Untersuchungen zur Synthese von Diamantfilmen mittels CVD–Prozeß in einer DC–Lichtbogenanlage

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik

der Universität – Gesamthochschule Essen

von

Susanne Meyer

aus Karlsruhe

Oktober 1999

Vorsitzender der Prüfungskommision:
Prof. Dr. L. Schäfer
Gutachter: Prof. Dr. V. Buck
Prof. Dr. A. Stampa
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1999

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Diamant ist durch seine hervorstechenden Eigenschaften wie extreme Härte [1, 2], kleiner Reibungskoeffizient, optische Transparenz über einen großen Wellenlängenbereich, sowie extrem gute Wärmeleitfähigkeit und chemische Inertheit — um nur einige zu nennen — ein sehr attraktiver Werkstoff [3, 4]. Seit es gelungen ist Diamant mit Hilfe der chemischen Gasphasendeposition (CVD)[1] im Niederdruckverfahren herzustellen, wurden große Anstrengungen unternommen, dieses Verfahren so weit wie möglich zu optimieren, um die Diamantschichten an die verschiedensten industriellen Anforderungen anzupassen. So wurden seit den Anfängen in den achtziger Jahren enorme Fortschritte erzielt. Waren zu Beginn geringe Beschichtungsraten von nur etwa 0,1 μm pro Stunde und hohe Anteile an Graphit in den Schichten ein Problem, so ist es mittlerweile möglich extrem reine Diamantschichten mit Beschichtungsraten von bis zu 100 μm pro Stunde abzuscheiden. Diese Schichten sind sehr gut für optische Fenster geeignet, da sie optisch in einem breiten Wellenlängenbereich durchlässig sind (0,23 μm bis 2,5 μm). Auch werden heutzutage schon kommerziell Fräs–, Schneide–, und Bohrwerkzeuge mit Diamant beschichtet, was auf Grund der Härte von Diamant die Standzeiten erheblich verlängert und die Produktionskosten senkt. Im Bereich der Elektronik wird Diamant wegen seiner hohen Wärmeleit-

[1]CVD, Abkürzung für „chemical vapor deposition"

fähigkeit schon seit einigen Jahren als Wärmesenke eingesetzt. Wegen seiner guten elektronischen Eigenschaften ist Diamant hervorragend geeignet für Bauelemente der Hochfrequenz– und Leistungselektronik, die auch bei hohen Temperaturen arbeiten. Es ist mittlerweile gelungen, stark orientierte bzw. homoepitaktische Schichten herzustellen und mit Hilfe von Bor zu dotieren. So ist es unter anderem möglich Schottky Dioden [5] und Feldeffekt–Transistoren [6, 7] herzustellen, die noch bei sehr hohen Temperaturen arbeiten. Die kommerzielle Produktion von mikroelektronischen Bauelementen scheitert jedoch zur Zeit noch daran, daß die Beschichtungstechnologie nicht weit genug beherrscht wird, um reproduzierbar qualitativ hochwertige Diamantschichten herzustellen.
Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen plasmaunterstützten Beschichtungsmethoden, (beschrieben in Kapitel 2.3) die alle ihre speziellen Vor– und Nachteile haben (z.B. [8, 3]). Das DC–Lichtbogen CVD–Verfahren in der Form wie es hier verwendet wird, ist ein unübliches Verfahren zur Diamantsynthese, auch wenn ein derartiges Verfahren von der Firma Balzers zur Produktion von diamantbeschichteten Hartmetall–Werkzeugen verwendet wird. Hierzu wird eine Hochstrom–Bogenentladung mit mehreren hundert Ampere und von einer Länge von ca. einem halben Meter erzeugt. Die Substrate werden radial um den Bogen plaziert [9]. Allerdings werden die Beschichtungsparameter nicht genau bekannt gegeben und über die Werkzeugbeschichtung hinaus sind keine Forschungsergebnisse bekannt. In dieser Arbeit soll das DC–Lichtbogenverfahren auf seine Vor– und Nachteile hin untersucht werden, um einen Vergleich zu den üblichen Methoden ziehen zu können. Mit dem Aufbau, so wie er ursprünglich vorlag, wurden schon Diamantschichten auf Wolfram und Molybdän abgeschieden [10, 11]. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Beschichtung beliebiger Substrate, insbesondere Silicium und auch die Herstellung von texturierten Diamantschichten mit dem DC–Lichtbogenverfahren. Um mit der Literatur vergleichbare Schichten herstellen zu können, mußten noch einige Veränderungen an der Ap-

paratur und an den Beschichtungskomponenten vorgenommen werden (siehe Kapitel 4.3). Zur Durchführung systematischer Untersuchungen war es zunächst notwendig ein stabiles Plasma zu erzeugen (Kapitel 4.3.2). Ein weiterer Aspekt, der im Vordergrund stand, war Silicium als Unterlage für die Diamantabscheidung einzusetzen, da Silicium weltweit als Standardsubstrat benutzt wird und so ein Vergleich ermöglicht wird. Auch war es interessant zu untersuchen, wieweit es mit der DC–Lichtbogenanlage gelingt, texturierte Schichten herzustellen. Wie aus der Literatur bekannt hängt die Morphologie der Diamantschicht stark vom Methangehalt und der Substrattemperatur ab. Untersuchungen dazu sind in Kapitel 5.2 zu finden. Der Einfluß von Stickstoff auf die Eigenschaft der Schicht wird in Kapitel 5.2.1 untersucht. Da epitaktisch gewachsene Diamantschichten ohne Defekte und ohne Korngrenzen für elektronische und optische Anwendungen Voraussetzung sind, wird in Kapitel 5.2.2 untersucht, ob sich mittels Lichtbogenverfahren epitaktische Schichten herstellen lassen.
In den vorangegangenen Arbeiten wurden bereits Untersuchungen zu den optimalen Beschichtungsparameter durchgeführt [10, 11] und so wurde der Bogenstrom, der Beschichtungsdruck und der Gasfluß für die Standardbeschichtungen vorerst übernommen. Ausgehend von diesen Basisdaten wurden dann einzelne Parameter, wie Substrattemperatur, Gaszusammensetzung und Prozeßdruck variiert, um ihren Einfluß auf das Wachstum und die Qualität der Diamantschichten zu untersuchen. In Kapitel 6 werden dann die Ergebnisse, die mit der Methode der Lichtbogen CVD erzielt wurden, mit denen aus der Literatur bezüglich Morphologie und Qualität verglichen.

Kapitel 2

Diamant und Diamantwachstum

2.1 Formen und Eigenschaften des Kohlenstoffs

Es gibt viele verschiedene Formen, in denen das Element Kohlenstoff in der Natur auftreten kann. Es existiert nicht nur in der reinen Form, sondern auch in vielen Mischphasen, wobei die mechanischen und die elektrischen Eigenschaften stark von der jeweiligen Struktur abhängen. Kohlenstoff kann in Form von Kohle, Graphit oder Diamant auftreten, weiterhin können sich die Kohlenstoffatome mit ihren vier Valenzelektronen zu Ringen, langen Ketten — gerade oder verzweigt — zusammenschließen, Mehrfachbindungen mit Atomen anderer Elemente eingehen und somit eine enorme Vielzahl von Verbindungen bilden (Organische Chemie!).
Die für diese Arbeit relevanten Formen des Kohlenstoffs sind der Graphit und der Diamant. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Kristallgitter und Bindungsenergien sind die Eigenschaften von Diamant und Graphit sehr konträr. So ist reiner Diamant transparent, viel härter als Graphit und ein Nichtleiter. Bei Graphit bindet ein Kohlenstoffatom in einer Ebene drei weitere C–Atome in Form von σ–Bindungen an sich (Abb. 2.1). Das verbleibende vierte Valenzelektron geht — delokalisiert — π–Bindungen mit einem anderen ein und so kommt es zu einer Elektronenbeweglich-

keit, die Graphit innerhalb dieser Ebenen elektrisch leitend macht. Die einzelnen Ebenen hingegen sind durch schwache van der Waals–Kräfte aneinander gebunden. Sie sind leicht gegeneinander zu verschieben, was erklärt, warum Graphit so weich ist, daß er unter anderem als Schmiermittel oder auch als Bleistift gebraucht wird. Senkrecht zu den Gitterebenen ist Graphit ein Nichtleiter. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ist Graphit der thermodynamisch stabile Zustand in dem reiner Kohlenstoff auftreten kann, wohingegen Diamant bei gleichen Bedingungen thermodynamisch metastabil ist.
Beim Diamant sind alle vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs in kovalenten σ–Bindungen fest gebunden. Dies erklärt, warum reiner Diamant ein guter Isolator ist. Das Kristallgitter ist kubisch flächenzentriert, mit einer zweiatomigen Basis (Abb. 2.2). Die extremen Eigenschaften von Diamant kommen zustande, weil die leichten Kohlenstoffatome (relative Atommasse: 12,011) durch starke kovalente Kräfte zusammengehalten werden, d.h. es herrschen hohe Bindungsenergien bei kleinen Bindungslängen. Die Phononen können sich sehr schnell, ohne stark gestreut zu werden, durch das Material ausbreiten, was Diamant bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen zu einem ausgezeichneten Wärmeleiter macht. Der Gitterabstand a von Diamant beträgt 0,357 nm, die einzelnen Atome liegen dicht beieinander. Zusammen mit den kovalenten Bindungen kommt es zu der für Diamant typischen hohe Dichte, der geringen Kompressibilität, der geringen spezifische Wärme und zu dem kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizient [12]. In Tabelle 2.1 (nach [13]) werden einige repräsentative Materialparameter von Diamant aufgelistet. Um einen Überblick zu geben, warum Diamant für elektronische Anwendungen so interessant ist, werden die Daten mit den Halbleitermaterialien Galliumarsenid und Silicium verglichen. Ein ausführlicher Überblick über die einzelnen Formen des Kohlenstoffs ist z.B. in [14] zu finden.

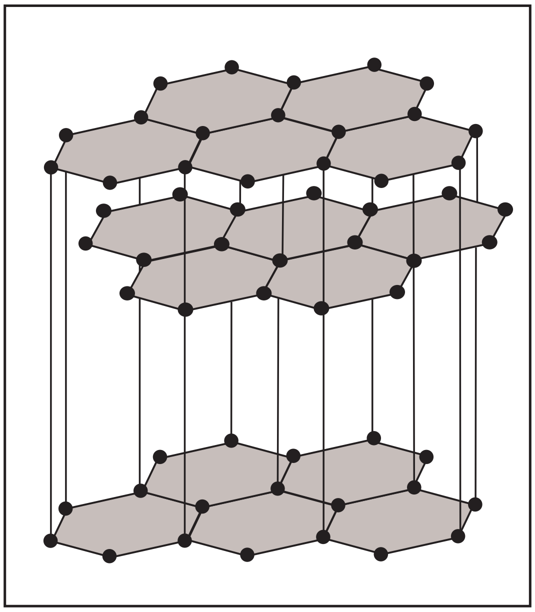


Abbildung 2.1: hexagonales Kristallgitter von Graphit

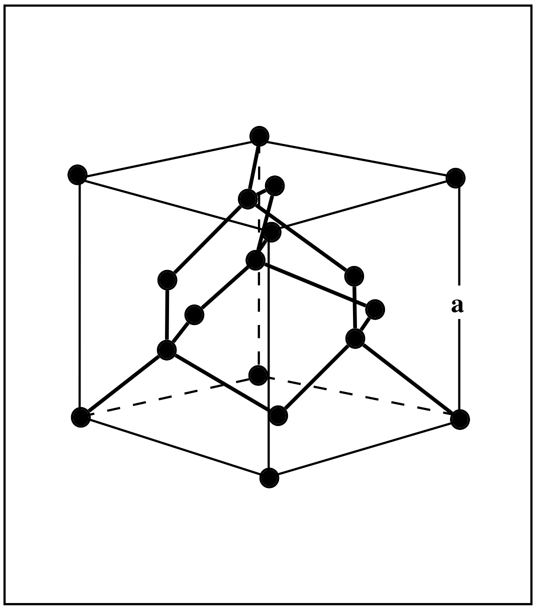


Abbildung 2.2: Kristallgitter von Diamant

2.2 Modelle des Diamantwachstums

Diamant entsteht unter Bedingungen, die sehr hohe Drücke und hohe Temperaturen erfordern. Seit 1955 ist es möglich mit Hilfe von speziellen Hochdruckkammern Diamant auch künstlich herzustellen. Es findet bei diesen hohen Drücken ein Phasenübergang von Graphit zu Diamant statt (Abb. 2.3). Dabei liegen typischerweise die Werte des Drucks bei ca. 10 – 20 GPa und die der Temperatur zwischen 1000 und 3000 °C (Datenüberblick siehe [15]). Warum Diamant jedoch auch bei ganz anderen Bedingungen entsteht, z.B. bei einem Niederdruckverfahren ($<$ 1 bar) mit geringen Temperaturen ($<$ 1200 °C) ist nicht vollständig geklärt. Es existieren einige theoretische Modelle, die versuchen den Vorgang der CVD–Diamantabscheidung zu erklären, angefangen von der Rolle des atomaren Wasserstoffs in der Gasphase [16] und auf der Oberfläche des Substrats [17, 18], über den Prozeß der Keimbildung [19, 20, 21] bis hin zum Diamantwachstum (z.B.: [22, 23, 24, 25]). Über einen Aspekt des atomaren Wasserstoffs ist man sich insofern einig, als

Tabelle 2.1: Materialeigenschaften von Diamant im Vergleich mit Galliumarsenid und Silicium

Eigenschaften	Diamant	GaAs	Silicium
Gitterkonstante (nm)	0,3567	0,565	0,543
Thermische Ausdehnung ($\cdot 10^{-6}$ °C)	1,1	5,9	2,6
Dichte (kg m^{-3})	3515	5320	2328
Bandlücke (eV)	5,45	1,43	1,1
Elektron–Beweglichkeit ($cm^2 V^{-1} cm^{-1}$)	2200	8500	1500
Loch–Beweglichkeit ($cm^2 V^{-1} cm^{-1}$)	1600	400	600
Durchbruchfeldstärke ($\cdot 10^6$ V cm^{-1})	10	6	0,3
Rel. Dielektrizitätskonstante ϵ	5,5	12,5	11,8
Wärmeleitfähigkeit (W cm^{-1} K^{-1})	20	0,46	1,5
Spezifischer Widerstand (Ωcm)	10^{13}	10^8	10^3
Brechungsindex	2,42	3,4	3,5
Absorptionskante (μm)	0,2	3,4	3,5
Vickers–Härte (kg mm^{-2})	10000	600	1000
Schmelzpunkt (°C)	4000	1238	1420

daß er selektiv Strukturen die keine Diamantbindungen aufweisen, also zum Beispiel Graphit, wegätzt. Dies ist sehr wichtig, da gleichzeitig mit der Diamantdeposition auch Graphit abgeschieden wird. Der atomare Wasserstoff reduziert den Anteil von sp^2–Kohlenstoff in der Schicht und die sp^3–Kohlenstoffbindungen können überwiegen. Um das CVD–Diamantwachstum zu erklären, wurden eine Reihe von Theorien aufgestellt, die verschiedene chemische Reaktionen berücksichtigen (z.B.: [26]). Mittlerweile ist man soweit übereingekommen, daß man Methylradikale CH_3 [27] oder Acetylenmoleküle C_2H_2 [28, 29] als Hauptwachstumsspezie anerkennt. Bei den meisten Modellen geht man davon aus, daß der Kohlenstoff der Diamantoberfläche teilweise mit Wasserstoff abgesättigt ist. Vereinfacht ausgedrückt wird durch Abgabe eines Wasser-

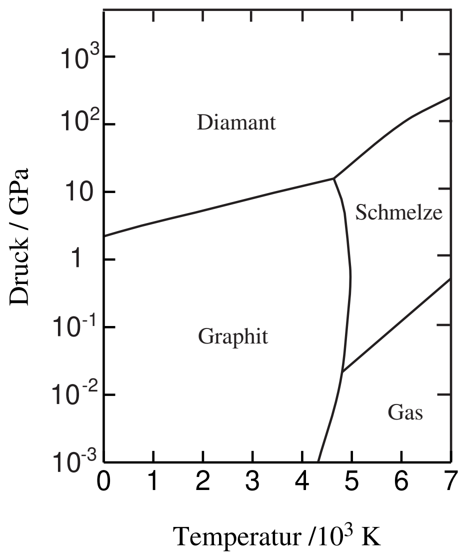


Abbildung 2.3: Temperatur–Druck–Phasendiagramm von Kohlenstoff (nach [15])

stoffatoms (zum Beispiel durch Bindung an ein freies Wasserstoffatom in der Gasphase) der Oberflächenkohlenstoff chemisch aktiviert. Ein Kohlenstoffatom aus den vorhandenen Trägermolekülen kann sich nun an das Diamantgitter anbinden. Z.B. sieht die Reaktionsgleichung des Diamantwachstum mit Acetylen C_2H_2 folgendermaßen aus [26]:

$$C_dH + H \rightarrow C_d + H_2 \tag{2.1}$$

$$C_d + C_2H_2 \rightarrow C_dH + H \tag{2.2}$$

C_dH steht hierbei für die mit Wasserstoff kontaminierte Oberfläche und C_d steht für die reaktiven sp^3–gebundenen Kohlenstoffatome an der Oberfläche.

Die hier nur sehr knapp beschriebene Theorie ist ausführlicher zum Beispiel bei Spear und Frenklach [30, 31], in dem Übersichtsartikel von Celii und Butler [32] oder bei Heggie et al. [33] zu finden.

2.3 Beschichtungsverfahren

Alle Verfahren zur Gasphasendeposition von Diamant haben gemeinsam, daß sie durch Energiezugabe eine geeignete Gasatmosphäre schaffen müssen die sowohl Kohlenstoff enthält, als auch ein stark Kohlenstoff–ätzendes Gas, wie Sauerstoff (z.B.: [34]), Fluorid (z.B.: [35]) oder atomaren Wasserstoff. Typischerweise wird als Gasgemisch Wasserstoff und 1 bis 4% Methan verwendet. Im wesentlichen lassen sich drei plasmaunterstützte Hauptverfahren charakterisieren, die auf unterschiedliche Weise dem System Energie zuführen: (i) Gleichstromverfahren, (ii) Hochfrequenz–, und (iii) Mikrowellenplasma unterstütztes–CVD [36]. Das in diesen Systemen erzeugte Plasma ist auf Grund der Plasmatemperatur, d.h. der mittleren kinetischen Energie der Gasteilchen und der Plasmadichte maßgebend für die Wachstumsrate und die Qualität der Diamantschicht. Die Plasmatemperatur ist abhängig vom Gasdruck und von der eingespeisten Leistung.

(i) Bei der Gleichstrom–Methode wird eine Plasmaentladung zwischen zwei Elektroden gezündet. In den meisten Fällen bestehen die Elektroden aus zwei parallelen Platten wobei eine der beiden Elektroden gleichzeitig als Substrathalter dient. Bei niedrigen Drücken ($<$ 100 mbar) und kleiner Energiedichte sind die Wachstumsraten sehr gering, sie liegen bei ca. 0,1 μm/h. Die Gastemperatur reicht dabei nicht aus, um das Substrat auf geeignete Beschichtungstemperatur (500 – 1100 °C) zu heizen, das heißt, das Substrat muß zusätzlich geheizt werden. Davon abgesehen ist dieses Verfahren unkompliziert, einfach aufzubauen und man kann damit große Flächen beschichten (mehr als 70 cm^2). Trotz der geringen Wachstumsraten sind die Schichten stark verunreinigt. Sie enthalten Wasserstoffanreicherungen und amorphen Kohlenstoff. Bei hohen Drücken (bis Atmosphärendruck) und hohen Leistungen steigen jedoch die Wachstumsraten stark an und die Qualität der Schichten wird besser. Allerdings muß das Substrat bei diesen Bedingungen gut gekühlt

werden [37, 38].
Ein anderes Verfahren, das bei hohen Drücken arbeitet ist der sogenannte DC–Plasma–Jet. Der DC–Plasma–Jet ist ein Verfahren, das in einem Druckbereich von 40 mbar bis zu Atmosphärendruck gute Diamantschichten liefert. Das Plasma wird durch eine Gleichstrombogenentladung erzeugt. Die gut gekühlte, koaxiale Anode liegt bei diesem Verfahren wie eine Haube um die Kathode. Zur Beschichtungskammer hin ist die Anode wie eine Düse geformt durch die das Plasma auf das Substrat strömt. Die Schwierigkeit besteht darin, das Substrat ausreichend zu kühlen, damit es nicht beschädigt wird. Die Wachstumsraten können bis zu ca. 1000 μm/h betragen, was sich jedoch nachteilig auf die Haftung der Schicht auf dem Substrat auswirkt. Der Depositionsprozeß ist nicht leicht zu kontrollieren und es können Verunreinigungen der Schichten durch das Elektrodenmaterial auftreten. Durch die Temperaturverteilung im Jet kommt es zu einem Temperaturgradienten auf dem Substrat und die Schichten werden inhomogen. Kürzlich ist es jedoch durch Optimierung des Prozeßes gelungen, zum einen die Substratkühlung zu umgehen und durch Rotation des Substrates die inhomogene Temperaturverteilung zu reduzieren [39] und zum anderen frei stehende Diamantwafer mit einem Durchmesser von 175 mm und einer Dicke von 200 μm in hoher Qualität reproduzierbar herzustellen [40].
Ein völlig anderes Beispiel der Gleichstrom–Methode zur Diamantsynthese ist das weitverbreitete und viel untersuchte "Hot–Filament–Verfahren". Bei diesem Verfahren wird ein Strom durch einen Heizdraht geschickt, der meist aus Wolfram oder Tantal oder in seltenen Fällen auch aus Rhenium besteht. An dem glühende Draht dissoziiert der molekulare Wasserstoff und der Kohlenstoffträger, meistens Methan, wird zersetzt. Die Abscheideraten betragen etwa 0,3 – 3 μm/h. Die Nachteile bei diesem Verfahren sind, daß während der Beschichtung Material vom Draht abgetragen und in die Schicht eingebaut wird [41] und daß der Draht relativ schnell versprödet und bricht. Außerdem reagiert bei Verwendung von Wolframdraht dieser mit dem Methan und wird carbo-

nisiert, was den Keimbildungsprozeß von Diamant beeinträchtigen kann [42]. Dieses Verfahren wird unter anderem auch kommerziell genutzt, z.B. zur Beschichtung von Werkzeugen, wobei viele Drähte in geeigneter Form nebeneinander angebracht werden [43]. Die Verunreinigungen durch den Draht spielen bei der Werkzeugbeschichtung keine große Rolle.

(ii) Bei der "Hochfrequenz–CVD" werden zur Diamantabscheidung zwei verschiedene Verfahren zur Energieerzeugung angewandt, zum einen wird die Energie kapazitiv und zum anderen induktiv in das Plasma eingekoppelt. Bei Atmosphärendruck konnten in mit induktiv eingekoppelter HF erzeugten Plasmen schon sehr reine Schichten erzeugt werden, obwohl die Wachstumsraten mit ca. 180 μm/h sehr hoch sind. Allerdings muß auch hier das Substrat intensiv gekühlt werden. Die Haftung des Diamantfilms auf dem Substrat sowie die Homogenität der Schicht machen noch Probleme. Typischerweise ist die Substratfläche die beschichtet werden kann nicht größer als 2 cm^2. Andererseits gelang es in einem Fall mit dieser Methode bei einem Druck von 200 mbar ein Molybdänsubstrat mit einem Durchmesser von 100 mm zu beschichten und das bei einer Aufwachsrate von 30 μm/h [44]. Die typische Leistung bei diesen Reaktoren liegt zwischen 20 und 60 kW und die Frequenz bei der sie betrieben werden reicht von 0,4 bis 13,56 MHz. Mit einem Gasverbrauch von um die 100 slm[1] ist diese Methode sehr teuer, teilweise wird daher eine Gasrückgewinnungsanlage eingesetzt. Bei niedrigeren Drücken (0,1 – 40 mbar) verringert sich die Aufwachsrate bis auf unterhalb 1 μm/h [45, 46]. Zum Beispiel hat man es auf diese Art geschafft, Diamant bei geringen Substrattemperaturen (350 – 600 °C) und bei ca. 10 mbar Diamant auf Quarz aufwachsen zu lassen, allerdings nur mit einer Wachstumsrate von 0,14 μm/h [47].

(iii) Die "Mikrowellenplasma–CVD" (MWCVD) ist zur Zeit eine der

[1]ein slm entspricht einem Liter Gas pro Minute unter Standardbedingungen (Raumtemperatur und Atmosphärendruck)

meist genutzten Verfahren, um Diamant auf den verschiedensten Substraten abzuscheiden. Mit dieser Methode werden mittlerweile Beschichtungen über große Flächen erreicht, die — abhängig vom Druckbereich und der eingekoppelten Leistung — qualitativ hochwertige Diamantschichten aufweisen. Nach etlichen Vorarbeiten gelang es einen "eiförmigen" Mikrowellenreaktor zu konstruieren, mit dem man bei einer Frequenz von 915 MHz und einer Leistung von 60 kW Siliciumwafer bis zu einem Durchmesser von 15,3 cm mit Diamant beschichten kann [48]. Die Wachstumsrate variiert hierbei zwischen 1 – 15 μm/h, je nach Qualitätsvorgabe. Mit dieser Anlage ist es unter anderem möglich, Diamantfenster von höchster optischer Transparenz herzustellen. Die Vorteile der MW-CVD liegen in den stabilen experimentellen Parametern während der Diamantdeposition und in der Reproduzierbarkeit der Schichten. (Siehe zu diesem Kapitel auch [42, 45, 49] und die dort zitierte Literatur).

Neben diesen Plasma–CVD Verfahren sei noch das "Flammen–CVD–Verfahren" erwähnt, ein einfaches und billiges Verfahren, bei dem mit Hilfe eines Acetylenbrenners bei Atmosphärendruck hohe Abscheideraten von über 100 μm/h erreicht werden können. Allerdings fallen die Abscheideraten drastisch mit fallendem Druck, z.B.: auf 1 μm/h bei 70 – 250 Torr (90 –330 mbar) ([50] mit Übersicht). Durch die Verbrennung von Acetylen und Sauerstoff kommt es zu starken exothermen chemischen Reaktionen, die die Gasphase aktivieren. Für die Beschichtung bei Atmosphärendruck kann ganz auf teure Vakuumkammern verzichtet werden. Mit diesem Verfahren wurden bereits qualitativ hochwertige Diamantkörner homoepitaktisch hergestellt [51]. Da das Substrat in Kontakt mit der Flamme kommt, muß eine intensive Substratkühlung angebracht werden. Probleme mit kleinen Beschichtungsflächen ($\leq 1cm^2$), nicht reproduzierbaren Prozeßbedingungen und inhomogenen Temperaturverteilungen über das Substrat [52] konnten durch Optimierung des Beschichtungsprozeßes behoben werden [53].

Kapitel 3

Standardmethoden der Analyse von Diamantschichten

Es gibt eine ganze Reihe von Untersuchungsverfahren, die man zur Analyse der aufgewachsenen Diamantschichten verwenden kann. Die Wahl der Verfahren hängt allein ab von den Eigenschaften, auf die hin man die Proben untersuchen will. Einen Überblick über die einzelnen Analysemethoden bekommt man zum Beispiel in [54, 55]. Jedoch gibt es drei definierte Standardmethoden, an Hand derer sich Diamant eindeutig bestimmen läßt [56]:
Mit Rasterelektronenmikroskopie muß die kristalline Morphologie der Diamantschicht eindeutig erkennbar sein. Die Raman–Spektroskopie muß die für kristallinen Diamant charakteristischen Linien vorweisen, wie auch das Spektrum der Röntgenbeugung die Diamantphase eindeutig erkennen lassen muß.
Die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurden routinemäßig mit den drei wichtigsten Standardverfahren analysiert. Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Morphologie der Schicht untersucht, die Raman–Spektroskopie wurde zur Analyse der Qualität und der Phasenreinheit der Schichten herangezogen und mit Hilfe der Röntgenbeugung wurde die Kristallstruktur und in einigen Fällen auch die Wachstumsorientierung genauer bestimmt.

3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ist unverzichtbar, um als erstes zu überprüfen, ob die abgeschiedene Schicht die charakteristischen Strukturen der Diamantkristalle aufweist und welche Morphologie sie hat. Man kann mit den REM–Untersuchungen feststellen, wie groß die Diamantkristalle sind und ob sie eine Orientierung aufweisen. Weiterhin kann man leicht überprüfen, wie homogen das Substrat beschichtet ist, und ob die Schicht an den Rändern eine andere Morphologie aufweist als in der Mitte. Besonders wichtig sind die REM–Untersuchungen, wenn man die Auswirkungen bei Variation einer der verschiedenen Herstellungsparameter, wie z.B. Substrattemperatur oder Leistung des Lichtbogens auf die Schichtmorphologie untersuchen will (siehe Kapitel 5). So hat zum Beispiel schon eine Änderung in der Dauer der Beschichtung oder der Abscheidetemperatur [57] großen Einfluß auf das Aussehen der Schicht. Weiterhin machen sich Unterschiede in der Konzentration des Kohlenstoffträgers [37, 38, 58], und auch verschiedene Substratmaterialien und deren Vorbehandlung [56, 59] in der Morphologie der Schicht bemerkbar. Zusätzlich zu den Untersuchungen der Oberfläche ist das REM sehr nützlich, wenn man die Schichtdicke messen möchte. Dazu bricht man die aufgewachsenen Diamantschicht mit Substrat in der Mitte auseinander und spannt sie mit der gebrochenen Kante senkrecht zur Beobachtungsebene ein. So kann man die Dicke der Schicht ausmessen. Man erhält eine recht gute Abschätzung der Wachstumsrate indem man die Schichtdicke durch die Depositionszeit dividiert.

3.2 Raman–Spektroskopie

Mit der Raman–Spektroskopie hat man die Möglichkeit die abgeschiedene Kohlenstoffschicht zu identifizieren. Man erhält Informationen über den Bindungstyp und kann Aussagen über die Phasenreinheit des Diamantfilms bekommen. Die Raman–Streuung ist ein Zweiphotonenprozeß, wobei ein einfallendes Photon inelastisch an den optischen Gitterschwingungen im Kristall gestreut wird. Dabei wird ein optisches Phonon erzeugt oder vernichtet und ein Photon tritt aus dem Kristall wieder heraus. Bei Emission eines Phonons spricht man vom Stokes–Fall und bei Absorption vom Anti–Stokes–Fall. In beiden Fällen kommt es beim austretenden Photon gegenüber der Anregungsstrahlung zu einer charakteristischen Frequenzverschiebung (s. z.B.: [60]). Mit einem Laserstrahl angeregt erzeugt der Stokes–Ramaneffekt für wohlgeordneten kubischen Diamant eine scharfe, intensive Linie bei 1332,5 cm^{-1}. Die Intensität der Linie ist proportional zu der Menge des streuenden Materials. Es kommt zu leichten Verschiebungen der Linie in der Frequenz, je stärker die kubische Kristallstruktur des Diamantmaterials verspannt ist. Dabei deutet eine Verschiebung zu höheren Frequenzen (bis ca. 1345 cm^{-1}) auf Kompressionsspannung hin und eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen auf Zugspannung [61]. Dies kann auch aus der Halbwertsbreite abgelesen werden. Die Halbwertsbreite von natürlichem Diamant beträgt etwa 1,8 cm^{-1}, die von perfekt kubischen Diamant liegt bei 1,7 cm^{-1} und für sehr schlechte Schichten beträgt sie 14 cm^{-1} oder mehr [62]. Auch kann man die Verbreiterung der Halbwertsbreite als ein Maß für eine zunehmende Anzahl an Defekten, bzw. eine Abnahme in der Anzahl der Kristallite ansehen ([63] und dort zitierte Lit.). Befinden sich amorphe Kohlenstoffmischphasen in der Schicht, so werden diese durch eine breite Linie um 1500 cm^{-1} wiedergegeben. Glaskohlenstoff und pyrolytischer Graphit zeigen sich durch zwei breite Linien bei 1360 cm^{-1} und bei 1590 cm^{-1}. Reiner Graphit hat eine scharfe Linie bei 1580 cm^{-1} (s. z.B.: [64, 65, 66]). In dieser Arbeit wurden die Ramanspektren insbesondere zur Untersuchung der Anteile an amorphem Kohlenstoff in der Schicht herangezogen. Erzeugt wurden sie mit einem Argonionenlaser bei einer Wellenlänge von 514,5 nm (also bei einer Wellenzahl von 19436 cm^{-1}). Es sind durchaus auch Laser mit anderen Wellenlängen üblich. So z.B. HeNe–Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm oder Halbleiterlaser mit 780 nm [67]. Die scharfe Linie des Diamants bei 1332,5 cm^{-1} bleibt von der Anregungsenergie weitgehend unbeeinflußt, während die Empfindlichkeit gegenüber den verschiedenen graphitischen Phasen von der Anregungsenergie abhängt [68, 69]. Die relative Intensität der Linie bei 1550 cm^{-1} nimmt zum Beispiel mit zunehmender Photonenenergie (2,41 eV (514,5 nm) – 4,82 eV (257,3 nm)) ab, und es kommt zu einer Frequenzverschiebung bis zu 50 cm^{-1}. Allerdings wird bei der Anregung mit einem Ar^+–Laser das Ramanspektrum mit einem starken Lumineszensuntergrund überlagert. Bei einer Anregung mit 4,82 eV wird die Lumineszenz unterdrückt und man kann die viel schwächere Anti–Stokes–Linie von Diamant beobachten [68].

3.3 Röntgenbeugung

Die Spektren der Röntgenbeugung (XRD)[1] werden, wie die Ramanspektroskopie, zur Analyse der Diamantschichten gebraucht. Neben den für Diamant charakteristischen Linien der einzelnen Kristallebenen werden dadurch auch möglichen Fremdphasen in der abgeschiedenen Diamantschichten erfaßt. Die Röntgenstrahlen werden an den einzelnen Netzebenen des Kristalls gebeugt. Die Teilwellen interferieren wenn die Bragg–Bedingung erfüllt ist und man erhält so Informationen über die vorhandenen Kristallstrukturen. Mit der Röntgenbeugung hat man weiterhin auch die Möglichkeit, wichtige Parameter der Mikrostruktur zu erforschen. Zum Beispiel kann man durch Analyse des Linienprofils Mikroverspannungen im Kristallgitter bestimmen, wie auch den Grad und die Art der Texturierung. Daß heißt, man kann die Größe der vorhandenen Gebiete ermitteln, in denen Kristallite mit gleicher Orientierung gewachsen sind [70, 71]. Einige Proben, die bei REM–Untersuchungen starke Texturierung aufwiesen, wurden mit XRD auch auf die Wachstumsorientierung hin untersucht.

[1] XRD, Abkürzung für „X–ray diffraction"

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Die DC–Lichtbogenentladung

Schon seit langem ist der Lichtbogen bekannt und untersucht. Er wurde und wird immer noch vielfach für alle möglichen Prozesse eingesetzt, von der Beleuchtung über die Schaltertechnik bis hin zum Schweißen. In der hier beschriebenen Anwendung wird der Lichtbogen eingesetzt um synthetischen Diamant herzustellen.
Der Lichtbogen definiert sich durch sein intensives Leuchten, durch einen relativ kleinen Kathodenfall, der meist nicht mehr als 10 V beträgt und durch Stromdichten, die 500 bis 10^4 A/cm^2 betragen können [72]. Man unterscheidet zwischen einem thermischen und einem nicht–thermischen Lichtbogen. Für den thermischen Bogen benötigt man hohe Ströme (50 – 10^4 A) und hohe Drücke (0,1 – 100 bar). Die Elektronen treten durch Feldemission aus der Kathode aus und die Stromdichten liegen mit 10^6 A/cm^2 bis 10^8 A/cm^2 um ein Vielfaches höher als beim nicht-thermischen Bogen. Das Plasma ist vollständig ionisiert und befindet sich im lokal thermischen Gleichgewicht. Daher können die Plasmaeigenschaften wie Anregungstemperatur, Ionisationsgrad relativ gut aus der Stefan–Bolzmann–Verteilung, der Saha–Gleichung bestimmt werden. In Abb. 4.1 ist die Strom–Spannungscharakteristik des Lichtbogens dar-

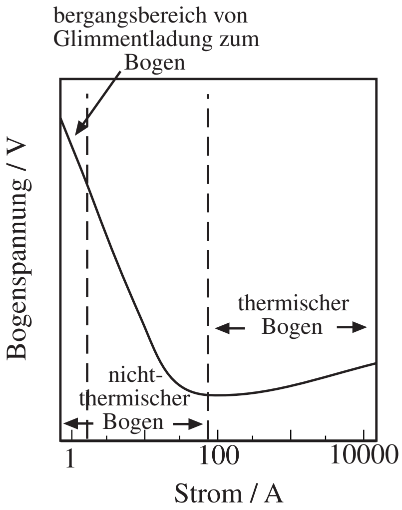


Abbildung 4.1: Strom–Spannungscharakteristik eines Lichtbogens

gestellt, wobei die Bereiche des thermischen und des nichtthermischen Bogens markiert sind. Betreibt man die Entladungen wie hier bei Strömen zwischen 1 und 20 A, befindet man sich im Übergangsbereich von der Glimmentladung zum Bogen. Zu welcher Kategorie von Entladungen das erzeugte Plasma gehört, kann man z.B. durch Bestimmung der Spannung des Kathodenfalls klären. Bei der Glimmentladung liegt dieser Wert über 100 V. Der nichtthermische Bogen folgt direkt nach dem Übergangsbereich von der Glimmentladung zum Bogen, bei Strömen von etwa 1 – 50 A. Das Plasma, das in diesem Bereich brennt befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und Berechnungen der Plasmaparameter aus den schon erwähnten Verteilungsfunktionen sind nur unter Annahme eines lokal thermischen Gleichgewichts in grober Näherung möglich. Die Grenzen der Plasmaparameter zur Einteilung in thermisch und nichtthermische Bögen sind nicht immer eindeutig.
Die einzelnen Regionen des Lichtbogens sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die Kathode emittiert Elektronen mit sehr hohen Stromdichten. Auf der Kathode selbst bilden sich kleine Krater, sogenannte Kathodenspots, die auf der Oberfläche der Kathode schnell umherwandern. Dabei entstehen hohen Stromdichten, von 500 A/cm^2 bis zu 10000 A/cm^2 bei

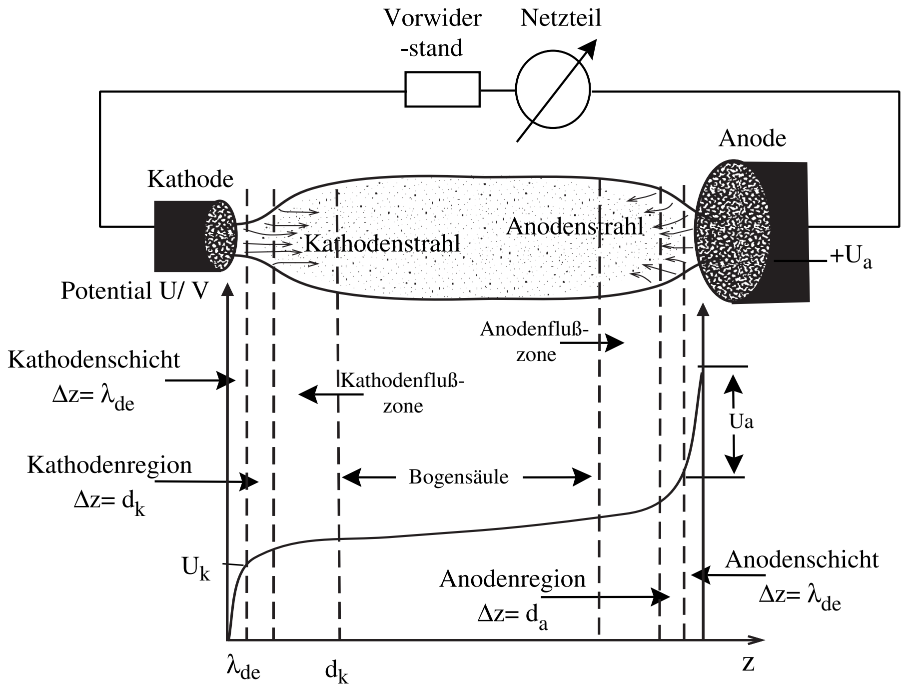


Abbildung 4.2: Schematisch: Einzelne Regionen des Lichtbogens und entsprechende Potentialverteilung (nach [72])

nicht–thermischen Bögen und 10^6 A/cm^2 bis 10^8 A/cm^2 bei thermischen. Unmittelbar vor der Kathode bildet sich die Kathodenschicht aus, eine Raumladungszone in Größenordnung der Debye–Länge λ_{de}. Die Spannung V_k, die über dieser Schicht abfällt wird der "Kathodenfall" genannt; wie schon erwähnt beträgt er meist nicht mehr als 10 V. In der Kathodenregion $\triangle Z = d_k$ mit einer Ausdehnung von etwa einem Millimeter existieren Potential– und Dichtegradienten. In der Kathodenflußzone bildet sich ein Kathodenstrahl mit einer hohen Elektronengeschwindigkeit aus. Er reißt Gas, das sich außerhalb des Bogens nahe der Kathode befindet mit sich, was dazu führt, daß neutrales Gas in das Plasma eingespeist wird und dort mit ihm wechselwirken kann. Die Bedingungen in der Bogensäule sind relativ konstant. Das Plasma in diesem Teil des Bogens ist quasi–neutral und es existieren nur ganz geringe Dichtegradienten und elektrische Feldstärken. Die Temperatur ist über die Länge der Bogensäule konstant. Die Regionen der Anode sind etwa vergleichbar mit denen der Kathode. Die Spannung V_k des Anodenfall liegt bei ca. 3 – 13 V, entsprechend dem Ionisierungspotential des Arbeitsgases. Die Stromdichten auf der Anode sind auf Grund des größeren Querschnitts des Bogenfußpunkts geringer als auf der Kathode und führen zu einer geringeren Anodenflußgeschwindigkeit [72].

4.2 Charakterisierung der Quelle

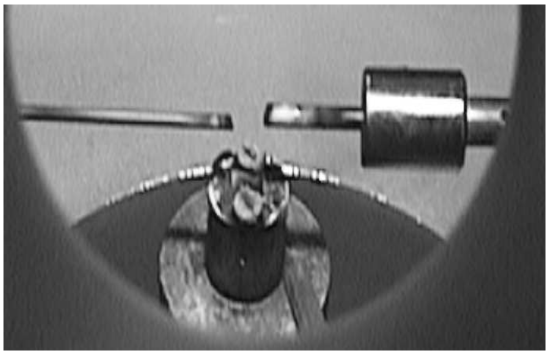
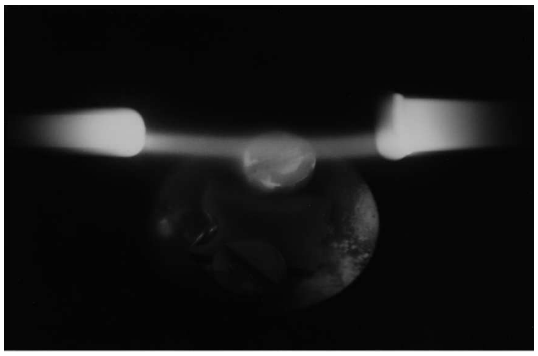


Abbildung 4.3: a) Ansicht der Graphitelektroden: links im Bild die Kathode, rechts die Anode. Darunter befindet sich der Substrathalter mit dem Substrat, gehalten durch zwei Wolframschrauben



b) Gleiche Ansicht wie in a) nur mit brennendem Lichtbogen

Die Plasmaquelle besteht aus einem Lichtbogen, der zwischen zwei Graphitelektroden brennt. In Abb. 4.3a ist die Anordnung von Quelle und Substrathalter zu sehen. Links im Bild befindet sich die Kathode mit einem typischen Durchmesser von 3,0 mm. Rechts im Bild ist die Anode zu sehen (Durchmesser 4,6 mm). Das Elektrodenmaterial besteht aus höchstreinem Spektralgraphit[1]. Laut Hersteller liegen die Verunreinigungen im ppm–Bereich und darunter. Die Graphitelektroden haben den Vorteil, daß Verunreinigungen der Diamantschicht durch das Elek-

[1]Typ RW00 der Firma SGL Carbon–Werk Ringsdorff

trodenmaterial keine Rolle spielen. Außerdem dienen sie als Kohlenstoffträger und man kann bei Bedarf ganz auf ein Kohlenstoffträgergas verzichten (siehe Kapitel 5.2). Die Elektroden sind in Halterungen aus Kupfer, die gleichzeitig als Stromzuleitungen dienen, fest verschraubt. Bei einer angelegten Zündspannung von 1000 V werden die Elektroden mit Hilfe von zwei UHV–tauglichen Linearverstellern soweit zusammengefahren, bis sie kontaktieren. Dabei entzündet sich die Entladung zwischen den Elektrodenspitzen und der Bogen wird auf die gewünschte Länge auseinandergezogen (s. Abb. 4.3b). Die Elektrodenspitzen glühen weiß–gelb, und die mit einem optischen Pyrometer gemessene Temperatur beträgt an der Spitze ca. 2600 °C. Während des Beschichtens brennen die Graphitelektroden ab und der Elektrodenabstand muß nachreguliert werden. Da die Elektroden abbrennen, verändert sich außerdem ständig die geometrische Form der Spitzen. Je nach Position des Bogens kann sie keilförmig oder planar sein. Aufgrund dieser Tatsache und auch wegen der variierenden Tiefe der Kathodenspots kann die Bogenlänge nicht exakt bestimmt werden. In Abb. 4.4 ist die gemessene Strom–Spannungskennlinie zu sehen. Der Vorwiderstand ist mit 94 Ω so gewählt, daß der Bogen bei einem Strom von 6 A stabil brennt. Da außerdem das Netzteil stromstabilisierend arbeitet, können der Bogenstrom konstant gehalten und Spannungsschwankungen weitgehend ausgeschlossen werden. Typische Bogenparameter sind: Eine Bogenlänge von 13 – 15 mm bei einem Bogenstrom von 6 – 7 A und einer Bogenspannung von 170 – 250 V. Der typische Arbeitsdruck beträgt 200 mbar. Der Durchmesser des stark im Sichtbaren leuchtenden Bereichs des Bogens beträgt etwa 2 mm. Bei Untersuchungen der abgebrannten Kathodenspitzen zeigen sich auf der Graphitoberfläche verteilt eingebrannte Krater, sogenannte Kathodenspots mit einem Durchmesser von 0,3 – 1 mm. Daraus kann man schließen, daß der Bogen auf der Kathodenoberfläche mit etwa diesem Durchmesser brennt und so bei einem Bogenstrom von 6 A Stromdichten zwischen 750 A/cm^2 und 8500 A/cm^2 entstehen.

Für eine Bogenentladung zwischen zwei Elektroden kann man unter der

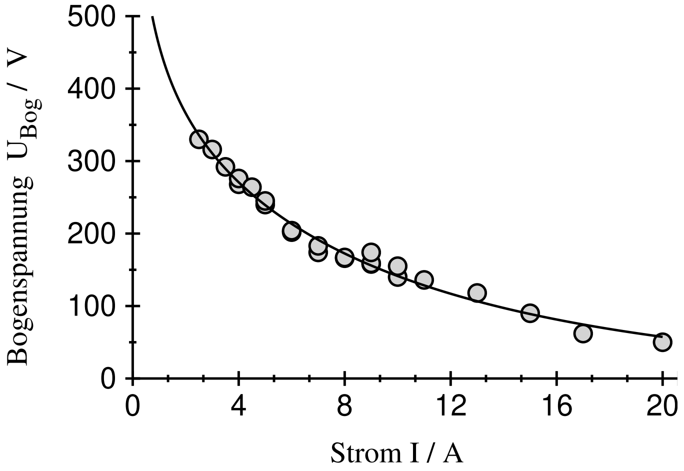


Abbildung 4.4: Strom–Spannungscharakteristik des Bogens, die Kurve ist an die Meßpunkte angepaßt

Annahme, daß der Bogen homogen ist und daß die Potentialverteilung zwischen Anoden– und Kathodenschicht unabhängig vom Abstand d der Elektroden ist (s. Abb. 4.2], das elektrische Feld E und die mittlere elektrische Leitfähigkeit $< \sigma >$ bestimmen [73]. Es wird davon ausgegangen, daß das elektrische Feld E und die Stromdichte j jeweils nur einen Anteil in z–Richtung haben. Der Beitrag von j entspricht dem gemessenen Bogenstrom I. Man erhält E und $< \sigma >$ aus den Strom–Spannungskennlinien für verschiedene Elektrodenabstände d aus

$$E = \frac{\triangle U_{Bog}}{\triangle d} \qquad \text{und} \qquad < \sigma >= \frac{I}{E}. \tag{4.1}$$

In Abb. 4.5 sind die gemessenen Kennlinien bei verschiedenen Bogenlängen d zu sehen. Bildet man die Differenz der Spannungen $\triangle U_{Bog}$ bei einem Strom I=6 A und dividiert sie durch die Differenz der entsprechenden Elektrodenabstände $\triangle d$, so erhält man elektrische Feldstärken E im Bereich von 9 kV/m bis 14 kV/m, also eine gemittelte Feldstärke von ca. 12 kV/m. Entsprechend liegt die mittlere elektrische Leitfähigkeit $< \sigma >$ zwischen $5{\cdot}10^{-4}$ und $7{\cdot}10^{-4}/\Omega$m. Aus der Betrachtung der Kennlinien gewinnt man eine Abschätzung für den Wert des Kathodenfalls. Setzt man auch hier voraus, daß die Spannung des Kathodenfalls

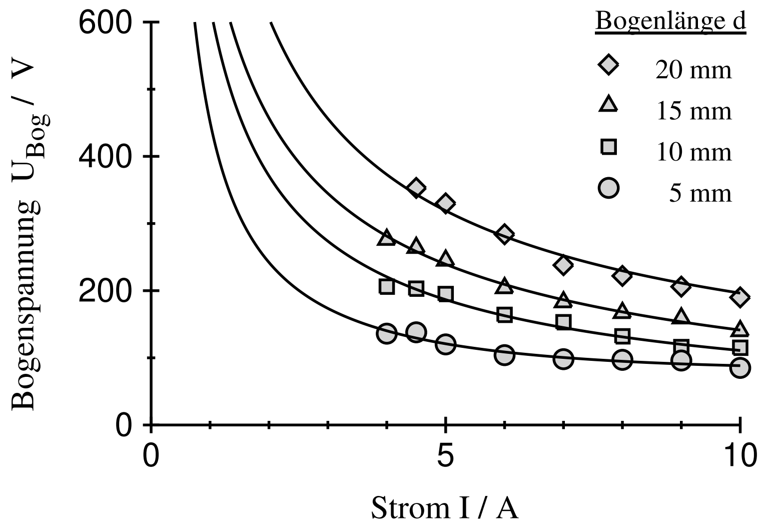


Abbildung 4.5: Strom–Spannungscharakteristik des Bogens für vier verschiedene Elektrodenabstände

und des Anodenfalls unabhängig von der Änderung der Bogenlänge ist, fällt bei

$$U_{Bog} = U_k + U_a + E \cdot d \tag{4.2}$$

durch Subtraktion der Bogenspannungen U_{Bog_1} und U_{Bog_2} der konstante Anteil $U_k + U_a$ heraus und man erhält, wie zuvor berechnet, die elektrischen Feldstärke E:

$$E = \frac{U_{Bog_1} - U_{Bog_2}}{d_1 - d_2} \approx 12 \frac{\mathrm{kV}}{\mathrm{m}}. \tag{4.3}$$

Mit diesem Ergebnis für E und einer Bogenspannung $U_{Bog} = 210$ V bei einer Bogenlänge d = 15 mm (vgl. Abb. 4.5) erhält man für

$$U_k + U_a = U_{Bog} - E \cdot d = 30\mathrm{V}.$$

U_a liegt typischerweise in der Größenordnung wie das Ionisierungspotential des Arbeitsgases [72]. Für Wasserstoff ist U_a ca. 14 V, das heißt für den Kathodenfall ergibt sich $U_k \approx 16$ V. Dieser Wert liegt durchaus im Bereich des Kathodenfalls einer Lichtbogenentladung und ist weit von dem einer Glimmentladung ($U_k \geq 100$ V) entfernt. Vergleicht man die Daten des Bogens mit Daten aus der Literatur [72, 74, 75], dann kann man daraus schließen, daß es sich bei dem vorhandenen Bogen um einen nichtthermischen Bogen handelt, und daß man bei dem gegebenem Strom nicht den Bereich des thermischen Bogens erreicht (Vergl. Abb. 4.1).

Um eine ungefähre Vorstellung von der Plasmatemperatur zu bekommen, wurden Untersuchungen mit optischer Emissionsspektroskopie (OES) durchgeführt. Darüber hinaus dienten die Aufnahmen der Emissionsspektren hauptsächlich als Monitor. Zumindest innerhalb des mit der Apparatur meßbaren Spekralbereiches kann durch Vergleich der Spektren überprüft werden, ob bei sonst gleichen Beschichtungsbedingungen die Plasmabedingungen dieselben sind. Für die OES–Messungen wird der Bogen mit Hilfe einer Linse auf ein Glasfaserkabel abgebildet und damit in einen Gitterspektrographen[2] gelenkt. Das so erhaltene Spektrum wird mit einer CCD–Kamera detektiert und in einem PC dargestellt. In Abb. 4.6 ist ein typisches Spektrum von einem Bogen zu sehen, der in einem Wasserstoff/Argon–Gasgemisch bei 200 mbar brennt. Um die Dämpfung des Glasfaserkabels und der restlichen Meßapparatur für die jeweilige Wellenlänge herausrechnen zu können, wurde die Isotherme einer Wolfram–Bandlampe aufgenommen. Für die Auswertung der Spektren wurde ein lokales thermisches Gleichgewicht angenommen, das heißt, man nimmt an, daß die Stoßprozesse gegenüber den Strahlungsprozessen im Plasma überwiegen. Die Elektronen–Anregungstemperatur des Plasmas erhält man dann aus dem Verhältnis der Balmer–Linien von Wasserstoff, durch Auflösen der Gleichung:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \nu_1}{g_2 A_2 \nu_2} exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right), \tag{4.4}$$

wobei I_i die Linienintensitäten und g_i die Entartungen sind, A_i sind die

[2] Gitterspektrograph HR460 der Firma Jobin Yvon

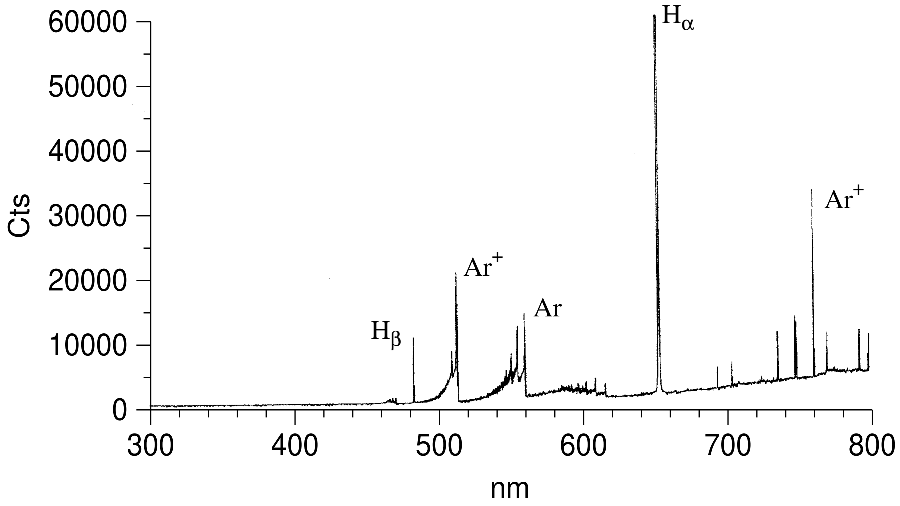


Abbildung 4.6: Optische Emissionsspektroskopie an einem H_2/Ar –Plasma

Einsteinkoeffizienten, ν_i die Frequenzen und E_i die Anregungsenergien (Die Werte für g_i, A_i, ν_i und E_i sind z.B. in [76] zu finden). Als Maß für die Linienintensitäten wurden nur die H_α– und die H_β–Linie genommen und daraus das Verhältnis gebildet. Das Spektrometer ist zu unempfindlich für Wellenlängen unterhalb 450 nm und kann die H_γ und H_δ nicht mehr auflösen. Nach Gleichung 4.4 bekommt man mit den gemessenen Intensitäten für H_α und H_β eine Temperatur von ca. 7700 K. Dies gilt für das Plasma bei den Standardeinstellungen mit einem Druck von 200 mbar, einem Bogenstrom von 6 A und einer Bogenspannung von 200 V. Die Temperatur von 0,7 eV liegt im Rahmen der Werte, die man für einen Bogen bei diesen Bedingungen erwarten würde (Vgl. z.B.: [77]). In einer früheren Arbeit [10] wurde die Temperaturverteilung des Lichtbogens außerhalb des im Sichtbaren leuchtenden Bereichs numerisch berechnet. Unter Vernachlässigung der Massenströmung und der Strahlung wurde der Temperaturverlauf nur unter Berücksichtigung der Wärmeleitung bedingt durch den Temperaturgradienten, mit Hilfe der Elenbaas–Heller–Differentialgleichung berechnet:

$$EI = -2\pi r \kappa(T) \frac{dT}{dr}. \tag{4.5}$$

Mit: E: elektrische Feldstärke, I: Strom, r: Abstand von der Bogenachse, $\kappa(T)$: Wärmeleitung des Plasmas.
Zunächst wurde die Wärmeleitfähigkeit $\kappa(T)$ des Gasgemischs H^2/Ar bei einem bestimmten Druck bestimmt, und danach iterativ die Temperaturverteilung berechnet:

$$T_n = T_{n-1} - El\frac{1}{2\pi r\kappa(T)}. \tag{4.6}$$

Das so erhaltene Temperaturprofil ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell aus CARS[3]–Messungen erhaltenen Ergebnissen [78].

4.3 Das Experiment

Mit dem Experiment, wie es zu Beginn der Arbeit vorlag, wurden bislang Diamantschichten nur auf Molybdän– und Wolfram–Substraten abgeschieden, die in einer entsprechenden Cu–Halterung fest eingeschraubt waren. Um die Diamantschichten mit denen vergleichen zu können, die mit anderen Beschichtungsverfahren hergestellt werden, war es zunächst das Ziel, die Apparatur so umzubauen und die Beschichtungskomponenten so anzupassen, daß auch planare Substrate wie Silicium beschichtet werden können. Silicium ist das in der Literatur meistgenutzte Substrat für die Diamantabscheidung. Bisher war die Beschichtung von Silicium in der Lichtbogenanlage nicht möglich, da das Substrat zu heiß wurde und geschmolzen ist[4]. Das lag zum einen am Substrathalter und dem schlechten Wärmekontakt zwischen Substrat und Halteroberfläche, und zum anderen am instabilen Lichtbogen, bedingt durch den schwer kontrollierbaren Abstand zwischen Bogen und Substrat. Von den Beschichtungskomponenten abgesehen war die vorhandene UHV–Kammer ungeeignet für die vorgesehenen Diagnosemethoden. Auch war kein freier

[3]CARS, Abkürzung für „coherent anti–Stokes Raman spectroscopy"
[4]Schmelzpunkt von Silicium: 1410 °C

Flansch mehr vorhanden, um die notwendige Schleusenkammer (Kapitel 5.2.2) anzuschließen. Daher wurde die Apparatur komplett neu aufgebaut.

4.3.1 Der Aufbau

Der neue Rezipient ist würfelförmig mit einer Seitenlänge von 400 mm. Er hat 14 Flansche von unterschiedlicher Größe. Alle 14 Flansche zeigen in die Mitte, wo sich Substrat und Plasma befinden. So ist die Beobachtung und Diagnose von Substrat und Plasma von allen Seiten aus gut möglich. Im Gegensatz zum alten Rezipienten wurde die gesamte Quelle, d.h.: Kathode, Anode und Gasversorgung komplett auf einen CF200–Flansch montiert. Auch die Aufhängung für das Substrat, die Substratheizung und die Substrat–Höhenverstellmechanik wurde komplett auf einen zweiten CF200–Flansch montiert (s. Abb. 4.7). Dies war notwendig im Rahmen des Gesamtkonzeptes, da noch zwei weitere Beschichtungskammern mit denselben Rezipienten innerhalb der Arbeitsgruppe existieren und so ein flexibler Austausch zwischen den Kammern möglich ist.
Ein weiterer CF200–Flansch ermöglicht die Montage innerhalb des Rezipienten[5] und auch die Reinigung der Kammer. An diesem leicht handhabbaren Flansch befindet sich ein Magnesiumfluorid–Fenster, durch das die Substrattemperatur mit Hilfe eines außerhalb angebrachten IR–Pyrometer kontrolliert wird (siehe Kapitel 4.4). An einem weiteren CF200–Flansch befindet sich die Schleusenkammer mit eigenem Turbopumpstand. Sie ermöglicht ein schnelles Wechseln der Proben, da der Rezipient nicht komplett belüftet werden muß. Der Hauptpumpstand der Kammer, bestehend aus einer 1000 l/s Turbomolekular– und einer 30 m^3/min–Drehschieberpumpe, kann mit Hilfe eines CF200– Plattenventils von dem Rezipienten abgetrennt werden. Zwischen Ventil und

[5] z.B. müssen die Elektroden durch den Abbrand von Zeit zu Zeit erneuert werden

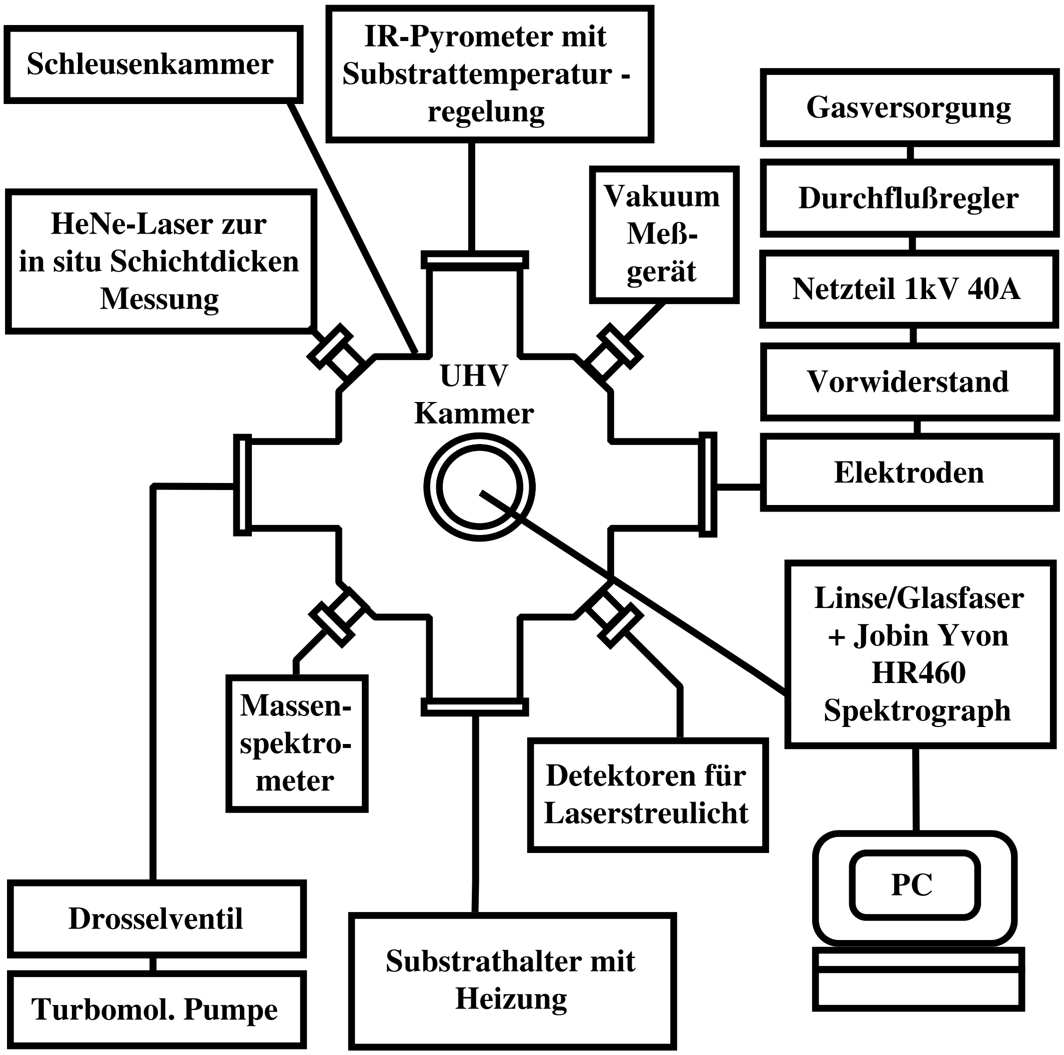


Abbildung 4.7: Schema der UHV–Anlage

Turbomolekularpumpe ist eine Kühlfalle montiert, die gefüllt mit flüssigem Stickstoff ein schnelleres Abpumpen der Kammer ermöglichen soll. Nach dem Einbau der Schleusenkammer ist sie jedoch nicht mehr notwendig.

Das Plattenventil zwischen Rezipient und Turbomolekularpumpe wird während der Beschichtung geschlossen und die Kammer wird nur noch über einen Bypass von der Drehschieberpumpe gepumpt. Während der Beschichtung wird kontinuierlich Gas eingelassen. Um den Kammerdruck in der Zeit konstant zu halten wird er durch ein kapazitives Ma-

nometer bestimmt und über ein gekoppeltes elektronisches Butterfly–Ventil reguliert.
Am sechsten CF200–Flansch befindet sich ein Beobachtungsfenster, durch das der Bogen mit Hilfe einer Linse und einem Spiegel auf eine Mattscheibe abgebildet wird. Auf dieser Mattscheibe werden der Plasma–Substrat–Abstand und die Bogenlänge gemessen und eingestellt. Um OES–Untersuchungen durchführen zu können wird die Abbildung statt auf die Mattscheibe in ein Glasfaserkabel gelenkt. Das Glasfaserkabel führt zu einem Gitterspektrographen und mit Hilfe eines Computers wird das Emissionsspektrum des Plasmas dargestellt. Zur Restgasanalyse steht ein Quadrupolmassenspektrometer zur Verfügung. Geplant ist ein in–situ–Schichtdickenmeßgerät, das sich zur Zeit jedoch noch im Aufbau befindet.

4.3.2 Stabilisierung des Lichtbogens

Grundsätzlich hat eine Bogenentladung die Tendenz sich instabil zu verhalten. Das heißt, je nach Geometrie der Elektroden wandert die Entladung auf der Oberfläche umher. Bei früheren Arbeiten wurde deshalb zur Stabilisierung des Bogens eine mit Wasser gekühlte "Maecker–Platte" benutzt, eine Kupferplatte, in deren Mitte sich ein Loch in der Größe der Elektrode befindet [10, 78]. Die Platte wurde elektrisch isoliert vor der Anode installiert. Die Herstellung dieser Kupferplatte war jedoch sehr aufwendig und ihre Lebensdauer verhältnismäßig gering. Kam der Bogen in Kontakt mit der Kupferplatte, verdampfte Kupfer und wurde in die Diamantschicht mit eingebaut. Außerdem bestand immer die Gefahr eines Wassereinbruchs in den Rezipienten. Daher wurde nach einer anderen Möglichkeit zur Stabilisierung der Bogenentladung gesucht.
Betrachtet man die Entladung bei Verwendung von Graphitelektroden, so fällt auf, daß der Fußpunkt des Bogens bei beiden Elektroden ganz unkontrollierbar auf der Oberfläche hin und her läuft. Je größer der Elek-

trodendurchmesser ist, desto größer ist die Differenz vom eingestellten Abstand Bogenmitte–Substrat d (Abb. 4.8). Ursprünglich waren eine Kathode mit einem Durchmesser von 4,6 mm und eine Anode mit einem Durchmesser von 10 mm montiert. Konkret heißt das, daß der Abstand d, gemessen von Elektrodenmitte, bzw. von der Bogenmitte bis hin zur Oberfläche des Substrats um ± 5 mm schwanken konnte. Weiter fiel auf, daß sich der Bogen stark krümmte und unruhig umher sprang. Hierzu muß man die Lage von Plasma, Substrat und Gaseinlaß in Betracht ziehen. In der Mitte von Bild 4.8 ist der Bogen zu sehen, der zwischen zwei Graphitelektroden brennt. Seine Länge beträgt ca. 15 mm. Darunter, im Abstand von etwa 10 mm befindet sich das Substrat. Von schräg oben

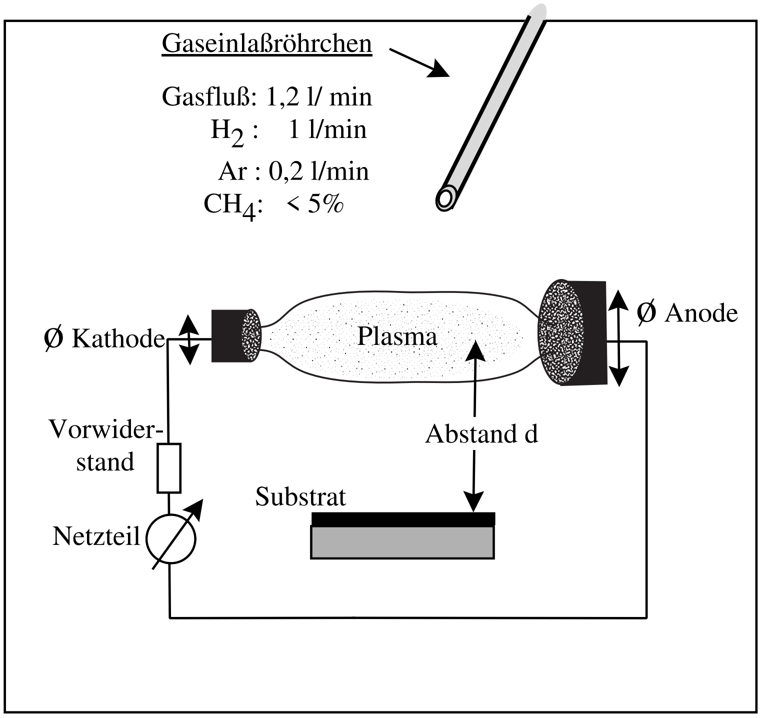


Abbildung 4.8: Schema der Bogengeometrie

wird das Gasgemisch bestehend aus Wasserstoff, Argon und unterschiedlichen Konzentrationen von Methan durch ein dünnes Stahlröhrchen in den Rezipienten geleitet. Der typische Gasfluß liegt bei 1,2 slm. Wenn der Gaseinlaß direkt über dem Plasma plaziert ist, biegt sich wegen der

starken Gasströmung der Bogen durch. Das hat zur Folge, daß der Abstand Bogen–Substrat nicht konstant über die Länge des Bogens ist. Außerdem brennt das Plasma extrem unruhig und es ist nicht möglich, die Temperatur des Substrats konstant zu halten. Der Gasstrom wurde durch das Plasma geleitet mit der Erwartung, daß die Methylradikale durch die laminare Strömung verstärkt auf die Substratoberfläche gelangen und so die Wachstumsraten erhöhen. Messungen die bei gleichen Parametern und Beschichtungszeiten, aber bei verschiedenen Positionen des Gaseinlaßröhrchen durchgeführt wurden, ergaben jedoch keine signifikante Änderung der Wachstumsrate. Hingegen bringt es enorme Vorteile für die Stabilität des Plasmas, wenn man den Gasfluß am Bogen vorbei auf das Substrat leitet. Der Bogen brennt dann stabil ohne sich durchzubiegen.
Das Problem des stark oszillierenden Abstandes d konnte empirisch gelöst werden, in dem in einer Reihe von Experimenten Elektroden mit unterschiedlichen Durchmessern kombiniert wurden. Die verschiedenen Durchmesser der Elektroden betrugen 10, 8, 6, 4,6 und 3 mm[6]. Bei den 10 und 8 mm starken Elektroden war die Differenz des eingestellten Abstandes mit ±5 bzw. ±4 mm nicht tolerabel, da die Temperatur des Substrats stark vom eingestellten Abstand zum Plasma abhängig ist. Geht man davon aus, daß ein kleiner Elektrodendurchmesser nur kleine Schwankungen im Abstand d zum Substrat zuläßt, dann würde man vermuten, daß die Verwendung sehr dünner Elektroden günstig währe. Das Experiment hat allerdings gezeigt, daß der Bogen bei den 3 mm dicken Elektroden sehr instabil brannte und daß er teilweise von der Spitze weg in den hinteren Teil der Elektrode wanderte. Dies konnte verhindert werden, indem man nur auf der Kathodenseite eine 3 mm Elektrode einsetzte und für die Anode einen 4,6 mm starken Graphitstab wählte. Bei dieser Einstellung brannte der Bogen sehr stabil. Die Abweichung vom eingestellten Abstand Substrat–Bogen betrug ca. 2 mm und man hatte

[6]Die Stärken ergaben sich aus dem Angebot des Herstellers

es nur noch mit einem geraden Plasmafaden zu tun, der sich nicht mehr unkontrollierbar durchbog. Dies ist eine gute Voraussetzung dafür, daß Silicium als Substrat zur Diamantbeschichtung eingesetzt werden kann. Trotzdem läßt sich nicht ganz vermeiden, daß der Bogen in sehr seltenen Fällen auf das Substrat überspringt und es zerstört.

4.3.3 Optimierung des Substrathalters

Für die Beschichtung von Silicium war es notwendig einen neuen Substrathalter zu konstruieren. Das Material dafür sollte Kupfer sein, da es in sehr reiner Form erhältlich, relativ leicht zu bearbeiten ist und im UHV–Druckbereich nicht ausgast. Außerdem sind die Halterungen bzw. Zuleitungen der Graphitelektroden ebenfalls aus Kupfer. Es ist wichtig möglichst wenig verschiedene Materialien in den Rezipienten einzubringen, um somit unterschiedliche Verunreinigungen der Diamantschicht weitgehend auszuschließen.
Zwar liegt der Schmelzpunkt von Kupfer mit 1083,4 °C knapp unterhalb der maximalen Beschichtungstemperatur (1100 – 1200 °C), jedoch sollte der Substrathalter ohnehin so dimensioniert sein, daß er allein durch die Heizleistung des Plasmas nicht wärmer als 500 – 700 °C wird. So kann man auf eine Kühlung mit Wasser verzichten und muß, um auf höhere Substrattemperaturen zu kommen, zuheizen. Dies hat den großen Vorteil, unabhängig von einer Wasserkühlung zu sein, die technisch meistens sehr aufwendig ist, zu unflexibel in der Einstellung der Substrattemperatur und zu einem großen Temperaturgradienten innerhalb des Substrats führt. Darüberhinaus besteht immer die Gefahr eines Wassereinbruchs in den Rezipienten. Um zu erreichen, daß der Substrathalter relativ kalt bleibt, muß die Oberfläche des Kupferblocks hinreichend groß gewählt werden. Ist die Oberfläche zu klein, kann nicht genügend Wärme abgestrahlt oder durch Konvektionskühlung abgegeben werden und der Substrathalter schmilzt. Der Substrathalter selbst ist über ein Kupfer-

rohr mit dem Rezipienten verbunden und kann so ebenfalls einen Teil der Wärme wieder abgeben. Versuche mit Kupferstangen deren Durchmesser jeweils 20 mm betrug, und die verschiedene Längen von $L_1 = 50$, $L_2 = 100$ und $L_3 = 150$ mm hatten, zeigten, daß diese Substrathalter nicht genügend Wärme abführen konnten und daher abschmolzen. Eine Vergrößerung der Oberfläche um weitere 24 cm^2 (auf insgesamt 124 cm^2) reichte aus, damit der Substrathalter keine Schäden durch zu hohe Temperaturen erlitt. Um die Länge des Substrathalters so klein zu halten, daß er noch ohne Probleme in den Rezipienten paßte, wurde die geometrische Form verändert. In Abb. 4.9 ist der Substrathalter in seiner endgültigen Form dargestellt. Die mit einem Thermoelement gemessene Temperatur liegt bei einem Abstand des Bogens von 8 mm unter 600 °C.

Ein großes Problem besteht noch in dem Wärmeübergang vom Siliciumsubstrat zur Oberfläche des Kupferblocks. Ist der Kontakt schlecht, kann das Substrat nicht genügend Wärme abgeben und schmilzt. Um

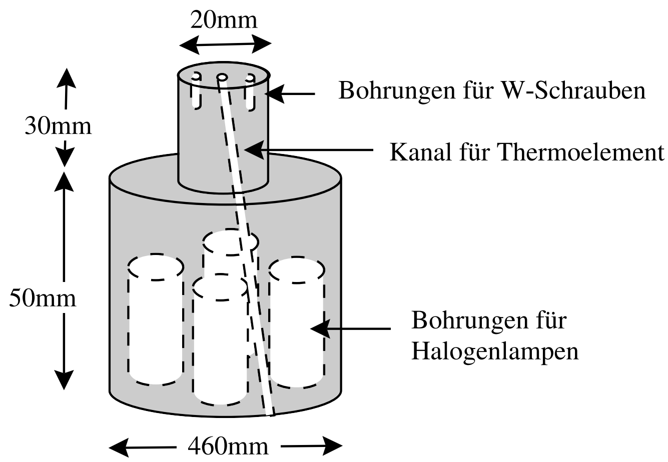


Abbildung 4.9: Substrathalter aus Kupfer

das Substrat auf dem Halter zu fixieren sind zwei M3–Gewinde in den Halter geschnitten; so kann man mit zwei Schrauben ein Substrat mit einer Breite von 10 mm befestigen. Es zeigte sich, daß konisch zulaufende Schraubenköpfe keinen ausreichenden Wärmekontakt herstellen konnten. Erst bei planen Schraubenköpfen, die mit einer größeren Fläche auf das Substrat drücken, ist ein genügend guter Kontakt gewährleistet, so daß die Temperatur des Substrate nicht an den Schmelzpunkt herankommt. Da der Schraubenkopf sich um ca. 1 mm näher am Bogen befindet als das Substrat, ist er viel höheren Temperaturen ausgesetzt und so wurde als Material für die Schrauben Wolfram gewählt[7]. Ein Thermoelement zur Messung der Substrattemperatur wird zur Unterseite des Substrats geführt, um die Beschichtung nicht zu beeinflussen. Zu diesem Zweck wurde ein Kanal vom gleichen Durchmesser ($\O = 1$ mm) durch den Substrathalter gebohrt. Das Thermoelement wird ebenfalls durch eine Wolframschraube fixiert. Die Heizung des Substrathalters wurde mit Hilfe von vier leistungsstarken Halogenlampen (240 W pro Lampe) durchgeführt. Dazu wurden in den Boden des Substrathalters vier passende Löcher gebohrt, in denen die Lampen versenkt wurden. Die elektrischen Zuleitungen bestehen aus Kupferdraht, sie bilden gleichzeitig auch den Sockel der Lampen. Die Lebensdauer der Lampen beträgt nur wenige Stunden (drei bis vier Beschichtungen) und die Montage ist relativ aufwendig, von daher müssen zur leichteren Handhabung der Substratheizung noch Verbesserungen angebracht werden.

4.4 Messung der Substrattemperatur

Da die Temperatur des Substrats eine große Rolle bei der Diamantbeschichtung spielt, ist es unerläßlich, diese Temperatur genau zu kennen und zu kontrollieren. Leider ist die Messung der Substrattemperatur alles andere als trivial. Zwar wird routinemäßig ein Thermoelement eingesetzt, das durch den Substrathalter an die Unterseite des Substrats geführt wird, jedoch sind die erhaltenen Temperaturen sehr kritisch zu betrachten. Das Substrat befindet sich nicht im thermischen Gleichge-

[7]Zu Beginn der Versuchsreihe wurden Stahlschrauben verwendet, die jedoch einige Minuten nach Zünden des Plasmas geschmolzen waren (Schmelzpunkt Fe: 1535 °C)

wicht, da durch die Strahlung des Plasmas und die rekombinierenden Wasserstoffatome auf der Oberfläche des Substrats ein Temperaturgradient zwischen Substratunterseite und Substratoberfläche entsteht. Diesen Fehler könnte man wohl durch eine Abschätzung des Wärmestroms durch das Substrat bestimmen und ausgleichen, vorausgesetzt er wäre konstant. Ein weiteres Problem bei dieser Meßmethode ist jedoch der Wärmekontakt zwischen der Spitze des Thermoelements und der ebenen Fläche des Substrats. Er ist nicht gut reproduzierbar, da bei jeder Beschichtung das Thermoelement neu angebracht werden muß. Bei Messungen unter gleichen Bedingungen ergeben sich verschiedene Substrattemperaturen und bei sehr schlechtem Kontakt gibt das Thermoelement nicht die Temperatur des Siliciums wieder, sondern die des Substrathalters, die sehr viel geringer ist. Versuche, die Substrattemperatur mittels eines optischen Pyrometers zu bestimmen scheitern ebenso. Der Bogen ist zu viel zu hell, als daß man ein Glühen des Substrats erkennen könnte.

4.4.1 Messungen mit einem IR–Pyrometer

Um die Temperatur der Substratoberfläche zuverlässig bestimmen zu können wurde ein Infrarot–(IR)-Pyrometer eingesetzt. Der große Vorteil ist bei dieser Methode die berührungslose Arbeitsweise. Zuvor mußte jedoch überprüft werden, ob der Wellenlängenbereich des IR–Pyrometers so gewählt werden kann, daß das Emissionsspektrum des Plasmas keinen Einfluß auf das Meßergebnis hat. Die Emission des Plasmas ist dabei abhängig von der Zusammensetzung des Gases und des Elektrodenmaterials und kann maximal den Wert eines Schwarzkörperstrahlers erreichen.

Einen ersten Eindruck über die Lage der Emissionsbereiche von Plasma und Substrat erhält man, wenn man die Strahlung schwarzer Körper entsprechend dem Planckschen Strahlungsgesetz bei verschiedenen

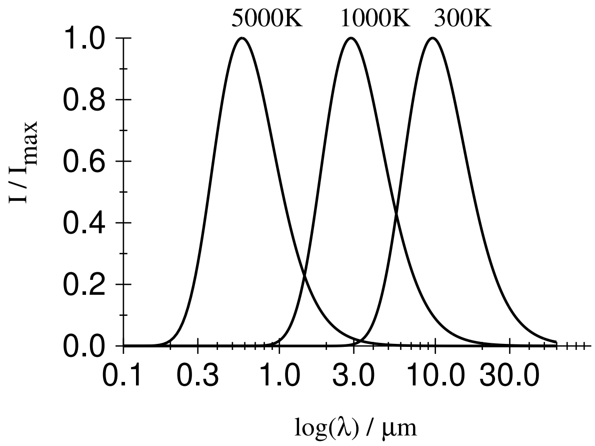


Abbildung 4.10: Schwarzkörperstrahlung: normierte Intensität, über dem Logarithmus der Wellenlänge. Die Temperaturen entsprechen der des Bogens (5000 K), des Substrats (1000 K) und zum Vergleich der der Umgebung (300 K)

Temperaturen vergleicht (Abb. 4.10). Die Temperaturwerte wurden entsprechend der Temperatur des Substrats (1000 K) und der Temperatur des Bogens (ca. 5000 K) gewählt. Das Strahlungsmaximum bei dieser Bogentemperatur liegt bei ca. 0,6 μm und das des Substrats bei ca. 3,0 μm. Aus der Darstellung in Abb. 4.10 kann man erkennen, daß die relative Störung der Temperaturmessung des Substrats durch das Plasma oberhalb 3,0 μm am geringsten ist. Vergleicht man jedoch die absoluten Intensitäten (Abb. 4.11), so findet man zum Beispiel bei 4 μm noch eine 33–fach höhere Bogenintensität für gleiche Emissivität ($\epsilon = 1$). Die genaue Emissivität des Bogens in diesem Spektralbereich ist nicht bekannt, mit Sicherheit kann man aber sagen, daß sie sehr viel kleiner ist

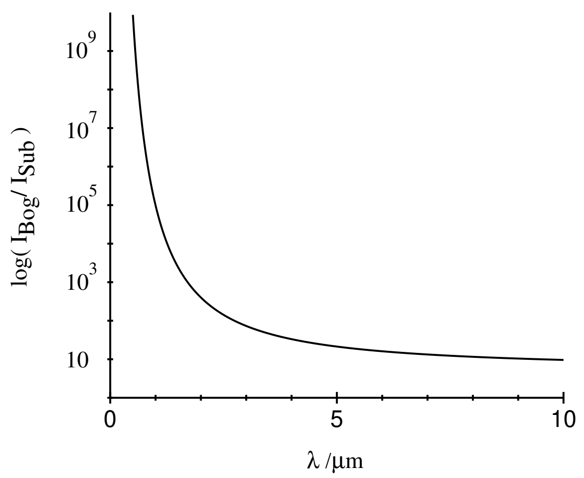


Abbildung 4.11: Verhältnis der absoluten Intensitäten von Bogen und Substrat bei bestimmten Wellenlängen

als die eines schwarzen Strahlers, da das Spektrum aus separaten Linien besteht und die Oszillatorstärken der entsprechenden Übergänge deutlich kleiner als 1 sind. Sobald im spektralen Mittel $\epsilon \ll 1/33$ ist wird die Messung nicht mehr beeinflußt. Im sichtbaren Bereich hingegen bis hin zum nahen Infrarot ist die Temperaturmessung der Substratoberfläche mit einem entsprechenden IR–Pyrometer durch die vielfach höhere Intensität eines Plasmastrahlers (Faktor $9 \cdot 10^9$ bei 0,5 μm und Faktor $1 \cdot 10^5$ bei 1 μm) nicht möglich, wie Tests mit einem 1 μm Pyrometer[8] bestätigt haben.
Betrachtet man nun das Verhältnis der Strahlung vom Substrat I_{1000} zur Störstrahlung $(I_{5000} + I_{300})$, die vom Plasma und auch durch Reflexion der Strahlung der Wände am Substrat zustande kommt, so stellt man fest, daß dieses mit wachsender Wellenlänge monoton abnimmt. Man könnte daher versucht sein, so langwellig wie möglich zu messen; das ist jedoch deshalb nicht sinnvoll, weil dann das Signal selbst im Rauschen der weiterverarbeitenden Elektronik verschwindet. Berücksichtigt man auch diesen Effekt (wobei der Einfachheit halber angenommen wird, daß der elektronische Untergrund vom gewählten Sensortyp unabhängig ist) so erhält man ein Signal-Rausch-Verhältnis S/N proportional I_{1000}. Zur Optimierung wird nun gefordert, daß sowohl das Verhältnis der Strahlung des Substrats gegenüber der Störstrahlung $S/U = I_{1000}/(I_{5000} + I_{300})$, als auch das Signal-Rausch-Verhältnis S/N möglichst groß sind, d.h. $S/U \cdot S/N$ soll maximal sein. Der spektrale Verlauf dieser Funktion $S/U \cdot S/N$ ist in Abb. 4.12 dargestellt; er zeigt ein ausgeprägtes Maximum im Bereich 5 μm. Es soll dabei betont werden, daß dieses Maximum nicht dem Emissionsmaximum bei der gegebenen Substrattemperatur von 1000 K entspricht. Da das Meßverfahren für unterschiedliche Substratmaterialien bzw. Gaszusammensetzungen geeignet sein soll, ist es sinnvoll, spektral breitbandig zu messen, um über ausgeprägte Spektralabhängigkeiten, z.B. charakteristische Linienspek-

[8] IR–Pyrometer Typ Modeline plus, Serie 2000 der Firma IRCON

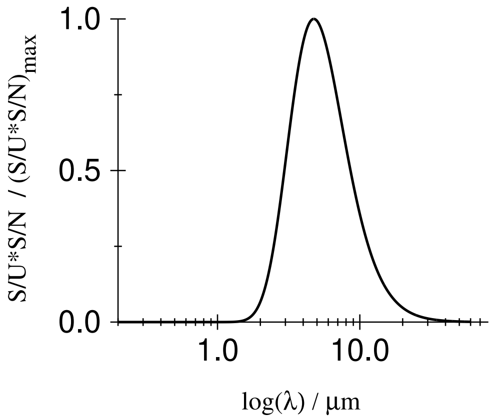


Abbildung 4.12: Produkt von S/U ($= I_{1000}/(I_{5000} + I_{300})$) und S/N (Signal-Rausch-Verhältnis) normiert in Abhängigkeit vom Logarithmus der Wellenlänge

tren des Plasmas, zu mitteln und Spektralabhängigkeiten aus diesen prinzipiellen Betrachtungen auszuklammern. Deshalb kann man dieses für schwarze Körper hergeleitete Ergebnis auch, zumindest im Sinne einer ersten Abschätzung heranziehen, um den günstigsten Spektralbereich eines Pyrometers zur Substrattemperaturmessung in Gegenwart eines heißen Plasmas zu finden.

Um experimentell nachzuweisen, wie groß die Störung des Lichtbogens oberhalb von 3,5 μm wirklich ist, wurden mit Hilfe einer Infrarot–Kamera[9] mit einem Spektralbereich von 3,6 – 5 μm während der Beschichtung Bilder von Lichtbogen und Substrat aufgenommen (Abb. 4.13). Zuvor wurde in die Beschichtungsanlage ein in diesem Spektralbereich transparentes Fenster aus Magnesiumfluorid eingebaut (mit ca. 93 % Transmission im Wellenlängenbereich von 0,2 – 7 μm). Abb. 4.13a zeigt eine Aufnahme durch den Bogen auf das Substrat. Das Substrat ist deutlich zu erkennen und der Bogen emittiert im Spektralbereich der Kamera keine Strahlung, wie man in Abb. 4.13b sehen kann. Das bedeutet, ein IR–Pyrometer, das in dem Wellenlängenbereich 3,6 – 5 μm arbeitet, ist für die Temperaturmessung des Substrats in dem vorhandenen Plasma gut geeignet [79].

[9]Thermovision 550 der Firma AGEMA

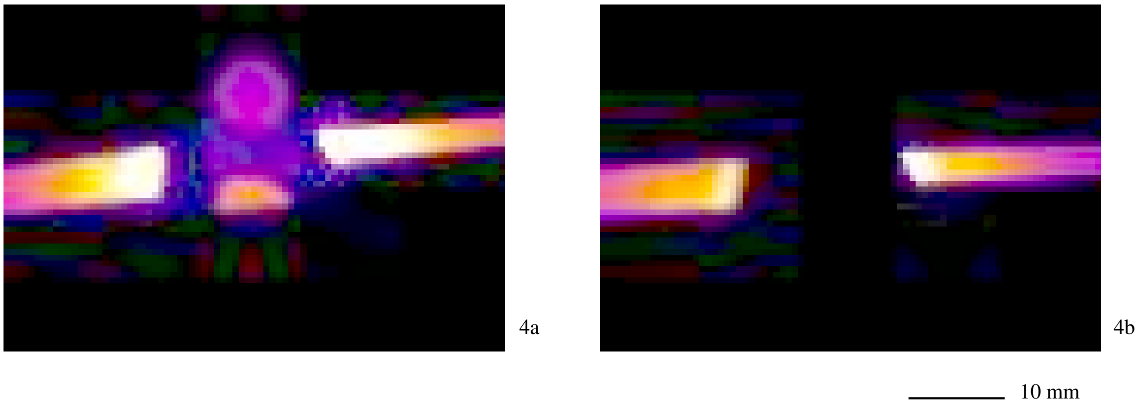


Abbildung 4.13: a) Aufnahmen mit einer IR–Kamera von oben direkt durch den Lichtbogen, hier: Anode links, Kathode rechts. Die zwei hellen Kreise sind Wolframschrauben, die das Substrat (in der Mitte) befestigen; b) Aufnahme des Lichtbogen ohne Substrathalter: der Bogen wird von der IR–Kamera nicht gesehen, das heißt, das Plasma emittiert im Spektralbereich der IR–Kamera praktisch nicht

Auf Grund dieser Voruntersuchungen wurde ein IR–Pyrometer[10] ausgewählt, das in einem Wellenlängenbereich von 4,8 bis 5,3 μm arbeitet und Temperaturen zwischen 300 und 1300 °C erfassen kann. Will man als Substrat Silicium einsetzen, so muß zunächst die richtige Emissivität eingestellt werden. Die Emissivität von Silicium ist extrem temperaturabhängig und wurde aus dem Diagramm in Abb. 4.14 bestimmt. Für eine Substrattemperatur oberhalb von 800°C wurde eine Emissivi-

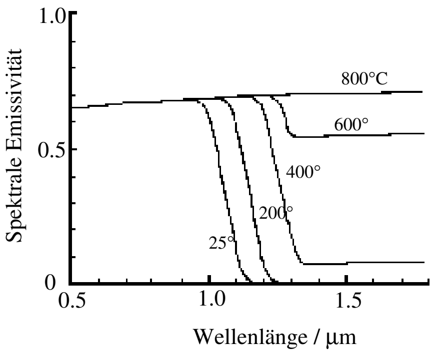


Abbildung 4.14: Emissivität in Abhängigkeit der Wellenlänge für 0,5 μm Silicium (nach [80])

[10]IR–Pyrometer Typ Modeline 3 700 der Firma IRCON

tät $\epsilon = 0,66$ gewählt und für Temperaturen zwischen 600 und 800 °C $\epsilon = 0,55$. Jedoch muß für absolute Temperaturmessungen die genaue Emissivität noch experimentell bestimmt werden, zum Beispiel mit Hilfe einer kalibrierten Heizung. Auf diese Art wurde der Wert von 0,55 innerhalb des Temperaturbereichs von 700 – 800°C von Sato und Kamo [81] experimentell bestimmt. Weiterhin beobachteten sie, daß der Wert sich auf 0,6 erhöht, sobald das Substrat mit Diamant beschichtet ist. Ebenso muß man den Einfluß des Substrathalters auf die Messungen im Temperaturbereich unterhalb von 800°C bestimmen, da dort Silicium in steigendem Maße transparent für infrarote Strahlung wird. Bei Stiegler et al. [82] lag der Fehler bei der Bestimmung der Substrattemperatur, der durch den Einfluß des Substrathalters bei transparentem Silicium gegeben ist, jedoch vernachlässigbar unterhalb von 10 K. Nicht zuletzt muß man für die Bestimmung der absoluten Temperaturen auch mögliche Störungen berücksichtigen, die durch Reflexionen der Strahlung an der Unterseite des Substrats bzw. des IR–Fensters auftreten können [83]. Man darf jedoch davon ausgehen, daß der gesamte Fehler bei gleichen Bedingungen gleich groß ist.
Zunächst jedoch ergab sich bei ersten Messungen mit dem IR–Pyrometer ein weiteres Problem. Die Temperatur wird über den analogen Ausgang des Pyrometers auf einen xy–Schreiber gegeben. Die Auswertung der Meßdaten ergab, daß die Substrattemperatur stärker als zuerst angenommen auf die Abstandsänderung des Bogens reagiert. Es wurde eine maximale Amplitude der Temperaturschwankung von 100 °C bei Elektodenstärken von 3 bzw. 4,6 mm beobachtet; diese erhöhte sich sogar auf 300 °C bei Elektroden mit einem Durchmesser von 6 mm. Die Zeit zwischen zwei maximalen Werten der Temperatur beträgt ca. 2 min.

4.4.2 Stabilisierung der Substrattemperatur

Der Aufbau zur Temperaturmessung mit Hilfe des IR–Pyrometers ist in Abb. 4.15 dargestellt. Um die Temperaturschwankungen so gering wie möglich zu halten gibt es neben der Wahl der Elektrodenstärke noch eine andere Möglichkeit, nämlich die Schwankungen des Bogens auszugleichen. Die Idee ist, das Substrat so in der Höhe zu verfahren, daß der Abstand relativ zum Bogen immer konstant bleibt. Das heißt, brennt der Bogen zu nah am Substrat, wird das Substrat ein Stück weg vom Bogen gefahren, vergrößert sich der Abstand wieder, so wird das Substrat um die gleiche Wegstrecke näher an den Bogen gebracht. Die Oszillation des Substrats soll phasengleich zur Bogenoszillation sein. Durch die Temperaturerfassung des Substrats mit Hilfe des IR–Pyrometers bietet es sich an, den gemessenen Temperaturwert in einen elektrischen Regelkreis zu speisen der einen Stellmotor antreibt, der wiederum die Höhe des Substrats korrigieren kann. Mit einem extern am Regelkreis angebrachten

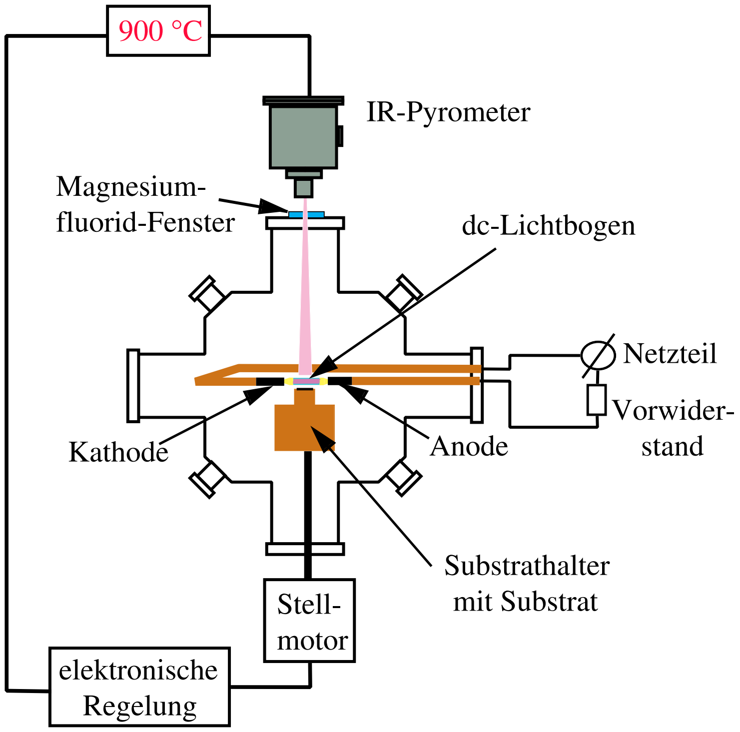


Abbildung 4.15: Temperaturmessung, und –regelung

Potentiometer kann man den Sollwert der Substrattemperatur einstellen. Das Pyrometer liefert permanent den aktuellen Wert der Substrattemperatur. Der Regelkreis stellt die Spannungsdifferenz zwischen Soll– und Istwert fest. Je nach Vorzeichen der Spannungsdifferenz wird der Motor so angesteuert, daß das Substrat mit Hilfe einer Gewindestange in der Höhe nach oben oder nach unten geschoben wird. Dadurch bleibt der Abstand relativ zum Bogen konstant. Auf diese Weise reduzierten sich die Temperaturschwankung auf maximal $\pm 25°C$, was durchaus noch tolerabel ist. Diese Regelung ermöglicht nun Beschichtungen bei gezielt einstellbarer und relativ konstanter Temperatur des Substrats.

Kapitel 5

Diamantsynthese: Keimbildung, Wachstum und Struktur

Die Diamantabscheidung findet in einem konstanten Gasgemisch von Wasserstoff, Argon und Kohlenstoff statt. Die Kohlenstoffkonzentration kann wahlweise durch den Bogenstrom, der zum unterschiedlich starken Abbrennen der Spektralkohle–Elektroden führt, oder in Form von unterschiedlich hoher Methankonzentration variiert werden. Dabei strömt das Gas kontinuierlich, bei gleichbleibendem Druck durch die Kammer. Bei früheren Arbeiten wurden die Beschichtungsparameter wie Arbeitsdruck, Gasfluß und das Verhältnis von Wasserstoff zu Argon gründlich untersucht [11, 10] und so wurden diese Parameter für die Standardbeschichtungen übernommen. Das heißt, solange nichts anderes erwähnt wird beträgt der Arbeitsdruck 200 mbar, der Gasfluß von Wasserstoff 1000 sccm[1] und von Argon 200 sccm. Das Wasserstoffgas wird mit Hilfe eines H_2–Generators erzeugt, mit einer Reinheit von 99,999990 %. Der Gasfluß wird mit Hilfe von Massendurchflußmessern[2] eingestellt. Diese sind vom Werk aus auf Stickstoff geeicht und werden vom Nutzer mit einem speziellen Korrekturfaktor auf das jeweilige Gas eingestellt. Bei Gasen, die Wasserstoff enthalten ist dieser Korrekturfaktor nicht line-

[1] ein sccm entspricht einem Kubikzentimeter Gas pro Minute unter Standardbedingungen (Raumtemperatur und Atmosphärendruck)

[2] Mass Flow Controller der Firma MKS

ar zum Gasfluß. Der bei dem hier verwendeten Massendurchflußmesser ermittelte Faktor weicht für Wasserstoff bei gegebenem Gasfluß um ca. 30 % vom angegebenen Wert ab. Um über lange Meßzeiten hin einen gleichbleibenden Gasfluß garantieren zu können, müssen die Massendurchflußmesser von Zeit zu Zeit neu kalibriert werden.
Der Bogenstrom lag zu Beginn der Meßreihen zwischen 17 und 19 A und es wurde kein Methan zugegeben. Bei diesem relativ hohen Strom brennen die Graphitelektroden jedoch sehr schnell ab und die Schichten weisen insgesamt eine hohe Verunreinigung an graphitischen Makropartikeln auf. Um die Diamantqualität zu verbessern wurde der Strom für die weiteren Beschichtungen bei 200 mbar auf 6 A reduziert und Methan zugegeben. Der Substratabstand vom Bogen hat einen entscheidenden Einfluß auf die Substrattemperatur und auf die Abscheideraten. Messungen mit dem Thermoelement ergaben einen Temperaturunterschied von ca. 100 °C pro Millimeter. Diese Beobachtung stimmt auch gut mit dem experimentell gemessenen Temperaturprofil eines H_2/Ar–Plasmas [78] überein (vgl. Kap. 4.2). Der kleinste hier eingestellte Abstand betrug 8 mm, darunter ist die Gefahr zu groß, daß das Substrat zu heiß für die Diamantbeschichtung wird und im schlimmsten Fall sogar schmilzt. Der größte eingestellte Abstand betrug 12 mm, was sich in einer geringeren Wachstumsrate bemerkbar machte. Bei einem Abstand von 20 mm konnten nach 2 h noch keine Diamantkeime auf dem Substrat gefunden werden. Der hier für die Standardbeschichtung eingestellte Abstand Substrat–Bogen betrug ca. 10 mm.

5.1 Substratmaterialien und Substratvorbehandlung

Untersuchungen haben ergeben, daß sowohl die Diamantkeimbildung als auch das Diamantwachstum — bis hin zu dem Stadium, in dem das gesamte Substrat vollständig mit Diamant bedeckt ist — stark vom Substratmaterial abhängen. Es findet zunächst ein Diffusionsprozeß statt, bei dem Kohlenstoff in das Substrat gelangt. Erst wenn eine Übersättigung an Kohlenstoff erreicht ist, können sich erste Diamantkeime bilden. In vielen Fällen bilden sich unter bestimmten Bedingungen bei hochschmelzenden Metallen und auch bei Silicium vor der Keimbildung erst stabile Carbide auf der Oberfläche, die einen Einfluß auf die Keimbildung haben können. Sobald das Substrat vollständig mit Diamant beschichtet ist, wird die Wachstumsrate jedoch unabhängig vom Substratmaterial [84]. Bei anderen Untersuchungen wurden verschiedene hochschmelzende Metalle und auch Silicium als Substrat verwendet, um die Qualität der Filme in Hinblick auf Gitterabstand, Kristallstruktur und auf verschiedenen Oberflächenenergien der Substrate zu vergleichen. Man stellte fest, daß Si mit der gleichen Kristallstruktur wie Diamant, und W mit einer Oberflächenenergie von 3111 ergs/cm, die sehr nahe an der von Diamant liegt (3387-3591 ergs/cm), die besten Schichten lieferten. Ni, das mit einem Gitterabstand von 0,3524 nm sehr nahe an den Wert von Diamant (0,3567 nm) heran kommt liefert trotz der katalytischen Eigenschaften, die Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Graphit zersetzten, auch qualitativ gute Schichten, wobei diese allerdings geringe Anteile von Graphit aufweisen [85]. Auf Ta und Mo, die in keinem der drei Punkte eine gute Übereinstimmung haben sind die schlechtesten Schichten aufgewachsen [85]. So wurden für die Diamantbeschichtung mit der Lichtbogenanlage in dieser Arbeit ausschließlich Wolfram, Hartmetall (WC-Co) und Silicium als Substrat gewählt.

Auch die Vorbehandlung des Substrats ist für die Keimbildungsdichte sehr wichtig. Es ist bekannt, daß Diamant besonders leicht entlang von Kratzern auf dem Substrat wächst. So wird besonders Silicium vor der Beschichtung mit Diamantpulver poliert. Zum einen wird vermutet, daß winzige Diamantkörner auf der Oberfläche zurück bleiben und als Keime für das spätere Diamantwachstum dienen [86]. Zum anderen nimmt man an, daß die Defekte, die durch das mechanische Kratzen auf der Oberfläche entstehen als geeignete Stellen dienen, an denen Diamant

durch einen heterogenen Keimbildungsprozeß entstehen kann [87]. So ist es allgemein üblich, gerade die Si–Substrate vor der Beschichtung mit Diamantpulver zu polieren. Ohne diese Vorbehandlung dauert es mit dem Hot–Filament–Verfahren zum Beispiel mehrere Stunden, bis sich erste Diamantkeime auf einer sauberen Si–Oberfläche bilden [84]. Untersuchungen haben gezeigt, daß die Keimdichte größer wird mit kleiner werdender Korngröße des Diamantpulvers. Je größer die Keimbildungsdichte ist desto kleiner sind die gewachsenen Diamantkristalle (bis zu einigen nm). Dabei nimmt zum Beispiel die Oberflächenrauhigkeit ab und die optische Transparenz steigt an (z.B.: [59, 88]).
Die Substrate werden für die Beschichtung mit der Lichtbogenanlage wie allgemein üblich vorbereitet. Wolfram wird mit einem in Aceton getränkten Wattestäbchen von groben Verunreinigungen befreit und danach für 15 min im Ultraschallbad in Aceton gesäubert. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, dann wird Silicium für ca. 20 min mit einem Diamantpulver mit einer Korngröße von 0,1 μm poliert. Danach wird es wie das Wolfram zuerst mit einem in Aceton getränkten Wattestäbchen von groben Verunreinigungen befreit und nochmals für 15 min im Ultraschallbad in Aceton gesäubert.

5.1.1 Wolfram und WC-Co als Substrat

Zunächst wurde Wolfram auf Grund seines sehr hohen Schmelzpunkts[3] als Substrat eingesetzt. Die Substrate bestanden aus 5×10 mm^2 Wolframblech mit einer Dicke von 0,1 mm. Sie wurden jeweils mit zwei Wolframschrauben auf dem Substrathalter (s. Abb. 4.9) fixiert. Der Arbeitsdruck war bei allen Proben gleich und lag bei 200 mbar. Der Bogenstrom lag während dieser Versuchsreihe bei 18 A. Auch die restlichen Parameter wurden nicht verändert, wie z.B. der Abstand zwischen Bogen und Substrat von ca. 10 mm. Einzig die Länge der Beschichtungszeiten wur-

[3]Schmelzpunkt von Wolfram: 3410 °C

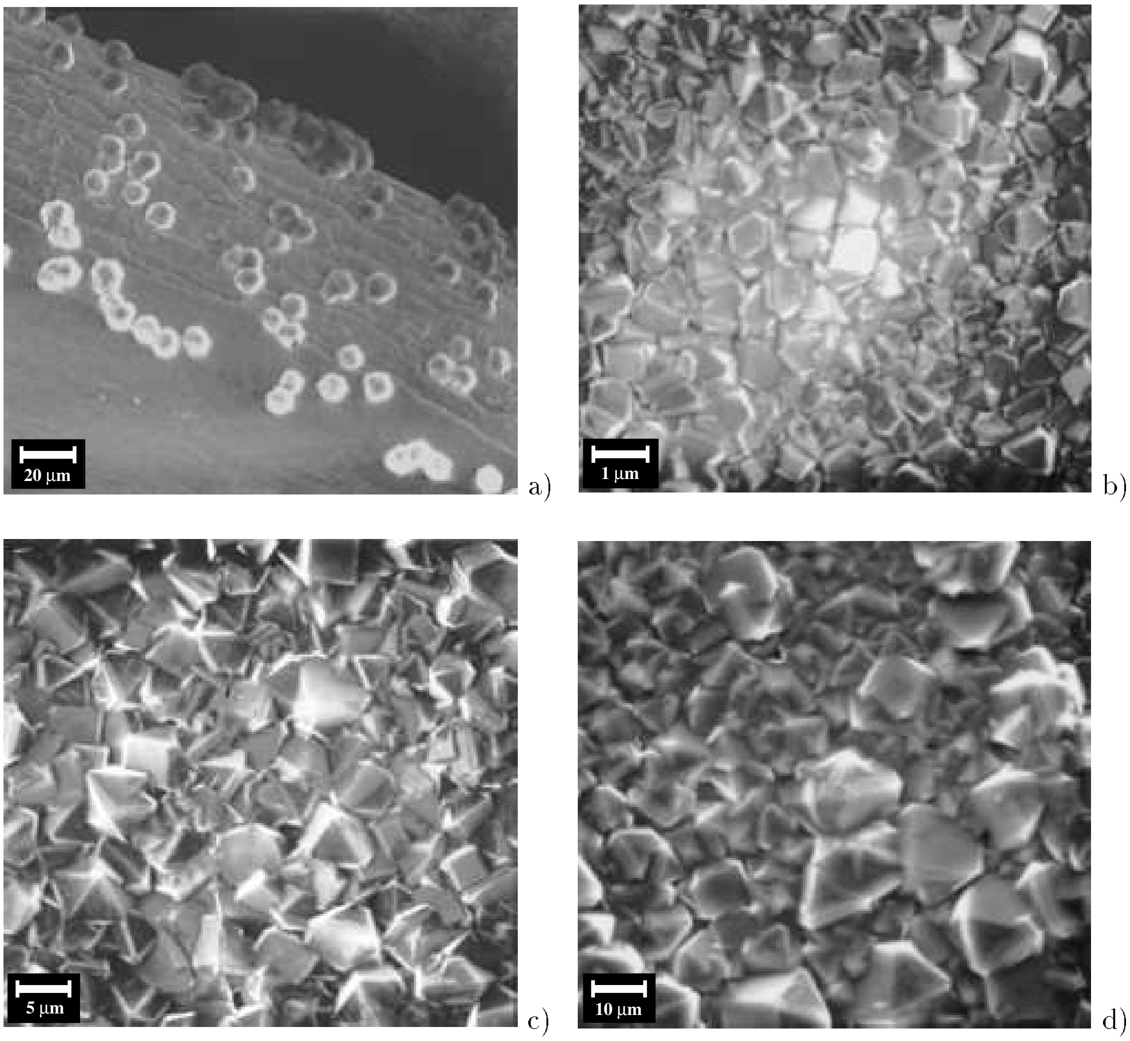


Abbildung 5.1: Diamant auf Wolframblech; a) 60 min; b) 105 min; c) 120 min; d) 160 min

de variiert. Abb. 5.1 zeigt REM–Bilder der so hergestellten Schichten. Nach einer Beschichtungszeit von 60 min sind auf der W–Oberfläche nur ganz vereinzelt Diamantkörner zu finden, etwas mehr befinden sich am Rand des Substrats (s. Abb. 5.1 a). Nach 105 min ist das Substrat über große Flächen komplett beschichtet. Die Korngröße (KG) ist nicht größer als 1 μm (Abb. 5.1 b), nach 120 min liegt die KG bei 5 μm (Abb. 5.1 c) und nach 160 min liegt sie zwischen 5 und 10 μm (Abb. 5.1 d).

Zum Vergleich wurde eine Beschichtung unter Zugabe von 2 vol.% Methan in Wasserstoff durchgeführt. Nach bereits 30 min sind besonders in

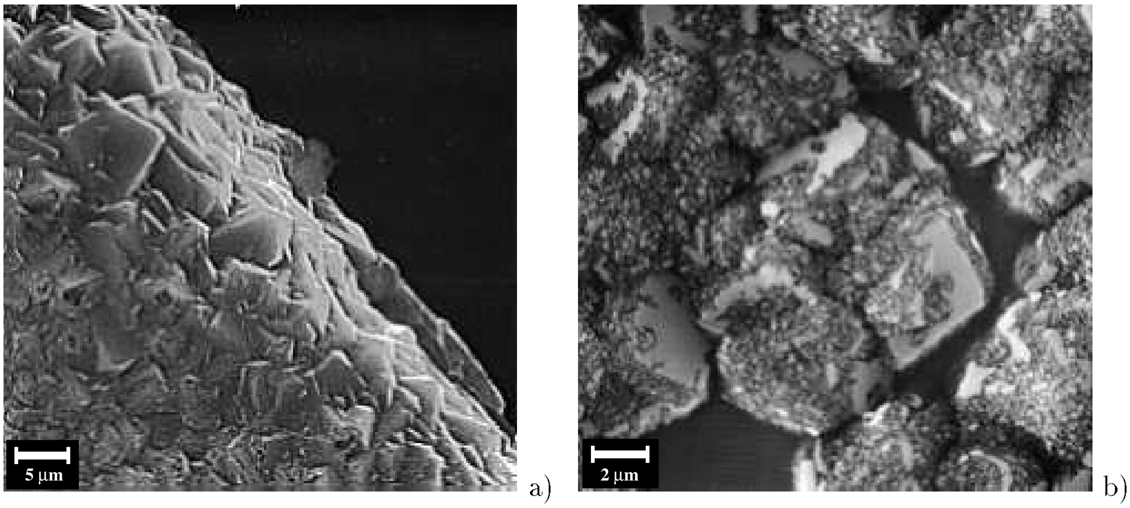


Abbildung 5.2: Diamant auf Wolframblech unter Zugabe von 2 vol.% Methan nach 30 min; a) Aufnahme vom Rand des Substrats b) Aufnahme von der Mitte des Substrats

den Randzonen des W–Substrats Diamantkeime mit einer KG $\leq 5\ \mu$m zu finden (Abb. 5.2 a). Allerdings ist die Schicht sehr inhomogen und in der Mitte bilden die Diamantkeime keine zusammenhängende Schicht (Abb. 5.2 b). Starke Verunreinigungen sind auf den Oberflächen der Diamantkristalle deutlich zu erkennen.

Die Haftung der Schichten auf dem W–Blech ist bei allen Proben dieser Versuchsreihe sehr schlecht. Gerade bei längeren Beschichtungszeiten sind große Teile der Schicht abgeplatzt. Dies könnte mit der stark schwankenden Substrattemperatur zusammenhängen. Sie führt zu mechanischen Verformungen des Substrats während der Beschichtung. Es kommt zu Verspannungen zwischen Schicht und Substrat und die Schicht platzt beim Abkühlen ab. Auch ist die Qualität der Diamantschichten nicht sehr gut. Alle Schichten enthalten starke graphitische Verunreinigungen, wie man bei Ramanuntersuchungen sehen kann. Stellvertretend für diese Versuchsreihe ist in Abb. 5.3 ein typisches Spektrum zu sehen. Die schlechte Qualität der Diamantschicht ist neben der breiten Graphitlinie auch an der stark verbreiterten Diamantlinie mit einer Halbwertsbreite von ca. 10 cm^{-1} zu erkennen. Dies deutet auf eine große

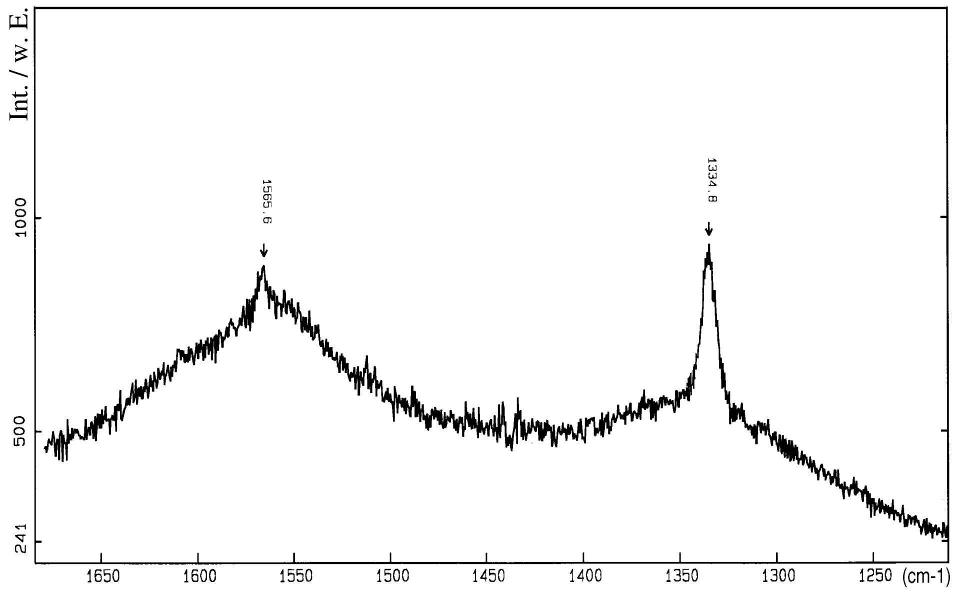


Abbildung 5.3: Ramanaufnahme von Diamant auf W–Blech

Anzahl von Defekten im Diamantgitter hin.

Mit Co oder Ni gesintertes Wolframcarbid (Hartmetall) ist ein vielgenutztes Material für Schneide– und Bohrwerkzeuge. Um die Werkzeuge langlebiger zu machen, ist man dazu übergegangen sie mit Diamant zu beschichten. Teilweise sind die diamantbeschichteten Werkzeuge schon kommerziell zu erhalten [89, 43]. Allerdings gibt es nach wie vor bei der CVD–Beschichtung ein großes Problem. Als Bindematerial wird Kobalt gebraucht, das mit unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 6 – 20 % eingebaut wird (WC–Co) [90]. Der Anteil von Kobalt, der als Binder bei den Hartmetallen eingesetzt wird, hat einen negativen Einfluß auf die Diamantbildung und auf die Haftung der Diamantschicht [91, 92]. Je höher der Anteil an Kobalt ist, desto schlechter haftet die Schicht auf dem Werkzeug. Eine Möglichkeit den Diamant mit höherer Qualität auf den WC–Co Substraten aufwachsen zu lassen und die Haftung zu verbessern ist, das Co herauszuätzen und so den Co–Gehalt in den oberen Schichten zu reduzieren [93]. Wird zuviel Co herausgeätzt ist die Bindung des Materials nicht mehr ausreichend, das Werkzeug wird spröde und bricht aus. Weitere Gründe für die schlechte Haftung sind oft auch die starken Verspannungen, die zwischen der Diamantschicht und dem Hartmetall auftreten. Zwischenschichten sollen den Streß zwischen Diamant und Substrat abbauen und außerdem als Diffusionsbarriere für Co in die Schicht wirken [94]. Darüber hinaus versucht man durch unterschiedlichste Vorbehandlungen der Substratoberfläche die Haftung zu verbessern [95, 96, 97]. Eine genaue Untersuchung über den Einfluß von Co auf das Diamantwachstum ist zum Beispiel in [98] zu finden.

Die Substrate, die hier benutzt werden, sind Wendeschneidplatten aus Hartmetall, mit einem Anteil von 6 % Kobalt (WC–6Co)[4]. Die Untersuchungen hier beschränken sich darauf zu zeigen, daß es grundsätzlich möglich ist mit Hilfe der vorhandenen Lichtbogenanlage WC–6Co–Substrate mit Diamant zu beschichten. Auf Haftungsprobleme, Wachstumsraten und Verbesserungen der Diamantqualität wird hierbei nicht genauer eingegangen. Diese Untersuchungen wurden für das DC–Plasma–Jet und das Hot–Filament–Verfahren bereits an anderer Stelle durchgeführt [99, 100].
Die WC–6Co–Substrate wurden vor der Beschichtung mit einem in Aceton getränkten Wattestäbchen von groben Verunreinigungen befreit und dann 15 min im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Der Abstand Substrat–Bogen war bei allen Proben etwa 10 mm groß. Die Schichten wurden zunächst bei 18 A ohne Beigabe von Methan abgeschieden. Nach einigen Fehlversuchen wurde der Bogenstrom jedoch auf 6 A reduziert und 3 vol.% CH_4/H_2 dem Gasfluß beigemengt. In Abb. 5.4 sind Schichten zu sehen, die auf einer bis auf die Grundreinigung unbehandelten Substratoberfläche aufgewachsen sind. Bei Probe a) handelt es sich um eine Schicht, die bei einem Bogenstrom von 18 A und 0 % Methan aufgewachsen ist. Es konnte jedoch keine Diamantstruktur mit Hilfe von REM– und XRD–Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Probe in b) wurde

[4]Wendeschneidplatten der Firma Krupp Widia

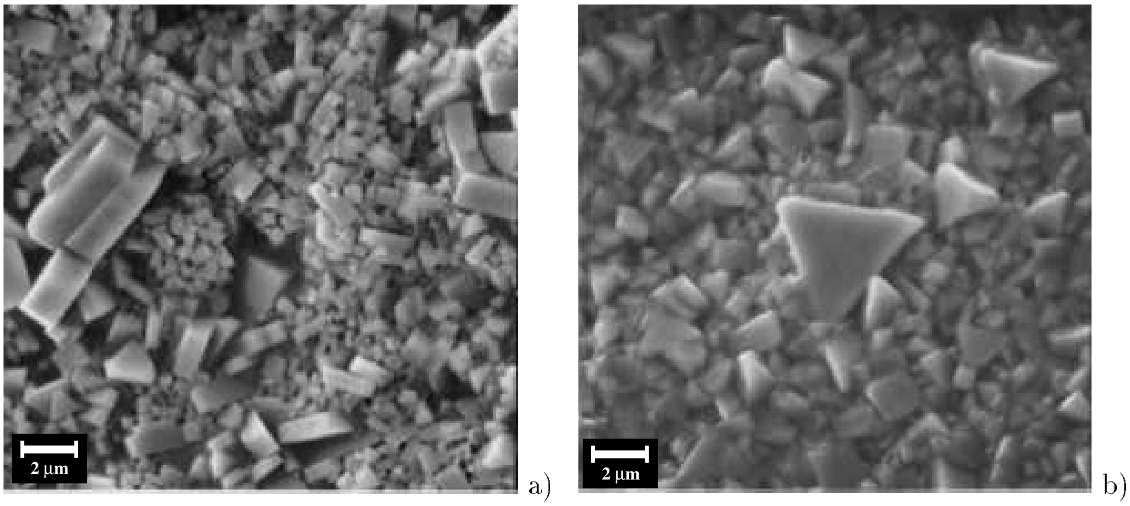


Abbildung 5.4: Substrat: WC–Co, ohne Zwischenschicht, Beschichtungsdauer: 110 min; a) Bogenstrom: 18 A, Methan: 0 %, kein Diamant, b) Bogenstrom: 6 A, Methan: 3 %, Diamant

bei 6 A und 3 vol.% Methan abgeschieden. Die XRD–Ergebnisse weisen eindeutig Diamant in der Schicht nach (Abb. 5.5). Bei beiden Proben in Abb. 5.4 lag die Beschichtungszeit bei 110 min. Eine Erhöhung der Beschichtungsdauer auf 180 min unter gleichen Bedingungen wie in b) führt dazu, daß die Schicht zu dick wird und sich beim Abkühlen, bzw. Belüften der Kammer vom Substrat löst.

Die folgenden Proben wurden bei einem Bogenstrom von 6 A und unter Zugabe von 3 vol.% Methan abgeschieden, mit Beschichtungszeiten nicht über zwei Stunden. Bei der Probe in Abb. 5.6 a) war eine Zwischenschicht aus amorphen Kohlenstoff (a:C) auf das Hartmetall–Substrat aufgebracht. Die Beschichtungszeit betrug 120 min und das Substrat war zunächst vollständig mit Diamant beschichtet. Die Wachstumsrate lag bei etwa 2,5 μm/h. Nach ca. einer Woche jedoch löste sich die Schicht vom Substrat, ohne daß die Probe unter Belastung gestellt wurde. In Abb. 5.6 a) ist ein Teil der noch haftenden Schicht zu sehen. Die Schichtdicke beträgt ca. 5 μm. Die Probe in b) wurde einer, für kommerzielle Diamantbeschichtung entwickelten Vorbehandlung unter-

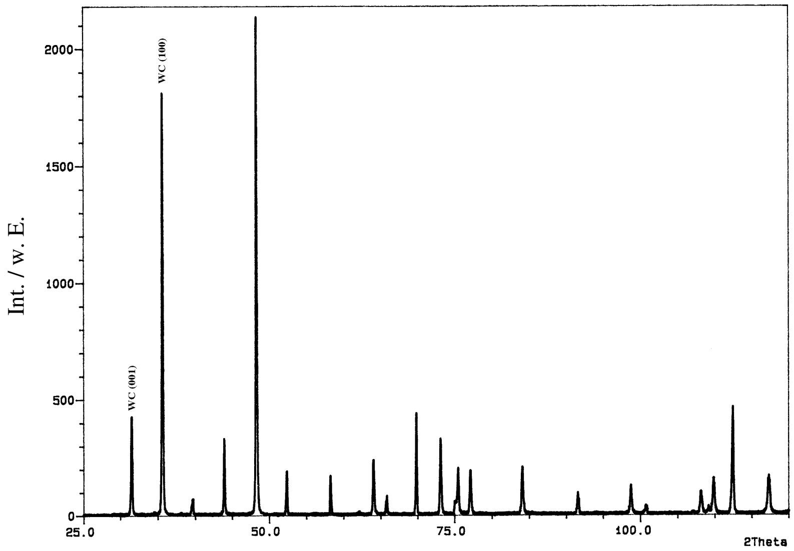
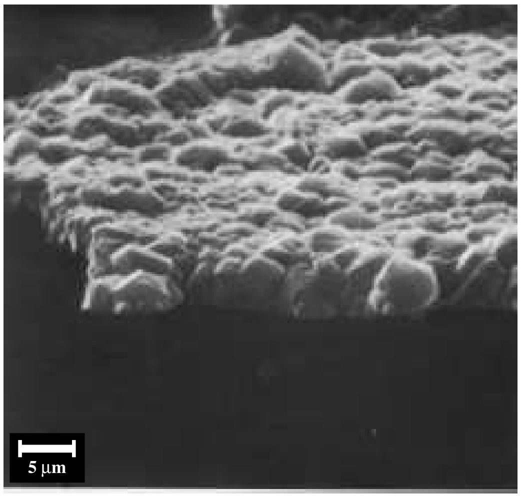
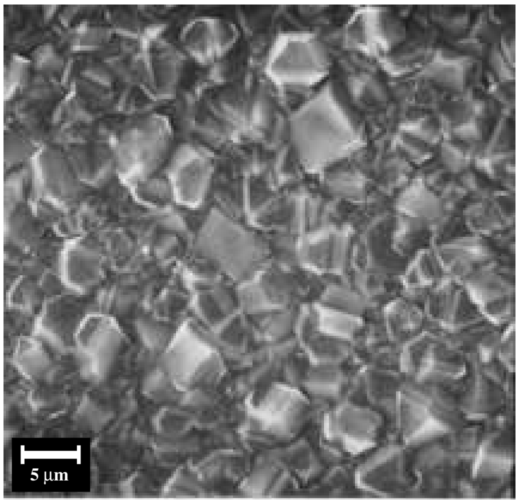


Abbildung 5.5: Röntgen–Diffraktionsspektrum von Diamant auf WC–Co

zogen[5] und 80 min lang beschichtet. Das Substrat ist vollständig mit einer homogenen Diamantschicht überzogen, die auch noch nach mehreren Wochen haften bleibt. Die Diamantkristalle haben eine KG von 1 – 5 μm.



a)



b)

Abbildung 5.6: Diamant auf WC–Co; a) mit Zwischenschicht: a:C, Beschichtungszeit: 120 min; b) mit spezieller Vorbehandlung[5], Beschichtungszeit: 80 min

[5]Firma CemeCon, Aachen

Zu erwähnen ist noch, daß die Wolframschrauben, die zum Befestigen der Substrate gebraucht werden, nach einer Beschichtungszeit von insgesamt 4 h eine vollständig geschlossenen Diamantschicht aufweisen. Dies ist ein positiver Nebeneffekt bei der Beschichtung, da so eventuelle Verunreinigungen der Diamantschicht durch die Wolframschrauben ausgeschlossen werden können.

5.1.2 Silicium als Substrat

Nachdem es gelungen war den Substrathalter geeignet zu dimensionieren und den Bogen soweit zu stabilisieren, daß die Substrattemperatur unterhalb des Schmelzpunkts von Silicium blieb, konnte mit der Versuchsreihe auf Si–Substraten begonnen werden. Silicium ist deswegen besonders gut für die Grundlagenforschung geeignet, weil die Siliciumeinkristall–Wafer ein perfektes, defektfreies Kristallgitter haben, minimal voneinander abweichen und so Substratbedingt keine unerwünschte Nebeneffekte bei der Diamantabscheidung auftreten. Die Silicium–Proben bestehen aus Si(100), mit einer Größe von ca. 10×10 mm^2 und mit einer Dicke von 0,38 mm. Wie schon erwähnt wurden die Proben zuerst mit Diamantpaste (0,1 μm) poliert und danach mit Aceton und nochmals für 15 min im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Für die Beschichtung wurde der Bogenstrom konstant auf 6 A eingestellt, der Methangehalt lag bei 1,2 vol.% bezogen auf Wasserstoff und der Abstand Substrat–Bogen betrug ca. 10 mm. Einzig die Länge der Beschichtungszeiten wurde variiert. In Abb. 5.7 ist eine repräsentative Auswahl der Proben zu sehen. Nach einer Beschichtungszeit von 150 min ist das Substrat vollständig mit Diamant bedeckt. Die Diamantkristalle haben eine KG $\leq 1\mu$m (Abb. 5.7 a). Eine kürzere Beschichtungszeit von 120 min reicht unter diesen Bedingungen nicht aus, um eine geschlossene Diamantschicht zu erhalten. Es finden sich nur einzelne Diamantkörner, die

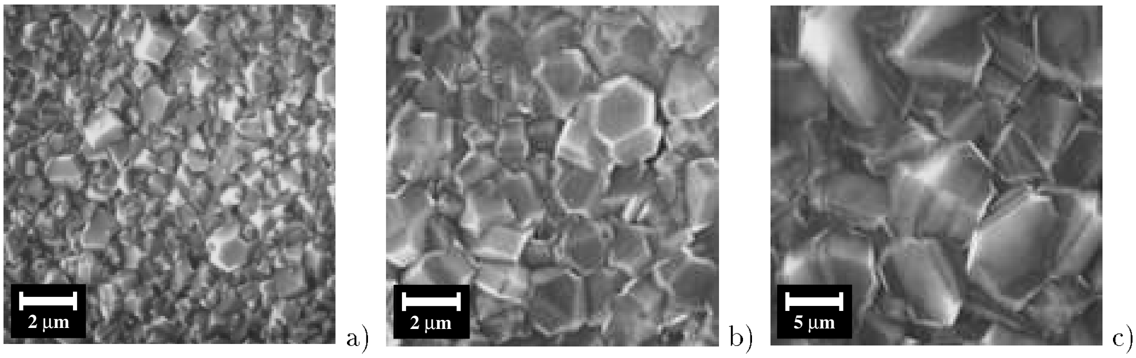


Abbildung 5.7: Diamant auf Si, Methan in Wasserstoff: 1,2 vol.%; a) 150 min; b) 205 min; c) 360 min

über das gesamte Substrat verteilt sind. Nach 205 min liegt die KG bei ca. 2 μm (Abb. 5.7 b) und nach 360 min erreichen die Diamantkristalle eine KG von ca. 10 μm (Abb. 5.7 c). Die Wachstumsrate beträgt bei den eingestellten Parametern etwa 0,3 μm pro Stunde. Bei Ramanuntersuchungen zeigt sich, daß die Schichten dieser Versuchsreihe keine graphitischen Verunreinigungen enthalten. Stellvertretend für alle Proben ist in Abb. 5.8 ein Ramanspektrum der Probe 5.7 c) zu sehen. Eine Halbwertsbreite von ca. 4,2 cm^{-1} läßt auf eine gute Qualität der Schicht schließen, mit wenig Defekten im Kristallgitter.

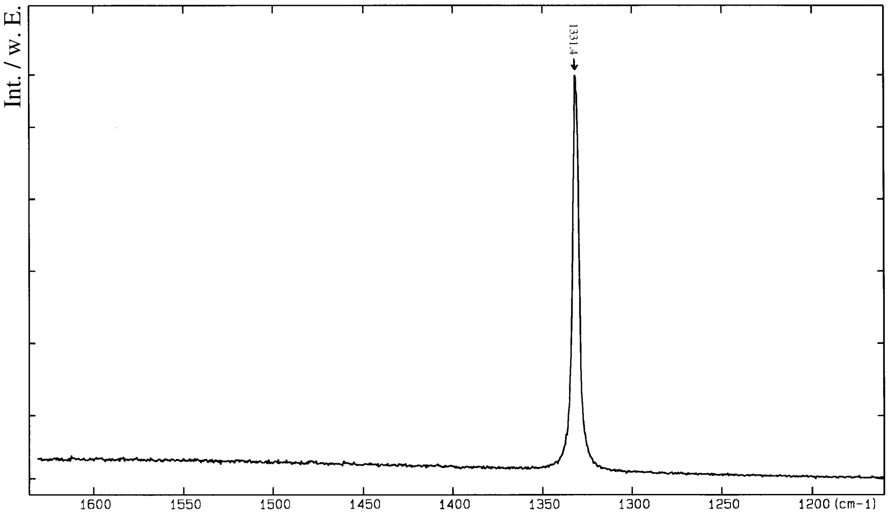


Abbildung 5.8: Ramanaufnahme von Diamant auf Si(100) (von Probe aus Abb. 5.7 c)

Mit dieser Versuchsreihe wurde erstmals gezeigt, daß es möglich ist, Diamant mit Hilfe der vorliegenden DC–Lichtbogen–Apparatur auf Silicium abzuscheiden. Referenzschichten bestätigten die Reproduzierbarkeit der Schichten. Nach diesen Ergebnissen wurde gezielt die Kohlenstoffkonzentration in Form des Methangehalts variiert, um ihren Einfluß auf die Morphologie der Schichten zu testen.

5.2 Variation der Methankonzentration

Es ist schon vor einiger Zeit mit Hot–Filament–CVD [101, 102, 103] und mit dem MWCVD–Verfahren [104, 57] gezeigt worden, daß durch Variation von Temperatur und Methangehalt die Textur, also die Orientierung der bevorzugten Wachstumsrichtung des Diamants, gezielt beeinflußt werden kann. Es wurde zunächst gezeigt, daß bei kleinen Methankonzentrationen (bei ca. 0,5 vol.% CH_4/H_2) oktaedrische Kristalle mit $\{111\}$–Seitenflächen überwiegen und sich mit zunehmender Methankonzentration (ab ca. 1 vol.% CH_4/H_2) immer stärker $\{100\}$–Facetten ausbilden [58]. Bei späteren Untersuchungen wurde gezeigt, daß dieser Effekt bei gleichbleibender Methankonzentration auch durch wachsende Temperatur erzielt werden kann [57, 102]. Inwieweit sich texturierte Schichten mit dem DC–Lichtbogenverfahren herstellen lassen, wurde hier zunächst anhand von Versuchen mit unterschiedlichen Methankonzentrationen getestet. Der Einfluß der Substrattemperatur auf die Morphologie der Schichten konnte nicht ausreichend untersucht werden, da eine exakte Messung und Kontrolle der Temperatur zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich war. Als Substrat diente wiederum Si(100) mit einer Größe von ca. 10×10 mm^2. Der Methangehalt wurde von 0,5 vol.% bis 4 vol.% in Wasserstoff variiert. Im Unterschied zu den in der Literatur verwendeten Verfahren kommt jedoch zusätzlich zum Kohlenstoff aus dem Methan noch Kohlenstoff aus den Graphitelektroden. Bei einem Strom von 6 A, einem Kathodendurchmesser von 3 mm und einem

Anodendurchmesser von 4,6 mm erhält man bereits 2 mg Kohlenstoff pro Minute, was einem Kohlenstoffanteil von ca. 0,4 vol.% CH_4/H_2 entspricht. Proben, die bei diesem Kohlenstoffanteil ohne Zugabe von Methan aufgewachsen sind, weisen nach einer Beschichtungszeit von 2 h und einem Abstand zum Lichtbogen von 11 mm eine fast geschlossene Diamantschicht mit einer KG von ca. 2 μm auf.
In Abb. 5.9 sind einige charakteristische Proben zu sehen, die man bei verschiedenen Anteilen von Methan erhält. Der Methangehalt ist ohne Einberechnung der Menge an Kohlenstoff aus den Elektroden angegeben. Bei einer Konzentration von 0,5 vol.% CH_4 erhält man keinerlei gleichgerichtete Orientierung der Kristallite (Abb. 5.9 a). Die Diamantkristalle haben eine KG von 2 – 4 μm. Bei 1 vol.% CH_4 wächst die KG auf 3 – 6 μm an (Abb. 5.9 b). Auf der REM–Aufnahme ist keine bevorzugte Orientierung zu erkennen. Jedoch zeigen XRD–Texturanalysen eine erhöhte Anzahl von Oktaedern mit $\{111\}$–Flächen an. Bei einer Konzentration von 2 % Methan wird dieser Effekt verstärkt. Sowohl bei der XRD–Texturmessungen als auch bei den REM–Untersuchungen ist deutlich die (111)–Morphologie zu erkennen. Die Größe der Kristallite liegt zwischen 5 und 15 μm. Abb. 5.9 d und e) zeigen Proben, die beide bei einer Konzentration von 3,5 vol.% CH_4/H_2 abgeschieden wurden. Dabei lag die Temperatur der Schicht d) bei ungefähr 750 °C und die der Schicht e) bei ca. 950 °C (mit einem Thermoelement gemessene und über die Schwankungen gemittelte Temperatur, gibt eher die Tendenz wieder). Es zeigt sich deutlich, wie groß der Einfluß der Temperatur auf die Morphologie der Diamantschicht ist. Sind bei niedrigeren Temperaturen überwiegend oktaedrische Kristalle mit $\{111\}$–Seitenflächen zu finden, so ändert sich die Orientierung bei gleichem Methangehalt aber höherer Temperatur doch drastisch. Es kommt zu einer starken Texturierung mit überwiegend$\{100\}$–Facetten. Die Kristallgröße beträgt bei Schicht d) im Vergleich zur Schicht c) nur ca. 5 μm, was mit Sicherheit größtenteils an der halb so langen Beschichtungszeit von 120 min liegt. Die $\{100\}$–Facetten in e) haben eine KG $\leq 1,5\mu$m. Bei einer Konzen-

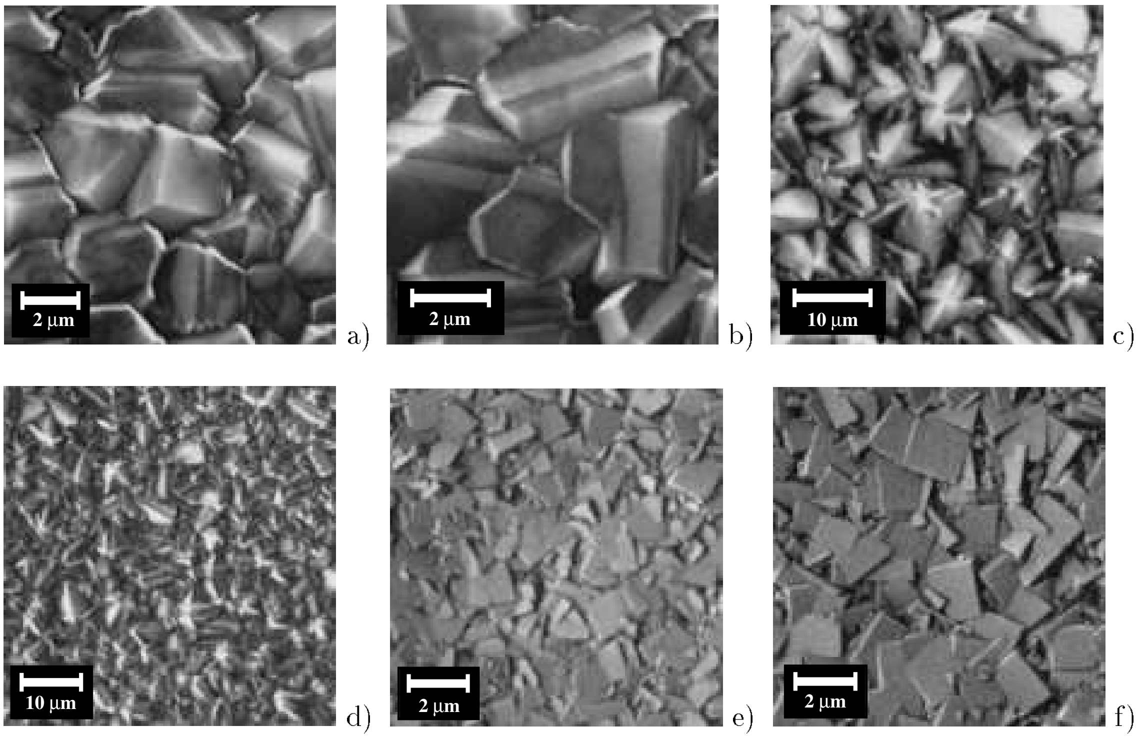


Abbildung 5.9: Diamant auf Si(100); a) CH_4/H_2: 0,5 vol.%, Beschichtungszeit: 4 h; b) CH_4/H_2: 1 vol.%, Beschichtungszeit: 4 h; c) Methan: 2 vol.%, Beschichtungszeit: 4 h; d) CH_4/H_2: 3,5 vol.%, Temperatur: ca. 750 °C, Beschichtungszeit: 2 h; e) CH_4/H_2: 3,5 vol.%, Temperatur: ca. 950 °C, Beschichtungszeit: 2 h; f) CH_4/H_2: 4 vol.%, Beschichtungszeit: 2 h

tration von 4 vol.% CH_4/H_2 bildet sich ebenfalls bei Temperaturen um ca. 950 °C eine (100)–Textur aus. Allerdings haben die Facetten nun eine Größe von ca. 2 μm, also mehr als 0,5 μm größer als in e), bei gleicher Beschichtungszeit von 120 min. Die Wachstumsrate beträgt ab 3,5 vol.% CH_4/H_2 ca. 2 – 2,5 μm/h.

Die Röntgenbeugungs–Spektren in Abb. 5.10 entsprechen den Proben von Abb. 5.9 a – c). Es wird deutlich, daß die Linienintensität mit steigender Methankonzentration größer wird. Bei 0,5 vol.% CH_4/H_2 ist noch keine (400)–Diamantphase zu erkennen, erst ab 1 vol.% CH_4/H_2 wird eine kleine Linie erkennbar. Die Schicht a) mit 0,5 vol.% CH_4/H_2 weist Fremdphasen bei 55,1° (sehr schwach) und bei 116,65° auf, während die Schicht c) mit 2 vol.% CH_4/H_2 neben diesen beiden Fremdphasen

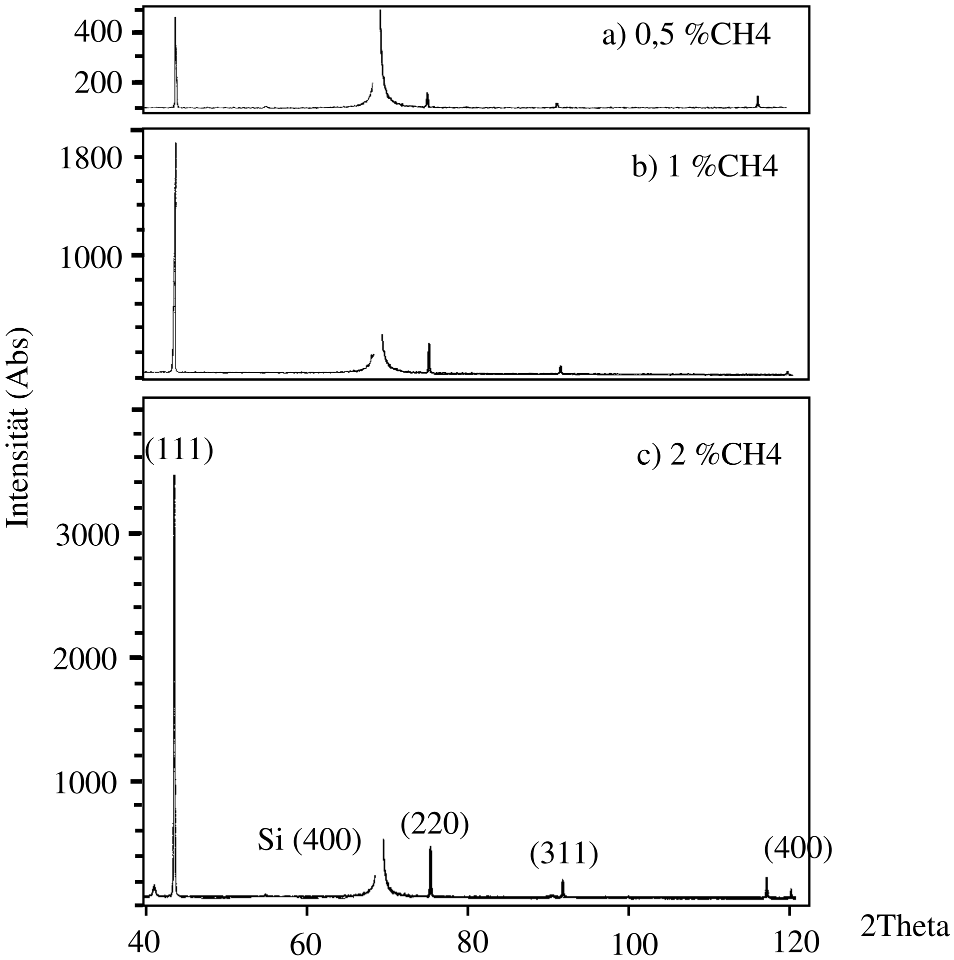


Abbildung 5.10: Röntgenbeugung von Diamant auf Si(100) bei unterschiedlichen Methankonzentrationen

auch noch zwei weitere Linien aufweist, nämlich bei 41,5° und bei 90° (sehr schwach). Die Schicht b) ist völlig frei von Fremdphasen. Für die Schichten d) – f) sind keine XRD–Spektren verfügbar. Jedoch sollte für Schichten mit zunehmender Methankonzentration und vorwiegend (100)–Morphologie die (111)–Phase immer kleiner werden und die (400)–Phase ansteigen [104]. Die Ramanspektren zeigen für keine Schicht dieser Versuchsreihe graphitische Verunreinigungen. Die Halbwertsbreiten der Diamantlinien reichen von 3,3 cm^{-1} bis 5,9 cm^{-1}, was darauf schließen läßt, daß wenig Defekte im Kristallgitter existieren.

5.2.1 Zugabe von Stickstoff

Stickstoff ist die häufigste Verunreinigung, die in natürlichem wie in synthetischem Diamant auftreten kann. Schon wenige ppm Stickstoff reichen aus, um die elektronischen [105, 106] wie auch die optischen Eigenschaften [107], die Morphologie und auch die Phasenreinheit der Schicht zu beeinflussen. Untersuchungen haben gezeigt, daß kleine Spuren von Stickstoff sowohl die Qualität des Diamanten verbessern, als auch ein verstärktes Wachstum von (100)–Facetten hervorrufen können. Höhere Konzentrationen jedoch kehren den Effekt um und führen zu unorientierten Diamantschichten mit geringerer Phasenreinheit. Diese Ergebnisse wurden sowohl mit MWCVD [108, 109], als auch mit Hot–Filament–Verfahren gezeigt [110]. An anderer Stelle hat man schon recht erfolgreich versucht hohe Konzentrationen von Stickstoff als Donator in das Diamantgitter einzubringen, um zum Beispiel Kalt–Kathoden für die Mikroelektronik herzustellen [111]. Ganz ohne zusätzlichen Wasserstoff wurde nur allein in einem CH_4/N_2–Gasgemisch Diamant abgeschieden [112]. Man geht davon aus, daß hierbei der Stickstoff die Rolle des atomaren Wasserstoffs übernimmt und durch Bildung von CN den Graphit wegätzt. Die mit Wasserstoff kontaminierte Oberfläche wird dabei vermutlich unter Bildung von HCN vom Wasserstoff befreit.

Zur Untersuchung des N_2–Einflusses auf das Diamantwachstum muß man zunächst sicher sein, daß sich nicht durch Lecks im Rezipienten bzw. unsaubere Gase und deren Zuleitungen eine erhöhte N_2–Konzentration im Rezipienten befindet. Nach einer Restgasanalyse mit Massenspektrometrie kann man den Beitrag des Stickstoffs durch Lecks im vorhandenen Rezipienten vernachlässigen. Der H_2–Generator erzeugt sehr sauberen Wasserstoff 7,0 (entspricht einer Reinheit von 99,99999%). Allerdings waren zu diesem Zeitpunkt keine Gasfilter für die vorhandenen Methan– und Argongase verfügbar. Ist das Argongas 5,0 (Reinheit:

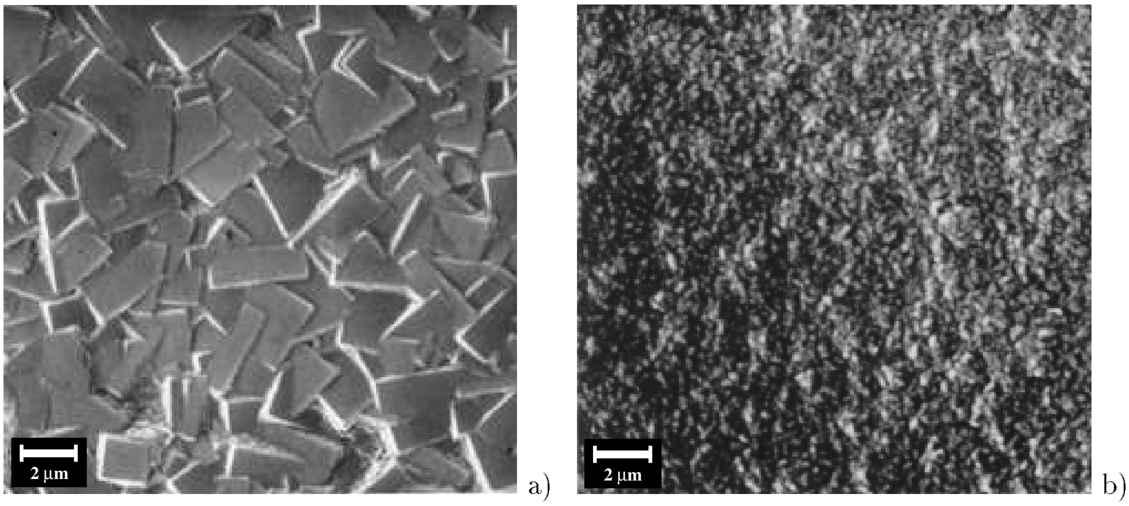


Abbildung 5.11: Diamant auf Si(100), Beschichtungsdauer: 2h, CH_4/H_2: 3,5 vol.%; a) 2,9 vol.% N_2/CH_4, b) 34 vol.% N_2/CH_4

99,9990%) noch relativ sauber, so kommt der Hauptanteil des Reststickstoffs aus dem Methan 2,5 (Reinheit: 99,5%). Das heißt, ohne Zugabe von Stickstoff befindet sich im Gasgemisch bereits ca. 0,5 vol.% Stickstoff bezogen auf Methan. Bei 3,5 % CH_4 sind also bereits 138 ppm N_2 im gesamten Gasgemisch (H_2+Ar+CH_4) vorhanden.
Für diese Versuchsreihe wurde der Stickstoffanteil von insgesamt 2,5 vol.% N_2/CH_4 bis 60 vol.% N_2/CH_4 erhöht. Der schon vorhandene Anteil des Stickstoffs aus den Prozeßgasen ist dabei mit eingerechnet. Die auffälligsten Ergebnisse sind in Abb. 5.11 zu sehen. Bei einem Anteil von 2,9 vol.% N_2/CH_4 erhält man eine orientierte Schicht aus (100)–Facetten (Abb. 5.11 a), mit einer Größe von 2 – 4 μm. Die Facetten sind bis zu doppelt so groß wie bei einer vergleichbaren Schicht (vgl. Abb. 5.9 e) ohne Zugabe von Stickstoff. Bei 34 vol.% N_2/CH_4 (Abb. 5.11 b) erhält man eine Schicht, die bei REM–Analyse keine kristalline Struktur erkennen läßt. So verhält es sich auch bei den anderen Schichten mit vergleichbar hohen N_2/CH_4–Konzentrationen. Die hier beschriebenen Effekte zeigen, daß sich der DC–Lichtbogen genauso verhält, wie die in der Literatur beschrieben Verfahren [106, 110, 106, 108], deshalb wird auf eine feinere Abstufung der N_2/CH_4–Konzentration verzichtet.

5.2.2 Untersuchungen zur Heteroepitaxie

Optimal epitaktisch gewachsene Diamantschichten weisen weder Defekte noch Korngrenzen auf. Dies ist für elektronische und optische Anwendungen wünschenswert, da Defekte und Korngrenzen die elektrischen und optischen sowie die thermischen Eigenschaften von Diamant verschlechtern. Es sei hier nur kurz erwähnt, daß homoepitaktisches Wachstum (Diamantabscheidung auf Diamantsubstrat) von qualitativ hochwertigem Diamant sehr gut möglich ist [113, 114, 115]. Das Problem dabei ist der hohe Anschaffungspreis der Diamantsubstrate. Gegen Diamanteinkristalle als Substrat sprechen weiterhin die geringe Größe, die schwere Bearbeitbarkeit und die hohen Anforderungen an die Reinheit (siehe [116] und dort zit. Lit.). Somit ist es klar, daß große Anstrengungen unternommen werden, um ein geeignetes Material zu finden auf dem Diamant heteroepitaktisch — also mit gleicher Orientierung wie das Substrat — aufwachsen kann. Generell wird nach einem Substratmaterial gesucht, das wie Diamant einen kleinen Gitterabstand aufweist, bei gleichzeitig großer Oberflächenenergie und geringem thermische Ausdehnungskoeffizient. Beispielsweise stimmt bei Nickel der Gitterabstand gut mit dem von Diamant überein[6], jedoch ist der thermische Ausdehnungskoeffizient fast 3,7 mal so hoch. Die bei hohen Temperaturen aufgewachsene Diamantschicht steht auf Grund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen so stark unter Spannung, daß sie abplatzen kann. Es gibt eine Reihe von Materialien, die in einem Punkt mit den Eigenschaften von Diamant hinreichend übereinstimmen, sonst jedoch weit davon abweichen, so daß ein optimales epitaktisches Wachstum erschwert wird. Auf Silicium ist es jedoch gelungen, trotz der großen Gitterfehlanpaßung mit $(a_{Si} - a_{Diam})/a_{Diam} = 52\%$ und des großen Unterschiedes in der Oberflächenenergie[7], hoch orientierte Schichten abzu-

[6] der Gitterabstand von Nickel beträgt: 0,3524 nm zum Vergl. Diamant: 0,3567 nm

[7] die Oberflächenenergie von Si(111) beträgt: 1,5 J/m^2 zum Vergl. Diamant(100): 6 – 9 J/m^2 [117]

scheiden (z.B. [118, 119]). Silicium hat die gleiche Kristallgitterstruktur wie Diamant. Bei Untersuchungen der Grenzfläche zwischen epitaktisch gewachsenem Diamant und Silicium wurde eine 3:2 Gitteranpassung gefunden, mit einem Fehler von 1,5 % [117]. Bisher konnten die hoch orientierten Schichten nur mit Hilfe einer Bias–Spannung erzeugt werden. Dabei wird das Substrat auf ein negatives Potential (bzgl. des Plasmas) gelegt und so ein elektrisches Feld erzeugt das verstärkt Ionen anzieht. Wie schon bei früheren Untersuchungen gezeigt wurde [120] wird es so möglich, eine hohen Bekeimungsrate ($10^{10}/\mathrm{cm}^2$) auf der spiegelglatten Si–Oberfläche zu erhalten. Die typischen Biasspannungen liegen zwischen -100 V und -300 V. Silicium wird häufig als Substrat für heteroepitaktisches Wachstum von Diamant benutzt. Die Silicium–Wafer weisen eine hohe Reinheit auf, besitzen in hohem Maße reproduzierbare Eigenschaften, und sind dazu noch billig in der Anschaffung.

Für heteroepitaktisches Wachstum muß die Oberflächenstruktur erhalten bleiben. Daher wird für diese Versuchsreihe die Si–Oberfläche nicht mit Diamantpulver angekratzt, sondern in reinem Aceton für 15 min im Ultraschallbad gesäubert und danach für ca. 30 sec in 40 vol.% HF–Säure getaucht, um die Si–Oberfläche von der Oxidschicht zu befreien. Um die Reoxidation zu verhindern wird das Substrat nach der Reinigung in Iso–propanol zwischengelagert und dann direkt in den Rezipienten eingebaut und abgepumpt. Um den Probenwechsel aus dem gleichen Grund schneller durchführen zu können, wurde speziell für Untersuchungen des epitaktischen Wachstums eine Schleusenkammer eingebaut.
Erste Versuche zur Epitaxie brachten zunächst die erwarteten Ergebnisse (s. Abb. 5.12 a). REM–Untersuchungen zeigen, daß auf einem Teil der Schicht, auf ca. $20 \times 20\ \mu\mathrm{m}^2$ die Diamantkristalle nahezu perfekt biachsial zueinander ausgerichtet sind. Diese hoch orientierte Schicht konnte bei einem Versuchsaufbau entstehen, bei dem nicht wie sonst in der Literatur üblich, eine Biasspannung an das Substrat gelegt wurde. Zahlreiche Versuche die heteroepitaktische Orientierung über einen größeren

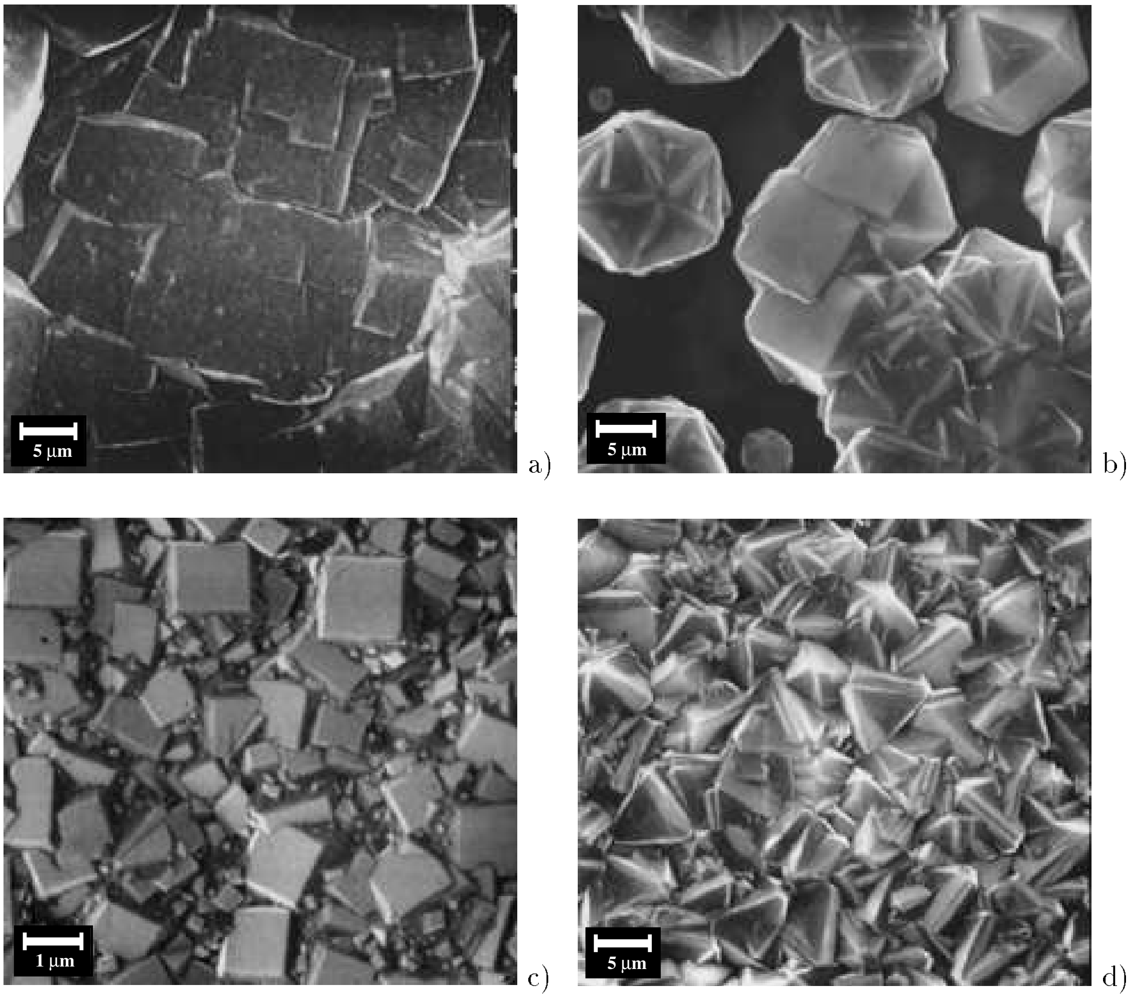


Abbildung 5.12: Diamant auf Si(100); a) 2 vol.% CH_4/H_2, Beschichtungsdauer: 4 h; b) 2 vol.% CH_4/H_2, Beschichtungsdauer: 3 h; c) 3 vol.% CH_4/H_2, Beschichtungsdauer: 2,5 h; d) 1 vol.% CH_4/H_2, Beschichtungsdauer: 3,5 h

Teil des Substrats auszuweiten schlugen jedoch fehl. Tatsächlich konnte das Ergebnis auch bei gleichen Bedingungen nicht reproduziert werden. Versuche bei leicht variierten Parametern brachten auch nicht das gewünschte Ergebnis. Mehrere einzelne Diamantkristalle mit gleicher Orientierung (Abb. 5.12 b) sind bei einer Probe mit gleichem Methangehalt, aber einer kürzeren Beschichtungszeit von 3 h zu finden. So auch bei Probe Abb. 5.12 c) mit 3 vol.% CH_4/H_2 und einer Beschichtungsdauer von 2,5 h. Doch sind dies Einzelfälle, und nicht repräsentativ für die abgeschiedene Schicht. Womöglich macht sich in Probe c) der Einfluß des

Methans auf die Texturierung bemerkbar, so daß sich verstärkt (100)–Facetten gebildet haben. Bei 1 vol.% CH_4/H_2 ist keine gleichgerichtete Orientierung der Kristallite festzustellen (Abb. 5.12 d).

Die epitaktische Orientierung kann sich bei der Keimbildung bzw. kurz nach der Keimbildung einstellen, sich dann aber während des Wachstums zu einem geschlossenen Film und auch noch danach ändern [121]. Daher wurden Proben zur Analyse der Keimbildung nur für einen kurzen Zeitraum von 30 – 40 min und bei zwei verschiedenen Methankonzentrationen von 2 und 4 vol.% in Wasserstoff beschichtet. Die Größe der Keime war etwa 50 – 200 nm. Nach Untersuchungen mit einem hochauflösenden REM kann man jedoch ausschließen, daß die epitaktische Orientierung sich bei den eingestellten Bedingungen schon in der Keimbildungsphase bildet. Allerdings lag ein großer Schwachpunkt bei der Einstellung der Beschichtungsparameter in der Temperatur, da zu diesem Zeitpunkt die Messung und die Kontrolle der Temperatur nicht ausreichend genau war. Möglicherweise herrschten gerade bei der Beschichtung der Probe Abb. 5.12 a) ideale Temperaturbedingungen für das epitaktische Wachstum, welche bei Wiederholung des Versuches nicht wiederhergestellt werden konnten. Systematische Messungen bei genau festgelegten Temperaturen, wie es nun möglich ist (Kapitel 4.4.2), könnten vielleicht doch noch zu epitaktisch orientierten Diamantschichten ohne angelegter Biasspannung führen. Jedoch war es nicht mehr möglich, die heteroepitaktische Abscheidung von Diamant mittels Lichtbogenverfahren im Rahmen dieser Arbeit ausreichend zu untersuchen.

5.3 Variation des Beschichtungsdrucks

Der Druck des Prozeßgases während der Beschichtung hat einen direkten Einfluß auf die Bildung von atomaren Wasserstoff und die Gasgeschwindigkeit im Reaktor [122]. Ausführliche Untersuchungen für das Hot–Filament–Verfahren sind im Druckbereich von 5 – 500 Torr durch-

geführt worden. Unter 5 Torr existiert zu wenig atomarer Wasserstoff. Die Gasgeschwindigkeit hat in diesem Druckbereich so stark zugenommen, daß der Kontakt des molekularen Wasserstoffs mit dem Filament zu kurz ist, als daß er dissoziieren kann. Oberhalb von 100 Torr ist auch zu wenig atomarer Wasserstoff vorhanden, da er rekombiniert ist, bevor er das Substrat erreicht hat [123]. Dennoch ist es unlängst gelungen, mit dem Hot–Filament–Verfahren bei Atmosphärendruck Diamant abzuscheiden. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Verweildauer des Prozeßgases um den Heizdraht verlängert, und so eine erhöhte Menge von atomaren Wasserstoff erzeugt wurde [124]. Dies erweitert den Einsatzbereich des Hot–Filament–Verfahren erheblich.
Lichtbögen sind bekannt dafür, daß sie in einem weiten Druckbereich betrieben werden können. Er reicht von Vakuumbögen (z.B. bis 10^{-5} Torr [125]) bis zu Hochdruckbögen, die weit über Atmosphärendruck (1 – 42 bar [126]) brennen. Daher eignet sich der Lichtbogen prinzipiell sehr gut dazu, den Druckbereich, in dem Diamantwachstum möglich ist, auszutesten. Dem Bogen, wie er hier betrieben wird sind jedoch Grenzen gesetzt. Aus Sicherheitsgründen sollte er nicht über Atmosphärendruck hinaus betrieben werden, da die UHV–Kammer mit ihren Komponenten nicht für Überdruck ausgelegt ist. So liegt der maximale Druck, der in der Anlage eingestellt wird bei 830 mbar. Im niederen Druckbereich benötigt man hohe Ströme um den Bogen stabil brennen zu können. Die Folge davon ist, daß die Graphitelektroden sehr schnell abbrennen und ihre Lebensdauer nicht für die Zeit einer Beschichtung ausreicht. Außerdem entstehen so verstärkt Graphitmakropartikel im Rezipienten, die die Schicht verunreinigen können. Daher beträgt der kleinste Druck, der hier eingestellt wird, 20 mbar. Für Beschichtungen bei noch kleineren Drücken sollte man zu einem anderen Elektrodenmaterial (z.B. Wolfram) greifen.

In dieser Versuchsreihe wurde der Druck von 20 bis 830 mbar variiert. Der Wasserstoff/Argon–Gasfluß wurde währenddessen konstant gehalten und der Methangehalt lag bei 3 vol.% bezogen auf Wasserstoff. Die Ramanspektren dieser Versuchsreihe sind in Abb. 5.13 zu sehen. Erhöht man den Druck von der Standardeinstellung 200 mbar auf 300 mbar, erhält man bereits keinen Diamant mehr, weder bei einer Beschichtungszeit von 75 min noch bei einer von 3 h. Die beiden breiten Linien, die deutlich bei noch höheren Drücken wie 400, 600 und 830 mbar zu sehen sind, liegen bei ca. 1590 cm^{-1} und bei ca. 1355 cm^{-1}. Sie sind charakteristisch für Glaskohlenstoff, während das Spektrum bei einem Druck von 300 mbar eher charakteristisch für amorphen Kohlenstoff ist [55, 65]. Speziell für den Druck von 400 mbar wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Verschiedene Schichten wurden abgeschieden bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten von 75, 90, 120, 180 und 270 min und bei 0,5, 1, 2 und 3 vol.% CH_4/H_2. Dabei wurde jeweils der Abstand Bogen–Substrat auf 9, 11, 12 und 13 mm eingestellt. Entgegen früheren Arbeiten [10], wurden darunter keine geeigneten Bedingungen gefunden, bei denen, nach Analyse mit REM oder Ramanspektroskopie, Diamantwachstum aufgetreten ist.

Diamant konnte sich bilden bei Drücken von 50 – 200 mbar, bei 3 vol.% CH_4/H_2 und einer Beschichtungszeit von 3 h. Bei den Drücken 50 – 100 mbar wurden während dieser Meßreihe keine Anstrengungen unternommen, die Qualität der Diamantschicht zu verbessern. Bei 25 und 20 mbar erhält man bei den eingestellten Parametern wieder Glaskohlenstoff, bzw. amorphen Kohlenstoff. Allerdings muß dabei erwähnt werden, daß der Bogen bei diesen niedrigen Drücken sehr unruhig brennt. Der Bogenstrom bei 25 mbar betrug 30 A und bei 20 mbar 40 A. Um eine stabile Bogenentladung zu bekommen benötigt man noch höhere Ströme, was, wie schon erwähnt, zu einem starken Abbrand der Elektroden führt.

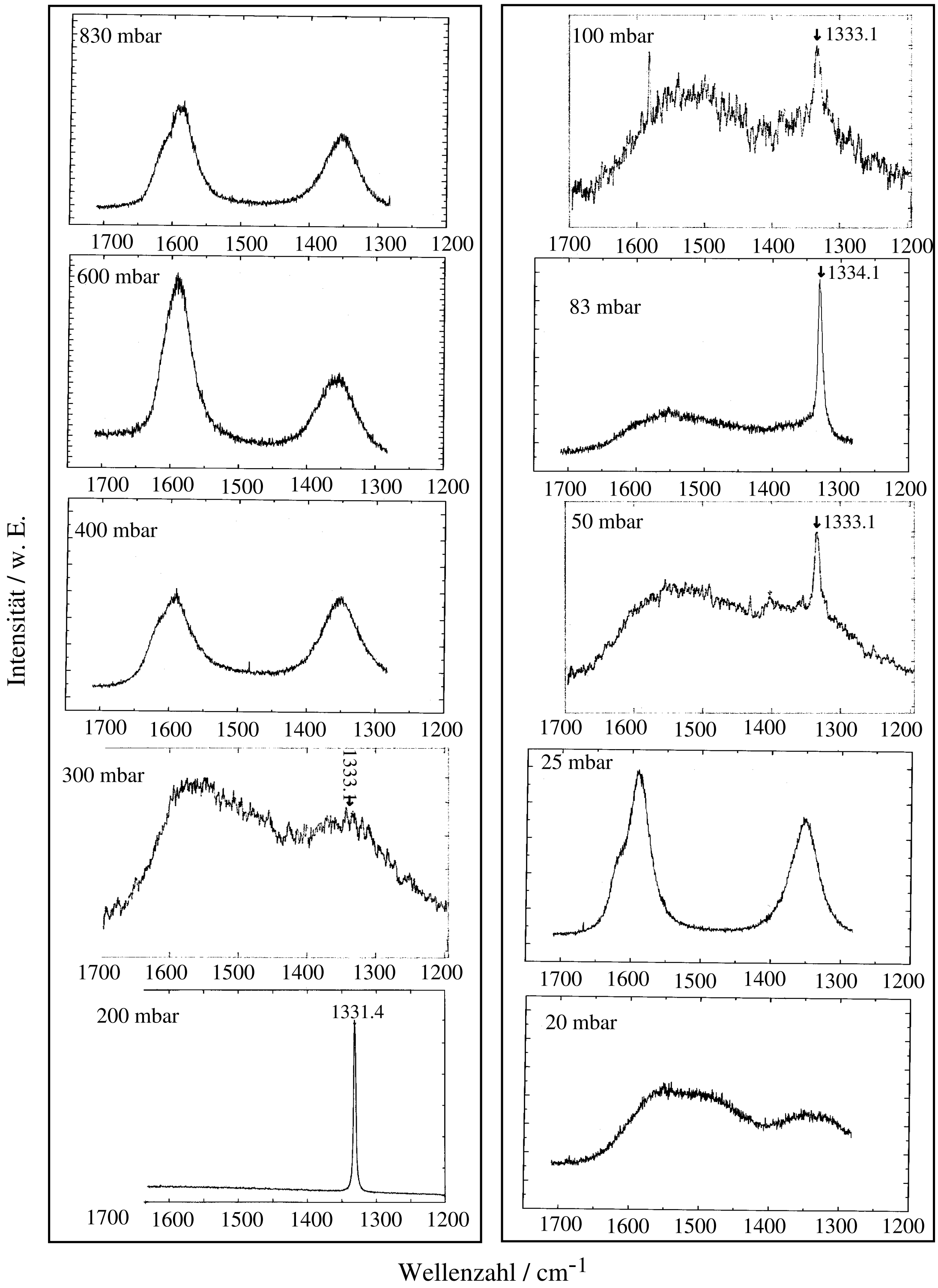


Abbildung 5.13: Ramanspektren bei verschiedenen Drücken

Kapitel 6

Die Ergebnisse des DC–Lichtbogenverfahrens im Vergleich

Die Diamantschichten, die mit dem DC–Lichtbogenverfahren abgeschieden wurden, entsprechen den Ergebnissen, die man aus der Literatur für andere Verfahren erwarten würde. Abhängig von den eingestellten Parametern konnten in den untersuchten Bereichen die gleichen Effekte erzielt werden.

Die Aufwachsrate mit bis zu 2,5 μm/h ist durchaus akzeptabel, besonders wenn man die Reinheit der Schichten auf Silicium, gemessen mit Raman– und XRD–Analyseverfahren, dazu in Betracht zieht. Beim Hot–Filament–Verfahren zum Beispiel liegen Beschichtungsraten von 1,5 – 2,3 μm/h im oberen Bereich. Ramanspektren lassen jedoch bei diesen Beschichtungsraten verschieden starke graphitische Verunreinigungen erkennen [102, 122, 124, 127].

Die Substratgröße ist beim gegebenem Versuchsaufbau auf maximal 15×10 mm^2 beschränkt. Die 15 mm Länge des Substrats richtet sich nach der Länge des Bogens und die Breite von 10 mm ist der Bereich, in dem man mit einem Abstand Substrat–Bogen von ca. 10 mm, bedingt durch die radiale Symmetrie des Bogens noch eine relativ homogen gewachsene Diamantschicht erhält. Damit liegt die Beschichtungsfläche im Rahmen der meisten Beschichtungsverfahren: Hot–Filament, Flammen–CVD, DC–Plasma–Jet und mit Hochfrequenz erzeugte Plasma–CVD können ohne technische Hilfsmittel maximal eine Fläche von ca. 1 – 2 cm^2 beschichten. Allerdings wäre es denkbar, durch technische Veränderungen, wie sie bei einigen Verfahren bereits verwendet werden, die zu beschichtende Fläche zu vergrößern. Zum Beispiel ermöglicht es ein rotierender Substrathalter die Oberfläche des Substrates um ein Vielfaches auszudehnen. Das gleiche kann man erreichen, indem man mehrere Quellen nebeneinander postiert, wie es bereits bei den Heizdrähten oder bei der Flammen–CVD gemacht wird. Mehrere Substrate gleichzeitig könnte man durch Vergrößerung der Bogenlänge beschichten, wie es bereits für die kommerzielle Diamantbeschichtung gemacht wird [89]. Jedoch sind großflächige Beschichtungen wie z.B. bei der MWCVD [48] in dieser Anlage, wie sie hier vorliegt nicht möglich.

Die Diamantbeschichtung von Wolfram mittels der DC–Lichtbogenanlage ist schon bei früheren Arbeiten gezeigt worden. in der vorliegenden Arbeit ist neben der Beschichtung von Wolfram auch die Beschichtung von WC-Co gelungen. Allerdings ist bei beiden Materialien noch immer die Haftung der Schicht ein Problem. Dies liegt allerdings eher an der ungenügenden Vorbehandlung des Substrates, als daß es sich um ein verfahrenspezifisches Problem handelt. Üblicherweise liegen die Schichtdicken in der Literatur auf Grund der schlechten Haftung bei der Werkzeugbeschichtung unter 10 μm. Es wurde über verschiedene Methoden berichtet, die die Haftung auf WC-Co verbessern sollen, wie zum Beispiel über das chemische Ätzen der Oberfläche [100, 99], weiterhin über Zwischenschichten [94] und über mechanisches Polieren des Substrates mit Diamantpulver [128, 91] oder anderen harten Materialien wie Bor– oder Siliciumpulver [129]. Kürzlich ist es gelungen, 30 μm dicke Schichten auf WC-Co abzuscheiden, mit sehr geringen Verspannungen. In einem anschließenden Sandstrahltest war die Lebensdauer der beschichteten Probe fünf mal länger als die einer unbeschichteten [130]. Die Schichten, die in dieser Arbeit auf WC-Co abgeschieden wurden, waren nicht dicker als 5 μm. Erst bei einer geeigneten Vorbehandlung, oder dem Aufbringen einer Zwischenschicht bleibt die Schicht auf dem Substrat haften. Untersuchungen der Lebensdauer unter Belastung wurden jedoch bisher nicht durchgeführt.

Die Materialien, die zur Beschichtung genutzt werden können beschränken sich, nach den angebrachten Verbesserungen am DC–Lichtbogenexperiment, nicht mehr nur auf hochschmelzende Metalle, sondern man kann nun auch problemlos Silicium beschichten. So ist es auch erstmals in dieser DC–Lichtbogenanlage gelungen, texturierte Schichten abzuscheiden. Wie in der Literatur bereits mit anderen Verfahren gezeigt wurde, kann die Änderung der Methankonzentration und der Substrattemperatur bewirken, daß zum einen die einzelnen Diamantkristallite gleich orientiert aufwachsen, und zum anderen, daß eine Wachstumsrichtung dabei bevorzugt wird. Diese Untersuchungen wurden hauptsächlich mit Siliciumsubstraten durchgeführt (obwohl kürzlich auch von texturierten Schichten auf Molybdän–Substraten mittels DC–Plasma–Jet Verfahren berichtet wurde [131]). Nachdem es gelungen ist, Silicium mit dem Lichtbogenverfahren zu beschichten, konnten diese Ergebnisse als Teil dieser Arbeit mit dem gleichen Resultat bestätigt werden. Es wurde gezeigt, daß bei geringen Mengen von Methan ≤ 1 vol.% die einzelnen Kristallite keine gleiche Orientierung zueinander haben. Erst ab 2 vol.% ist deutlich eine bevorzugte Ausrichtung der Kristallite zu bemerken. Es befinden sich überwiegend Oktaeder mit $\{111\}$–Seitenflächen auf der Schicht. Ab 3,5 vol.% CH_4 bildet sich bei ausreichend hoher Temperatur eine Schicht aus $\{100\}$–Facetten. Beim Vergleich mit Hot–Filament und MWCVD fällt auf, daß die Methankonzentrationen, die für die Lichtbogenabscheidung benötigt werden um zu den gleichen Ergebnissen zu kommen, deutlich höher sind. Beim MWCVD–Verfahren setzt eine {111} bzw. {110}–Texturierung bereits bei 0,3 bzw. 0,5 vol.% CH_4/H_2 ein und bei 1,0 bzw. 1,5 vol.% CH_4/H_2 läßt sich schon deutlich eine {100}–Texturierung erkennen [104, 57]. Die Substrattemperatur lag dort bei 800 °C, bzw 900 °C. Selbst bei einer Temperatur von ca. 950 °C und einem Methangehalt von 2 vol.% war mit dem Lichtbogenverfahren noch keine {100}–Textur zu beobachten.

Bei den Versuchen mit verschiedenen Methankonzentrationen stellte sich heraus, daß die Wachstumsrate ab ca. 3,5 vol.% am größten war. Da außerdem die Schicht {100}–texturiert aufwächst, wurde dieser Wert für die Untersuchung mit Stickstoff übernommen. So kann der Einfluß von Stickstoff auf die Morphologie der Diamantschicht besser beobachtet werden. Es zeigte sich, daß bei knapp 3 vol.% N_2 die {100}–Facetten fast doppelt so groß waren wie bei einer vergleichbaren Schicht ohne N_2. Dies ist der gleiche Effekt, wie er auch mit einem MWCVD–Verfahren beobachtet wurde, nur ist er dort noch drastischer aufgetreten. Man fand auch, daß die Diamantschicht bei hohen Stickstoffkonzentrationen ($\geq$ 500 ppm) nanokristallin wurde [108]. Dies ist auch mit dem Lichtbogenverfahren zu beobachten. Ab 34 vol.% läßt sich mit REM–Analyse keine kristalline Struktur mehr feststellen. Diese Effekte wurden auch mit dem Hot–Filament–Verfahren gezeigt [110].

Die Versuche zum heteroepitaktischen Wachstum ohne am Substrat angelegte Biasspannung waren zunächst erfolgversprechend, im Nachhinein jedoch nicht reproduzierbar. Möglicherweise waren die idealen Wachstumsparameter aus apparativen Gründen nicht genau wieder herstellbar. Soweit bekannt gibt es in der Literatur keine Berichte über heteroepitaktischen Wachstum ohne Biasspannung; ein Vergleich ist daher nicht möglich. Das Problem liegt dabei möglicherweise schon in der Bekeimungsrate der spiegelglatten Siliciumoberfläche. Um eine genügend hohe Bekeimungsrate zu erreichen muß Silicium entweder poliert werden oder, wie im Falle des epitaktischen Wachstums müssen mit einer angelegten Biasspannung verstärkt Ionen auf die Oberfläche gezogen werden [120]. Während es mit dem Hot–Filament mehrere Stunden dauert, bis sich ohne Bias auf der glatten Oberfläche einzelne Diamantkeime bilden [84] sind mit dem DC–Lichtbogenverfahren bereits nach 30 min die ersten Keime zu beobachten. Nach einer Beschichtungszeit von 2,5 – 3 h ist das gesamte Substrat mit einer zusammenhängenden Diamantschicht überwachsen. Über die Bekeimung einer glatten Siliciumoberfläche ohne Bias mittels MWCVD ist nichts bekannt. Versuche zum heteroepitaktischen Wachstum mit angelegter Biasspannung sind noch nicht mit dem Lichtbogenverfahren durchgeführt worden. Dieser Prozeß wurde bisher mit Mikrowellen–unterstützter CVD [119, 132, 133, 134] und mit dem Hot–Filament–Verfahren [135] gezeigt. Es ist noch zu erwähnen, daß man bei der Suche nach alternativen Substratmaterialien für die Heteroepitaxie kürzlich auf $SrTiO_3$ mit einer Ir–Zwischenschicht gestoßen ist und man hofft nach vielversprechenden Ergebnissen, großflächige, freistehende Diamantfenster herstellen zu können [136].

Der Druckbereich, bei dem Diamant mit der vorliegenden Lichtbogenanlage hergestellt werden kann reicht von 50 – 200 mbar. Verglichen mit dem Hot–Filament–Verfahren ist dieser Bereich nicht sehr groß. Dort konnte Diamant bei Drücken zwischen etwa 6 mbar und 1060 mbar abgeschieden werden [123, 124]. Gerade für die industriellen Anwendung bei der Werkzeugbeschichtung wäre eine Beschichtung bei Atmosphärendruck ein kostensenkender Faktor, da man auf die teuren Vakuumanlagen verzichten könnte. Weitere Untersuchungen mit einem anderen Elektrodenmaterial könnten möglicherweise den Druckbereich vergrößern. Experimente in diese Richtung werden bereits durchgeführt.

Ein großes Problem, das die Untersuchungsmöglichkeiten zur Zeit dieser Arbeit stark einschränkte, war die nur unzureichend meß– und einstellbare Substrattemperatur. Untersuchungen mit einer DC–Plasmaglimmentladung haben gezeigt, daß die Wachstumsrate neben dem Methangehalt auch sehr stark von der Substrattemperatur abhängt. Durch eine geeignete Kombination von Methankonzentration und Substrattemperatur konnte die Wachstumsrate von 5 μm/h, bei 855 °C und 0,9 % CH_4 auf 65 μm/h bei 1105 °C und 3,8 vol.% CH_4 verbessert werden [38]. Es ist durchaus möglich, daß man auch bei dem Lichtbogenverfahren durch systematische Änderung der Temperatur und der Methankonzentration die Aufwachsrate verbessern kann.

Das DC–Lichtbogenverfahren ist im Prinzip ein einfaches Verfahren, das zum Betreiben, ähnlich dem Hot–Filament–Verfahren nur ein Netzteil und — statt des Heizdrahtes — Elektroden benötigt. Nachteilig ist der relativ hohe Gasverbrauch mit einem Gasfluß von 1200 sccm verglichen mit MWCVD und Hot–Filament–Verfahren, die nur etwa 100 – 200 sccm verbrauchen. Der Gasverbrauch liegt jedoch weit unter dem der DC–Plasma–Jet– und Flammen–CVD–Verfahren. Weiterhin nachteilig ist die radialsymmetrische Form des Lichtbogens, der ein inhomogenes Wachstum bei größeren Substraten zur Folge hat. Allerdings tritt das gleiche Problem beim Hot–Filament–Verfahren durch den Heizdraht auf und beim Flammen–CVD–Verfahren kommt es ebenfalls zu Inhomogenitäten, da es in der Mitte der Flamme sehr viel heißer ist als am Rand. Dies ist auch der Fall bei DC–Plasma–Jet, wo es durch die Temperaturverteilung im Plasmastrahl zu inhomogenen Diamantschichten kommt. Die Inhomogenität der Schichten versucht man beispielsweise durch rotierende Substrate oder durch Position mehrerer Quellen nebeneinander auszugleichen. Es wäre auch bei dem hier verwendeten Verfahren denkbar, durch diese technischen Hilfsmittel die Inhomogenität beim Schichtwachstum zu verhindern.
Die DC–Lichtbogenanlage ist vielseitig einsetzbar und die Ergebnisse aus der Literatur für andere Verfahren können gut nachvollzogen werden. Durch die Verwendung von Kohleelektroden kommt es nicht zur Kontamination der Schicht durch das Elektrodenmaterial und es ge-

lingt Schichten herzustellen, die nach Raman– und XRD–Analyse sehr sauber sind. Da man nun nach entsprechenden Untersuchungen die Substrattemperatur mit Hilfe eines IR–Pyrometer genau einstellen und kontrollieren kann, können die Wachstumsparameter noch weiter optimiert werden.

6.1 Aussichten

Wie sich bei den vorangegangenen Untersuchungen gezeigt hat, ist das DC–Lichtbogenverfahren vielseitig einsetzbar und es ist durchaus lohnenswert, weitere Messungen in den einzelnen Bereichen durchzuführen. Nachdem es gelungen ist, die Substrattemperatur mit Hilfe eines IR–Pyrometers genau zu messen und über den angeschlossenen Regelkreis bis auf wenige Grad konstant zu halten, können nun systematisch temperaturabhängige Messungen durchgeführt werden.
Wie aus der Literatur bekannt ist [57, 102] und wie es sich schon ansatzweise in den Messungen gezeigt hat, ist die Textur der Schicht nicht nur vom Methangehalt sondern auch stark von der Substrattemperatur abhängig. So könnte man bei konstantem Methangehalt die Temperatur variieren um beispielsweise die Aufwachsrate zu verbessern (s. [38]). Auch könnte man für die Heteroepitaxieversuche die Temperatur systematisch variieren, und die geeigneten Prozeßparameter reproduzieren, bei denen ein epitaktisches Wachstum ohne Biasspannung möglich ist.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist, den Druckbereich der DC–Lichtbogenanlage zu erweitern. Durch Austausch des Elektrodenmaterials, z.B. durch den Einsatz von Wolfram oder Kupfer, kann der Bogenstrom und also auch die Energie des Bogens, bei ausreichender Kühlung der Elektroden, um ein Vielfaches angehoben werden. So könnten die Grenzen innerhalb derer Diamantwachstum in der DC–Lichtbogenanlage möglich ist ausgeweitet werden. Verunreinigungen der Diamantschichten durch das Elektrodenmaterial sind dabei allerdings nicht auszuschließen. Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Weiterhin ist es durch die Beschichtung in einer UHV–Kammer möglich, den Reststickstoffgehalt im Rezipienten auf ein Minimum zu reduzieren, um dann unter Verwendung von hochreinen Gasen und von hochempfindlichen Massendurchflußmessern den Stickstoffanteil gezielt zu variieren. Dadurch wäre es möglich mehr Aufschluß über den Einfluß des Stickstoffs auf das Diamantwachstum, auf die Abscheiderate, die Morphologie und die optischen sowie elektrischen Eigenschaften der Schicht zu bekommen.

Schließlich kann durch die Verwendung der Graphitelektroden zur Erzeugung des Lichtbogens bei der Beschichtung komplett auf Methan verzichtet werden. Dies ist eine geeignete Voraussetzung dafür, um Untersuchungen über die Rolle von Wasserstoff bei der Herstellung von Diamantschichten durchführen zu können. Statt Wasserstoff als Ätzgas zu verwenden, könnte man Deuterium während der Beschichtung in den Rezipienten einlassen, das dann mit entsprechenden Analysemethoden im Diamantgitter und auf der Oberfläche des Diamantfilms lokalisiert werden kann. Daraus könnte man Rückschlüsse ziehen, inwieweit die Diamantschicht durch den Wasserstoff aus dem Ätzgas kontaminiert wird. Diese Untersuchungen sind in Planung.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Zunächst wurde die vorhandene DC–Lichtbogenanlage komplett in einem neuen Rezipienten aufgebaut, um einen besseren Zugang zur Analyse und Beobachtung des Beschichtungsvorgangs zu bekommen. Auch die Beschichtungskomponenten wurden optimiert und umgebaut, um die Möglichkeiten der Beschichtung von hochschmelzenden Metallen wie Wolfram und Molybdän hin zu Materialien mit geringerem Schmelzpunkt zu erweitern. Erst nach Konstruktion eines neuen Substrathalters und nach Stabilisierung des Lichtbogens konnte das Standardmaterial Silicium mit Diamant beschichtet und mit den Ergebnissen der Hauptbeschichtungsverfahren, wie dem mikrowellenunterstützten CVD und dem Hot–Filament–CVD verglichen werden.
Ein großes Problem, das die systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Wachstumseigenschaften von der Temperatur im Rahmen dieser Arbeit erschwert hat, war die nur unzureichend meßbare Substrattemperatur. Temperaturmessungen mit dem sonst üblichen Thermoelement lieferten ungenaue bis fehlerhafte Temperaturen. Messungen mit einem Infrarot–Pyrometer wurden dadurch erschwert, daß der Lichtbogen die Strahlung des Substrates durch Absorption bzw. Emission erheblich stören kann. Der genaue Spektralbereich des Bogens ist nicht bekannt, doch konnte durch entsprechende Untersuchungen zur Temperaturmessung mit Hilfe eines IR–Pyrometers ein geeigneter Spektralbereich gefunden

werden, in dem die Messungen des Pyrometers nicht durch die Strahlung des Bogens gestört werden.
Darüber hinaus wurden die Meßwerte des Pyrometers zur weiteren Temperaturstabilisierung des Substrats ausgenutzt. Da sich der Bogen auf den Elektrodenflächen auf und ab bewegt, kommt es zu Änderungen im Abstand Substrat–Bogen, was zu Temperaturschwankungen auf dem Substrat führt. In dem man die Meßwerte des Pyrometers in einen elektronischen Regelkreis gab, der mit einem Motor zu Höhenverstellung des Substrats gekoppelt war, konnte man die Auf– und Abbewegungen des Bogens kompensieren und die Substrattemperatur blieb nahezu konstant. Die genaue Messung und die Kontrolle der Substrattemperatur ist ein enormer experimenteller Fortschritt, der es erlaubt nun auch systematische Variationen der Temperatur vorzunehmen und so ihren Einfluß auf die Wachstumsparameter und Morphologie der Schicht zu erforschen und mit den Ergebnissen anderer Verfahren aus der Literatur zu vergleichen.
Trotz der erschwerten Temperaturmessung bei den vorangegangenen Beschichtungen konnten die DC–Lichtbogenanlage gut in die vorhandene Literatur anderer Verfahren eingeordnet werden. Nachdem es gelungen war, Silicium reproduzierbar mit Diamant zu beschichten, wurde beispielsweise der Abhängigkeitsverlauf der Morphologie von der Methankonzentration nachgewiesen. Dabei wurde beobachtet, daß bei einem Methangehalt von unter 1 vol.% bezogen auf Wasserstoff keine Texturierung der Schicht vorliegt. Die Diamantkristallite sind völlig unorientiert zueinander. Erst bei einem Methangehalt von 2 vol.% zeichnet sich eine bevorzugte Wachstumsrichtung der Kristallite ab. Es sind überwiegend Oktaeder mit $\{111\}$–Seitenflächen zu finden. Die Texturierung der Schicht ändert sich drastisch, wenn man die Methankonzentration auf 3,5 vol.% erhöht. Man erhält eine Diamantschicht, die überwiegend aus $\{100\}$–Facetten besteht.
Auch konnte bei Untersuchungen mit Stickstoff gezeigt werden, daß wie beim Hot–Filament–Verfahren, bzw. DC–Plasma–Jet auch beim Licht-

bogenverfahren Stickstoff in geringen Konzentrationen die $\{100\}$–Textur der Schicht verstärkt und bei hohen Konzentrationen die Orientierung und die Struktur der Schicht völlig zerstört.
Erste Versuche zum heteroepitaktischen Wachstum der Diamantschicht auf Silicium geben Grund zu der Annahme, daß man bei ausreichender Kontrolle der Substrattemperatur, wie sie nach Abschluß dieser Arbeit möglich geworden ist, epitaktisch gewachsene Diamantschichten ohne zusätzliche Biasspannung am Substrat in der DC–Lichtbogenanlage herstellen kann.

Literaturverzeichnis

[1] H. Ehrhardt, *New developments in the field of superhard coatings*, Surface and Coatings Technology **74-75**, 29 (1995).

[2] F. Richter, *Superharte dünne Schichten*, Physikalische Blätter **52**, 355 (1996).

[3] P.K. Bachmann und U. Linz, *Diamant aus heißen Gasen*, Spektrum der Wissenschaft 30 (1992).

[4] R. Sauer, *Diamant als Elektronikmaterial*, Physikalische Blätter **51**, 399 (1995).

[5] A. Vescan, I. Daumiller, P. Gluche, W. Ebert und E. Kohn, *High temperature, high voltage operation of diamond Schottky diode*, Diamond and Related Materials **7**, 581 (1998).

[6] L. Pang, S. Chan, R. Jackman, C. Johnston und P. Chalker, *A thin film diamond p–channel field–effect transistor*, Applied Physics Letters **70**, 339 (1997).

[7] B.A. Fox, M.L. Hartsell, D.M. Malta, H.A. Wynands, C.-T. Kao, L.S. Plano, G.J. Tessmer, R.B. Henard, J.S. Holmes, A. J. Tessmer und D.L. Dreifus, *Diamond devices and electrical properties*, Diamond and Related Materials **4**, 622 (1995).

[8] J.C. Angus und C.C. Hayman, *Low–pressure, metastable growth of diamond and "diamondlike" phases*, Science **241**, 913 (1998).

[9] J. Karner, M. Pedrazzini und C. Hollenstein, *High current d.c. arc (HCDCA) technique for diamond deposition*, Diamond and Related Materials **5**, 217 (1996).

[10] V. Böhm, V. Buck, M. Liesenfeld, T. Naubert und J. Zeng, *Influence of plasma parameters on the properties of diamond films deposited by the d.c. arc technique*, Diamond and Related Materials **4**, 33 (1994).

[11] V. Buck, K. Pärschke, M. Preuser und J. Zeng, *Diamond Deposition using a dc arc source with carbon electrodes*, New Diamond and Diamond-Like Films **6**, 77 (1995).

[12] R. Berman, in *Properties and Growth of Diamond; Density, lattice constant and expansion coefficent of diamond*, No. 9 in *emis Datareviews* (G. Davies, London, 1994), Chap. 1.4, S. 23.

[13] I.M. Buckley-Golder, R. Bullough, M.R. Hayns, J. R. Willis, R. C. Piller, N.G. Blamires, G.Gard und J. Stephen, *Post–processing of diamond and diamond films: a review of some Harwell work*, Diamond and Related Materials **1**, 43 (1991).

[14] M. Haase, *Aufbau einer CVD–Anlage für Diamantbeschichtung*, Diplomarbeit, Universität–GH, Essen(1988).

[15] H. Kanda und T. Sekine, in *Properties and Growth of Diamond; The phase diagram of carbon*, No. 9 in *emis Datareviews* (G. Davies, London, 1994), Chap. 12.2, S. 404.

[16] J.-T. Wang, C.-B. Cao und P.-J. Zheng, *Theoretical aspects for low pressure diamond syntheses*, Journal of Electrochemical Society **141**, 278 (1994).

[17] D.G. Goodwin, *Scaling laws for diamond chemical–vapor deposition. I. Diamond surface chemistry*, Journal of Applied Physics **74**, 6888 (1993).

[18] S. Hong und M.Y. Chou, *Theoretical study of hydrogen–covered diamond (100) surfaces: A chemical–potential analysis*, Physical Review B **55**, 9975 (1997).

[19] A.P. Rudenko und I.I. Kulakova, *Formation of diamond nuclei under the growth of films and crystals from the gas phase*, Diamond and Related Materials **5**, 1070 (1996).

[20] M. Tomellini, *Coverage–time dependence during island growth at a solid surface with application to diamond deposition from the gas phase*, Journal of Applied Physics **72**, 1589 (1992).

[21] E. Molinari, R. Polini, M.L. Terranova, P. Ascarelli und S. Fontana, *Uncoupling crystal growth and nucleation in the deposition of diamond from the gas phase*, Journal of Materials Research **7**, 1778 (1992).

[22] S.J. Harris und D. G. Goodwin, *Growth on the reconstructed diamond (100) surface*, Journal of Physical Chemistry **97**, 23 (1993).

[23] J.C. Angus, E.A. Evans und Y. Wang, in *Advances in New Diamond Science and Technology; Diamond growth mechanisms: Influence on growth rates and quality* (S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi and M. Yoshikawa, MYU, Tokyo, 1994), S. 141.

[24] J.-T. Wang, P.-J. Zheng, Q.H. Yang und H. Wang, in *Electrochemical Society Proceedings; Phase diagram calculations of non–equilibrium stationary states for CVD diamond growth*, Vol. 95-4 of *4th Internat. Symposium on Diamond Mater.*, Hrsg.: J.P. Dismukes K.V. Ravi (The Electrochemical Society Inc., Reno, 1995), S. 13.

[25] Z.-Q. Huang, J.-T. Wang, Y.-Z. Wan, Z.-J. Liu, H. Wang und D.-W. Zhang, *Phase diagrams for activated CVD diamond growth*, Materials Letters **33**, 311 (1998).

[26] M. Frenklach und H. Wang, *Detailed surface and gas–phase chemical kinetics of diamond deposition*, Physical Review B **43**, 1520 (1991).

[27] S.J. Harris, *Mechanism for diamond growth from methyl radicals*, Applied Physics Letters **56**, 2298 (1990).

[28] M. Frenklach und K.E. Spear, *Growth mechanism of vapor–deposited diamond*, Journal of Materials Research **3**, 133 (1988).

[29] D.N. Belton und S.J. Harris, *A mechanism for growth on diamond (110) from acetylene*, Journal of Chemical Physics **96**, 2371 (1992).

[30] K.E. Spear und M. Frenklach, in *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology; Mechanisms for CVD diamond growth* (K.E. Spear, J.P. Dismukes, John Wiley and Sons, New York, 1994), S. 243.

[31] M. Frenklach, in *Diamond and Diamond–Like Films and Coatings; Theory and models for nucleation and growth of diamond films* (R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991), S. 499.

[32] F.G. Celii und J.E. Butler, *Diamond chemical vapor deposition*, Annual Review of Physical Chemistry **42**, 643 (1991).

[33] M.I. Heggie, G. Jungnickel und C.D. Latham, *The theory of CVD diamond growth*, Diamond and Related Materials **5**, 236 (1996).

[34] M. Yoshimoto, K. Yoshida, H. Maruta, Y. Hishitani, H.Koinuma, S. Nishio, M. Kakihana und T. Tachibana, *Epitaxial diamond growth on sapphire in an oxidizing environment*, NATURE **399**, 340 (1999).

[35] F. Hentschel, I. Schmidt und C. Benndorf, *Chemical vapour deposition of diamond at low substrate temperatures using fluorinated precursors*, Thin Solid Films **290/291**, 196 (1996).

[36] C.-P. Klages, *Chemical Vapor Deposition of Diamond*, Applied Physics A **56**, 513 (1993).

[37] P. Hartmann, R. Haubner und B. Lux, *Deposition of thick diamond films by pulsed d.c. glow discharge CVD*, Diamond and Related Materials **5**, 850 (1996).

[38] T. Bacci, E. Borchi, M. Bruzzi, M. Santoro und S. Sciortino, *Field-map of morphology of diamond films grown by use of d.c. plasma glow discharge chemical vapour deposition*, Materials Science and Engineering B **53**, 284 (1998).

[39] F. Deuerler, J. Peterseim, H. Gruner, Q. Wang und V. Buck, *Process control during diamond coating of tools*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials **16**, 191 (1998).

[40] K.J. Gray und H. Windischmann, *Free-standing CVD diamond wafers for thermal management by d.c. arc jet technology*, Diamond and Related Materials **8**, 903 (1999).

[41] P. Mehta Menon, A. Edwards, C.S. Feigerle, R.W. Shaw, D.W. Coffey, L. Heatherly, R.E. Clausing, L. Robinson und R.E. Glasgow, *Filament metal contamination and Raman spectra of hot filament chemical vapor deposited diamond films*, Diamond and Related Materials **8**, 101 (1999).

[42] T. D. Moustakas, in *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology; Growth fo diamond by CVD methods and effects of process parameters* (K.E. Spear, J.P. Dismukes, John Wiley and Sons, New York, 1994), S. 145.

[43] A. Leyendecker, O. Lemmer und S. Esser, *A new coating process integrated in an innovative coating system for production of well-adherent diamond coatings*, IJRMHM **16**, 187 (1998).

[44] M. Kohzaki, K. Uchida, K. Higuchi und S. Noda, *Large – area High – speed diamond deposition by RF induction thermal plasma chemical vapor deposition method*, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 **32**, L438 (1993).

[45] P.K. Bachmann und H. Lydtin, in *Diamond and Diamond–Like Films and Coatings; High rate versus low rate diamond CVD methods* (R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991), S. 829.

[46] T. Yara, M. Yuasa, J.S. Ma, J. i. Suzuki, S. Okada und A. Hiraki, *Fabrication of diamond films by a magneto–active plasma CVD using alcohol–hydrogen system*, Applied Surface Science **60/61**, 308 (1992).

[47] I. Watanabe und K. Yoshie, *Low temperature synthesis of diamond films in thermoassisted RF plasma chemical vapor deposition. II*, Japanese Journal of Applied Physics **36**, 792 (1997).

[48] M. Füner, C. Wild und P. Koidl, *Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis*, Applied Physics Letters **72**, 1149 (1998).

[49] P.K. Bachmann, in *Properties and Growth of Diamond; Plasma CVD synthesis of diamond*, Vol. 9 of *emis Datareviews* (G. Davies, London, 1994), Chap. 11.4, S. 354.

[50] K.L. Yarina, D.S. Dandy, E. Jensen und J.E. Butler, *Growth of diamond films using an enclosed methyl-acetylene and propadiene combustion flame*, Diamond and Related Materials **7**, 1491 (1998).

[51] K.A. Snail, J.A. Freitas, C.L. Vold und L.M. Hanssen, in *Diamond Materials; High rate homoepitaxial synthesis of diamond in a flame*, Vol. 91-8 of *Proceedings of the Second International Symposium* (A.J. Purdes, J.C. Angus, R.F. Davis, B.M. Meyerson, K.E. Spear, M. Yoder; The Electrochemical Society, INC., Pennington, NY, 1991), S. 81.

[52] P.S. Nielsen, K. Madsen, P. Balslev und P.L. Hansen, in *Diamond and Diamond–Like Films and Coatings; TEM and SEM investigation of the growth and texture of diamond particles/films synthesized by a flame CVD process* (R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991), S. 745.

[53] R.T. Rozbicki und V.K. Sarin, *A technique for large area deposition of diamond via combustion flame synthesis*, Thin Solid Films **332**, 87 (1998).

[54] P.K. Chalker, in *Diamond and Diamond–Like Films and Coatings; Characterisation of diamond and diamond–like films* (R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991), S. 127.

[55] P.K. Bachmann und D.U. Wiechert, in *Diamond and Diamond–Like Films and Coatings; Characterization and properties of artificially grown diamond* (R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991), S. 677.

[56] R. Messier, A.R. Badzian, T. Badzian, K.E. Spear, P. Bachmann und R. Roy, *From Diamond–like carbon to diamond coatings*, Thin Solid Films **153**, 1 (1987).

[57] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski und R. Brenn, *Chemical vapor deposition and characterization of smooth {100}–faceted diamond films*, Diamond and Related Materials **2**, 158 (1993).

[58] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate und T. Horiuchi, *Summary abstract: Morphology and growth of diamond films*, Journal of Vacuum Science and Technology A **6**, 1816 (1988).

[59] K.H. Chen, D.M. Bhusari, J.R. Yang, S.T. Lin, T.Y Wang und L.C. Chen, *Highly transparent nano–crystalline diamond films via*

substrate pretreatment and methane fraction optimization, Thin Solid Films **332**, 34 (1998).

[60] Bergmann und Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik; Optik*, 8. ed. (H. Gobrecht; Walter de Gruyter, Berlin, 1987), Vol. III.

[61] K.H. Chen, Y.L. Lai, J.C. Lin, K.J. Song, L.C. Chen und C.Y. Huang, *Micro–Raman for diamond film stress analysis*, Diamond and Related Materials **4**, 460 (1995).

[62] P.V. Huong, *Structural studies of diamond films and ultrahard materials by Raman and micro–Raman spectroscopie*, Diamond and Related Materials **1**, 33 (1991).

[63] S.R. Sails, D.J. Gardiner, M.Bowden, J. Savage und S. Haq, *Stress and crystallinity in (100), (110), and(111) oriented diamond films studied using Raman microscopy*, Applied Physics Letters **65**, 43 (1994).

[64] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky und R.E. Shroder, *Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films*, Journal of Vacuum Science and Technology A **6**, 1783 (1988).

[65] M. Iwaki, K. Takahashi, H. Watanabe und S. Sato, *Stucture and macroscopic properties of ion–implanted carbon materials*, RIKEN Review **12**, 27 (1996).

[66] S. Prawer, K.W. Nugent und D.N. Jamieson, *The raman spectrum of amorphous diamond*, Diamond and Related Materials **7**, 106 (1998).

[67] W.N. Wang, N.A. Fox, P.W. May, M.P. Knapper, G. Meaden, P.G. Partridge, M.N. R. Ashfold, J. W. Steeds, I.P. Hayward und G.D. Pitt, *Laser raman studies of polycrystalline and amorphic*

diamond films, Physica Status Solidi a Applied Research **154**, 255 (1996).

[68] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild und P. Koidl, *Resonant raman scattering of amorphous carbon and polycrystalline diamond films*, Physical Review B **40**, 1817 (1989).

[69] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono und K. Matsumura, *Characterization of crystalline quality of diamond films by raman spectroscopy*, Applied Physics Letters **55**, 2608 (1989).

[70] F. Brunet, P.Germi und M. Pernet, *Microstructural study of boron doped diamond films by X-ray diffraction profiles analysis*, Thin Solid Films **322**, 143 (1998).

[71] F. Brunet, P. Germi, M. Pernet, A. Deneuville, E. Gheeraert, F. Laugier, M. Burdin und G. Rolland, *Microstructure evolution of boron doped homoepitaxial diamond films*, Journal of Applied Physics **83**, 181 (1998).

[72] J.R. Roth, *Industrial Plasma Engineering* (Institude of Physics Publishing, London, 1995), Vol. 1.

[73] H.W. Drawin, in *Plasma Diagnostics; Evaluation of electrical conductivity, heat conductivity and viscosity of plasmas* (W. Lochte–Holtgreven, North–Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968), Chap. 15, S. 877.

[74] A. von Engel, *Electric Plasmas: Their Nature and Uses* (Taylor and Francis Ltd, London, 1983).

[75] W. Neumann, *The Mechanism of the Thermoemitting Arc Cathode*, Vol. 8 of *Ergebnisse der Plasmaphysik und der Gaselektronik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1987).

[76] W.L. Wiese, M.W. Smith und B.M. Glennon, in *Natl. Stand. Ref. Data Ser.; Atomic Transition Probabilities* (Nat. Bur. Stand., 4, 1966), Vol. 1, S. 6.

[77] V. Schulz – von der Gathen, *Untersuchung des Temperatur – und Dichteverlaufs des Plasmas und der Neutralteilchen in einem Ar/H_2 – Lichtbogen mit Hilfe laserdiagnostischer Verfahren*, Dissertation, Universität–GH, Essen(1990).

[78] T. Bornemann, V. Kornas, V. Schulz-von der Gathen und H.F. Döbele, *Temperature and concentration measurements of molecular hydrogen in a filamentary discharge by coherent anti–Stokes Raman spectroscopy (CARS)*, Appl. Phys. B **51**, 307 (1990).

[79] S. Meyer und V. Buck, in *Tagungsband Workshop Plasmatechnik; Bestimmung der Substrattemperatur während der Beschichtung mit Diamant in einer Lichtbogenanlage* (G. Nutsch, T. Heider; Technische Universiät Ilmenau, 98684 Ilmenau, Germany, 1998), S. 135.

[80] IRCON, *Technichal Notes*, Ircon Product Applications **TN106**, 4 (1991).

[81] Y. Sato und M. Kamo, in *The Properties of Natural and Synthetic Diamond; Synthesis of diamond from the vapour phase* (J.E. Field, Academic Press, London, 1992), Chap. 11, S. 423.

[82] J. Stiegler, T. Lang, Y. von Kaenel, J. Michler und E. Blank, *Activation energy for diamond growth from the carbon–hydrogen gas system at low substrate temperatures*, Applied Physics Letters **70**, 173 (1997).

[83] K. Richter und K. Drescher, *Pyrometric substrate temperature measurement during plasma etching*, Surface and Coatings Technology **74-75**, 546 (1995).

[84] B. Lux und R. Haubner, in *Diamond and Diamond–Like Films and Coatings; Nucleation and growth of low–pressure diamond* (R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991), S. 579.

[85] Y.H. Lee, K.J. Bachmann, J.T. Glass, Y.M. LeGrice und R.J. Nemanich, *Vapor deposition of diamond thin films on various substrates*, Applied Physics Letters **57**, 1916 (1990).

[86] J.J. Dubray, W.A. Yarbrough und C.G. Pantano, in *Diamond and Diamond–Like Films and Coatings; Physico – chemical aspects of surface treatments for diamond nucleation* (R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991), S. 619.

[87] E. Molinari, R. Polini und M. Tomellini, *Diamond crystallite formation on Si(100) from the gas phase: Seeding or heterogeneous nucleation?*, Applied Physics Letters **61**, 1287 (1992).

[88] R. Erz, W. Dötter, K. Jung und H. Ehrhardt, *Preparation of smooth and nanocrystalline diamond films*, Diamond and Related Materials **2**, 449 (1993).

[89] I. Reineck, M.E. Sjöstrand, J. Karner und M. Pedrazzini, *HCDCA Diamond Coated Cutting Tools*, Diamond and Related Materials **5**, 819 (1996).

[90] E. Cappelli, F. Pinzari, P. Ascarelli und G. Righini, *Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials. Influence of substrate pre–treatments*, Diamond and Related Materials **5**, 292 (1996).

[91] M. Alam, D.E. Peebles und D.r. Tallant, *Diamond deposition onto WC–6%Co cutting tool material: Coating structure and interfacial bond strength*, Thin Solid Films **300**, 164 (1997).

[92] G. Jörgensen, M. Lahres und J. Karner, *Suitability of mechanical characterization methods for diamond–coated cemented carbide tools with regard to tooling applications*, Surface and Coatings Technology **97**, 238 (1997).

[93] M. Murakawa, S. Takeuchi, H. Miyazawa und Y. Hirose, *Chemical vapour deposition of a diamond coating onto a tungsten carbide tool using ethanol*, Surface and Coatings Technology **36**, 303 (1988).

[94] M. Nesladek, J. Spinnewyn, C. Asinari, R. Lebout und R. Lorent, *Improved adhension of CVD diamond films to steel and WC–Co substrates*, Diamond and Related Materials **3**, 98 (1993).

[95] S. Takatsu, K. Saijo, M. Yagi und K. Shibuki, *Microstructure of diamond films near the interface with WC substrate*, Materials Science and Engineering **A140**, 747 (1991).

[96] K. Shibuki, K. Sasaki, M. Yagi, T. Suzuki und Y. Ikuhara, *Diamond coating on WC–Co and WC for cutting tools*, Surface and Coatings Technology **68/69**, 369 (1994).

[97] I.Y. Konyashin, M.B. Guseva, V.G. Babaev, V.V. Khvostov, G.M. Lopez und A.E. Alexenko, *Diamond films deposited on WC–Co substrates by use of barrier interlayers and nano–grained diamond seeds*, Thin Solid Films **300**, 18 (1997).

[98] S. Kubelka, R. Haubner, B. Lux, R. Steiner, G. Stingeder und M. Grasserbauer, *Chemical Interactions with WC/Co hard metal substrates with low–pressure diamond coatings*, Diamond Films and Technology **5**, 105 (1995).

[99] F. Deuerler, H. Van den Berg, R. Tabersky, A. Freundlieb, M. Pies und V. Buck, *Pretreatment of substrate surface for improved adhesion of diamond films on hard metal cutting tools*, Diamond and Related Materials **5**, 1478 (1996).

[100] V. Buck und F. Deuerler, *Enhanced nucleation of diamond films on pretreated substrates*, Diamond and Related Materials **7**, 1544 (1998).

[101] R.E. Clausing, L. Heatherly und E.D. Specht, in *Diamond and Diamond–Like Films and Coatings; Control of texture and defect structure for hot–filament–assisted CVD diamond films* (R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991), S. 611.

[102] P. Metha Menon, R.E. Clausing, L. Heatherly und C.S. Feigerle, *The morphology of diamond grown by hot filament chemical deposition*, Diamond and Related Materials **7**, 1201 (1998).

[103] P. Ascarelli, E. Cappelli, G. Mattei, F. Pinzari, V. Fares, C. Veroli und S. Martelli, *Relation among growth rate, microstructure and the physical properties of diamond films*, Diamond and Related Materials **5**, 308 (1996).

[104] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate und T. Horiuchi, *Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical–vapor deposition: Morphology and growth of diamond films*, Physical Review B **38**, 4067 (1988).

[105] J. Mort, M.A. Machonkin und K. Okumura, *Compensation effects in nitrogen–doped diamond thin films*, Applied Physics Letters **59**, 3148 (1991).

[106] E. Boettger, A. Bluhm, X. Jiang, L. Schäfer und C.-P. Klages, *Investigation of the high-field conductivity and dielectric strength of nitrogen containing polycrystalline diamond films*, Journal of Applied Physics **77**, 6332 (1995).

[107] W. Müller-Sebert, E. Wörner, F. Fuchs, C. Wild und P. Koidl, *Nitrogen induced increase of growth rate in chemical vapor deposition of diamond*, Applied Physics Letters **68**, 759 (1996).

[108] R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr und P. Koidl, *Nitrogen stabilized (100) texture in chemical vapor deposited diamond films*, Applied Physics Letters **65**, 34 (1994).

[109] S. Jin und T.D. Moustakas, *Effect of nitrogen on the growth of diamond films*, Applied Physics Letters **65**, 403 (1994).

[110] S. Bohr, R. Haubner und B. Lux, *Influence of nitrogen additions on hot–filament chemical vapor deposition of diamond*, Applied Physics Letters **68**, 1075 (1996).

[111] K. Okano und S. Koizumi and S.R.P. Silva and G.A.J. Amaratunga, *Low–threshold cold cathodes made of nitrogen–doped chemical–vapour–deposited diamond*, NATURE **381**, 140 (1996).

[112] A. Badzian und T. Badzian, *Synthesis of diamond from methane and nitrogen mixture*, Applied Physics Letters **62**, 3432 (1993).

[113] W.J.P. van Enckevort, G. Janssen, W. Vollenberg, M. Chermin, L.J. Giling und M. Seal, *Thermal chemical vapour deposition of homoepitaxial diamond: dependence of surface morphology and defect structure on substrate orientation*, Materials Research Society Symposium Proceedings **280**, 39 (1993).

[114] G. Janssen, W. Vollenberg, L.J. Giling, W.J.P. van Enckevort und J.J.D. Schaminee, *Rapid growth of single – crystal diamond on diamond substrates*, Surface and Coatings Technology **47**, 113 (1991).

[115] R.E. Rawles, W.G. Morris und M.P. D'Evelyn, *Effect of growth–rate ratio on surface morphology of homoepitaxial diamond (100) and (111)*, Applied Physics Letters **69**, 4032 (1996).

[116] L.S.G. Plano, in *Diamond: Electronic Properties and Applications; Growth of CVD diamond for electronic applications* (L.S. Pan, D.R. Kania, Kluwe Academic Publishers, Boston, 1995), Chap. 3, S. 61.

[117] X. Jiang und C.L. Jia, *Diamond epitaxy on (001) silicon: An interface investigation*, Applied Physics Letters **67**, 1197 (1995).

[118] X. Jiang, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg und H.-J. Füsser, *Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates*, Applied Physics Letters **62**, 3438 (1993).

[119] X. Jiang, C.-P. Klages, M. Rösler, R. Zachai, M. Hartweg und H.-J. Füsser, *Deposition and characterization of diamond epitaxial thin films on silicon substrates*, Applied Physics A **57**, 483 (1993).

[120] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura und T. Muto, *Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **58**, 1036 (1991).

[121] C.V. Thomson, *The origins of epitaxial orientations in thin films*, Materials Research Society Symposium Proceedings **280**, 307 (1993).

[122] R. Haubner und B. Lux, in *Properties and Growth of Diamond; Techniques of hot – filament assisted deposition of diamond*, No. 9 in *emis Datareviews* (G. Davies, London, 1994), Chap. 1.4, S. 336.

[123] R. Brunsteiner, R. Haubner und B.Lux, *Hot–filament CVD diamond deposition on SiAlON at pressures up to 500 torr*, Diamond and Related Materials **2**, 1505 (1993).

[124] T. Kobayashi, K.K. Hirakuri, N. Mutsukura und Y. Machi, *Synthesis of CVD diamond at atmospheric pressure using the hot–filament CVD method*, Diamond and Related Materials **8**, 1057 (1999).

[125] H. Schellekens und F.H.M. Niessen, in *Gas Discharges and their Applications; Spectral line broadening in a high current vacuum arc, Seventh Inernational Conference*, Imperial College of Science and Technology ed. (P. Peregrinus Ltd, London, 1982), S. 55.

[126] C.J. Allum, in *Gas Discharges and their Applications; Heat transfer in the column of high pressure (1 – 42 bars) argon – tungsten arcs*, Vol. 280 of *Seventh Inernational Conference*, Imperial College of Science and Technology ed. (P. Peregrinus Ltd, London, 1993), S. 683.

[127] W.D. Cassidy, P.W. Morrison und J.C. Angus, in *4th International Symposium on Diamond Materials; Growth rates and quality of diamond growth by hot–filament assisted chemical vapor deposition* (Electrochemical Society, Reno, 1995).

[128] W. Kalss, S. Bohr, R. Haubner, B. Lux, M. Griesser, H. Spicka, M. Grasserbauer und P. Wurzinger, *Influence of boron on diamond growth on WC–Co hard metals*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials **14**, 137 (1996).

[129] S. Kubelka, R. Haubner, B. Lux, R. Steiner, G. Stingeder und M. Grasserbauer, *Influences of WC-Co hard metal substrate pre–treatments with boron and silicon on low pressure diamond deposition*, Diamond and Related Materials **3**, 1360 (1994).

[130] S. Amirhaghi, H.S. Reehal, E. Plappert, Z. Bajic, R.J.K. Wood und D.W. Wheeler, *Growth and erosive wear performance of diamond coatings on WC substrates*, Diamond and Related Materials **8**, 845 (1999).

[131] D.-W. Park und J.-S. Yun, *Structural characterization of diamond thin films prepared by plasma jet*, Thin Solid Films **345**, 60 (1999).

[132] Y. Kim, K. Lee und J. Lee, *Deposition of heteroepitaxial diamond film on (100) silicon in the dense plasma*, Applied Physics Letters **68**, 756 (1996).

[133] Q. Chen, L. Wang, Z. Zhang, J. Yang und Z. Lin, *Epitaxially oriented growth of diamond on silicon by hot filament chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **68**, 176 (1996).

[134] J. Plitzko, M. Rösler und K.G. Nickel, *Heteroepitaxial growth of diamond thin films on silicon: information transfer by epitaxial tilting*, Diamond and Related Materials **6**, 935 (1997).

[135] F. Stubhan, M. Ferguson, H.-J. Füsser und R.J. Behm, *Heteroepitaxial nucleation of diamond on Si(001) in hot filament chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **66**, 1900 (1995).

[136] M. Schreck, H. Roll und B. Stritzker, *Diamond/Ir/$SrTiO_3$: A material combination for improved heteroepitaxial diamond films*, Applied Physics Letters **74**, 650 (1999).

Danksagung

Herrn Professor Dr. V. Buck möchte ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe danken.

Allen Kollegen und Mitarbeiten des Fachbereichs Physik der Universität–GH Essen und des Forschungszentrums Karlsruhe sowie des RWTÜV Essen, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, danke ich hiermit für Ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Der DFG, die im Rahmen des D–A–CH Schwerpunktes "Synthese superharter Materialien" diese Arbeit ermöglicht hat möchte ich danken, sowie allen Projektteilnehmern, für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen.