

Montanuniversität Leoben

**Herstellung von Ti-Al-O-N-Schichten mittels
reaktivem Magnetron-Sputterprozess**

Entwicklung der chemischen Bindungsverhältnisse, der Mikrostruktur und der
mechanischen Eigenschaften



Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und
Werkstoffsysteme der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, Juni 2014

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

Leoben, Juni 2014

Danksagung

Herrn Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Clemens, Vorstand des Department Metallkunde und Werkstoffprüfung danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit an seinem Department der Montanuniversität Leoben.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Herrn Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Christian Mitterer, Vorstand des Lehrstuhles Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme am Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung für sein Vertrauen mir dieses interessante Projekt zu übertragen, seine persönliche Unterstützung, wissenschaftliche Betreuung und Begutachtung der Diplomarbeit. Auch stand er mir beratend zur Seite, wenn es galt auftretende Probleme zu lösen.

Die Herren Dipl.-Ing. Dr. Rostislav Daniel und Dipl.-Ing. Oliver Jantschner waren in zahlreichen Diskussion bei auftretenden Problemen immer hilfsbereit.

Ich danke Herrn Dr. Roland Bakker für den Beistand bei den Raman Untersuchungen, Herrn Dipl.Ing. Alexander Fian von der Joanneum Research für die Durchführung der XPS-Messungen.

Außerdem bedanke ich mich bei allen MitarbeiterInnen des Lehrstuhles für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme, im Speziellen bei Frau Mag. Velislava Terziyska, die mir bei der Durchführung meiner Untersuchungen immer eine große Hilfe war.

Die Hilfsbereitschaft und das unbürokratische Entgegenkommen von Frau Hilde Stopar begleitete mich während des gesamten Studiums.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Ermöglichung des Studiums und bei meiner Freundin Verena für ihre Unterstützung, insbesondere während der Diplomarbeit, bedanken.

**Diese Arbeit widme ich meiner Tochter Sophia, die mir die nötige Kraft
gegeben hat dies zu beginnen, und meinem Sohn Jan, der mir mit seiner
Geburt Energie zur Fertigstellung gab.**

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Grundlagen der PVD-Beschichtung.....	7
2.1 Kathodenzerstäubung (Sputtern)	8
2.2 Grundlagen des Kathodenzerstäubens.....	9
2.3 Gleichspannungs-(DC)-Zerstäubung	11
2.4 Magnetron-Sputtern	13
2.5 Reaktives Sputtern.....	15
2.6 Gepulstes DC Sputtern	15
3. Grundlagen der Schichtbildung.....	17
3.1 Keimbildung, Keim- und Schichtwachstum	17
3.2 Strukturzonenmodelle	20
4. Experimentelle Details	23
4.1 Schichtherstellung.....	23
4.1.1 Anlagenbeschreibung.....	23
4.1.2 Substrate und Targets	24
4.1.3 Beschichtungsprozess.....	25
4.2 Schichtcharakterisierung.....	26
4.2.1 Schichtdickenmessung.....	26
4.2.2 Chemische Zusammensetzung	27
4.2.3 Kristallographischer Aufbau.....	27
4.2.4 Chemische Struktur	28
4.2.5 Nanohärtemessung	29
5. Ergebnisse und Diskussion.....	31
5.1 Beschichtungsrate.....	31
5.2 Chemische Zusammensetzung.....	32
5.3 Mikrostruktur	35
5.4 Chemische Struktur.....	40
5.5 Mechanische Eigenschaften	49
6. Zusammenfassung	51
7. Literaturverzeichnis.....	53

1. Einleitung

Die technologische Entwicklung der letzten Jahre führte zu Verbesserungen der eingesetzten Werkstoffe in allen Bereichen der Technik. Speziell in den einzelnen Gebieten der Fertigung führte der Einsatz verschleißbeständiger Hartstoffschichten in großem Umfang zu deutlicher Leistungssteigerung von diversen Schneidwerkzeugen.

Eine der ersten praxisrelevanten Hartstoffschichten war gegen Anfang der 1970er Jahre das binäre TiN. Nach vermehrter Forschungsarbeit und einer besseren Kenntnis des Solleigenschaftenprofils der Schneidwerkzeuge unter hohen Belastungen wurde in den darauf folgenden Jahrzehnten die Zusammensetzung des binären TiN durch Zusatz anderer Elemente - insbesondere durch Al - optimiert. Das Ergebnis war das metastabile ternäre TiAlN. Dank seiner hohen Härte und einer einzigartigen Kombination aus Oxidations- und Verschleißbeständigkeit hat es sich bis heute für die Beschichtung von Hochleistungswerkzeugen bewährt [1-4].

Die Forderungen an optimierte, zielgerichtete Eigenschaften führen zu einer konstanten Weiterentwicklung des Schichtsystems und der dazu verwendeten Herstellungsprozesse. Um bestimmte Eigenschaften des ternären TiAlN zu fördern bzw. zu verbessern, können weitere Elemente auf verschiedene Weise zugesetzt werden, nämlich durch die Abscheidung eines Mehrlagensystems bestehend aus unterschiedlichen Übergangsmetallnitriden oder einer Mischkristalls vom Typ Ti-Al-X-N [5].

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde Sauerstoff zu TiAlN-Schichten zugesetzt. Dazu bestand folgende Motivation:

- Die Anwesenheit von Sauerstoffatomen in der Nitridschicht führt zu einer Verbesserung des Verschleißwiderstandes und einer erhöhten Schneidleistung von Werkzeugen. Dies wurde auf die Bildung einer Zweilagenschicht, bestehend aus einer harten Basisschicht aus kristallinem TiAlN und einer zähen oberen Nanocomposite-Schicht aus kristallinem TiN, AlN und amorphem Al₂O₃ und Ti(O,N) zurückgeführt [6];

- TiAlON integriert in ein Mehrlagensystem bestehend aus TiAlON/TiAlN/TiN zeigt erhöhte Erosions-/Korrosionsbeständigkeit gegen flüssiges Aluminium [7];
- TiAlON weist eine reduzierte Adhäsion bei der Polymer-Verarbeitung aufgrund des oxidischen Bindungsanteiles auf [8];
- Abhängig vom Sauerstoffgehalt und den Prozessparametern ist es möglich, die optischen und elektrischen Eigenschaften des TiAlON-Schichtsystems für die Anwendung als Schichten für thermische Solarkollektoren so einzustellen, dass entweder eine hohe Absorption oder eine hohe Reflexion erreicht wird [9].

Daraus folgt, dass das TiAlON-Schichtsystem viele Möglichkeiten des Mikrostruktur-Designs, aber auch entsprechende Herausforderungen im Herstellungsprozess und der Charakterisierung bietet. Tatsächlich existieren wenige Berichte über die Entwicklung der TiAlON-Mikrostruktur, die auch eine Beschreibung des Beschichtungsprozesses einschließt. Ein Grundverständnis der Entwicklung der Mikrostruktur und der Eigenschaften des TiAlON-Systems ist deshalb notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Entwicklung der Mikrostruktur und der Eigenschaften von gesputterten TiAlON-Schichten über eine breite Zusammensetzung von Nitriden bis zu Oxiden untersucht. Hierzu wurden TiAlON-Schichten in einem reaktiven gepulsten Magnetron-Sputterprozeß auf Silizium-Substraten abgeschieden. Als Target wurde pulvermetallurgisch hergestelltes TiAl mit einem atomaren Verhältnis von Al/Ti von 60/40 verwendet. Die Zusammensetzung dieser Schichten wurde mit einer kontrollierten Änderung der Partialdrucke der Prozessgase eingestellt und die daraus erzielte Schichtdicke mit Hilfe der Kalottenschliffmethode gemessen. Des Weiteren wurde die chemische Zusammensetzung dieser Schichten mit der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDS) und der kristallographischen Aufbau der Schichten mit Röntgendiffraktion (XRD) bestimmt. Der Aufschluss über die chemische Struktur der verschiedenen Schichten erfolgt hauptsächlich mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Ramanspektroskopie. Schließlich wurden die Schichthärte und der Elastizitätsmodul mit einem Nanoidenter bestimmt.

2. Grundlagen der PVD-Beschichtung

Eine der am häufigsten angewandten Methoden für die Herstellung von Hartstoffschichten ist die PVD-Beschichtung (Physical Vapor Deposition). Der Beschichtungsprozess erfolgt grundsätzlich in drei Schritten: Die Überführung des abzuscheidenden Materials (Target) in die Dampfphase, der Transport der Teilchen von der Quelle zum Substrat und schließlich ihre Kondensation, Keimbildung und Schichtwachstum auf der Substratoberfläche. Je nachdem welcher physikalische Prozess zur Überführung der Targetteilchen in die Dampfphase verwendet wird, unterteilt man die PVD-Verfahren in drei Grundtypen (Abb. 2.1):

- **Verdampfen:** Die Überführung in die Dampfphase erfolgt mittels thermischer Energie, als Verdampfer werden z.B. Elektronenstrahl oder Lichtbogen eingesetzt [10].
- **Kathodenzerstäubung (Sputtern):** Beim Kathodenzerstäuben werden Ionen des Arbeitsgases (z.B. Ar) mit hinreichender Energie auf eine negativ geladenen Targetoberfläche beschleunigt, wodurch es zur Emission von Atomen oder Molekülen des Targets kommt. Um das notwendige Ionenbombardement zu erzeugen, wird ein Plasma gezündet, das bei Drücken von 0,1 bis 10 Pa zwischen dem Target und dem Substrat aufrechterhalten wird [10].
- **Ionenplattieren:** Das Ionenplattieren ist eine Kombination der beiden oberen Verfahren: Das dampfförmige Targetmaterial wird zu einem signifikanten Anteil ionisiert und durch Anlegen einer negativen Spannung (Biasspannung) an das Substrat durch die Kammer in Richtung des zu beschichtenden Teils transportiert. Dies verursacht auch eine Bombardierung des Substrates mit hochenergetischen Ionen des Arbeitsgases (z.B. Argon). Dadurch führt das Verfahren zu einer Verbesserung der Haftfestigkeit, wobei aber Argonatome in die Schicht eingebaut werden können [10].

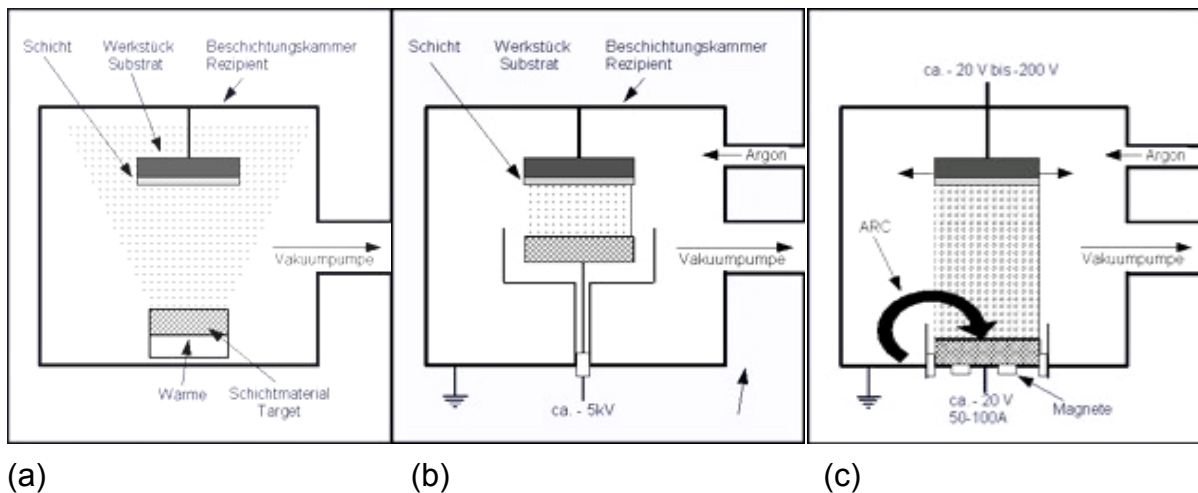


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der drei PVD-Grundtypen: a) Verdampfen; b) Kathodenzerstäubung; c) Ionenplattieren [10].

Die Vorteile der PVD-Verfahren zeigen sich unter anderem:

- in der Vielfalt der beschichtbaren Substratmaterialien wie Metalle, Legierungen, Keramik, Glas, Kunststoffe etc. sowie in einer nahezu uneingeschränkten Auswahl an Beschichtungsmaterialien (Metalle, Legierungen, Halbleiter, Oxide, Carbide, Nitride, Boride, etc.),
- in der Möglichkeit, die Substrattemperatur frei zu wählen,
- in einer einfachen Beeinflussbarkeit der Mikrostruktur durch die Wahl der Prozessparameter.

Die Nachteile der PVD-Verfahren wiederum sind:

- dass geringere Beschichtungsraten und folglich geringere erreichbare Schichtdicken im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren möglich sind,
- dass es sich um technisch anspruchsvolle Vakuumprozesse handelt,
- dass sich die Beschichtung geometrisch komplexer Bauteile schwierig erweist.

Das Schichtsystem, das in dieser Arbeit behandelt wird, wurde ausschließlich durch die Kathodenzerstäubung hergestellt; deswegen werden das Verdampfen und das Ionenplattieren nicht näher erläutert.

2.1 Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Das Kathodenzerstäuben ist innerhalb der PVD-Verfahren eine der bedeutsamsten Methoden für die Abscheidung von dünnen Schichten. Die Möglichkeiten, Nitrid-, Karbid- oder Oxidschichten durch eine reaktive Prozessführung herzustellen, sowie die Steigerung der Zerstäubungsleistung durch die Einführung sogenannter

Magnetrons haben den Anwendungsbereich stark erweitert und die Grundlage für eine breite industrielle Nutzung geschaffen [11,12].

2.2 Grundlagen des Kathodenzerstäubens

Treffen Ionen mit hinreichender kinetischer Energie auf eine Festkörperoberfläche (Targetmaterial), so kommt es neben anderen Wechselwirkungen zur Emission von Atomen, Atomclustern oder Molekülen des beschossenen Materials. Als Prozessgas wird meist Argon bei einem Arbeitsdruck von 0,1-10 Pa verwendet. Dabei wird das Target zusammen mit den Substraten in eine geeignete Hochvakuumkammer gebracht. Die einfachste Methode, ein Ionenbombardement zu erzeugen, besteht darin, eine abnormale Glimmentladung zwischen dem Target als Kathode und dem Substrat als Anode aufrechtzuerhalten (Abb. 2.2).

Dieses Zerstäuben ist die Grundlage des weitverbreiteten Sputterbeschichtungsverfahrens. Da die Zerstäubung durch Impulsübertrag und nicht thermisch erfolgt, kann praktisch jedes Material in die Dampfphase überführt werden.

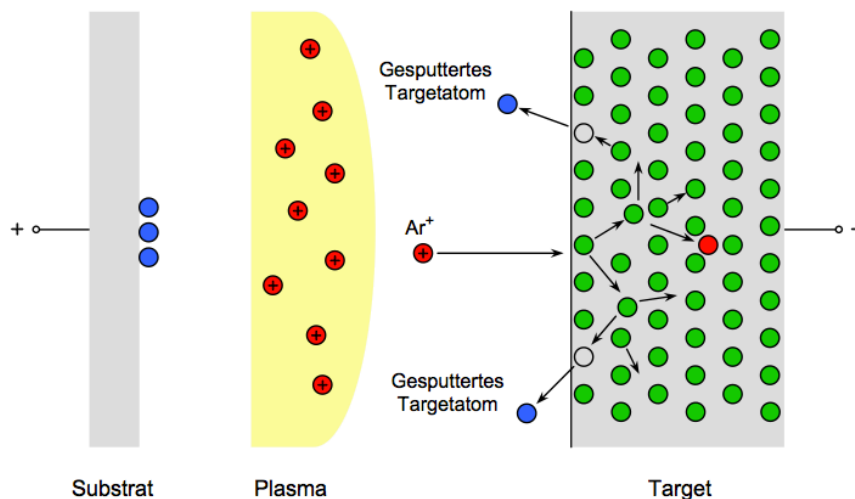


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Sputter-Prozesses [11].

Aufgrund ihrer positiven Ladung werden die Ar⁺-Ionen zur Kathode hin beschleunigt. Üblicherweise trifft ein einfallendes Ion gleichzeitig auf zwei oder mehrere Targetatome. Das zuerst angestoßene Atom dringt ohne weitere Wechselwirkung mit den Atomen der obersten Netzebene tiefer in das Kristallgitter ein, und wird von einem tiefer liegenden Atom reflektiert oder ändert die Impulsrichtung durch eine

Kaskade von Kollisionen mit Targetatomen und kann schließlich von der Rückseite mit einem Atom der äußersten Netzebene kollidieren. Beim steileren Aufprallwinkel des Ions kann auch das angestoßene Targetatom ein benachbartes Atom direkt herausschlagen (Abb. 2.3) [11]. Zur Zerstäubung kommt es, wenn die übertragene Energie die Oberflächenbindungsenergie übersteigt. Bei der Zerstäubung kommt es auch zur Emission von Sekundärelektronen aus dem Target.

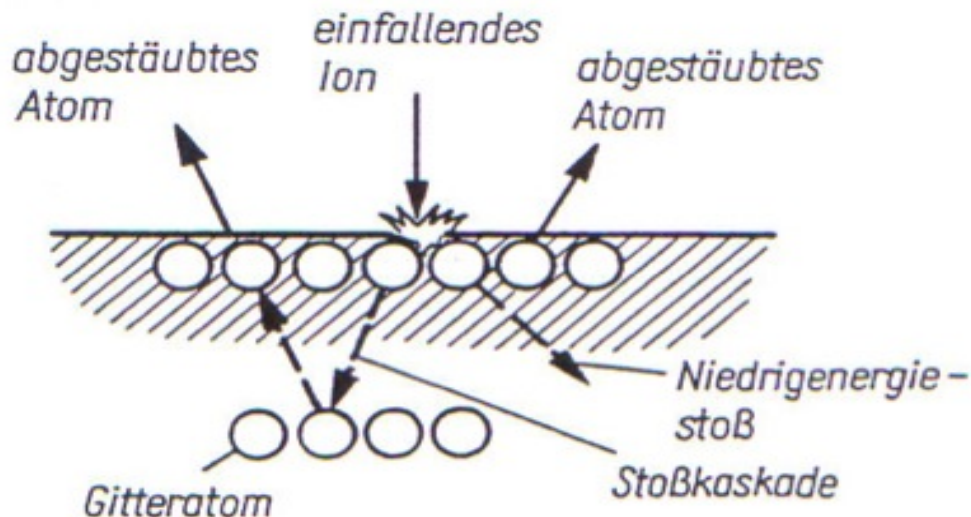


Abb. 2.3: Festkörper beim Beschuss mit Ionen [11].

Die mittlere Anzahl der Targetatome, die pro auftreffendem Ion emittiert werden, bezeichnet man als Sputterausbeute [12,13]. Sie hängt vom Targetmaterial, von der Art und Energie der bombardierenden Ionen (Abb. 2.4) und deren Einfallswinkel ab [13].

Der Sputterprozess beginnt erst, nachdem die Energie der auftreffenden Ionen einen bestimmten Schwellwert (10-30 eV), der für die jeweilige Kombination von Gasion und Targetmaterial charakteristisch ist, überschritten hat. Danach steigt die Sputterausbeute beim Erhöhen der Ionenenergie bis zu einem Maximum (einige 10^4 eV) rasch an, und fällt bei weiterer Ionenenergie aufgrund zunehmender Eindringtiefe und Ionenimplantation wieder ab. Andererseits erreicht die Sputterausbeute bei gegebener Ionenenergie (einigen 100 eV) ein Maximum, wenn die Ionenmasse annähernd mit der Masse der Targetatome übereinstimmt.

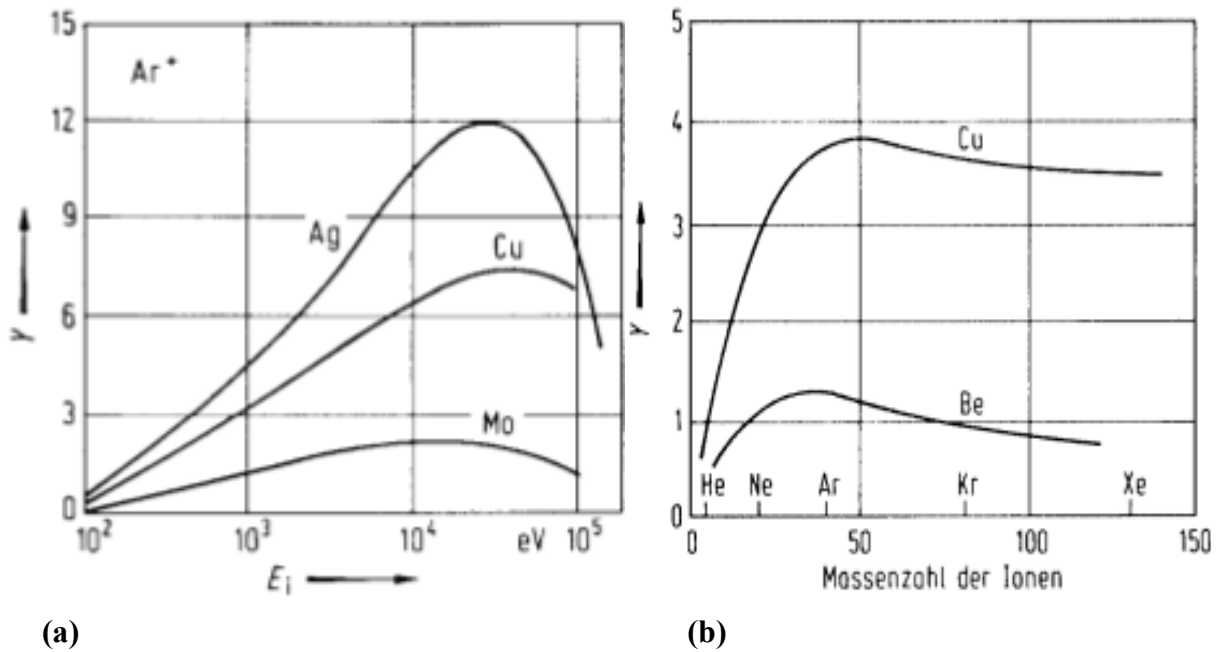


Abb. 2.4: Sputterausbeute Y in Abhängigkeit von a) Ionenenergie E_i und b) Ionenmasse [13].

2.3 Gleichspannungs-(DC)-Zerstäubung

Die DC (Direct current) Zerstäubung stellt das grundlegende Verfahren des Kathodenzerstäubens dar. Im einfachsten Fall besteht die Anlage aus einer Anordnung von zwei planparallelen Elektroden in einer evakuierten Kammer (Abb. 2.5). Nach der Füllung der Kammer mit einem Arbeitsgas (z.B. Ar) wird eine Gleichspannung von einigen hundert Volt zwischen der Kathode (Target) und der Anode (Substrat) angelegt, wodurch sich ein Plasma bildet [14].

Die Kathode dient gleichzeitig als Träger für das abzuscheidende Material (Target) und als negative Elektrode zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung.

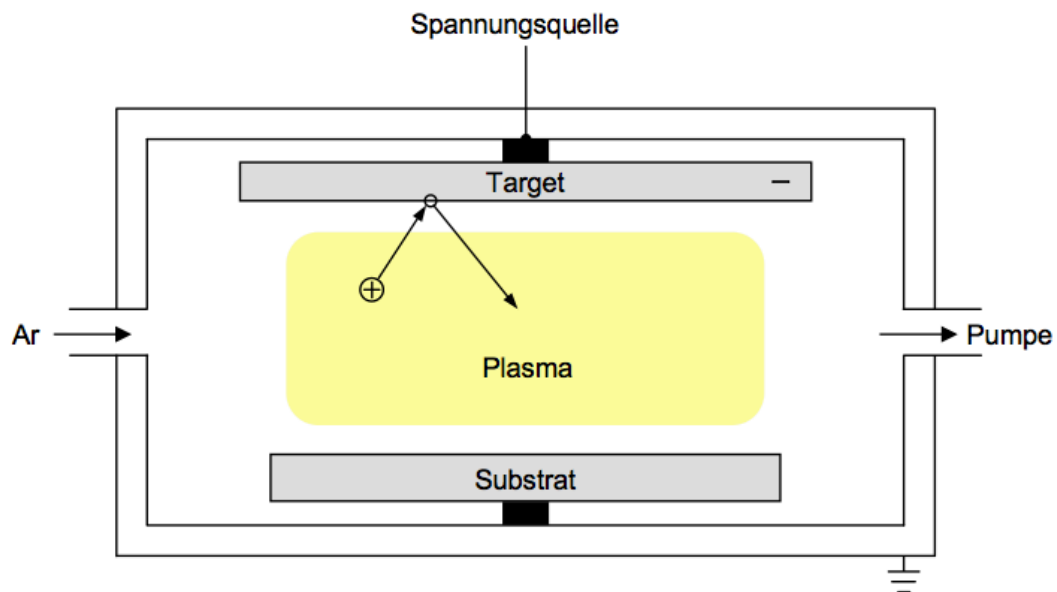


Abb. 2.5: Schematische Darstellung ein Planar-DC-Diodenkonfiguration [14].

Ein Nachteil der DC-Zerstäubung ist, dass nur leitfähige Targets verwendet werden können [14,15]. Um auch mit nicht leitenden Werkstoffen beschichten zu können, muss anstatt der Gleichspannung eine hochfrequente Wechselspannung zwischen Target und Substrat angelegt werden (RF-Zerstäubung, radio frequency); der wesentliche Nachteil diese Methode ist die geringe Beschichtungsrate im Vergleich zur DC-Zerstäubung. Eine andere effiziente Möglichkeit ist die Verwendung einer gepulsten DC-Einspeisung [15], diese Methode wird im Kapitel 2.6 näher beschrieben.

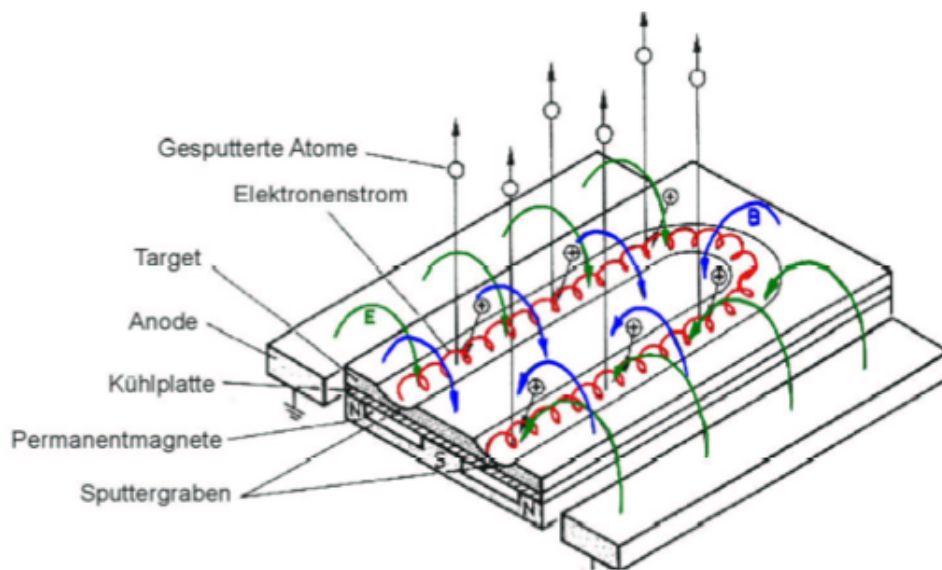
Ein weiterer Nachteil der DC-Zerstäubung ist die relativ geringe Sputterausbeute, welche nur in kleinem Umfang durch Erhöhung der angelegten Spannung gesteigert werden kann; dies aufgrund der bereits im Kapitel 2.2 beschriebenen Abnahme der Sputterausbeute mit zunehmender Ionenenergie nach Überschreitung eines Maximums (einige 100 eV). Weiters werden die abgestäubten Atome durch den hohen Totaldruck am Trägergas gestreut und erreichen somit zum Teil nicht das Substrat, wodurch die Aufwachsrate verringert wird. Der für die Erzeugung des Plasmas notwendige Totaldruck führt außerdem zu einem hohen Teilchenbeschuss von neutralen, nicht schichtbildenden Teilchen (z.B. Ar-Atomen) auf das Substrat. Zusätzlich erhalten die Elektronen durch die hohe Entladungsspannung eine hohe kinetische Energie, mit der sie dann ebenfalls das Substrat erreichen. Auf Grund dieser Mechanismen wird das Substrat stark aufgeheizt, und die Schichtqualität unter Umständen gemindert.

Für eine Verringerung des Teilchenbeschusses auf das Substrat ist eine Reduzierung der Entladungsspannung und/oder des Totaldruckes notwendig. Beide Größen können durch eine erhöhte Ionisierung des Plasmas verringert werden [14,15]. Eine Möglichkeit hierfür ist die Beeinflussung der Elektronenbewegung mit Hilfe eines zusätzlichen Magnetfeldes; dies wird durch das sogenannte Magnetron-Sputtern gewährleistet.

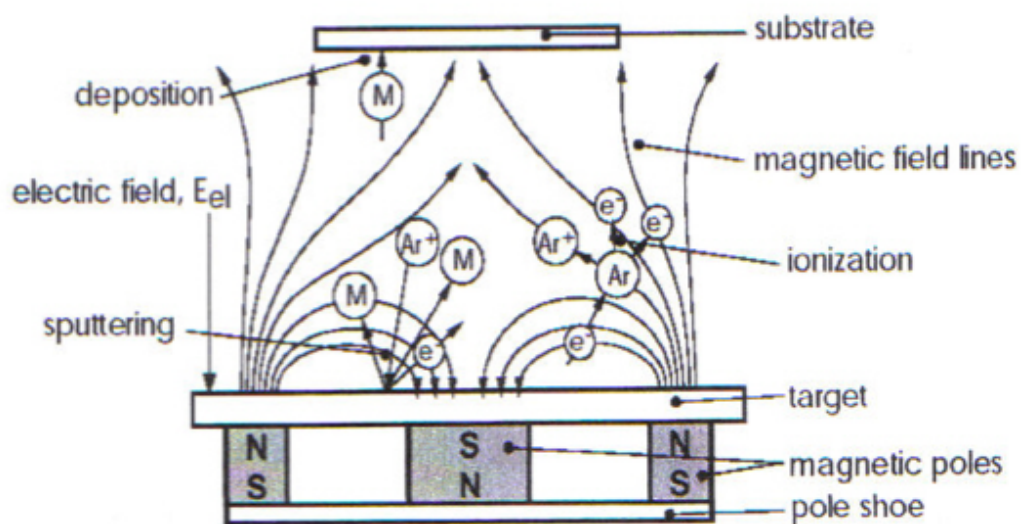
2.4 Magnetron-Sputtern

Über das Magnetron - bestehend im wesentlichen aus einem wassergekühlten Target und einem auf der Rückseite des Targets angeordneten Permanentmagneten (Abb. 2.6) - wird die Kombination eines elektrischen und eines magnetischen Felds gezielt ausgenutzt, um die Elektronen in einem gewissen räumlichen Bereich nah am Target zu konzentrieren, und dort eine höhere Ionisierung des Gases zu erreichen. Dies ermöglicht die Reduzierung der Entladungsspannung auf typische Werte von 300 bis 800 V [16,17] und somit eine deutlich reduzierte thermische Belastung des Substrats bei erhöhter Sputterausbeute.

Die Magnetronsysteme können in balancierte und in unbalancierte Konfigurationen eingeteilt werden. Bei der balancierten Konfiguration sind die Magnete hinter dem Target so angebracht, dass sich die magnetischen Feldlinien über dem Target zwischen den inneren und äußeren Magneten schließen (Abb. 2.6 a). In dieser Anordnung erfolgt die Entladung durch das magnetische Feld begrenzt nahe an der Kathodenoberfläche. Die Folge ist ein geringeres Bombardement des wachsenden Filmes durch energetische Teilchen und somit eine weniger stark ausgeprägte strukturelle Beeinflussung der Schicht. Im Gegensatz dazu werden bei der unbalancierten Magnetron-Konfiguration die Magnetfeldlinien teilweise zum Substrat hin geöffnet (Abb. 2.6 b). Dies kann entweder durch die Verwendung ungleich starker innerer und äußerer Magnete oder durch zusätzliche elektromagnetische Spulen erzielt werden. Infolgedessen bewegen sich die Sekundarelektronen von der Kathode weg; dadurch wird die Substratoberfläche von niederenergetischen Ionen bombardiert, und somit können dichte Schichtstrukturen ausgebildet werden [17].



(a)



(b)

Abb. 2.6: Schematischer Aufbau (a) eines balancierten, (b) eines unbalancierten Magnetronsystems [15,17].

Der Teilchenbeschuss des Substrats kann durch Anlegen einer Biasspannung verstärkt werden. Dabei wird der Substrathalter an ein niedriges negatives Potential (20-200 V) gelegt. Über die Höhe dieser Biasspannung können die Schichteigenschaften gezielt beeinflusst werden.

Der wesentliche Nachteil des Magnetron-Sputterns ist der infolge der ringförmigen Elektronenkonzentration ungleichmäßig verteilte Materialabtrag, wodurch nur ein Ausnutzungsgrad unter 35% erreicht wird.

2.5 Reaktives Sputtern

Bei den bisher beschriebenen Verfahren stammen die schichtbildenden Atome ausschließlich vom Targetmaterial; solche Prozesse werden als nicht reaktives Sputtern bezeichnet. Wird dagegen einer der Schichtbestandteile mittels eines reaktiven Gases (z.B. O₂, N₂) beigeführt, spricht man von reaktivem Sputtern [16]. Die Anwendung eines reaktiven Sputterprozesses, z.B. zur Herstellung von Oxid- oder Nitridschichten, hat zwei grundlegende Vorteile: Erstens ermöglicht das Zerstäuben eines metallischen Targets eine hohe Abstäubrate, da viele Metalle eine höhere Sputterausbeute im Vergleich zu ihren Oxiden bzw. Nitriden haben. Zweitens sind die Herstellungskosten eines metallischen Targets geringer als die für Oxid- bzw. Nitridtargets [16,17].

Beim reaktiven Sputtern wird die hohe chemische Reaktivität zwischen den gesputterten Partikelchen und den reaktiven Gasteilchen ausgenutzt. Chemische Reaktionen treten aufgrund der großen mittleren freien Weglänge in der Gasphase kaum auf; vielmehr finden sie hauptsächlich an den festen Oberflächen (Substrat und/oder Target) statt. Geschieht die chemische Reaktion direkt am Target, so spricht man von einer sogenannten Targetvergiftung [18] und aufgrund der vorher besprochenen niedrigeren Sputterausbeute von Verbindungen im Vergleich zu Metallen verringert sich damit die Sputterrate. Durch die Zufuhr des Reaktivgases so nahe wie möglich ans Substrat, um die chemische Reaktion dort ablaufen zu lassen, kann die Wirkung der Targetvergiftung teilweise unterdrückt werden.

2.6 Gepulstes DC Sputtern

Reaktives DC-Sputtern ist oft begleitet von der Bildung von nicht bzw. schlecht leitfähigen Schichten auf der Targetoberfläche. Dies führt zu einer Akkumulation positiver Ladungen (Argonionen) und infolge dessen zu Überschlägen bzw. Bogenentladungen. Das Resultat ist eine erschwerte Abtragung von Partikelchen und die Bildung von Partikel (englisch Droplets). Die Letztgenannten bilden Defekte in der wachsenden Schicht und verschlechtern somit deren Eigenschaften.

Das Aufladen der Targetoberfläche kann durch die Anwendung einer gepulsten DC-Einspeisung reduziert werden. Abb. 2.6 zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf der Spannung beim asymmetrischen bipolar gepulsten DC Sputtern. Die Energiezufuhr zum Target wird nach einer Anzeit τ_{on} mit negativer Spannung (on-time) für eine bestimmte Auszeit τ_{rev} (reverse-time) abgeschaltet oder sogar ein positiver Puls gesetzt. Für die Dauer der Anzeit herrscht eine negative Spannung von einigen hundert Volt auf dem Target vor, und am Ende der Anzeit wird diese Spannung schließlich auf Null oder sogar in den positiven Bereich gesetzt, dies für eine Zeit (Auszeit) τ_{rev} lang. Da nun während der Auszeit keine negative Spannung mehr anliegt, können sich Elektronen und eventuell auch vorhandene negative Ionen zu der sich während der Anzeit gebildeten nichtleitenden Schicht bewegen und dort bestehende Aufladungen neutralisieren. Dieser Effekt kann durch „Umkehr“ der Spannung, in der Regel durch kurze positive Spannungsimpulse (etwa 20 V) in der Auszeit, verstärkt werden. Die Dauer der Anzeit und Auszeit bestimmen die niedrigste Frequenz (kritische Frequenz $f_c=1/(\tau_{cycle})$) und das maximale Tastverhältnis (Englisch duty cycle= τ_{on}/τ_{cycle}) für ein gepulstes DC-Sputtern.

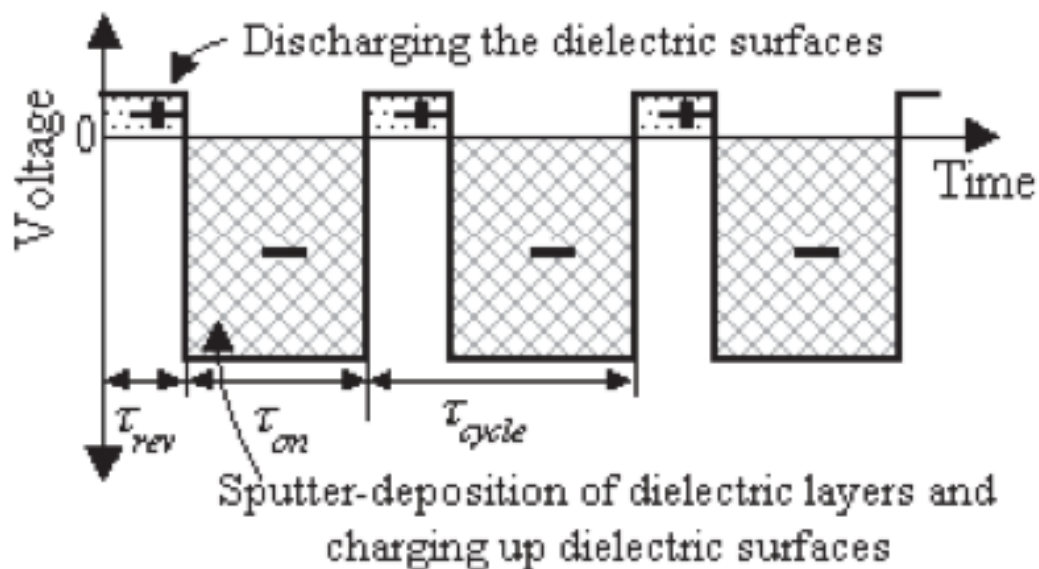


Abb. 2.6: Idealer Spannungsverlauf bei der Anwendung von asymmetrisch bipolar gepulstem DC-Sputtern [19], $\tau_{cycle} = \tau_{on} + \tau_{rev}$.

In dieser Diplomarbeit wurde bei dem Beschichtungsprozess sowohl die Leistung am Target als auch die Biasspannung am Substrat in einer gepulsten Einspeisung zugesetzt. Allgemein bewirkt das Anlegen einer negativen Polarität am Substrat ein Anziehen positiver Ionen; dies führt zu einer zusätzliche Reinigung der

Substratoberfläche und zum Aufwachsen von Schichten mit besserer Haftung, höherer Dichte und geringerer Oberflächenrauigkeit (siehe Kap. 3.2). Diese gewünschten Effekte werden noch durch den gepulsten Bias verstärkt. Der Grund liegt in der Natur des Pulsens, nämlich der Möglichkeit höhere Spannungen bzw. höhere Leistungsspitzen während der Anzeit und gleichzeitig die durchschnittliche Leistung für die gesamte Pulsperiode (Anzeit +Auszeit) unter einer akzeptablen Grenze zu halten. Ein anderer Vorteil der gepulsten Biasspannung ist die Reduzierung der unerwünschten Bogenentladung am Substrat.

3. Grundlagen der Schichtbildung

Die Bildung einer dünnen Schicht aus der Gasphase ist das Herzstück jedes Beschichtungsprozesses, da die auf dem Substrat kondensierenden ersten Atomlagen die Schichthaftung, die Schichtmorphologie und somit die Schichteigenschaften maßgeblich beeinflussen. Prinzipiell kann die Schichtbildung in die Prozesse Keimbildung, Keimwachstum und Schichtwachstum eingeteilt werden [20], die im folgenden kurz erörtert werden.

3.1 Keimbildung, Keim- und Schichtwachstum

Das Schichtwachstum resultiert aus dem Ablauf folgender Prozesse:

- Auftreffen der Spezies am Substrat
- Keimbildungsprozesse
- Wachstum der Keime zur Schicht
- Reifungsprozesse

Eine Voraussetzung für das Schichtwachstum ist also, dass schichtbildende Atome aus der Gasphase auf der Substratoberfläche auftreffen. Dabei können sie entweder reflektiert oder - wenn sie genügend Energie an das Substratgitter abgeben – als sogenannte Adatome adsorbiert werden. Die Adatome diffundieren nun auf der Substratoberfläche, bis sie wieder desorbieren oder auf andere Adatome treffen; dabei können sie bei ausreichender Auftreffrate Cluster bilden, welche durch Anlagerung von weiteren diffundierenden Adatomen oder durch direktes Auftreffen von Atomen aus der Dampfphase bis zum wachstumsfähigen kritischen Keim wachsen können. Die Keime, die bevorzugt an aktive Stellen der Oberfläche entstehen (z.B. an Defekten, an adsorbierten Verunreinigungen oder Einschlüssen in der Substratoberfläche), wachsen durch weitere Anlagerung von Adatomen zu

Inseln, die sich schließlich berühren, koaleszieren und so eine zusammenhängende Schicht bilden [20]. In Abb. 3.1 sind die grundlegenden Reaktionen beim Auftreffen eines Atoms auf dem Substrat schematisch dargestellt.

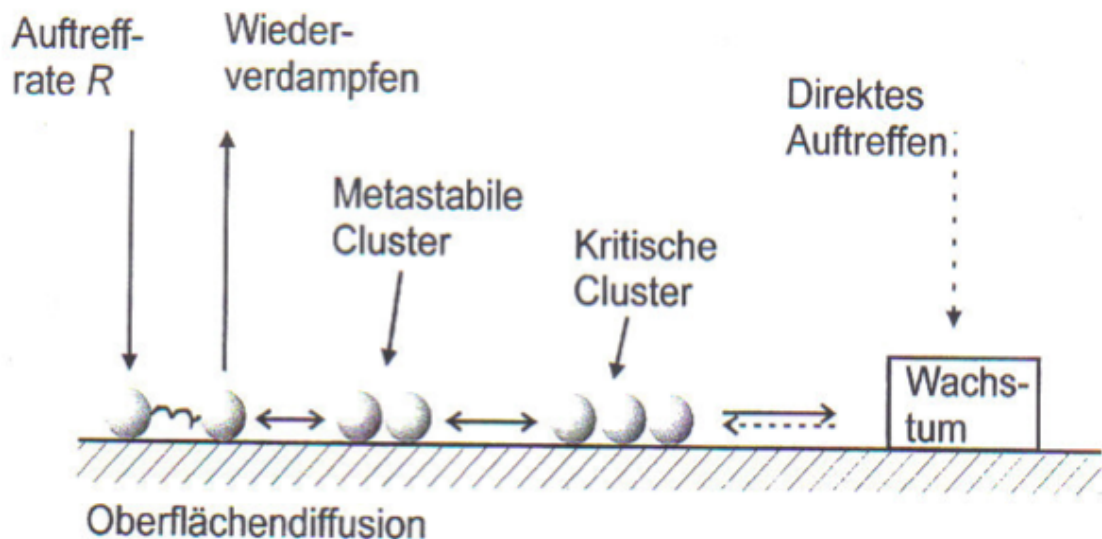


Abb. 3.1: Grundlagenprozesse des Schichtwachstums auf einer Substratoberfläche [20].

Die Beweglichkeit der Adatome auf der Substratoberfläche wird durch ihre kinetische Energie, die Substrattemperatur und die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adatom und Substrat bestimmt. Die Aktivierungsenergie für die an der Substratoberfläche ablaufenden Diffusionsprozesse hängt somit stark mit der Substrattemperatur und der kinetischen Energie der Adatome zusammen. Je höher die kinetische Energie und die Substrattemperatur sind, desto leichter können Diffusionsprozesse aktiviert werden. Andererseits hat das Verhältnis zwischen Oberflächenenergie der Keime, der Grenzflächenenergie und der Oberflächenenergie des Substrats Einfluss auf den Wachstumsprozess. Ist die Oberflächenenergie des Substrats größer als die Summe der Oberflächenenergie der Keime und der Grenzflächenenergie, so sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat sehr groß. In diesem Fall baut sich eine Atomlage vollständiger Bedeckung auf dem Substrat auf. Der Aufbau neuer Atomlagen beginnt immer erst dann, wenn die vorherige Lage komplettiert worden ist. Diese Filmbildung durch zweidimensionales Wachstum einzelner Schichten wird als Frank-Van-der-Merwe Lagenwachstum bezeichnet (Abb. 3.2 a). Im umgekehrten Fall, wenn die Summe aus der Oberflächenenergie der Keime und der Grenzflächenenergie größer ist als die Oberflächenenergie des Substrats, ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat geringer als die Wechselwirkung zwischen den

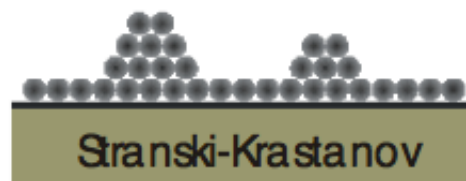
Adsorbatteilchen. Aufgrund der Mobilität der Adsorbatteilchen auf der Substratoberfläche sammelt sich in diesem Fall das Filmmaterial im Verlauf des Wachstums in dreidimensionalen Keimen, die auf dem Substrat Inseln bilden. Dieser Wachstumsmechanismus wird als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet (Abb. 3.2 b). Neben diesen beiden Wachstumsmechanismen beobachtet man manchmal nach schichtweisem Aufwachsen einer oder mehrerer Atomlagen eine nachfolgende Inselbildung. Dieser Fall wird als Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet (Abb. 3.2 c) [20,21].



(a)



(b)



(c)

Abb. 3.2: Schematische Darstellung der drei Kristallwachstumstypen. a) Frank-Van-der-Merwe, b) Volmer-Weber, c) Stranski-Krastanov [21].

3.2 Strukturzonenmodelle

Strukturzonenmodelle sind ein geeignetes Mittel, um die Beziehung zwischen dem Gefüge von im Vakuum abgeschiedenen Schichten und wichtigen Depositionsparametern zu veranschaulichen. Das Schichtwachstum und die Ausbildung einer Schichtstruktur sind im Wesentlichen von der Rauigkeit der Substratoberfläche, den Aktivierungsenergien für Oberfläche- und Volumendiffusion der Schichtatome und von den Wechselwirkungen zwischen Schichtatomen und Substrat abhängig (siehe Kap 3.1) [20].

Die einfallenden Spezies des Beschichtungsmaterials weisen im Allgemeinen eine Vorzugsrichtung auf, dadurch bewirkt die Rauigkeit der Substratoberfläche ein ungleichmäßiges Aufwachsen der Schicht. Der dabei auftretende Abschattungseffekt führt zur Entstehung poröser Strukturen, die jedoch durch Diffusion ausgeglichen werden können. Wie bereits im Kapitel 3.1 erklärt wurde, kann die Substrattemperatur T_S bzw. die Substrattemperatur bezogen auf die Schmelztemperatur T_S/T_M (homologe Temperatur) als Maß für die Aktivierungsenergien, die für den Diffusionsprozess notwendig sind, einbezogen werden.

Das erste Strukturzonenmodell wurde im Jahr 1969 von Movchan und Demchishin entwickelt [20,21]. Sie beobachteten für aufgedampfte Schichten aus verschiedenen Materialien drei charakteristische Gefügeformen und stellten diese in Abhängigkeit der homologen Temperatur T_S/T_M dar (Abb. 3.3). Jede Zone hat ein eigenes charakteristisches Gefüge mit entsprechenden physikalischen Eigenschaften. In der ersten Zone findet aufgrund der niedrigen Temperatur kaum Diffusion statt. Dadurch können die Abschattungseffekte nicht ausgeglichen werden. Es bilden sich dementsprechend poröse Strukturen mit nadelförmigen Kristalliten aus. Bei hoher Temperatur beginnt die zweite Zone, welche - begünstigt durch Oberflächendiffusion - durch eine dichte kolumnare Struktur charakterisiert ist. Bei höherer Temperatur kann schließlich in der dritten Zone Volumendiffusion ablaufen, und es entsteht ein dichtes, rekristallisiertes Gefüge.

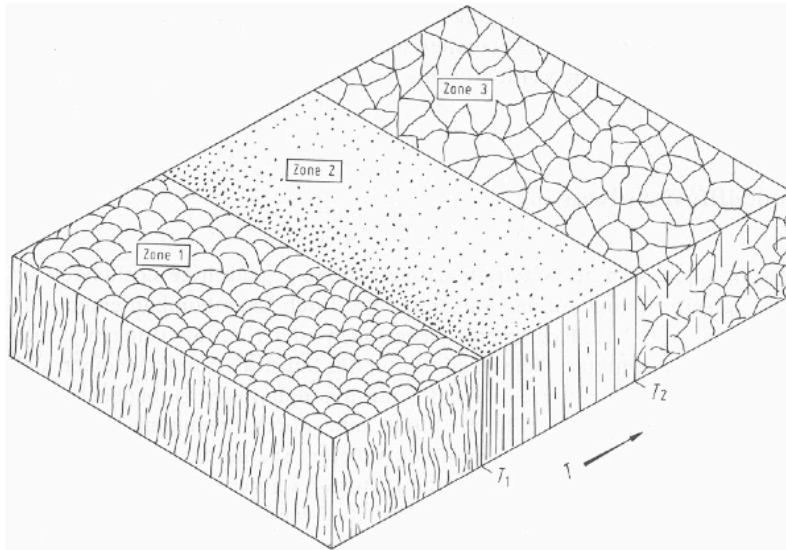


Abb. 3.3: Strukturzonenmodell nach Movchan und Demchishin [21].

Im Unterschied zum Aufdampfen sind beim Sputtern neben den relevanten Parametern Substrat- und Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials weitere Parameter zu berücksichtigen. Thornton erweiterte das Strukturzonendiagramm von Movchan und Demchishin im Jahr 1974 für den Fall gesputterter Metallschichten um eine zusätzliche Achse, um den Effekt des Sputtergasdrucks mit einzubeziehen (Abb.3.4) [21]. Dabei fügte er zwischen den Zonen 1 und 2 eine Übergangszone T ein, die durch ein faserförmiges dicht gepacktes Gefüge mit glatter Oberfläche gekennzeichnet ist. In Zone 1 reicht die Beweglichkeit der Adatome aufgrund niedriger Temperatur nicht aus, um Abschattungseffekte auszugleichen. Das Gefüge besteht aus kegelförmigen Kristalliten und ist durch Poren an den Korngrenzen charakterisiert. Die Schichten sind porös und weisen eine hohe Rauigkeit auf. Aufgrund der erhöhten Mobilität der Adatome bildet sich im Übergangsbereich (Zone T) eine dichtere, faserförmige Struktur aus. Hier sind die Abschattungseffekte teilweise durch Oberflächendiffusion behoben. In Zone 2 ist die homologe Temperatur ausreichend hoch, sodass Oberflächendiffusionseffekte bestimmend sind. Diese Zone zeichnet sich durch eine hohe Packungsdichte und glatte Oberfläche aus. Das Gefüge der Zone 3 wird von Volumendifusionsprozessen dominiert und ist dicht und grobkörnig.

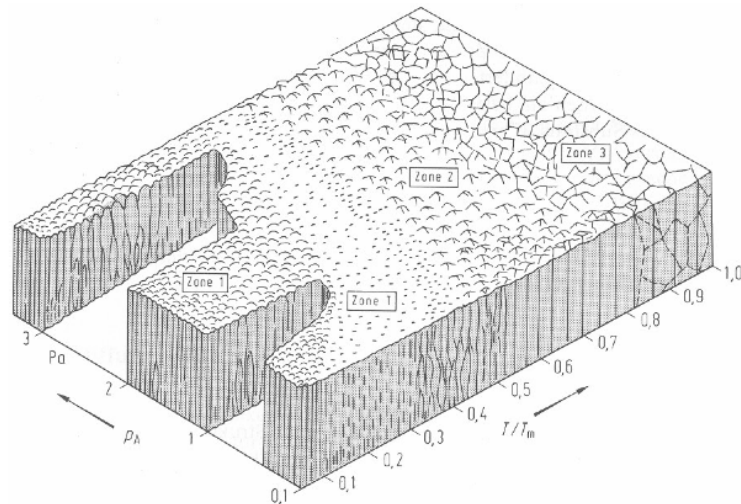


Abb. 3.4: Strukturzonenmodell nach Thornton [21].

Durch das Anlegen einer zusätzlichen Biasspannung werden die Ionen aus dem Plasma auf das Substrat beschleunigt, dies führt zu einer Verdichtung des aufwachsenden Gefüges. Die Grenze zwischen den Zonen 1 und T verschiebt sich dadurch zu niedrigeren Temperaturen, je höher die Teilchenenergie ist. Dieser Effekt wurde 1984 von Messier et al. in einem erweiterten Strukturzonendiagramm beschrieben (Abb. 3.5) [21].

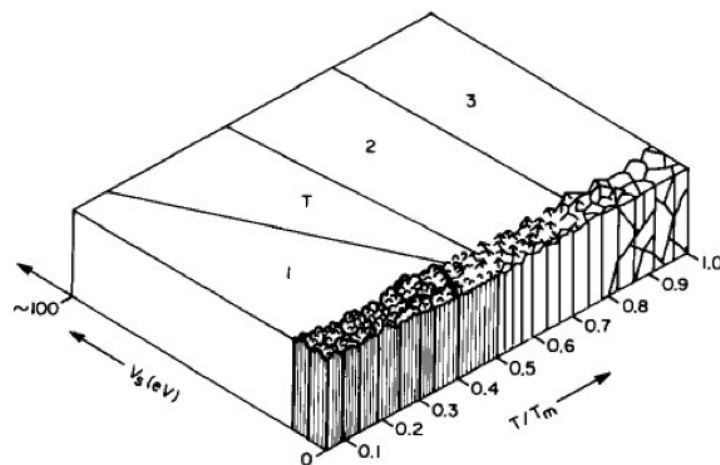


Abb. 3.5: Strukturzonenmodell nach Messier et al. [21].

Strukturzonenmodelle sind ein gutes Hilfsmittel für eine qualitative Beschreibung der Schichtstruktur, allerdings können keine quantitativen Aussagen über die Mechanismen des Schichtwachstums getroffen werden. Dafür müssen neben der homologen Temperatur, dem Prozessgasdruck oder der Biasspannung weitere Faktoren berücksichtigt werden, wie z.B. Vorbehandlung und Rauigkeit der Substratoberfläche sowie Verunreinigungen in der Sputterkammer.

4. Experimentelle Details

4.1 Schichtherstellung

4.1.1 Anlagenbeschreibung

Die in dieser Arbeit untersuchten PVD-Schichten wurden mittels einer gepulsten DC Zerstäubung-Laborbeschichtungsanlage, welche eine unbalanzierte Magnetronanordnung besitzt, hergestellt. Die Beschichtungen erfolgten reaktiv mit Argon als Arbeitsgas und Stickstoff und/oder Sauerstoff als Reaktivgasen. Abb. 4.1 zeigt eine Fotografie dieser Beschichtungsanlage.

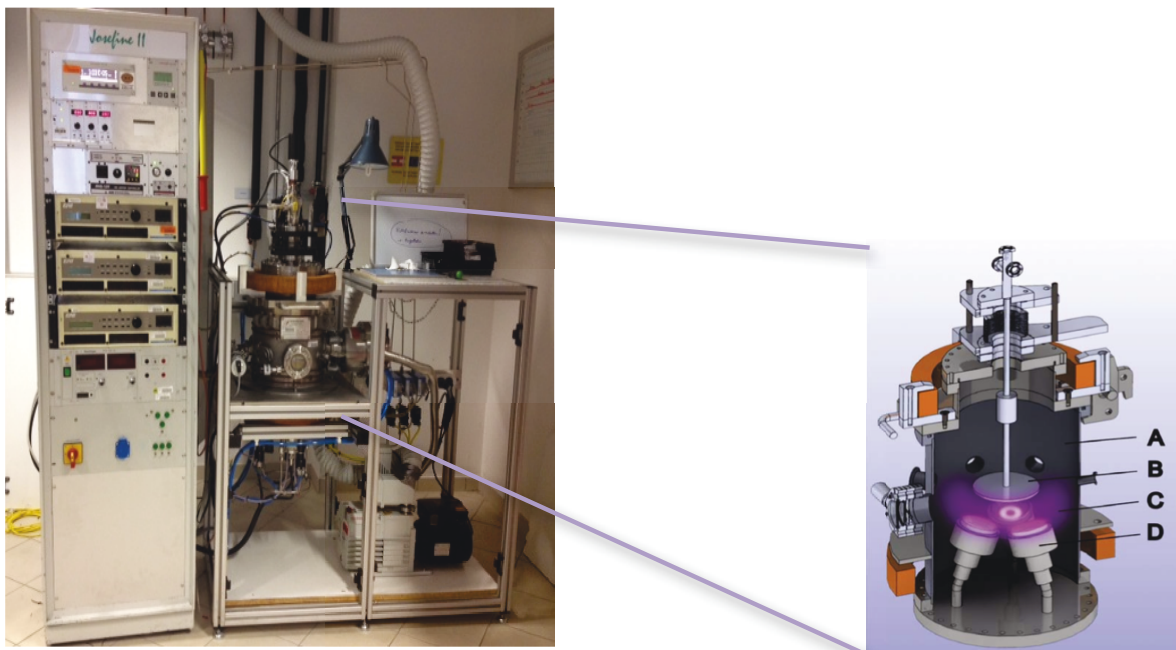


Abb. 4.1: Aufnahme der DC/gepulsten DC Sputteranlage “Josefine II” und schematische Ansicht der Beschichtungskammer [22] mit der zylindrische Vakuumkammer aus nichtrostendem Stahl (A), dem rotierende Substrathalter (B), dem brennende Plasma zwischen Substrathalter und Magnetrons (C) und den drei Magnetronskathoden (D).

Das Kernstück der Anlage, die Beschichtungskammer (Rezipient), ein aus nichtrostendem Stahl angefertigtes zylindrisches Gefäß ($\varnothing 380 \times 235$ mm), wird mit Hilfe eines Pumpensystems bestehend aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vacuum Duo 20, Saugvermögen $24 \text{ m}^3/\text{h N}_2$) und einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum TMH 521 P, Saugvermögen 300 l/s N_2) evakuiert. In die Bodenplatte des Rezipienten sind drei mit Blendensystemen ausgestattete Magnetrons (AJA A320 XP mit 2“ Durchmesser) eingebaut, die jeweils ein Sputtertarget aufnehmen können. An der Deckplatte des Rezipienten ist ein

Substrattisch zur Aufnahme der rotierenden Substrathalter angebracht. Der Abstand zwischen Target und Substrathalter beträgt ca. 75 mm. Da die Substratoberflächen nach unten gerichtet sind, wird eine unerwünschte Ablagerung von Partikeln weitgehend vermieden. Die Substrate können auf eine Temperatur von bis zu 800° C beheizt werden.

Die drei Magnetrons sind mit zwei asymmetrisch bipolar gepulsten DC Generatoren (MKS ENI RPG-50, maximale Leistung 5 KW, programmierbare Frequenz 50-250 kHz, Tastverhältnis von 40%) betrieben, wobei ein Generator für zwei Magnetrons bzw. zwei Targets (in dieser Arbeit zwei TiAl Targets) verwendet wird. Der zweite Generator versorgt das dritte Target (das für die Dauer der Beschichtungen in dieser Arbeit stets abgeblendet blieb). Ein dritter MKS ENI RPG-50 Generator wird für das Plasmaätzen des Substrats mit gepulster Biasspannung verwendet.

Die Steuerung der am Beschichtungsprozess beteiligten Gase erfolgt über Massenflussregler. Als Arbeitsgas wird Argon verwendet, zusätzlich stehen zwei weitere Gaszuführungen für Reaktivgase (N_2 , O_2) zu Verfügung.

4.1.2 Substrate und Targets

Um Erkenntnisse über ein neuartiges Schichtmaterial zu gewinnen, empfiehlt es sich, auf Substratmaterialien, deren Eigenschaften gut bekannt sind, zurückzugreifen, um die Charakterisierung zu erleichtern. Aus diesem Grunde wurden in dieser Arbeit ausschließlich Substrate (20 mm × 7 mm) aus Silizium mit der Orientierung (100) beschichtet. Des Weiteren ist für einen späteren problemlosen Einsatz der beschichteten Werkzeuge oder Bauteile eine gute Haftung der Schicht auf den verwendeten Substraten vorausgesetzt. Da die Haftung der wachsenden Schicht durch Staubpartikel oder Rückstände von Fetten und Ölen drastisch verschlechtert werden kann, wurden alle Substrate in dieser Arbeit - vor dem Einbringen in den Rezipienten - in einem Ultraschallbad 10 min bei Raumtemperatur mit Azeton und anschließend mit Ethanol gereinigt.

Als Targets dienten zwei pulvermetallurgisch hergestellte Titan-Aluminium Ronden mit einem atomaren Verhältnis von Al/Ti = 60/40. Diese Targets mit einem Durchmesser von 2" wurden von der Firma Plansee hergestellt und kurz vor dem Beschichtungsprozess durch Vorsputtern mit geschlossener Blende gereinigt.

4.1.3 Beschichtungsprozess

Für die Schichtentwicklung wurden zwei Beschichtungsserien ausgeführt. Das verfolgte Ziel war, eine möglichst breite Zusammensetzung ausgehend von der Nitrid- zur Oxid-Seite abzudecken.

Die erste Serie (TiAlN+O₂) erfolgte mit einem konstanten Stickstofffluss von 7,5 sccm; der Sauerstofffluss wurde auf 0, 1, 1,5, 2 und 2,5 sccm für fünf unterschiedliche Beschichtungsvorgänge gesetzt. Für die zweite Serie (TiAlO+N₂) erfolgte dies genau umgekehrt: der Sauerstofffluss wurde mit 2 sccm konstant gehalten und der Stickstofffluss auf 0, 1, 2, 3,2, 4,5 und 6 sccm für sechs Beschichtungsläufe gesetzt. Die entsprechenden Partialdrucke sind in Tab. 4.1 wiedergegeben. Die unterschiedlichen Gasflüsse bei jedem Beschichtungsvorgang wurden so gewählt, dass mit dem Argonfluss die Summe der entsprechenden Partialdrucke gleich 0,8 Pa ist ($p_T = \sum p_X$ mit $X = \text{Ar}, \text{O}_2, \text{N}_2$).

Um die gewünschten Schichten herzustellen, mussten folgende Arbeitsschritte durchgeführt werden:

- Anbringen der Substrate am Substrathalter.
- Einschalten der Pumpsysteme und Beginn des Evakuierungsprozesses des Rezipienten. Nach Erreichen eines Druckes kleiner als 2×10^{-3} Pa wurde das Substrat auf die Zieltemperatur aufgeheizt (siehe Tab. 4.1) und die Rotationsgeschwindigkeit des Substrathalters auf 20 U/min gesetzt. Sobald die Aufheizphase abgeschlossen war, wurde bis zu einem Restgasdruck kleiner als 2×10^{-3} Pa weiterevakuiert.
- Vorsputtern der Targets gegen die Blenden für die Dauer von 5 Minuten. Dies erfolgte bei einem Strom von 0,1 A pro Target und einem Argondruck von 0,4 Pa. Damit werden eventuelle Verunreinigungen an der Targetoberfläche entfernt.
- Ionenätzen der Substrate für etwa 10 Minuten. In einer Argon Atmosphäre (175 sccm) wurde ein Plasma zwischen Substrat und Rezipientenwand gezündet, wobei Ätzspannung und Frequenz auf -500 V und 250 kHz gesetzt wurden. Daraus resultierte ein Ätzstrom von etwa 0,85 A.
- Starten des Beschichtungsprozesses. Nach Zünden des Magnetronplasmas und Einstellen der Leistung (250 kHz, Tastverhältnis 40%, 0,5 A pro Target) wurde die gewünschte Biasspannung am Substrat eingelegt (siehe Tab. 4.1), bei ebenfalls asymmetrischer bipolar gepulster DC Einspeisung (250 kHz,

Tastverhältnis 40%). Die restlichen Parameter wie Gasdruck (Ar+N₂+O₂) wurden eingestellt, und dann wurde die Blende geöffnet.

- Kontrollieren der Einstellungen und gegebenenfalls Nachregelung.
- Beendigung der Beschichtung. Der Ausbau der Substrate aus dem Rezipienten erfolgt erst, wenn diese auf eine Temperatur kleiner als 60°C abgekühlt waren.

Tab. 4.1: Übersicht über die verwendeten Beschichtungsparameter.

TiAlN+O ₂					
N°	pN ₂ [Pa]	pO ₂ [Pa]	Bias [V]	Temp. [°C]	Zeit [min]
1	0,3	0	-115	350	30
2	0,3	0,03	-115	350	90
3	0,3	0,06	-115	350	52
4	0,3	0,08	-115	350	52
5	0,3	0,1	-115	350	52

TiAlO+N ₂					
N°	pO ₂ [Pa]	pN ₂ [Pa]	Bias [V]	Temp. [°C]	Zeit [min]
1	0,08	0	-100	500	60
2	0,08	0,08	-100	500	60
3	0,08	0,12	-100	500	60
4	0,08	0,16	-100	500	60
5	0,08	0,2	-100	500	60
6	0,08	0,25	-100	500	60

4.2 Schichtcharakterisierung

4.2.1 Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke wurde mit der Kalottenschliffmethode [23] bestimmt, welche in Abb. 4.2 schematisch dargestellt ist. Diese Methode ist einfach und schnell ausführbar mit einer Genauigkeit von 2-5% für Schichtdicken im Bereich von 0,3-10 µm [23,24].

Eine mit Diamantpaste benetzte rotierende Stahlkugel bekannten Durchmessers (∅ 25,4) trägt an einer Stelle des beschichteten Substrats eine definierte Zeit Material ab, sodass eine muldenförmige Schleifmarke (Kalotte) entsteht, die durch die Schicht hindurch bis in das Substratmaterial reicht (Abb. 4.3). Anhand des so entstandenen

Schrägschliffes der Schicht kann nun nach einfacher Längenmessung der Kalottendurchmesser unter einem Messmikroskop die Schichtdicke hinreichend genau berechnet werden [23] (s. Gleichung (4.1)).

$$t_c = \frac{D_0^2 - D_i^2}{4D} \quad (4.1)$$

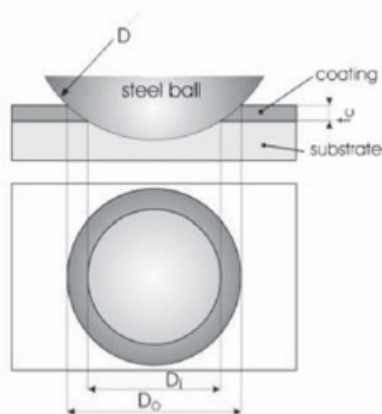


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Kalottenschliffmethode [23].

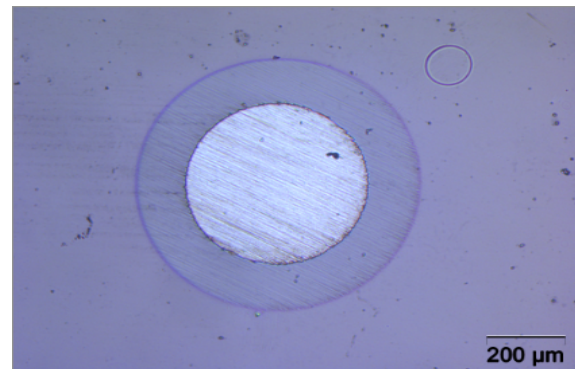


Abb. 4.3: Kalotte auf einer TiAlNO-Schicht.

4.2.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichten wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX) bestimmt. Eine Oxford Instruments INCA EDX-Einheit, die in einem Rasterelektronenmikroskop (REM, Zeiss EVO-50) eingebaut ist, wurde für diese Untersuchung verwendet.

4.2.3 Kristallographischer Aufbau

Neben der chemischen Zusammensetzung spielt die Feinstruktur der abgeschiedenen Schichten eine bedeutende Rolle. Die Schichteigenschaften unterscheiden sich je nach vorhandener kristalliner Phase, Korngröße, Gitterparameter sowie Textur [25]. Die Untersuchungen des kristallographischen Aufbaus wurden mit einem Röntgendiffraktometer (XRD) des Typs Bruker-AXS D8 Advance in einer Bragg-Brentano Anordnung zwischen 30 und 80° (2θ Winkel) durchgeführt. Die von der Probe gebeugten Röntgenstrahlen (Cu-Kα, 0,154056 nm) werden mit einem Detektor aufgenommen und das resultierende Spektrum computergestützt erfasst. Die Beugung erfolgt immer dann, wenn die Bragg'sche Bedingung (siehe Gleichung (4.2)) erfüllt ist [25,26].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (4.2)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge, n die Ordnung der Interferenz (eine ganze positive Zahl), d_{hkl} der Netzebenenabstand und Θ der Beugungswinkel. Die Prozessparameter für die XRD-Messungen sind in Tab. 4.2 zusammengefasst und werden konstant gehalten für alle Messungen.

Tab. 4.2: Parameter für die durchgeführten XRD-Messungen.

λ Cu-K α [nm]	Spannung [kV]	Anodenstrom [mA]	Zeitschritt [s]	Schrittweite [°]	Winkelbereich [°]
0,154056	40	40	1,2	0,02	30-80

4.2.4 Chemische Struktur

Die Untersuchung der chemischen Bindungsverhältnisse der verschiedenen Spezies in der abgeschiedenen Schicht wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Das XPS-Verfahren ist eine etablierte zerstörungsfreie oberflächenempfindliche Methode, die neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Festkörpern [27,28] erlaubt - was in dieser Arbeit relevant ist - Aussagen über den chemischen Bindungszustand eines Elementes zu machen.

Das physikalische Prinzip des XPS-Verfahrens beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, bei dem Elektronen aus den inneren Orbitalen (Rumpfelektronen) durch die Absorption von Röntgenphotonen aus einem Festkörper gelöst werden [28]. Die Elektronen verlassen das Material mit einer kinetischen Energie, die der Photonenenergie vermindert um die zum Austritt nötige Energie entspricht, wodurch auf die Bindungsenergie des jeweiligen Elektrons geschlossen werden kann. Die Bindungsenergie hängt neben der Art des Atoms auch von dessen chemischer Umgebung ab. Befindet es sich in elektronegativer Umgebung (Nachbaratome, die Valenzelektronen an sich ziehen), haben in der Regel die Rumpfelektronen eine höhere Bindungsenergie, da der Beitrag zur Abschirmung des Kernpotentials durch die Valenzelektronen schwächer wird. Umgekehrt besitzen in der Regel die Rumpfelektronen eine niedrigere Bindungsenergie, wenn sich das Atom in einer Umgebung mit niedrigerer Elektronegativität befindet. Die beobachtete Verschiebung der Bindungsenergie wird auch „chemische Verschiebung“ bezeichnet (englisch „chemical shift“) [27,28].

Die XPS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am Institut für Oberflächentechnologien und Photonik der JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft an einem Multiprobe UHV-surface-analysis system (Omicron Nanotechnology) durchgeführt. Zur Anregung der Elektronen wurde monochromatisierte Al-K α -Strahlung (Energie 1486,7 eV) verwendet. Zur energieseparierten Detektion können die Elektronen über ein elektrostatisches Linsensystem auf einen hemisphärischen Analysator (EA 125) geleitet werden. Dort geladen werden nur Elektronen mit bestimmten kinetischen Energien zu dem Channeltron Elektronendetektor durchgelassen. Diese Energie (englisch „pass energy“) bestimmt die Energieauflösung des Gerätes [29]. Über die Variation der Bremsspannung mit einer bestimmten Schrittweite werden nach und nach Photoelektronen verschiedener Energie detektiert und das Spektrum wird aufgezeichnet. Die XPS-Anlage wurde nach NIST-Standard [30] mit den Elementen Gold, Silber und Kupfer kalibriert. Die Transmissionsfunktion des Analysators wurde ebenfalls durch Messungen an Gold, Silber und Kupfer bestimmt. Tabelle 4.3 fasst die für alle XPS-Messungen verwendeten Parameter zusammen.

Tab. 4.3: Parameter für XPS-Messungen.

Quelle	Linsen Modus	Analysator Modus	Energie Schrittweite	Energiebereich
Al K α 1486,7 eV	Standard	FAT: Pass energy Detailscan 20 eV	0,02 eV	von -2 eV bis 1400 eV

Um die gebildeten Oxide zu identifizieren, wurden ergänzend zu den XPS-Messungen Raman Spektroskopie Messungen mit Hilfe eines Jobin-Yvon Horiba Dilor Raman Spektroskops mit einer Wellenlänge von 532,2 nm (Nd:YAG Laser) durchgeführt. Die aufgenommenen Daten wurde mit Hilfe von Gauss-Peaks [31] gefittet.

4.2.5 Nanohärtemessung

Die Schichthärte stellt im Hinblick auf die Verschleißigenschaften von beschichteten Werkzeugen einen wichtigen Kennwert dar. Die Härtemessung bei dünnen Schichten ist stets mit einer Reihe von messtechnischen Schwierigkeiten behaftet. Es wird davon ausgegangen, dass bei Eindringtiefen des Indentors von maximal 1/10 der Schichtdicke annähernd unverfälschte Härtewerte der Schicht gemessen werden [32]. Bei größeren Eindringtiefen wirken in zunehmendem Maße Substrateinflüsse

auf das Messergebnis [32,33]. Folglich müssen bei dünnen Schichten die Härtemessungen mit kleinen Prüflasten erfolgen.

In dieser Arbeit wurde die Schichthärten und die Elastizitätsmoduli (E-Modul) der dünnen Schichten mit Hilfe ein UMIS Nanoindenters bestimmt. Ein mit einem dreiseitigen pyramidalen Diamant bestückter Indenter (Berkovich Indenter mit Spitzeradius kleiner als $0,1 \mu\text{m}$) wird in die zu prüfende Oberfläche hineingedrückt und die resultierende Eindringtiefe - relativ zur Oberfläche - automatisch gemessen. Die Messungen wurden mit abnehmenden Prüflasten - beginnend bei 30 mN - in 1 mN Schritten durchgeführt. Aus der Belastungskurve lässt sich die Härte und aus der Entlastungskurve der Elastizitätsmodul des geprüften Probenvolumens mit Hilfe der Software bestimmen (siehe Abb. 4.4) [34]. Die Härte und der Elastizitätsmodul der Schicht ergeben sich dann als arithmetischer Mittelwert aus den gemessenen Werten.

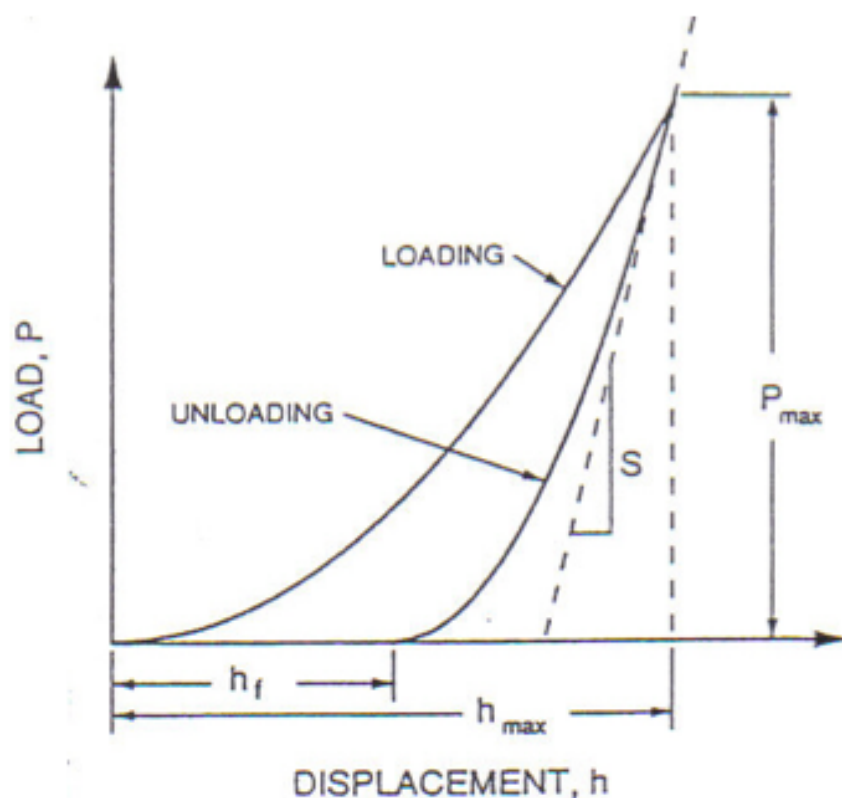


Abb. 4.4: Belastungs-Entlastung-Kurve einer Härtemessung am Nanoindenter [35]. P_{\max} : maximale Belastung; h_{\max} : Eindringtiefe bei P_{\max} ; h_f : Eindringtiefe nach vollständiger Entlastung; S : Steifigkeit bei Beginn der Entlastung.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Beschichtungsrate

Die ermittelte Schichtdicke ergab für die erste Serie (TiAlN+O₂) Werte zwischen 1,8 und 4,1 µm und für die zweite Serie (TiAlO+N₂) Werte zwischen 2,1 und 4,0 µm (s. Tab. 5.1). Die Beschichtungsrate wurde aus dem Verhältnis der experimentell ermittelten Schichtdicke zur entsprechenden Beschichtungszeit berechnet. Abb. 5.1 zeigt deren Verlauf in Abhängigkeit von Partialdruck P_{N₂} bzw. P_{O₂} für beide Beschichtungsserien. Die zwei Serien zeigen einen ähnlichen Verlauf der Beschichtungsrate. Für den nichtreaktiven Prozess (d.h. P_{N₂} bzw. P_{O₂} gleich Null) hat die Beschichtungsrate den höchsten Wert 1,5 bzw. 1,3 nm/s. Mit zunehmenden Partialdrucken werden die Beschichtungsraten allgemein kleiner. Die Abnahme der Beschichtungsrate bei steigendem Partialdruck des reaktiven Arbeitsgases ist auf die Bildung dünner Verbindungsschichten auf dem metallischen Target (z.B. Metalloxid, -nitrid und oxidnitrid) zurückzuführen. Da die Sputterausbeute für diese Verbindungen zumeist deutlich geringer ist als beim metallischen Target, sinkt auch die Beschichtungsrate, man spricht von reaktivem Sputtermodus [36-38]. Für die TiAlO+N₂ Serie - ab einem Stickstoffpartialdruck von circa 0,1 Pa - bleibt die Beschichtungsrate mit 0,7 nm/s ungefähr konstant. Das wiederum ist auch ein Zeichen des stabilen reaktiven Sputtermodus [37].

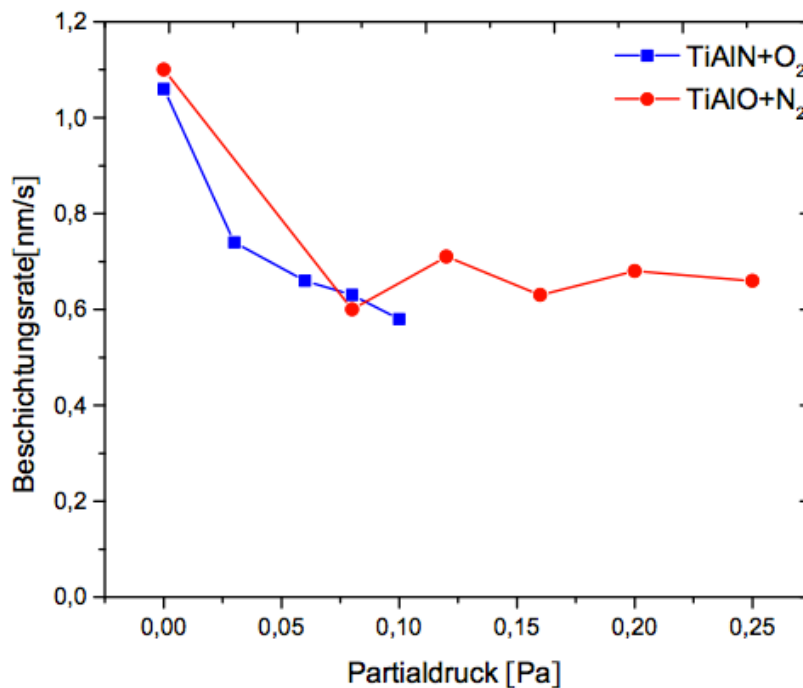


Abb. 5.1: Beschichtungsrate in Abhängigkeit des Partialdrucks von Sauerstoff bzw. Stickstoff.

Die Tatsache, dass eine mögliche Verbindungsschicht auf dem Target wachsen kann, rechtfertigt die Wahl der gepulsten DC Einspeisung für die Beschichtungen in dieser Arbeit (vgl. Kap. 2.6).

5.2 Chemische Zusammensetzung

Die Ergebnisse der EDX-Messungen sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

TiAlN+O₂

Die chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichten der Serie TiAlN+O₂ - ermittelt mittels EDX-Messungen - ist in Abb. 5.2 als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks P_{O₂} gezeigt.

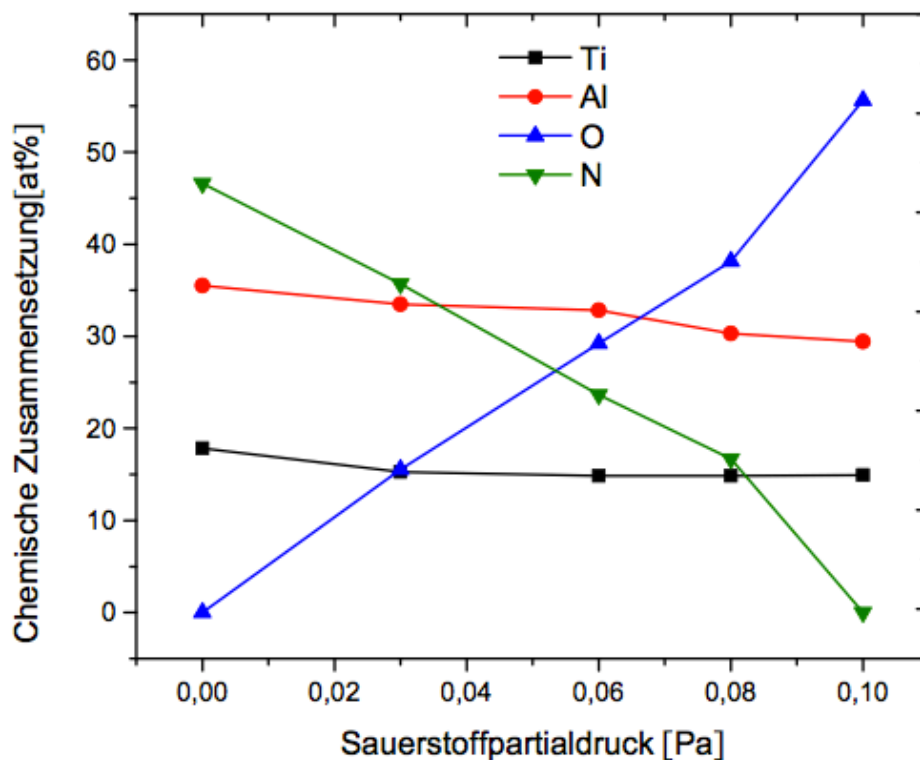


Abb. 5.2: Chemische Zusammensetzung (ermittelt mittels EDX) für die Schichten der TiAlN+O₂ Serie.

Das Al/(Al+Ti)-Verhältnis bleibt für alle Schichten praktisch konstant bei circa $0,67 \pm 0,01$. Dieser Wert ist um 0,07 größer als es der Zusammensetzung des Targets entspricht. Der geringfügige Unterschied in der Zusammensetzung von Schicht und Target ist eine Konsequenz der größeren Sputterausbeute von Al im Vergleich zu Ti. Für den Fall des reaktiven Sputtermodus besitzt auch Aluminiumnitrid/oxid im Vergleich zu Titanitrid/oxid eine größere Sputterausbeute [39]. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck nimmt der Gehalt an Sauerstoff in der Schicht kontinuierlich auf Kosten des Stickstoffgehalts zu. In der mit P_{O_2} gleich Null abgeschiedenen Schicht konnte bei einem Gehalt von circa 46,6 at% Stickstoff mittels EDX kein Sauerstoff nachgewiesen werden; bei P_{O_2} gleich 0,1 Pa enthält die Schicht 55,6 at% Sauerstoff und praktisch keinen Stickstoff mehr. Der Übergang von stickstoffreicher zu sauerstoffreicher Schicht wird bei einem Partialdruck von $P_{O_2} = 0,06$ Pa beobachtet. Für diese „Übergangsschicht“ liegt das $N_2:O_2$ Partialdruckverhältnis bei 5:1, dennoch sind dies sauerstoffreichere Schichten. Dies lässt sich aufgrund der höheren Affinität von Titan und Aluminium zu Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff erklären. In den Schichten, die ohne Sauerstoffgasfluss hergestellt wurden ($P_{O_2} = 0$ Pa), ist das Verhältnis zwischen Metall und Gas (Ti+Al):(O+N) circa 1:1, was der stöchiometrischen Zusammensetzung von $Ti_{1-x}Al_xN$ entspricht. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck wird der metallische Anteil immer kleiner und bei 0,10 Pa ist das (Ti+Al):(O+N) Verhältnis gleich 0,8. Es gibt drei mögliche Erklärungen für diese Verringerung des metallischen Anteils mit steigendem Sauerstoffgehalt: (i) die Bildung von Ti(Al)-Leerstellen, (ii) die Inkorporation interstitieller Sauerstoffatome in das TiAlN Gitter und/oder (iii) die Bildung einer Verbindung vom Typ TiO_2 bzw. Al_2O_3 in der Schicht. To Baben *et al.* zeigten in ihrer Arbeit über die Phasenstabilität und die elastischen Eigenschaften von TiAlNO [40], dass die Inkorporation von Sauerstoffatomen in interstitiellen Plätzen des TiAlN Gitters energetisch günstiger ist als die Bildung einer Ti(Al)-Leerstelle. Somit sind die zwei letzteren Möglichkeiten wahrscheinlicher und dies wird im Laufe dieser Arbeit bestätigt.

TiAlO+N₂

Abb. 5.3 zeigt die chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichten der Serie $TiAlO+N_2$ als Funktion des Stickstoffpartialdrucks P_{N_2} .

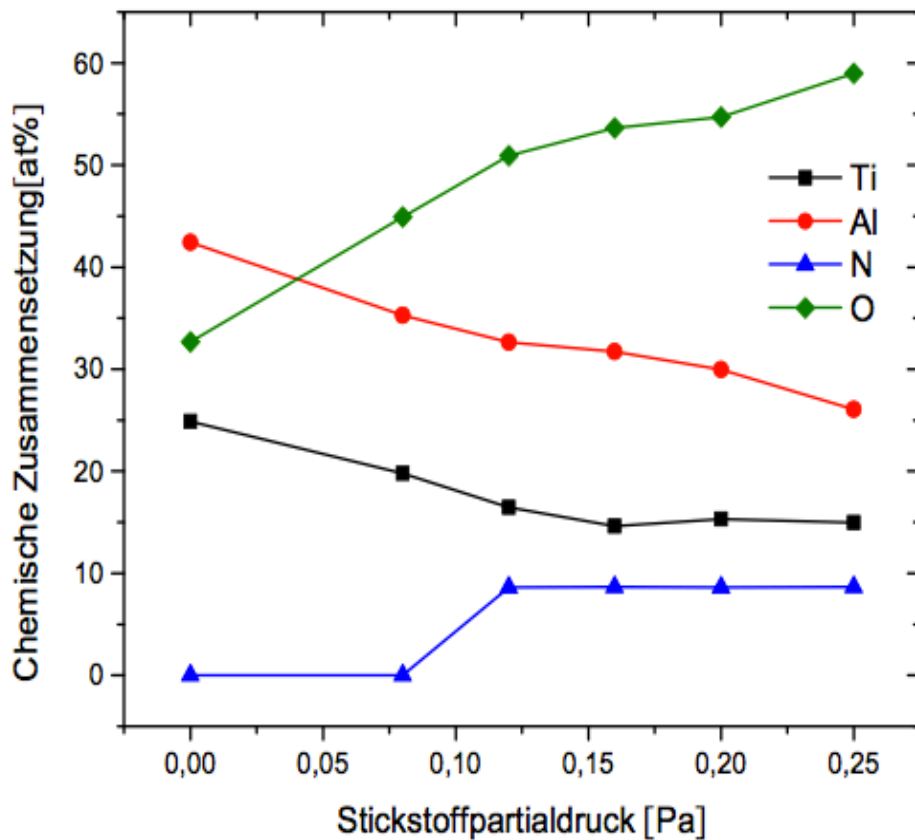


Abb. 5.3: Chemische Zusammensetzung (ermittelt mittels EDX) für die Schichten der TiAlO+N₂ Serie.

In dieser Serie ist das Al/(Al+Ti)-Verhältnis um 0,05 ebenso größer als es der Targetzusammensetzung entspricht. Auch hier ist der Unterschied der Sputterausbeute zwischen Aluminium bzw. Aluminiumnitrid/oxid und Titan bzw. Titanitrid/oxid verantwortlich für diese geringfügige Verschiebung der Schichtzusammensetzung im Vergleich zur Targetzusammensetzung. Alle hergestellten Schichten in dieser Serie sind sauerstoffreiche Schichten, bei niedrigem Stickstoffpartialdruck ist der Gehalt an Stickstoff in der Schicht quasi Null. Erst ab einem Stickstoffpartialdruck größer als 0,1 Pa bzw. einem N₂:O₂ Partialdruck Verhältnis von 3:2 steigt der Stickstoffgehalt bis zu 8,6 at% und bleibt bei weiterer Steigerung des Stickstoffpartialdrucks konstant. Genauso wie bei der TiAlN+O₂ Serie ist die höhere Sauerstoff Affinität des Ti bzw. Al im Vergleich zu Stickstoff der Grund für dieses Verhalten. Bemerkenswert ist das niedrige Inkorporationsniveau (circa 8,6 at%) der Stickstoffatome auch bei relativ höherem Stickstoffpartialdruck (P_{N₂} = 0,25 Pa). Überraschend ist auch der steigende Gehalt an Sauerstoff in allen sukzessiv hergestellten Schichten trotz konstant gehaltenem Sauerstoffpartialdruck. Dieser

Effekt wurde auch bei anderen Autoren beobachtet [40-42]; der vermutliche Grund ist die Anwesenheit von residualem Sauerstoffgas in der Beschichtungskammer [41,42].

Tab. 5.1: Vergleich der chemischen Zusammensetzung und Schichtdicken für die TiAlN+O₂ und TiAlO+N₂ Serien.

Serie	Schicht Zusammensetzung [at%]				Partialdruck der reaktiven Gase [Pa]		Verhältnisse		Schichtdi- cke [µm]
	Ti	Al	N	O	N ₂	O ₂	$\frac{Al}{(Al + Ti)}$	$\frac{(Al + Ti)}{(O + N)}$	
TiAlN+O ₂	17,85	35,52	46,62	0	0,3	0	0,66	1,1	1,94
	15,26	33,5	35,7	15,53	0,3	0,03	0,68	0,95	4,01
	14,86	32,82	23,64	29,22	0,3	0,06	0,68	0,90	2,03
	14,87	30,31	16,67	38,16	0,3	0,08	0,67	0,82	2,02
	14,92	29,43	0	55,61	0,3	0,1	0,66	0,8	1,87
TiAlO+N ₂	24,86	42,45	0	32,69	0	0,08	0,63	2,05	4,01
	19,80	35,27	0	44,93	0,08	0,08	0,64	1,22	2,18
	16,46	32,63	8,63	50,91	0,12	0,08	0,66	0,82	2,63
	14,64	31,72	8,65	53,64	0,16	0,08	0,68	0,74	2,30
	15,31	29,98	8,60	54,71	0,2	0,08	0,66	0,71	2,50
	14,95	26,05	8,65	59,01	0,25	0,08	0,63	0,6	2,45

5.3 Mikrostruktur

TiAlN+O₂

Abb. 5.4 zeigt einen Vergleich der Röntgenbeugungsspektren der untersuchten Schichten bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken über einen Winkelbereich von $2\theta = 30^\circ - 80^\circ$.

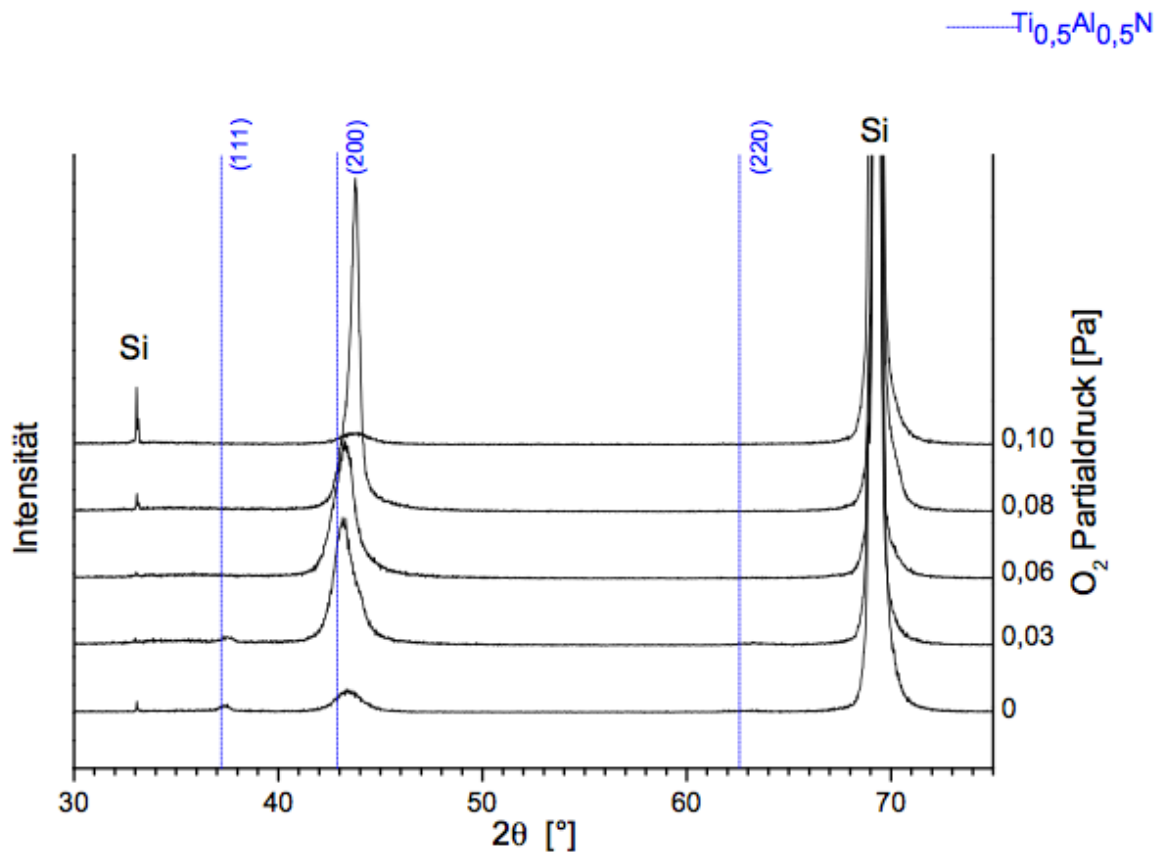


Abb. 5.4: Gegenüberstellung der Röntgenbeugungsspektren der Schichten der TiAlN+O₂ Serie bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

Alle Schichten weisen eine kristalline kubische flächenzentrierte (kfz) B1 Struktur auf. Das Spektrum der Schicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0 Pa – die stöchiometrische Ti₃₄Al₆₆N Schicht – enthält mehrere Peakpositionen: zwei ausgeprägte Peaks bei $2\theta = 37,5^\circ$ und $2\theta = 43,5^\circ$ und einen kleinen Peak bei $2\theta = 63,5^\circ$. Diese Peaks können jeweils zur (111), (200) und (220) Orientierung des kfz Ti_{1-x}Al_xN Gitters zugeteilt. Im Vergleich zur Referenz Ti_{0,5}Al_{0,5}N [42,43] (blaue vertikale Linie in Abb. 5.4) sind die Peaks der sich bildenden Ti₃₄Al₆₆N Phase leicht nach rechts verschoben. Der Grund liegt im erhöhten Al-Gehalt, da mit steigendem Al-Gehalt die etwas kleineren Al-Atome die größeren Ti-Atome im Ti_{1-x}Al_xN Gitter ersetzen. Dies bewirkt eine Reduktion der Gitterparameter und somit eine Verschiebung der Reflexionspeaks zu höheren Bragg-Winkeln, sofern das Ti_{1-x}Al_xN Gitter kubisch bleibt ($x \leq 0,68$) [43,44]. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck macht sich der Effekt des Sauerstoffs im Ti_{1-x}Al_xN Gitter bemerkbar. Erhöht man den Sauerstoffpartialdruck bis 0,06 Pa, wird die Intensität der (111) und (220) Peaks graduell zu Null reduziert, während die Intensität der (200) Peaks graduell zu einem Maximum zunimmt. Ab $P_{O_2} = 0,06$ Pa weisen die TiAlNO nur mehr eine ausgeprägte (100) Orientierung auf. Die bevorzugte Wachstumsorientierung ist ein Zeichen der unterschiedlichen Beweglichkeit und/oder Oberflächenenergie aufgrund der

Inkorporation des Sauerstoffes. Weiters ist bei genauerer Betrachtung von Abb. 5.5 erkennbar, dass der (200) Peak mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu einer höheren Winkelposition verschoben wird. Diese Verschiebung ist ebenso auf die Inkorporation der Sauerstoffatome in das TiAlN Gitter zurückzuführen, da - obwohl die beiden TiAlN und TiAlNO Gitter die gleiche kfz Struktur besitzen - das TiAlNO eine kleinere Gitterkonstante aufweist. In der Literatur wird eine Gitterkonstante von 4,13 Å für TiAlNO und 4,17 Å für TiAlN angegeben [42-44]. Erhöht man den Sauerstoffpartialdruck auf 0,08 Pa, verschiebt sich der (200) Peak sprunghaft nach rechts, die Form des Peaks wird feiner und die Peakintensität erreicht ein Maximum. Bei weiterer Steigerung des Sauerstoffpartialdrucks sinkt die Intensität des (200) Peaks drastisch und der Peak verbreitert sich als Zeichen, dass der Gehalt an kristallinem TiAlNO abnimmt bzw. die kristallinen Körner kleiner werden. Dies ist wahrscheinlich eine Konsequenz der Bildung von amorphem Ti(Al)O₂ mit steigendem P_{O₂} [45]. In Korrelation mit den Ergebnissen der EDX-Messungen kann man schlussfolgern, dass für einen Sauerstoffpartialdruck von 0,08 Pa ein Maximum an Sauerstoffatomen im kristallinen TiAlN Gitter auf Kosten der Stickstoffatome gelöst wird.

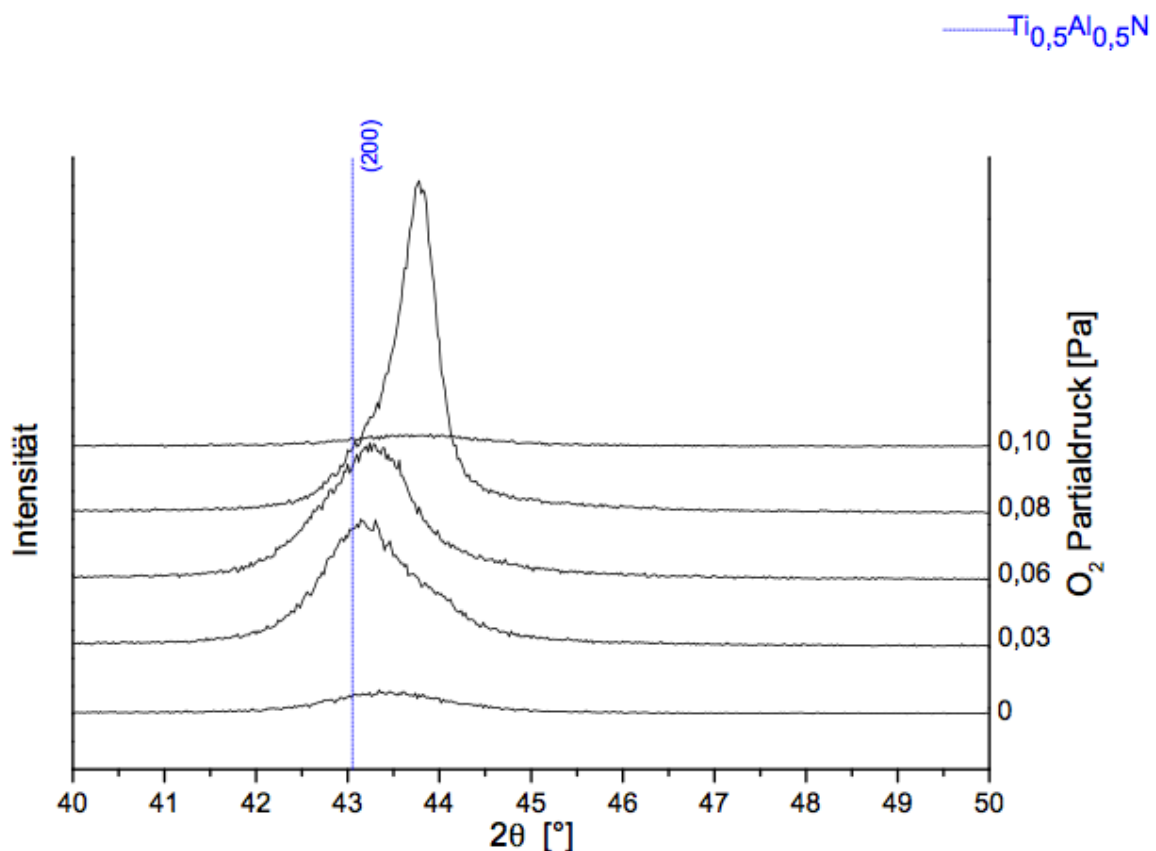


Abb. 5.5: Röntgenbeugungsspektren der Schichten der TiAlN+O₂ Serie bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken: Detail des 2θ Bereichs des (200) Peaks.

TiAlO+N₂

Abb. 5.6 zeigt einen Vergleich der Röntgenbeugungsspektren der untersuchten Schichten, die bei unterschiedlichem Stickstoffpartialdruck abgeschieden wurden, für einen Winkelbereich von $2\theta = 30^\circ - 80^\circ$.

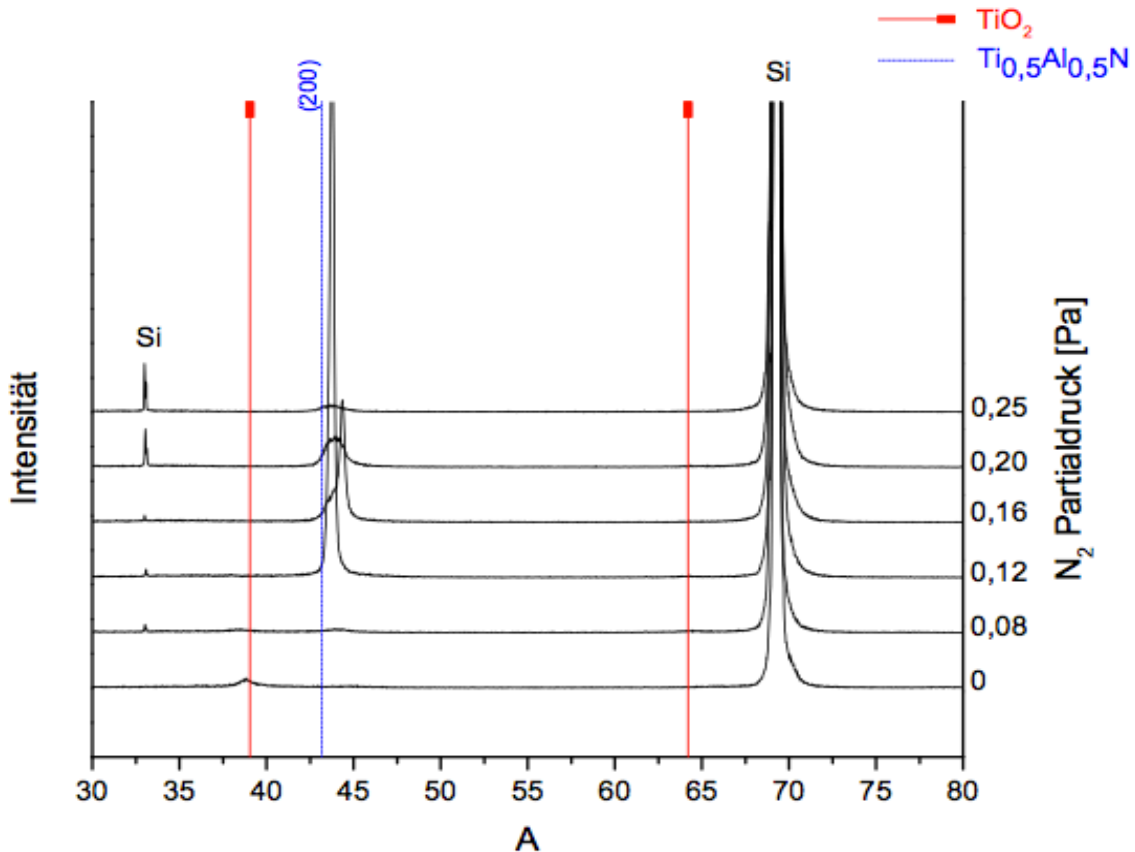


Abb. 5.6: Gegenüberstellung der Röntgenbeugungsspektren der Schichten der TiAlO+N₂ Serie bei unterschiedlichen Stickstoffpartialdrücken.

Das Spektrum der ohne Stickstoffzugaben hergestellten Schicht weist einen Peak mit geringerer Intensität bei einem Winkel von $38,5^\circ$ auf, der zur (200) Orientierung der TiO₂ Rutil Phase zugeordnet wurde. Die geringe Intensität des Peaks lässt vermuten, dass eine sehr feine bzw. nanokristalline Struktur des TiO₂ vorhanden ist, ansonsten würde keine kristalline Metalloxidphase detektiert; die Schichten sind neben der Rutilphase praktisch röntgenamorph. Erhöht man den Stickstoffpartialdruck bis 0,16 Pa, verschwinden die Peaks der nanokristallinen Rutil Phase und parallel dazu entsteht eine kfz B1 TiAlNO Phase mit einer ausgeprägten (100) Orientierung. Ein Vergleich der Spektren bei $P_{N_2} = 0,08$ Pa und $P_{N_2} = 0,12$ Pa zeigt eine leichte Verschiebung der Winkelposition des (200) TiAlNO Peak nach links (s. Abb. 5.7) und diese Position bleibt konstant für die anderen Spektren bei erhöhtem Stickstoffpartialdruck. Diese Beobachtung kann wie folgt interpretiert werden: Für

einen Stickstoffpartialdruck von 0,08 Pa sind gerade ausreichend Stickstoffatome vorhanden, um eine Ausscheidung von kleinen TiAlNO Kristallen zu ermöglichen; die Schichtstruktur besteht aus einer Mischung aus sehr feinen TiAlNO und TiO₂ Kristallen und röntgenamorphen Metalloxidverbindungen. Bei P_{N₂} = 0,12 Pa stehen viel mehr Stickstoffatome zur Verfügung; im Vergleich zu der vorherigen Schicht wachsen nun größere TiAlNO Kristalle mit erhöhtem Gehalt an gelöstem Stickstoff, dementsprechend verschiebt sich der (200) Peak zu einem kleineren Winkel (die Stickstoffatome erhöhen die Gitterkonstante des TiAlNO). Bei P_{N₂} = 0,12 Pa ist auch das Maximum an gelöstem Stickstoff für das TiAlNO Gitter erreicht (siehe Ergebnis der EDX-Messungen in Abschnitt 5.2) und bei weiterer Erhöhung des Stickstoffpartialdrucks wird keine weitere Verschiebung des (200) TiAlNO Peaks beobachtet.

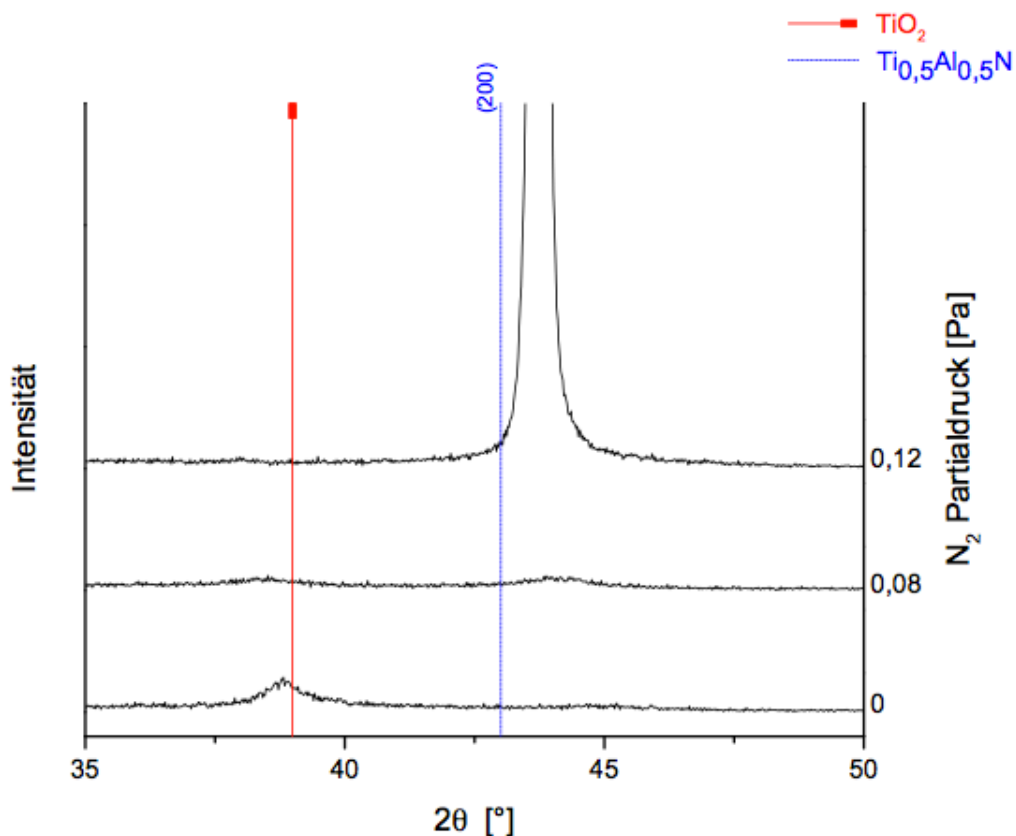


Abb. 5.7: Röntgenbeugungsspektren der Schichten der TiAlON+N₂ Serie bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken: Detail des 2θ Bereichs des (200) Peaks.

Eine weitere Steigerung des Stickstoffpartialdrucks von 0,16 Pa auf 0,25 Pa führt zu einer graduellen Reduktion und Verbreiterung des (200) Peaks der TiAlNO Phase, welche eine Reduktion des Anteils an kristalliner TiAlNO Phase bzw. die Bildung von nanokristallinen/röntgenamorphen Strukturen vermuten lassen.

5.4 Chemische Struktur

Da die Proben nach der Schichtabscheidung der Vakuumkammer entnommen wurden, ist mit Oberflächenverunreinigungen - hauptsächlich durch Kohlenstoff und Sauerstoff - zu rechnen. Um die chemischen Bindungsverhältnisse zu charakterisieren, wurden alle Proben mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie sowohl unbehandelt als auch nach einem Heizprozess im Ultrahochvakuum bei 300°C analysiert. Abb. 5.8 zeigt als Beispiel ein typisches XPS-Übersichtsspektrum (TiAlN+O₂ bei P_{O₂} = 0,06 Pa) mit und ohne Heizprozess. Das Spektrum liefert Information über die Elemente, die in der Schicht vorhanden sind. In diesem Fall wurden Titan (Ti 2p), Aluminium (Al 2p), Stickstoff (N 1s), Sauerstoff (O 1s) und Kohlenstoff (C 1s) identifiziert. Die Tatsache, dass beim Heizen nur wenig Adsorbat entfernt wurde (hauptsächlich Kohlenstoff und wenig Sauerstoff), lässt schließen, dass ein wesentlicher Teil der Sauerstoffatome während des Beschichtungsprozesses in die Schicht eingebaut wurde. Dies erklärt den gemessenen erhöhten Sauerstoffgehalt bei konstant gehaltenem Sauerstoffpartialdruck, beobachtet bei den EDX-Messungen an der TiAlO+N₂ Serie (s. Abb. 5.3). Reaktionen zwischen der oberflächennahen Region der Schicht und dem Restgas (meist H₂O im Vakuum) können während der Schichtabscheidung und unmittelbar nach der Beschichtung während der Abkühlungsphase stattfinden [45,46,47].

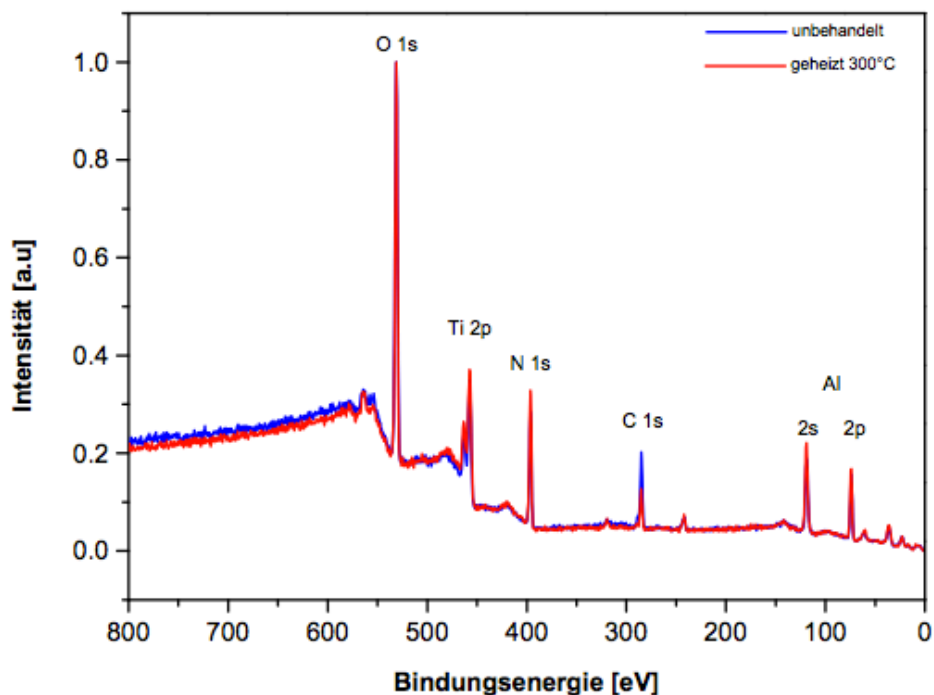
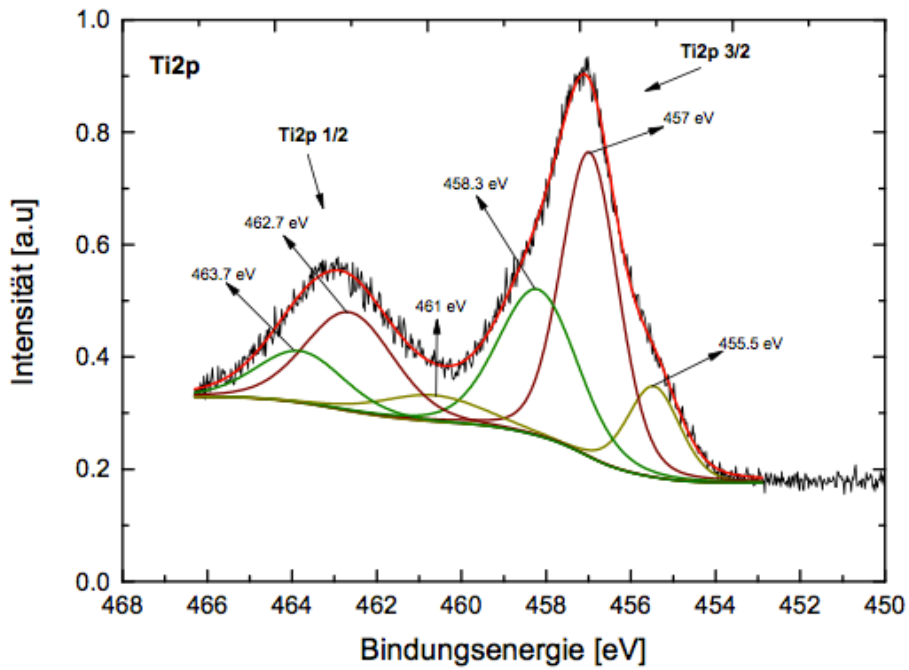
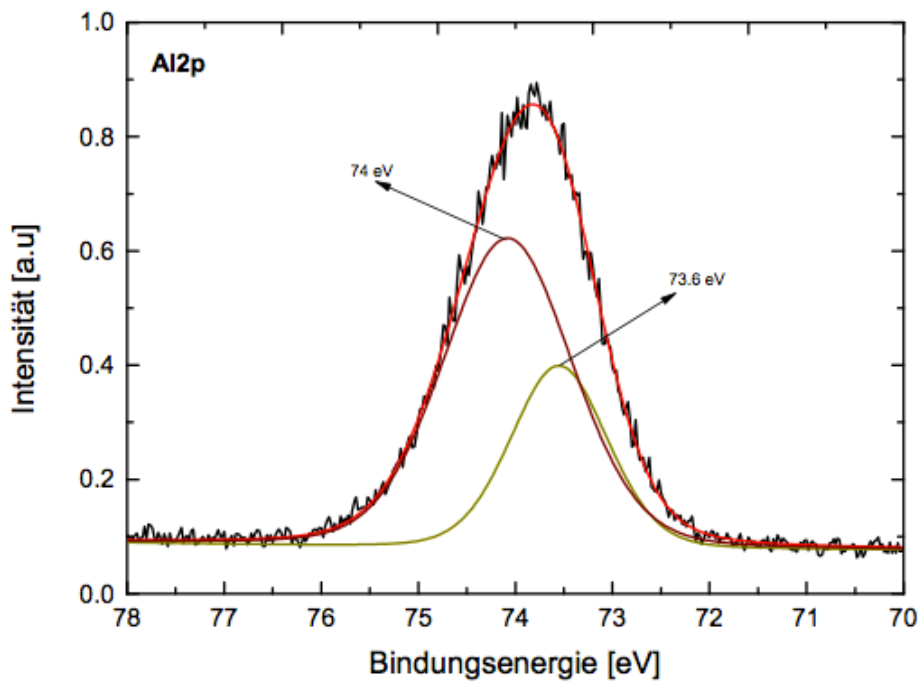


Abb. 5.8: XPS-Übersichtsspektrum einer TiAlNO Schicht hergestellt bei P_{O₂} = 0,06 Pa.

In den folgenden Abbildungen wird gezeigt, wie – exemplarisch für diese Arbeit – die jeweilige Oxidationsstufe bzw. chemische Bindungen einzelner Elemente mittels Fit-Modellen (XPSPEAK 4.1 unter Anwendung Gauss-Lorentz Funktion) ermittelt wurde.



(a)



(b)

Abb. 5.9: Gefittetes XPS-Spektrum einer TiAlNO Schicht hergestellt bei $P_{O_2} = 0,06$ Pa (a) Ti 2p Peak ; (b) Al 2p Peak.

Aufgrund der Spin-Bahn Aufspaltung erscheint das Titan (Ti 2p) Signal als Doublett [48], in dem die 1/2 und 3/2 Komponenten in einem energetischen Abstand von circa 6 eV positioniert sind (s. Abb. 5.9 (a)). Im Vergleich mit den Daten aus der Literatur (s. Tab. 5.2) wurden die Peaks bei 455,5 eV bzw. 461 eV, 457 eV bzw. 462,7 eV und 458,3 eV bzw. 463,7 eV jeweils zu der unterschiedlichen Oxidationsstufe des Titan Ti_I , Ti_{II} und Ti_{III} angeordnet und zu TiN, TiNO, Ti_xO_y Bindungen zugeteilt. Der Al 2p Peak weist zwei – energetisch nahe beieinander liegende – Beiträge bei 73,6 eV und 74 eV (s. Abb. 5.9(b)) auf, welche jeweils zu AlN und Al_2O_3 Bindungen zugeteilt wurden [49,50].

Für die Interpretation der chemischen Zusammensetzung der hergestellten Schichten (s. Abschnitt 5.2) wurde die mögliche Bildung von Verbindungen vom Typ TiO_2 und Al_2O_3 in der Schicht als mögliche Erklärung für das beobachtete geringe Metall:Gas Verhältnis bei P_{O_2} (bzw. P_{N_2}) ungleich null vorgeschlagen. Die Ergebnisse der XPS-Analyse bestätigen diese Hypothese. Jedoch ist es nicht möglich, ohne zusätzliche Untersuchung der – mit Hilfe des XPS identifizierten – Ti_xO_y Bindungen auf die Rutil- bzw. Anastas-Phase des TiO_2 zu schließen.

Tab. 5.2: Übersicht über Literaturwerte der unterschiedlichen Beiträge zum Ti2p 3/2 Peak. Die angegebenen Bindungsenergien entsprechen mittleren Werten.

	1. Peak	2. Peak	3. Peak	Quelle
Bindungsenergie [eV]	455,3	456,8	458,4	
Spezies	TiN	TiN_xO_y	Ti_xO_y	[49]
	TiN	TiN_xO_y	TiO_2	[51-53]
	TiN	$TiN_{x>1}$	TiO_2	[54]

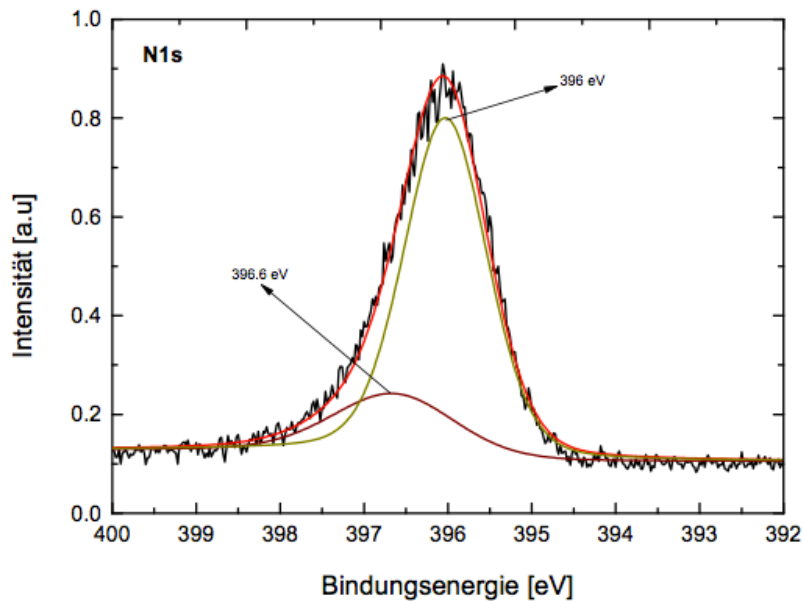


Abb. 5.10: Gefittetes N 1s XPS Spektrum einer TiAlNO Schicht hergestellt bei $P_{O_2} = 0,06$ Pa.

Der N 1s Peak besteht ebenfalls aus zwei – benachbarten – Beiträgen bei 396 eV und 396,6 eV (s. Abb. 5.10), die jeweils einer Ti-N und Al-N Bindung zugeteilt wurden [50]. Die Bindungsenergien der beiden Spezies sind so ähnlich, dass ihre Beiträge sich bei der Bildung des gesamten Peaks überlappen.

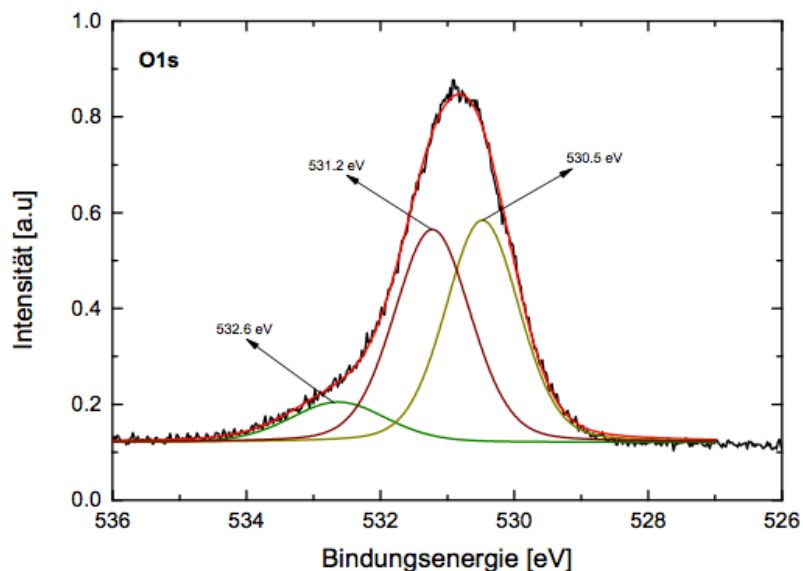


Abb. 5.11: Gefittetes O1s Spektrum einer TiAlNO Schicht hergestellt bei $P_{O_2} = 0,06$ Pa.

Das O 1s Signal weist drei Komponenten auf (s. Abb. 5.11). Der Hauptbeitrag bei 530,5 eV entspricht Sauerstoff mit der Wertigkeit -2, der genauso zu Ti_xO_y - sowie zu

TiNO-Bindungen zugeteilt werden kann; die chemische Umgebung von Sauerstoff in diesen Phasen unterscheidet sich ausreichend genug, um die Wertigkeit des Sauerstoffs zu ändern bzw. ihre Beiträge bei der XPS-Analyse zu unterscheiden. Der Beitrag positioniert bei 531,2 eV wurde zur Al_2O_3 Bindung zugeteilt [50] und der letzte Beitrag bei 532,6 eV entspricht normalen Bindungen mit Kohlenstoff als Folge von Oberflächenkontamination [51-55].

In den nächsten Abbildungen wurden die einzelnen XPS-Spektren unterschiedlich zusammengesetzter Schichten miteinander verglichen, um einen Trend in der Entwicklung der chemischen Struktur bei unterschiedlichen Partialdruck-Verhältnissen zu analysieren.

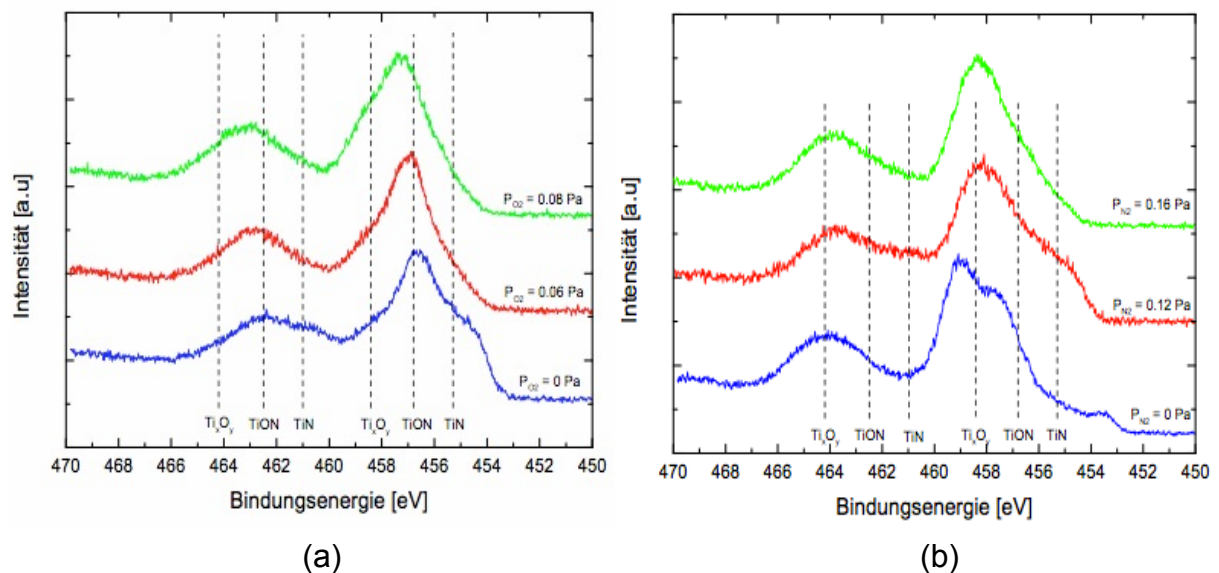


Abb. 5.12: Vergleich von XPS-Spektren der Ti 2p-Linie für unterschiedlich zusammengesetzte TiAlNO Schichten. (a) TiAlN+ O_2 Serie ; (b) TiAlO+ N_2 Serie.

In der ersten Serie (TiAlN+ O_2 , Abb. 5.12 (a)) verändert sich die Gestalt des Ti2p Peak mit dem Gehalt an Sauerstoff in der Schicht. Der rechte Schulterbereich des für die Bindung in der TiN-Phase verantwortlichen Peaks – der für die Schicht ohne Sauerstoffpartialdruck bei circa 455 eV zu beobachten ist – wird mit steigendem Sauerstoffpartialdruck immer kleiner, während die Position des Peaks zu höheren Energien verschoben wird. Dieser Trend ist ein Zeichen, dass die TiN- Bindungen zu Gunsten der TiNO- und Ti_xO_y -Bindungen mit steigendem Sauerstoffpartialdruck reduziert werden. Parallel dazu nimmt zwar der Anteil von Ti_xO_y Bindungen (linker Schulterbereich) bei steigendem Sauerstoffpartialdruck zu, aber im Gegensatz zu TiNO-Bindungen verändert sich die Bindungsenergie praktisch nicht (458,3 eV bzw. 464,2 eV). Diese Beobachtung ist wichtig und könnte ein Hinweis darauf sein, dass die

Anwesenheit von Sauerstoff die Ladungsübertragung zwischen Ti_{III} und den Anionen nur geringfügig verändert, sodass es kaum mittels XPS detektierbar ist.

In der zweiten Serie ($TiAlO+N_2$, Abb. 5.12 (b)) weist das Spektrum der ohne Stickstoff abgeschiedenen Schicht deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Spektren bei erhöhtem Stickstoffpartialdruck auf. Zunächst zeigt es bei circa 453,2 eV einen Anteil von metallischem Titan. Weiters finden sich bei höherer energetischer Position (457,5 eV und 459,2 eV für $Ti_{2p} 3/2$ Dublett) zwei unterschiedliche Oxidationsstufen des Titans, die verschiedenen Titanoxid Spezies entsprechen. Ab $P_{N_2} = 0,12$ Pa erscheinen die Beiträge von TiN - und $TiNO$ -Bindungen, und bei weiterer Steigerung des Stickstoffpartialdrucks verschiebt sich der Beitrag von TiN - zu $TiNO$ - und Ti_xO_y - Bindungen.

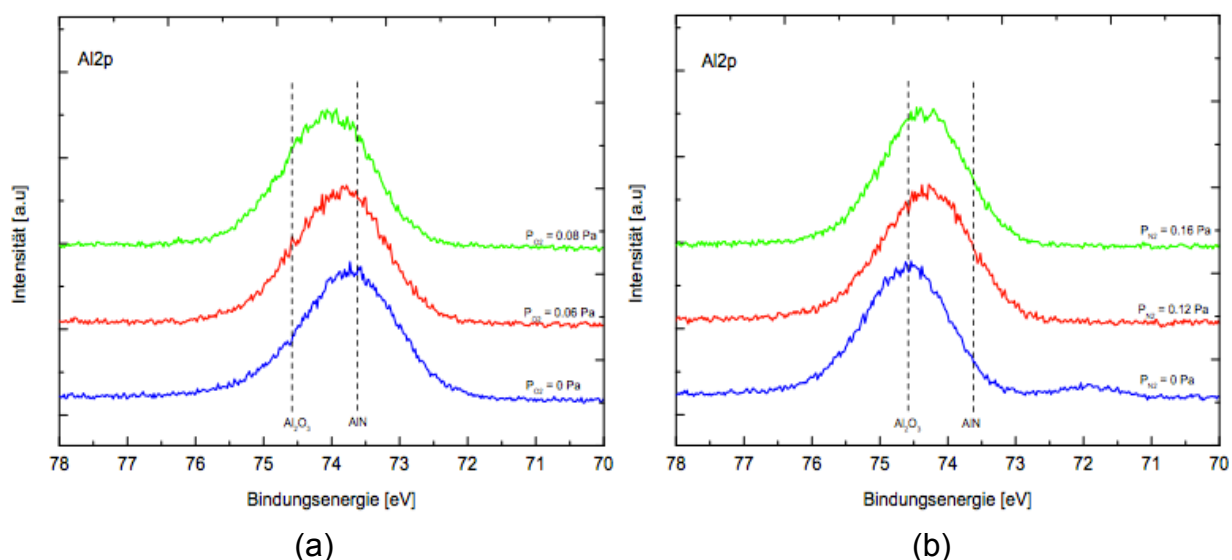


Abb. 5.13: Vergleich von XPS-Spektren der Al 2p-Linie für unterschiedlich zusammengesetzte TiAlNO Schichten. (a) TiAlN+O₂ Serie ; (b) TiAlO+N₂ Serie.

Der relativ ausgedehnte Al2p Peak besteht aus Beiträgen von Al_2O_3 - und AlN - Bindungen mit einem energetischen Abstand kleiner als 1 eV (s. Abb. 5.13). Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck in der ersten Serie verschiebt sich der Peak zur höheren Energie als Zeichen der Zunahme von Al_2O_3 in der Schicht. Analog dazu resultiert in der zweiten Serie aus einer Steigerung des Stickstoffpartialdrucks eine Verschiebung des Al2p Peak zur niedrigeren Energie und entsprechend eine Zunahme des Anteils an AlN -Bindungen in der Schicht.

Für den N_{1s} Peak in der $TiAlN+O_2$ Serie ist eine kleine Verschiebung in Richtung niedriger Energie bzw. zunehmendem Anteil an AlN -Bindungen mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu beobachten (s. Abb 5.14 (a)). In der $TiAlO+N_2$ Serie, der

Schicht ohne Stickstoffpartialdruck, konnte kein Beitrag zur N 1s-Linie gefunden werden (s. Abb 5.14 (b)). Erst mit zunehmendem P_{N_2} steigen sowohl die Anteile an TiN- und AlN-Bindungen in der Schicht.

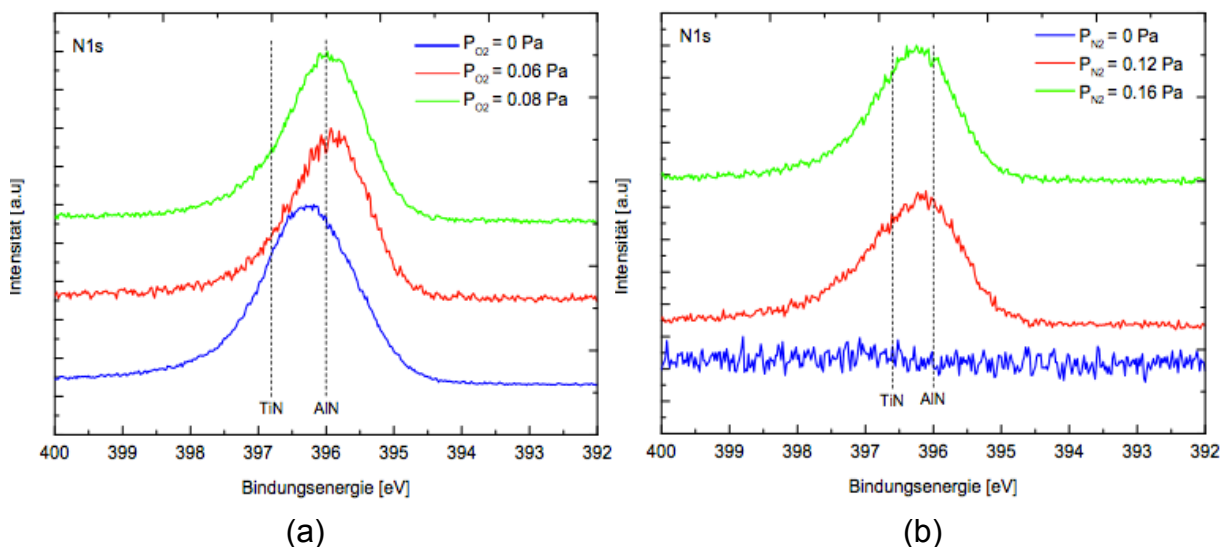


Abb. 5.14: Vergleich von XPS-Spektren der N 1s-Linie für unterschiedlich zusammengesetzte TiAlNO Schichten. (a) TiAlN+O₂ Serie ; (b) TiAlO+N₂ Serie.

In der TiAlN+O₂ Serie ist der O 1s Peak bei einem Sauerstoffpartialdruck gleich null relativ ausgedehnt und besitzt bei circa 532,6 eV einen Beitrag, der der Bindung mit Kohlenstoff und damit Oberflächenkontamination entspricht (s. Abb 5.15 (a)). Die Intensität der Al₂O₃-, Ti_xO_y- bzw. TiNO-Bindungen nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu. Für die TiAlO+N₂ Serie hat der Stickstoffpartialdruck praktisch keinen Einfluss auf den O1s Peak (s. Abb 5.15 (b)).

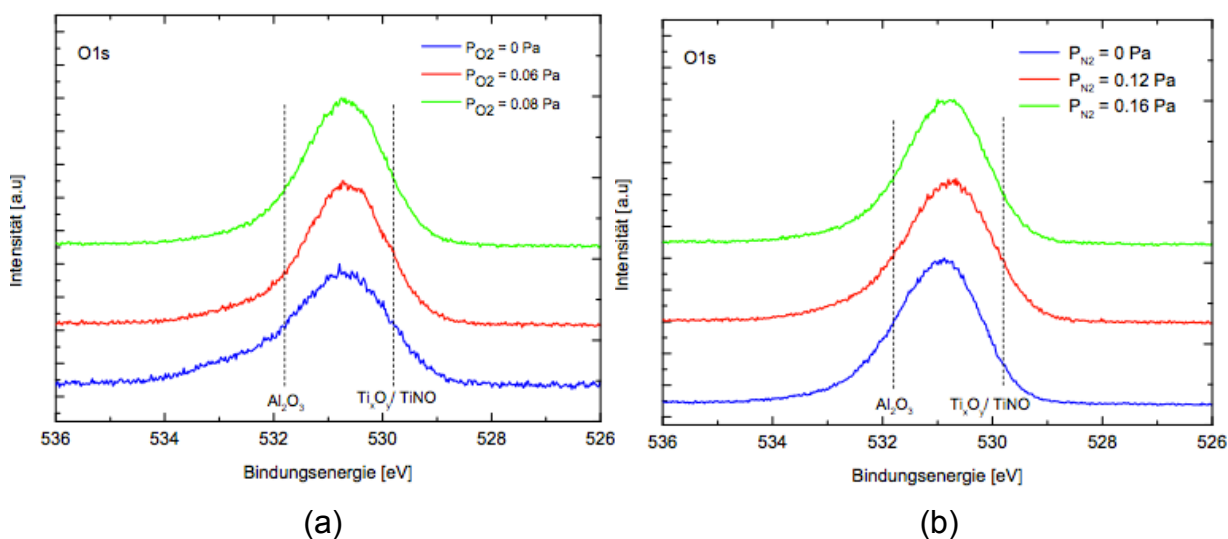


Abb. 5.15: Vergleich von XPS-Spektren der O 1s-Linie für unterschiedlich zusammengesetzte TiAlNO Schichten. (a) TiAlN+O₂ Serie ; (b) TiAlO+N₂ Serie.

In allen hergestellten Schichten wurde in Abhängigkeit vom Reaktivgaspartialdruck ein mehr oder weniger großer Anteil an Ti_xO_y -Bindungen festgestellt. Obwohl die über XPS ermittelte Bindungsenergie von Ti_xO_y ungefähr der von TiO_2 in der Literatur entspricht [49-55], wurde auch beobachtet, dass für eine höhere Oxidationsstufe des Titans die Anwesenheit von Sauerstoff zu keiner mit Hilfe des XPS bemerkbaren Veränderung der chemische Umgebung von Titan führen konnte. Somit besteht die Möglichkeit, dass Ti_xO_y Verbindungen mit unterschiedlicher Stöchiometrie dieselbe Bindungsenergie aufweisen. Um sich zu versichern, ob es sich bei diesem Ti_xO_y tatsächlich um TiO_2 handelt, wurden weitere Analysen mit Hilfe der Ramanspektroskopie durchgeführt. Die Ramanspektroskopie ist bekanntlich ein hilfreiches Mittel für die Identifikation der TiO_2 -Phasen Rutil bzw. Anastas [56-57].

Abb. 5.16 zeigt die ermittelten Raman-Spektren für die unterschiedlich zusammengesetzten Schichten der beiden Serien. Zusätzlich sind auch die Positionen für die Rutil und $\alpha-Al_2O_3$ Bänder entsprechend den Literaturangaben gezeichnet [57,58]. In einem perfekten kfz TiN Gitter ist aufgrund der hohen Symmetrie keine Ramanstreuung erster Ordnung zu erwarten [48]. Die PVD Schichten besitzen jedoch im Allgemeinen eine höhere Konzentration an strukturellen Defekten, die die Kristallsymmetrie teilweise zerstören, sodass in bestimmten Fällen Ramanstreuung erster Ordnung beobachtet werden kann [58,59]. Speziell für TiAlNO Schichten sind die substituierten Al-Atome und die interstitiell gelösten O-Atome im TiN Gitter als Defekte anzusehen. Mit Ausnahme der Spektren der Schicht, die bei einem Stickstoffpartialdruck gleich null hergestellt wurde (s. Abb. 5.16 (b)), werden alle Raman-Spektren aus einer akustischen Mode bei circa 250 cm^{-1} und einer optischen Mode bei circa 660 cm^{-1} von TiAlN gebildet. Die Spektren beider Serien zeigen mit steigendem Reaktivgaspartialdruck einen ähnlichen Trend der Peak-Verschiebung. Zwischen den akustischen und optischen Bändern der kfz TiAlN Phase erscheinen zusätzliche Bänder, welche ein Zeichen von zunehmender Unordnung in der Struktur darstellen. Die Anwesenheit von $\alpha-Al_2O_3$ und TiO_2 ist in beiden Serien auch gut erkennbar, besonders bei höherem Sauerstoffpartialdruck in der ersten Serie und bei niedrigem Stickstoffpartialdruck in der zweiten Serie.

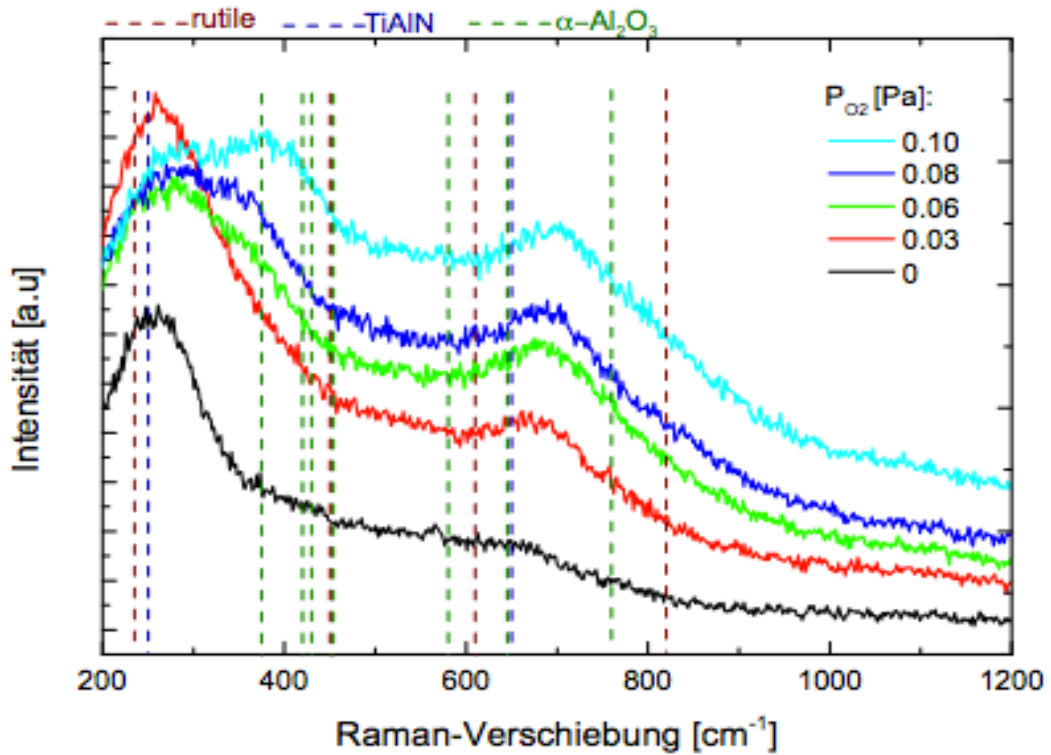


Abb. 5.16: Raman Spektren der Schichten der TiAlN+O₂ Serie. Die gestrichelten vertikalen Linien entsprechen der Position der TiO₂-, TiAlN- und α-Al₂O₃-Bänder.

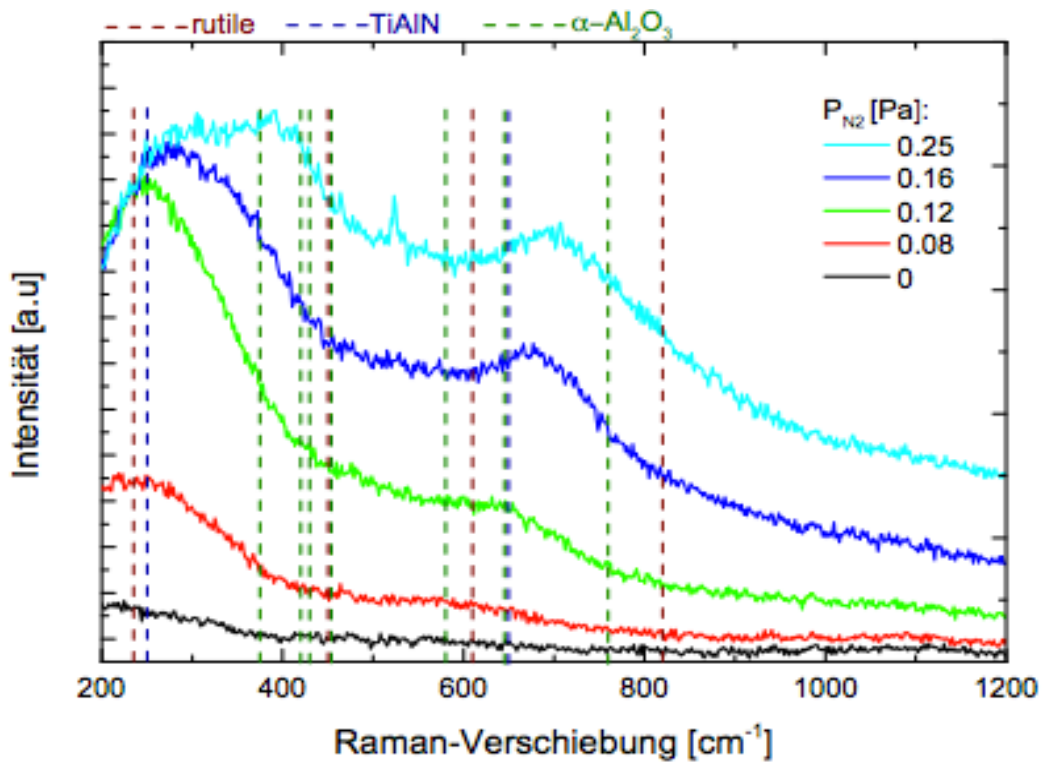


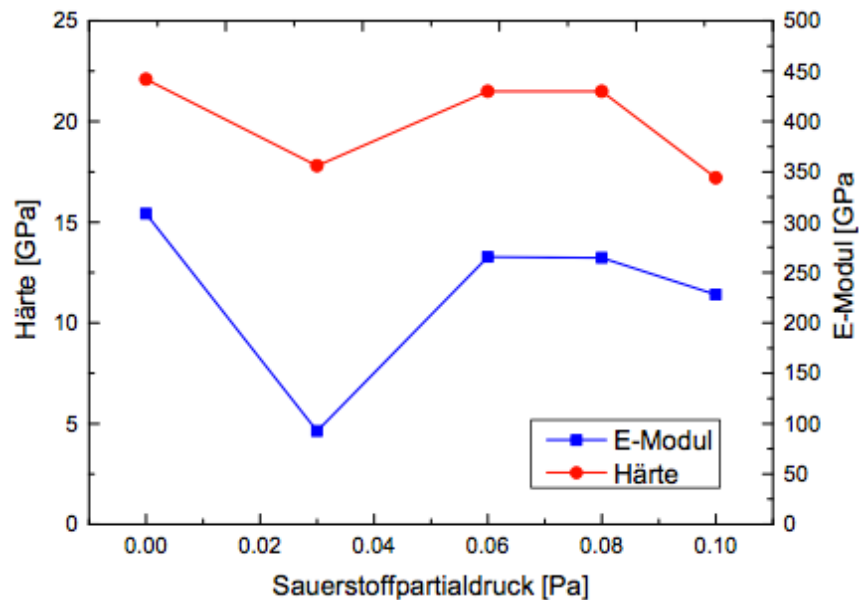
Abb. 5.17: Raman Spektren der Schichten der TiAlO+N₂ Serie. Die gestrichelten vertikalen Linien entsprechen der Position der TiO₂-, TiAlN-, α-Al₂O₃-Bänder.

5.5 Mechanische Eigenschaften

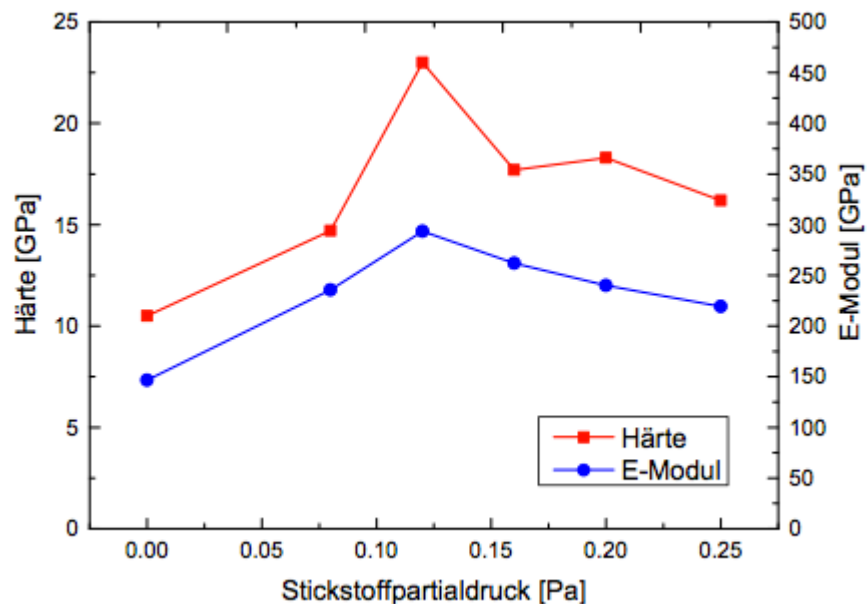
Die ermittelte Werte für Härte und Elastizitätsmodul der TiAlNO Schichten sind im Abb. 5.18 als Funktion des Sauerstoff- bzw. Stickstoffpartialdrucks für beide Serien gezeigt. In der ersten Serie liegt die ermittelte Härte in einem Bereich zwischen 17 und 22 GPa und der Elastizitätsmodul zwischen 100 und 300 GPa. Die Schicht besitzt bei einem Sauerstoffpartialdruck gleich null die höchsten Werte für Härte und Elastizitätsmodul, die ungefähr den Werten in der Literatur für $Ti_{1-x}Al_xN$ mit $x = 66$ entsprechen (Härte 25 GPa und Elastizitätsmodul 320 GPa [60]). Ein steigender Sauerstoffpartialdruck führt zu einer Abnahme der Härte und des Elastizitätsmoduls, wobei diese Abnahme nicht kontinuierlich ist, da bei $P_{O_2} = 0,03$ Pa ausgeprägt niedrige Werte erreicht wurden. Besonders für diese Schicht könnte der Einfluss der Schichtdicke und der aktuellen Kontaktfläche die gemessenen Werte teilweise verfälschen, da die ermittelte Schichtdicke dieser Schicht von den anderen abweicht (s. Tab. 5.1). Eine mögliche Erklärung für die generelle Abnahme von Härte und Elastizitätsmodul bei steigendem Sauerstoffpartialdruck könnte – neben dem Auftreten von oxidischen Phasen – die Zunahme der Defektdichte und die Reduktion der Korngrößen zu Werten, welche zu einem zunehmenden Einfluss von Korngrenzen (über Korngrenzengleiten) auf die mechanischen Eigenschaften führen können, darstellen [61]. Tatsächlich wurde bei steigendem Sauerstoffpartialdruck eine Abnahme der Korngröße (s. Abschnitt 5.3) und die Bildung von feinem Oxidphasen gefunden (s. Abschnitte 5.3 und 5.4).

In der zweiten Serie, bei steigendem Stickstoffpartialdruck, steigen die Härte bzw. der Elastizitätsmodul von 10 bzw. 150 GPa zu einem Maximum bei 23 bzw. 290 GPa für $P_{N_2} = 0,12$ Pa und sinken kontinuierlich bis 16 GPa bzw. 210 GPa für $P_{N_2} = 0,25$ Pa. Genauso liefert für diese Serie eine Korrelation mit den Ergebnissen der XRD- und XPS-Messungen eine mögliche Erklärung für den Einfluss des Stickstoffpartialdrucks auf die gemessene Härte bzw. auf den Elastizitätsmodul. Die bei $P_{N_2} = 0$ hergestellte Schicht besteht aus feinem bzw. nanokristallinem TiO_2 (siehe XRD-Messung in Abschnitt 5.3), eingebettet in eine amorphe Oxidphase (Al_2O_3 und Ti_xO_y , siehe Abschnitt 5.4). Mit steigendem Stickstoffpartialdruck nimmt der metallische Bindungsanteil zu, was bei der XRD-Messung zum Auftreten der kfz TiAlNO Phase und bei der XPS-Messung zu einem zunehmenden Anteil an TiNO, TiN und AlN Bindungen führt. Somit steigen auch Härte und Elastizitätsmodul bis zu einem Stickstoffpartialdruck von 0,12 Pa. Mit weiterer Steigerung des Stickstoffpartialdrucks wurde im XRD-Spektrum beobachtet, dass der (100) TiAlNO

Peak kontinuierlich kleiner und gleichzeitig breiter wird; dies ist ein Zeichen einer Kristallstruktur, die kontinuierlich feiner und defektreicher wird und wo damit ein zunehmender Einfluss der Korngrenzen auf die mechanischen Eigenschaften vorliegt. Dementsprechend sinken damit genauso wie bei der ersten Serie Härte und Elastizitätsmodul.



(a)



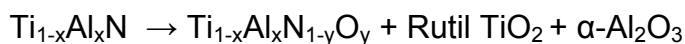
(b)

Abb. 5.18: Härte und Elastizitätsmodul als Funktion von (a) Sauerstoffpartialdruck und (b) Stickstoffpartialdruck.

6. Zusammenfassung

Die Aufgabe dieser Arbeit war, TiAlON-Schichten mit einer möglichst breiten Variation der Zusammensetzung abzuscheiden und die Entwicklung ihrer chemischen Bindungsverhältnisse, ihrer Mikrostruktur sowie ihrer mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Schichten wurden mittels reaktiven gepulsten Gleichstrom Magnetron-Sputtern von Ti₄₀Al₆₀-Targets hergestellt, und über die Änderung des Gas-Partialdruckverhältnisses P_{N_2}/P_{O_2} wurde eine Veränderung der Zusammensetzung, der Schichtstruktur und der mechanischen Eigenschaften erreicht. Zur Schichtcharakterisierung kamen die energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDS), die Röntgendiffraktion (XRD), die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Ramanspektroskopie und die Nanoindentation zum Einsatz. Es wurden die folgenden zwei Schichtserien realisiert:

TiAlN+O₂ Serie: Steigender P_{O₂} bei konstant gehaltenem P_{N₂}



Es zeigte sich in dieser Serie, dass in den kfz $Ti_{1-x}Al_xN$ Mischkristall bis zu 38 at% an Sauerstoffatomen als Substitution für Stickstoffatome inkorporiert werden können. Der dadurch gebildete $Ti_{1-x}Al_xN_{1-y}O_y$ Mischkristall besitzt ebenso eine kfz Kristallstruktur mit einer bevorzugten (100) Kristallorientierung. Die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung dieser Phase, ihr Anteil in der Schicht, die mögliche Bildung anderer Phasen und die resultierenden mechanischen Eigenschaften sind stark vom Gas-Partialdruckverhältnis P_{N_2}/P_{O_2} abhängig. Somit wurde bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck (0 bis 0,03 Pa) festgestellt, dass die Schichten hauptsächlich aus TiAlN und einem kleinen Anteil TiAlNO (für $P_{O_2} = 0,03$) bestehen und die resultierende Härte und der Elastizitätsmodul ungefähr dem TiAlN Mischkristall entsprechen (für $P_{O_2} = 0$ Pa wurde eine Härte von 25 GPa und ein Elastizitätsmodul von 320 GPa gemessen). Bei mittlerem Sauerstoffpartialdruck ($P_{O_2} = 0,06$ bis 0,08 Pa) steigt der Gehalt an kristalliner TiAlNO Phase bis zu einem Maximum. Parallel dazu bildet sich in der Schicht eine amorphe Struktur mit Anteilen an Rutil TiO_2 und $\alpha-Al_2O_3$ und die entsprechenden Werte für Härte und Elastizitätsmodul nehmen ab. Bei höherem Sauerstoffpartialdruck ($P_{O_2} > 0,08$ Pa) wurde eine Reduktion des Anteils der kristallinen TiAlNO Phase gekoppelt mit einem Verlust an Kristallinität zugunsten der amorphen TiO_2 und $\alpha-Al_2O_3$ Phasen festgestellt. Die Schichtmikrostruktur ist zweiphasig und besteht aus amorph/feinkristallinen Anteilen. Der zunehmende Volumenanteil an stark gestörten Bereichen (in der amorphen

Phase und an den Grenzflächen) führt zu einer Reduktion von Härte und von Elastizitätsmodul auf 17 GPa und 230 GPa für $P_{O_2} = 0,10$ Pa.

TiAlO+N₂ Serie: Steigender P_{N2} bei konstant gehaltenem P_{O2}



In dieser Serie wurde festgestellt, dass das Maximum an Löslichkeit von Stickstoffatomen in einem $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}_{1-y}\text{O}_y$ Mischkristall scharf begrenzt ist. Für einen auf 0,08 Pa festgesetzten P_{O_2} und steigenden P_{N_2} wurde ein Maximum von circa 8,6 at% von Stickstoffatomen in das TiAlNO Gitter aufgenommen. Ebenso wie in der ersten Serie wurde auch hier ein Zusammenhang zwischen dem eingesetzten Gas-Partialdruckverhältnis P_{N_2}/P_{O_2} und der sich einstellenden Schichtzusammensetzung, Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften festgestellt. Bei $P_{N_2} = 0$ besteht die Schicht aus feinen TiO_2 Kristallen, eingebettet in eine amorphe Oxidphase aus Rutil TiO_2 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Härte und Elastizitätsmodul sind am niedrigsten (jeweils 10 GPa und 150 GPa). Mit steigendem P_{N_2} wird in der Schicht die TiAlNO Phase gebildet, deren Anteil ein Maximum bei $P_{N_2} = 0,12$ Pa erreicht. Härte und Elastizitätsmodul erreichen ein Maximum (jeweils 23 GPa und 290 GPa). Für eine weitere Steigerung des P_{N_2} wurde - wie in der ersten Serie - festgestellt, dass die Korngröße der TiAlNO Kristalle abnimmt und sich eine zweiphasige Struktur bestehend aus amorphen bzw. feinkristallinen TiAlNO Bereichen einstellt.

7. Literaturverzeichnis

1. **J. Musil**, Hard and Superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 322-330.
2. **S. paldey, S.C. Deevi**, Single layer and multilayer wear resistant coating of (Ti,Al)N: a review, *Materials Science and Engineering A342* (2003) 58-79.
3. **K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessedri, C. Mitterer**, Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with $0,5 \leq x \leq 0,75$, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2358-2365.
4. **P. H. Mayrhofer, F. D. Fischer, H. J. Böhm, C. Mitterer, J. M. Schneider**, Energetic balance and kinetics for the decomposition of supersaturated $Ti_{1-x}Al_xN$, *Acta Materialia* 55 (2007) 1441-1446.
5. **M. Pfeiler, J. Zechner, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein**, Improved oxidation resistance of TiAlN coatings by doping with Si or B, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3104-3110.
6. **J. Sjöln, L. Karlsson, S. Braun, R. Murdey, A. Hörling, L. Hultman**, Structure and mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-O-N thin films, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6392-6403.
7. **K Kawata, H. Sufimura, O. Takai**, Characterization of multilayer film of Ti-Al-O-C-N system prepared by pulse d.c plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 390 (2001) 64-69.
8. **C. Gnoth, C. Kunze, M. hans, M. to Baben, J. Emmerlich, J. M. Schneider, G. Grundmeier**, Surface chemistry of TiAlN and TiAlNO coatings deposited by mean of high power magnetron sputtering, *J. Phys. D. Appl. Phys*, 46 (2003) 43-56.
9. **N. Selvakumar, H.C. Barshilia**, Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98 (2012) 1-23.
10. **F.W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz**, "Moderne Beschichtungsverfahren", WILEY-VCH, Weinheim, p. 36-37.
11. **M. Pritschow**, Titanitrid- und Titan-Schichten für die Nano-Elektromechanik, Institut für Mikroelektronik Stuttgart. 2007 Universität Stuttgart, p. 23-24.
12. **D.G. Constantin, M. Apreutesei, R. Arvinte, A. Marin, O.C. Andrei, D. Munteanu**, Magnetron sputtering technique used for coatings deposition, *Technologies and applications, Recent* 12 (2011).

13. **C. Eisenmenger-Sittner**, "Physik und Technologie dünner Schichten"
http://sxs.ifp.tuwien.ac.at/forschung/duenne_schichten/pdf/dsvo_kapitel2.pdf,
 Januar 2014.
14. **M. Pritschow**, Titanitrid- und Titan-Schichten für die Nano-Elektromechanik,
 Institut für Mikroelektronik Stuttgart. 2007 Universität Stuttgart, p. 28-29.
15. **M. Schulze**, Physikalische Vorgänge in gepulsten Magnetronentladungen, 2001
 Universität Magdeburg p. 28-42.
16. **B. Rother und j. Vetter**, Plasma-Beschichtungsverfahren und Harstoffschichten,
 Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1992).
17. **J. Ganz**, Metalloberfläche, 45, (1991),11.
18. **D. Güttler**, An Investigation of Target Poisoning during Reactive Magnetron
 Sputtering, Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung. 2008 Technische
 Universität Dresden p. 23-42.
19. **A. Belkind, Z. Zhao, D. Carter, L. Mahoney, G. McDonough, G. Roche, R.
 Scholl, H. Walde**, Pulse-DC Reactive Sputtering of Dielectrics: Pulsing
 Parameter Effects, Society of Vacuum Coaters 112 (2000).
20. **K.-U. Riemann, H. Fischmeister, H. Jehn**, Hartstoffschichten zur
 Verschleißminderung, DGM Informationsgesellschaft-Verlag 113 (1987).
21. **F.W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz**, "Moderne
 Beschichtungsverfahren", WILEY-VCH, Weinheim, p. 41-42.
22. Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Ausstattung/ Sputteranlage
 "josefine", <http://materials.unileoben.ac.at>, Januar 2014.
23. **O. Morlok, A. Scheibe, T. Truger**, Kalottenschliff: Schichtdicken und Verschleiß
 vollautomatisch bestimmen, Fraunhofer 51 (1997) 455-457.
24. **K. Nitzsche**, „Schichtmesstechnik“, 1. Auflage, Vogel Buch –Verlag, (1996) 502.
25. **Haefer, A. Renè**, „Oberflächen- und Dünnschichttechnologie“, Teil I:
 Beschichtungen von Oberflächen; Berlin, Heidelberg: Springer, 1987.
26. **K.G. Schmitt-Thomas**, „Aufbau und Eigenschaften metallischer Werkstoffe“,
 Band 1, Zweite Auflage, Springer-Verlag Berlin (1990).
27. **M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel**, „Angewandte Oberflächenanalyse“,
 Springer (1985), MaWi-Bibliothek, Nr.299.
28. **B. Schneider**, Untersuchungen zur elektronischen und geometrischen Struktur
 ausgewählter oxidischer und sulfidischer Materialien mittels Photoelektronen-
 und Röntgenspektroskopie, Universität Osnabrück, 2001.

29. **M.P. Seah**, The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review, *Surface and Interface Analysis*, 2 (1980) 222-239.
30. NIST-Standard, <http://srdata.nist.gov/xps/DataDefinition.aspx>, Sep.2013.
31. CasaXPS, Peak Fitting in XPS, www.casaxps.com, Januar 2014.
32. **A. C. Fischer-Cripps**, „Nanoindentation“, Springer, New York, 2nd Edition, 2004.
33. **H. Jehn, U. Kopacz, H.M. Ortner, H. Bildstein**, Proceedings 11th International Plansee Seminar, „new applications, recycling and technology of refractory metals and hard materials“ Austria 1985.
34. **W.C Oliver**, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, 19 (2004) 3-20.
35. **W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater**, *Res.*, 7(6) (1992) 1564.
36. **D. Güttler**, Echtzeit-in-situ-Messung der Oberflächenbelegung einer Magnetron-Kathode bei der reaktiven Sputter-Abscheidung, Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung, Dresden 2004.
37. **M. Aiempanakit, T. Kubart, P. Larsson, K. Sarakinos, J. Jensen, U. Helmersson**, Hysteresis and process stability in reactive high power impulse magnetron sputtering of metal oxides, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7779-7784.
38. Reactive sputtering, BASIC CONCEPTS OF REACTIVE SPUTTERING <http://reactive-sputtering.info>, Januar2014.
39. **S. Venkataraj, D. Severin, S. H. Mohamed, J. Ngaruiya, O. Kappertz, M. Wuttig**, Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering, *Thin Solid Film* 502 (2006) 228-234.
40. **M. to Baden, L. Raumann, J.M. Schneider**, Phase stability and elastic properties of titanium aluminium oxynitride studied by ab initio calculations, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012).
41. **C. Gnoth, C. Kunze, M to Baden, J. Emmerlich, J.M. Schneider, G. Grundmeier**, Surface chemistry of TiAlN and TiAlNO coatings deposited by means of high power pulsed magnetron sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012).
42. **J. Guillot**, Couches minces d'oxynitride de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique, Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Université de Bourgogne 2002.

43. **P.H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman**, Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003).
44. **K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessedri, C. Mitterer**, Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti_{1-x}Al_xN coatings with 0.5 ≤ x ≤ 0.75, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2358–2365.
45. **M. to Baben**, Oxygen incorporation in MAX phases and TiAlN and elastic properties of nanolaminates, *Materials Chemistry Dissertation*, Technischen Hochschule Aachen 2012.
46. **J.M. Schneider, A. Anders, B. Hjörvarsson, I. Petrov, K. Macák, U. Helmersson, J.E. Sundgren**, Hydrogen uptake in alumina thin films synthesized from an aluminum plasma stream in an oxygen ambient, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 200.
47. **J. Rosén, E. Widenkvist, K. Larsson, U. Kreissing, S. Mráz, C. Martinez, D. Music, J.M Schneider**, Reducing the impurity incorporation from residual gas by ion bombardment during high vacuum magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006).
48. **C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.Jr. Rumble**, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4, <http://srdata.nist.gov/xps/> Januar 2014.
49. **N. C. Saha, H.G. Tomkins**, Titanium nitride oxidation chemistry: an x-ray photoelectron spectroscopy study, *Journal of applied physics*, 72 (1992) 3072-3079.
50. **S. Gredelj, A.R. Gerson, S. Kumar, G.P. Cavallaro**, Plasma nitriding and in situ characterisation of aluminium, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 234-247.
51. **S. Acquaviva, E. D'Anna, L. Elia, M. Fernández, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, P. Mengucci, A. Zocco**, Characterization of TiAlN films deposited by reactive pulsed laser ablation, *Thin Solid Films* 379 (2000) 45-49.
52. **K. S. Robinson and P.M. A Sherwood**, X-ray photoelectron spectroscopic studies of the surface of sputter ion plated films, *Surface and Interface Analysis*, 6 (1984) 261-266.
53. **F.-H. Lu, H.-Y. Chen**, Characterization of titanium nitrides films deposited by cathodic arc plasma technique on copper substrates, *Surface and Coatings Technology*, 130 (2000) 290-296.
54. **Y.K. Lee, J.Y. Kim, Y.K. Lee, M.S. Lee, D.K. Kim, D.Y. Jin, T.H. Nam, H.J. Ahn, D.K. Park**, Surface chemistry of non-stoichiometric TiN_x films grown on (1 0 0)Si substrate by DC reactive magnetron sputtering, *Journal of Crystal Growth*, 234 (2002) 498–504.

55. Thermo scientific, XPS Interpretation of Oxygen, <http://xpssimplified.com/index.php>, Januar 2014.
56. **L. Rebouta, A. Pitães, M. Andritschky, P. Capela, M.F. Cerqueira, A. Matilainen, K. Pischow**, Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO₂ absorber for solar selective applications, *Surface & Coatings Technology*, 211 (2012) 41-44.
57. **M. Pfeiler, J. Zechner, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein**, Improved oxidation resistance of TiAlN coatings by doping with Si or B, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3104-3110.
58. **K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer**, Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti_{1-x}Al_xN coatings with 0,5 ≤ x ≤ 0,75, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2358-2365.
59. **C.C. Chen, N.T. Liang, W.S. Tse, I.Y. Chen, J.G. Duh**, Raman spectra of titanium nitride thin films, *Chinese Journal of Physics* 32(1994).
60. **P.H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman**, Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003).
61. **J. Sjöln, L. Karlsson, S. Braun, R. Murdey, A. Hörling, L. Hultman**, Structure and mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-O-N thin films, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6392-6403.