



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 252 846 A1

4(51) C 23 C 14/32
C 23 C 28/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 23 C / 294 729 0

(22) 26.09.86

(44) 30.12.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Ohl, Andreas, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Radloff, Wolfgang, Dr. Dipl.-Phys. sc. nat.; Albrecht, Hannes, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Pompe, Wolfgang, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Phys.; Keßler, Gudrun, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Borcarbid-Kohlenstoff-Schichtherstellung durch Abscheidung aus der Gasphase

(55) Oberflächenveredlung, Verschleißminderung, Borcarbid-Kohlenstoff-Schichtherstellung, Gasphase, Laser, Molekülgasgemisch, Substratbeschichtung

(57) Das Verfahren dient der Oberflächenveredlung, speziell der Verschleißminderung, aber auch der Herstellung von Schichten mit besonderen physikalischen Eigenschaften. Es ist z. B. anwendbar im Maschinenbau, der Elektronik, Elektrotechnik. Das Verfahren ist gekennzeichnet dadurch, daß kohlenstoff- und borhaltige Komponenten in einem Molekülgasgemisch durch Absorption wellenlängenselektiver gepulster Laserstrahlung unter Ausnutzung reeller Molekülübergänge gleichzeitig angeregt und dissoziiert werden sowie chemisch reagieren und unter bestimmten Gas- und Laserintensitätsbedingungen eine Schicht auf einem Substrat abscheiden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Borcarbid-Kohlenstoff-Schichtherstellung durch Abscheidung aus der Gasphase mittels Laser, **gekennzeichnet dadurch**, daß kohlenstoff- und borhaltige Komponenten in einem Molekülgasgemisch durch Absorption wellenlängenselektiver, gepulster Laserstrahlung unter Ausnutzung reeller Molekülübergänge gleichzeitig angeregt und dissoziiert werden sowie chemisch reagieren und daß auf einem, in einer in bekannter Weise offenen oder geschlossenen Reaktionskammer, befindlichen Substrat eine Schicht definierter Stöchiometrie und Struktur abgeschieden wird, bei einem Gasdruck und einer Laserintensität, deren Maximalwerte die Entwicklung eines laserinduzierten Plasmas unterbinden sowie die Ausbildung eines lokalen thermischen Gleichgewichts und eine Erhöhung der Translationstemperatur erst nach Zeiten eintreten lassen, die größer als die Reaktionszeit der Reaktanten sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Molekülgasgemisch aus Bortrichlorid, niederatomigen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf einem parallel zum Fokus angeordneten Substrat bei einem Gemisch von $C_2H_4:BCl_3:H_2 = 2 \text{ Torr}:16 \text{ Torr}:20 \text{ Torr}$ eine amorphe Borkohlenstoffschicht von etwa 4 nm pro Laserimpuls abgeschieden wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Druck des Molekülgasgemisches in der Küvette kleiner 50 Torr ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Anregung und Dissoziation durch IR-Strahlung einer Wellenlänge erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Anregung und Dissoziation durch IR-Laserstrahlung bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Anregung und Dissoziation durch UV-Laserstrahlung erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Anregung und Dissoziation in einem kombinierten Feld von IR- und UV-Laserstrahlung erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 5 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Laserimpulsdauer kleiner als die Translations-Relaxationszeiten der Moleküle ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren dient der Oberflächenveredelung, speziell der Verschleißminderung, aber auch der Herstellung von Schichten mit weiteren besonderen physikalischen Eigenschaften.

Es ist beispielsweise anwendbar im Maschinenbau, der Elektrotechnik, der Elektronik sowie im wissenschaftlichen Gerätebau.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Borcarbidhaltige oder Borcarbidschichten sind bereits bekannt. Dabei werden nach der CVD-Methode (chemical vapor deposition-method) Gasgemische aus Bortrichlorid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen (oder andere Gase geeigneter Zusammensetzung) an sehr hoch aufgeheizten Substratoberflächen thermisch zersetzt. In der DD-PS 224339, C23 C, 11/08 sind röntgenamorphe feste Lösungen von Borcarbid und Kohlenstoff als sehr harte Schichten beschrieben.

Nachteilig an diesen Schichten ist aufgrund der hohen Aufheiztemperaturen die Gefahr der Substratbeschädigungen und das Aufbringen von Zwischenschichten zur Vermeidung chemischer Reaktionen mit dem Substratmaterial selbst.

In der DD-PS 226907 A1, C23 C, 14/32 wird ein Verfahren zur Kohlenstoffschichtherstellung aus der Gasphase dargestellt. Bei diesem Verfahren werden kohlenstoffhaltige Molekülgasgemische (bevorzugt niederatomige Kohlenwasserstoffe) durch Absorption wellenlängenselektiver Impulslaserstrahlung dissoziiert.

Es werden Kohlenstoffradikale in definierten Energiezuständen bereitgestellt, die die Bildung einer Kohlenstoffschicht mit definierter struktureller Zusammensetzung auf einem Substrat bewirken. Das Substrat wird bei diesem Verfahren thermisch nicht geschädigt, doch sind hierbei die verhältnismäßig niedrigen Abscheideraten nachteilig.

Auch wurde bereits ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem niederatomige Kohlenwasserstoffmoleküle in einem definierten Volumen in der Nähe eines Substrates durch mindestens zwei gleichzeitig auf sie einwirkende, sich im Bereich des Volumens räumlich vollständig überlappende IR-Laserimpulse unterschiedlicher Frequenz zu Kohlenstoffradikalen oder kohlenstoffhaltigen Radikalen dissoziieren, so daß sich auf dem Substrat eine Kohlenstoffschicht definierter Struktur und Dicke abscheidet.

Nachteilig sind auch bei diesem Verfahren die relativ geringen Abscheideraten.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Borcarbid- und Borcarbid-Kohlenstoff-Schichten mit besonderen physikalischen Eigenschaften, z. B. amorphen Kohlenstoffschichten mit eingebetteten kristallinen Borcarbidphasen bis zu amorphen Lösungen von Borcarbid in Kohlenstoff mit hoher Abscheiderate und ohne thermische Schädigung des zu beschichteten Substrates.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem ohne thermische Belastung des zu beschichtenden Substrates eine Abscheidung borcarbid- und kohlenstoffhaltiger Schichten mit selektiv einstellbarer Stöchiometrie und Struktur erfolgt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Komponenten eines Molekülgasgemisches, bestehend aus niederatomigen Kohlenwasserstoffen, Bortrichlorid und Wasserstoff durch laserinduzierte sequentielle Mehrphotonenabsorption unter Ausnutzung reeller Molekülübergänge gleichzeitig angeregt und dissoziiert werden, die gleichzeitige Anregung der kohlenstoff- und borhaltigen Reaktionspartner einen synergistischen Effekt auslöst, der zu einer besonders hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Festkörperabscheidung führt.

Eine bevorzugte Zusammensetzung des Molekülgasgemisches ist BCl_3 , C_2H_4 und Wasserstoff.

Die Frequenz der Laserstrahlung wird durch die Bindungsverhältnisse der gewählten gasförmigen Ausgangsstoffe bestimmt und liegt im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen $\lambda = 9 \mu\text{m}$ und $\lambda = 11 \mu\text{m}$. Es werden durchstimmbare Impulslaser mit Impulslängen um $1 \mu\text{s}$ verwendet. In Abhängigkeit von der spektralen Struktur der verwendeten Moleküle erfolgt die Anregung im IR-Bereich bei einer Wellenlänge oder bei zwei verschiedenen Wellenlängen bzw. durch UV- oder eine Kombination von IR- und UV-Laserstrahlung.

Die Maximalwerte des Gasdruckes und der Laserintensität in der Reaktionskammer sind so zu begrenzen, daß die Entwicklung eines laserinduzierten Plasmas unterbunden wird und die Ausbildung eines lokalen thermischen Gleichgewichts sowie eine Erhöhung der Translationstemperatur erst nach Zeiten erfolgen, die größer als die Reaktionszeit der Reaktanten sind. Der Gesamtdruck in der Küvette ist abhängig von der Gaszusammensetzung und beträgt maximal 50 Torr.

Die auf dem Substrat abgeschiedenen Schichten sind in ihrer Stöchiometrie und Struktur abhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches, dem Gasdruck und der Struktur des Substrates selbst. Die Struktur der Schichten wird auch dadurch beeinflusst, ob der fokussierte Laserstrahl parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche geführt wird.

Aus einem Substrat aus NaCl mit einer Goldschicht wird bei einem Gemisch von $\text{C}_2\text{H}_4:\text{BCl}_3:\text{H}_2 = 2\text{ Torr}:16\text{ Torr}:20\text{ Torr}$ parallel zum Fokus eine Abscheiderate von etwa 4 nm pro Laserimpuls erreicht. Aufschluß über die mögliche Stärke von Abscheideraten bei senkrechter Lasereinstrahlung gegeben die sich bei verschiedenen Molekülgasgemischen auf den Küvettenfenstern absetzenden Schichten. Beispielsweise liegen sie bei einem Gemisch von $\text{BCl}_3:\text{C}_3\text{H}_4 = 15\text{ Torr}:15\text{ Torr}$ noch über 4 nm pro Laserimpuls.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend durch ein Ausführungsbeispiel erläutert werden:

In einer Messingküvette mit NaCl-Fenstern, die zuvor auf einen Druck kleiner 10^{-3} Torr evakuiert und durch gezielte Ausnutzung der Getterwirkung von Bortrichlorid, BCl_3 , von H_2O und Sauerstoff gereinigt wurde, befindet sich ein Gemisch gereinigter Gase aus BCl_3 und C_2H_4 bzw. BCl_3 , C_2H_4 bzw. BCl_3 , C_2H_4 und H_2 . In dieses Gasgemisch wird mit einer NaCl-Linse, Brennweite: 10 cm, die Strahlung eines TEA- CO_2 -Lasers fokussiert. Die Impulslänge dieses Lasers beträgt ca. $1,5 \mu\text{s}$, wobei ungefähr 50% der Energie des Impulses auf den Impulsanfang mit einer Länge von etwa 100 ns entfallen. Es werden Energiedichten bis zu $200 \text{ J}/\text{cm}^2$ für die benutzte Wellenlänge $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$ (10 P [20]-Linse, des CO_2 -Lasers erzielt. Parallel zum Fokus ist in wenigen mm Abstand in der in bekannter Weise offenen oder geschlossenen Reaktionskammer innerhalb der Küvette das Substrat aus NaCl mit Goldschicht angeordnet.

Je nach Zusammensetzung des Gasgemisches bildet sich bei Laserbeschuß mehr oder weniger schnell eine Schicht auf dem Substrat und den Küvettenfenstern. In einem Gemisch $\text{C}_2\text{H}_4:\text{BCl}_3:\text{H}_2 = 2\text{ Torr}:16\text{ Torr}:20\text{ Torr}$ werden z. B. bei paralleler Einstrahlung zum Substrat mit einer Goldschicht Abscheideraten von etwa 4 nm pro Laserimpuls erreicht. Eine thermische Schädigung des Substrates wird durch die parallele Einstrahlung vermieden.

Bei Molekülgasgemischen, bei denen sich bei paralleler Einstrahlung zum Substrat auch Schichten auf den Küvettenfenstern — auf diesen also durch senkrechte Einstrahlung — bilden, beispielsweise bei einem Gemisch von $\text{BCl}_3:\text{C}_3\text{H}_4 = 15\text{ Torr}:15\text{ Torr}$ liegen die Abscheideraten noch über 4 nm pro Laserimpuls.

Die Analyse der Schichten ergibt für die Schicht auf den Küvettenfenstern, daß es sich um Schichten aus amorphen Kohlenstoff mit eingelagerten kristallinen BC-Phasen handelt, während sich auf dem NaCl-Goldschichtsubstrat amorphe Kohlenstoffschichten bilden.