ternären Phasendiagramm nach Robertson [11] veranschaulicht (Abbildung 2.2)¹. Demnach ist es sinnvoll, amorphe Kohlenstoffschichten nach sp^2 -, sp^3 - und H-Gehalt zu unterschei-

¹ Für stickstoffhaltige Kohlenstoffschichten kann der Wasserstoff im ternären Phasendiagramm durch Stickstoff (N) ersetzt werden [12]. Die Herstellung amorpher kohlenstoffbasierter Schichten ist häufig mit dem Einsatz wasserstoffhaltiger Gasgemische, wie z. B. Azetylen (C_2H_2) oder Methan (CH_4) verbunden, die einen bestimmten Wasserstoffgehalt in der Schicht bedingen.

den, zumal auch mechanische, optische und elektrische Schichteigenschaften erheblich von diesen Größen abhängen. Dies hat sich auf die begriffliche Charakterisierung von amorphen Kohlenstoffen ausgewirkt. So wird für Schichten mit einer vorwiegend sp^2 -dominierten Bindungskonfiguration der Begriff „graphitartig“ verwendet, während Schichten, deren Kohlenstoffatome überwiegend sp^3 -gebunden sind, als „diamantartig“ bezeichnet werden. Für amorphe Kohlenstoffschichten, die einen sehr hohen Anteil an sp^3 -hybridisierten C-C-Bindungen aufweisen ($> 70\%$), hat sich die Bezeichnung ta-C (tetrahedral amorphous carbon) bzw. ta-C:H (tetrahedral amorphous hydrogenated carbon) etabliert. In der Literatur wird auch häufig der Begriff DLC (Diamond-like carbon, diamant-ähnlicher Kohlenstoff) für amorphen Kohlenstoff mit einem hohen Anteil an sp^3 -gebundenen Kohlenstoffatomen verwendet. Dieser ist jedoch nicht einheitlich definiert und wird daher in dieser Arbeit nicht weiter aufgeführt.

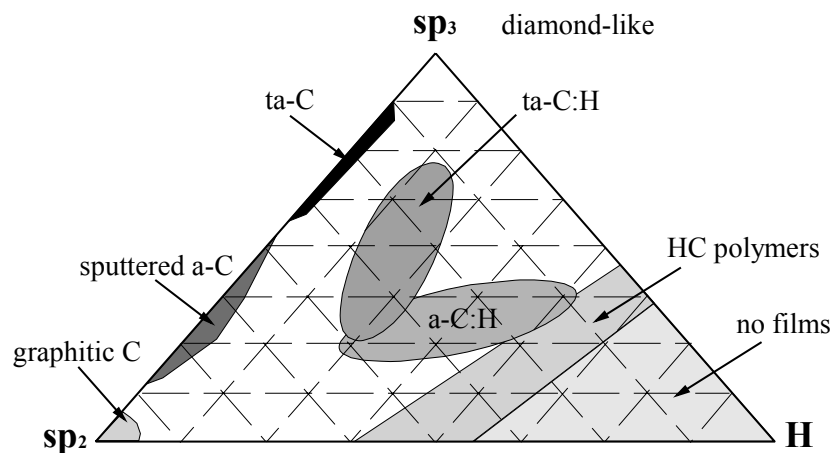


Abbildung 2.2: Ternäres Phasendiagramm für amorphen Kohlenstoff [11]

Amorphe Kohlenstoffschichten weisen eine große Vielseitigkeit auf. Ihre speziellen Eigenschaften werden von folgenden „Schlüsselparametern“ beeinflusst:

- sp^3 -Kohlenstoffbindungsanteil
- Clusterisierung der sp^2 -Phase
- Orientierung der sp^2 -Phase
- Querschnittsstruktur der Schicht
- Wasserstoffgehalt in der Schicht

Tatsächlich kontrolliert der Anteil sp^3 -gebundener Kohlenstoffatome primär die mechanischen Schichteigenschaften. Filme mit gleichen sp^3 - und H-Gehalten, jedoch unterschiedlicher sp^2 -Clusterisierung und -Orientierung oder einer veränderten Quer-

schnittsstruktur können verschiedene optische, elektronische und mechanische Eigenschaften aufweisen [13-15].

Aufgrund der Möglichkeit einer gezielten Anpassung ihrer Eigenschaften finden amorphe Kohlenstoffschichten daher ebenfalls Anwendung als Funktionsschichten in der Maschinenindustrie [16, 17], der Elektronik [18, 19], der Optik [20] und der Medizintechnik [21, 22].

2.1.2 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Verfahren zur Herstellung wasserstofffreier sowie wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoffschichten vorgestellt. Die speziellen Beschichtungsmethoden, die zur Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Proben verwendet wurden, werden in Kapitel 3 beschrieben.

Die Kohlenstoffquelle kann entweder ein Gas, welches ionisierte Kohlenstoffkomponenten enthält oder ein reines Kohlenstofftarget sein. Zur Erzeugung des Schichtmaterials wird dieses thermisch verdampft, ionen-gesputtert oder durch einen Laser abgetragen. Die Energiezuführung kann beispielsweise durch elektrostatische Beschleunigung der Ionen oder Impulsübertrag aufgrund von Kollisionen mit energetischen Teilchen erfolgen.

Nachfolgend sind die wesentlichen Technologien zur Herstellung wasserstofffreier amorpher Kohlenstoffschichten aufgeführt. Details zu den einzelnen Beschichtungstechniken können aus den Referenzen [1-6] entnommen werden:

- Direktes Ionenstrahlverfahren
- Hochstrombogen-Verfahren
- Laser-Ablation
- Sputtern
- Ionenunterstützte Beschichtung (IAD = Ion Assisted Deposition)
- Massenselektive Ionenstrahlbeschichtung (MSIBD = Mass Selected Ion Beam Deposition)

Eine große Errungenschaft in der Erforschung dieser Technologien ist die Erkenntnis, dass die Entstehung von Kohlenstoffschichten auf allgemeinen Prinzipien basiert. Unabhängig von der speziell eingesetzten Beschichtungstechnik werden die Eigenschaften der entstehenden Schichten von einigen zentralen Beschichtungsparametern beeinflusst:

1. Energieverteilung der schichtbildenden Spezies
2. Einfallswinkel zum Substrat
3. Atmosphärendruck während der Beschichtung
4. Substrattemperatur
5. Beschichtungsrate

Insbesondere eine ausreichende Teilchenenergie wird zur Stabilisierung der metastabilen (C-C)-sp³-Bindungen benötigt. Fallon et al. haben für die Beschichtung mittels gefiltertem Vakuumbogen gezeigt, dass der entstehende sp³-Bindungsanteil für eine Ionenenergie von etwa 100 eV das Maximum erreicht [23].

Für die Herstellung von wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten (a-C:H) werden im wesentlichen Prozesse verwendet, die auf einer chemischen Gasphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapor Deposition) beruhen, z. B.

- Ionenstrahlverfahren (IBCVD)
- Plasmaunterstützte Verfahren (PECVD)

Diese Methoden arbeiten mit wasserstoffhaltigen Precursor-Gasen wie Azetylen (C₂H₂) oder Methan (CH₄), die einen ausreichenden Dampfdruck im Reaktor erzeugen. Der entstehende Film wächst durch Kondensation der C_xH_y-Radikale an der Substratoberfläche auf. Falls das Substrat außerhalb der Plasmakammer positioniert wird, kommt ein System zur elektrostatischen Extraktion positiv ionisierter C_xH_y-Ionen zum Einsatz. Die Anzahl ionisierter Teilchen ist um einige Größenordnungen geringer als die Anzahl aller Teilchen im Plasma. Bei den abgeschiedenen Schichten lässt sich ein Wasserstoffanteil von bis zu 30-50 % nachweisen. Auch bei wasserstoffhaltigen Schichten hat die Energieverteilung der schichtbildenden Spezies einen großen Einfluss auf den Wachstumsprozess und die resultierenden Schichteigenschaften. Es hat sich gezeigt, dass sich Erkenntnisse bzgl. wasserstofffreier Schichten auf diesen Schichttyp übertragen lassen. So wird auch bei der Schichtbildung durch C_xH_y-Komplexe ein Maximum der sp³-koordinierten C-Atome für eine mittlere Energie von etwa 100 eV/C-Atom erreicht [24].

2.1.3 Wachstumsmechanismus

Durch zahlreiche Untersuchungen ist weitreichend anerkannt, dass der Depositionsprozess energetischer Teilchen (Energiebereich ≥ 10 eV) auf einer Subplantation

(extrem flache, einige Monolagen tiefe Implantation) der einfallenden Teilchen und nicht auf einem Oberflächenprozess beruht. Dieses Modell wurde primär zur Beschreibung des Wachstums wasserstofffreier amorpher Kohlenstoffschichten (a-C) entwickelt. Es wird allerdings angenommen, dass die im folgenden beschriebenen Prozesse auch für die Entstehung wasserstoffhaltiger Schichten (a-C:H) durch Dissoziation von Precursor-Gasen zutreffen. Durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, dass die a-C:H-Schichteigenschaften von der durchschnittlichen Energie pro C-Atom, nicht aber von dem speziell eingesetzten Precursor (Methan, Azetylen, Benzen usw.) abhängen [25].

Das Eindringen energetischer C-Teilchen in ein Target umfasst drei verschiedene Teilprozesse, die in unterschiedlichen Zeitbereichen ablaufen und Materialveränderungen hervorrufen [26]:

1. Energieverlust des einfallenden Teilchens durch Zusammenstöße, Ionisation und Anregung von Phononen ($\sim 10^{-13}$ s)
2. Abgabe von überschüssiger Energie in Form thermischer Prozesse ($\sim 10^{-12}$ s)
3. Langzeit-Relaxation ($\sim 10^{-10}$ s bis zu einigen Sekunden) durch Diffusion, chemische Reaktionen und Phasentransformationen

Durch direktes Eindringen oder „Knock-on“-Prozesse an der Oberfläche wird ein Teilchen, welches eine ausreichende Energie besitzt, einige Monolagen tief in das Target eingebaut. Dies führt zu einer elastischen Ausdehnung, die mit der Entstehung von kompressivem Stress verbunden ist. Der Einbau verursacht weiterhin eine lokale Dichteerhöhung im Material durch das eingebaute Teilchen selbst als auch durch atomare Verschiebungen in seiner unmittelbaren Umgebung. Dieses Anwachsen der Dichte führt zu einer verstärkten Ausbildung von sp^3 -Bindungen in der entstehenden amorphen Matrix. Wenn eine maximale Dichte erreicht ist, sorgen plastische Deformationsprozesse für einen konstanten Zustand trotz weiterer eindringender Teilchen. Lokale Relaxationen (wie z. B. die „Thermal Spikes“ [27]) gestatten Modifikationen in der Umgebung der eingebauten Teilchen. Diese Veränderungen können die Entstehung von trigonalen sp^2 -Bindungen fördern.

Durchgeführte molekulardynamische Simulationen bestätigen die experimentellen Aussagen [28-31]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden einfache und komplexere Modelle zur Analyse der Abhängigkeit von Massendichte und sp^3 -Anteil von der Depositionsenergie vorgeschlagen [32-34]. Uhlmann et al. [31] simulierten die Veränderung eines aus amorphem Kohlenstoff (a-C) bestehenden Targets durch das Aufbringen einer Monolage ($\sim 10^{15}$ Atome/cm²) bei unterschiedlichen Energien von 20-100 eV. Das Ergebnis bestätigte einen Subplantationsprozess für Energien $E \geq 40$ eV sowie die

Formation eines porösen, defektreichen und verstärkt sp^2 -koordinierten Oberflächenbereiches. Die Existenz einer solchen Oberflächenzone wurde durch eine Untersuchung [35] mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy) bestätigt und ist eine allgemeine Eigenschaft von amorphen Kohlenstoffschichten [35, 36].

Die Diskussion des Subplantationsprozesses legt nahe, dass folgende Parameter von großer Wichtigkeit für die Schichtbildung sind:

1. Energie der schichtbildenden Teilchen

Unter der Annahme, dass thermische Diffusionseffekte durch eine hinreichend geringe Substrattemperatur ausgeschlossen werden können, lassen sich vier verschiedene Energiebereiche für die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten angeben [37]:

Energiebereich 1: Oberflächenwachstum

Unterhalb einer kritischen Energie der Beschichtungsspezies kommt es zu Wachstumsprozessen an der Oberfläche. Dies impliziert die Bildung einer sp^2 -dominierten Schichtstruktur, da dies die stabile Kohlenstoffkonfiguration unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen darstellt. Diese Struktur ist verbunden mit einer rauen Oberflächentopographie, die durch eine Adatom-Mobilität infolge der auftretenden Energien begünstigt wird.

Energiebereich 2: Schichtbildung mit hohem sp^3 -Anteil

In diesem Bereich dringen die schichtbildenden Teilchen in die Oberfläche ein und werden nach dem Subplantationsprinzip eingebaut. Die Verdichtung des Materials führt wie oben beschrieben zu einer Schichtstruktur mit einem hohen sp^3 -Bindungsanteil, der 70 % übersteigen kann. Dieser Wachstumsmechanismus liefert eine Oberflächenmorphologie, welche die Struktur des unterliegenden Substrats nachbildet und extrem glatte Schichten gestattet.

Energiebereich 3: Schichtbildung mit moderatem sp^3 -Anteil

In diesem Bereich führt die erhöhte Energie zu einer verstärkten Dissipation entlang der Trajektorien sowie zu Verschiebungen und Fehlstellen im Gefüge. Beide Komponenten wirken der Formation von sp^3 -Bindungen entgegen. Jedoch selbst für $E = 10$ keV ergibt sich eine deutliche sp^3 -Komponente von ~ 40 % [38]. Die Relaxationsprozesse finden unter der Oberfläche statt und die atomar glatte Oberfläche des Substrats wird beibehalten.

Energiebereich 4: graphitische Schichtbildung

Für den Bereich mit Energien ≥ 20 keV kommt es zu einer verstärkten Mobilität der Schichtatome zur Oberfläche hin durch die energetische Dissipation entlang der Trajektorien. Dies verhindert eine Materialverdichtung und damit die Entstehung einer sp^3 -dominierten Struktur. Daraus resultieren Schichten mit ~ 100 % sp^2 -Anteil und

sehr rauen Oberflächen, kennzeichnend für den dominanten Einfluss von Oberflächenprozessen.

2. Substrattemperatur

Die vorausgehende Diskussion basierte auf der Annahme einer hinreichend geringen Substrattemperatur, die eine thermische Migration der Schichtatome zur Oberfläche ausschließt. Der Bereich, in dem die eindringenden Teilchen eingebaut werden, liegt für einen Energiebereich von 100-1000 eV nur etwa 0.5-2.5 nm unter der Oberfläche [28]. Eine thermische Mobilität der Atome würde daher die Verdichtung verhindern und sp^2 -reiche Kohlenstoffschichten wären die Folge dieses Prozesses. In der Tat konnte in experimentellen Untersuchungen ein scharfer ($sp^3 \rightarrow sp^2$)-Übergang beobachtet werden, als bei der FCVA-Deposition von reinen amorphen Kohlenstoffschichten mit einer Energie von 120 eV die Substrattemperatur von 150°C überschritten wurde [39]. Die kritische Übergangstemperatur kann eine Funktion der Energie und der Depositionsrate sein. Cuomo et al. konnten die Herstellung von Schichten mit einem hohen sp^3 -Anteil (> 70 %) bei niedrigen Energien von ~ 10-20 eV und einer Substrattemperatur von 77 K demonstrieren. Wird die Temperatur auf 300 K erhöht, so lässt sich ein deutlicher Abfall im sp^3 -Gehalt beobachten [40, 41].

3. Depositionsrate

Bei den bisherigen Ausführungen wurde vorausgesetzt, dass die Depositionsrate hinreichend niedrig ist, so dass die thermische Mobilität zur Oberfläche hin größer ist als der Fluss der eindringenden und eingebauten Teilchen. Weiterhin wurde angenommen, dass die Substrattemperatur nicht durch die Depositionsrate beeinflusst wird. Beide Annahmen sind in der Praxis nicht haltbar. Der Einbau von eindringenden Teilchen wird bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen der Depositionsrate und der thermischen Mobilitätsrate zur Oberfläche. Andererseits sorgen hohe Energien und Raten für einen merklichen Energieübertrag auf das Target, der mit einer Temperaturerhöhung und folglich einer Graphitisierung des entstehenden Films einhergeht.

2.1.4 Schichteigenschaften

In diesem Kapitel werden die strukturellen, optischen, elektronischen und mechanischen Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten vorgestellt. Dies beschränkt sich zunächst auf die Behandlung wasserstofffreier Schichten. Abschließend wird dann der Effekt eines zusätzlichen Wasserstoffeinbaus diskutiert.

Strukturelle Eigenschaften wasserstofffreier C-Schichten

Amorphe Kohlenstoffschichten können hinsichtlich ihrer Bindungsstruktur in zwei Kategorien unterteilt werden:

1. Schichten mit überwiegend tetraedrischer Struktur (sp^3 -koordiniert)

Diese Schichten zeichnen sich durch einen hohen sp^3 -Bindungsanteil (bis zu ~ 90 % [42]) sowie damit verbundene Bindungslängen und -winkel von 1.53 Å bzw. 110° aus. Die Massendichte der Schicht korreliert zum sp^3 -Gehalt und beträgt für einen Anteil > 80 % mehr als 3.1 g/cm³. Auch die Oberflächenrauigkeit zeigt einen Zusammenhang mit der Bindungsstruktur der Schicht und verringert sich für einen anwachsenden sp^3 -Anteil [42-44].

2. Schichten mit überwiegend trigonaler Struktur (sp^2 -koordiniert)

Diese Schichten weisen einen hohen sp^2 -Bindungsanteil sowie damit verbundene minimale Atomabstände von 1.42 Å und vergrößerte Bindungswinkel von 120° auf. Aufgrund ihrer Bindungsstruktur besitzen diese Schichten sowohl geringere Massendichten als auch erhöhte Oberflächenrauigkeiten.

Die Querschnittsstruktur von amorphen Kohlenstoffschichten zeigt keinen homogenen Verlauf, sondern einen komplexen Aufbau von mindestens drei unterschiedlichen Regionen auf dem unterliegenden Substrat. Ein sog. „Bulk“-Bereich wird von einem Oberflächenbereich und einem Interface-Bereich zum Substrat hin begrenzt (Abbildung 2.3). Die Übergänge zwischen den unterschiedlichen Regionen verlaufen stetig. Die Formation und die speziellen Eigenschaften der einzelnen Zonen sind von den Prozessbedingungen wie Energie, Substrat- und Oberflächentemperatur, Depositionsrate und Plasmastabilität abhängig. Für stark sp^3 -koordinierte Filme weisen die Interface-Bereiche in der Regel eine deutlich graphitischere Struktur als das Bulk-Material auf. Dieser Schichtaufbau wurde für verschiedene, mittels unterschiedlicher Verfahren

hergestellte Schichttypen beobachtet und scheint eine inhärente Eigenschaft aller amorpher kohlenstoffbasierter Schichten zu sein [3, 14, 45-49].

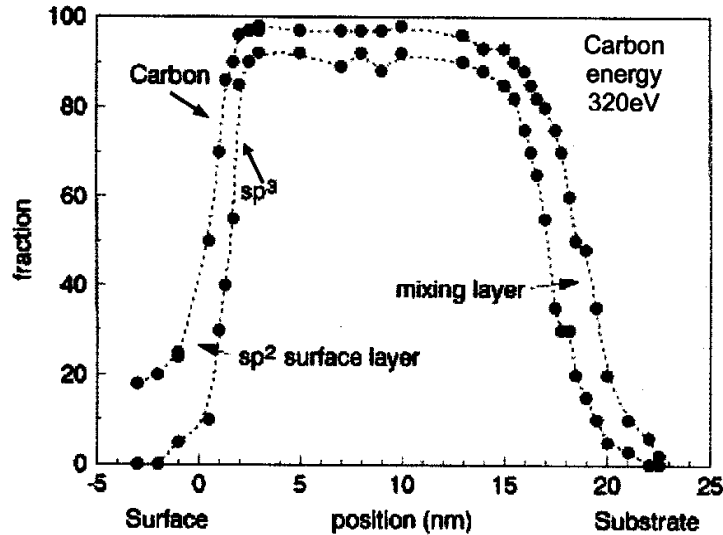


Abbildung 2.3: Schichtdickenprofil des stöchiometrischen Kohlenstoff- sowie des sp^3 -Anteils einer mit $E = 320 \text{ eV}$ abgeschiedenen ta-C-Schicht [4]. Deutlich sind Oberflächen-, Bulk- und Substratinterface-Bereich zu erkennen.

Elektronische und optische Eigenschaften wasserstofffreier Schichten

Die grundsätzliche elektronische Struktur von amorphem Kohlenstoff besteht aus starken σ -Bindungen durch sp^3 - und sp^2 -Konfigurationen, welche in besetzte Zustände im Valenzband (σ) und unbesetzte Zustände im Leitungsband (σ^*) aufspalten. Diese sind durch eine große Bandlücke von $\sim 5 \text{ eV}$ getrennt [11]. Die π -Bindungen der sp^2 - und sp^1 -hybridisierten Kohlenstoffatome spalten auf in besetzte π - und unbesetzte π^* -Zustände, die innerhalb der Bandlücke der σ -Zustände liegen und damit die effektive Bandlücke definieren. Dieser Übergang bestimmt die elektronischen und optischen Eigenschaften des amorphen Materials und ist hauptsächlich von der Art der sp^2 -Konfiguration (Clusterisierung, Verunreinigungen, nano-kristalline Einschlüsse) im amorphen Gefüge abhängig. Dies impliziert eine große Bandbreite der elektrischen und optischen Eigenschaften für Schichten mit gleichem sp^2/sp^3 -Bindungsverhältnis. Theoretisch wurde gezeigt, dass die Entstehung von graphitischen Clustern zu einer signifikanten Verkleinerung der Bandlücke in amorphem Kohlenstoff führt [11, 50, 51]. Die Bildung großer Cluster wirkt allerdings der Formation von sp^3 -koordinierten C-C-Bindungen entgegen [52]. So haben molekulardynamische Simulationen gezeigt, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung großer Cluster für Schichten mit einem hohen sp^3 -

Bindungsanteil sehr gering ist [53-55]. Das Auftreten graphitischer Einschlüsse durch den Beschichtungsvorgang sowie eine inhomogene Querschnittsstruktur der Schicht können die effektive Bandlücke des Materials reduzieren und damit zu einer höheren Leitfähigkeit und veränderten optischen Eigenschaften (Reflexion, Transparenz) führen. Im Gegensatz zu den mechanischen Eigenschaften wie Härte, Elastizitätsmodul oder Massendichte korrelieren elektrische und optische Eigenschaften im allgemeinen nicht mit dem sp^3 -Bindungsanteil in der Schicht. Für sp^3 -Gehalte bis zu 70 % werden in der Literatur optische Bandlücken von ~ 40 -55 % der Bandlücke von Diamant (5.5 eV) angegeben [56, 57].

Mechanische Eigenschaften wasserstofffreier Schichten

Die mechanischen Eigenschaften amorpher wasserstofffreier Kohlenstoffschichten werden in hohem Maße von dem sp^2/sp^3 -Bindungsverhältnis der Kohlenstoffatome bestimmt. Eine hohe Bindungsenergie der kovalenten σ -Bindungen von ~ 7 eV sorgt bei einem stark sp^3 -gebundenen Gefüge für isotrop hohe Werte hinsichtlich Härte und Elastizitätsmodul. Demgegenüber zeichnet sich eine sp^2 -dominierte, graphitische Struktur durch eine Anisotropie der mechanischen Schichteigenschaften aus. Während sich parallel zu den Basalebene vergleichbare Eigenschaften zu Diamant ergeben, sorgen schwache Van-der-Waals-Kräfte für schwache mechanische Eigenschaften senkrecht zu den Ebenen.

Schneider et al. [58] wiesen für Schichten > 80 nm Dicke, die mittels gepulster Hochstrombogen-Verdampfung (HCA) hergestellt wurden, eine annähernd lineare Korrelation zwischen Massendichte ρ und Elastizitätsmodul E nach:

$$\rho = 1.79 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} (1 + E / 780 \text{ GPa} - (E / 1620 \text{ GPa})^2) \quad (2.1)$$

Weiterhin wurde von Ferrari et al. [14] ein Zusammenhang zwischen Massendichte und sp^3 -Gehalt gefunden, der die starke Verknüpfung zwischen strukturellen und mechanischen Schichtparametern für wasserstofffreie Schichten verdeutlicht:

$$\rho = 1.92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} + 1.37 \cdot (\text{sp}^3 - \text{Gehalt}) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad (2.2)$$

Ebenfalls von großem Interesse sind die Reibungseigenschaften, welche die tribologischen Verhältnisse an der Schichtoberfläche beeinflussen. In diesem Zusammenhang

spielen die Oberfläche des Reibpartners, die Umgebungsatmosphäre (z. B. relative Luftfeuchtigkeit) und die Oberflächenmorphologie eine große Rolle [59, 60]. Eine Graphitisierung der Struktur sowie eine höhere Oberflächenrauigkeit kann sich diesbezüglich durchaus positiv auf das Reibungsverhalten amorpher Kohlenstoffschichten auswirken [61].

Einfluss von Wasserstoff auf die Schichteigenschaften

Die wesentlichen Auswirkungen eines zusätzlichen Wasserstoffeinbaus durch Verwendung entsprechender Beschichtungstechniken ist die Formation terminierender (C-H)- σ -Bindungen sowie die Einlagerung ungebundenen Wasserstoffs, dessen Anteil mehr als 50 % des gesamten H-Gehalts betragen kann [62, 63]. Weiterhin werden auch die C-C-Bindungsverhältnisse durch Zugabe von Wasserstoff beeinflusst. Unter der Berücksichtigung, dass (C-H)- σ -Bindungen ähnliche ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)-Übergangsenergien wie die tetraedrischen (C-C)- σ -Bindungen besitzen [14], können sich folgende Möglichkeiten für einen Wasserstoffeinbau ergeben:

1. H-Einbau in Schichten mit niedrigem sp^3 -Kohlenstoffbindungsanteil

Hier werden π -Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen durch (C-H)- σ -Bindungen ersetzt. Darüber hinaus fördert ein Wasserstoffanteil von bis zu 50 % die Bildung von (C-C)- σ -Bindungen in der Schicht. Dies führt zu veränderten optischen und elektronischen Eigenschaften aufgrund einer Verbreiterung der effektiven Bandlücke [1, 43, 59]. Die mechanischen Eigenschaften sind vom Wasserstoffgehalt in der Schicht abhängig und durchlaufen ein Maximum im Bereich von etwa 30-50 %, welches von den gewählten Beschichtungsbedingungen bestimmt wird [64].

2. H-Einbau in Schichten mit hohem sp^3 -Kohlenstoffanteil

Hier werden in erster Linie (C-C)- σ -Bindungen durch (C-H)- σ -Bindungen ersetzt. Dies führt zu einem dazu, dass sich optische und elektrische Eigenschaften nicht sprunghaft ändern. Andererseits verursachen die terminierenden C-H-Bindungen einen verringerten Vernetzungsgrad des Schichtgefüges. Daraus resultiert eine Verminderung der Massendichte und eine damit verbundene Beeinträchtigung der mechanischen Schichteigenschaften.

Angus und Jansen [65] lieferten eine quantitative Beschreibung der Bindungsstruktur von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten. Ihr Modell basierte auf der Annahme eines Gleichgewichts zwischen der Anzahl mechanischer Freiheitsgrade des kovalen-

ten Netzwerkes und der Anzahl der Zwangsbedingungen (Bindungen) des Systems. Sie fanden für ein Netzwerk, dass sich lediglich aus sp^2 - und sp^3 -gebundenen Kohlenstoffatomen zusammensetzt, folgenden Zusammenhang zwischen dem relativen Bindungsverhältnis sp^3/sp^2 und dem eingebauten Wasserstoffgehalt im Film x_H :

$$\frac{sp^3}{sp^2} = \frac{6x_H - 1}{8 - 13x_H} \quad (2.3)$$

Hiernach kann sich ein optimal koordiniertes Netzwerk lediglich für gebundene Wasserstoffkonzentrationen im Bereich $0.176 < x_H < 0.615$ ausbilden. Das Modell berücksichtigt allerdings nur den an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoff. Da Wasserstoff auch ohne kovalente Bindung in die Schicht eingelagert werden kann (bis zu 50 % des totalen Wasserstoffgehaltes [62, 63]), kann der tatsächliche Wasserstoffgehalt in der Schicht den gebundenen Anteil x_H deutlich überschreiten.

Somit bestimmt der totale Wasserstoffgehalt die Schichtstruktur und die damit verbundenen Schichteigenschaften. Er ist der Schlüsselparameter für eine große optische Bandlücke sowie einer hohen elektrischen Widerstandsfähigkeit des Materials, da der Wasserstoff freie Bindungen (sog. „dangling bonds“) absättigt [66]. Der Verlust von Wasserstoff durch starkes Erhitzen der Schicht führt zu einem Übergang zu einer graphitischen, zunehmend sp^2 -dominierten Struktur mit entsprechenden Eigenschaften [67].

2.2 Amorpher Kohlenstoff in der Speichertechnologie

Wie in Kapitel 1 dargestellt, werden derzeit magnetrongesputterte a-C:N-Schichten und mittels Ionenstrahlverfahren aufgebraute a-C:H-Schichten zum Schutz der magnetisch aktiven Elemente auf Platte und Kopf verwendet. Die Funktionalität dieser Schichttypen kann allerdings auch nach optimierenden Prozessmodifikationen wie z. B. dem Anlegen einer gepulsten Substratvorspannung (Bias) oder dem Aufbringen von Zwischenschichten für gezielte chemische Grenzflächenreaktionen zur Funktionalitätsverbesserung unterhalb einer kritischen Dicke von etwa 3 nm nicht mehr uneingeschränkt gewährleistet werden [68]. Daher wird intensiv nach Beschichtungsverfahren gesucht, welche die konventionellen Techniken ablösen und verbesserte Eigenschaften bei geringsten Schichtdicken liefern können. Um die zuverlässige Leistung von Festplattenlaufwerken sicherzustellen, werden folgende Bedingungen an ultradünne Kohlenstoffschutzschichten in der Speichertechnologie gestellt:

Die vielleicht wichtigste Anforderung besteht in einer ausreichenden Korrosionsschutzwirkung des unterliegenden Materials. Dies wird durch eine Geschlossenheit der Schicht in Verbindung mit einer hohen Massendichte gewährleistet. Beide Parameter verhindern Diffusionsprozesse, die zu einer Korrosion des magnetischen Mediums führen können. Ob die Schicht bei einer geringen Dicke von wenigen Nanometern geschlossen ist, hängt vom Aufwuchsprozess (Oberflächen- vs. Subplantationswachstum) und damit von der verwendeten Beschichtungsenergie sowie der Beschichtungsrate ab.

Eine weitere Anforderung ist die möglichst geringe Eindringtiefe des Schichtmaterials in das magnetische Element, die mit der Formation eines sog. „Dead Layer“ verbunden ist. Diese Forderung steht im Widerspruch zur Optimierung der Schichtqualität, da sie nur durch relativ geringe Beschichtungsenergien erfüllt werden kann. TRIM (Transport and Range of Ions in Matter) -Simulationen haben für Energien von 100 eV mittlere Eindringtiefen der C^+ -Ionen von etwa 0.8 nm in eine CoPtCrB-Legierung (Zusammensetzung des magnetischen Mediums auf der Platte) ergeben [69]. Dies ist noch unterhalb des Grenzwerts von 1.0 nm, der für eine zukünftige Speicherdichte von 100 Gbits/in² (siehe Kapitel 1) bei der Produktion von Speicherplatten nicht überschritten werden darf. Bei der Herstellung von Schreib-Leseköpfen schrumpft dieser Wert allerdings auf 0.5 nm. Han et al. untersuchten den Effekt der Kohlenstoffbeschichtung auf das magnetische Element von GMR-Köpfen durch Bestimmung des magnetischen Flusses sowie hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRES-TEM = High Resolution Transmission Electron Microscopy) [70]. Sie stellten eine Vergrößerung des „Dead Layer“ mit ansteigender Ionenenergie fest. Für einen maximal zulässigen Bereich von 0.5 nm Dicke ergeben sich aus diesen Ergebnissen erlaubte Ionenenergien von ca. 40 eV für die Kohlenstoffbeschichtung auf Schreib-Leseköpfen. Als mögliche Alternative für die Zukunft wären hier energieabgestufte Prozesse denkbar, die optimierte Interface- und Bulkeigenschaften der aufgetragenen Kohlenstoffschichten gewährleisten.

Um einen optimalen Verschleißschutz bei möglichen Kopf-Platte-Kontakten zu gewährleisten, müssen die abgeschiedenen Schichten eine hohe Härte aufweisen. Um den tribologischen Anforderungen zu genügen, sollte die Schicht gute Reibungs- und Elastizitätseigenschaften aufweisen.

Die Mindestflughöhe des Kopfes über der Platte ist in hohem Maße mit den Oberflächentopographien von Kopf und Platte und damit den Oberflächenrauigkeiten der Kohlenstoffschichten verknüpft. Großflächige Oberflächendefekte wie beispielsweise abgeschiedene Makropartikel wären vor diesem Hintergrund katastrophal für die Flugstabilität des Kopfes und sind daher für die in der Fertigung eingesetzten Beschichtungsverfahren zu eliminieren.

Weitere funktionale Anforderungen betreffen die chemischen Eigenschaften der Schicht. So muss sich diese als chemisch inert und langzeitstabil erweisen, sie sollte mit den bestehenden Lube-Systemen (z. B. Z-DOL) kompatibel sein sowie eine geringe Anfälligkeit gegenüber Adsorption von chemischen, leichtflüchtigen Substanzen aus der Umgebung zeigen.

Die industrielle Nutzung von Kohlenstoffschutzschichten in der Magnetspeichertechnologie setzt voraus, dass diese aufgeführten funktionalen Anforderungen erfüllt sind. Darüber hinaus ist die Entscheidung, eine entsprechende Beschichtungsmethode in die Fertigung von Köpfen und Platten zu integrieren noch von anderen wichtigen Kriterien abhängig (Abbildung 2.4). Die Implementation von Depositionstechniken in den Produktionsprozess verlangt

- eine ausreichende Beschichtungsrate, da bei der Herstellung von Disks mittels Einzelplatten-Umlaufanlagen vom Typ Circulus M12 (Durchsatz: ca. 600 Platten pro Stunde) gearbeitet wird. Die Platten verweilen für etwa 5 Sekunden in einer Prozessstation und werden dann mithilfe eines Greifers unter Vakuum in die nächste Kammer transportiert. Die effektive Beschichtungszeit für das Aufbringen der Kohlenstoffschicht liegt bei weniger als 4 Sekunden pro eingesetzter Kammer,
- Prozesskompatibilität, d. h. die Beschichtungsquelle muss in die Produktionsanlage integrierbar sein. Dies ist mit einer Feinabstimmung hinsichtlich Elektronik und Steuerung verbunden,
- die Reinraumtauglichkeit der Beschichtungsquelle,
- Langzeitstabilität, d. h. die Quelle muss in der Lage sein, über einen möglichst langen Zeitraum reproduzierbare Schichten zu liefern,
- einen minimalen Kostenaufwand, der mit Wartungsarbeiten (Maintenance) sowie Betriebskosten verbunden ist. So wirkt sich beispielsweise ein hoher Schichtstress (Eigenspannung) wesentlich auf die Wartungshäufigkeit der betriebenen Beschichtungsanlagen aus. Die Entstehung von partikulären Ablagerungen an den Innenwänden der Module kann zu Verunreinigungen des entstehenden Films führen und muss rechtzeitig entfernt werden. Die Implementation eines in-situ-Reinigungsschrittes in den Prozess kann die Wartungsintervalle deutlich verlängern und somit den Produktionsausfall senken [71].

Dies macht deutlich, dass die Evaluierung alternativer Beschichtungsmethoden für die Speichertechnologie durch eine Vielzahl von Vorgaben bestimmt wird. Gesucht wird die kostengünstigste Kombination, die alle geforderten Kriterien bestmöglich erfüllt. Gegenwärtig finden vor allem gefilterte Hochstromvakuumbogenquellen (FCVA) sowie

PECVD-Quellen mit hohen Plasmadichten (in Form von: PBS = Plasma Beam Source, ICP = Inductively Coupled Plasma, ECWR = Electron Cyclotron Wave Resonance) großes Interesse und werden hinsichtlich ihres Potentials als zukünftige Beschichtungstechniken unter produktionsnahen Bedingungen getestet und bewertet [5].

Obgleich FCVA-Filme exzellente Eigenschaften aufweisen, gibt es Gründe, die für eine Verwendung von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten in der Magnetspeichertechnik sprechen. Der Wasserstoffgehalt könnte sich als vorteilhaft erweisen, die Anbindung der Lubrikations- an die Kohlenstoffschicht gezielt einzustellen. Darüber hinaus kann die ($sp^3 \rightarrow sp^2$)-Übergangstemperatur für wasserstoffhaltige Schichten ($\sim 250\text{-}300\text{ °C}$) deutlich höher liegen als bei wasserstofffreien Schichten ($\sim 150\text{ °C}$) [5]. Dies ist von hoher Bedeutung, da magnetische Speicherplatten bei einer Temperatur von $200\text{-}250\text{ °C}$ mit der schützenden Kohlenstoffschicht versehen werden.

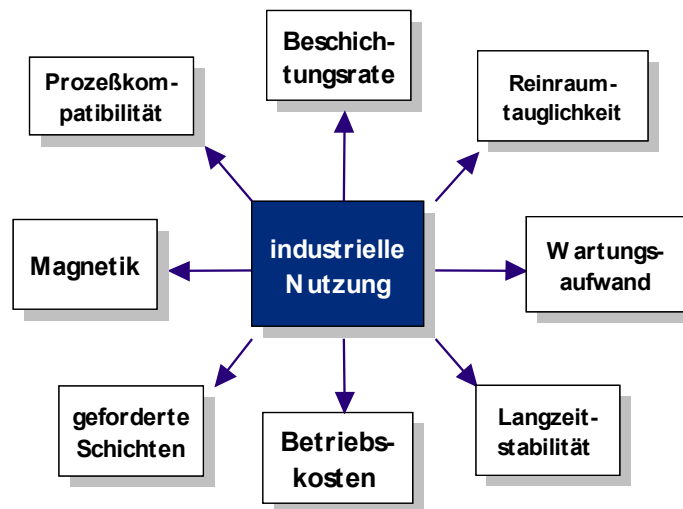


Abbildung 2.4: Anforderungen einer industriellen Nutzung.

2.3 Analytische Charakterisierung ultradünner Schichten

Wie Abbildung 2.3 zeigt, umfasst der Schichtaufbau amorpher Kohlenstoffschichten zwei Interface-Bereiche und einen eingeschlossenen Bulk-Bereich, deren spezifische Eigenschaften vom Depositionsprozess, dem verwendeten Substrat, der Substrat- und Oberflächentemperatur sowie weiteren Parametern abhängen. Wird nun die Gesamtschichtdicke stetig verringert, so nimmt der relative Anteil dieser Interface-Zonen an der Gesamtdicke zu, wenn angenommen wird, dass sich diese Bereiche schichtdickunabhängig formieren.

Chemisch-physikalische Charakterisierungstechniken lassen sich nach der Größenordnung ihrer Informationstiefe differenzieren. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

(XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy) und Augerelektronenspektroskopie (AES) besitzen beispielsweise Informationstiefen von einigen Nanometern. Demgegenüber liefert die Ramanspektroskopie beispielsweise noch eine Information aus der Probentiefe von etwa 100 nm [72]. Werden die Erkenntnisse über die Kohlenstoffschichtstruktur bei der Anwendung von Analysemethoden mit unterschiedlichen spezifischen Informationstiefen berücksichtigt, so ergeben sich folgende wichtige Konsequenzen für die analytische Charakterisierung ultradünner Schichten:

- Beim Einsatz von Methoden, deren Informationstiefen deutlich geringer als die Gesamtschichtdicke sind, werden primär die Eigenschaften des oberflächennahen Schichtbereichs analysiert. Diese können je nach Schichttyp erheblich von den Bulkigenschaften abweichen.
- Beim Einsatz von Methoden, deren Informationstiefen im Bereich der Gesamtschichtdicke oder darüber liegt, wird quasi über die gesamte Schichtstruktur gemittelt. Dies kann dazu führen, dass so gewonnene Parameter eine Dickenabhängigkeit zeigen, die auf einem verstärkten Einfluss der Interface-Bereiche bei Reduzierung der Schichtdicke beruht. Die Veränderung spiegelt somit die veränderlichen Anteile von Bulk, Oberflächen- und Substratinterfacebereich bei der Zusammensetzung wider.

Der Diskussion über ultradünne Schichten mit Dicken von wenigen Nanometern muss weiterhin ein einheitlicher Maßstab für die Schichtdickenbestimmung zugrunde liegen. Da Messungen mit direkten Verfahren in diesem Bereich nicht mehr durchführbar sind, kommen in erster Linie optische Verfahren wie z. B. die Röntgenreflektometrie (XRR = X-Ray Reflectivity) oder die spektroskopische Ellipsometrie zur Anwendung. Beide Analyseverfahren basieren auf einer Anpassung von theoretischen an gemessene Daten durch ein Fitverfahren und setzen eine Modellierung des optischen Systems und damit ein Kenntnis des Schichtaufbaus voraus. Die Genauigkeit der Bestimmung von Schichtparametern ist bei diesen Methoden von der Güte des verwendeten Modells abhängig. Bei der spektroskopischen Ellipsometrie im sichtbaren Spektralbereich kommt es darüber hinaus zu einer Parameterkopplung bei der Charakterisierung dünnster Kohlenstoffschichten [73]. Dies bedeutet, dass die Simulation des optischen Verhaltens mittels mathematischer Verknüpfungen für unterschiedliche theoretische Parameterkombinationen zu ähnlichen Messparameterkombinationen (ψ, Δ) und damit zu einer Nichteindeutigkeit der Ergebnisse führt. Dabei charakterisiert ψ das Intensitätsverhältnis von p-Licht (parallel zur Einfallsebene polarisiert) und s-Licht (senkrecht zur Einfallsebene polarisiert) nach Wechselwirkung mit dem zu un-

tersuchenden Schichtsystem, Δ hingegen die Phasenverschiebung zwischen beiden Komponenten. Insbesondere der Brechungsindex n und die Schichtdicke d können für extrem dünne Schichten nicht mehr simultan über ein Fitverfahren bestimmt werden (Abbildung 2.5). Dies impliziert für die Schichtdickenmessung eine vorherige Bestimmung des Brechungsindex an einer dickeren Schicht. Die Annahme eines schichtdickenunabhängigen Brechungsindex ist allerdings nicht uneingeschränkt haltbar.

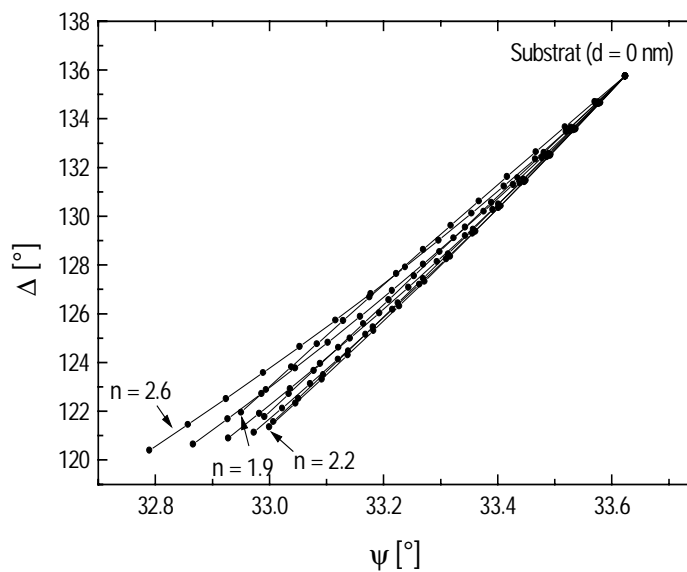


Abbildung 2.5: (ψ, Δ) -Simulation bei $\lambda = 633 \text{ nm}$: Variation von d (0 bis 7 nm in Schritten von 0,5 nm) und n (Variation von 1,9 bis 2,6 in Schritten von 0,1). Die extrem enge Auffächerung ist eine Folge der hohen Parameterkopplung zwischen n und d . Somit ist eine Auflösung dieser beiden Größen für die betrachtete Wellenlänge ungenau [73].

Auch die Analyse von Härteeigenschaften der Schicht führt bei geringen Dicken zu Hindernissen. Bei der Härtemessung an dünnen Schichten ist darauf zu achten, dass ihre mechanischen Eigenschaften nicht durch den Einfluß darunterliegender Schichten oder des Substratmaterials überdeckt werden [74].

Finite Elemente Rechnungen von Cai et al. haben gezeigt, daß das h/t -Verhältnis für eine weiche Aluminiumschicht auf einem harten Siliziumsubstrat bis zu 30 % betragen kann, ohne dass sich signifikante Abweichungen von der wahren Schichthärte ergeben. Im umgekehrten Fall einer harten TiN-Schicht auf weichem Untergrund stellte sich heraus, dass sich bereits für $h/t > 7 \%$ der Bereich plastischer Deformation in das Substrat hinein ausdehnt [75].

Eine detaillierte Diskussion der Härtemessung an ultradünnen Kohlenstoffschichten findet sich in Referenz [74].

2.4 Literatur

- [1] D. R. McKenzie, Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 1611
- [2] S. R.P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga (Eds.) "Amorphous Carbon: State of the Art", Proceedings of Specialist Meeting on Amorphous Carbon (1997), Cambridge, UK, World Scientific, Singapore, 1998
- [3] Y. Lifshitz, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 1659
- [4] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R 271 (2002) 1
- [5] J. Robertson, Thin Solid Films 383 (2001) 81
- [6] B. Bhushan, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 1985
- [7] S. R. P. Silva, J. D. Carey, R. U. A. Khan, E. G. Gerstner, J. V. Anguita, Handbook of thin film materials, in: H. S. Nalwa (Ed.), Semiconductor and Superconductor Thin Films, vol. 4, Academic Press, 2002, 403-506, Chapter 9
- [8] A. Grill, Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials, <http://www.research.ibm.com/journal/rd/431/grill/>
- [9] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61 No. 20 (2000) 14095
- [10] S. Uhlmann, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 1997
- [11] J. Robertson, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1789
- [12] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, Phys. Rev. B, eingereicht und akzeptiert
- [13] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095
- [14] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, Phys. Rev. B 62 (2000) 11089
- [15] A. Ilie, A. C. Ferrari, T. Yagi, S. E. Rodil, J. Robertson, E. Barborini, P. Milani, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2024
- [16] K. Enke, VDMA-Tagung, Frankfurt 1996
- [17] H. Ong, R. Chang, N. Baker, W.C. Oliver, Surf. Coat. Technol. 89 (1997) 38
- [18] P.B. Kosel, D. Wu, O.P. Kosel, S.F. Carr, A. Garscadden, P.R. Emmert, R.L. Wu, Proc. 4th Int. Symp. on Diamond Materials, 187th Meeting of the Electrochemical Society, 95 No.4 (1995) 681
- [19] R. Schlesinger, M. Bruns, H.-J. Ache, J. Electrochem. Soc. 155 (1997) 6
- [20] A.G. Gontar, A.A. Doroshenko, A.M. Kutsay, S.I. Khandozhko, J. Chem. Vap. Dep. 4 (1995) 249
- [21] C. Sella, J. Lecoœur, Y. Sampeur, P. Catania, Surf. Coat. Technol. 60 (1993) 577
- [22] E. Mitura, A. Niedzielski, P. Niedzielski, L. Klimek, A. Rylski, S. Mitura, J. Moll, W. Pietrzykowski, Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 998
- [23] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Koskinen, Phys. Rev. B 48 (1993) 4777

- [24] M. Weiler, K. Lang, E. Li, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1314
- [25] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 4 (1993) 361
- [26] B. W. Dodson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 128 (1989) 137
- [27] F. Seitz, J. S. Koeler in : *Progress in Solid State Physics*, vol. 12, Academic Press, New York, 1957
- [28] D. R. McKenzie, D. Muller, B. A. Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 773
- [29] H. P. Kaukinen, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 620
- [30] D. R. McKenzie, Y. Yin, N. A. Marks, B. A. Pailthorpe, G. A. J. Amaratunga, S. Veerasamy, *Diamond Relat. Mater.* 3 (1994) 361
- [31] S. Uhlmann, Th. Fraunheim, Y. Lifshitz, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 641
- [32] C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226 (1993) 30
- [33] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 2 (1993) 984
- [34] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 3 (1994) 361
- [35] C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga, K. M. Knowles, *Phys. Rev. Lett.* 76-77 (1998) 316
- [36] C. A. Davis, K. M. Knowles, G. A. J. Amaratunga, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 29
- [37] Y. Lifshitz in: S. R.P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga (Eds.) "Amorphous Carbon: State of the Art", *Proceedings of Specialist Meeting on Amorphous Carbon (1997)*, Cambridge, UK, World Scientific, Singapore, 1998
- [38] E. Grossman, G. D. Lempert, J. Kulik, D. Marton, J. W. Rabalais, Y. Lifshitz, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1214
- [39] M. Chowalla, J. Robertson, C. W. Chen, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 139
- [40] J. J. Cuomo, D. L. Pappas, J. Bruley, J. P. Doyle, K. L. Saenger, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1706
- [41] J. J. Cuomo, D. L. Pappas, R. Lossy, J. P. Doyle, J. Bruley, G. W. Di Bello, W. Krakow, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 3414
- [42] S. Xu, D. Flynn, B. K. Tay, S. Praver, K. W. Nugent, S. Ravi, P. Silva, Y. Lifshitz, W. I. Milne, *Phil. Mag. B* 76 (1997) 351
- [43] Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.* 3-5 (1996) 388
- [44] S. Xu, D. Flynn, B. K. Tay, S. Praver, K. W. Nugent, S. Ravi, P. Silva, Y. Lifshitz, W. I. Milne, *J. Phys. Cond. Mater.* 11 (1999) 185
- [45] S. F. Quing Zang Yoon, O. Rusli, J. Ahn, H. Yang, D. Bahr, *J. Appl. Phys.* 84 (1999) 289
- [46] A. Lucas, T. G. Nguyen, J. P. Kortright, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 2100

- [47] J. Martinez-Miranda, J. P. Sullivan, T. A. Friedmann, M. P. Siegal, N. J. Di Nardo in: M. P. Siegal et al. (Eds.) Covalently bonded disordered thin film materials, MRS Symposia Proceedings, No. 498, 1998
- [48] M. P. Siegal, P. N. Provencio, D. R. Tallant, R. L. Simpson, B. Kleinsorge, W. I. Milne, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2047
- [49] D. R. McKenzie, E. G. Gerstner, D. G. McCulloch, C. M. Goringe in: S. R.P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga (Eds.) "Amorphous Carbon: State of the Art", Proceedings of Specialist Meeting on Amorphous Carbon (1997), Cambridge, UK, World Scientific, Singapore, 1998
- [50] J. Robertson, Prog. Solid State Chem. 21 (1991) 199
- [51] J. Robertson, Adv. Phys. 35 (1986) 317
- [52] J. Robertson, Diamond Relat. Mater. 4 (1995) 297
- [53] D. A. Drabold, P. A. Fedders, P. Strumm, Phys. Rev. B 49 (1994) 16415
- [54] T. Fraunheim, P. Blaudeck, U. Stephan, G. Jungnickel, Phys. Rev. B 50 (1994) 6709
- [55] N. A. Marks, D. R. McKenzie, B. A. Pailthorpe, M. Bernasconi, M. Parrinello, Phys. Rev. B. 54 (1996) 9603
- [56] A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, N. A. Morrison, A. Hart, V. Stolojan, J. Robertson, J. Appl. Phys. 85 (1999) 7191
- [57] J. P. Sullivan, T. A. Friedmann, A. G. Baca, J. Electron. Mater. 26 (1997) 1021
- [58] D. Schneider, T. Schwarz, H.-J. Scheibe, M. Panzner, Thin Solid Films 295 (1997) 107
- [59] J. Robertson, Surf. Coat, Technol. 50 (1992) 185
- [60] H. Tsai, D. B. Bogi, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 3287
- [61] G. D. Lempert, Y. Lifshitz, S. Rotter, A. J. Armini, S. Bunker, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 80/81 (1993) 1502
- [62] A. Grill, V. Patel, Diamond Films & Technol. 1 (1992) 219
- [63] A. Grill, V. Patel, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2089
- [64] J. Roberston, Tribology International 36 (2003) 405
- [65] J. C. Angus, F. Jansen, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1778
- [66] H. C. Tsai, D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 3287
- [67] A. Grill, V. Patel, B. S. Meyerson, J. Mater. Res. 5 (1990) 2531
- [68] T. Chiba, J. Ariake, N. Honda, K. Ouchi, IEEE Transactions on magnetics, Vol. 38 No.5 (2002) 2129
- [69] Interne Präsentation, IBM Mainz
- [70] H. Han, F. Ryan, M. McClure, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 579
- [71] R. L. White, B. K. Yen, J. U. Thiele, H. H. Schneider, J. H. Rogers, B. Jacoby (2001) in: A. A. Polycarpou and C. S. Bhatia (Eds.) Proc. Symp. Nanotribology

and Nanotechnology for 1 Tbit/in². The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1-9

- [72] Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 130
- [73] R. Ohr, M. Neuhäuser, H. Hilgers, P. Pokrowsky, G. Schönhense, G. Dittmar, *Vakuum in Forschung und Praxis* 5 (2001) 277
- [74] B. Jacoby, *Diplomarbeit, Universität Mainz* 2002
- [75] X. Cai, H. Bangert, *Thin Solid Films*, 264 (1995) 59

Kapitel 3

Eingesetzte Beschichtungs- und
Charakterisierungsverfahren

3.1 Eingesetzte Beschichtungsverfahren

Nachfolgend werden die in dieser Arbeit eingesetzten Beschichtungsverfahren zur Herstellung der untersuchten Schichten vorgestellt. Dies umfasst die Darstellung der experimentellen und theoretischen Grundlagen der Methoden sowie eine Beschreibung der verwendeten Beschichtungsanlagen. Sowohl die Netzhohlkathoden-Plasmaquelle als auch die gepulste Hochstromvakuumbogenverdampfung wurden innerhalb eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanzierten Verbundprojektes weiterentwickelt und hinsichtlich eines Einsatzes in der Speichertechnologie optimiert und hochskaliert.

3.1.1 Netzhohlkathoden-Plasmaquelle

Am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (FhG-IST) in Braunschweig wird derzeit eine neuartige Netzhohlkathoden-Plasmaquelle (MHC) entwickelt und hinsichtlich kurzer Prozesszyklen optimiert [1]. Diese liefert hohe Plasmadichten von bis zu $10^{14}/\text{cm}^3$ und daraus resultierende Beschichtungsraten $> 1 \text{ nm/s}$. Sie besteht aus zwei planaren, parallel angeordneten Elektroden, die zusammen eine Hohlkathode bilden (Abbildung 3.1).

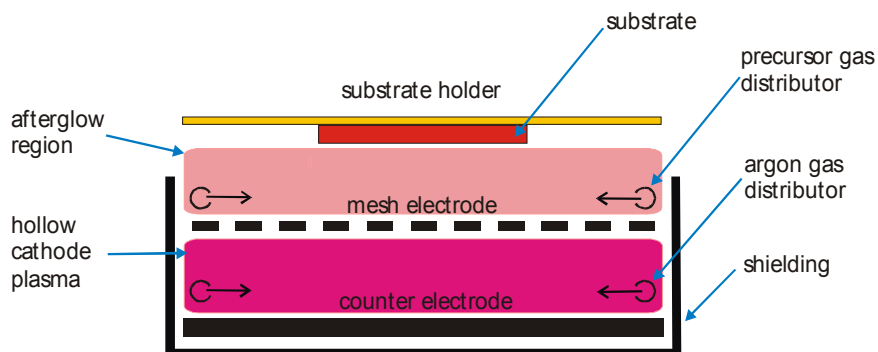


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der MHC-Plasmaquelle [1].

Die dem Substrathalter zugewandte Elektrode ist weiterhin aus einem metallischen Netz mit der Fläche von $150 \times 200 \text{ mm}^2$ aufgebaut, dessen Frontalansicht in Abbildung 3.2 gezeigt ist. Ein großer Vorteil dieser Quelle besteht in der Flexibilität bzgl. Netzgeometrie, Maschenweite und Elektrodenabstand. Eine gepulste DC-Spannung erzeugt eine Hohlkathodenentladung zwischen den Elektroden und das resultierende Argon-Plasma breitet sich durch die Netzelektrode zum Substrat hin aus. Das Precursor-Gas wird in den Bereich zwischen Netzelektrode und Substrat eingeleitet. Zur Ab-

scheidung von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten auf einseitig-poliereten 3'' Silizium-Wafern (100-Orientierung) wurde Methan (CH_4) als Vormaterial (Precursor) verwendet.

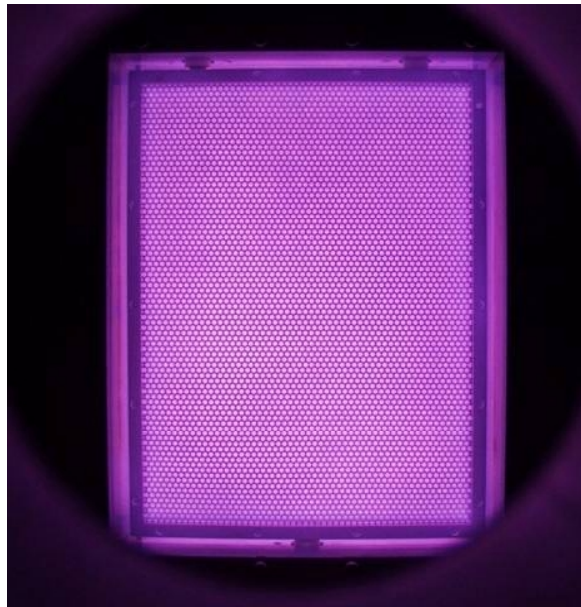


Abbildung 3.2: Frontalansicht der MHC-Netzelektrode (in Betrieb)

Die MHC-Plasmaquelle ist in einer Beschichtungsanlage integriert, deren schematischer Aufbau in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Der Reaktor besitzt eine Größe von $120 \times 65 \times 40 \text{ mm}^3$. Das Substrat ist auf einem Substrathalter befestigt, der linear verschiebbar ist und 4 verschiedene Positionen (entsprechend unterschiedlicher Prozessstationen) einnehmen kann.

Nachdem das Substrat befestigt und das Vakuum in der Kammer erzeugt ist, wird der Prozess mit der Aufheizung des Substrats und der Prozesskammer (mittles IR-Strahler) begonnen. Anschließend folgt die Beschichtung des Silizium-Substrats. Der Beschichtungsvorgang kann durch das Anlegen einer Substrat-Biasspannung unterstützt werden, die zu einer Erhöhung der Beschichtungsenergie führt. Während des Quellenkonditionierungsschrittes befindet sich das Substrat in Position 1 vor einem abschirmenden Behälter (shielding box), der mittels Argon gespült wird und vor parasitärer Beschichtung schützt. Nach dem Beschichtungsprozess auf Position 4 wird die gesamte Anlage mit trockenem Stickstoff geflutet und das beschichtete Substrat kann entfernt werden. Um den Wartungsaufwand gering zu halten und eine hohe Reproduzierbarkeit der Schichtqualität zu gewährleisten, wurde eine in-situ-Reinigung mittels O_2 -Plasma integriert. Nach der Deposition einer 2 nm dicken Kohlenstoffschicht wird ein Reinigungsschritt von ca. 0.5 s benötigt, um Verunreinigungen durch den Beschichtungsvorgang zu etwa 90 % zu entfernen [2].

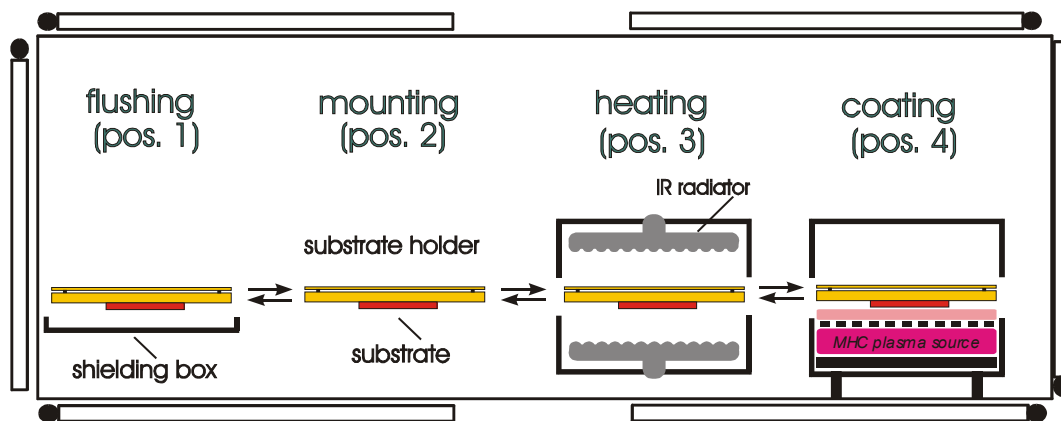


Abbildung 3.3: Anordnung der Beschichtungsanlage mit 4 verschiedenen Prozessstationen. Der Substrathalter lässt sich mittels Linearantrieb an folgende funktionale Positionen bewegen: Pos. 1) Zwischenparken, Pos. 2) Bestücken, Pos. 3) Heizen, Pos. 4) Beschichten.

Zur analytischen und funktionalen Charakterisierung wurden Probenserien mit unterschiedlichen Schichtdicken sowie variablen Substrattemperaturen hergestellt. Basierend auf den Ergebnissen aus Vorversuchen wurde hierfür folgende Konfiguration der Quellenparameter gewählt [1]:

P_{MHC}	1.0 kW
f_{MHC}	100 kHz
U_{bias}	-200 V
f_{bias}	105 kHz
Precursor	Methan (CH_4)
q_{Argon}	200 sccm
q_{Methan}	50 sccm
p	0.11 mbar
j_{bias}	$\sim 1.4 \text{ mA/cm}^2$
Abstand Netz-Substrat	40 mm
Elektrodenabstand	45 mm
Maschenweite	2 mm

Zur Abscheidung einer Schichtdickenvariation wurden Beschichtungen mit unterschiedlichen Depositionszeiten von $t_{\text{dep}} = 1.3 \text{ s} / 2.5 \text{ s} / 6.0 \text{ s} / 10.0 \text{ s}$ vorgenommen. Die Deposition erfolgte bei einer Substrattemperatur von 60-70 °C.

Um den Temperatureinfluss auf die entstehende Schichtqualität zu analysieren, wurde eine Probenserie bei unterschiedlichen Substrattemperaturen im Bereich von $T_{\text{S}} = 100\text{-}400 \text{ °C}$ mit Beschichtungszeiten von $t_{\text{dep}} = 3 \text{ s}$ unter sonst gleichen Bedingungen abgeschlossen.

3.1.2 Gepulste Hochstromvakuumbogenverdampfung

Zur Abscheidung wasserstofffreier Kohlenstoffschichten wurde ein am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (FhG-IWS) entwickelter gepulster Hochstromvakuumbogenverdampfer, kurz Hochstrombogen (HCA = High Current Arc) eingesetzt.

Der Begriff Vakuumbogen beschreibt eine stromstarke Plasmaentladung zwischen zwei metallischen Elektroden in einem Vakuum, deren Austrittskontakt an der Kathode auf 1-10 μm große Stellen konzentriert ist, die sich nach der Zündung des Hochstrombogenplasmas auf der Kathodenoberfläche radial nach außen bewegen [3]. Diese Stromaustrittsbereiche werden als Kathodenbrennflecke oder auch „Kathodenspots“ bezeichnet und haben eine entscheidende Bedeutung für die Aufrechterhaltung des Stromflusses und die damit verbundene selbsttragende Funktion des Bogens [4]. Im Gegensatz zu Gasentladungen werden das stromleitende Medium sowie die zur Stromleitung nötigen Elektronen durch die Bogenentladung selbst geliefert. Die Stromdichten in den Kathodenbrennflecken liegen im Bereich von 10^6 - 10^8 A/cm^2 [3]. Diese hohen Stromdichten bedingen eine lokale Überhitzung und Verdampfung des Targetmaterials an der Oberfläche, die zur Entstehung eines hochionisierten Plasmas mit hohen kinetischen Energien der emittierten Ionen führt. Der entstehende Plasmastrom aus hochenergetischen Ionen des Kathodenmaterials bewegt sich mit einer Geschwindigkeit in der Größenordnung von einigen 10 km/s von den Kathodenbrennflecken weg [5]. Dabei ist der entstehende, positiv geladene Ionenstrom I_{ion} dem Entladungsstrom I_{arc} proportional [6]:

$$I_{\text{ion}} = \varepsilon \cdot I_{\text{arc}} \quad \text{mit } \varepsilon = 0.06 \text{ bis } 0.12 \quad (3.1)$$

Ein intrinsisches Problem der Vakuumbogenverdampfung ist die Entstehung von sog. Makropartikeln mit einer Größe von bis zu 100 μm durch die hohe thermische Belastung des Targets [3]. Da diese Partikel keine oder nur sehr geringe spezifische elektrische Ladungen aufweisen, können sie über eine magnetische Filterung von dem Plasmastrom separiert werden. Um die Methode für die Anwendung in Präzisionstechnologiebereichen, wie z. B. der Magnetspeichertechnik, nutzbar zu machen, wurden intensive Bemühungen unternommen, die Reduzierung bzw. Eliminierung von Makropartikeln mittels unterschiedlicher Filtersysteme voranzutreiben [7-11].

Die HCA-Quelle des IWS Dresden (Abbildung 3.4) besteht aus einer Verdampfeinheit, die mit einem magnetischen 120°-Plasmafilter verbunden ist. Dieser setzt sich aus 4 verschiedenen 30°-Filtersegmenten (Magnetspulen) zusammen. Die Stärke der magnetischen Felder innerhalb der Segmente liegt im Bereich von 40-60 mT bei Spu-

lenströmen von etwa 100 A [12]. Durch ihr hohes Masse-zu-Ladungs-Verhältnis werden Makropartikel in diesen Feldern deutlich geringer abgelenkt als die Plasmaionen und im Filter vom Plasmastrom getrennt. Am Ende des Filtersystems befindet sich eine Homogenisierungseinheit, bestehend aus einer Fokussierungsspule sowie einer Anordnung von Permanentmagneten. Diese sorgt für eine räumliche Gleichverteilung des austretenden Plasmastrahls und eine daraus resultierende hohe Schichtdickenhomogenität auf dem Substrat.

Das bei der Kohlenstoffbeschichtung verwendete Target (Teil der Kathode, der durch den Bogen verdampft wird) aus hochreinem Graphit befindet sich in der Verdampfer-einheit, umgeben von einer zylindrischen, wassergekühlten Anode. Die Zündung der Bogenentladung erfolgt über einen im Zentrum der Kathode befindlichen Zündstift durch einen Hochspannungspuls (20 kV Spitzenspannung, Pulsdauer $< 1 \mu\text{s}$), der eine Gleitfunkenentladung auslöst. Um sicherzustellen, dass der Vakuumbogen nur das Graphittarget und nicht den Kathodenhalter erodiert, wird die Entladung abgebrochen, bevor die Brennflecke den Rand des Targets erreichen. Eine neue Entladung wird dann in der Mitte der Kathode gezündet [13]. Wie aus Abbildung 3.5 ersichtlich, besitzt der Bogenstrom eines Entladungspulses einen nahezu halbsinusförmigen Verlauf bei Maximalwerten bis zu 5 kA. Die maximal anliegende Spannung verringert sich von 350 V vor der Entladung auf 20-80 V während des Stromflusses [14].

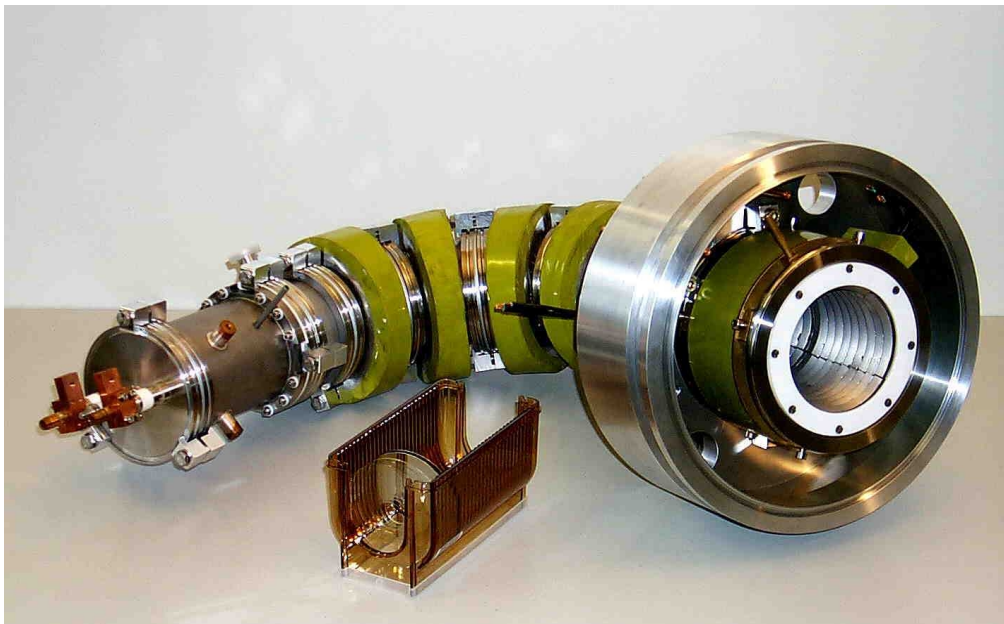


Abbildung 3.4: Gepulster Hochstromvakuumbogen mit 120°-Plasmafilter (FhG-IWS Dresden). Auf der linken Seite der Quelle ist die Verdampfer-einheit zu erkennen.

Der gemittelte Bogenstrom über die kurzen Entladungspulse ist beim gepulsten Hochstromvakuumbogen um ein Vielfaches höher als die auftretenden Bogenströme von 30-300 A bei DC-Quellen [14]. Dies führt zu einer verstärkten Plasmaemission, einem höheren Ionisationsgrad von etwa 90 % und einigen damit verbundenen Vorteilen gegenüber herkömmlichen Gleichstrom-Bogenquellen [13]:

- wesentlich höhere Beschichtungsrate
- einfache Einstellung und Kontrolle der Beschichtungsrate (über Pulsfrequenz- und -dauer),
- definiertes Targeterosionsgebiet (für jedes Targetmaterial gezielt optimierbar)
- stark reduzierte Partikelemission sowie
- höhere Ionenenergien von etwa 45 eV im Vergleich zu ~ 20 eV bei DC-Quellen [3]. Die auftretenden Ionenenergien können durch Anwendung eines Filtersystems erheblich reduziert werden. Untersuchungen am Bogenplasma haben ergeben, dass eine 60°-Filterung das Maximum der Ionenenergieverteilung auf 27 eV reduziert [13].

Detaillierte Ausführungen zu Aufbau und Funktionsweise des gepulsten Hochstromvakuumbogens können den Referenzen [15-17] entnommen werden.

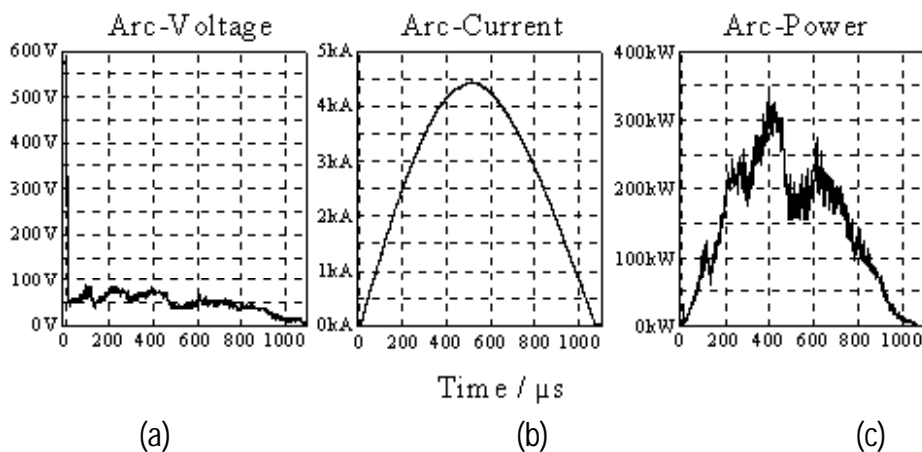


Abbildung 3.5: Zeitverläufe von Bogenspannung (a), Bogenstrom (b) und Bogenleistung (c) während eines Entladungspulses bei der gepulsten HCA-Quelle [18].

Um Beschichtungen unter produktionsnahen Bedingungen in der Speichertechnologie vornehmen zu können, wurde eine Laboranlage der HCA-Quelle im Rahmen des durchgeführten Projektes zu einer Modul-Plasmaquelle weiterentwickelt. Zu diesem Ziel wurde die Quelle in eine IBM-Anlage vom Typ Unaxis Circulus M12 (Abbildung 3.6) zur Produktion von Magnetspeicherplatten integriert. Nach erfolgreicher Installation an einer Kohlenstoff-Prozesskammer und anschließender Feinabstimmung zwi-

schen Produktionsanlage und HCA-Quelle umfassten die Arbeiten eine Analyse und Optimierung in folgenden Bereichen:

- Filtersystem
- Targetausnutzung
- Plasmadistribution und Schichtdickenhomogenität
- Schichteigenschaften

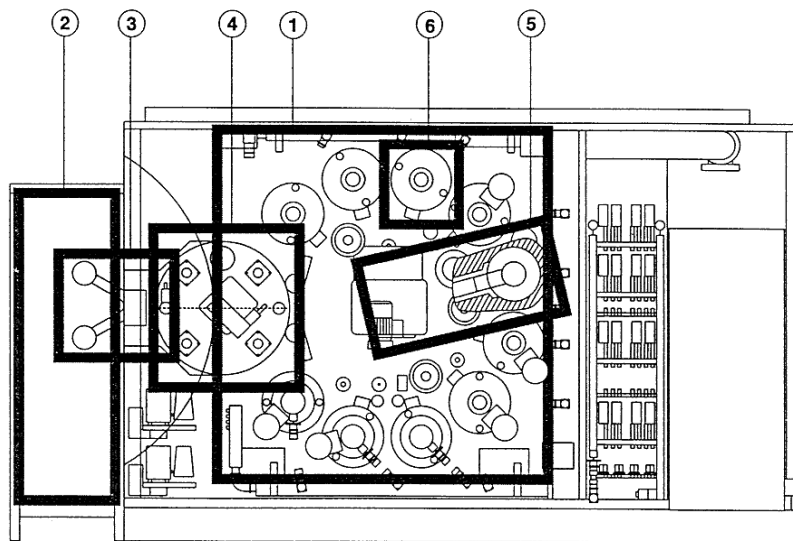


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau einer Einzelplatten-Umlaufanlage vom Typ Unaxis Circulus M12 (aus [19]). Ein Greifer transportiert die Speicherplatten unter Vakuum von einer Prozessstation in die nächste. Insgesamt besteht die Anlage aus 12 Prozessstationen, die sich aus jeweils einer Be- und Entladestation, Heiz- und Kühlkammern sowie den Beschichtungsstationen zusammensetzen. Die Hauptkomponenten der Anlage sind:

- | | |
|---|------------------------|
| 1 | Hauptvakuumkammer |
| 2 | Förderanlage |
| 3 | Lade-/Entladeförderer |
| 4 | Überführungsanlage |
| 5 | Plattentransportsystem |
| 6 | Prozessstationen |

Der Prozesszyklus hat eine Dauer von 7.2 s, woraus sich ein Durchsatz von ca. 600 Platten pro Stunde ergibt.

Zum Zwecke einer umfangreichen Analytik der hergestellten Kohlenstoffschichten wurden eine Reihe von Beschichtungsserien durchgeführt. Als Substrate kamen durchprozessierte Speicherplatten sowie doppelseitig polierte Silizium(100)-Wafer zum Einsatz. Das gesamte Schichtsystem auf einer Speicherplatte ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die Silizium-Wafer wurden auf plattenspezifischen Glassubstraten befestigt und durch die Anlage geschleust. Die produktionsähnlichen Beschichtungen unter Reinraumbedingungen stellten die Analyse einer bestmöglichen Schichtqualität sowie einen zuverlässigen Vergleich mit den konventionell magnetrongesputterten Kohlenstoffnitridschichten sicher.

Die Durchführung und Auswertung zahlreicher Vorversuche führten zu folgender Konfiguration der Prozessparameter, die für alle Beschichtungsserien beibehalten wurde:

Target	Graphit
Spitzenstromstärke	5000 A
Pulsfrequenz	100 Hz
Pulsdauer	1.6 ms
Basisdruck	$\sim 10^{-4}$ Pa

Beim Depositionsprozess der in dieser Arbeit analysierten Kohlenstoffschichten wurde weiterhin kein Reaktivgas (wie z. B. N_2 oder H_2) sowie keine zusätzlich angelegte Substrat-Biassspannung zur Erhöhung der Beschichtungsenergien verwendet. Die abschließende Lubrikationsschicht wurde lediglich bei Speicherplatten aufgebracht, die einer tribologischen Charakterisierung in der UHV-Tribokammer (Kapitel 3.2.9) unterzogen wurden.

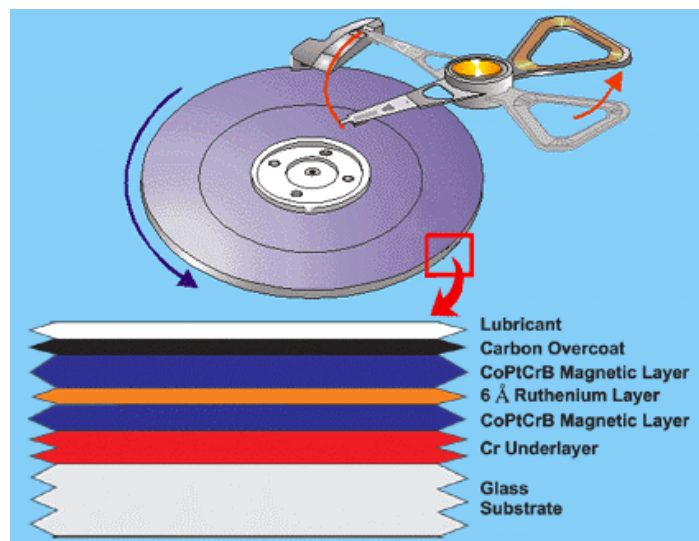


Abbildung 3.7: Aufbau einer magnetischen Speicherplatte. Auf das Glassubstrat wird eine Chrom-Schicht aufgebracht. Diese verbessert das Wachstum des darüberliegenden magnetischen Mediums, dessen Struktur sich neuerdings aus zwei Schichten einer CoPtCrB-Legierung zusammensetzt, die durch einen 0.6 nm dicken Ruthenium-Film getrennt sind. Die Zwischenschicht sorgt für eine antiferromagnetische Kopplung zwischen der oberen und unteren Legierung, die zu einer höheren thermischen Stabilität der magnetischen Domänen führt. Abschließend folgen Kohlenstoff- und Lubrikationsschicht zum Schutz des magnetischen Speichermediums [18].

Um den Schichtdicken- und Temperatureinfluss auf die mittels gepulstem Hochstromvakuumbogen abgeschiedenen HCA-Schichten zu untersuchen, konnten Proben mit unterschiedlicher Pulsanzahl bei Temperaturen bis zu 200 °C hergestellt werden. Bei der Beschichtung von Platten erfolgt der Kohlenstoffprozess bei einer Temperatur von etwa 200 °C, da der vorhergehende Prozessschritt hohe Temperaturen für das optimale Aufwachsen der magnetischen Legierung erfordert.

3.2 Eingesetzte Charakterisierungsverfahren

Dieses Kapitel umfasst die Diskussion der verwendeten Schichtcharakterisierungsverfahren und ihrer Applikation auf ultradünne kohlenstoffbasierte Schichten. Alle Methoden wurden innerhalb des durchgeführten Verbundprojektes bereitgestellt und ermöglichten in ihrer komplementären Bündelung eine differenzierte Analyse hinsichtlich mechanischer, struktureller und funktionaler Schichtparameter.

3.2.1 Röntgenreflektometrie

Die Diskussion über ultradünne Schichten im Dickenbereich weniger Nanometer setzt die exakte Kenntnis von Schichtdicken und Beschichtungsraten voraus. Die Röntgenreflektometrie (XRR = X-Ray Reflectometry) erlaubt neben einer zuverlässigen Bestimmung der Dicken mit einer Genauigkeit von weniger als 0.3 nm auch eine Analyse von Massendichten eines Schichtsystems auf etwa 1 % genau, falls die Stöchiometrien der Schichten bekannt sind. Darüber hinaus liefert XRR die Grenzflächenrauigkeiten des Systems.

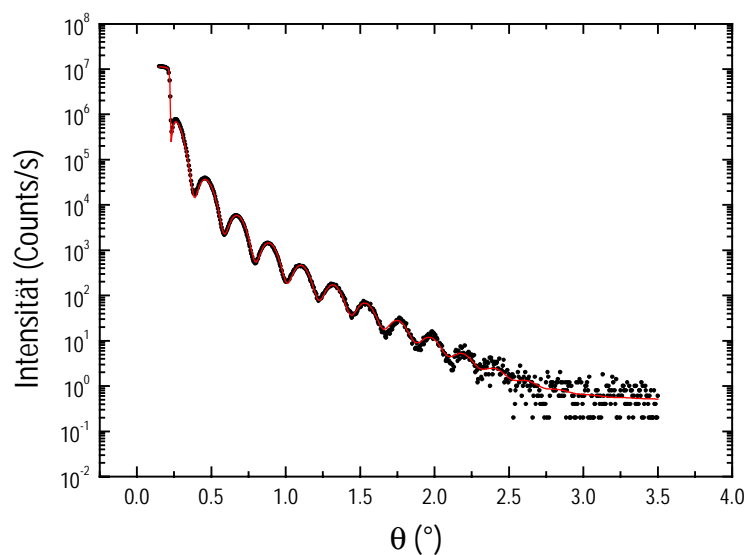


Abbildung 3.8: Röntgenreflexionsintensität in Abhängigkeit des Einfallswinkels bei einer Kohlenstoffschicht auf Silizium.

Bei Röntgenuntersuchungen wird eine Probe mit monochromatischem Röntgenlicht der Wellenlänge λ unter einem Glanzwinkel ω (gemessen zwischen Oberfläche und Strahl) bestrahlt und die unter dem Winkel 2θ zur Einfallrichtung reflektierte Intensi-

tät gegen den Reflexionswinkel aufgetragen. In Abbildung 3.8 ist beispielhaft die Röntgenreflexionsintensität einer Kohlenstoffschicht auf einem Siliziumsubstrat dargestellt. Die nachfolgenden Überlegungen gelten für spekulare Reflexion der Röntgenstrahlung an der Probe, also unter der Voraussetzung, dass $\omega = 2\theta/2$ gilt (Einfallswinkel = Ausfallswinkel). Die Messungen wurden als $\theta/2\theta$ -Scans durchgeführt, d. h. der Detektor dreht sich mit der doppelten Geschwindigkeit wie die Probe.

Grundlage der Reflexion von Röntgenstrahlung an Grenzflächen ist der Elektronendichteunterschied benachbarter Schichten, der mit dem Brechungsindex in der klassischen Optik verknüpft ist. Im Bereich sehr flacher Einfallswinkel bis zum kritischen Winkel (typisch für kohlenstoffbasierte Schichten: $\theta < \theta_c \approx 0.2^\circ$) herrscht Totalreflexion. Typische Messbereiche erstrecken sich von $\theta = 0^\circ$ bis $\theta = 5^\circ$ [20].

Der komplexe Brechungsindex eines aus mehreren chemischen Komponenten bestehenden Materials im Röntgenbereich weicht nur geringfügig von eins ab und lässt sich schreiben als [21]

$$n = 1 - \delta + i \cdot \beta \quad (3.2)$$

wobei

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2} \cdot \sum_j \frac{\rho_j}{M_j} \cdot (Z_j + f_j'), \quad (3.3)$$

$$\beta = \frac{r_0 \lambda^2 N_A}{2\pi} \cdot \sum_j \frac{\rho_j}{M_j} \cdot f_j'' \quad (3.4)$$

Hierbei bezeichnen Z_j die Atomzahl, M_j die molare Masse und ρ_j die Dichte des j -ten Elements. Weiterhin sind N_A die Avogadrozahl und $r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2$ der klassische Elektronenradius. Der komplexe Atomformfaktor

$$f_j = Z_j + f_j' + i f_j'' \quad (3.5)$$

berücksichtigt dispersionsabhängige Korrekturen, die durch Einflüsse von Röntgenabsorptionskanten entstehen.

Überschreitet der Einfallswinkel den kritischen Winkel θ_c , so dringt ein Teil des eingestrahnten Röntgenlichts in die Schicht ein. Durch Anwendung des Snelliusschen Brechungsgesetzes für die Luft-Schicht-Grenzfläche ergibt sich der kritische Winkel

der Totalreflexion eines Mediums, das sich aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff mit den relativen Anteilen X_C und X_H zusammensetzt [22]:

$$\theta_c = \lambda \cdot \sqrt{\frac{N_A r_0}{\pi} \rho \frac{X_C (Z_C + f'_C) + X_H (Z_H + f'_H)}{X_C M_C + X_H M_H}} \quad (3.6)$$

Bei Wellenlängen im Röntgenbereich kann $f' = 0$ angenommen werden [22] und mit $X_H = 1 - X_C$ ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Massendichte des Films ρ und dem Totalreflexionswinkel θ_c :

$$\rho = \frac{\pi^2 c^2 \epsilon_0}{3 \lambda^2 N_A e^2} M_C m_e \theta_c^2 \frac{11 X_C + 1}{5 X_C + 1}. \quad (3.7)$$

Bei der Charakterisierung sehr dünner Schichten (< 20 nm Dicke) kann die Massendichte nicht anhand des Winkels der Totalreflexion bestimmt werden. Da der Absorptionskoeffizient des komplexen Brechungsindex im Röntgenbereich selbst bei Totalreflexion nicht gleich null ist, sondern einen Wert von $\beta \approx 10^{-5}$ besitzt, tritt ein Teil der einfallenden Röntgenstrahlung in die Schicht ein und gelangt bis zur Grenzfläche zum Substrat. Dies führt dazu, dass im wesentlichen die Substratdichte den kritischen Winkel der Totalreflexion beeinflusst [21].

Auch bei einer inhomogenen Schichtstruktur, bestehend aus Interface-, Bulk- und Oberflächenbereich (siehe Kapitel 2.1.4) wird allgemein der kritische Winkel bzw. die Dichte des dichtesten Schichtbereiches und nicht eine gemittelte Dichte bestimmt.

In beiden Fällen erfordert die exakte Dichtebestimmung eine differenzierte Modellierung des Schichtaufbaus sowie einen Fit theoretisch berechneter an experimentell gemessene Reflektivitätskurven [22].

Beim Eindringen der Welle in die Schicht kommt es zu Reflexionen an der Ober- und Unterseite, die zu winkelabhängigen Interferenzen führen. Nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz ergeben sich folgende Bedingungen für das k -te Interferenzmaximum, wenn θ_i den Einfallswinkel, d die Schichtdicke und k eine beliebige ganze Zahl angibt [23]:

$$\theta_i^2 = \theta_c^2 + \frac{\lambda^2}{4d^2} (k + 1/2)^2 \quad \text{wenn } n_{\text{Film}} < n_{\text{Substrat}} \quad (3.8)$$

$$\theta_i^2 = \theta_c^2 + \frac{\lambda^2}{4d^2} k^2 \quad \text{wenn } n_{\text{Film}} > n_{\text{Substrat}} \quad (3.9)$$

Für $\theta_i > 2\theta_c$ ist der Abstand zwischen zwei Interferenzmaxima $\Delta\theta \approx \lambda/2d$. Die Schichtdicke kann somit aus dem Abstand zweier benachbarter Interferenzmaxima abgeleitet werden. Dieses Prinzip wurde von L. G. Parratt auf komplexere Schichtsysteme verallgemeinert [24]. Liegen in der Messung Interferenzen über einen großen Winkelbereich vor, lässt sich die Dicke mit einer sehr hohen Genauigkeit von ca. 0.1 nm ermitteln.

Eine Rauigkeit σ führt teilweise zu einer diffusen Streuung der einlaufenden Welle, so dass die reflektierte Intensität noch mit einem Abschwächungsfaktor versehen werden muss. Die Rauigkeiten aller beteiligten Grenzflächen können durch einen Fit der Reflexionskurven bestimmt werden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein XRD-System des Typs Bede D1 verwendet. Das Reflektometer wird mit Cu K_α -Strahlung ($\lambda = 0.154$ nm) betrieben und ist mit einer kollimierenden Parabol-Mehrschicht-Optik ausgestattet. Diese erzeugt einen parallelen und monochromatischen Primärstrahl mit einer Divergenz von etwa 0.02° . Weiterhin liefert die Konfiguration einen dynamischen Intensitätsbereich von 10^7 . Die Datenanalyse wurde mit einer kommerziellen Bede REFS Software durchgeführt, welche einen rekursiven Formalismus der Fresnel-Formeln zur Berechnung der Reflexionsintensitäten benutzt [25].

3.2.2 Laserakustische Prüfmethode

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Kohlenstoffschichten wurde die am FhG-IWS entwickelte laserakustische Prüfmethode eingesetzt [26, 27]. Die Methode basiert auf der Erzeugung von akustischen Oberflächenwellen, deren elastische Vibrationen sich entlang der Materialoberfläche ausbreiten. Die Fortbewegung einer Welle erfolgt mit einer spezifischen Amplitude, die sich exponentiell mit der Materialtiefe verringert. Wird eine hochfrequente Welle induziert, so verringert sich die Eindringtiefe der Welle in das Material und die Phasengeschwindigkeit der Welle wird bei der Untersuchung von Schichten vorwiegend vom Filmmaterial determiniert. Niederfrequente Anregungen dringen dagegen tiefer in das Schichtsystem ein und die entstehenden Wellen bewegen sich mit Geschwindigkeiten, die durch die elastischen Eigenschaften und die Dichte des Substrats bestimmt werden. Dies impliziert für beschichtete Substrate eine Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit von der Frequenz. Die laserakustische Prüfmethode misst diese sog. Dispersion φ und verknüpft sie über eine Datenanalyse mit Parametern des Schichtsystems.

φ ($f = 0$) repräsentiert dabei die Phasengeschwindigkeit im Substrat, während die Steigung der Dispersionskurve Informationen über den Film enthält. Diese zwei Mess-

parameter ermöglichen die Bestimmung eines Substrat- sowie eines Schichtparameters. Zur Analyse des Elastizitätsmoduls der Schicht muss deren Dicke bestimmt und beim Auswerteverfahren berücksichtigt werden. Die Massendichte der Schicht geht über eine empirische Korrelation zwischen Elastizitätsmodul und Dichte in die Auswertung ein [26].

Der experimentelle Aufbau der Methode ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Ein Stickstoff-Laser ($\lambda = 337 \text{ nm}$) erzeugt eine kurze Erwärmung von 0.5 ns Dauer in der Laserbrennlinie auf der Materialoberfläche. Der Laserstrahl wird dabei über eine zylindrische Linse auf die Probe fokussiert. Die kurze Aufheizung im Laserfokus bewirkt eine Ausbreitung des Materials und erzeugt so eine hochfrequente Vibration, die sich entlang der Oberfläche ausbreitet. Diese wird durch einen piezoelektrischen Detektor mit einer Bandweite von 250 MHz nachgewiesen. Ein Oszilloskop zeichnet die zeitliche Dynamik der laserakustischen Impulse auf. Um eine genaue Messung der Dispersion zu gewährleisten, sind Probe und Detektor auf einem Verschiebetisch befestigt, der sich senkrecht zum einfallenden Laserstrahl bewegen lässt.

Der Messprozess startet mit zwei laserakustischen Signalen $u_{j=1,2}(t)$ für verschiedene Abstände zwischen Laserfokus und Detektor. Für ein beschichtetes Material setzt sich der detektierte Impuls aus einer Überlagerung von Wellen verschiedener Frequenz zusammen und ist daher für unterschiedliche Abstände verschieden. Um eine Dispersionskurve aus den detektierten Signalen ableiten zu können, wird eine komplexe Fourier-Transformation vorgenommen:

$$U_j(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} u_j(t) \exp(i\omega t) dt \quad (3.10)$$

Die Länge des komplexen Vektors $U_j(f)$ charakterisiert das Amplitudenspektrum, sein Phasenwinkel $\Phi_j(f)$ in der komplexen Ebene hingegen das Phasenspektrum. Mit der Relation

$$\varphi(f) = \frac{(x_2 - x_1) f 2\pi}{\Phi_2(f) - \Phi_1(f)} \quad (3.11)$$

ergibt sich die frequenzabhängige Phasengeschwindigkeit $\varphi(f)$ [28]. Diese wird über ein Fitverfahren mit den Schichtparametern verknüpft.

Die Dispersionskurve einer etwa 3 nm dicken Kohlenstoffschicht steigt innerhalb eines Frequenzbereiches von 200 MHz nur um 2 m/s an [27]. Dies legt gewisse Forderungen für die Untersuchung von ultradünnen Schichten nahe. Einerseits muss die Analyse eines großen Frequenzbereiches bei der Messung gewährleistet sein. Andererseits

sollte die Phasengeschwindigkeit so genau wie möglich gemessen werden, um die Stetigkeit der Dispersionskurve sicherzustellen. Bei dem hier verwendeten Aufbau liegt der Fehler für eine Messdistanz von 20 mm bei $|\Delta\varphi/\varphi| < 10^{-5}$. Dies wird als ausreichend für die Applikation auf Schichten weniger Nanometer Dicke bewertet. Weiterhin lassen sich große Frequenzen von über 200 MHz unter Verwendung von einkristallinen Siliziumsubstraten erzeugen.

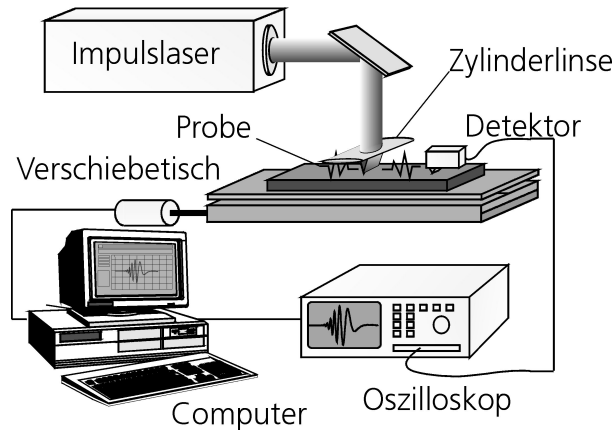


Abbildung 3.9: Messaufbau der laserakustischen Prüfmethode (schematisch, aus [27]).

3.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS = X-Ray Photoelectron Spectroscopy) beruht auf dem äußeren Photoeffekt, d. h. der Ablösung von Elektronen durch Beschuss mit Photonen. Die Röntgenstrahlung der Anregungsquelle besitzt eine Energie von über 100 eV [29]. In Abbildung 3.10 ist die idealisierte Photoemission von Festkörpern dargestellt.

Für die kinetische Energie der emittierten Elektronen im Vakuum ergibt sich:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi_{\text{S}}, \quad \text{wobei } \Phi_{\text{S}} = E_{\text{V}} - E_{\text{F}} \quad (3.12)$$

Hierbei bezeichnen $h\nu$ die Photonenenergie und E_{B} die auf die Fermi-Energie E_{F} bezogene Bindungsenergie. Φ_{S} charakterisiert die Differenz der Bindungsenergien zwischen Vakuum- und Fermi-Niveau und ist bestimmt durch die Austrittsarbeit des Spektrometers. Daher wird die Energiegleichung häufig über die Messung einer Referenz mit bekannter Bindungsenergie vorgenommen. Die Betrachtung von Energiedifferenzen zwischen Probe und Referenz setzt keine Kenntnis der Austrittsarbeit voraus. Durch Vergleich der experimentell beobachteten Bindungsenergien mit tabellarischen

Werten kann eine Elementanalyse des untersuchten Materials vorgenommen werden [29]. Ein typische Übersichtsspektrum einer Metalloberfläche setzt sich im wesentlichen aus folgenden Beiträgen zusammen [29]:

- Im Bereich hoher kinetischer Energien treten typische Strukturen durch Photoemission aus dem Valenzband auf, die charakteristisch für die Bindungen der Atome nahe der Festkörperoberfläche sind,
- zu niedrigeren Energien hin erscheinen Rumpfniveaulinien, die der Emission von Elektronen aus der L- bzw. K-Schalen entsprechen,
- weiterhin treten in diesem Bereich Augerelektronen auf, da der Auger-Prozess ein Folgeprozess der Photoemission ist,
- das niederenergetische Spektrum umfasst die Detektion von Sekundärelektronen, die durch photoemittierte Elektronen sekundär angeregt wurden sowie Photoelektronen, die elektronische oder vibratorische Energieverluste erfahren haben.

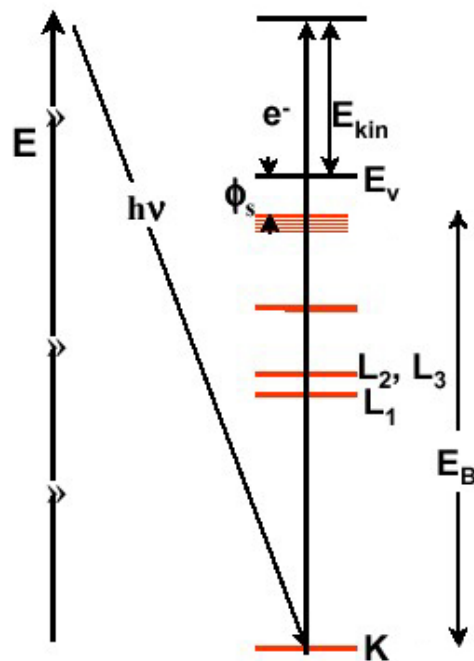


Abbildung 3.10: Schema des idealisierten Photoionisationsprozesses für Festkörper [30].

Mittels XPS können alle Elemente mit einer Ordnungszahl von $Z > 2$ nachgewiesen werden. Die Messmethode arbeitet zerstörungsfrei mit typischen Informationstiefen von weniger als 4 nm [31]. Diese kann über den Winkel ϑ zwischen Probennormale und Detektor beeinflusst werden, da sich die Austrittstiefe der Photoelektronen z mit $\cos \vartheta$ verringert. Weitere Details zu dieser Analyseverfahren finden sich in Referenz [31].

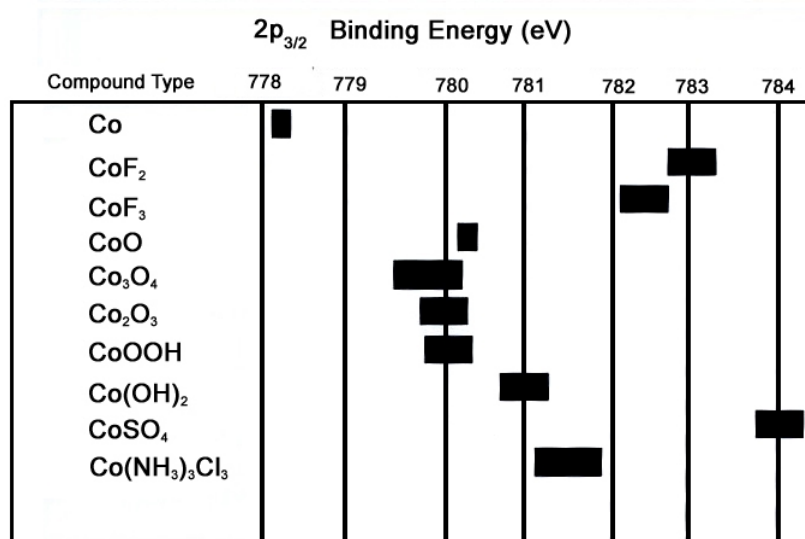


Abbildung 3.11: Typische Bindungsenergien von ausgewählten Co-Verbindungen (aus [32]). Es ist zu erkennen, dass oxidische Co-Verbindungen höhere Bindungsenergien als metallisches Co besitzen.

Für diese Analysen wurde ein Spektrometer des Typs Physical Electronics 5600 LS mit monochromatischer Al K_α-Strahlung ($h\nu = 1486.6$ eV) verwendet. Die Oberflächenempfindlichkeit der Messungen konnte durch den gewählten Austrittswinkel von 16° optimiert werden. Um Informationen bzgl. der Bedeckungsqualität aufgebrachter Kohlenstoffschichten zu erhalten, war die Aufnahme energieaufgelöster Spektren des Co 2p^{3/2}-Rumpfniveaus von großem Interesse. Die von der Kohlenstoffschicht geschützte magnetische Legierung auf Speicherplatten besteht zu etwa zwei Drittel aus Cobalt und bildet entsprechende Oxidationsprodukte bei Durchlässigkeit des Schutzfilms aufgrund von nicht bedeckten Stellen (sog. „pin-holes“) aus. Diese können im XPS-Spektrum ausgemacht werden und charakterisieren eine Korrosion des darunterliegenden metallischen Materials. Poröse Bereiche besitzen Durchmesser von wenigen Nanometern und sind daher nur sehr schwer visuell auffindbar [33]. In Abbildung 3.11 sind die Bindungsenergien von ausgewählten Co-Verbindungen angegeben. Oxidische Co-Verbindungen unterscheiden sich durch eine erhöhte Bindungsenergie von metallischem Cobalt und liefern daher einen klaren Hinweis auf Co-Korrosion im XPS-Spektrum.

3.2.4 Augerelektronenspektroskopie

Eine Lochbildung im Rumpfniveaubereich durch Anregung mit Photonen oder Elektronen wird von Folgeprozessen begleitet. Das Loch wird von einem Elektron aus einer höherliegenden Schale aufgefüllt, die nun freiwerdende Energie kann über zwei Prozesse abgegeben werden [29]:

- Entweder sie wird auf ein weiteres Elektron übertragen, welches dadurch das Material mit einer spezifischen kinetischen Energie verlassen kann (Auger-Prozess, Abbildung 3.12)
- oder sie wird in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung emittiert (Röntgenfluoreszenz).

Dabei ist die Ausbeute an Augerelektronen bei leichten Elementen besonders hoch, während für schwere Elemente der Röntgenprozess überwiegt. Die kinetischen Energien der Augerelektronen eines KLL-Übergangs ergeben sich näherungsweise aus folgendem Zusammenhang:

$$E_{\text{kin}}(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2) \quad (3.13)$$

$E(L_2)$ bezeichnet dabei die effektive Bindungsenergie des emittierten Augerelektrons, die stark von der des neutralen Atoms abweicht, da starke Wechselwirkungen zwischen den beiden Endzustandslöchern im Atom auftreten. Die Energien $E(K)$ und $E(L_1)$ sind in erster Näherung die entsprechenden Bindungsenergien des neutralen Atoms. Die kinetische Energie der Augerelektronen ist also nur von den Energien der am Auger-Prozess beteiligten Orbitale abhängig und nicht von der Energie der anregenden Strahlung [29].

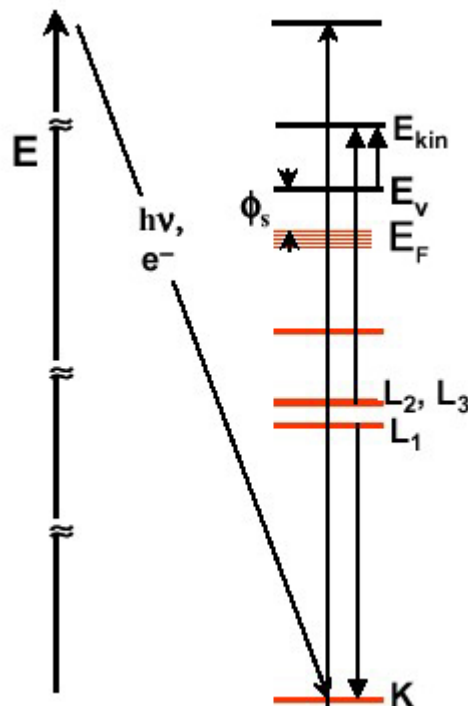


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses [30].

Die Spektren in der Augerelektronenspektroskopie (AES = Auger Electron Spectroscopy) werden als differenzierte Spektren dargestellt, welches den Vorteil hat, dass auch kleinere Peaks im Spektrum sichtbar gemacht werden.

Wird ein feinfokussierter Elektronenstrahl als Primäranregung (1-25 keV) über die Oberfläche gerastert, so lassen sich zusätzlich zur chemischen Analyse auch „Auger-Bilder“ erzeugen, indem elementspezifische Augerelektronen detektiert werden. Dieses Verfahren wird als Rasteraugermikroskopie (SAM = Scanning Auger Microscopy) bezeichnet und wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung von HCA-spezifischen Makropartikeln verwendet. Dafür kam ein Spektrometer des Typs Physical Electronics Smart 200 zum Einsatz [34]. Während die erreichbaren Informationstiefen mit denen der XPS vergleichbar sind, liegt die Halbwertsbreite der lateralen Auflösung für die SAM bei etwa 50 nm.

3.2.5 Sekundärionenmassenspektrometrie

Bei der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS = Secondary Ion Mass Spectrometry) erfolgt der Beschuss einer festen oder flüssigen Oberfläche mit Primärionen und eine anschließende massenspektrometrische Analyse der abgetragenen Sekundärionen [29]. Die Energie der Primärionen (typischerweise Cs^+ , Ga^+ , O_2^+ oder Ar^+) liegt im Bereich von 1 bis 20 keV. Honig [35] stellte für eine mittlere Primärionenenergie von 10 keV eine Eindringtiefe von etwa 10 nm fest.

Das durch den Energieübertrag zerstäubte (gesputterte) Material verlässt die Oberfläche vorwiegend in Form von Neutralteilchen (Atome, Moleküle und Fragmente) und nur zu einem geringen Teil in ionisierter Form. Die Ionenausbeute ist stark matrixabhängig, d. h. die Bildung positiver Ionen wird beispielsweise stark durch die Präsenz elektronegativer Atome wie Sauerstoff in der Matrix erhöht [29]. Dies erfordert für eine quantitative Auswertung eine Kalibrierung mittels geeigneter Referenzproben. Die emittierten Ionen stammen ausschließlich aus den obersten 3-5 Atomlagen der Oberfläche, da hier eine gewisse, wenn auch sehr geringe Wahrscheinlichkeit für eine Ionisierung besteht [36].

Bei der praktischen SIMS-Arbeit wird der Sekundärionenstrom I^+ oder I^- , je nachdem welche Sekundärionensorte nachgewiesen wird, gemessen [37]. Die SIMS-Grundgleichung (engl.: basic SIMS equation) liefert einen Zusammenhang zwischen dem Sekundärionenstrom und den Geräte- und Probenparametern [37]:

$$I^+ = T \cdot S \cdot R^+ \cdot I_p \quad (3.14)$$

Dabei gehen der Transmissionsfaktor T des SIMS-Gerätes und der Primärionenstrom I_p als Geräteparameter sowie die Zerstäubungsausbeute S und die Ionisierungswahrscheinlichkeit R^+ als Probenparameter ein. Ein großer Vorteil der SIMS liegt in der guten Nachweisbarkeit von leichten Elementen wie H, B und Be.

Bei der SIMS-Analyse können zwei verschiedene Betriebsvarianten unterschieden werden:

1. Dynamische SIMS

Bei der dynamischen SIMS wird mit Primärionenstromdichten bis zu 1 A/cm^2 und entsprechend sehr hohen Sputterraten gearbeitet. Dies wird zum einen durch die Erhöhung des Primärionenstroms, zum anderen durch eine Feinfokussierung des Primärionenstrahls auf einige μm^2 erreicht. Wird der Strahl über einen Probenausschnitt gerastert, entsteht ein Krater. Der kontinuierliche Abtrag der Probe während der Messzeit liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe (Tiefenprofil) [29].

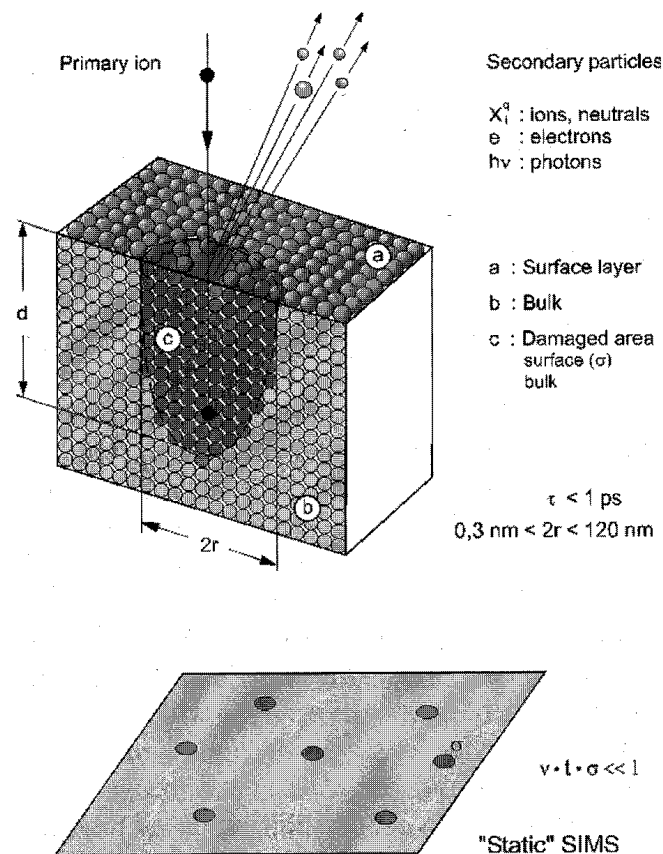


Abbildung 3.13: Konzept der statischen Sekundärionenmassenspektrometrie (aus [38]). Der Primärionenbeschuss führt zu einer Beschädigung der Oberfläche sowie zur Emission von Oberflächenatomen und -molekülen, Elektronen und Photonen. Der beschädigte Bereich kann durch den Querschnittsparameter σ beschrieben werden. Da die eingesetzte Primärionendosis vt bei statischer SIMS sehr gering ist, kann die Wahrscheinlichkeit eines Beschusses von bereits beschädigten Bereichen vernachlässigt werden.

2. Statische Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Die statische Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS, ToF = Time-of-Flight) verwendet demgegenüber einen gepulsten Strahl mit sehr geringer Primärionenstromdichte ($\approx 10^{-9}$ A/cm²). In diesem Fall ist die Anzahl der abgetragenen Teilchen pro Sekunde (Sputterrate) sehr klein, so dass nur ein Bruchteil der obersten Monolage durch den Primärionenstrahl abgetragen wird. Auf diese Art können Informationen über die chemische Zusammensetzung der obersten Monolage quasi zerstörungsfrei ermittelt werden. In Abbildung 3.13 ist das Konzept der statischen SIMS graphisch dargestellt. Wird dieser Prozess mit dem Einsatz eines Sputterstrahls niedriger Energie (einige keV) kombiniert, können Tiefenprofile der chemischen Materialzusammensetzung aufgenommen werden.

Das Prinzip der Flugzeit-SIMS basiert darauf, dass durch die Messung der Flugzeiten der Sekundärionen für die Strecke von der Oberfläche bis zum Detektor die Masse der jeweiligen Teilchen sehr genau bestimmt werden kann. Die Attraktivität des TOF-SIMS-Verfahrens liegt vor allem in seiner hohen Nachweisempfindlichkeit ($m/\Delta m \approx 10^5$) und dem großen zugänglichen Massenbereich [39].

Die hohe Oberflächenempfindlichkeit der SIMS-Technik von 1-3 Monolagen (~ 1 nm) der untersuchten Probe ermöglicht eine relativ hohe Tiefenauflösung bei Sputter-Tiefenprofilen [40]. Damit können auch Strukturen mit geringem Querschnitt, wie z. B. ultradünne Schichten oder Interface-Bereiche zwischen benachbarten Materialien eines Schichtsystems einer differenzierten chemischen Analyse unterzogen werden. Um den auftretenden SIMS-Matrixeffekt zu reduzieren, wurden bei den hier vorgenommenen Messungen charakteristische MCs^+ -Sekundärionen detektiert, die aus einer molekularen Verbindung zwischen einem rückgestreuten oder erneut freigesetzten Primär-Cs-Ion und einem gesputterten, ungeladenen Atom M bestehen. Die Entstehung dieser ionisierten Cäsids ist deutlich matrixunabhängiger als die Ionisierungswahrscheinlichkeit atomarer Teilchen.

Für die dynamischen SIMS-Tiefenprofile von Kohlenstoffschichten wurde in dieser Arbeit ein Gerät vom Typ CAMECA IMS 5f, ausgestattet mit einer Cs^+ -Primärionenquelle verwendet. Der Primärstrahl wurde auf eine Energie von 3.2 keV und einen Strom von 6 nA eingestellt. Die analysierte Probenoberfläche betrug $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Aus der Analyse einer Referenzschicht ergab sich eine Sputterrate von ca. 0.006 nm/s. Hierbei wurde eine Korrelation zwischen Ionenstromdichte und Sputterausbeute angenommen. Die Konzentrationsquantifizierung der detektierten MCs^+ -Signalintensitäten basierte auf relativen Empfindlichkeitsfaktoren (RSF = Relative Sensitivity Factor), die mittels ERDA- und Mikrosonden-Untersuchungen an kohlenstoffbasierten Schichten (Schichtdicken $> 1 \mu\text{m}$) gewonnen wurden.

Für die Aufnahme der ToF-SIMS-Tiefenprofile kam ein Spektrometer des Typs ION-TOF ToF-SIMS IV zum Einsatz. Das Gerät wurde in einem Zweistrahl-Modus betrieben. Dabei erzeugt ein niederenergetischer Cs⁺-Sputterstrahl (1 keV, 15 nA) einen Krater im Material. Das Zentrum dieses Kraters wird durch einen gepulsten Ga⁺-Strahl (15 keV) analysiert. Sputter- und Analyseprozess verlaufen hierbei alternierend. Die gerasterten Flächen betragen 300×300 μm² für den Sputterstrahl bzw. 50×50 μm² für den Analysestrahl. Detektierte Signalintensitäten setzen sich aus der Integration eines kompletten Scans über die Analysefläche zusammen. Die angegebene Sputtertiefe entspricht der Anzahl von Scans über die Kraterfläche.

Eine ausführliche Darstellung des Messverfahrens, der theoretischen Grundlagen, Spektreninterpretation sowie Anwendungen der Methode befinden sich in Referenz [41].

3.2.6 Ramanspektroskopie

Ein Standardverfahren zur schnellen und zerstörungsfreien Charakterisierung von Kohlenstoffschichten ist die Ramanspektroskopie [4]. Die folgende Darstellung ihrer physikalischen Grundlagen orientiert sich an Referenz [42].

Werden Moleküle mit monochromatischem Licht bestrahlt, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind (Abbildung 3.14).

Folgende Möglichkeiten ergeben sich für die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie:

- Beim elastischen Stoß eines Photons mit der Energie $h\nu_0$ verändert sich der Energiezustand des bestrahlten Moleküls nicht. Die Frequenz der Streustrahlung entspricht der Frequenz der Lichtquelle. Diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.
- Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine erhöhte Schwingungsenergie. Das Streulicht weist eine geringere Frequenz und damit eine verminderte Photonenenergie auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden Stokes-Linien genannt.
- Der Stoß führt zu einer geringeren Energie des Moleküls. Die Frequenz des gestreuten Lichts ist erhöht. Dieser Fall kann nur dann eintreten, wenn sich das Molekül vor dem Stoßprozess in einem angeregten Zustand befindet. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet.

Die beiden letzten Varianten der Streuung von Licht an Molekülen stellen den Raman-Effekt dar.

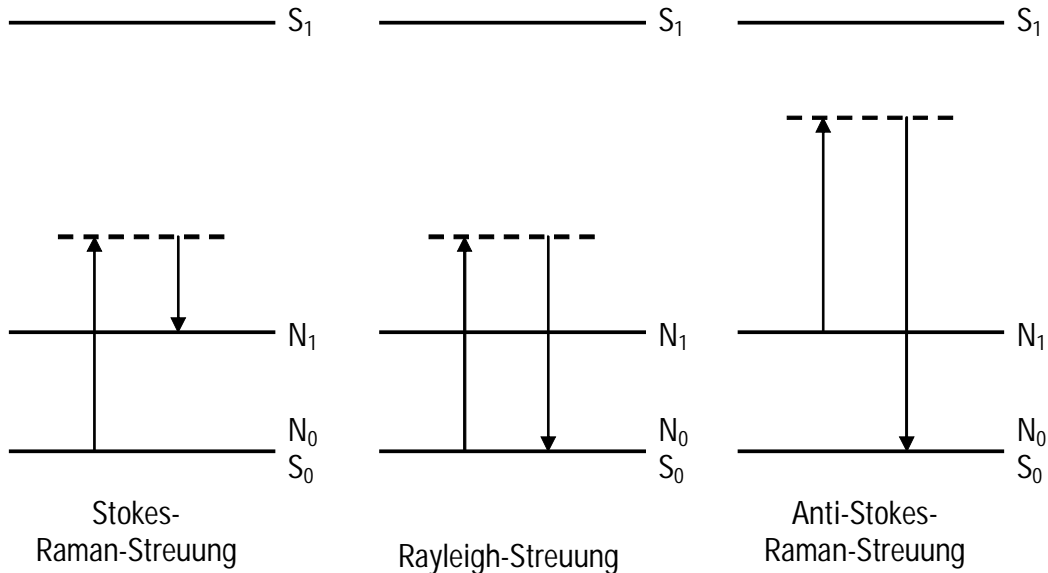


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Energiezustände bei Rayleigh- und Raman-Streuung [42]. Bei der Raman-Streuung kann die Wellenlänge des eingestrahlichten Lichts zum langwelligen Spektralbereich (Stokes-Raman-Streuung) oder kurzwelligen Spektralbereich (Anti-Stokes-Raman-Streuung) verschoben sein. In der Darstellung kennzeichnet S_0 den elektronischen Grundzustand, N_0 den Schwingungsgrundzustand, S_1 den 1. elektronischen Anregungszustand und N_1 den 1. schwingungsangeregten Zustand.

Damit ein Molekül zur Strahlungsabsorption und -emission in der Lage ist, muss seine Energieänderung mit einer Veränderung seines elektrischen Dipolmoments verbunden sein. Das von der einfallenden Welle in erster Näherung induzierte Dipolmoment αE (α : Polarisierbarkeit) kann sich mit einem bereits vorhandenen permanenten Dipolmoment μ^0 überlagern zu einem gesamten elektrischen Dipolmoment:

$$\mu = \mu^0 + \alpha E \quad (3.15)$$

Da bei der Wechselwirkung von Molekülen mit Photonen der Gesamtdrehimpuls im elektronischen Grundzustand konstant bleiben muss, können nur bestimmte Übergänge induziert werden. Allgemein gilt, dass für ein Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen im Infrarot-Spektrum verboten sind und alle Schwingungen, die antisymmetrisch sind, im Raman-Spektrum verboten sind.

Eine IR-Absorption findet statt, wenn die Normalschwingung q (Auslenkung des Molekülkerns aus seiner Ruhelage) eine Änderung des Dipolmoments μ bewirkt. Die Intensität der IR-Schwingungsbande I_{IR} ist proportional zur Änderung des Dipolmoments mit der Normalkoordinaten q :

$$I_{\text{IR}} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0^2 \quad (3.16)$$

Die Normalschwingung eines Moleküls ist Raman-aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit α während der Schwingung ändert. Die Intensität einer Raman-Bande I_{Raman} ist proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit mit der Normalkoordinaten q :

$$I_{\text{Raman}} \sim \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2 \quad (3.17)$$

Die Analyse von amorphen Kohlenstoffschichten wird typischerweise bei Anregungswellenlängen zwischen 229 nm und 785 nm durchgeführt [43]. Die Ramanspektren zeigen allgemein drei charakteristische Peaks. Der G-Peak bei etwa 1560 cm^{-1} entsteht aufgrund von planaren Streckschwingungen durch sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome in Ringen und Ketten. Der D-Peak tritt bei ca. 1360 cm^{-1} im Spektrum auf und repräsentiert zentrosymmetrische Streckschwingungen von 6-fach aromatischen Ringen, die aus sp^2 -koordinierten Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Beide Peaks erscheinen bei Einstrahlung von Licht im sichtbaren Spektralbereich (z. B. $\lambda = 488 \text{ nm} / 514 \text{ nm}$, Abbildung 3.15). Bei Anregung im UV-Bereich erscheint zusätzlich der T-Peak bei etwa 1060 cm^{-1} durch Anregung von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.

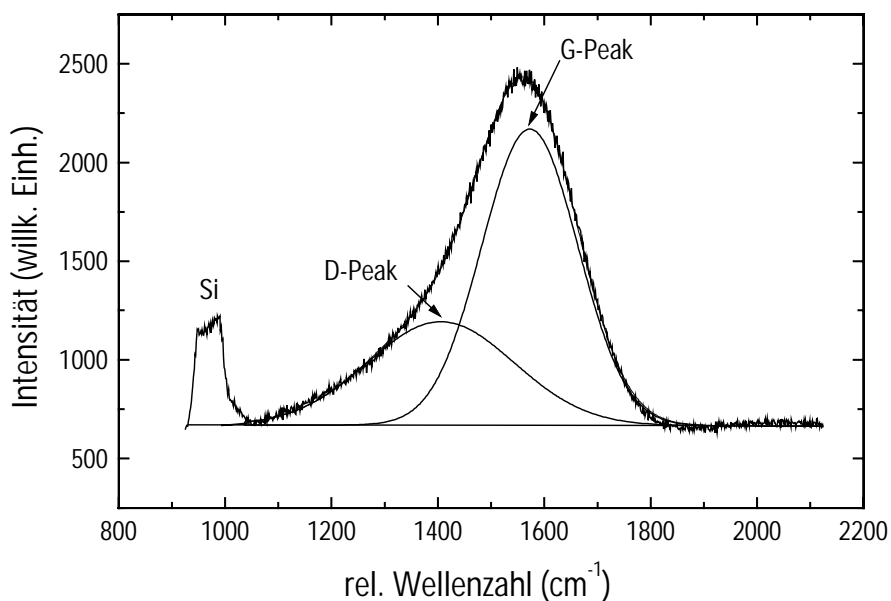


Abbildung 3.15: Ramanspektrum einer Kohlenstoffschicht auf Silizium-Substrat bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 514 \text{ nm}$ [4].

Im sichtbaren Spektralbereich besitzen die π -Bindungen einen erhöhten Wirkungsquerschnitt und dominieren das Ramanspektrum, während die σ -Bindungen unsichtbar bleiben. Somit ist die VIS-Ramanspektroskopie lediglich sensitiv auf die Konfiguration und Ordnung der sp^2 -hybridisierten Atome. Wird die Anregungsenergie erhöht, ergeben sich zwei Effekte: Erstens wird die Anregung von sp^2 -Konfigurationen mit einer größeren Bandlücke möglich, zweitens werden die Moden der σ -Zustände von Kohlenstoffpaaren sichtbar [43].

Ferrari et al. [44, 45] haben gezeigt, dass eine Interpretation von Kohlenstoff-Ramanspektren, die bei diskreten Wellenlänge aufgenommen werden, Schwierigkeiten bereitet und allgemein unzuverlässig ist. Wird eine Kohlenstoffschicht gewissen Bedingungen ausgesetzt, wie z. B. Temperaturgradienten durch Tempern oder beim Beschichtungsprozess, kann sich die sp^2 -Konfiguration (Clusterisierung) unabhängig vom sp^3 -Anteil des gebundenen Kohlenstoffs ändern. Dies führt zu einer Vielzahl von möglichen Ramanspektren für einen bestimmten sp^3 -Gehalt in der Schicht und damit zu einer Nichteindeutigkeit der Zuordnung zwischen Raman- und Schichtparametern [46]. Dieses Phänomen wird „Hystereseeffekt“ genannt [44].

Eine zuverlässige Ramananalyse wird durch die Verwendung von unterschiedlichen Anregungswellenlängen gewährleistet. Der wichtigste Parameter ist in diesem Zusammenhang die Position des G-Peaks. Abbildung 3.16 verdeutlicht für unterschiedlich hergestellte Schichttypen, dass sich die G-Position annähernd linear als Funktion der Anregungswellenlänge ändert. Die sog. G-Peak-Dispersion wird somit als Steigung der wellenlängenabhängigen Peakposition definiert und reduziert sich bei zwei verwendeten Wellenlängen zu [46]:

$$\text{G- Peak - Dispersion} = \frac{\text{G- Position}(\lambda_1) - \text{G- Position}(\lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (3.18)$$

Die Dispersionssteigung erweist sich als proportional zum Grad der Unordnung, den das untersuchte Material im Hinblick auf eine graphitische Kristallstruktur zeigt [45]. Der G-Peak von nano-kristallinem Graphit, dessen Struktur zu 100 % aus sp^2 -Ringen besteht, zeigt eine wellenlängenunabhängige Position bei etwa 1600 cm^{-1} . Hochgradig ungeordnete Systeme wie beispielsweise ta-C oder ta-C:H, die einen signifikanten Anteil von sp^2 -Ketten sowie einen hohen sp^3 -Kohlenstoffbindungsanteil besitzen, können G-Positionen von bis zu 1690 cm^{-1} bei UV-Anregung erreichen [46].

Die Betrachtung der G-Peak-Dispersion ermöglicht eine zuverlässige Analyse der Bindungsstruktur aller kohlenstoffbasierten Systeme. Lediglich für die Charakterisierung von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten mit moderatem sp^3 -Gehalt ist eine Einwellenlängen-Ramananalyse sinnvoll, da die Schichtstruktur im wesentlichen vom

Wasserstoffgehalt bestimmt wird. Dies ist mit einem geringen Hystereseeffekt dieses Typs verbunden [44].

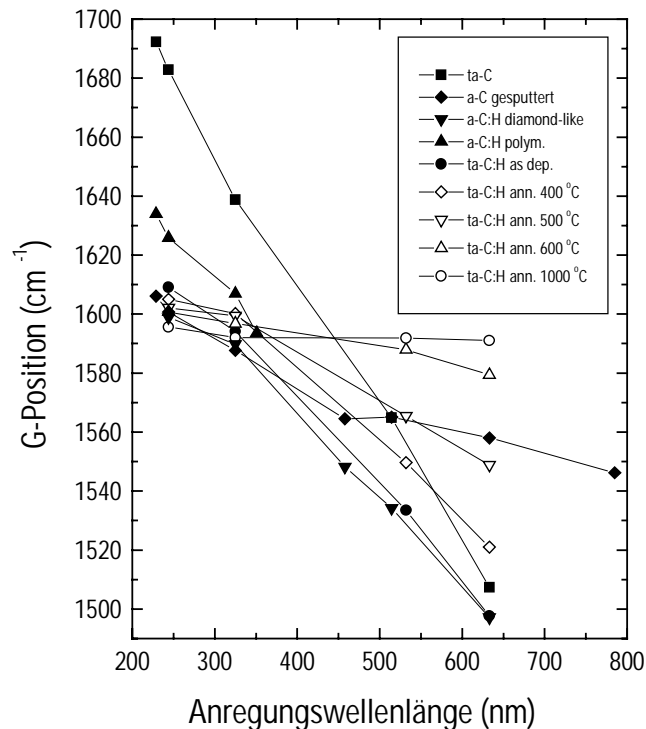


Abbildung 3.16: Position des G-Peaks als Funktion der Anregungswellenlänge (G-Peak-Dispersion) für unterschiedlich hergestellte Schichttypen [45].

Für die Mehrwellenlängen-Untersuchung der G-Position von wasserstofffreien HCA-Schichten kamen zwei Renishaw Micro Raman 1000 Spektrometer mit Anregungswellenlängen von 514.5 nm und 244 nm zum Einsatz. Die Einwellenlängen-Messungen der wasserstoffhaltigen MHC-Schichten wurden an einem Dilor LabRam bei einer Wellenlänge von 488 nm durchgeführt. Die gemessenen Spektren wurden mit zwei Gauss-Verteilungen für D- und G-Peak gefittet.

Eine umfassende Darstellung zu Technik und Anwendung der Ramanspektroskopie findet sich in Referenz [47].

3.2.7 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Im Gegensatz zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die charakteristische Bindungsenergien in Atomen und Molekülen für die chemische Materialanalyse ausnutzt, basiert die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS = X-ray Absorption

Spectroscopy) auf der Anregung kernnaher Elektronen in unbesetzte elektronische Zustände. Die Methode erfordert eine monochromatische, durchstimmbare Energiequelle hoher Intensität, wie sie durch Synchrotronstrahlung von Speicherringen bereitgestellt wird. Ein Vorteil der XAS gegenüber der XPS ist der Nachweis schärferer Feinstrukturen im detektierten Spektrum.

Das Prinzip der XAS beruht auf einer Bestimmung des Röntgenabsorptionskoeffizienten μ als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ bei einem festen Bestrahlungswinkel ϑ [48]. Da die optische Anregung eines Rumpfniveauelektrons eine minimale Photonenenergie erfordert, die der Bindungsenergie entspricht, geht die Überschreitung dieser Energieschwelle mit einem erhöhten Absorptionsquerschnitt einher. Dies impliziert die Entstehung von elementspezifischen Röntgenabsorptionskanten, welche charakteristisch für die Anregung von Elektronen aus K, L, M, ...-Schalen sind. Während das Auftreten einer charakteristischen Kante das Vorhandensein eines chemischen Elementes verrät, gibt der XANES-Bereich (XANES = X-ray Absorption Near Edge Structure, Feinstrukturen nahe der Absorptionskante) vor allem Aufschluss über die chemische Bindungsumgebung. Der sich einige hundert eV darüber hinaus erstreckende EXAFS-Bereich (EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure) lässt eine Analyse der strukturellen Umgebung der absorbierenden Atome zu [49].

Nach Überschreiten der Röntgenabsorptionskante ergibt sich folgendes Absorptionsgesetz für die Intensität I einer monochromatischen Röntgenstrahlung, die ein Medium der Dicke d durchstrahlt [50]:

$$I \sim \exp(-\mu \cdot d), \quad \mu \sim \frac{Z^x}{(h\nu)^3}, \quad 3 < x < 4 \quad (3.19)$$

Hierbei ist μ abhängig von der Kernladungszahl Z und verringert sich mit zunehmender Photonenenergie $h\nu$. Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur hingegen wird von den Energien der unbesetzten Elektronenzustände beeinflusst. Nach Anregung eines kernnahen Elektrons über das Fermi-Niveau rekombiniert das ionisierte Atom innerhalb von 10^{-13} s durch den Übergang eines Valenzelektrons [51]. Die freiwerdende Energie wird bei Elementen mit geringer Kernladungszahl (z. B. Kohlenstoff) mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Emission eines Augerelektrons verwendet. Alternativ kann das entstehende Loch auch durch ein kernnahes Elektron wiederbesetzt werden, wobei die Anregungsenergie in diesem Fall zur Emission eines Valenzelektrons führt. Die Anzahl der erzeugten Sekundärelektronen ist dabei direkt proportional zum Röntgenwirkungsquerschnitt [49]. Sowohl die detektierte Intensität aller emittierten Elektronen (totale Elektronenausbeute) als auch der selektive Nachweis von Elektronen mit defi-

nierter Energie (partielle Elektronenausbeute) in Abhängigkeit der Photonenenergie $h\nu$ führt zu äquivalenten Strukturen im Röntgenabsorptionsspektrum [53]. In Abbildung 3.17 sind die XANES-Spektren der Kohlenstoff-K-Kanten einer mittels gepulster Hochstromvakuumbogenverdampfung (HCA) abgeschiedenen ta-C-Schicht und hochreinem Graphit dargestellt. Die Spektren zeigen einen charakteristischen π^* -Peak bei etwa 285 eV, der durch die Anregung von Elektronen der C1s-Schale in das unbesetzte antibindende π^* -Orbital einer π -Bindung entsteht. Das Auftreten dieses Peaks im Spektrum indiziert die Präsenz von sp^2 -koordinierten Kohlenstoffatomen im Material. Die σ^* -Resonanz, die entsprechend Anregungen in das antibindende σ^* -Orbital einer σ -Bindung repräsentiert, ist für sp^2 -gebundenen Kohlenstoff sensitiver auf die Clustergröße als die π^* -Resonanzen. Daher tritt eine scharfe Kante für diese Resonanz bei amorphem Kohlenstoff nicht auf [53, 54], sondern lediglich ein breiter Peak bei etwa 300 eV [55].

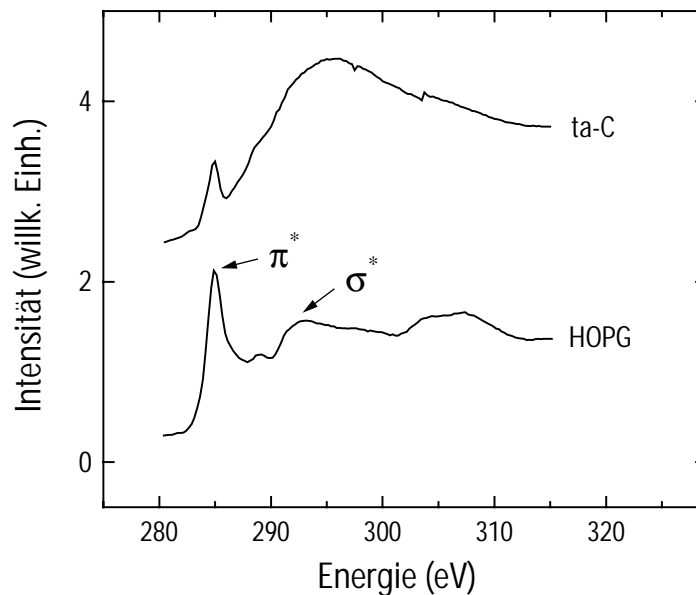


Abbildung 3.17: XANES-Spektren der Kohlenstoff-K-Kanten von ta-C (oben) und hochreinem pyrolytischen Graphit (HOPG, unten). Der π^* -Peak charakterisiert die Anregung von Elektronen in unbesetzte π^* -Orbitale (aus [4]).

Alle C-K-Spektren dieser Arbeit wurden mittels Integration der totalen Elektronenausbeute an der Undulator-Beamline UE52 SGM bei Bessy II (Berlin) aufgenommen. Dabei ist die Informationstiefe durch die Austrittstiefe der Elektronen gegeben und liegt bei etwa 10 nm [52]. Die Energieauflösung des Monochromators betrug ca. 120 meV bei einer Photonenenergie von 800 eV. Der detektierte Probenstrom wurde auf die Photonenintensität normiert. Die Messungen erfolgten im UHV ($p = 8 \cdot 10^{-10}$ bis $3 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei Raumtemperatur.

3.2.8 Rasterkraftmikroskopie

Die Analyse der Oberflächentopographien sowie der mechanischen Schichteigenschaften erfolgte mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM = Atomic Force Microscope). Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine sehr feine Spitze durch die Steuerung von Piezo-Aktuatoren über die zu untersuchende Probe geführt, wobei sie sich entsprechend dem topographischen Profil in vertikaler Richtung bewegt. Die Spitze besteht in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung aus Silizium oder Diamant und befindet sich am Ende eines Federbalkens. Die Auslenkung des Federbalkens wird über einen Laserstrahl von einer Photodiode detektiert, die durch eine Variation am z-Piezo konstant gehalten werden kann. Die Verwertung der an den Piezoaktoren anliegenden Spannung als Bildinformation erlaubt eine hochauflösende Darstellung von Oberflächenprofilen bis in den Subnanometerbereich.

Die Höhenverteilung der Oberflächenpunkte erlaubt die Bestimmung der Rauigkeit, die üblicherweise als Standardabweichung der Verteilung definiert ist:

$$R_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (x_j - x_M)^2} \quad (3.20)$$

Hierbei bezeichnen N die Anzahl der Messpunkte, x_j den Höhenwert des Messpunktes j und x_M den Mittelwert der Verteilung.

Die Rasterkraftmikroskopie gestattet darüber hinaus auch eine mechanische Charakterisierung von ultradünnen Schichten im Dickenbereich weniger Nanometer. Das bei der IBM Mainz entwickelte Verfahren basiert auf der Erzeugung von Kratzern (typischerweise 3) in einem Flächenbereich von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Hierfür wird eine Diamantspitze (Spitzenradius von 50-100 nm) mit einer konstanten Normalkraft von einigen μN verwendet. Um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zu minimieren, kommt ein spezielles Bildsubtraktionsverfahren zum Einsatz, welches die ebenfalls mit der Diamantspitze aufgenommenen Oberflächentopographien vor und nach dem Kratzvorgang voneinander abzieht. Die Besonderheit dieser Methode besteht in der Kompensation von globalen und lokalen Drifteffekten, die aufgrund unvermeidlicher Kriecheffekte der Piezokristalle entstehen.

Die Auswertung der Kratzer erfolgt über eine automatisierte Programmroutine, die ein gemittelttes Querschnittsprofil der erzeugten Kratzer bezüglich Tiefe, Breite und Querschnittsfläche erstellt. Die Kratzhärte ist definiert als Quotient aus Normalkraft F_N und gemittelter Kratzquerschnittsfläche. Da dieses Verhältnis sehr stark vom Zustand der verwendeten Diamantspitze (z. B. Spitzenradius) abhängt, wird eine Vergleichbarkeit lediglich für Proben gewährleistet, die aufeinander folgend in einer gemeinsamen

Messserie analysiert werden. Weiterhin kann die zusätzliche Untersuchung von Referenzproben nützlich sein.

Jüngste Ergebnisse belegen eine substratunabhängige Analyse von Kohlenstoffschichten mit Schichtdicken bis zu 3 nm mit diesem Verfahren [56]. Weiterhin wird eine Korrelation zwischen Kratzhärte und der mittels Einwellenlängen- [57] oder Mehrwellenlängen-Ramanspektroskopie [58] bestimmten Bindungskonfiguration durch die Literatur bestätigt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Messwerte wurden an einem AFM des Typs NanoScope Dimension 3000 der Firma Digital Instruments aufgenommen.

Weitere Details sowie Anwendungen dieses Charakterisierungsverfahrens finden sich in den Referenzen [59-61].

3.2.9 UHV-Tribokammer

Eine tribologische Charakterisierung von lubrizierten Speicherplatten unter anwendungsnahen Bedingungen wurde in einer UHV-Tribokammer vorgenommen. Das System besteht aus einer Platten-Spindel, einem Aktuator, einer Substratheizung sowie einem hochauflösenden Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), die gemeinsam in einer mit Argon gefüllten Kammer aus rostfreiem Stahl integriert sind.

Zur in-situ-Analyse des Kopf-Platte-Interfaces wird die Platten-Spindel bei einem Basisdruck von unter $2.6 \cdot 10^{-6}$ Pa durch einen Gleichstrommotor auf Rotationsgeschwindigkeiten von 50-60 U/min beschleunigt. Ein auf dem Aktuator befestigter Schreib-Lese-Kopf wird dann mit einer definierten Last von 25 mN auf die rotierende Plattenoberfläche gesetzt. Dies führt zu einem kontinuierlichen Kontakt zwischen Kopf und Platte bei einer Relativgeschwindigkeit von 0.2 m/s (sog. „Drag Test“). Aufgrund von tribochemischen Reaktionen entstehen gasförmige Produkte, die mit dem QMS detektiert werden können. Sowohl das Massenspektrum als auch der Reibungskoeffizient der Kontaktpartner werden in kurzen Intervallen von 2 Sekunden computergestützt kontrolliert. Ein sprunghafter Abfall des Reibungskoeffizienten indiziert die Beschädigung des Interface und charakterisiert die Verschleißzeit (Wear Life) der untersuchten Schicht in Bezug auf die gewählten Versuchsbedingungen.

Eine ausführliche Darstellung der beschriebenen Methode mit Applikation auf kohlenstoffbasierte Schichten findet sich in den Referenzen [62, 63].

3.3 Literatur

- [1] J. Mahrholz, . Höfer, T. Jung, Surf. Coat. Technol., eingereicht und akzeptiert
- [2] Persönliche Mitteilung, J. Mahrholz (FhG-IST Braunschweig)
- [3] P. J. Martin, A. Bendavid, Thin Solid Films 394 (2001) 1
- [4] M. Neuhäuser, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2001
- [5] C. Spaeth, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 1998
- [6] G. Y. Yushkov, A. Anders, E. M. Oks, I. G. Brown, J. Appl. Phys. 88 (2000) 5618
- [7] A. Anders, Surf. Coat. Technol. 120 (1999) 319
- [8] R. L. Boxman, V. Zhitomirsky, B. Alterkop, E. Gidalevich, I. Belis, M. Keidar, S. Goldsmith, Surf. Coat. Technol. 86 (1996) 243
- [9] D. A. Karpov, Surf. Coat. Technol. 96 (1997) 22
- [10] T. Schuelke, T. Witke, H.-J. Scheibe, P. Siemroth, B. Schultrich, O. Zimmer, J. Vetter, Surf. Coat. Technol. 120 (1999) 226
- [11] I. G. Brown, Ann. Rev. Mater. Sci. 28 (1998) 243
- [12] B. Petereit, P. Siemroth, H. H. Schneider, H. Hilgers, Surf. Coat. Technol., eingereicht und akzeptiert
- [13] M. Neuhäuser, H. Hilgers, T. Witke, P. Siemroth, Vakuum in Forschung und Praxis, Nr. 4 (2001) 215
- [14] P. Siemroth, T. Schülke, T. Witke, Surf. Coat. Technol. 68-69 (1994) 314
- [15] T. Witke, P. Siemroth, IEEE Trans. Plas. Sci. 27 (1999) 1039
- [16] T. Schülke, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1996
- [17] T. Witke, T. Schülke, J. Berthold, C. F. Mayer, B. Schultrich, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 609
- [18] <http://www.almaden.ibm.com/sst/storage/adt/afc1.shtml>
- [19] Circulus M12 Manual, Balzers Process Systems, 1993
- [20] <http://ia.physik.rwth-aachen.de/methods/xray/www-xray-de.pdf>
- [21] Persönliche Mitteilung, Christoph Schug (IBM)
- [22] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, Phys. Rev. B 62 (2000) 11092
- [23] A. Libassi, A. C. Ferrari, V. Stolojan, B. K. Tanner, J. Robertson, L. M. Brown, Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 772
- [24] L. G. Parratt, Phys. Rev. 95 (1954) 359
- [25] M. Wormington, C. Panaccione, K. Matney, D. K. Browen, Phil. Trans. R. Soc. Lond. Part A 357 (1999) 2827
- [26] D. Schneider, T. Schwarz, H. J. Scheibe, M. Panzner, Thin Solid Films 295 (1997) 107

- [27] D. Schneider, P. Siemroth, T. Schülke, J. Berthold, B. Schultrich, H. H. Schneider, R. Ohr, B. Petereit, H. Hilgers, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 252
- [28] T. Schwarz, D. Schneider, *Exp. Technik, Physik* 36 (1988) 7
- [29] W. Göpel, Ch. Ziegler, „Analytik von Oberflächen und Grenzflächen“ in: W. Naumer, W. Heller (Ed.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1997
- [30] http://www.uni-ulm.de/aok/lehmaterial/vorlesung_grenzfl_kapitel_3a.pdf
- [31] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Wiley and Sons, 1990
- [32] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Cooperation, 1992
- [33] R. W. J. Chia, C. W. Wang, J. J. K. Lee, W. T. Tang (1999) in: *Proceedings of the Fifth International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices, Applications to Storage and Microelectromechanical Systems (MEMS)*, Electrochemical Society, 255
- [34] http://www.phl.com/genf.asp_Q_ID_E_273
- [35] R. E. Honig, *Advan. Mass. Spectr.* 6 (1974) 337
- [36] J. M. Schroer, T. Rodin, R. Bradley, *Surf. Sci.* 34 (1973) 511
- [37] H. Düsterhöft, M. Riedel, B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie -SIMS-*, Teubner, 1999
- [38] J. C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS – Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications and SurfaceSpectra Limited, 2001
- [39] <http://www.uni-kl.de/IFOS/SIMS.htm>
- [40] J. Windeln, C. Bram, H. L. Eckes, D. Hammel, J. Huth, J. Marien, H. Roehl, C. Schug, M. Wahl, A. Wienss, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 167
- [41] A. Benninghoven, F. Rüdener, H. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley and Sons, 1987
- [42] <http://www.raman.de/html/grundlag.htm>
- [43] A. C. Ferrari, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1053
- [44] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* Vol. 61 No. 20 (2000) 14095
- [45] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* Vol. 64 No. 7 (2001) 5414
- [46] M. v. Gradowski, A. C. Ferrari, R. Ohr, B. Jacoby, H. Hilgers, H. H. Schneider, H. Adrian, *Surf. Coat. Technol.*, eingereicht und akzeptiert
- [47] I. R. Lewis, H. G. M. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001
- [48] <http://www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-skibowski/xanes/xanes.htm>
- [49] C. Ziethen, *Dissertation*, Universität Mainz, 1999

- [50] D. C. Koningsberger, XAFS Spectroscopy – Physical Principles, Data-Analysis and Applications (Lecture Notes, 2nd International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, Jaszowiec, 1996)
- [51] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder in E. Muilenberg (Ed.): Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Cooperation, 1979)
- [52] J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin, 1996
- [53] R. Ahuja, P. A. Brühwiler, J. M. Wills, B. Johansson, N. Martensson, O. Eriksson, Phys. Rev. B 54 (1996) 14396
- [54] I. Jimenez, R. Gabo, J. M. Albella, Diam. Relat. Mater. 12 (2003) 110
- [55] S. Anders, T. Stammer, C. S. Bathia, J. Stöhr, W. Fong, C.-Y. Chen, D. B. Bogy, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 517 (1998) 415
- [56] B. Jacoby, A. Wienss, R. Ohr, M. v. Gradowski, H. Hilgers, Surf. Coat. Technol., eingereicht und akzeptiert
- [57] E. V. Anokin, M. M. Yang, J. L. Chao, J. R. Elings, D. W. Brown, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 1743
- [58] B. Jacoby, Diplomarbeit, Universität Mainz, 2002
- [59] A. Wienss, Dissertation. Universität Saarbrücken, 2001
- [60] A. Wienss, M. Neuhaeuser, H. H. Schneider, G. Persch-Schuy, J. Windeln, T. Witke, U. Hartmann, Diam. Relat. Mater. 3-7 (2000) 1024
- [61] A. Wienss, G. Persch-Schuy, R. Hartmann, P. Joeris, U. Hartmann, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (2000) 2023
- [62] W. Fong, Dissertation, University of California, Berkeley, 2002
- [63] X. H. Yun, Dissertation, University of California, Berkeley, 1996

Kapitel 4

Analytische und funktionale
Charakterisierung von
ultradünnen MHC-Schichten

4.1 Schichtdickeneinfluss auf mechanische, strukturelle und funktionale Parameter von ultradünnen MHC-Schichten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der analytischen und funktionalen Charakterisierung von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten unterschiedlicher Dicke auf Siliziumsubstraten vorgestellt, die mit der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen MHC-Quelle produziert wurden. Die Beschichtung erfolgte bei 60-70 °C mit variablen Kohlenstoffdepositionszeiten von $t_{\text{dep}} = 1.3 \text{ s} / 2.5 \text{ s} / 6.0 \text{ s} / 10.0 \text{ s}$.

4.1.1 XRR-Charakterisierung

Die charakteristischen Dicken und Massendichten der untersuchten Kohlenstoffschichten wurden unter der Annahme eines Einschicht-Modells für den bedeckenden Film angenommen. Für eine gute Anpassung der theoretischen an die gemessenen Reflektivitätskurven im Fit mussten für alle Proben keine weiteren Interface- oder Gradientenschichten im optischen Modell angenommen werden, die sich deutlich vom Bulkmaterial unterscheiden. Dies legt eine relativ homogene, d. h. tiefenunabhängige Schichtstruktur auf dem Siliziumsubstrat nahe. Abbildung 4.1 zeigt die experimentellen Reflexionsintensitäten aller gemessenen Proben.

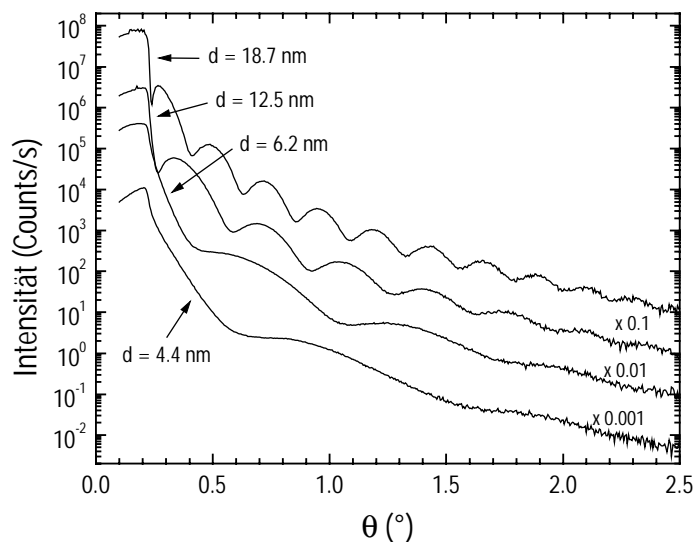


Abbildung 4.1: Experimentelle Röntgenreflektivitäten (in Abhängigkeit des Einfallswinkels) der MHC-Schichten auf Siliziumsubstraten. Die Messkurven sind zur Übersichtlichkeit vertikal verschoben. Unter Annahme eines Einschicht-Modells für die Kohlenstoffschicht wurden die besten Fitergebnisse erzielt. Die korrespondierenden Schichtdicken der Proben sind angegeben.

Die Präsenz einer charakteristischen Kiessig-Interferenzperiode für jede einzelne Kurve deutet an, dass die Annahme eines Einschicht-Modells eine hinreichend gute Beschreibung des optischen Verhaltens aller Schichten gewährleistet.

In Abbildung 4.2 ist die ermittelte Schichtdicke als Funktion der Beschichtungszeit dargestellt. Es ergibt sich eine äußerst lineare Abhängigkeit, die eine hohe Stabilität des MHC-Beschichtungsprozesses im untersuchten Zeitbereich demonstriert. Über eine lineare Regression der Datenpunkte lässt sich die Beschichtungsrate als Geradensteigung von 1.7 nm/s sowie ein Dickenoffset von ca. 2.2 nm ermitteln. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit unpublizierten Analysen an ta-C-Schichten auf Siliziumsubstraten [1], bei denen eine Extrapolation den XRR-Dickenwert von 1.7 nm für $t = 0$ s ergab. Dieser Offset wurde mit der Präsenz einer nativen Oxidschicht auf dem Siliziumsubstrat erklärt.

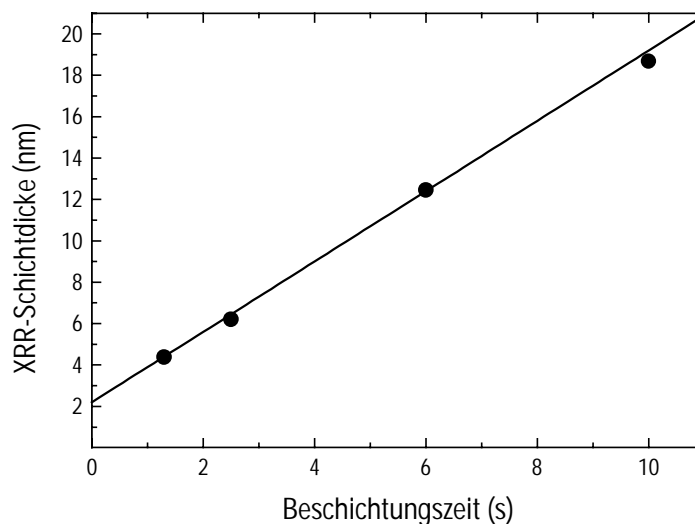


Abbildung 4.2: XRR-Schichtdicke als Funktion der Beschichtungszeit. Die gute Linearität repräsentiert eine hohe Prozessstabilität der verwendeten MHC-Quelle im betrachteten Zeitbereich. Der erkennbare Dickenoffset bei $t = 0$ s deutet die Präsenz eines natürlichen Oxids auf dem unterliegenden Siliziumsubstrat an. Der Schichtdickenfehler beträgt ± 0.2 nm.

Die Tatsache, dass die besten Fitresultate mit einem Einschicht-Modell erzielt wurden, deutet darauf hin, dass sich während der ersten Phase des Beschichtungsvorganges ein Bereich ausbildet, in dem es zu einer Durchmischung (Intermixing) von Schicht- und Substratmaterial kommt [2]. Dies führt zu einem sehr geringen Elektronendichte-contrast zwischen dem nativen Oxid und dem wasserstoffhaltigen Kohlenstofffilm. Die Massendichten der untersuchten Schichten ergaben sich einheitlich zu 1.8 g/cm^3 . Diese Konstanz ist ein weiterer Hinweis darauf, dass keine Interface-Bereiche wäh-

rend des Beschichtungsprozesses entstehen, die eine deutlich unterschiedliche Schichtstruktur zum Bulkmaterial aufweisen. Diese würden bei der betrachteten Schichtdickenvariation für eine Veränderung der gemittelten Massendichten sorgen.

4.1.2 SIMS-Charakterisierung

Zur tiefaufgelösten Analyse der chemischen Schichtzusammensetzung wurde eine Sputtertiefenprofilierung der Schichten mittels dynamischer SIMS durchgeführt. In Abbildung 4.3 ist das tiefaufgelöste Profil der dicksten Schicht gezeigt. Die Hauptkomponenten der chemischen Zusammensetzung sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Silizium.

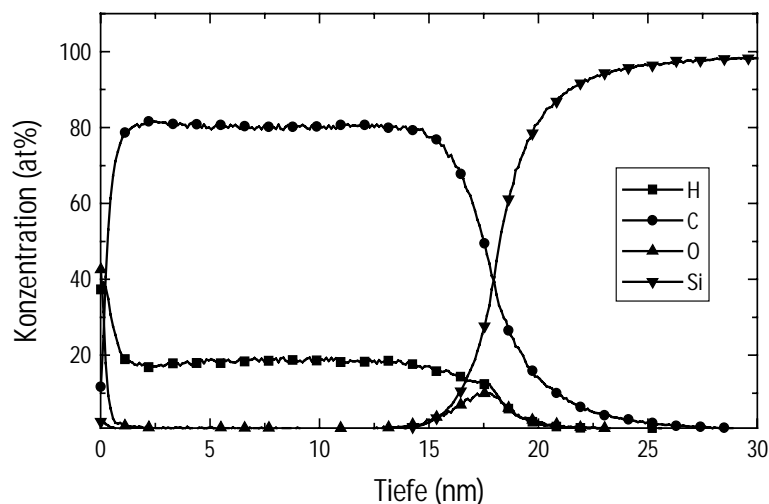


Abbildung 4.3: Quantifiziertes SIMS-Sputtertiefenprofil der dicksten MHC-Schicht ($t_{\text{dep}} = 10.0$ s). Die Bulk-Region weist eine hohe Tiefenhomogenität der nachgewiesenen Elemente, hauptsächlich Kohlenstoff (~ 80 at%) und Wasserstoff (~ 19 at%), auf.

Das Profil demonstriert drei unterschiedliche Bereiche im Schichtquerschnitt: Oberflächen-, Bulk- und Interfacebereich (zum Siliziumsubstrat). Die Interface-Region wird durch einen Abfall der Kohlenstoffkonzentration und einen simultanen Anstieg der Siliziumkonzentration charakterisiert. Dieser wird begleitet durch einen steigenden Sauerstoffanteil durch das Auftreten von nativem Oxid an der Grenzfläche. Der Bulkbereich zeigt eine sehr homogene Tiefenstruktur, die ebenfalls eine hohe MHC-Prozessstabilität indiziert. Die Bulkzusammensetzung besteht aus ca. 80 at% Kohlenstoff, ca. 19 at% Wasserstoff und Spuren anderer Elemente, vorwiegend Sauerstoff.

Eine Anwendung der Gleichung (2.3) mit $x_H \approx 0.2$ ergibt einen geringen sp^3 -Bindungsanteil der Kohlenstoffatome von ca. 5 % für die Bulkstruktur und steht in guter Übereinstimmung mit den ermittelten moderaten Dichtewerten von 1.8 g/cm^3 . Wird der Schnittpunkt von C- und Si-Konzentration bei etwa 40 at% als Schicht-Substrat-Übergang definiert, kann eine Korrelation zwischen den entsprechenden Sputtertiefen bis zu diesem Übergang und den XRR-Dicken für alle Proben aufgestellt werden (Abbildung 4.4). Diese Korrelation zeigt eine hohe Güte und wird durch eine Steigung von nahezu 1 (0.97 ± 0.05) sowie einen vernachlässigbaren Offset ($0.2 \text{ nm} \pm 0.55 \text{ nm}$) charakterisiert, was in Analogie zu den XRR-Resultaten einen finiten Offset für $t = 0 \text{ s}$ impliziert.

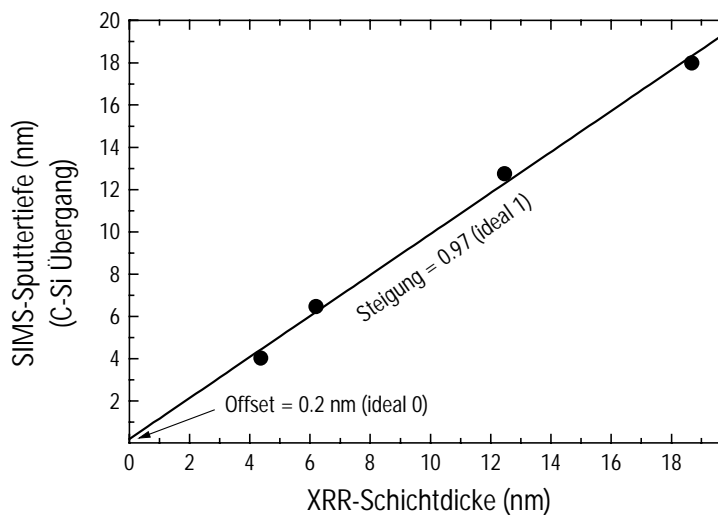


Abbildung 4.4: Korrelation der SIMS-Sputtertiefe bis zum C-Si-Schnittpunkt (definiert den Schicht-Substrat-Übergang) mit der XRR-Schichtdicke. Beide Größen sind mit einem Fehler von $\pm 0.2 \text{ nm}$ behaftet.

Zur genaueren Analyse des Ursprungs dieser Offsetentstehung wurde ebenfalls ein unbeschichtetes Siliziumsubstrat tiefenprofiliert. Das Profil zeigt einen signifikanten Siliziumoxidfilm, dessen Dicke über den O-Si-Schnittpunkt zu 2.4 nm bestimmt wurde. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Offsetwerten von 2.2 nm bzw. 2.4 nm , welche für die XRR-Dicken bzw. die SIMS-Sputtertiefen gefunden wurden. Ein auftretender XRR-Schichtdickenoffset wird daher auf einen natürlichen Oxidfilm, der mit schichtbildenden Teilchen durchmischt ist, zurückgeführt und nicht der Kohlenstoffschicht zugerechnet.

Ergänzend wurden ToF-SIMS-Sputtertiefenprofile aller MHC-Schichten erzeugt. Da keine Absolutkalibrationen bzgl. Ionenkonzentration und Sputtertiefe vorausgingen, konnten lediglich qualitative Profile generiert werden. In Abbildung 4.5 sind die Tie-

fenverteilungen der normierten $C_2Cs_3^+$ -, $SiCs_2^+$ - und $SiOCs^+$ -Signalintensitäten der mit einer Beschichtungszeit von 2.5 s hergestellten Probe dargestellt. Die Grafik bestätigt die Existenz eines natürlichen Siliziumoxidfilms auf dem beschichteten Substrat. Wie in Abbildung 4.6 zu erkennen ist, wird eine gute Korrelation zwischen der Anzahl der Sputterzyklen bis zum $C_2Cs_3^+$ - $SiCs_2^+$ -Schnittpunkt (definiert als Schicht-Substrat-Übergang) und den ermittelten XRR-Dicken für alle Schichten erreicht.

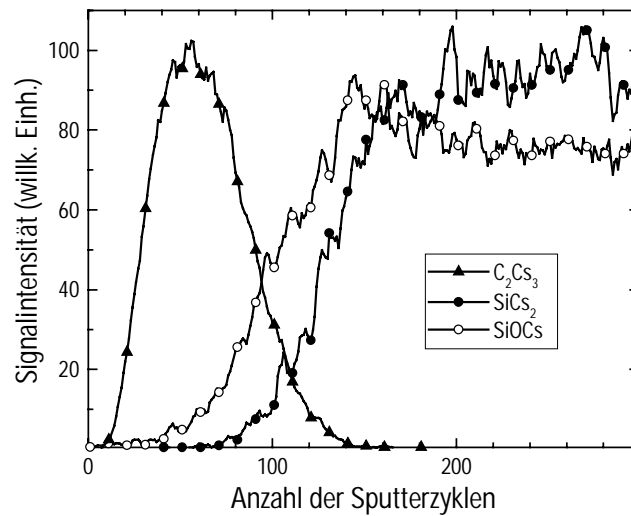


Abbildung 4.5: ToF-SIMS-Sputtertiefenprofil der normierten $C_2Cs_3^+$ -, $SiCs_2^+$ - und $SiOCs^+$ -Signalintensitäten für den mit $t_{dep} = 2.5$ s beschichteten MHC-Film. Das Profil bestätigt die Existenz eines natürlichen Oxidfilms auf dem beschichteten Substrat.

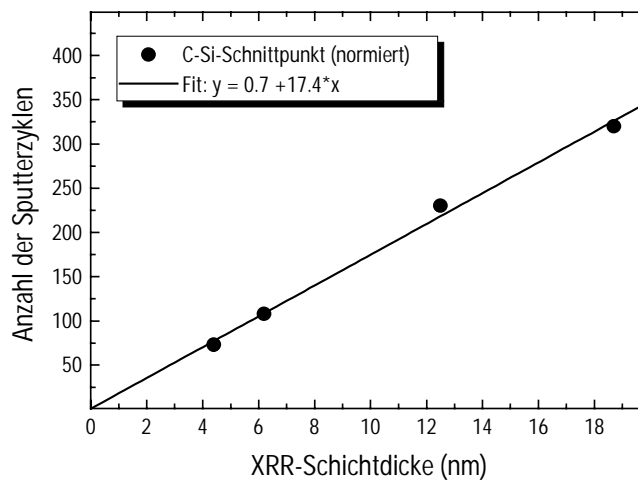


Abbildung 4.6: Korrelation zwischen der Anzahl der ToF-SIMS-Sputterzyklen bis zum C-Si-Schnittpunkt und den XRR-Schichtdicken. Der Schichtdickenfehler beträgt ± 0.2 nm.

4.1.3 AFM-Charakterisierung

Zur funktionalen Charakterisierung der MHC-Schichten wurde das AFM-Nanoscratching-Verfahren unter Applikation zweier unterschiedlicher Normalkräfte eingesetzt. In Abbildung 4.7 sind die Kratztiefen der Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Die entstehenden Tiefen zeigen einen geringfügigen Anstieg mit abnehmender Schichtdicke bis zu 0.2 nm bei einer Normalkraft von 3.0 μN bzw. bis zu 0.45 nm bei einer Normalkraft von 5.3 μN . Eine etwa 2 nm dicke ta-C-Schicht, die mittels gepulster Hochstromvakuumbogenverdampfung (HCA) bei Raumtemperatur abgeschieden wurde, zeigt unter Applikation einer Normalkraft von 5.3 μN lediglich Kratztiefen von ca. 0.1 nm und dient als Referenzprobe.

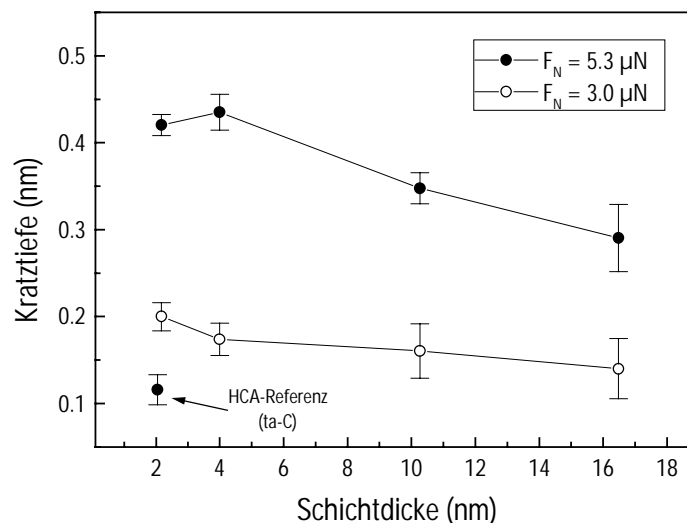


Abbildung 4.7: Einfluss der Kohlenstoffdicke auf die resultierende Kratztiefe bei applizierten Normalkräften von 3.0 und 5.3 μN . Zum Vergleich wurde eine ~ 2 nm dicke, bei Raumtemperatur abgeschiedene HCA-Schicht (ta-C) mit einer Normalkraft von 5.3 μN untersucht.

Ein inverser Trend kann für die entsprechenden Kratzhärten festgestellt werden (Abbildung 4.8). Diese differieren um etwa 0.1 TPa zwischen dickster (~ 16.5 nm) und dünnster Schicht (~ 2.2 nm). Darüber hinaus erweisen sich die Kratzhärten aller analysierten MHC-Schichten um einen Faktor 3-4 geringer als die Kratzhärte der HCA-Schicht, was eine verminderte Widerstandsfähigkeit gegenüber plastischen Deformationen demonstriert. Dies kann den unterschiedlichen Beschichtungsbedingungen sowie dem hohen Wasserstoffanteil der MHC-Schichten zugeschrieben werden. Die geringen Änderungen der Kratztiefe und -härte deuten auf eine Existenz von schwachen Schichtgradienten in den Grenzflächenbereichen hin, deren Effekt bei der Analy-

se geringerer Schichtdicken anwächst. Die vorliegenden Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Referenz [3] und unveröffentlichtem Material.

Eine Analyse der Oberflächentopographien ergab keine Schichtdickenabhängigkeit der RMS-Oberflächenrauigkeiten für die untersuchten Proben. Die Werte liegen im Bereich von 0.1-0.2 nm und belegen eine Nachbildung der Substrattopographien durch die aufgetragenen Schichten.

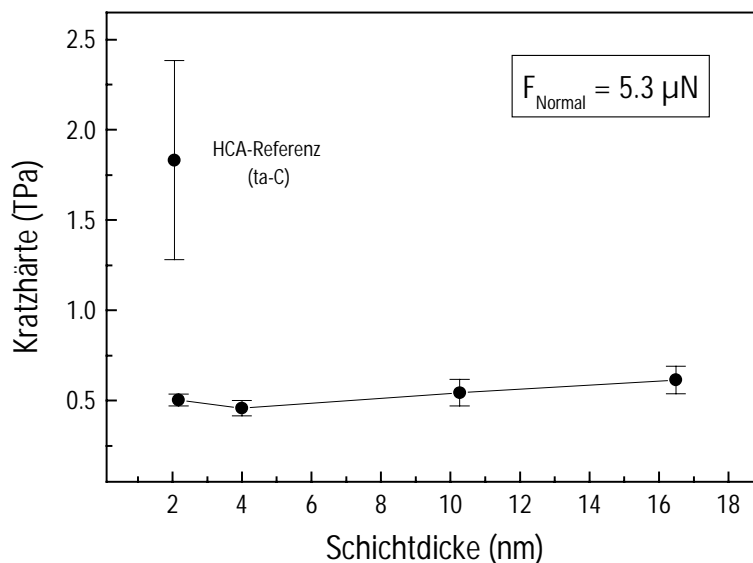


Abbildung 4.8: Kratzhärte (ermittelt mit $F_N = 5.3 \mu\text{N}$) als Funktion der Schichtdicke. Die HCA-Referenz besitzt eine beträchtlich größere Kratzhärte (Faktor 3-4) als die MHC-Schichten.

4.1.4 Laserakustische Charakterisierung

Die Charakterisierung der Elastizitätseigenschaften erfolgte mittels laserakustischer Messungen. Eine Darstellung der Messkurven, d. h. der unterschiedlichen Dispersionen der Phasengeschwindigkeit für jede Schicht ist in Abbildung 4.9 gegeben. Als Referenzen wurden sowohl ein unbeschichtetes Siliziumsubstrat als auch eine 3.5 nm dicke wasserstofffreie HCA-Schicht mitgemessen. Während das Substrat wie erwartet keine Dispersion zeigt, besitzen die linearen Näherungen der MHC-Dispersionskurven eine negative, die Durchschnittsgerade der HCA-Schicht hingegen eine positive Steigung. Unter Berücksichtigung, dass die Dispersion bei niedrigen Frequenzen das akustische Verhalten des Substrats widerspiegelt und dass die Massendichten bzw. Schichtdicken aller gemessenen Proben in vergleichbaren Größenordnungen liegen, lässt sich bereits aus diesen Messkurven eine Information über die

resultierenden Elastizitätsmoduli der Schichten ableiten. Die positive Steigung der HCA-Kurven repräsentiert einen höheren Elastizitätsmodul der Schicht verglichen mit dem unterliegenden Siliziumsubstrat (ca. 165 GPa). Demgegenüber weisen die negativen Steigungen der MHC-Kurven auf Elastizitätsmoduli von unter 165 GPa für alle Schichten hin.

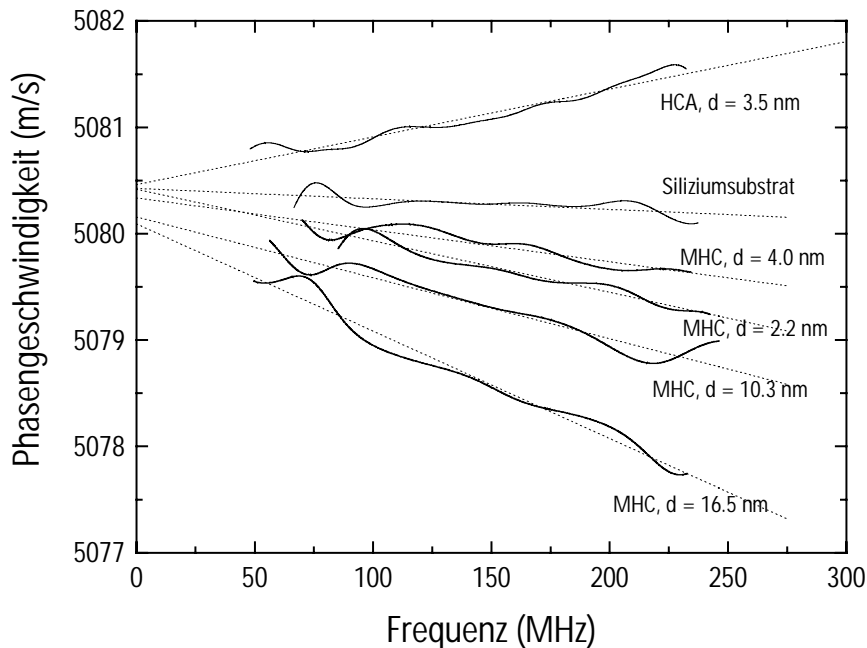


Abbildung 4.9: Die Phasengeschwindigkeit als Funktion der Laserfrequenz für die MHC-Schichten unterschiedlicher Dicke. Zum Vergleich sind die Dispersionen eines unbeschichteten Siliziumsubstrates und einer 3.5 nm dicken HCA-Schicht angegeben.

Die ermittelten Elastizitätsmoduli (Abbildung 4.10) der MHC-Schichten lassen im Dickenbereich von 4-17 nm keine erkennbare Abhängigkeit erkennen. Die Werte bewegen sich im Bereich von 85-95 GPa und bestätigen damit die vermuteten E-Moduli von unter 165 GPa. Bei Abnahme der Kohlenstoffdicke auf 2.2 nm reduziert sich der E-Modul um ca. 35 % auf etwa 57 GPa. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass der Einfluss von weicheren Grenzflächenbereichen und Oberflächenrauhigkeit erst bei sehr geringen Dicken merklich wird. Die Vergleichsmessung einer 3.5 nm dicken HCA-Schicht ergab einen um den Faktor 4 höheren Elastizitätsmodul, was in guter Übereinstimmung mit der Bestimmung der Kratzhärten beider Schichttypen steht und eine deutliche Überlegenheit der HCA-Schichten bei der Widerstandsfähigkeit gegenüber Deformationen demonstriert. In der Literatur konnte gezeigt werden, dass der Elastizitätsmodul der Schicht eng mit deren mechanischen Schichteigenschaften, ihrer Bruch-

festigkeit sowie der Haftfestigkeit auf dem Substrat verknüpft ist [8-10]. Speziell für amorphe Kohlenstoffschichten korreliert diese Größe mit dem sp^3 -Kohlenstoffanteil [11, 12] und der Schichthärte ($H \approx E/10$ [12]).

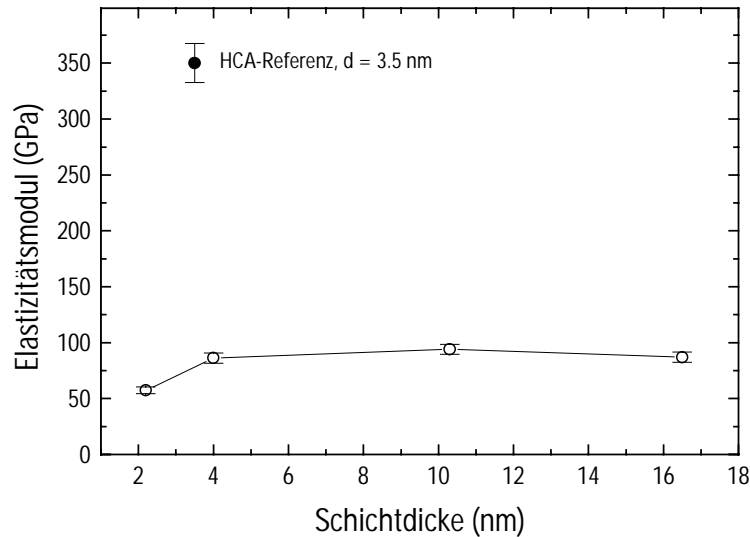


Abbildung 4.10: Die Elastizitätsmoduli der untersuchten MHC-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Für die dickeren Schichten zeigt sich ein konstanter Verlauf bei Werten von 85-95 GPa. Die dünnste Probe (2.2 nm) besitzt demgegenüber einen reduzierten Elastizitätsmodul von 57 GPa. Eine 3.5 nm dicke HCA-Referenzschicht weist in Analogie zu den Kratzhärtemessungen einen um den Faktor 4 höheren Wert auf.

4.1.5 Ramanspektroskopische Charakterisierung

Zur Analyse des Schichtdickeneinflusses auf die Bindungsstruktur der Schicht wurden ramanspektroskopische Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm eingesetzt. Abbildung 4.11 zeigt die Position des G-Peaks und das Intensitätsverhältnis von D- und G-Peak in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Während für die G-Position keine ausgeprägte Dickenabhängigkeit zu erkennen ist, wächst das D/G-Intensitätsverhältnis bei Reduzierung der Schichtdicke unter 10 nm signifikant an. Ferrari et al. [4] haben für die Anregung von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten im sichtbaren Spektralbereich nachgewiesen, dass beide Parameter einen stetigen Anstieg für abnehmende sp^3 -Kohlenstoffbindungsanteile demonstrieren. Somit können die dargestellten Resultate als eine geringfügige Verminderung des Anteils der sp^3 -gebundenen Kohlenstoffatome bei Schichtdicken von ca. 2-4 nm im Vergleich zu Schichtdicken über 10 nm interpretiert werden.

Dieses Ergebnis wird durch die AFM- und Laserakustik-Untersuchungen gestützt und kann durch einen zunehmenden Schichtanteil der verstärkt sp^2 -konfigurierten Interface-Zonen bei dünneren Schichten erklärt werden. Auch Azuma et al. [5] fanden für wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten einen zunehmenden sp^3 -Bindungsanteil mit anwachsender Dicke bis zu 10 nm. Abschließend soll bemerkt werden, dass eine Einwellenlängen-Ramananalyse bei dem untersuchten Schichttyp aufgrund des geringen Hystereseeffektes zuverlässig angewendet werden kann [6].

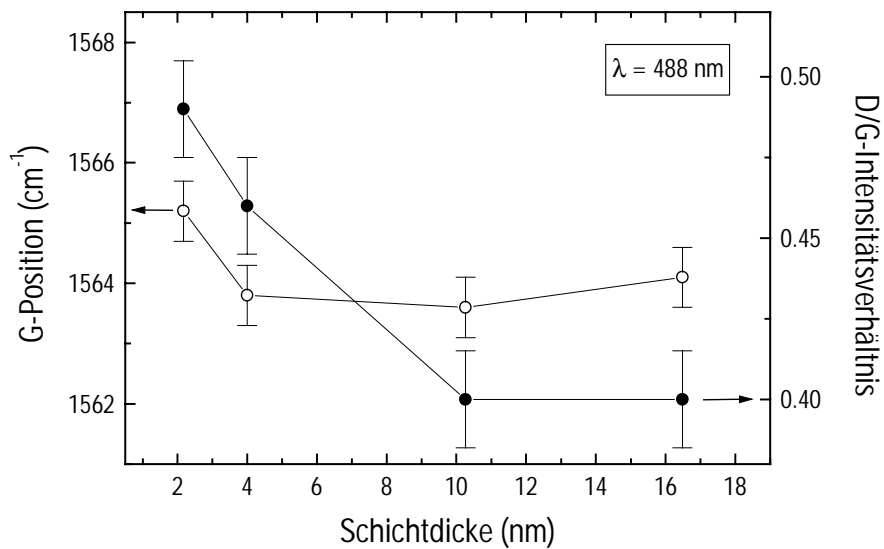


Abbildung 4.11: G-Peak-Position und D/G-Intensitätsverhältnis als Funktion der Schichtdicke bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$.

4.2 Temperatureinfluss auf mechanische, strukturelle und funktionale Parameter von ultradünnen MHC-Schichten

Nachfolgend wird der Effekt der Beschichtungstemperatur auf die Qualität der MHC-Schichten diskutiert. Die in Kapitel 4.1 dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Depositionstemperatur von ca. 60-70 °C und sind damit nicht charakteristisch für das Temperaturregime bei der Herstellung von Magnetspeicherplatten (> 200 °C). Zur Analyse der Abhängigkeit verschiedener Schichtparameter von der Temperatur wurden Schichten unter Standardbedingungen im Bereich von etwa 100-400 °C mit Depositionszeiten von $t_{\text{dep}} = 3$ s abgeschieden und analytisch charakterisiert. Die verwendeten Silizium-Wafer wurden hierzu in-situ auf die entsprechende Temperatur vorgeheizt und anschließend beschichtet.

4.2.1 SIMS-Charakterisierung

Zur Analyse des Temperatureinflusses auf die Schichtstöchiometrie wurden die Proben mittels dynamischer SIMS sputter-tiefenprofiliert. Werden die Wasserstoffgehalte des Bulkbereichs (vgl. Abbildung 4.3) als Funktion der Beschichtungstemperatur aufgetragen, so ergibt sich der in Abbildung 4.12 dargestellte Zusammenhang. Es ist zu erkennen, dass sich der Wasserstoffanteil in der Schicht mit zunehmender Abscheidetemperatur verringert. Im betrachteten Bereich von 100-400 °C reduziert sich der H-Anteil um etwa 30 % von 15 at% auf 11 at%.

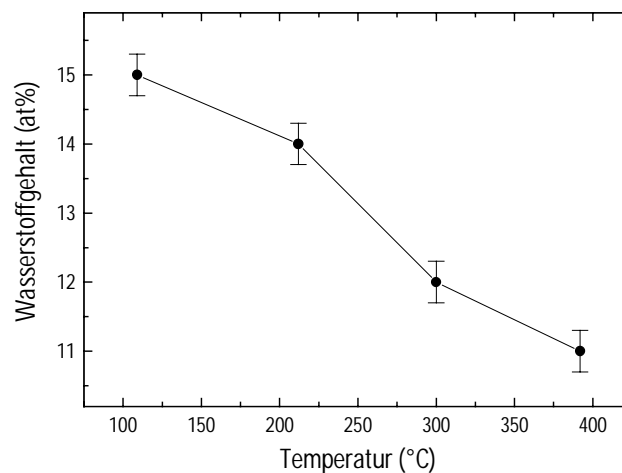


Abbildung 4.12: Wasserstoffgehalt des Bulkbereiches (ermittelt durch dynamische SIMS) in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur [13]. Der H-Anteil reduziert sich von 15 at% bei ~ 100 °C auf 11 at% bei ~ 400°C.

Analog Kapitel 4.1.2 lassen sich auch die Schichtdicken über den Schnittpunkt von C- und Si-Signal als definierten Schicht-Substrat-Übergang auswerten. Hierfür wurde die Dicke der natürlichen Oxid-Schicht durch Messung eines unbeschichteten Silizium-Wafers zu 0.7 nm bestimmt [13] und von den Sputtertiefen bis zum Übergang subtrahiert. Der Vergleich von niedrigster (109 °C) und höchster (392 °C) Beschichtungstemperatur ergibt eine Verminderung der Schichtdicke von 6.0 nm auf 3.1 nm und damit eine Verringerung der Abscheiderate von 2.0 nm/s auf 1.0 nm/s. Dieses Resultat lässt sich in Übereinstimmung mit der Literatur [14] durch eine verstärkte Desorptionsrate von schichtbildenden C_xH_y -Radikalen an der Oberfläche erklären.

4.2.2 XRR-Charakterisierung

Die XRR-Charakterisierung der hergestellten MHC-Schichten wurde unter Berücksichtigung der mittels SIMS bestimmten, individuellen Schichtstöchiometrien vorgenommen. Dabei kam es zur Anpassung von theoretischen an die experimentell bestimmten Röntgenreflektivitäten (Abbildung 4.13) durch Anwendung des bewährten Einschicht-Modells aus Kapitel 4.1.1. Es zeigte sich auch bei der Behandlung dieser Proben, dass das optische Verhalten des Systems hinreichend gut mit einem Einschicht-Modell beschrieben werden kann.

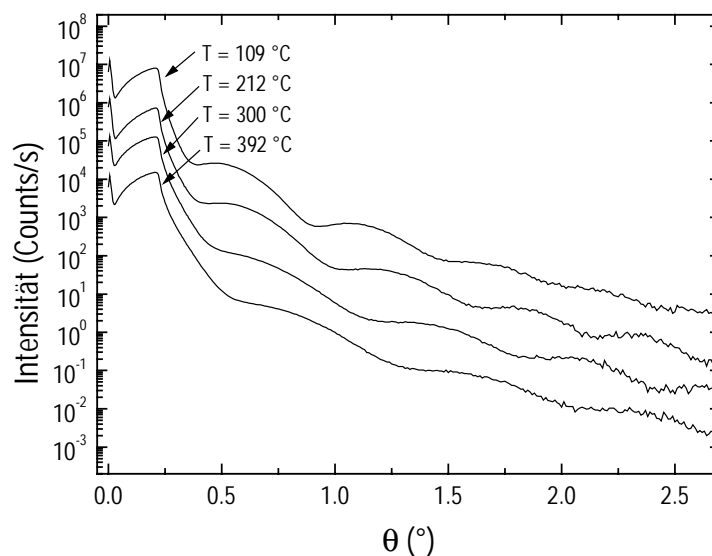


Abbildung 4.13: Experimentelle Röntgenreflexionsintensitäten als Funktion des Einfallswinkels für MHC-Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschieden wurden. Die Kurven sind zur Übersichtlichkeit vertikal verschoben. Für niedrige Beschichtungstemperaturen zeigen sich stärkere Interferenzoszillationen, was bei einem Einschicht-System mit größeren Schichtdicken verknüpft ist.

Lediglich die Anpassung der Reflexionsintensitäten bei größeren Einfallswinkeln ($> 2.5^\circ$) kann durch die Annahme einer zusätzlichen Schicht höherer Dichte ($\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$) zwischen Siliziumsubstrat und Kohlenstoffschicht noch geringfügig verbessert werden. Diese Modifikation zeigt jedoch keine Auswirkungen auf die resultierenden Kohlenstoffschichtdicken. Insgesamt wird durch die Modellierung deutlich, dass erhöhte Beschichtungstemperaturen zu keiner verstärkten Ausprägung von Interface- bzw. Gradientenschichten an den Grenzflächen der MHC-Kohlenstoffschicht führt. In Übereinstimmung mit den SIMS-Resultaten ergibt sich ein Rückgang der Schichtdicken mit zunehmender Temperatur. In Abbildung 4.14 sind die um das 0.7 nm dicke native Oxid korrigierte XRR-Dicken gegen die Depositionstemperatur aufgetragen. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit der Methoden ergibt sich erneut eine gute Übereinstimmung der ermittelten Dicken und damit eine zuverlässige Schichtdickenanalyse beider Tools.

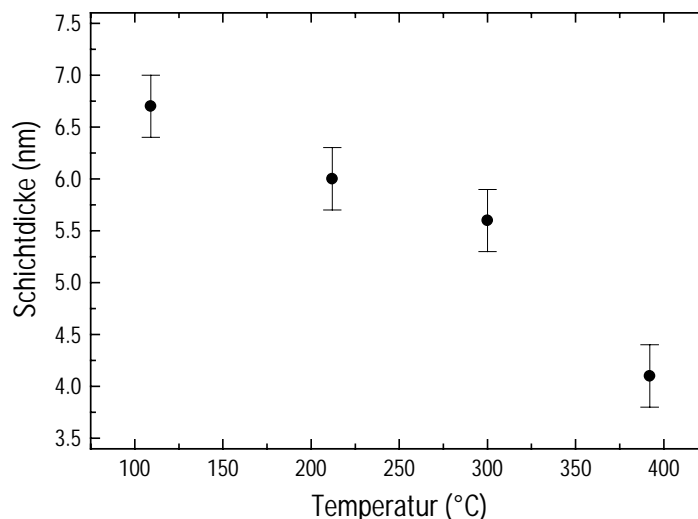


Abbildung 4.14: Temperaturabhängigkeit der MHC-Schichtdicke. Die XRR-Dickenwerte wurden hierbei um die Dicke des nativen Oxids des Si-Substrats von 0.7 nm korrigiert.

Die XRR-Massendichte zeigt demgegenüber einen steigenden Verlauf und wächst von etwa 1.75 g/cm^3 bei $T = 109^\circ\text{C}$ auf Werte um 2.0 g/cm^3 bei höheren Beschichtungstemperaturen von $T \geq 300^\circ\text{C}$ an. Dieses Ergebnis deutet eine bessere Schichtqualität bei höheren Temperaturen an, was zunächst in einem gewissen Widerspruch zu einer verstärkten Graphitisierung der Schichten bzw. zu einem erhöhten sp^2 -Kohlenstoffbindungsanteil [14] steht, der für höhere Temperaturen zu erwarten ist. Weiterhin trägt eine erhöhte Massendichte bei höheren Temperaturen zur Erklärung der verminderten Depositionsraten bei, da sich die pro Zeiteinheit eintreffende Anzahl

an schichtbildenden Teilchen bei höherer Massendichte auf ein geringeres Volumen und damit bei definierter Fläche auf eine geringere Dicke verteilt.

4.2.3 AFM-Charakterisierung

Die Resultate zur Temperaturabhängigkeit der Schichtdichte lassen eine Verbesserung der mechanischen und funktionalen Parameter bei der MHC-Abscheidung bei höheren Temperaturen erwarten. Um dies zu verifizieren, wurden Kratzversuche an den Schichten durchgeführt. Die gewählte Normalkraft der Versuchsserie betrug $F_N = 3.7 \mu\text{N}$. Zum Vergleich wurde eine magnetrongesputterte CN_x -Schicht mitgemessen. Das Ergebnis des Kratzversuchs ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

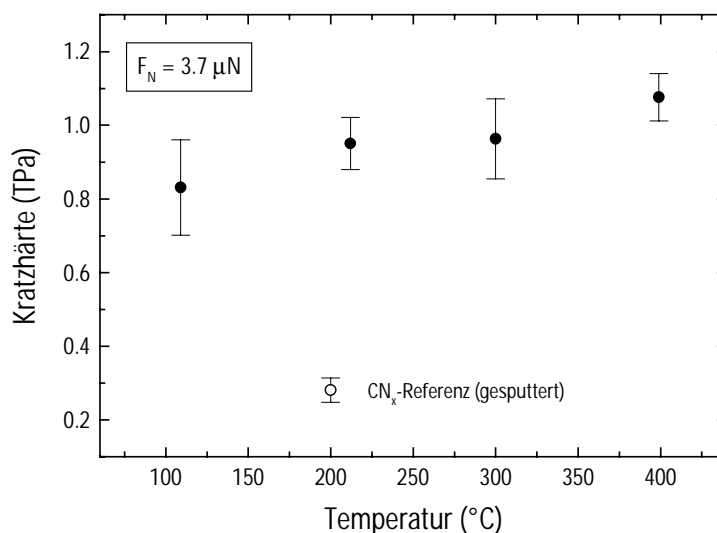


Abbildung 4.15: AFM-Kratzhärte als Funktion der Temperatur bei einer verwendeten Normalkraft von $F_N = 3.7 \mu\text{N}$. Die Mittelwerte zeigen eine leicht steigende Tendenz, innerhalb der Fehlergrenzen bleibt die Kratzhärte relativ stabil. Die magnetrongesputterte CN_x -Referenz zeigt eine deutlich geringere Resistenz gegenüber plastischen Verformungen.

Während die Kratzhärten unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen einen relativ stabilen Verlauf zeigen, lässt sich für deren Mittelwerte ein steigender Trend mit zunehmender Temperatur feststellen, der die erhöhten Massendichten widerspiegelt. Ein ansteigender Kratzhärteverlauf für wasserstoffhaltige MHC-Schichten steht im Gegensatz zum negativen Einfluss einer erhöhten Substrattemperatur auf die Kratzhärte von magnetrongesputterten Kohlenstoffnitridschichten (CN_x) [15]. Die Auswertung der RMS-Oberflächenrauigkeiten ergab keinerlei Abhängigkeit von den Temperaturbe-

dingungen. Die gemessenen Werte von weniger als 0.12 nm lagen im Bereich der Substratrauhigkeit.

4.2.4 Ramanspektroskopische Charakterisierung

Zur strukturellen Analyse des Temperatureinflusses auf die wasserstoffhaltigen MHC-Schichten wurden ramanspektroskopische Messungen bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 488$ nm vorgenommen. In Anlehnung an Kapitel 4.1.5 kann über die Position des G-Peaks sowie des Intensitätsverhältnisses von D- zu G-Peak eine qualitative Aussage über den sp^3 -Kohlenstoffbindungsanteil in der untersuchten Schicht gemacht werden. Abbildung 4.16 zeigt die Temperaturabhängigkeit beider Parameter.

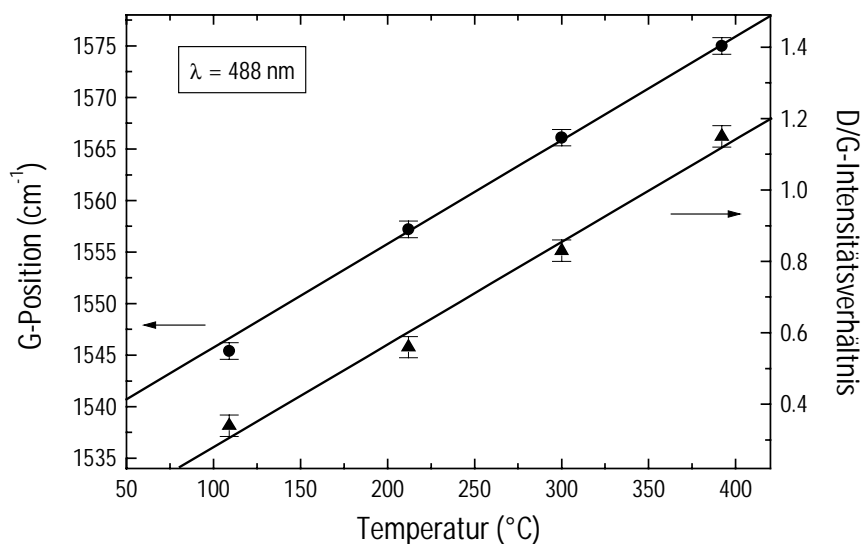


Abbildung 4.16: G-Position und D/G-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur. Die Anregung erfolgte mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 488$ nm. Beide Parameter weisen eine streng lineare Temperaturabhängigkeit im betrachteten Bereich auf.

Das streng lineare Anwachsen beider Größen mit zunehmender Beschichtungstemperatur ist nach Referenz [4] mit einer Abnahme des sp^3 -Kohlenstoffbindungsanteils verknüpft und kann für höhere Beschichtungstemperaturen erwartet werden. Diese Tatsache ist kein Widerspruch zur Verbesserung der mechanischen Schichteigenschaften (Massendichte, Kratzhärte). Da ein zunehmender Wasserstoffgehalt bei Schichttypen mit moderatem sp^3 -Kohlenstoffanteil nach Kapitel 2.1.4 eine Substitution von (C-C)- π -Bindungen durch terminierende (C-H)- σ -Bindungen bewirkt, kann im umgekehrten

Fälle die temperaturbedingte Verringerung des Wasserstoffeinbaus offensichtlich zu einer besseren Schichtvernetzung und damit zu verbesserten MHC-Schichteigenschaften führen.

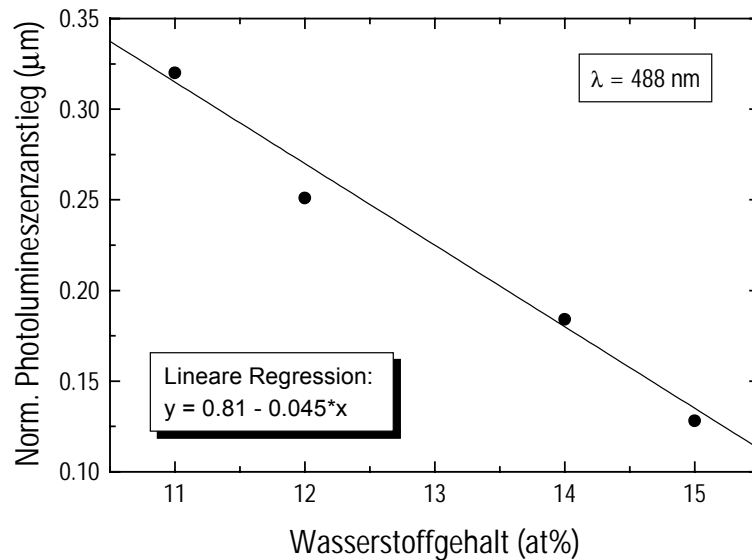


Abbildung 4.17: Korrelation zwischen der auf die Intensität des G-Peaks normierten Steigung des Photolumineszenzuntergrundes und dem Wasserstoffgehalt in der Schicht (ermittelt durch SIMS). Der lineare Zusammenhang kann durch die angegebene Regressionsgerade angenähert werden. Die Fehler für den norm. Photolumineszenzanstieg und den Wasserstoffgehalt betragen $\pm 0.02 \mu\text{m}$ bzw. $\pm 0.3 \text{ at\%}$.

Der bei wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten auftretende Photolumineszenzuntergrund ist ein äußerst sensibler Parameter hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes in der Schicht [16]. Die Photolumineszenz (PL) entsteht aufgrund von Rekombinationen durch Elektron-Loch-Paare innerhalb der sp^2 -konfigurierten, graphitischen Cluster im amorphen Netzwerk. Die PL-Intensität steigt bei zunehmendem Wasserstoffgehalt in der Schicht vornehmlich durch die Absättigung von strahlungsarmen Übergängen, wie z. B. sog. „Dangling Bonds“. Eine zuverlässige Bestimmung der PL-Intensität beruht auf der Normierung der Steigung des Photolumineszenzuntergrundes im Ramanspektrum auf die Intensität des G-Peaks [16]. Dieser Steigungsparameter hat dann die Dimension einer Länge. Die Korrelation zwischen der normierten PL-Steigung und dem mittels SIMS ermittelten Wasserstoffgehalt ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang in dem betrachteten stöchiometrischen Bereich, der durch eine lineare Regression angenähert werden kann. Diese Relation kann zur Prozesskontrolle von MHC-Schichten dienen und legt den Einsatz der schnellen und zerstörungsfreien Ramanspektroskopie zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in den Schichten nahe.

4.3 Literatur

- [1] Mündliche Mitteilung, A. C. Ferrari, University of Cambridge
- [2] L. Zajickova, K. Veltruska, N. Tsud, D. Franta, *Vacuum* 61 (2001) 269
- [3] D. Schneider, P. Siemroth, T. Schülke, J. Berthold, B. Schultrich, H. H. Schneider, R. Ohr, B. Petereit, H. Hilgers, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 252
- [4] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* Vol. 61 No. 20 (2000) 14095
- [5] K. Azuma, H. Inaba, K. Tasaka, H. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 6705
- [6] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* Vol. 64 No. 7 (2001) 5414
- [7] Mündliche Mitteilung, D. Schneider, FhG-IWS Dresden
- [8] R. J. Good, *J. Adhesion*, 4 (1972) 133
- [9] M. T. Laughier, *Thin Solid Films* 117 (1984) 243
- [10] M. F. Doerner, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601
- [11] D. Schneider, B. Schultrich, *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998) 962
- [12] B. Schultrich, K. Kailer, P. Rödhammer, D. Schneider, H. J. Scheibe in: G. Kne-ringer, R. Rödhammer, P. Wilhartitz (Eds.) *Proceedings of the 14th International Seminar*, Vol. 3, Plansee AG, Reutte, 1997, S. 210
- [13] Präsentation J. Mahrholz, FhG-IST Braunschweig
- [14] A. Grill, Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials, <http://www.research.ibm.com/journal/rd/431/grill/>
- [14] M. Chhowalla, A. C. Ferrari, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 76 No. 11 (2000) 1419
- [15] A. Wienss, M. Neuhaeuser, H. H. Schneider, G. Persch-Schuy, J. Windeln, T. Witke, U. Hartmann, *Diam. Relat. Mater.* 3-7 (2000) 1024
- [16] B. Marchon, J. Gui, K. Grannen, G. C. Rauch, J. W. Ager, S. R. P. Silva, J. Robertson, *IEEE Trans. Mag.* Vol. 33 No. 5 (1997) 3148

Kapitel 5

Analytische und funktionale
Charakterisierung von
ultradünnen HCA-Schichten

5.1 Schichtdickeneinfluss auf mechanische und strukturelle Parameter von ultradünnen HCA-Schichten

Nachfolgend wird der Effekt einer Schichtdickenverringerung auf mechanische und strukturelle Schichtparameter von wasserstofffreien HCA-Schichten untersucht. Zu diesem Zweck wurden Siliziumsubstrate und durchprozessierte Speicherplatten mit einer variablen Anzahl von Entladungspulsen beschichtet. Die Kohlenstoffdeposition auf Speicherplatten erfolgte bei einer prozessspezifischen Temperatur von etwa 200 °C, die Abscheidung auf Siliziumsubstraten wurde hingegen bei ca. 20 °C (Raumtemperatur) vorgenommen.

5.1.1 XRR-Charakterisierung

Zur Bestimmung der HCA-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Anzahl der Entladungspulse wurden XRR-Messungen durchgeführt. Die Modellierung der Schichtsysteme musste dabei substratspezifisch vorgenommen werden. Eine optimale Anpassung der bei Raumtemperatur abgeschiedenen HCA-Schichten auf Siliziumsubstraten erforderte ein komplexes Dreischicht-Modell, welches das in Kapitel 2.1.4 dargestellte Querschnittsprofil einer ta-C-Schicht widerspiegelt. Der Bulkbereich, der eine Dichte von ca. 2.8-3.0 g/cm³ bzw. nach Gleichung (2.2) einen sp³-Kohlenstoffbindungsanteil von ca. 70-80 % aufweist, wird von Interface-Schichten mit geringeren Dichten begrenzt. Messungen an verschiedenen Probenserien belegen Dichtewerte von 1.2-1.6 g/cm³ für den etwa 1 nm dicken Oberflächenbereich und Massendichten von 1.8-2.0 g/cm³ für den nur wenige Angström dicken Interface-Bereich zwischen Substrat und Bulk. Diese komplexe Struktur von Hochstromvakuumboogenschichten wurde auch von Ferrari et al. [1] und Beghi et al. [2] nachgewiesen.

Werden HCA-Schichten auf Speicherplatten analysiert, muss das optische Modell dem komplexen Schichtaufbau der Platte entsprechen. Für einen zufriedenstellenden Fit der experimentellen Röntgenreflektivitäten ist allerdings ein Einschicht-Modell für den aufgetragenen Kohlenstoff ausreichend. Dieser substratbedingte Unterschied begründet sich durch einen hohen Elektronendichtekontrast zwischen Kohlenstoff und dem unterliegenden metallischen Material, welcher zu einer geringeren Sensitivität der Reflektivitätskurven auf die interne Schichtstruktur des Kohlenstofffilms führt. In Abbildung 5.1 sind die Schichtdicken von HCA-Schichten abgetragen, die in einem Bereich von 10-100 Pulsen abgeschieden wurden. Es zeigt sich ein extrem linearer Zusammenhang zwischen Pulsanzahl und XRR-Schichtdicke, der durch eine Regressionsgerade parametrisiert werden kann. Diese ergibt einen vernachlässigbaren

Schichtdickenoffset sowie eine Depositionsrate von 0.6-0.7 nm/Puls, welche die Anforderung für industrielle Raten klar erfüllt. Weiterhin verdeutlicht dieses Ergebnis den Zusammenhang zwischen Offsetproblematik und der Verwendung von Siliziumsubstraten. Die ermittelten Massendichten der HCA-Schichten auf Speicherplatten lagen aufgrund der erhöhten Beschichtungstemperatur bei etwa 2.2 g/cm^3 , was nach Gleichung (2.2) einem sp^3 -Anteil der gebundenen Kohlenstoffatome von ca. 20 % entspricht.

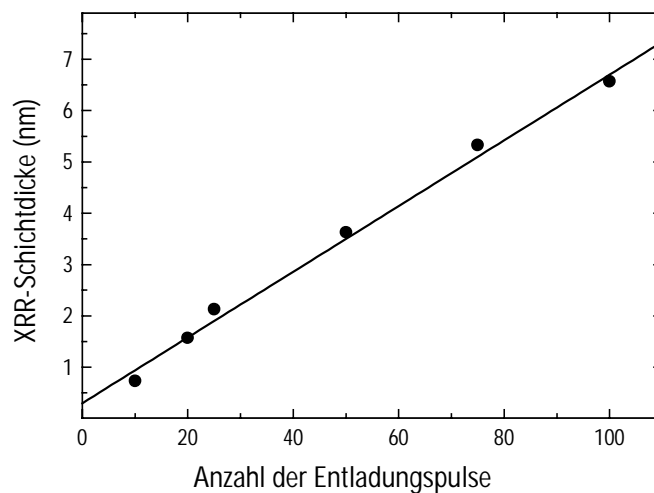


Abbildung 5.1: HCA-Schichtdicke auf Speicherplatten in Abhängigkeit von der Pulsanzahl. Der lineare Zusammenhang kann durch eine Regressionsgrade hoher Güte mit vernachlässigbarem Offset beschrieben werden. Die Linearität der Datenpunkte charakterisiert eine hohe Stabilität der HCA-Quelle. Der Schichtdickenfehler beträgt $\pm 0.2 \text{ nm}$.

5.1.2 AFM-Charakterisierung

Die analytische Charakterisierung der Oberflächenstruktur wurde mittels AFM vorgenommen. Hierbei war zum einen die Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit von der Schichtdicke von großem Interesse, da diese Eigenschaft in einem engen Verhältnis zur Bedeckungsqualität der Schicht steht. Für das Auftreten von Fehlstellen (Defekten) in einer Schicht können sowohl miteingebaute Partikel als auch die intrinsische Rauigkeit der Schicht verantwortlich sein. Die Rauigkeit ist definiert als Standardabweichung der Höhenverteilung. An einigen Punkten kann eine negative Abweichung vom Mittelwert größer sein als die mittlere Schichtdicke und es entsteht ein Loch in der Schicht. Besitzt dieses Loch eine ausreichend große Fläche, wird daraus eine Fehlstelle (engl.: pin-hole), die das unterliegende Substrat nicht bedeckt [3].

Nach Das Sarma et al. [4] ist die Rauigkeit einer Schicht durch folgende Relation mit der Schichtdicke verknüpft:

$$R = \alpha \cdot d^\beta \quad (5.1)$$

Hierbei charakterisiert β den Wachstumsprozess und nimmt für Schichtwachstum ohne Inselbildung sehr kleine Werte an [3].

In Abbildung 5.2 sind die RMS-Rauigkeiten von HCA-Schichten auf Silizium-Substraten gegen die Schichtdicke aufgetragen. Im betrachteten Dickenbereich von etwa 1-18 nm lässt sich ein stabiles Verhalten um einen RMS-Mittelwert von etwa 0.12 nm feststellen. Dieses Resultat legt die Vermutung nahe, dass die abgeschiedenen HCA-Schichten keinerlei intrinsische Defekte aufweisen und mit $\beta \sim 0$ aufwachsen. Tatsächlich belegen unveröffentlichte Ergebnisse spezifische Wachstumsexponenten von $\alpha \sim 0-0.1$ und $\beta \sim 0.3$ für HCA-Schichten, die bei Raumtemperatur aufwachsen [5]. Der geringe Wert des Parameters β impliziert Oberflächendiffusions- bzw. Relaxationsprozesse während des Schichtwachstums, die auf lokale thermische Erhitzung durch den energetischen Depositionsvorgang zurückzuführen sind.

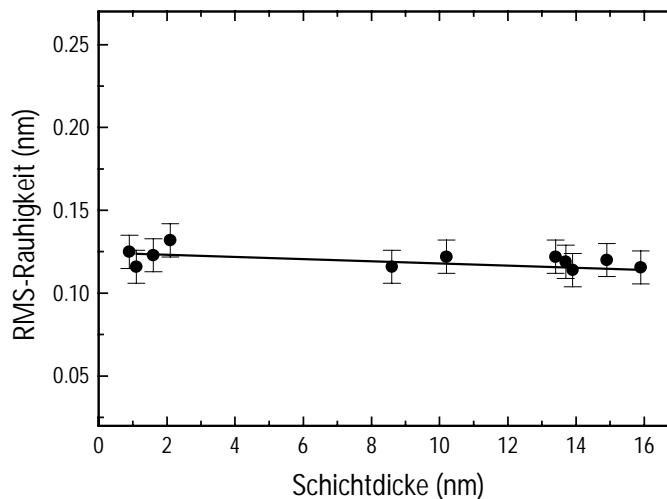


Abbildung 5.2: RMS-Rauigkeit von HCA-Schichten auf Silizium als Funktion der Schichtdicke.

Werden HCA-Schichten hingegen auf Speicherplatten abgeschieden, so ergibt sich ein anderes Bild. Aus Abbildung 5.3 wird deutlich, dass eine verminderte Schichtdicke in diesem Fall eine Glättung der Oberfläche bewirkt. Wird die Schichtrauigkeit mit einer Diamantspitze in einem Messfenster von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ analysiert, so zeigt sich ein Rückgang der RMS-Rauigkeit von etwa 1.0 nm bei 20 nm Schichtdicke auf 0.8 nm

bei etwa 3.5 nm Schichtdicke. Bei Verwendung einer sensitiveren Siliziumspitze im gleichen Messfenster ergeben sich ähnliche Werte. Wird hingegen ein Messfenster von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ abgerastert, so wird zwar die spezifische Schichtdickenabhängigkeit beibehalten, es werden allerdings um etwa 0.1 nm verringerte RMS-Werte beobachtet. Dies muss sehr wahrscheinlich auf die geringere laterale Auflösung der Mikrorauigkeit bei Verwendung eines größeren Messfensters zurückgeführt werden.

Der Einfluss einer unterschiedlichen RMS-Rauigkeit des unterliegenden Materials für die analysierten Proben kann hierbei ausgeschlossen werden, da zur Beschichtung gleiche Glassubstrate und identische Parametereinstellungen für die metallischen Schichten verwendet wurden. Die Referenzmessung einer 5 nm dicken magnetron-gesputterte Kohlenstoffnitridschicht ergab einen Rauigkeitswert von etwa 1 nm, der vergleichbar zum Wert der 20 nm dicken HCA-Schicht ist. Vermutlich replizieren diese Schichten die unterliegende Topographie, wohingegen ultradünne HCA-Schichten zu einer signifikanten Glättung der Oberflächenstruktur beitragen.

Die Verminderung der Oberflächenrauigkeit durch eine Kohlenstoffbeschichtung wird durch die Literatur bestätigt. Chan et al. [6] wiesen in ihren Arbeiten nach, dass Oberflächen von Speicherplatten, die mit einer 6 nm dicken Vakuumbogenschicht versehen wurden, eine geringere Rauigkeit aufweisen als unbeschichtete Platten.

Schließlich soll nochmals betont werden, dass 5 nm dicke CN_x -Referenzschichten, eine um ca. 0.2 nm höhere RMS-Rauigkeit als HCA-Schichten vergleichbarer Dicke besitzen.

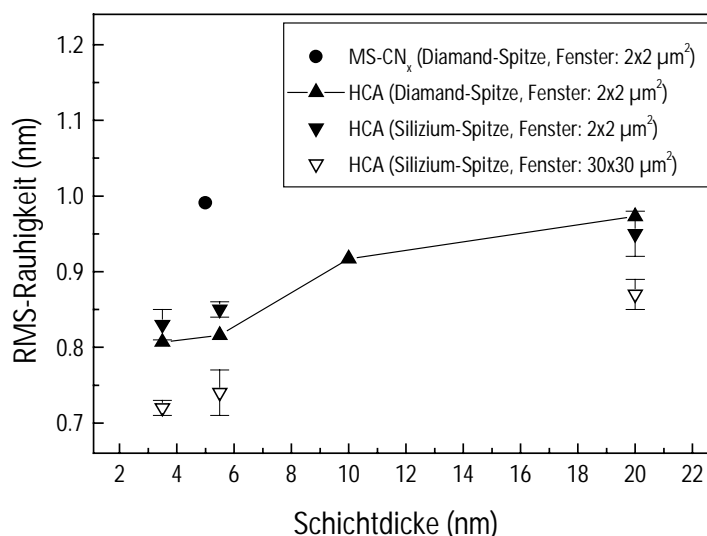


Abbildung 5.3: RMS-Rauigkeit von HCA-Schichten auf Speicherplatten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Eine Dickenreduzierung besitzt in diesem Fall einen glättenden Einfluss auf die Schichtoberfläche. Diese Tendenz wird sowohl bei der Verwendung einer Diamantspitze als auch für die Messung mit einer sensitiveren Siliziumspitze beobachtet. Weiterhin ist der Trend unabhängig vom gewählten Messfenster.

Ein weiterer Anwendungsschwerpunkt der AFM lag in der Analyse von Makropartikeln, deren Erzeugung für den Hochstrombogenprozess charakteristisch ist [7-11]. Die Vermeidung solcher Partikel bei der HCA-Abscheidung ist eine zwingende Voraussetzung für die Schichtfunktionalität, da deren Auftreten das Flugverhalten bei Flughöhen von weniger als 20 nm massiv beeinträchtigen würde. Durch die in Referenz [12] beschriebenen Modifikationen der HCA-Quelle wurde es möglich, eine Partikelfreiheit der Schichten unter Verwendung eines 120°-Filtersystems zu gewährleisten. Auch eine Untersuchung der unter prozessnahen Bedingungen bei IBM Mainz hergestellten HCA-Schichten ergibt bei Schichtdicken ≤ 5 nm keinerlei partikuläre Kontamination. Lediglich bei größeren Schichtdicken zeigen sich vereinzelt Partikel, wie in Abbildung 5.4 beispielhaft für eine etwa 10 nm dicke HCA-Schicht zu sehen ist. Die auftretenden Partikel besitzen typische Höhen von 30-50 nm sowie Durchmesser von 100-300 nm und wurden bei der Rauheitsbestimmung der Schichten nicht berücksichtigt. Eine extrem geringe Partikeldichte an der Oberfläche von ultradünnen HCA-Schichten wurde auch durch spezifische Funktionalitätstests an beschichteten Speicherplatten (sog. Glide-Test) belegt.

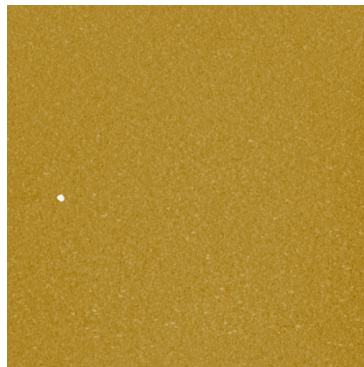


Abbildung 5.4: AFM-Aufnahme (Messfenster: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) der Oberfläche einer 10 nm dicken HCA-Schicht auf Siliziumsubstrat. Ein vereinzelter Partikel ist als weißer Punkt zu erkennen.

5.1.3 AES-Charakterisierung

Die gute laterale Auflösung der hier verwendeten AES von etwa 50 nm gestattet eine genauere Untersuchung der vereinzelt sichtbaren Partikel. Zu diesem Zweck wurde eine Defektstelle (Partikel) auf der Schichtoberfläche mit einer Gutstelle (Schichtmaterial) hinsichtlich des C-KLL-Übergangs verglichen. Die differenzierten Spektren beider Messungen sind gemeinsam in Abbildung 5.5 aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Formen beider Spektren im höherenergetischen Bereich deutlich voneinander unterscheiden. Der hohe Aufwurf am Rande des Scheitels bei 265-270 eV

deutet einen diamantartigen Charakter der Gutstelle an, wohingegen das Partikelmaterial nach Vergleich mit Referenzspektren einen deutlich graphitischen Charakter aufweist. Dieses Ergebnis unterstreicht die Vermutung, dass es sich bei den nachgewiesenen Makropartikeln um Teilchen handelt, die vom verwendeten Graphittarget emittiert werden und zusammen mit dem Ionenstrahl des Plasmas auf das Substrat bzw. die aufwachsende Schicht gelangen [14].

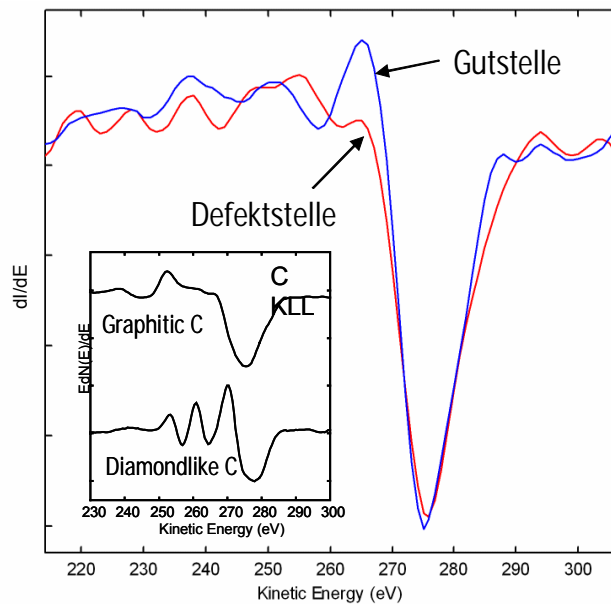


Abbildung 5.5: Vergleichende AES-Spektren (differenziert) des C-KLL-Übergangs einer Defektstelle (Partikel) und einer Gutstelle (HCA-Schichtmaterial). Beide Spektren unterscheiden sich im niederenergetischen Bereich vor dem Peak. Durch Vergleich mit Referenzspektren von Diamant und Graphit lässt sich ein deutlich graphitischer Charakter für das Partikelmaterial feststellen [13].

5.1.4 Laserakustische Charakterisierung

Um eine Einschätzung bzgl. der Härteeigenschaften und des damit verbundenen Verschleißschutzes von ultradünnen, bei Raumtemperatur abgeschiedenen HCA-Schichten zu gewinnen, wurden deren E-Moduli in Abhängigkeit von der Schichtdicke ermittelt. Das Resultat ist der Abbildung 5.6 zu entnehmen.

Auffallend ist der deutliche Rückgang des E-Moduls bei Reduzierung der Schichtdicke unterhalb von etwa 10 nm. Die bei dickeren Schichten (> 10 nm) erzielten Werte von 400-450 GPa werden bei kontinuierlicher Verringerung der HCA-Dicke bis unter 2 nm auf etwa 50 GPa vermindert. Der beobachtete Trend steht in guter Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten laserakustischen Ergebnissen dieses Schichttyps [15] sowie Analysen des E-Moduls von Vakuumbogenschichten, die mittels Oberflächen-Brillouin-Streuung vorgenommen wurden [2].

Das beobachtete Verhalten spiegelt implizit die Querschnittsstruktur der Kohlenstoffschicht wider. Während der effektive Elastizitätsmodul dickerer Filme nahezu ausschließlich vom sp^3 -reichen Bulkmaterial bestimmt wird, deutet sich bei dünneren Schichten der Einfluss der weicheren Interface-Bereiche an. Die explizite Bestimmung eines solchen Effekts könnte unter Verwendung eines 2-Schicht- [15] oder auch 3-Schicht-Modells [16] vorgenommen werden. Dies wirft allerdings das Problem einer höheren Anzahl von Modellparametern auf, welches eine zuverlässige Analyse des untersuchten Schichtsystems erschwert.

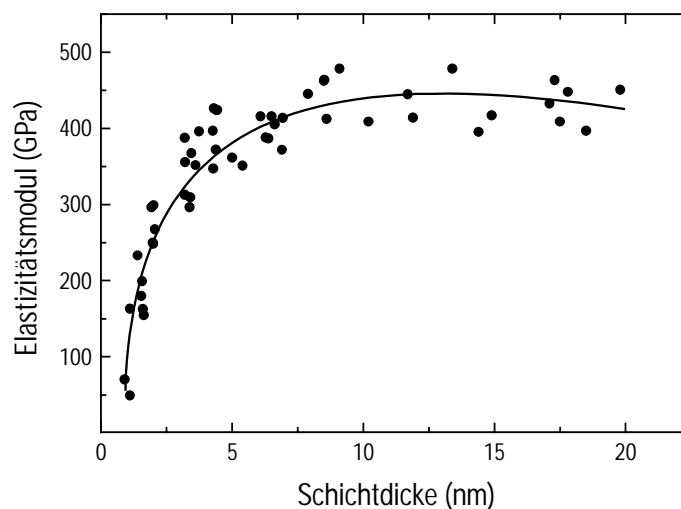


Abbildung 5.6: Schichtdickenabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von HCA-Schichten auf Silizium-Substrat. Im Dickenbereich bis zu 10 nm ist ein sinkender Modul mit abnehmender Dicke zu erkennen. Der relative Fehler der E-Moduli liegt bei $\pm 5\%$.

Beghi et al. [2] zeigten mittels Oberflächen-Brillouin-Streuung, dass dünne Vakuumboreschichten einen geringeren Elastizitätsmodul aufweisen als dickere Schichten mit gleicher effektiver Dichte. Dies führten sie auf einen verstärkten Effekt der Oberflächenrauigkeit zurück.

5.1.5 Ramanspektroskopische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Bindungsstruktur als Funktion der Schichtdicke wurden die in Kapitel 5.1.4 diskutierten Schichten mittels Mehrwellenlängen-Ramanspektroskopie (siehe Kapitel 3.2.6) untersucht. Da in Referenz [17] eine direkte Korrelation zwischen dem sp^3 -Kohlenstoffbindungsanteil und dem effektiven Elastizitätsmodul der Schicht

nachgewiesen wurde, lässt sich ein Absinken der G-Peak-Dispersion mit abnehmender Schichtdicke erwarten. Diese Annahme wird durch die Messungen bestätigt und ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Bei Vergleich mit der Schichtdickenabhängigkeit des Elastizitätsmoduls in Abbildung 5.6 ergibt sich ein ähnlicher Verlauf für die G-Peak-Dispersion.

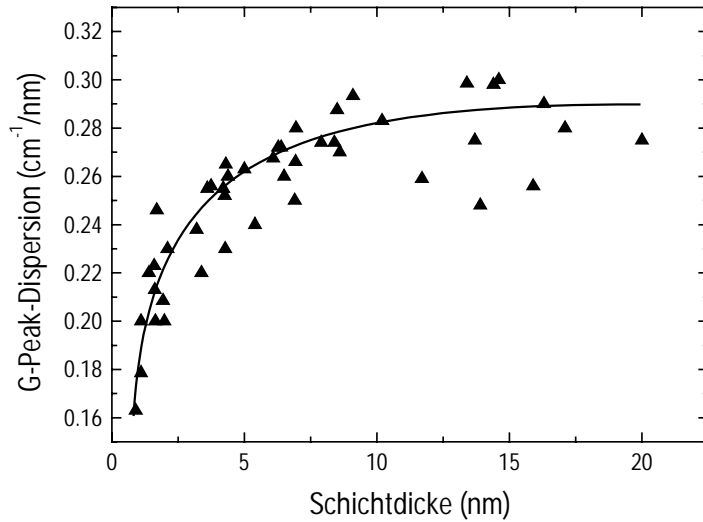


Abbildung 5.7: G-Peak-Dispersion in Abhängigkeit von der HCA-Schichtdicke [18]. Mit abnehmender Dicke weist die Schicht eine zunehmend graphitisch geordnete Bindungsstruktur auf. Der auftretende Fehler liegt bei $\pm 0.015 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$.

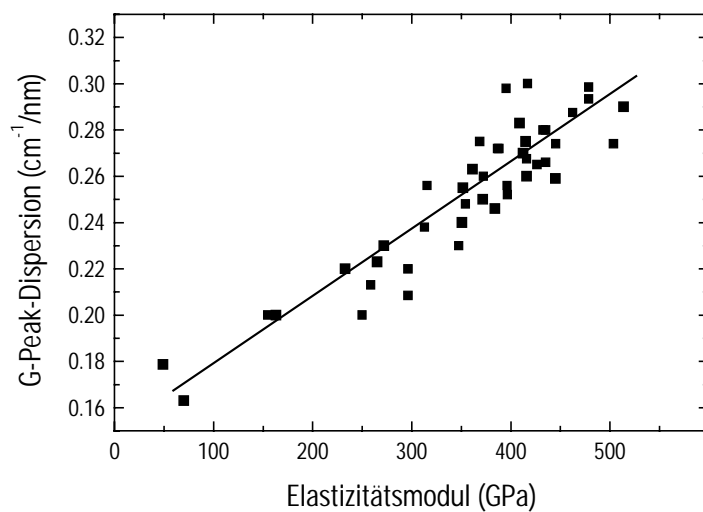


Abbildung 5.8: Linearer Zusammenhang zwischen der G-Peak-Dispersion und dem Elastizitätsmodul für HCA-Schichten [18]. Der Fehler für die G-Peak-Dispersion liegt bei $\pm 0.015 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$, der relative Fehler des Elastizitätsmoduls bei $\pm 5 \%$.

Werden beide Parameter miteinander korreliert, so ergibt sich ein signifikant linearer Zusammenhang beider Größen (Abbildung 5.8). Dies stützt zum einen die in [17] aufgestellte Relation zwischen sp^3 -Gehalt und Elastizitätsmodul. Zum anderen ermöglichen diese Ergebnisse eine zerstörungsfreie und zeitsparende Bestimmung der mechanischen Schichteigenschaften mittels Ramanspektroskopie.

Von Gradowski et al. [19] zeigten bereits für unterschiedliche Kohlenstoffsysteme einen entsprechenden Zusammenhang zwischen G-Peak-Dispersion und Massendichte bei Mehrwellenlängenmessungen. Unter Berücksichtigung der in [1] gefundenen linearen Korrelation zwischen sp^3 -Bindungsanteil und Massendichte ordnen sich auch diese Resultate konsistent ein.

5.1.6 XAS-Charakterisierung

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung wurden röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen der Kohlenstoff-K-Kante durchgeführt. Auch hier war der Einfluss der Schichtdicke von großem Interesse, weshalb eine bei Raumtemperatur hergestellte Serie von HCA-Schichten mit Dicken von 1.5 nm, 2.2 nm, 4.4 nm und 17.3 nm untersucht wurde. Ein Vergleich der aufgenommenen XANES-Spektren für die C-K-Kante ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Spektren auf ihr Intensitätsmaximum normiert.

Bereits ohne quantitative Auswertung ist zu erkennen, dass die dünnste Schicht den dominantesten π^* -Peak bei etwa 285 eV aufweist. Weiterhin ist zwischen π^* - und σ^* -Resonanz eine Struktur bei etwa 286.5 eV zu erkennen, deren Intensität mit abnehmender Schichtdicke skaliert und deren Interpretation noch diskutiert wird.

Zur detaillierteren Analyse des Anteils sp^2 -gebundener Kohlenstoffatome in Abhängigkeit von der Schichtdicke bietet sich eine Berechnung des π^* -Anteils am gesamten Spektrum für jede Schicht an. Hierfür wurde die Gesamtintensität des von 282-286 eV definierten π^* -Bereiches aufintegriert und anschließend zur Gesamtintensität zwischen 282 eV und 310 eV (definiert durch den Schnittpunkt der normierten Spektren im höherenergetischen Bereich) ins Verhältnis gesetzt. Das Ergebnis dieser quantitativen Auswertung ist in Abbildung 5.10 graphisch aufgetragen.

Die HCA-Schichten mit 1.5 nm, 2.2 nm und 4.4 nm Dicke weisen einen eindeutigen Trend derart auf (angedeutet durch die gestrichelte Linie), dass der π^* -Intensitätsanteil mit abnehmender Schichtdicke zunimmt und damit eine Erhöhung des π -Bindungsanteils im Bereich der Informationstiefe (ca. 10 nm) andeutet. Dieses Ergebnis ist erneut konsistent zu der Annahme eines verstärkten Effekts der Substrat-interface-Bereiche, die eine deutlich graphitischere Bindungskonfiguration aufweisen.

Es stützt zusätzlich die Resultate, welche in Kapitel 5.1.5 durch die ramanpektroskopischen Untersuchungen gewonnen wurden.

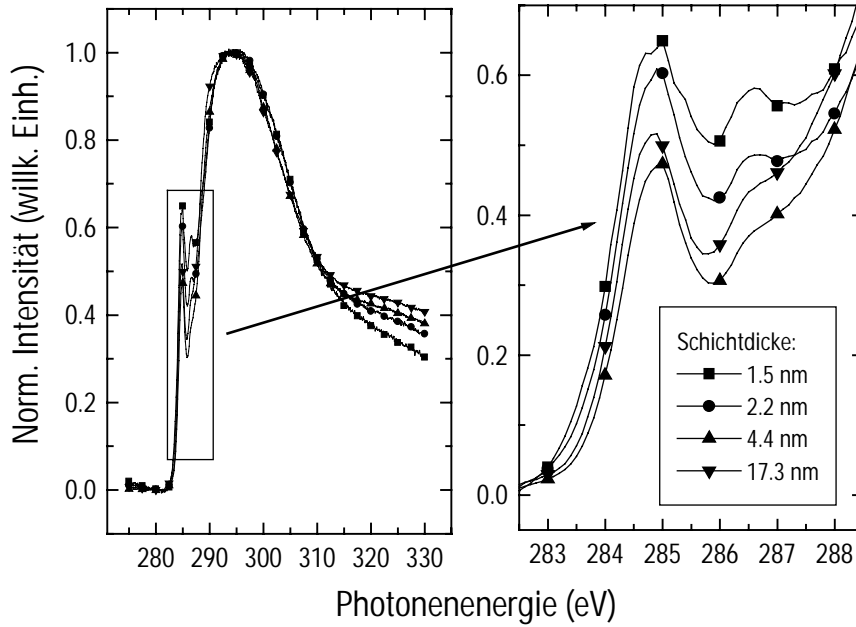


Abbildung 5.9: XANES-Spektren der C-K-Kante von HCA-Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren auf Ihr Intensitätsmaximum normiert. Im rechten Fenster ist der Energiebereich von 283-288 eV vergrößert dargestellt.

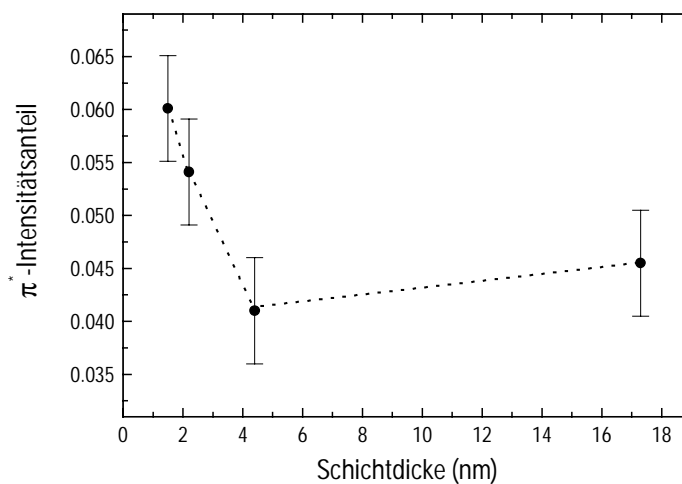


Abbildung 5.10: Intensitätsanteil des π^* -Peaks (Integrationsbereich: 282-286 eV) am gesamten Spektrum (Integrationsbereich: 282-310 eV) als Funktion der HCA-Schichtdicke. Der Fehler wurde mit einer Variation der Integrationsgrenzen in den Spektren von ± 0.25 eV abgeschätzt.

Der im Vergleich zur 4.4 nm dicken Probe erhöhte π^* -Intensitätsanteil der dicksten Schicht (17.3 nm) könnte auf eine deutlich vergrößerte Oberflächenzone durch veränderte Prozessbedingungen (bei Anwendung höherer Pulszahlen) zurückzuführen sein. Angesichts der Informationstiefe von etwa 10 nm ist dies im Gegensatz zu den übrigen Schichten (Dicken < 5 nm) der einzige Interfacebereich, der signifikant zum XANES-Spektrum der dicksten Probe beiträgt.

5.2 Schichtdickeneinfluss auf funktionale Parameter von ultradünnen HCA-Schichten

Zur Bewertung der funktionalen Parameter wurden ultradünne HCA-Schichten bei etwa 200 °C auf Speicherplatten abgeschieden. Die funktionale Schichtcharakterisierung umfasste eine Analyse der Kohlenstoff-Eindringtiefe in das unterliegende magnetische Medium sowie die kritische Einschätzung der Schichtfunktionalität hinsichtlich Korrosions- und Verschleißschutz. Zum Vergleich wurden jeweils aktuell verwendete Kohlenstoffnitridschichten (CN_x) gegenübergestellt.

5.2.1 SIMS-Charakterisierung

Zum Vergleich der Kohlenstoff-Tiefenstruktur zwischen HCA-beschichteten und magnetrongesputterten Filmen wurde jeweils eine ca. 5 nm dicke Schicht jedes Schichttyps mittels ToF-SIMS sputter-tiefenprofiliert. Da keine Kalibration hinsichtlich Sputtertiefe und Ionenkonzentration vorgenommen wurde, werden in Abbildung 5.11 die vergleichenden Tiefenverteilungen der normierten CCs_2^+ -, CrCs_2^+ - und CoCs_2^+ -Signalintensitäten als Funktion der Anzahl von Sputterzyklen gezeigt. Die ansteigenden CrCs_2^+ - und CoCs_2^+ -Signalintensitäten charakterisieren den Übergang zum magnetischen Film.

Neben einer eher inhomogenen Kohlenstoff-Tiefenstruktur für beide Schichttypen können ähnlich abfallende CCs_2^+ -Intensitätsprofile in der Tiefenregion nach dem Übergang festgestellt werden. Beide dargestellten Kohlenstoff-Signalintensitäten verschwinden bei etwa 150 Sputterzyklen. Dieses Ergebnis deutet an, dass die Anwendung beider Beschichtungstechniken zu vergleichbaren Kohlenstoff-Eindringtiefen in den magnetischen Film führt, obgleich die auftretenden Energien der schichtbildenden Teilchen bei der HCA-Deposition beträchtlich höher sind (~ Faktor 3) als beim Magnetronsputterprozess.

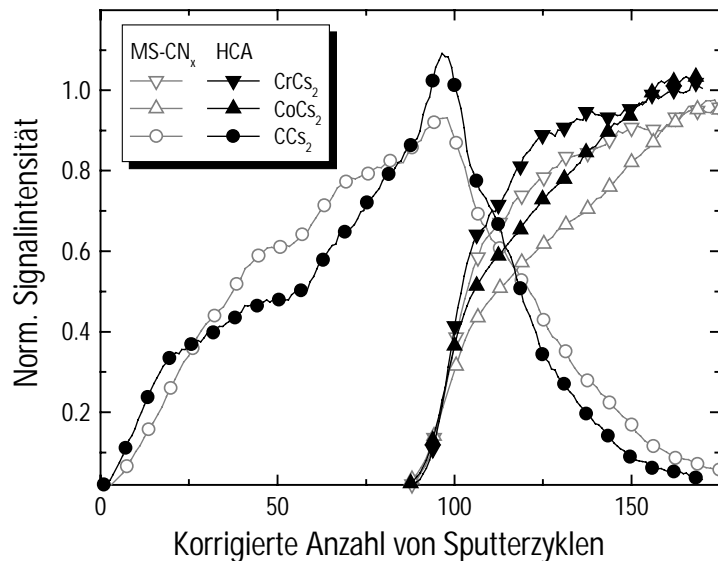


Abbildung 5.11: Vergleichende ToF-SIMS-Sputtertiefenprofile der normierten CCS_2^+ -, CrCS_2^+ - und CoCS_2^+ -Signalintensitäten einer HCA- sowie einer magnetrongesputterten CN_x -Schicht. Der Anstieg der CrCS_2^+ - und CoCS_2^+ -Signalintensitäten charakterisiert den Übergang zum magnetischen Film.

Es soll abschließend betont werden, dass beide Schichttypen unter Verwendung gleicher Substrate und Messbedingungen analysiert wurden. Dies stellt einen verlässlichen Relativvergleich der Kohlenstoffpenetration und damit des sog. „Dead Layers“ (oberer Teil der Magnetschicht, die durch die Kohlenstoffbeschichtung zerstört wird) sicher. Ferner wurden durch die ToF-SIMS-Tiefenanalyse keine Schichtverunreinigungen für die untersuchten Systeme nachgewiesen.

5.2.2 XPS-Charakterisierung

Die Korrosionsschutzwirkung von ultradünnen Kohlenstoffschichten auf Speicherplatten ist streng mit deren Bedeckungsqualität bei der geforderten Schichtdicke verknüpft. Zur Ermittlung der minimalen Dicke, welche noch eine vollständige Bedeckung des magnetischen Materials liefert, wurden XPS-Studien an HCA- und Kohlenstoffnitridschichten auf Speicherplatten vorgenommen. Im Falle einer nicht vollständig bedeckten Oberfläche des magnetischen Mediums (CoPtCrB-Legierung) diffundiert Sauerstoff durch die Kohlenstoffschicht und reagiert mit den Metallatomen des Magnetfilms. Dies äußert sich durch die Präsenz von signifikanten $\text{Co } 2p^{3/2}$ -Peaks bei höheren Bindungsenergien, welche die Entstehung von oxidierten Cobaltverbindungen anzeigt [20].

Abbildung 5.12 zeigt die gemessenen $\text{Co } 2p^{3/2}$ -Peaks von Magnetspeicherplatten, die mit magnetrongesputterten Schichten von 1.5 nm, 2.0 nm und 3.0 nm Dicke versehen wurden. Während sich das Co-Signal für die dickste Kohlenstoffschicht ausschließlich aus einem metallischen Anteil bei etwa 778 eV zusammensetzt, zeigt das Signal der mit 2.0 nm dickem CN_x beschichteten Platte zwei zusätzliche Peaks bei geringfügig höheren Bindungsenergien. Diese sind auf die Formation von hydroxidischen Co(OH)_2 -Verbindungen (~ 781 eV) im oberflächennahen Bereich bzw. CoO -Verbindungen (~ 786 eV) im tieferen Schichtbereich zurückzuführen [21, 22]. Rice et al. [23] fanden in ihren Arbeiten, dass die atmosphärische Co-Korrosion durch die Bildung einer passivierenden Co(OH)_2 -Schicht mit darunterliegender CoO -Formation charakterisiert wird. Die Intensität dieser Peaks steigt für die betrachtete Schutzschicht mit 1.5 nm Dicke weiter an. Diese Resultate erlauben die Schlussfolgerung, dass die minimale Schichtdicke für eine vollständige Bedeckung des magnetischen Mediums für magnetrongesputterte Schichten im Bereich von 2.0-3.0 nm liegt. Andere XPS-Untersuchungen [20, 24, 25] bestätigen vollständige Bedeckung bereits für 2 nm Schichtdicke.

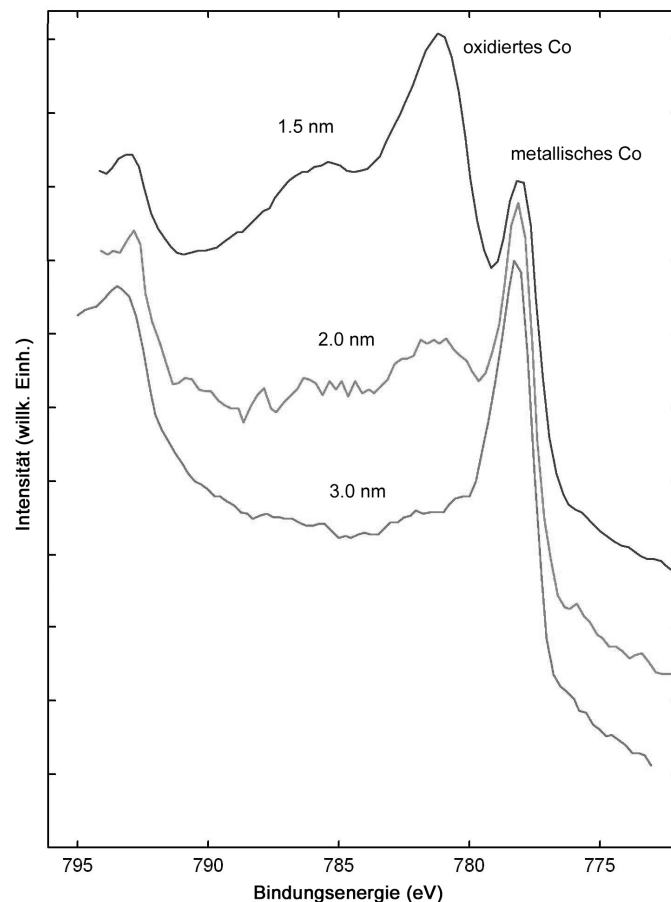


Abbildung 5.12: XPS-Spektren der $\text{Co } 2p^{3/2}$ -Peaks für magnetrongesputterte Kohlenstoffnitridschichten (CN_x) mit 1.5 nm, 2.0 nm und 3.0 nm Schichtdicke.

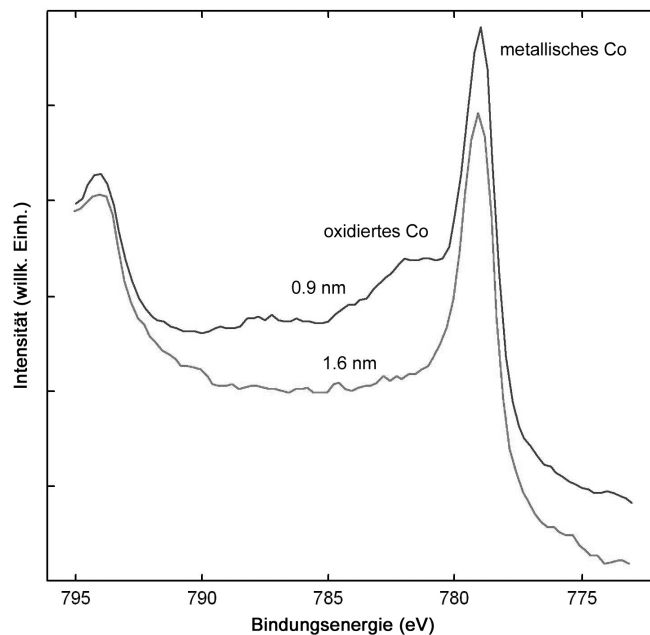


Abbildung 5.13: XPS-Spektren der Co $2p^{3/2}$ -Peaks für HCA-Schichten mit 0.9 nm und 1.6 nm Schichtdicke.

Demgegenüber weisen HCA-beschichtete Speicherplatten keinerlei oxidiertes Co-Signal für eine Kohlenstoffdicke von 1.6 nm auf, wie in Abbildung 5.13 zu erkennen ist. Lediglich bei 0.9 nm HCA-Schichtdicke trägt ein kleiner oxidischer Anteil zum gesamten Co $2p^{3/2}$ -Spektrum bei. Dies beweist ein deutlich verringertes Schichtdickenlimit für die vollständige Bedeckung der unterliegenden Magnetschicht, verglichen mit den magnetrongesputterten Referenzschichten. Dieser Effekt kann durch die höhere HCA-Schichtdicke von etwa 2.2 g/cm^3 (CN_x : $\sim 1.9 \text{ g/cm}^3$) erklärt werden. Die höhere Dichte bewirkt eine schnellere Schichtgeschlossenheit im Vergleich zu magnetrongesputterten Filmen und führt zu einem positiven Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Schichten im Dickenbereich $\leq 3 \text{ nm}$. Kombinierte XANES- und XPS-Studien von Bernhard et al. [26] bestätigen die vollständige Bedeckung des magnetischen Films durch wasserstofffreie HCA-Schichten für eine Schichtdicke von 1.2 nm und stützen die hier gewonnenen Qualitätsaussagen für ultradünne HCA-Schichten auf Speicherplatten.

Die vorgestellten Ergebnisse wurden durch spezifische Funktionalitätstests an HCA-beschichteten und voll durchprozessierten Speicherplatten komplettiert. Der Test setzt sich zusammen aus einer einwöchigen Lagerung der Platten in einer Klimakammer (Temperatur: $50 \text{ }^\circ\text{C}$ / Luftfeuchtigkeit: 90 %) und anschließender optischer Inspektion der Plattenoberfläche im Hinblick auf Korrosionsdefekte. Die Funktionalitätsprüfung von 4 nm dicken HCA-Schichten ergab annähernd defektfreie Oberflächen und qualifiziert diesen Schichttyp im Hinblick auf seine Korrosionsstabilität.

5.2.3 UHV-Tribokammer-/ AFM-Nanoscratching-Charakterisierung

Für die Anwendung von HCA-Schichten in Festplattenlaufwerken sind die tribologischen Eigenschaften der abgeschiedenen Filme von großer Wichtigkeit. Zu diesem Zweck wurden HCA-Schichten bei 200 °C mit Dicken von ca. 2, 3 und 4 nm auf Magnetspeicherplatten aufgebracht, anschließend lubriziert und einem sog. „Drag Test“ im Ultra-Hochvakuum unterzogen (siehe Kapitel 3.2.9). Die Platten wurden sowohl mit kohlenstoffbeschichteten als auch mit unbeschichteten Köpfen (Slider) getestet. Unabhängig von der Art des verwendeten Kopfes zeigt der Test ein interessantes und unerwartetes Ergebnis, das in Abbildung 5.14 graphisch ausgewertet ist.

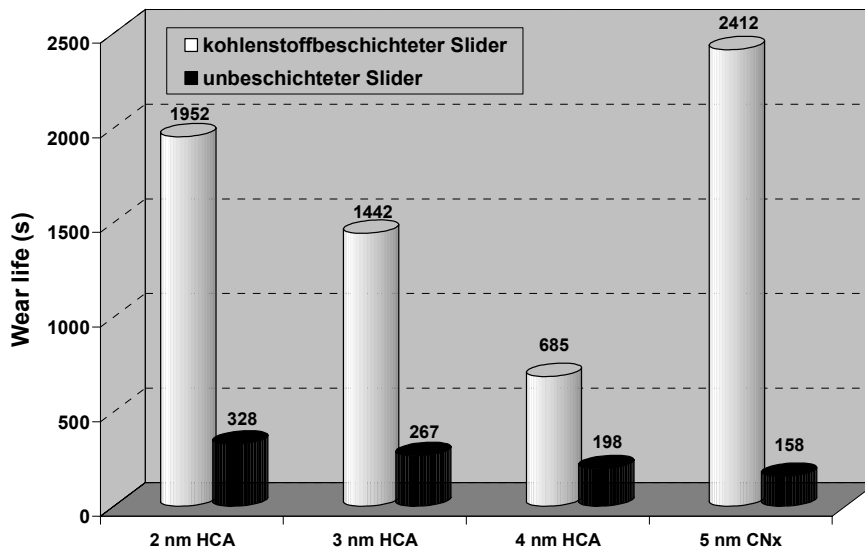


Abbildung 5.14: Ergebnis einer UHV-Tribokammer-Analyse mit unterschiedlich beschichteten Speicherplatten [27]. Sowohl bei Verwendung von kohlenstoffbeschichteten Köpfen als auch für unbeschichtete Köpfe ergibt sich für HCA-beschichtete Speicherplatten eine zunehmende Verschleißbeständigkeit des Kopf-Platte-Interface mit abnehmender Dicke. Weiterhin zeigen 2nm dicke HCA-Schichten eine Verschleißschutzwirkung, die mit 5 nm CN_x-Schichten vergleichbar ist.

Die Beständigkeit der HCA-beschichteten Speicherplatten nimmt mit abnehmender Schichtdicke zu. Im Falle des kohlenstoffbeschichteten Kopfes steigert sich die Lebensdauer des Kopf-Platte-Interface (bezeichnet als Wear Life) von 685 s für die 4 nm dicke HCA-Schicht auf 1952 s für die 2 nm dicke HCA-Schicht. Dieses Ergebnis kommt dem Vergleichswert einer 5 nm dicken magnetrongesputterten CN_x-Schicht von 2412 s recht nahe. Das Resultat demonstriert ein vielversprechendes Potenzial der ultradünnen HCA-Schichten im Hinblick auf deren Verschleißschutzwirkung und tribologische Eigenschaften. Auch bei Verwendung von unbeschichteten Slidern lässt sich der schichtdickenabhängige Trend der HCA-beschichteten Platten, wenngleich mit deutlich geringeren Werten, feststellen. In diesem Fall zeigen sich sogar alle drei HCA-

Schichtdicken beständiger als die dickere, magnetrongesputterte Referenzschicht. Dies deutet eine Abhängigkeit des tribologischen Verhaltens vom Gesamtsystem (Zusammenspiel von Kopf und Platte) an.

Der festgestellte Trend wird durch AFM-basierte Kratzhärtemessungen an HCA-Schichten bestätigt [28]. Diese sind in Abbildung 5.15 dargestellt und zeigen zwei unterschiedliche Schichtdickenabhängigkeiten der Kratzhärte für die Abscheidung bei Raumtemperatur bzw. 200 °C. Während die bei 20° C produzierten Schichten einen mit den laserakustischen Untersuchungen (Kapitel 5.1.4) konsistenten Abfall der Kratzhärte mit verringerter Schichtdicke aufweisen, steigt die Kratzhärte der bei ca. 200 °C deponierten Schichten mit reduzierter Schichtdicke deutlich an.

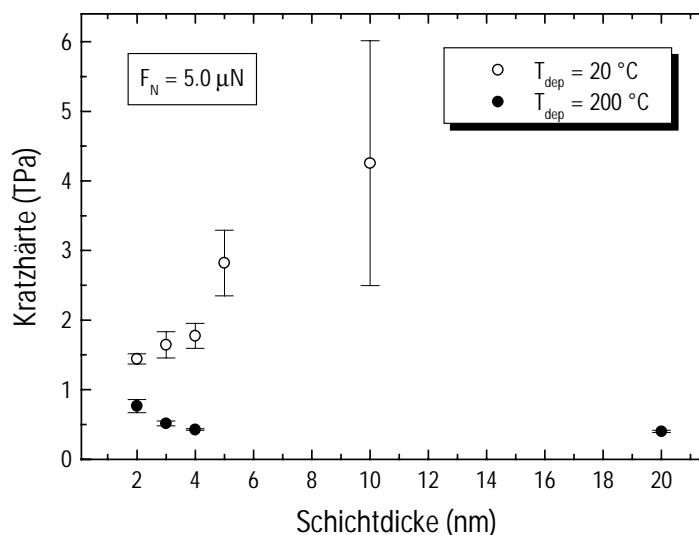


Abbildung 5.15: Schichtdickenabhängigkeit der Kratzhärte von HCA-Schichten, die bei 20 °C (Raumtemperatur) bzw. 200 °C abgeschieden wurden [28]. Die applizierte Normalkraft betrug $F_N = 5.0\ \mu\text{N}$. Es sind gegensätzliche Trends für die verschiedenen Beschichtungstemperaturen zu beobachten.

Eine Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis könnte die Existenz einer kritischen Übergangstemperatur unterhalb der Beschichtungstemperatur von 200 °C sein, die zu einer verstärkt sp^2 -koordinierten Schichtstruktur führt. Chhowalla et al. [29] haben für (ta-C)-Vakuumbogenschichten eine Übergangstemperatur in der Größenordnung von 150 °C (abhängig von den auftretenden Ionenenergien) festgestellt, die zu einer sprunghaftigen Änderung der Bindungsstruktur führt. In diesem Fall wäre das entstehende Bulkmaterial möglicherweise weicher als der Interface-Bereich zum Substrat hin und der nachgewiesene Schichtdickeneffekt würde den zunehmenden Einfluss der Grenzflächenregion bei geringeren Schichtdicken widerspiegeln. Außerdem ist zu beachten, dass sich das Material durch den Ionenbeschuss bei größerer Pulszahl und

entsprechend dickeren Schichten immer weiter aufheizt, was den Graphitisierungseffekt zusätzlich verstärkt.

Der Kratzhärtevergleich zu derzeit verwendeten, bei etwa 200 °C abgeschiedenen magnetrongesputterten CN_x -Schichten ergibt eine mehr als verdoppelte Widerstandsfähigkeit gegenüber plastischen Deformationen von HCA-Schichten und damit einen deutlich verbesserten Schutz gegen mechanische Beschädigungen. Werden HCA-Schichten mit 2 nm Dicke für die betrachteten Beschichtungstemperaturen verglichen, so zeigen sich die bei 20 °C hergestellten Filme um einen Faktor 2 kratzfester und legen eine potenzielle Anwendung für die in diesem Temperaturregime durchgeführte Kopfbeschichtung nahe.

5.3 Literatur

- [1] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 11089
- [2] M. G. Beghi, A. C. Ferrari, C. E. Bottani, A. Libassi, B. K. Tanner, K. B. K. Teo, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 81 No. 20 (2002) 3804
- [3] J. Robertson, *Tribology International* 36 (2003) 405
- [4] S. Das Sarma, P. Tamborenea, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1992) 325
- [5] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, R. Ohr, A. J. Flewitt, D. P. Chu, J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.*, eingereicht
- [6] C. Y. Chan, K. H. Lai, M. K. Fung, W. K. Wong, I. Bello, R. F. Huang, C. S. Lee, S. T. Lee, S. P. Wong, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 19 (2001) 1606
- [7] A. Anders, *Surf. Coat. Technol.* 120 (1999) 319
- [8] R. L. Boxman, V. Zhitomirsky, B. Alterkop, E. Gidalevich, I. Belis, M. Keidar, S. Goldsmith, *Surf. Coat. Technol.* 86 (1996) 243
- [9] D. A. Karpov, *Surf. Coat. Technol.* 96 (1997) 22
- [10] T. Schuelke, T. Witke, H.-J. Scheibe, P. Siemroth, B. Schultrich, O. Zimmer, J. Vetter, *Surf. Coat. Technol.* 120 (1999) 226
- [11] I. G. Brown, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998) 243
- [12] M. Neuhäuser, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2001
- [13] Mündliche Mitteilung, C. Bram, IBM Mainz
- [14] M. Neuhäuser, H. Hilgers, T. Witke, P. Siemroth, *Vakuum in Forschung und Praxis* Nr. 4 (2001) 215
- [15] D. Schneider, P. Siemroth, T. Schülke, J. Berthold, B. Schultrich, H. H. Schneider, R. Ohr, B. Petereit, H. Hilgers, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 252
- [16] M. Gimsditch, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 6818
- [17] A. C. Ferrari, J. Robertson, M. G. Beghi, C. E. Bottani, R. Ferulano, R. Pastorelli, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1893
- [18] A. C. Ferrari, unveröffentlichte Ergebnisse
- [19] M. v. Gradowski, A. C. Ferrari, R. Ohr, B. Jacoby, H. Hilgers, H. H. Schneider, H. Adrian, *Surf. Coat. Technol.*, eingereicht und akzeptiert
- [20] C. M. Mate, B. K. Yen, D. C. Miller, M. F. Toney, M. Scarpulla, F. E. Frommer, *IEEE Trans. Magn.* 36 (2000) 110
- [21] T. W. Scharf, J. A. Barnard, *J. Info. Storage Proc. Syst.* Vol. 2 (2000) 185
- [22] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Cooperation, 1995

- [23] D. W. Rice, P. B. P. Phipps, R. Tremoureux, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1459
- [24] B. Zhang, J. Ying, B. Wei, Data Storage Magazine, Jan. 1998, 49
- [25] M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, R. N. Lamb, D. R. McKenzie, J. Vac. Sci. Technol. Part A 12 (1994) 727
- [26] P. Bernhard, C. Ziethen, R. Ohr, H. Hilgers, G. Schönhense, Surf. Coat. Technol., eingereicht und akzeptiert
- [27] W. Fong, Dissertation, University of California, Berkeley, 2002
- [28] B. Jacoby, A. Wienss, R. Ohr, M. v. Gradowski, H. Hilgers, Surf. Coat. Technol., eingereicht und akzeptiert
- [29] M. Chhowalla, J. Robertson, C. W. Chen, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, J. Appl. Phys. 81 (1997) 139

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die analytische und funktionale Charakterisierung von ultradünnen Kohlenstoffschichten in der Magnetspeichertechnologie vorgestellt. Den Gegenstand der Untersuchungen bildeten Schichten, die im Rahmen des erfolgreich abgeschlossenen BMBF-Projektes „Innovative Reaktoren und in-situ-Analytik für ultradünne Nano-Schutzschichten“ (FKZ 13N7770) mittels zwei verschiedener Quellen abgeschieden wurden:

1. Wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten, deren Abscheidung mit einer am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (FhG-IST) in Braunschweig entwickelten Netzhohlkathoden- Plasmaquelle (kurz: MHC = Mesh Hollow Cathode) auf Siliziumsubstraten erfolgte.
2. Wasserstofffreie Kohlenstoffschichten, die unter Einsatz eines am Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (FhG-IWS) in Dresden entwickelten gepulsten Hochstrombogens (kurz: HCA = High Current Arc) produziert wurden.

Beide Quellentypen konnten innerhalb des Projektes hinsichtlich eines potenziellen Einsatzes in der Magnetspeichertechnik weiterentwickelt und hochskaliert werden. Dies erfolgte im Fall der MHC-Quelle unter Laborbedingungen, für die HCA-Quelle hingegen in einer produktionsähnlichen Umgebung bei der IBM Mainz. Hierfür wurde die HCA-Quelle in eine Produktionsanlage vom Typ Balzers Circulus M12 zur Beschichtung von Magnetspeicherplatten integriert und unter fertigungsspezifischen Prozessbedingungen ausgetestet. Auf diese Weise konnten HCA-Schichten unter Vakuum auch auf den metallischen Schichtaufbau von Speicherplatten aufgebracht werden. Dies verhinderte Oxidationsprozesse der magnetisch aktiven Legierung und ermöglichte eine produktionsnahe Funktionalitätsprüfung von HCA-Schutzschichten mit Vergleich zu den derzeit verwendeten Kohlenstoffnitrid- bzw. CN_x -Schichten.

Ein Schwerpunkt der Analysen konzentrierte sich auf den Einfluss der Schichtdicke auf die resultierenden Schichteigenschaften. Dies erfolgte vor dem Hintergrund, dass anwachsende Speicherdichten mit einer Verringerung des magnetische Abstandes und damit mit einer Dickenreduzierung der magnetisch inaktiven Kohlenstoffschutzschichten verbunden sind. So erfordert die Realisierung von Speicherdichten im Bereich von 100 Gbits/in^2 die Abscheidung funktionaler Schutzschichten mit Dicken von nur etwa 2 nm. Hinsichtlich der für die Speicherplattenproduktion relevanten Temperaturen von über $200 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde darüber hinaus der Effekt einer variablen Beschichtungstemperatur auf MHC-Schichten untersucht.

Zur Schichtcharakterisierung kam eine große Bandbreite von spektroskopischen, mikroskopischen, optischen und anwendungsspezifischen Analysemethoden zum Einsatz (Tabelle 6.1). Durch Anwendung der einzelnen Verfahren auf ultradünne Kohlenstoffschichten konnten wichtige Schichtparameter auch im Dickenbereich weniger Nanometer zuverlässig bestimmt werden. Die Kombination der verwendeten Methoden erlaubte eine komplementäre Charakterisierung der untersuchten MHC- und HCA-Schichten und damit eine differenzierte Bewertung beider Schichttypen im Hinblick auf ihr Potenzial als zukünftige Schutzschichten in der Speichertechnologie.

Tabelle 6.1: Eingesetzte Analyseverfahren zur analytischen und funktionalen Charakterisierung von ultradünnen Kohlenstoffschichten. In der rechten Spalte sind spezifische Parameter angegeben, die mit dem Einsatz der jeweiligen Methode gewonnen werden können.

Charakterisierungsmethode	Parameter
Röntgenreflektometrie (XRR)	Schichtdicke, Beschichtungsrate, Massendichte
Rasterkraftmikroskopie (AFM)	Oberflächentopographie, RMS-Rauigkeit
Ramanspektroskopie	Bindungskonfiguration der Kohlenstoffatome
Laserakustische Prüfmethode (LISAW)	Elastizitätsmodul, Schichthärte
Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	Chemische Bindungsstruktur
Augerelektronenspektroskopie (AES)	Chemische Partikel- und Defektstruktur
Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)	Schichtstöchiometrie, chemisches Tiefenprofil, Kohlenstoff-Eindringtiefe in unterliegendes Material
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	Bedeckungsqualität, Korrosionsschutzfunktion
AFM-Nanoscratching	Kratzhärte, Verschleißschutzfunktion
UHV-Tribokammer	Tribologie am Kopf-Platte-Interface

Im Rahmen der Charakterisierung von wasserstoffhaltigen MHC-Schichten wurde eine zuverlässige Anwendung der XRR zur Dickenbestimmung ultradünner Kohlenstoffschichten demonstriert. Im Dickenbereich von 2-20 nm gelang eine gute Anpassung von theoretisch berechneten an gemessene Röntgenreflektivitätskurven unter konsistenter Verwendung eines Einschichtmodells. Diese Ergebnisse deuten auf eine homogene Tiefenstruktur ohne die deutliche Ausprägung von scharf definierten Grenzflächenbereichen zum Substrat und zur Oberfläche hin. Ein auftretender Schichtdickenoffset von etwa 2 nm bei der linearen Korrelation von Beschichtungszeit und MHC-Schichtdicke konnte mittels vergleichender SIMS-Sputtertiefenprofile der

Existenz eines nativen Oxidfilms auf den verwendeten Siliziumsubstraten zugeordnet werden.

Die Analyse des Schichtdickeneinflusses ergab eine leichte Verminderung der Kratzhärte sowie einen Rückgang des Elastizitätsmoduls von 90 GPa auf etwa 60 GPa, wenn die Schichtdicken bei Raumtemperaturabscheidung von 17 nm auf 2 nm reduziert werden. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit gewonnenen raman-spektroskopischen Resultaten, die einen zunehmenden sp^2 -Kohlenstoffbindungsanteil für abnehmende Schichtdicken belegen und implizieren eine Beeinträchtigung der Verschleißschutzwirkung ultradünner MHC-Schichten.

Die Erhöhung der Beschichtungstemperatur von 100 °C auf 400 °C bei der MHC-Abscheidung bewirkt einen unerwartet positiven Effekt hinsichtlich der resultierenden mechanischen Eigenschaften. Während die Kratzhärten der Schichten eine leicht steigende Tendenz zeigen, wachsen die Massendichten von 1.8 g/cm^3 auf etwa 2.0 g/cm^3 an. Dies ist mit einem Rückgang des Wasserstoffgehalts in der Schicht von 15 at% auf 11 at% verbunden, der zu einer Substitution von terminierenden (C-H)- σ -Bindungen zugunsten von graphitischen (C-C)- π -Bindungen in der Schichtstruktur und schließlich zu einer besseren Vernetzung der Kohlenstoffatome führt.

Darüber hinaus wird eine erhöhte Beschichtungstemperatur von einer Abnahme der abgeschiedenen MHC-Dicken und damit von einer verringerten Beschichtungsrate begleitet. Maximale Raten liegen für die gewählte Parameterkonfiguration der MHC-Quelle bei etwa 2 nm/s.

Die Charakterisierung der wasserstofffreien HCA-Schichten ergab gegenüber den ausgesprochen homogenen MHC-Schichten ein deutlich gradiertes Querschnittsprofil dieses Typs. Die gemessenen Röntgenreflexionsintensitäten konnten nur unter Annahme eines Mehrschichtmodells angepasst werden, welches die signifikante Ausdehnung der Interfacezonen berücksichtigte. Die XRR-Analyse ergab HCA-Bulkdichten von $2.8\text{-}3.0 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperaturabscheidung und 2.2 g/cm^3 bei einer Beschichtung von Speicherplatten bei etwa 200 °C. Dies korrespondiert mit sp^3 -Kohlenstoffbindungsanteilen von 70-80 % bzw. 20 % und hebt das Potenzial des gefilterten Vakuumbogens bei geringen Beschichtungstemperaturen hervor. Die gemessene Depositionsrate von etwa 0.7 nm/Puls erfüllt deutlich die Anforderung an eine industrielle Beschichtungsmethode.

Durchgeführte AFM-Messungen an HCA-Schichten auf Siliziumsubstraten zeigten nahezu keine Abhängigkeit der RMS-Oberflächenrauigkeit von der Schichtdicke bis zu 18 nm und lieferten konstante Werte im Bereich der Substratrauhigkeit von etwa 0.1 nm. Werden Speicherplatten beschichtet, so bewirkt eine Dickenabnahme der aufgetragenen HCA-Filme sogar einen glättenden Einfluss auf die Oberflächentopographie.

Darüber hinaus erweist sich die HCA-Beschichtung aufgrund der durchgeführten Filteroptimierungen nahezu frei von graphitischen Makropartikeln. Dies gewährleistet die geforderten Flugeigenschaften des Kopfes bei einer Höhe von weniger als 15 nm über der Platte.

Das heterogene Tiefenprofil einer HCA-Schicht bestehend aus Oberflächen-, Bulk- und Interfacebereich führt zu einer Schichtdickenabhängigkeit von mechanischen und strukturellen Parametern, die über die gesamte Schichtdicke gemittelt werden. Die stetige Abnahme der Schichtdicke führt zu einem verstärkten Anteil der bis zu 1 nm dicken und relativ weichen Interfacebereichen, welche Massendichten von 1.2-2.0 g/cm³ aufweisen. So zeigen der Elastizitätsmodul und die mittels Mehrwellenlängen-Ramanspektroskopie ermittelte Raman-G-Peak-Dispersion als Maße für Schichthärte und Schichtstruktur einen korrelierenden Abfall für verringerte Schichtdicken. Der Elastizitätsmodul von HCA-Schichten, die bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, fällt von etwa 450 GPa bei 20 nm Dicke auf ca. 50 GPa bei weniger als 2 nm Dicke ab. Diese Resultate werden durch röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen der Kohlenstoff-K-Kante bestätigt.

Eine Analyse der funktionalen Eigenschaften von HCA-Schichten auf Speicherplatten ergab eine insgesamt deutliche Überlegenheit dieses Filmtyps gegenüber derzeit verwendeten, magnetrongesputterten Kohlenstoffnitridschichten.

Mittels ToF-SIMS-Sputtertiefenprofilierung konnte nachgewiesen werden, dass die HCA-Beschichtung trotz der um etwa einen Faktor 3 höheren Ionenenergie keine erhöhte Kohlenstoffeindringtiefe in die zu schützende magnetische Schicht zeigt, was eine Beeinträchtigung der magnetischen Eigenschaften des Speichermediums nach sich ziehen würde.

Kombinierte XPS- und XANES-Analysen der Bedeckungsqualität von HCA-Schichten ergaben eine kritische Schichtdicke von nur ca. 1 nm. Bei einer Unterschreitung dieses Dickenwertes kann eine vollständige Bedeckung bzw. der Korrosionsschutz des unterliegenden Materials nicht mehr uneingeschränkt gewährleistet werden. XPS-Referenzmessungen an konventionellen CN_x-Schichten weisen demgegenüber oxidische Cobaltssignale bereits im Bereich von 2-3 nm nach.

Auch bei den tribologischen Eigenschaften bieten die HCA-Schichten deutliche Vorteile. UHV-Tribokammer- und AFM-Nanoscratching-Untersuchungen ergaben eine vergleichbare Beständigkeit von 2 nm dicken HCA- und 5 nm dicken CN_x-Schichten sowie für HCA-Filme eine um den Faktor 2-3 erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber plastischen Deformationen verglichen mit magnetrongesputterten Schichten. Das hohe Potenzial ultradünner HCA-Schichten auf Speicherplatten hinsichtlich ihres Verschleißschutzes wird durch das überraschende Resultat unterstrichen, dass die tribologischen Eigenschaften bei typischen Abscheidetemperaturen von etwa 200 °C eine

Verbesserung mit abnehmender Schichtdicke zeigen. Dies könnte die Existenz einer kritischen Beschichtungstemperatur bei etwa 150 °C andeuten, deren Überschreitung zu einer Graphitisierung des HCA-Bulkmaterials führt.

6.2 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an ultradünnen kohlenstoffbasierten Schichten demonstrieren eine gute Anwendbarkeit der gewählten Charakterisierungsverfahren auf Schichtdicken weniger Nanometer. Dies gestattet eine differenzierte Bewertung von MHC- und HCA-Schichten im Hinblick auf eine potenzielle Nutzung der eingesetzten Quellen in der Speichertechnologie.

Die vorliegenden Resultate erlauben den Schluss, dass wasserstoffhaltige MHC-Schichten hinsichtlich ihrer mechanischen und strukturellen Eigenschaften keine deutliche Verbesserung gegenüber konventionell hergestellten Schutzschichttypen zeigen. Die Schichten besitzen moderate Massendichten im Bereich magnetrongesputterter CN_x -Schichten. Interessant für eine mögliche industrielle Anwendung ist jedoch ihr überraschendes Temperaturverhalten, welches zu einer Verbesserung der Schichteigenschaften bei Abscheidung unter zunehmenden Temperaturen führt. Dabei wird berücksichtigt, dass die Aufbringung neuartiger magnetischer Legierungen auf Speicherplatten zukünftig bei immer höheren Temperaturen erfolgen wird, da diese für eine optimale Ausrichtung der magnetischen Domänen und damit der physischen Speicherbits notwendig sind. Dies erfordert Kohlenstoffbeschichtungsquellen, die auch bei Temperaturen im Bereich von 300 °C eine hohe Schichtqualität liefern. Zusammen mit der ausreichenden Beschichtungsrate von 1.7 nm/s qualifizieren diese Ergebnisse die MHC-Plasmaquelle für einen möglichen Einsatz bei der Speicherplattenherstellung.

Zukünftige Verbesserungen der mechanischen, strukturellen und funktionalen Parameter können möglicherweise über eine Verringerung des Wasserstoffgehalts in den Schichten angestrebt werden. Hierzu würde sich eine Substitution von Methan (CH_4) durch Azetylen (C_2H_2) als Prozessgas anbieten.

Die unter produktionsnahen Bedingungen abgeschiedenen wasserstofffreien HCA-Schichten auf Speicherplatten zeigen sich den gegenwärtig verwendeten Kohlenstoffnitridschichten in ihrer Funktionalität deutlich überlegen. Dies ist auf verbesserte mechanische und strukturelle Schichteigenschaften zurückzuführen, die eine notwendige Bedingung für einen ausreichenden Korrosions- und Verschleißschutz bei Schichtdicken < 5 nm darstellen.

Wird die Beschichtungstemperatur herabgesetzt, so ergeben sich drastische Verbesserungen aller Parameter. Trotz des negativen Effekts einer Schichtdickenreduzierung auf mechanische und strukturelle Schichtgrößen durch den Einfluss von graphitisch gebundenen Interface-Bereichen, bieten ultradünne HCA-Schichten, die bei Raumtemperatur produziert werden eine deutlich höhere Schichtqualität als HCA-Schichten vergleichbarer Dicke, die bei Temperaturen von ca. 200 °C aufgebracht werden.

Insgesamt belegen die durchgeführten Analysen ein sehr hohes Anwendungspotenzial der HCA-Schichten in der Speichertechnologie mit optimaler Ausschöpfung bei der Kopfbeschichtung unter Raumtemperatur.

Eine weitere Optimierung der Schichteigenschaften könnte durch den Einsatz einer Bias-Spannung am Substrat und einer damit verknüpften Erhöhung der Ionenenergien erreicht werden.

Abschließend sollen noch einige Anregungen für weiterführende Arbeiten gegeben werden, die zu einer verbesserten Charakterisierung ultradünner Kohlenstoffschichten mit den eingesetzten Methoden führen könnten.

Die Schichtdickenmessung ultradünner Schichten mittels XRR ist mit einer adäquaten Modellierung des untersuchten Schichtsystems verbunden. Mithilfe von Transmissionselektronenmikroskop- (TEM-) Analysen könnten Schichtaufbau und Interfacebildung von Kohlenstoffschichten sichtbar gemacht werden. Ein entsprechendes optisches Schichtmodell würde zu einer zuverlässigeren Dickenbestimmung beitragen.

Weiterhin wäre eine zukünftige Kalibrierung der eher quantitativ genutzten Charakterisierungsmethoden wünschenswert. Wird ein TEM in Kombination mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy) betrieben, lassen sich die Raman-G-Dispersion sowie integrierte XAS-Intensitäten zum quantitativen sp^3 -Kohlenstoffanteil in Verbindung setzen. Auch eine Kalibrierung des ToF-SIMS-Verfahrens auf chemische Konzentrationen und Sputtertiefen wäre insbesondere hinsichtlich der Bestimmung von Kohlenstoff-Eindringtiefen sinnvoll. Dies lässt sich durch die Bereitstellung entsprechender Referenzproben und Vergleichsmessungen mittels ERDA bzw. XRR durchführen.

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

a-C:H (auch CH _x)	amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoff
a-C:N (auch CN _x)	amorpher stickstoffhaltiger Kohlenstoff
AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscope
CVD	Chemical Vapor Deposition
DLC	Diamond-Like Carbon
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
FCVA	Filtered Cathodic Vacuum Arc
GMR	Giant Magneto Resistive
HCA	High-Current Vacuum Arc
HDD	Hard Disk Drive
IBCVD	Ion Beam Chemical Vapor Deposition
MHC	Mesh Hollow Cathode
MR	Magneto Resistive
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
RMS	Root Mean Square
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
ta-C	Tetrahedral Amorphous Carbon
TEM	Transmission Electron Microscopy
ToF	Time of Flight
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRR	X-Ray Reflectivity