

Montanuniversität Leoben

**Einfluss der Targetkorngröße auf die
Eigenschaften von Ti-Al-N
Hartstoffschichten**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der
Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, 29.11.2013

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Als erstes möchte ich dem Leiter des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung, Univ.-Prof. Dr. Helmut Clemens, und dem Vorstand des Lehrstuhles für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme, Univ.-Prof. Dr. Christian Mitterer für die Möglichkeit danken, meine Diplomarbeit an ihrem Department durchzuführen.

Weiters gilt mein großer Dank Univ.-Prof. Dr. Paul Mayrhofer, der mittlerweile an der Technischen Universität in Wien tätig ist, für die außerordentlich geduldige und liebevolle Betreuung meiner Diplomarbeit, und die Möglichkeit, jahrelang ein Teil seines Forschungsteams in Leoben gewesen zu sein.

Danken möchte ich außerdem meinen Freunden und Studienkollegen, die mir geholfen haben, selbst die Zeit zwischen den Prüfungen genießen zu können.

Nicht zuletzt bin ich meiner Familie äußerst dankbar, meiner Mutter Margit, meinem Vater Willi und meinem Bruder Jürgen, für den Rückhalt in schweren und die Freude in schönen Zeiten. Ohne eure Unterstützung hätte ich es nicht geschafft.

Schlussendlich möchte ich Christoph Turk für seine Unterstützung während der letzten Jahre danken, und für das Glück, mein Leben mit ihm teilen zu können.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	iii
Tabellenverzeichnis.....	vii
1. Einleitung.....	1
2. Herstellung dünner Schichten	3
2.1 PVD Verfahren.....	3
2.1.1 Sputtern (Kathodenzerstäuben)	4
2.1.2 Magnetronsputtern (Hochleistungszerstäuben).....	8
2.1.3 Reaktives Sputtern	10
2.2 Targetvergiftung.....	10
2.3 Schichtaufbau	14
2.3.1 Schichtwachstum	14
2.3.2 Strukturzonenmodelle	15
3. TiAlN-Schichten.....	19
3.1 Mikrostruktur	19
3.2 Mechanische Eigenschaften	21
4. Experimentelles.....	23
4.1 Probenherstellung.....	23
4.1.1 Herstellung der Schichten	23
4.2 Probenvorbereitung und Beschichtungsprozess.....	25
4.3 Schichtuntersuchungen	26
4.3.1 Schichtdickenmessung.....	26
4.3.2 Schichtcharakterisierung	27
4.4 Targetuntersuchungen.....	29
4.4.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)	30
4.4.2 Nanofocus	30
5. Ergebnisse	31

5.1. Schichtdicke und Schichtrate	31
5.2 Chemische Zusammensetzung	33
5.3 Struktur und Morphologie.....	34
5.3.1 Schichtmorphologie.....	34
5.3.2 XRD.....	35
5.4. Mechanische Eigenschaften	40
5.4.1 Eigenspannungen	40
5.4.2 Härte	41
5.5 Targetoberfläche.....	42
5.5.1 Target mit 50 µm Korngröße	42
5.5.2 Target mit 100 µm Korngröße	49
6. Ergebnisdiskussion	57
7. Zusammenfassung.....	62
8. Literaturverzeichnis	I

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Schematische Darstellung der DC-Sputtertechnik a) Stoßionisation, b) ioneninduzierte Elektronenemission vom Target, c) Elektronenemission von der Anode, d) Neutralteilchen vom Target, e) Umladung.	4
Abb. 2 Einfluss von Bias auf die Gefügestruktur dünner Schichten [7].....	6
Abb. 3 Sputterleistung S als Funktion der Ionenenergie für unterschiedliche Elemente für Argon als Arbeitsgas.	7
Abb. 4 Balanciertes und unbalanciertes Magnetron [3].	8
Abb. 5: Schematische Darstellung eines balancierten planaren Magnetrons [13 nach 8, 5].	9
Abb. 6 Abhängigkeit der Verstückerung von der Richtung des Gasflusses in einer Sputterkammer an Beispiel eines Ta-Targets mit Stickstoff als Reaktivgas [10].	11
Abb. 7 Hysteresekurve in a) Druck und b) Targetspannung für ein Al-Target mit Argon als Inertgas in Abhängigkeit von zugeführten Sauerstoff als Reaktivgas [10].	12
Abb. 8 Verminderung der Sputterrate eines vergifteten Chromtargets mit Ar als Arbeitsgas und O ₂ als Reaktivgas [14].	13
Abb. 9 Schematischer Verlauf des Schichtwachstums.....	14
Abb. 10 Schematische Darstellung der drei wichtigsten Aufwachsmodi [18], ML=Monolayer.	15
Abb. 11 Strukturzonenmodell nach a) Thornton und b) Messier.	16
Abb. 12 a) Ideales Strukturzonenmodell, b) reales Strukturzonenmodell mit geringem, c) mittleren und d) hohem Verunreinigungsgrad.	18
Abb. 13 a) Gleichgewichtsdiagramm TiN/AlN [27]. b) modifiziertes Phasendiagramm für PVD-Beschichtung [29].	20
Abb. 14 Strukturänderung mit steigendem Aluminiumgehalt.....	21
Abb. 15 Übersicht über die Probenpositionierung in der Kammer [11].	24
Abb. 16: Schematische Darstellung eines Kalottenschliffes.	27
Abb. 17 Schematische Darstellung eines beschichteten Substrates mit Eigenspannungen.	29

Abb. 18 Abhängigkeit der Schichtrate R vom Stickstoffpartialdruck und den Substratpositionen für die Targets mit einer Korngröße KG von a) 50 μm , b) 100 μm und c) 150 μm	31
Abb. 19 Abhängigkeit der Schichtrate R vom Stickstoffpartialdruck und den Korngrößen im Target für die unterschiedlichen Substratpositionen a) Position 1 b) Position 2 und c) Position 3.	32
Abb. 20 Chemische Analyse der Schichten auf Position a) 1 und b) 3, mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie.	33
Abb. 21 Al-Gehalt als Verhältnis zu (Ti+Al) und Stickstoffgehalt in at% der Schichten auf Substratposition 3 als Funktion des verwendeten Stickstoffpartialdrucks und der Targets mit einer Korngröße von a) 50 μm , b) 100 μm (a-k), c) 100 μm (n-k) und d) 150 μm	34
Abb. 22 Bruchflächen der Schichten die bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ = a) 0%, b) 17,2% und c) 100% hergestellt wurden (100 μm Target).	35
Abb. 23 XRD-Spektren der Schichten, die mit dem 50 μm -Target bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ = 0 - 100% hergestellt wurden für drei verschiedenen Substratpositionen; a) Position 1; b) Position 3; c) Position 5.	36
Abb. 24 XRD-Spektren der Schichten unter Verwendung des 100 μm -Targets in der alten Kammer bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ = 0 - 32,9% von drei verschiedenen Positionen; a) Position 1; b) Position 3; c) Position 5.	38
Abb. 25 XRD-Spektren der Schichten unter Verwendung des 100 μm -Targets der neuen Kammer bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ = 17,2 - 100% von drei verschiedenen Positionen; a) Position 1; b) Position 3; c) Position 5.	38
Abb. 26 XRD-Spektren der Schichten die mit dem 150 μm -Target bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ = 0 - 100% und den Substratpositionen a) Position 1, b) Position 3 und c) Position 5, hergestellt wurden.	39
Abb. 27 Eigenspannungen jener Schichten auf Substratposition a) 1 und b) 3, die mit den Targets mit KG = 50, 100 und 150 μm und bei unterschiedlichen Stickstoffpartialdrücken hergestellt wurden.	40
Abb. 28 Härteverläufe der unterschiedlichen Targets a) der Substratposition 1 und b) der Substratposition 3.	41

Abb. 29 NanoFocus® µSurf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 50 µm nach der dreistündigen Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$	43
Abb. 30 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 50 µm nach der dreistündigen Beschichtung mit 0% Stickstoffpartialdruck. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Berge und Täler in µm.....	44
Abb. 31 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 50 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuerelektronen. Ebenso ist die dazugehörige chemische Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie in Bild b) dargestellt.....	45
Abb. 32 a) NanoFocus® µSurf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 50 µm nach der dreistündigen Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$	46
Abb. 33 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 50 µm nach der dreistündigen Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Berge und Täler in µm.....	47
Abb. 34 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 50 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuerelektronen.	47
Abb. 35 a) NanoFocus® µSurf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 50 µm nach der dreistündigen Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$	48
Abb. 36 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit KG = 50 µm nach der dreistündigen Beschichtung $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Hügel und Gräben in µm.	49
Abb. 37 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 100 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuerelektronen.	49
Abb. 38 a) NanoFocus® µSurf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 100 µm nach der dreistündigen Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$	50

Abb. 39 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 100 µm nach der dreistündigen Beschichtung mit $p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Hügel und Gräben in µm.	51
Abb. 40 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 100 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuelektronen.	51
Abb. 41 a) NanoFocus® µSurf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 100 µm nach der dreistündigen Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$	52
Abb. 42 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 100 µm nach der dreistündigen Beschichtung mit $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Hügel und Gräben in µm.	53
Abb. 43 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 100 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuelektronen.	53
Abb. 44 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 100 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$. a) Übersichtsaufnahme mit Sekundärelektronen und b) mit Rückstreuelektronen, c) Detailaufnahme mit Sekundärelektronen und d) mit Rückstreuelektronen.....	54
Abb. 45 Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie.	55
Abb. 46 a) NanoFocus® µSurf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 100 µm nach der dreistündigen Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$	55
Abb. 47 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 100 µm nach der dreistündigen Beschichtung mit $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Hügel und Gräben in µm.	56

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Übersichtstabelle über die im Zuge dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten
.....25

1. Einleitung

Der Aufgabenbereich der Oberflächentechnik umfasst ein breites Spektrum an unterschiedlichsten Bearbeitungsmethoden, die dazu dienen, einem Werkstück seine optische und funktionelle Eigenschaft zu verleihen. Die Oberfläche von nahezu jedem technisch genutzten Bauteil wird nach der Herstellung nachbearbeitet.

Im Allgemeinen wird unterschieden, wie oder durch welche Methode die Oberfläche verändert wurde. Sei es durch mechanische Bearbeitung wie etwa Strahlen, durch chemische Behandlung wie beispielsweise Beizen, durch chemisch-physikalische Methoden wie Aufkohlen, oder durch eine der vielen unterschiedlichen Möglichkeiten, die uns die Beschichtungstechnik zur Verfügung stellt. Diese bietet vom einfachen Lackieren über Emaillieren, Auftragsschweißen und Plattieren, Galvanisieren bis hin zur hochentwickelten Dampfphasenabscheidung (zum Beispiel PVD-Technik, Physical Vapour Deposition) eine große Variation von Möglichkeiten.

Die Beschichtungsverfahren werden wiederum zwischen der chemischen Zusammensetzung der Schicht, der Auftragsmethode und der Schichtdicke unterschieden [1]. Als dünne Schicht werden Schichten bezeichnet, die eine Schichtdicke unter 5 μm aufweisen [2]. Sogar Schichten, deren Dicke im Nanometerbereich liegt, können es einem Werkstück ermöglichen, seine Oberfläche seinen Aufgaben anzupassen.

Ein großer Aufgabenbereich innerhalb der Dünnschichttechnik ist die Entwicklung von Hartstoffschichten, die zur Verschleißverminderung an beispielsweise Wendeschneidplatten oder Spiralbohrern Verwendung finden. $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -Schichten zeichnen sich dabei durch hohe Härte und Verschleißbeständigkeit bei erhöhten Einsatztemperaturen aus. Aus diesem Grund sind $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -basierende Schichten im Fokus vieler Forschungen, um zum Beispiel die Einsatzfähigkeit dieser Schichten weiter zu optimieren.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, die Auswirkungen der Korngröße des Targetmaterials, das zur Herstellung der $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -Schichten mittels PVD notwendig ist, auf deren Schichteigenschaften zu untersuchen. Dabei wurden drei Targets mit einer Zusammensetzung von 50 at% Aluminium und 50 at% Titan verwendet, die Korngrößen der pulvermetallurgisch hergestellten Targets (Firma PLANSEE) sind 50 μm , 100 μm und 150 μm . $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}_y$ Schichten wurden bei neun unterschiedliche Stickstoffpartialdrücken hergestellt und auf deren Struktur, chemischer Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften (wie Härte und

Eigenspannungen) untersucht. Um die axiale und winkelabhängige Verteilung der durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Targetelemente bestimmen zu können, wurden fünf unterschiedliche Substratpositionen in der PVD Kammer gewählt. Nach ausgewählten Beschichtungsläufen wurde auch eine Oberflächencharakterisierung der Targets durchgeführt.

2. Herstellung dünner Schichten

Zur Herstellung von dünnen Schichten gibt es verschiedene Verfahren, die nach der Art des Materialtransportes vom Target (Beschichtungsmaterial) zum Substrat (zu beschichtendes Material) unterschieden werden können. So ist es möglich, den Materialtransport über die Gasphase, die Flüssigphase und die Festphase zu vollziehen. Bei der Herstellung dünner Schichten kommen hauptsächlich Verfahren zur Anwendung, die den Materialtransport über die Gasphase durchführen. Diese können weiter in chemische Verfahren (CVD-Technik) und physikalische Verfahren (PVD-Technik) unterschieden werden.

Bei der CVD-Technik (Chemical Vapour Deposition) werden die Reaktionspartner über ein chemisches Verfahren in den gasförmigen Zustand übergeführt. Diese sogenannten Precursor-Verbindungen werden gemeinsam mit anderen Gasen (z.B.: Trägergas) in den Reaktionsraum eingebracht und es gelangt erst an der Werkstückoberfläche zur Reaktion [1]. Dabei bildet sich die gewünschte Schicht als Feststoff und die restlichen Reaktionspartner werden über die Gasphase wieder abtransportiert. Im Gegensatz dazu liegen bei der PVD-Technik Bestandteile des Schichtmaterials auch (oder manchmal auch nur) als Feststoff vor. Hauptsächlich liegen die metallischen Bestandteile der herzustellenden Schicht als Feststoff vor, wohingegen der Nichtmetallische Anteil, wie z.B. Stickstoff N bei der Herstellung von Nitriden als Gas zugeführt wird. Durch einen physikalischen Prozess (daher auch der Name) werden die festen Bestandteile innerhalb der Beschichtungskammer in den gasförmigen Zustand gebracht.

2.1 PVD Verfahren

Die PVD-Technik gewann in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung, da sie zahlreiche Vorteile gegenüber vielen anderen Verfahren aufweist. Hierzu zählen vor allem die ausgezeichnete Schichthaftung und die große Auswahl an Kombinationsmöglichkeiten zwischen Schicht und beschichteter Oberfläche (Substrat). So können Reinmetalle, Legierungen, Halbleiter, Supraleiter, ja sogar Polymere und Verbundwerkstoffe abgeschieden werden [3].

Zum PVD-Verfahren zählen folgende Beschichtungsmethoden: Vakuumaufdampfen, Sputtern (Kathodenzerstäuben) und Ionenplattieren. Da die im Zuge dieser Arbeit

untersuchten Schichten ausschließlich durch Sputtertechnik aufgebracht wurden, wird nur dieser Prozess genauer erklärt.

Die Prozessschritte sind bei den drei obig angeführten Verfahren gleich: Dampferzeugung, Dampftransport von der Teilchenquelle zum Substrat, Adsorption der Teilchen am Substrat, Schichtbildung und Schichtwachstum auf dem Substrat.

Hauptanwendung von dünnen PVD-Schichten sind Schutz vor Verschleiß und Korrosion. Aber auch als Schichten für mikroelektronische, magnetische, optische und optoelektronische Bauelemente, thermische und nicht zuletzt als dekorative Anwendungen [4, 5].

2.1.1 Sputtern (Kathodenzerstäuben)

Unter Sputtern im Allgemeinen versteht man, dass beim Auftreffen eines energiegeladenen Teilchens auf das Target („Ziel“, zumeist die metallische Komponente des Beschichtungsmaterials) durch Impulsübertragung Oberflächenatome und -moleküle herausgeschlagen werden können [3,5]. Abb. 1 [5] zeigt die schematische Darstellung des Sputterprozesses.

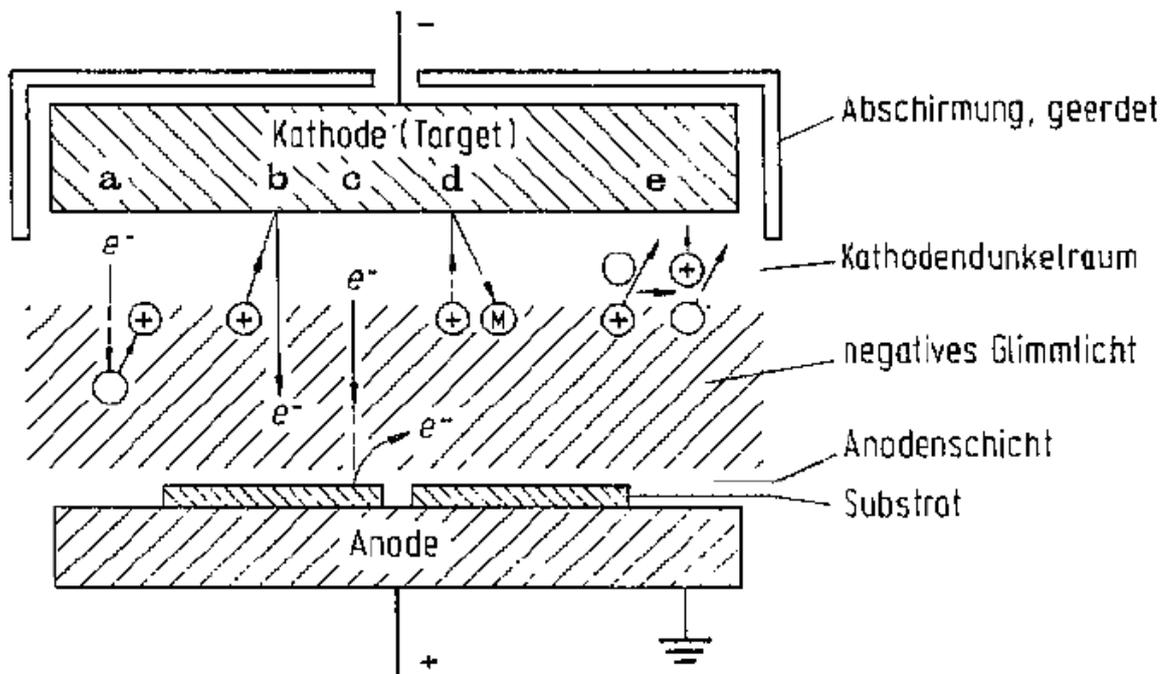


Abb. 1 Schematische Darstellung der DC-Sputtertechnik
 a) Stoßionisation, b) ioneninduzierte Elektronenemission vom Target, c) Elektronenemission von der Anode, d) Neutralteilchen vom Target, e) Umladung.

Beim DC-Sputtern (DC für direct current, Gleichstrom), das in Abb. 1 dargestellt ist, ist das Target als Kathode und das Substrat als Anode geschaltet. Das Target hat dabei die Aufgabe, das Schichtmaterial, oder Teile davon, bereitzustellen. Der Beschichtungsvorgang findet in einer Vakuumkammer (Rezipient) statt, wodurch auch verhindert wird, dass Bestandteile der Luft unkontrolliert eingebaut werden. Damit der Sputterprozess in Gang gesetzt wird, wird ein Arbeitsgas durch Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes (DC-Sputtern) oder hochfrequenten Wechselfeldes (HF-Sputtern) teilweise zu Plasma ionisiert.

Als **Plasma** wird ein quasineutrales Gemisch aus freien Elektronen, Ionen und Neutralteilchen eines Gases bezeichnet, das bedeutet, dass sich gleich viele negative wie positive Teilchen im Plasma befinden, die in ständiger Wechselwirkung miteinander stehen. Das Plasma ist aber elektrisch leitend und durch magnetische Felder beeinflussbar. Als Arbeitsgas wird üblicherweise ein Inertgas, zum Beispiel Argon, verwendet.

Die eingebrachte Energie des elektrischen Feldes wird fast ausschließlich auf die Elektronen (e^-) übertragen. Diese erzeugen durch Kollisionen mit Neutralteilchen weitere Argonionen (Ar^+) und Elektronen (siehe Abb. 1a), wobei es allerdings auch zu Verlustmechanismen wie Rekombinationsprozessen von Ionen und Elektronen und Diffusion aus dem Entladungsbereich kommt. Wenn die Anzahl der ionisierten Teilchen größer ist als die Verluste, spricht man von einer selbstständigen Gasentladung (Glimmentladung).

Die dabei erzeugten Ionen treffen auf das Target und geben ihre Energie an die Oberfläche ab. Entweder kann bei genügend hoher Energie (ab etwa 30 eV, abhängig vom Targetmaterial [6]) ein Atom oder Atomgruppen direkt von der Oberfläche abgelöst werden (siehe Abb. 1d), oder es kommt zu einer Kaskade von Kollisionen. Die Kollisionskaskaden reichen bis einige Nanometer unter die Targetoberfläche. Durch den resultierenden Rückstoß der Gitteratome in Richtung Oberfläche zurück kann es dann erneut zu einer Abstäubung kommen.

Ein wesentlicher Nachteil des DC-Sputtern ist, dass nur elektrisch leitfähige Materialien als Target verwendet werden können. Mit HF-Entladung gelingt es allerdings, Schichten auch mittels halbleitender und nicht leitender Targets herzustellen [5].

Eine Sonderform des DC-Sputtern stellt das **Bias-Sputtern** dar, bei dem eine negative Vorspannung (Bias) zwischen dem Target und dem Substrat angelegt wird. Durch das negative Potential der Anode findet während des Aufwachsens der Schicht gleichzeitig auch ein geringer Abtrag der Oberflächenatome der

aufwachsenden Schicht statt. Dies ist in Abb. 2 nach Kienel [7] schematisch dargestellt.

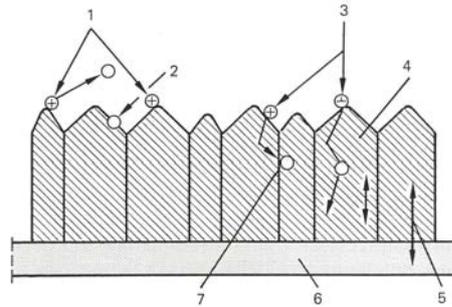


Abb. 2 Einfluss von Bias auf die Gefügestruktur dünner Schichten [7]

- 1) verstärkte Abstäubung an Spitzen und Kanten, 2) Kondensation auch an abgeschatteten Stellen, 3) Ar-Ion, 4) Punktförmige Fehlstellen, 5) Interface bei erhöhter Temperatur, 6) Diffusion in der Schicht, 7) Punktförmige Ortsveränderung der Schicht.

Durch Aufprall von niederenergetischen Ionen an der Oberfläche der aufwachsenden Schicht werden weniger fest gebundene Teilchen an Spitzen und Kanten abgetragen (siehe Abb. 2 Nr.1), und es entstehen so glattere Oberflächenstrukturen. Ein weiterer Vorteil ist die biasbedingte Erwärmung der Substrate, die die Mobilität der Schichtatome auf der Substratoberfläche bzw. der Oberfläche der aufwachsenden Schicht erheblich erhöht und auch weniger Argon in die Schicht einbaut (siehe Abb. 2 Nr. 2-7).

Mit Bias hergestellte Schichten weisen also sehr hohe Reinheitsgrade und eine hohe Dichte auf. Die Sputterrate kann erhöht, oder bei reaktiven Prozessen bei gleichbleibender Zusammensetzung der Reaktivgas-Partialdruck niedriger gewählt werden [7]. Die Vorspannung darf nicht zu hoch sein und sollte zwischen -50 bis -100 V gegenüber dem geerdeten Teil betragen [5].

Die **Sputterleistung S (Sputter Yield)** ist in Abb. 3 [2, 8] für einige Elemente in Abhängigkeit der Ionenenergie dargestellt. Sie wird in Atome/Ion angegeben und bezeichnet die Anzahl der vom Target abgestäubten Atome pro auftreffendem Ion [2].

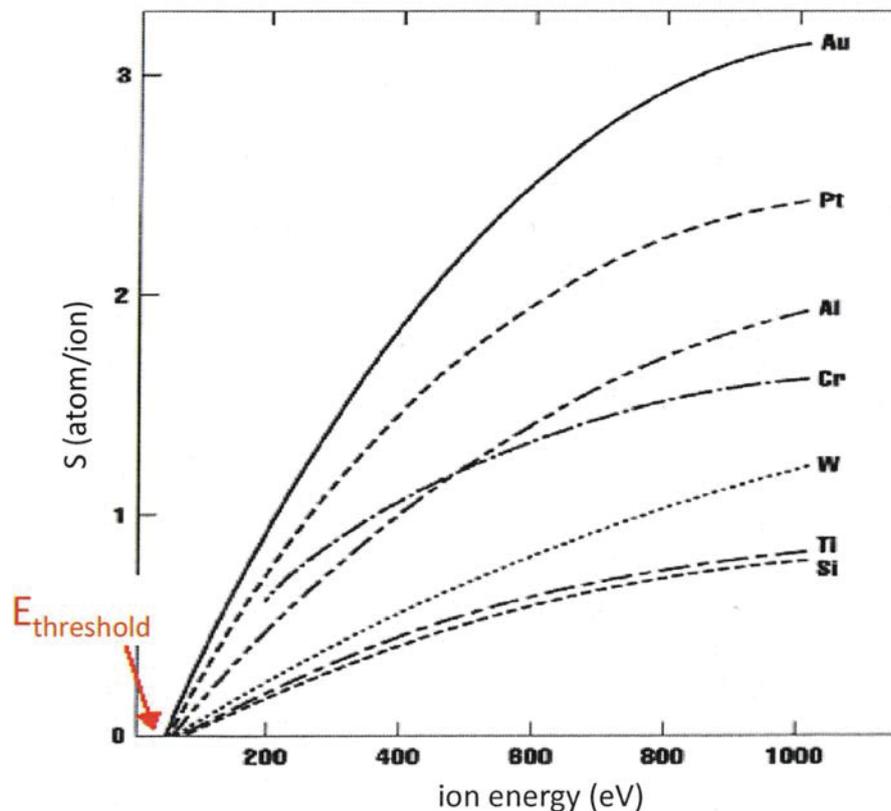


Abb. 3 Sputterleistung S als Funktion der Ionenenergie für unterschiedliche Elemente für Argon als Arbeitsgas.

Die Sputterleistung kann für jedes Element und jede Verbindung berechnet werden [9, 10]. Sie ist einerseits abhängig von der jeweiligen Oberflächenbindungsenergie, die wiederum in Zusammenhang mit der Sublimationswärme ΔH_s steht, und dem unterschiedlichen Dampfdruck. Andererseits spielen der Auftreffwinkel der Ionen auf dem Substrat sowie verschiedene Streueffekte durch die Kollisionen mit dem Arbeitsgas eine bedeutende Rolle [10, 11]. Auch der Abstand von Target zu Substrat übt einen gewissen Einfluss aus, da jedes Element eine unterschiedlich große freie Weglänge besitzt und wiederum unterschiedlich hohe Verluste durch Streuprozesse nicht auszuschließen sind. Beim Sputtern von Targets, die aus mehreren Elementen mit unterschiedlicher Sputterleistung bestehen, würden wir zunächst vermuten, dass es nicht möglich ist, eine Schicht mit der gleichen stöchiometrischen Zusammensetzung wie jene des Targets zu erhalten. Dies ist jedoch möglich, da beim Ionenbeschuss zunächst das Element mit der höheren Sputterleistung, Element A, vom Target abgestäubt wird. Nach einer gewissen Sputterzeit ist die Targetoberfläche (und einige Atomlagen darunter) an Element B angereichert. Die auftreffenden Ionen werden nun auch dieses abspatzen, bis wieder Atome vom

Element A zum Vorschein kommen. Dadurch wird ein stationärer Zustand (Steady-State-Zustand) erreicht, eine genügend lange Beschichtungsdauer vorausgesetzt, bei dem die stöchiometrische Zusammensetzung der Schicht ähnlich der des Targets ist [9, 12].

2.1.2 Magnetronspütern (Hochleistungszerstäuben)

Im Gegensatz zum DC-Sputtern, bei dem die zerstäubten Targetatome auf dem Weg zum Substrat viel Energie (z.B. durch Stossprozesse mit dem Arbeitsgas) verlieren können, kann durch zusätzliches Anlegen eines Magnetfeldes die Ausbeute an schichtbildenden Teilchen erhöht werden. Dazu werden Permanentmagnete verwendet, die hinter der Kathodenplatte angebracht werden. Durch das Magnetfeld wird die Anzahl der Kollisionen der Elektronen mit den Argonatomen im Bereich des Plasmas erhöht und die damit verbundene Ionisation weiter vorangetrieben. Dadurch ist es möglich, auch bei geringerem Gesamtdruck (und damit Anzahl der Arbeitsgas-Teilchen) eine hohe Plasmadichte direkt über dem Target zu erreichen. Aber durch den generell niedrigeren Gesamtdruck erfahren die vom Target herausgeschlagenen Teilchen geringere Kollisionen auf ihrem Weg vom Target zum Substrat.

Wie in Abb. 4 [3] dargestellt, können Magnetrons in zwei große Kategorien, balancierte und unbalancierte Magnetrons, eingeteilt werden.

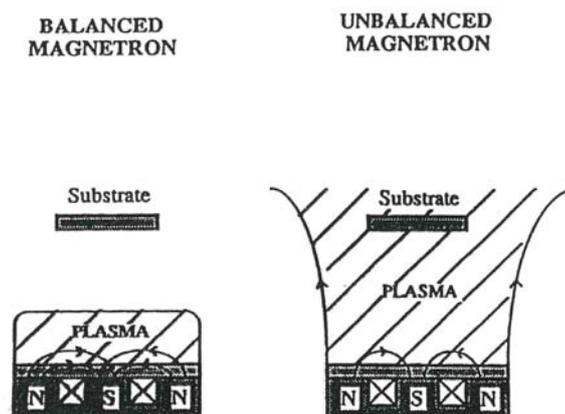


Abb. 4 Balanciertes und unbalanciertes Magnetron [3].

Beim **balancierten Magnetronspütern** (siehe Abb. 4 links) wird das Magnetfeld so eingestellt, dass die Elektronenbewegungen (und damit das Plasma) lediglich in

einen engen Bereich am Target beschränkt werden. Die Magnetfeldlinien sind in sich geschlossen, wie in Abb. 5 [13] dargestellt ist.

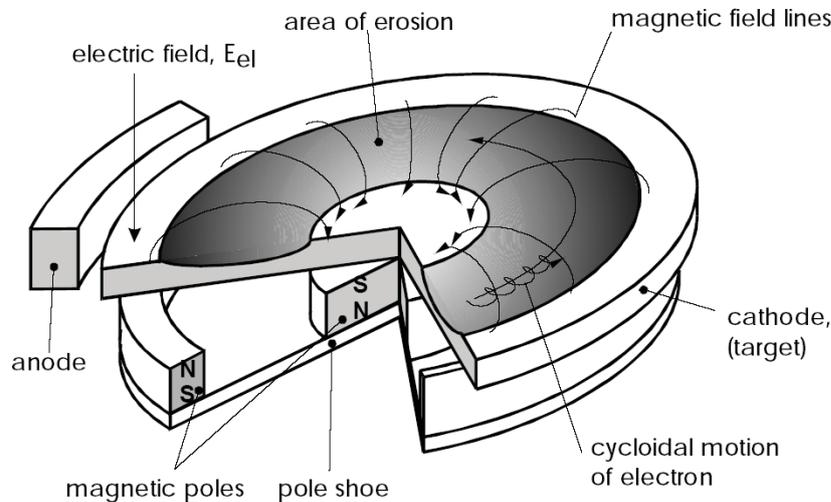


Abb. 5: Schematische Darstellung eines balancierten planaren Magnetrons [13 nach 8, 5].

Abb. 5 zeigt, wie sich die Magnetlinien in einem planaren, ringförmigen und balancierten Magnetron ineinander schließen. Das Sputtern mit balanciertem Magnetron findet in der Mikroelektronik Anwendung. Hier soll vermieden werden, dass die wachsende Schicht mit energiereichen Teilchen getroffen wird [3].

Für Hartstoffschichten ist es dagegen erwünscht (manchmal auch notwendig), dass die aufwachsende Schicht im Bereich des Plasmas liegt und somit von den energiereichen Teilchen bombardiert wird. Um dies zu erreichen wird ein **unbalanciertes Magnetron** verwendet. Dabei ist entweder der äußere oder der innere Magnet stärker gepolt und nicht alle Magnetfeldlinien schließen sich. Somit wird das Magnetfeld aufgeweitet und die Elektronen erreichen auch Regionen in Substratnähe (siehe Abb. 4).

Der Vorteil beim Magnetronspütern ist die relativ hohe Aufwachsrate und die Möglichkeit durch die zusätzliche geringe Ionisierung in Substratnähe, und der damit verbundenen Aktivierung der Teilchen, Beschichtungen auch bei niedrigeren Substrattemperaturen durchzuführen. Dadurch wird den schichtbildenden Teilchen direkt Energie (durch z.B. Stoßprozesse) zugeführt und die thermische Aktivierung durch Heizen der Substrate kann reduziert werden. Als Nachteil ist der ringförmige Abtrag und damit der damit verbundene geringere Nutzungsgrad des Targets angeführt.

2.1.3 Reaktives Sputtern

Durch geschicktes Wählen des Targetmaterials und des Arbeitsgases ist die mögliche Auswahl von unterschiedlichen Schichtmaterialien sehr groß. Es können nicht nur Reinelementschichten hergestellt werden, sondern auch Verbindungen und Legierungen. Dies ist durch zwei unterschiedliche Prozessarten möglich. Zum Einen besteht die Möglichkeit, als Targetmaterial eine Elementverbindung zu wählen, die die gewünschte Schicht aufweist. Somit können Schichten wie etwa SiO, SnO, CaF₂ direkt aufgedampft werden [6].

Die zweite Möglichkeit ist die des reaktiven Sputterns. Bei den bisherigen Beschichtungsarten handelte es sich um rein physikalische Prozesse. Durch das Inertgas wurde keinerlei Wechselwirkung mit den schichtbildenden Atomen und Ionen hervorgerufen. Doch durch gezielte Zufuhr von Reaktivgas, beispielsweise N₂, O₂ oder CH₄, kann eine chemische Wechselwirkung der Teilchen in der Entladungszone hervorgerufen und so ein Einfluss auf die Schichtzusammensetzung genommen werden. Durch Variation des Partialdruckes des reaktiven Gases kann die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht zusätzlich verändert werden [5].

Die chemischen Reaktionen finden nicht im Plasma, sondern an allen Oberflächen innerhalb der Beschichtungskammer statt, da dort eine längere Reaktionszeit als in der Gasphase möglich ist, und sowohl Energie als auch Impuls erhalten werden [10].

Die Zufuhr von N₂ verändert allerdings nicht nur die Schichtzusammensetzung, sondern auch die Sputterrate, wie im Kapitel 2.2 näher erläutert wird.

2.2 Targetvergiftung

Als Targetvergiftung wird die chemisch veränderte Oberfläche eines Targets durch den Einfluss eines Reaktivgases bezeichnet.

Abb. 6 [10] zeigt an einem Target aus reinem Tantal, wie sich das Sputterverhalten bei Zugabe von Stickstoff zum Arbeitsgas Argon verändert. Zusätzlich veranschaulicht es die Abhängigkeit der Position der Gaszufuhr auf die Schichtbildung.

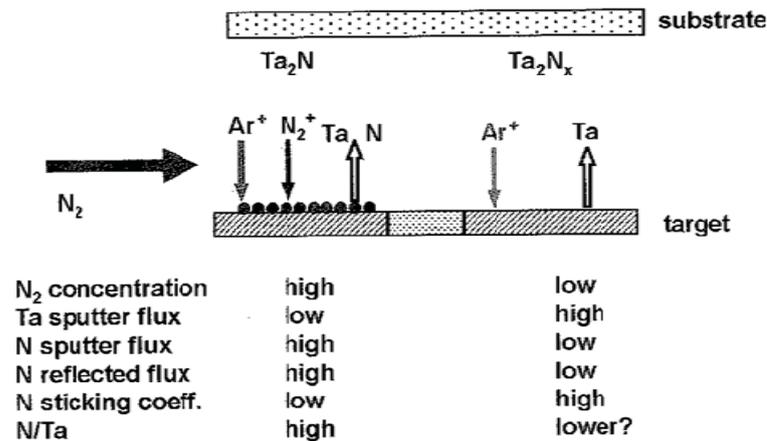


Abb. 6 Abhängigkeit der Verstickung von der Richtung des Gasflusses in einer Sputterkammer an Beispiel eines Ta-Targets mit Stickstoff als Reaktivgas [10].

Durch die Zufuhr von N_2^+ -Ionen, die wie die Ar^+ -Ionen zum Target hin beschleunigt werden, kommt es an der Targetoberfläche außer zu Reflexion der Ionen und Sputtern der Targetatome zusätzlich zur Aufspaltung der N_2^+ -Ionen in zwei N-Teilchen, die mit dem Targetmaterial eine chemische Verbindung eingehen können. Somit bildet sich nicht nur am Substrat eine Nitridschicht sondern auch auf der Oberfläche des Targets. Dadurch wird nicht mehr das rein metallische Targetmaterial, sondern wie in diesem Fall das keramische Tantalnitrid gesputtert, das allerdings eine niedrigere Sputterrate aufweist. Durch diesen verstickten („vergifteten“) Sputtermodus sinkt die Schichtrate erheblich, was einerseits durch das teilweise Ersetzen von Ar^+ durch N_2^+ und andererseits durch die Veränderung der Targetoberfläche hervorgerufen wird [10, 11].

Zur genaueren Darstellung der Vorgänge auf der Targetoberfläche kann die Druck-Hysteresekurve herangezogen werden, die in Abb. 7 mit Sauerstoff als Reaktivgas und einem Al-Target dargestellt ist.

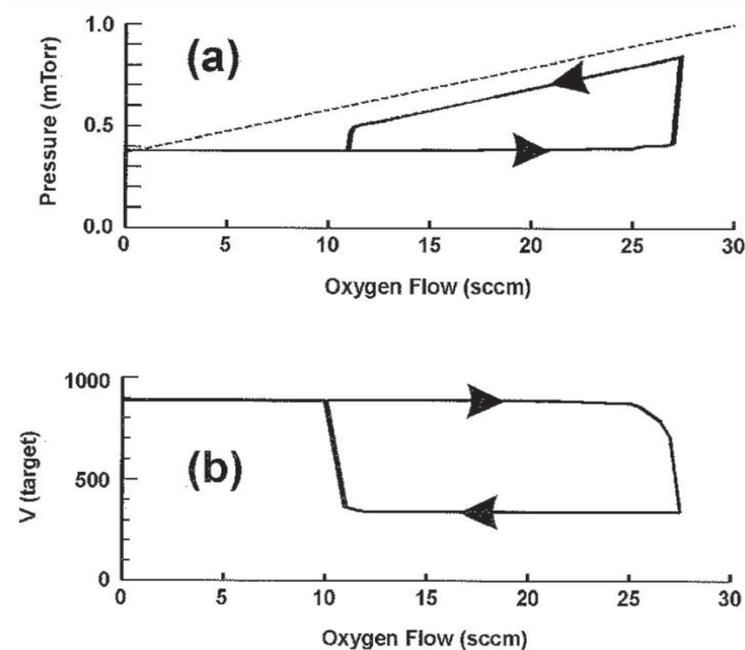


Abb. 7 Hystereseurve in a) Druck und b) Targetspannung für ein Al-Target mit Argon als Inertgas in Abhängigkeit von zugeführten Sauerstoff als Reaktivgas [10].

Je mehr O_2 -Moleküle (in sccm) in die Kammer eingelassen werden, umso mehr gelangen an die Targetoberfläche, und müssen dann wieder weggesputtert werden. Dies senkt die Sputterrate des Aluminiumtargets. Ab einem kritischen O_2 -Fluss beginnt auf der Targetoberfläche an einer Stelle mit geringerem Sputterfluss (beispielsweise außerhalb der Magnetfeldlinien des Magnetrons) die Bildung von Al_2O_3 , da dort mehr O-Atome ankommen als wieder weggesputtert werden können.

Dadurch wird die Fläche des Targets, auf der noch metallisch gesputtert wird, verringert, was wiederum einen Abfall der Sputterrate mit sich bringt. Dies hat auch zur Folge, dass weniger Sauerstoff zur Schichtbildung benötigt, da ja weniger Al-Atome am Substrat ankommen. Das lässt die Anzahl der verfügbaren O-Atome in der Kammer ansteigen, die wieder zum Target hin beschleunigt werden können, und es werden weitere Bereiche der Targetoberfläche vergiftet. Dieser Vorgang dauert an, bis das Target vollständig mit einer Oxidschicht bedeckt und die Sputterrate auf ein Minimum gesunken ist. Wenn die Sauerstoffzufuhr reduziert wird und unter einen Wert sinkt, bei dem die abgesputterten Oxide nicht mehr ersetzt werden können, beginnt sich die Al_2O_3 -Schicht wieder von der Oberfläche zu lösen. Damit können wieder mehr Al-Atome gesputtert werden, was wiederum einen höheren Sauerstoffverbrauch bei der Schichtbildung am Substrat mit sich bringt. Der Druck in

der Kammer sinkt weiter [10] Abb. 8 zeigt deutlich wie die Sputterrate sinkt sobald das Target beginnt, im vergifteten Modus zu sputtern [14].

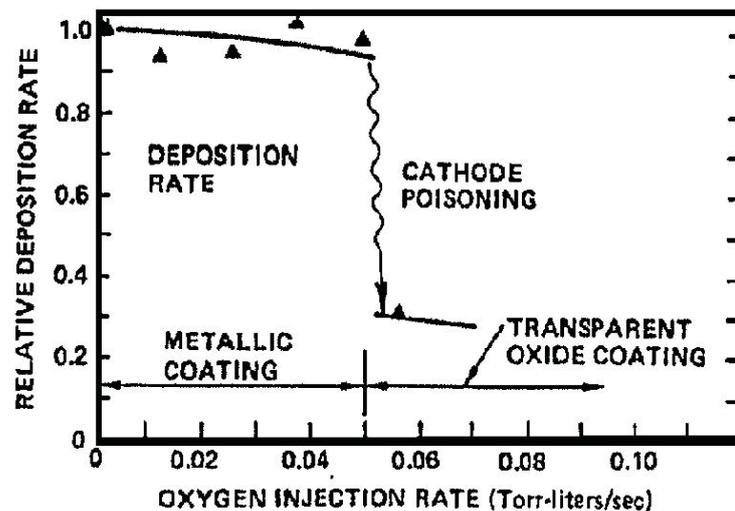


Abb. 8 Verminderung der Sputterrate eines vergifteten Chromtargets mit Ar als Arbeitgas und O_2 als Reaktivgas [14].

Wie schon im Kapitel 2.1.1 erklärt, ist beim Sputtern von Targets, die aus zwei oder mehr Elementen bestehen, die Sputterleistung S (Sputter Yield) des einzelnen Elementes bzw. der Verbindung die wichtigste Größe, um das Sputterverhalten vorherzusagen. Beim reaktiven Sputtern beeinflusst das Reaktivgas beide Elemente nicht im gleichen Maße. Da für die Erstellung dieser Arbeit pulvermetallurgisch hergestellte Targets mit jeweils 50 at% Al und 50 at% Ti verwendet wurden, wird dieser Effekt anhand dieser beiden Elemente erklärt. Da die Sputterleistung S für Aluminium höher ist als für Titan ($S_{Al}=0.8$, $S_{Ti}=0.4$ für eine Argonionenenergie von 400 eV [15]), wird generell eine Schicht erwartet, die etwas aluminiumreicher ist. Beim reaktiven Sputtern darf die Targetvergiftung, und damit das Sputterverhalten eines nichtmetallischen Targets, nicht außer Acht gelassen werden. Die Sputterleistung von AlN ist dennoch höher als von TiN ($S_{AlN}=0.154$ und $S_{TiN}=0.100$, geschätzt von Rauch et al. [16]). Das Reaktivgas reagiert zuerst mit dem stickstoffaffineren Ti. An der Targetoberfläche bildet sich TiN, welches die Sputterrate von Ti drastisch senkt [11]. Der Al-Gehalt der Schicht steigt also an. Wenn die Stickstoffkonzentration hoch genug ist beginnt auch das Al im Target mit dem Stickstoff zu reagieren und zu vergiften. Dadurch kann der Ti-Gehalt in der Schicht wieder ansteigen und es kann, vorausgesetzt die Beschichtungsdauer ist lange genug, zu einem Steady-State-Zustand kommen.

2.3 Schichtaufbau

2.3.1 Schichtwachstum

Treffen die abgestäubten Atome schlussendlich auf das Substrat auf, sind zwei unterschiedliche Vorgänge möglich. Sie können entweder unmittelbar, d.h. innerhalb einer Gitterschwingung ($\sim 10^{-12}$ s), wieder reflektiert werden, oder, wenn sie genug Energie an das Gitter abgeben, als Adatome lose gebunden werden. Diese Adatome können nun entweder über die Oberfläche diffundieren, wieder verdampfen oder sie wachsen selbst als stabiler Keim oder lagern sich an vorhandene Keime an und bilden Cluster (siehe Abb. 9 nach [17]).

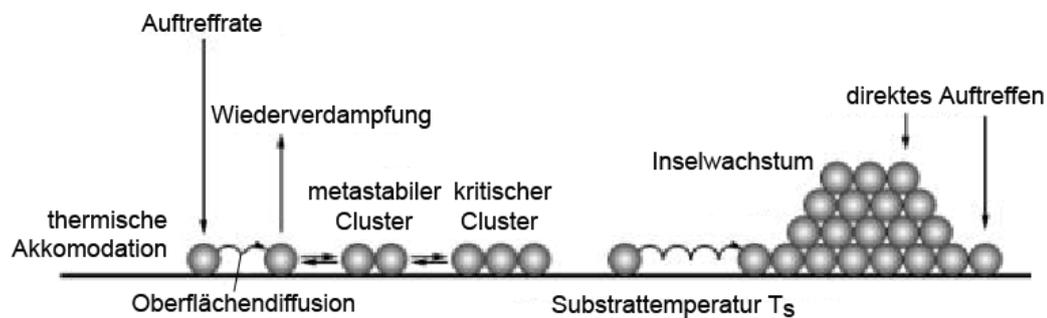


Abb. 9 Schematischer Verlauf des Schichtwachstums.

Durch die Substrattemperatur, die kinetische Energie der Adatome und die Wechselwirkung zwischen Adatom und Substrat wird die Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion der Adatome beeinflusst. Ist die Wechselwirkung zwischen Adatom und Substrat stark, so existiert auf der Oberfläche eine hohe Keimdichte. Die Adatome wachsen an vorhandenen Keimen zu Inseln heran, die sich später zu einer zusammenhängenden Schicht verbinden [5].

Man unterscheidet hier das dreidimensionale Inselwachstum nach Vollmer-Weber (Abb. 10c), das zweidimensionale Lagenwachstum nach Frank-van der Merwe (Abb. 10a) und das gemischte Insel-Lagen-Wachstum nach Stranski-Krastanov (Abb. 10b) [18].

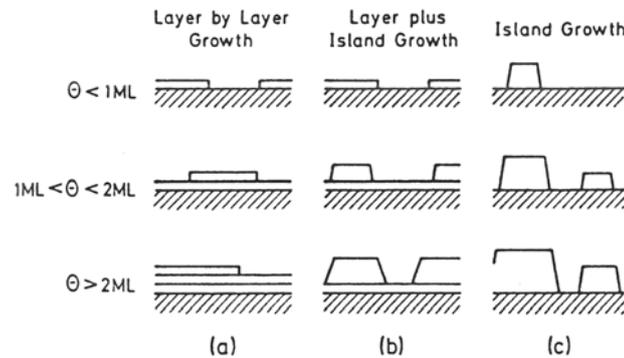


Abb. 10 Schematische Darstellung der drei wichtigsten Aufwuchsmodi [18], ML=Monolayer.

Das dreidimensionale Inselwachstum wird bevorzugt, wenn die Bindungsenergie zwischen den Adatomen größer ist als zwischen den Adatomen und dem Substrat. Dagegen wird eher eine zweidimensionale Lage gebildet wenn die Bindungsenergie zwischen Adatomen und Substrat sehr hoch ist.

Das gemischte Insel-Lagen-Wachstum findet statt, wenn für die ersten Atomlagen das Lagenwachstum energetisch günstiger ist, und danach das dreidimensionale Inselwachstum.

2.3.2 Strukturzonenmodelle

Im Vergleich zu anderen Beschichtungsmethoden sind mittels PVD hergestellte Schichten sehr kompakt und haffest. Die Dichte einer Schicht kann durch die Mobilität der schichtbildenden Teilchen auf der Substratoberfläche bestimmt werden. Je höher die Mobilität, desto dichter und glatter ist die Schicht. Einfluss darauf hat die Substrattemperatur, die Bindungsenergie zwischen den schichtbildenden Teilchen untereinander und zum Substrat, und der vorherrschende Druck des Arbeitsgases [7]. So sind beispielsweise Schichten von hochschmelzenden Metallen, wie zum Beispiel Wolfram, Molybdän, Niob und Tantal, bei gleicher Substrattemperatur aufgrund der höheren Bindungsenergie, die proportional mit dem Schmelzpunkt steigt, nicht so glatt. Die zerstäubten Atome an der Oberfläche des Substrates neigen eher dazu, sich sofort aneinander zu binden und damit Inseln zu bilden, als an der Oberfläche weiter zu diffundieren um eventuell vorhandene Lücken in darunterliegenden Lagen aufzufüllen, oder wieder abgesputtert zu werden. Dabei können Abschattungen und Hohlräume entstehen [7]. Bei aufgedampften Schichten ist die homologe Temperatur (das Verhältnis der Substrattemperatur zum Schmelzpunkt T_s/T_m) die wichtigste Einflussgröße für den Schichtaufbau, bei

gesputterten Schichten spielen zusätzlich noch andere Faktoren eine große Rolle. So hat nach dem Strukturzonenmodell von Thornton [19] (siehe Abb. 11a) auch der Arbeitsgasdruck in der Vakuumkammer entscheidenden Einfluss auf die aufwachsende Schichtstruktur. Das Modell nach Messier [20] (siehe Abb. 11b) weist hingegen darauf hin, dass auch eine Variation der Biasspannung und damit ein Unterschied der kinetischen Energie der auftreffenden Atome ein Verschieben der Strukturzonen zu höherer oder niedrigerer Temperatur bewirken kann.

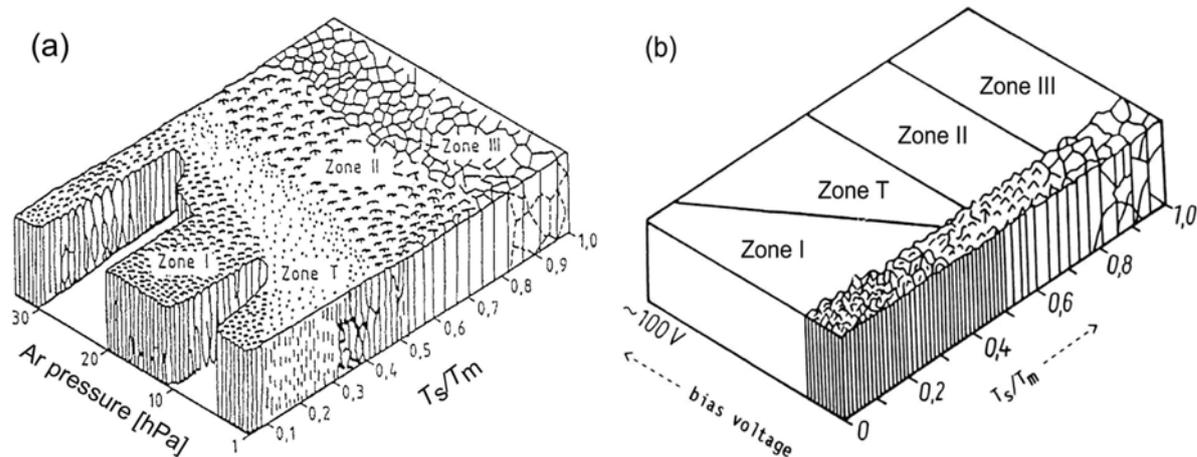


Abb. 11 Strukturzonenmodell nach a) Thornton und b) Messier.

So kann aus den Strukturzonenmodellen generell die Erkenntnis gewonnen werden, dass mit steigendem Argondruck bzw. sinkender Biasspannung die Bereiche der Strukturzonen zu höheren Temperaturen verschoben werden.

In **Zone I** ist die Temperatur sehr gering, wegen der sehr niedrigen Oberflächendiffusion kommt es zu Abschattungseffekten. Es gibt nur eine geringe Anzahl von Keimen, daraus bauen sich nadelförmige Kristallite hauptsächlich in Richtung des Teilchenstromes auf und bilden eine poröse Stängelstruktur mit geringer Dichte, hoher Rauigkeit, hoher Versetzungsdichte und hohen inneren Spannungen [21]. Aufgrund der geringen Temperatur kann kaum Diffusion stattfinden, so bleibt Struktur und, wenn vorhanden, Textur, ähnlich der der Substratoberfläche an der Keimbildungsstelle [22].

In **Zone T** bildet sich eine fasrige polykristalline Struktur. Nach Beginn der Keimbildung beginnt die Schicht in Vorzugsrichtung zu wachsen. Dies ist aufgrund von Oberflächendiffusion möglich, da die Temperatur in dieser Zone hoch genug ist [22]. Abschattungseffekte werden ausgeglichen und die Porosität kann gering

gehalten werden, die Schicht ist im Vergleich zu Zone I dichter. Dies resultiert auch aus der erhöhten Keimdichte, die entstehen kann, da vor allem bei niedrigen Arbeitsgasdrücken ein permanenter Strom energiereicher Teilchen vorhanden ist [21]. Die Zone T verschiebt sich mit steigender Biasspannung zu kleineren homologen Temperaturen hin, was vor allem bei der Beschichtung von temperaturempfindlichen Substraten von Vorteil ist.

In **Zone II** dominiert aufgrund der höheren Temperatur die Oberflächendiffusion, und es bildet sich eine erhöhte Anzahl an Keimen aus. Die Schichten wachsen bevorzugt im rechten Winkel auf. So entsteht eine stängelige Struktur mit höherer Dichte, der Säulendurchmesser steigt mit steigender Temperatur und bewirkt dadurch ein weiteres Abnehmen der Porosität [5].

Zone III beschreibt einen Bereich, in dem aufgrund der hohen Temperatur Volumsdiffusion während des Aufwachsens der Schicht möglich ist. Durch Segregation von Unreinheiten wird das Aufwachsen weiterer Kristalle erschwert und durch die notwendige erneute Keimbildung wächst ein nahezu rekristallisiertes, dichtes Gefüge mit glatter Oberfläche [5].

Das reale Strukturzonenmodell nach Barna, et al. [22] weist auf den Einfluss von Unreinheiten bei der Schichtbildung hin (Abb. 12).

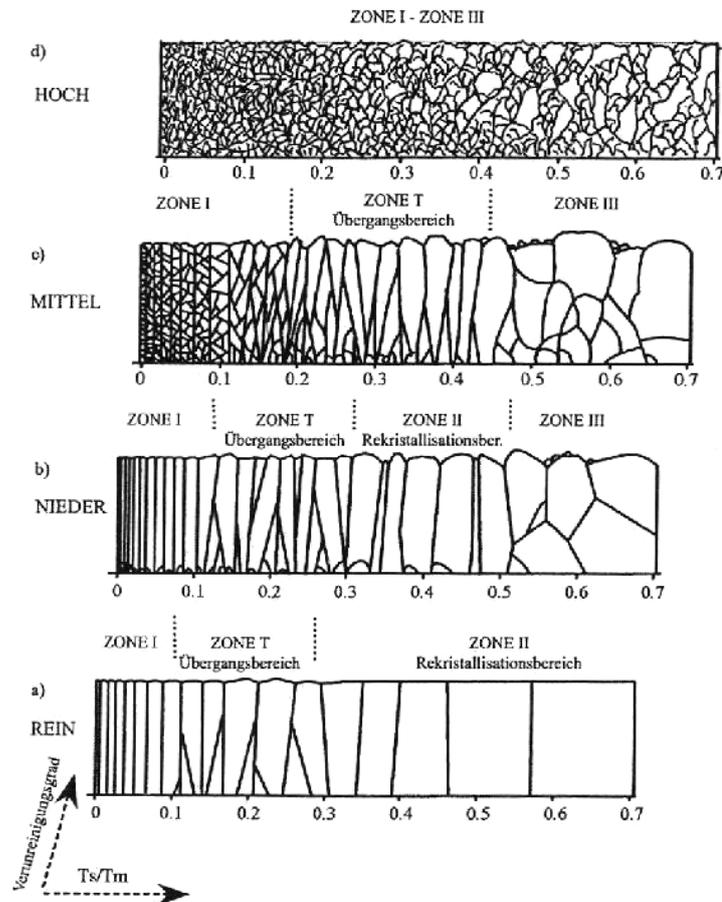


Abb. 12 a) Ideales Strukturzonenmodell, b) reales Strukturzonenmodell mit geringem, c) mittlerem und d) hohem Verunreinigungsgrad.

Die Zone I verschiebt sich mit höherem Verunreinigungsgrad zu höheren Temperaturen, die Zone III zu niedrigeren (siehe Abb. 12b-d). Durch die Kontamination ist die Diffusion eingeschränkt, Zone II und Zone T werden zu höheren Temperaturen verschoben und verschwinden mit sehr hohem Verunreinigungsgrad schließlich ganz, indem sie einen feinen Übergang zwischen Zone I und Zone III bilden. Die Bildung der Zone III ist nur durch Verunreinigungen möglich.

Aufgrund des Einflusses der Verunreinigung können mehrphasige Schichten entstehen, deren unterschiedliche Körner sich gegenseitig beim Wachsen behindern. Durch die daraus resultierende stetige Keimbildung, das Wachstum und die gegenseitige Behinderung beim Wachstum kann eine mehrphasige, nanokristalline und sehr dichte Schicht entstehen [22].

3. TiAlN-Schichten

TiN-Schichten werden als Hartstoffschichten, vor allem für Formgebungs- und Zerspanungswerkzeuge wie Spiralbohrer oder Wendeschneidplatten eingesetzt, da sie hohe Härtewerte und eine hohe Verschleißbeständigkeit aufweisen. Allerdings besitzen sie einen eingeschränkten Einsatzbereich bei höheren Umgebungstemperaturen. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen über 500°C bildet sich schnell eine spröde TiO_2 -Phase (Rutil), die einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausübt [23]. Aus diesem Grund begann die Suche nach einem geeigneten Legierungselement, das die Oxidation nach höheren Temperaturen verschiebt, und es wurde unter anderem in Zirkon, Hafnium, Chrom, Niob und Aluminium gefunden [24, 25].

Der Vorteil durch den Einbau von Aluminium in das TiN-Gitter besteht darin, dass sich bei höheren Temperaturen auf dem $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ eine (amorphe) Al_2O_3 Schicht ausbildet, die die Oberfläche schützt und die Oxidationsbeständigkeit deutlich erhöht [26].

3.1 Mikrostruktur

Im ternären Zustandsdiagramm Ti-Al-N existieren im thermodynamischen Gleichgewicht das hexagonale Ti_2AlN und das kubische Ti_3AlN .

In Abb. 13 [27] ist der quasibinäre Schnitt TiN-AlN durch das ternäre System Ti-Al-N dargestellt, in diesem eutektischen Zweistoffsystem existieren AlN und TiN im Gleichgewicht. TiN weist ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einem Gitterparameter von 4,11 Å auf, während AlN hexagonal ist mit den Gitterkonstanten $a=2,991$ Å und $c=13,621$ Å.

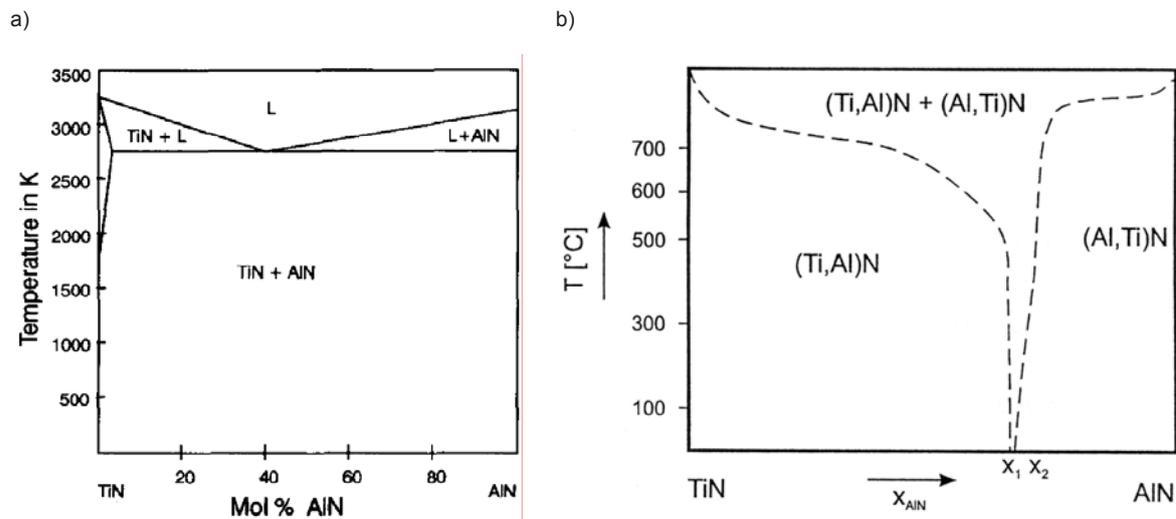


Abb. 13 a) Gleichgewichtsdiagramm TiN/AlN [27].
b) modifiziertes Phasendiagramm für PVD-Beschichtung [29].

Abb. 13 zeigt, dass die Löslichkeit von AlN in TiN sehr gering, und nur bei hohen Temperaturen (über 2000 K) möglich ist. Bei Raumtemperatur existieren TiN und AlN als Phasengemisch, wobei TiN als kubisch-flächenzentrierte B1 NaCl-Struktur (Kochsalz) und AlN als hexagonale B4 ZnS-Struktur (Wurtzit) vorliegt [28].

Durch den hochenergetischen Beschuss während des Sputterprozesses ist es allerdings möglich, nicht nur Schichten im thermodynamischen Gleichgewicht herzustellen, sondern auch übersättigte Mischkristallschichten. So ist es möglich, bis zu einem bestimmten Gehalt Al-Atome in das kubische TiN-Gitter einzubringen. Durch gezieltes Einstellen der Beschichtungsparameter kann die Ausscheidung der hexagonalen Phase und damit der Härteabfall zu höheren Aluminiumgehalten verschoben werden (siehe Abb. 13b) [29]. So ist es möglich, ein metastabiles $Ti_{1-x}Al_xN$ System zu bilden. Bei einem Al-Gehalt ab $x \sim 0,65$ kann sich allerdings die hexagonale Gleichgewichtsphase Al(Ti)N ausscheiden, welche die mechanischen Eigenschaften erheblich verschlechtert [30]. Bei geringeren Aluminiumgehalten werden die Al-Atome gegen einzelne Ti-Atome ausgetauscht, dadurch entsteht ein kubisches $Ti_{1-x}Al_xN$ -Gitter (siehe Abb. 14 [31]).

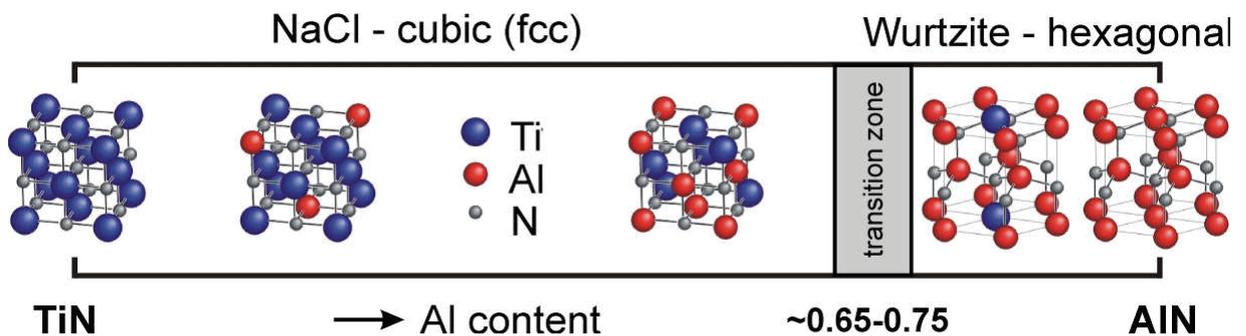


Abb. 14 Strukturänderung mit steigendem Aluminiumgehalt.

In Abb. 14 ist dargestellt, wie sich die Struktur von TiN mit steigendem Al-Gehalt verändert. Da die Al-Atome einen kleineren Atomradius besitzen als die Ti-Atome, verringert sich der Gitterparameter der kubischen Struktur mit steigendem Aluminiumgehalt, was sich auch in den XRD-Spektren widerspiegelt [26, 28]. Die TiN-Peaks werden aufgrund der kleineren Gitterparameter von fcc-AlN durch den Einbau von Al zu höheren 2θ -Werten verschoben, und umgekehrt [30].

Wie in Abb. 14 schematisch angedeutet kann die Bildung von hexagonalen Phasen durch den steigenden Al-Gehalt hervorgerufen werden. Der Al Gehalt, bei dem dies stattfindet hängt sehr stark von den Wachstumsmechanismen der Schicht ab, die sich auch oft in der Schichtrate widerspiegeln. Bei geringer Schichtrate haben zum Beispiel die schichtbildenden Atome genug Zeit an der Oberfläche zu diffundieren und die thermodynamisch günstigeren Phasen können sich ausbilden [11].

3.2 Mechanische Eigenschaften

$Ti_{1-x}Al_xN$ -Schichten besitzen viele Vorteile gegenüber TiN-Schichten, wie zum Beispiel hohe Härte (bis ~ 35 GPa), hohe thermische Stabilität, wodurch selbst nach einer thermischen Beanspruchung bis $\sim 950^\circ\text{C}$ die Härte sehr hoch bleibt, gute Oxidationsbeständigkeit, gute Schichthaftung und niedrige Wärmeleitfähigkeit [28, 32].

Die hohe Härte resultiert aus dem Effekt der Mischkristallhärtung der Al-Atome im TiN-Gitter. Weiters haben Untersuchungen gezeigt, dass sich das metastabile $Ti_{1-x}Al_xN$ bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°C spinodal in kubisches TiN und ebenfalls kubisches AlN entmischt. Durch die kohärente Ausscheidung des kubischen AlN kommt es ebenfalls zu einer Härtesteigerung in diesem Temperaturbereich. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung wandelt sich das

metastabile kubische AlN in die stabile hexagonale Phase um, was einen Abfall der Härte mit sich bringt [32].

4. Experimentelles

4.1 Probenherstellung

Es wurden pulvermetallurgisch hergestellte Targets der Firma Plansee mit je 50 at% Titan und 50 at% Aluminium mit drei verschiedenen Korngrößen 50 μm , 100 μm und 150 μm gewählt. In dem Zeitraum, in dem die Schichten hergestellt wurden, wurde die Beschichtungskammer der Sputteranlage umgebaut. Aufgrund dessen gibt es Abweichungen bei den Schichten, die mit dem Target mit 100 μm Korngröße hergestellt wurden. In der alten Kammerkonfiguration (a-k) wurden Schichten mit einem Stickstoffpartialdruck von 0-32,9% hergestellt, und in der neuen Kammer (n-k) wurden Schichten mit einem Stickstoffpartialdruck von 17,2-100% hergestellt.

4.1.1 Herstellung der Schichten

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PVD-Schichten wurden mittels reaktiver DC-Sputtertechnik mit einem unbalancierten Magnetron beschichtet. Als Arbeitsgas wurde Argon, als Reaktivgas Stickstoff mit verschiedenen Partialdrücken verwendet. Als Substrat dienten Siliziumplättchen. Pro Beschichtungslauf wurden 5 Plättchen mit unterschiedlicher Entfernung zum Targetmittelpunkt eingebaut (siehe Abb. 15, [11]).

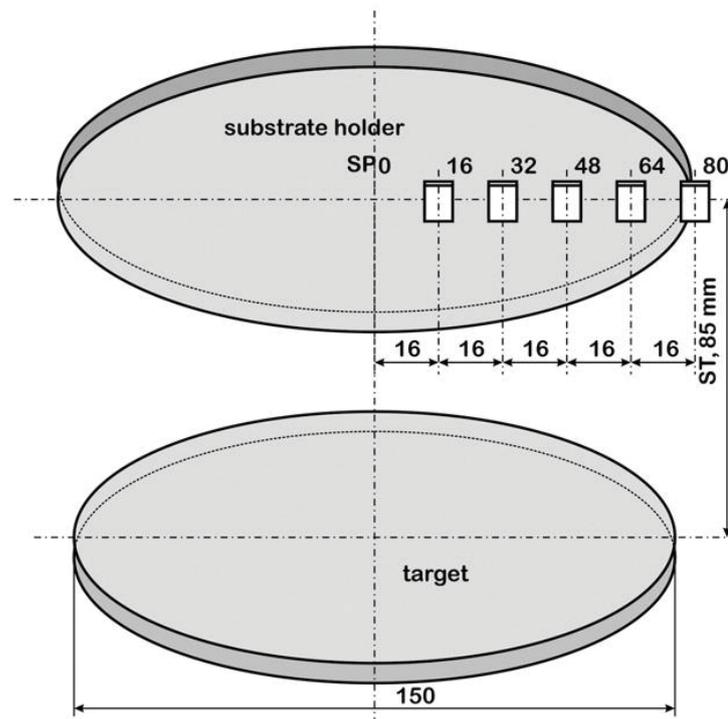


Abb. 15 Übersicht über die Probenpositionierung in der Kammer [11].

Position 1 bezeichnet das Plättchen, das im Abstand von 16 mm von der Mitte platziert wurde, und Position 5 bezeichnet jenes Plättchen ganz außen, welches im Abstand von 80 mm vom Mittelpunkt des Targets entfernt platziert ist. Außerdem wurde mit neun verschiedenen Stickstoffpartialdrücken gearbeitet um den Verlauf der Targetvergiftung untersuchen zu können. Die Beschichtungstemperatur betrug bei allen Schichten 500°C.

Der Abstand vom Substrat bis zum Target (ST) betrug 85 mm und ist bei dem Arbeitsdruck von 0,4 Pa geringer als die freie Weglänge von Aluminium und Titan, die bei diesem Druck bei etwa 95 mm für Titan und 159 mm für Aluminium liegt. Aus diesem Grund konnten Verluste durch Streuung relativ gering gehalten werden [11]. Tab. 1 stellt eine genaue Übersicht über die verwendeten Beschichtungsparameter dar.

Tab. 1 Übersichtstabelle über die im Zuge dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten

p_{N_2}/p_T [%]	p_T [Pa]	KG [μm]	SP [mm]	I_m [A]	B_{ext} [G]	$-V_b$ [V]	T [min]	ST [mm]
0	0,4	50 100 (a-k) 150	0-80	1,5	-40	60	60 180	85
11,5	0,4	50 100 (a-k) 150	0-80	1,5	-40	60	180	85
15,3	0,4	50 100 (a-k) 150	0-80	1,5	-40	60	180	85
17,2	0,4	50 100 (a-k),(n-k) 150	0-80	1,5	-40	60	180	85
23,1	0,4	50 100 (a-k),(n-k) 150	0-80	1,5	-40	60	180	85
27,2	0,4	50 100 (a-k),(n-k) 150	0-80	1,5	-40	60	180	85
32,9	0,4	50 100 (a-k),(n-k) 150	0-80	1,5	-40	60	180	85
59,5	0,4	50 100 (n-k) 150	0-80	1,5	-40	60	180	85
100	0,4	50 100 (n-k) 150	0-80	1,5	-40	60	180	85

Stickstoffpartialdruck (p_{N_2}/p_T), Gesamtdruck (p_T), Korngröße der Targets (KG), Abstand vom Substrat bis zur Mitte des Substrathalters (SP), Magnetronspannung (I_m), extern angelegtes Magnetfeld (B_{ext}), an das Substrat angelegtes Bias-Potential (V_b), Beschichtungszeit t.

4.2 Probenvorbereitung und Beschichtungsprozess

Der Beschichtungsprozess kann in folgende Arbeitsschritte zusammengefasst werden:

- Die Substrate wurden vor dem Beschichten jeweils im Aceton- und Ethanolbad im Ultraschallgerät fünf Minuten gereinigt. Der Substrathalter wurde in der Beschichtungskammer direkt über dem Target mit einem Abstand von 85 mm befestigt.
- Danach wurde die Kammer evakuiert. Ab einem Druck von $<10^{-2}$ Pa wurde die Kammer für 60 min ausgeheizt, um die Desorptionsvorgänge zu unterstützen. Nach dem Abkühlen wurde bis zu einem Druck von $<3 \times 10^{-4}$ Pa weiter evakuiert. Dies dauerte weitere 45 min.

- Danach wurde wieder auf die Beschichtungstemperatur von 500°C aufgeheizt und das Target in Ar-Atmosphäre vorgesputtert. Mit diesem zehnmütigen Prozess wurde sichergestellt, dass sich etwaige Verunreinigungen oder Stickstoffablagerungen, die sich aufgrund vorangegangener Beschichtungsvorgänge noch auf der Targetoberfläche befunden haben könnten, entfernt wurden und somit das Ergebnis der aktuellen Beschichtung unbeeinflusst blieb. Die Substrate wurden mit Hilfe eines in die Kammer eingebauten Shutters abgeschirmt, um zu verhindern, dass bereits bei diesem Target-Reinigungsprozess schichtbildende Teilchen zum Substrat gelangen.
- Nach dem Vorsputtern sorgte ein zehnmütiger Ionenätzvorgang, vor jeder Beschichtung, für die Reinigung der Substrate. Dabei werden durch die angelegte hohe elektrische Spannung (kV-Bereich) Ar⁺-Ionen zum Substrat hin beschleunigt. Durch den Aufprall werden Atome an der Substrat-Oberfläche abgetragen und die Substrate somit von Oberflächenkontaminationen und Verunreinigungen befreit. Außerdem wird eine leicht aufgeraute Oberfläche erzeugt, wodurch zusätzlich die Haftfestigkeit der Schicht erheblich verbessert wird [1].
- Start des Beschichtungsprozesses: Die gewünschten Beschichtungsparameter wurden eingestellt und der Shutter entfernt.
- Nach 360 min wurde der Beschichtungsprozess beendet und die Heizung abgeschaltet. Bis zu einer Temperatur von 100°C wurde die Vakuumpumpe noch weiterbetrieben. Ab einer Temperatur von 80°C wurde die Kammer belüftet und die Substrate entnommen.

4.3 Schichtuntersuchungen

4.3.1 Schichtdickenmessung

Die Kenntnis der Schichtdicke ist für weitere Untersuchungen wichtig, da sie einige Eigenschaften, wie zum Beispiel die Eigenspannung der Schicht, beeinflusst. Auch ist die Schichtdicke bei der Härtemessung von großer Bedeutung, da bei der Nanohärteprüfung die maximal erlaubte Eindringtiefe von dünnen Schichten leicht überschritten wird. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte über das Kalottenschleifverfahren, dass in Abb. 16 schematisch dargestellt ist [33].

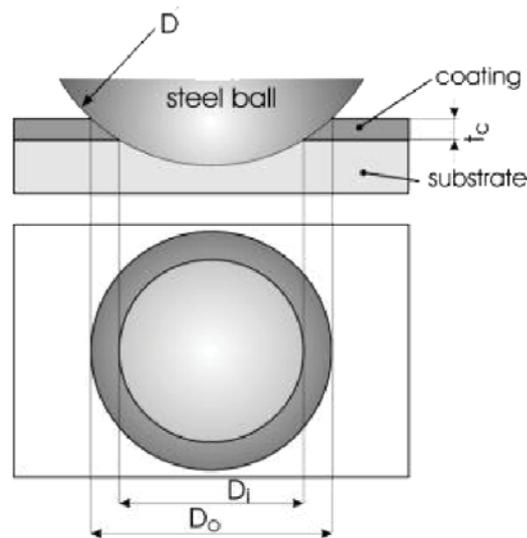


Abb. 16: Schematische Darstellung eines Kalottenschliffes.

Wie in der obigen Abbildung zu sehen ist, schleift eine rotierende Stahlkugel, die mit einer Diamantsuspension benetzt ist, eine Kalotte in die beschichtete Probenoberfläche. Durch Ausmessen der Kalotte im Lichtmikroskop und Kenntnis des Kugeldurchmessers wird mit der Gleichung 1 die Schichtdicke ermittelt [34].

$$t_c = \frac{D_o^2 - D_i^2}{4D}$$

Glg. 1

4.3.2 Schichtcharakterisierung

In den folgenden Kapiteln werden die zur Charakterisierung der Schichten verwendeten Untersuchungsmethoden und die verwendeten Parameter näher beschrieben.

4.3.2.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur chemischen Elementanalyse der Schichten wurden energiedispersive Röntgenspektroskopie-Untersuchungen (EDX) durchgeführt. Hierzu wurde ein Oxford Instruments INCA EDX Detektor verwendet, der an einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ Zeiss EVO 50 installiert ist.

4.3.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung des kristallographischen Aufbaus der Schichten wurden Röntgenfeinstrukturuntersuchungen durchgeführt. Verwendet wurde ein Diffraktometer des Typs Bruker AXS D8 Advance.

Die Probe wurde mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu-K α -Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda=0,154$ nm) bestrahlt. Alle im Zuge dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten wurden mit der Bragg-Brentano Versuchsanordnung mit einem 2θ Winkel von 30° - 50° gemessen. Die Peaks wurden durch Vergleich mit der JCPDS-Datenbank (Joint Committee on POWDER Diffraction Standards) identifiziert.

4.3.2.3 Härtemessung

Die Härte der Schichten wurde mit einem Umis Nanoindenter mit zusätzlichen DME Dualscope® DS45-40 AFM Objektiv durchgeführt. Als Eindringkörper wurde eine Berkovich-Spitze (Diamantpyramide mit dreieckiger Grundfläche) verwendet.

Zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls wurde die Last-Eindring-Kurve mithilfe der Auswertesoftware IBIS nach der Methode von Oliver und Pharr [35] ausgewertet. Während des Eindringens der Diamantspitze wurden Messpunkte aufgenommen, und diese unter Zuhilfenahme einer Area Funktion analysiert. Die Area Funktion beschreibt die aktuelle Form der Diamantspitze, die sich infolge der Abnutzung bei der Härtemessung von Hartstoffschichten verändert. Sie wird in regelmäßigen Abständen neu bestimmt.

Um zu gewährleisten, dass die Ergebnisse kaum durch Substrateinfluss verfälscht werden, wurde als maximale Eindringtiefe $1/10$ der Schichtdicke gewählt. Diese als Bückle-Regel bekannte Faustformel steht als Empfehlung in Abschnitt 6.3 der DIN EN ISO 14577-1. Deshalb wurde mit einem aufsteigenden Lastverlauf von 5 mN bis 35 mN (jeweils 31 Eindrücke) bei dickeren Schichten gemessen und von 5 mN bis 15 mN bei dünneren Schichten.

4.3.2.4 Eigenspannungsmessung der Schicht

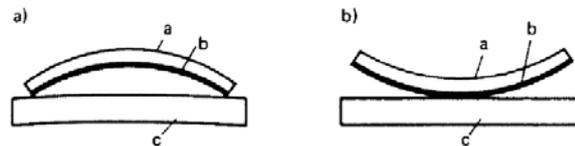
Die Eigenspannungen der Schichten wurden nach der Wafer-Durchbiegungsmethode bestimmt. Mit Hilfe zweier paralleler Laserstrahlen wurde die Durchbiegung (oder Krümmung, R) der beschichteten Si-Plättchen bestimmt. Unter Verwendung der modifizierten Stoney-Gleichung kann aus der Krümmung R , des

E-Moduls E_s , der Poissonzahl ν_s , der Substratdicke t_s und der Schichtdicke t_c die Eigenspannung der Schicht σ_f berechnet werden (siehe Glg. 2, modifiziert nach [36]).

$$\sigma = \frac{1}{6} \cdot \left[\frac{E_s}{1 - \nu_s} \right] \cdot \frac{t_s^2}{t_c} \cdot \frac{1}{R}$$

Glg. 2

In Abb. 17 [21] ist die Durchbiegung der beschichteten Substrate infolge unterschiedlicher Spannungszustände schematisch dargestellt.



Substratverformung: **a)** Zugspannung in der Schicht
 b) Druckspannung in der Schicht
 a Substrat; **b** Schicht; **c** Referenzplatte

Abb. 17 Schematische Darstellung eines beschichteten Substrates mit Eigenspannungen.

Die Entstehung verschiedenster Spannungen in den Schichten hat mehrere Ursachen. Im Allgemeinen kann zwischen extrinsischen und intrinsischen Spannungen unterschieden werden. Zu den extrinsischen Spannungen zählen zum Beispiel die durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schicht induzierten Spannungen [2]. Zu den intrinsischen Spannungen zählen die durch die Schichtherstellung generierten Spannungen [37].

4.4 Targetuntersuchungen

In den folgenden Kapiteln werden die zur Untersuchung der Targets, nach den Beschichtungsvorgängen, verwendeten Untersuchungsmethoden und Parameter näher beschrieben.

4.4.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Aufnahmen auf den Targets wurden ebenfalls mit dem Rasterelektronenmikroskop vom Typ Zeiss EVO 50 durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mittels Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen durchgeführt.

Die Darstellungsmethode des Sekundärelektronenkontrastes ermöglicht es, die Sekundärelektronen, die von den Primärelektronen des Elektronenstrahls durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche des abzubildenden Objektes erzeugt werden, zu detektieren. Die Sekundärelektronen haben dabei nur eine sehr geringe Energie und liefern Informationen bis zu einer Eindringtiefe von höchstens einigen Ångström. Somit kann der Sekundärelektronenkontrast Informationen über die Topographie der Oberfläche liefern. Hingegen werden bei der Methode des Rückstreuelektronenkontrastes hochenergetische Elektronen oder Ionen detektiert. Die Primärelektronen werden vom abzubildenden Objekt zurückgestreut und können je nach Ordnungszahl des Objektes die Intensität variieren. Die schwereren Elemente streuen mit höherer Wahrscheinlichkeit zurück und erscheinen heller [9]

4.4.2 Nanofocus

Die Oberflächenstrukturanalysen wurden mit dem NanoFocus® µSurf® Konfokalmikroskop der Firma NanoFocus AG aufgenommen. Die Messung erfolgt bei diesem Gerät nach dem Weißlicht-Konfokal-Messprinzip. Der computer-gesteuerte Messkopf fährt auf einer Linearachse, dabei wird die Oberfläche von einer externen Xenonlichtquelle durch das Mikroskop hindurch beleuchtet. Die Lichtstrahlen werden reflektiert, wobei nur diejenigen den Detektor erreichen, die auf ihn fokussiert sind. Jene, welche nicht auf gleicher Höhe liegen, also alle defokussierten Lichtstrahlen, werden durch eine Lochblende ausgeblendet. So kann ein Punkt gemessen werden. Im µSurf®-Messkopf wird dieses punktuell messende Prinzip durch eine sich drehenden Nipkowscheibe mit ca. 120.000 Blendenöffnungen zu einem flächenhaft messenden Prinzip parallelisiert, diese Höhenlinienaufnahmen können zu einem 2D- oder 3D-Bild zusammengefügt werden.

Die Daten wurden mit der Software µSoft® ausgewertet [38].

5. Ergebnisse

Die Ergebnisse aller Messungen wurden mit Origin PRO 8 ausgewertet und dargestellt. Während der Dauer der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungen musste die Beschichtungskammer umgebaut werden. Die Werte für den Gesamtgasdruck und Stickstoffpartialdruck wurden für die neue Kammer berechnet und umgesetzt. Trotzdem ergeben manche Messungen von Schichten, die vor und nach dem Umbau mit äquivalenten Parametern gesputtert wurden, leichte Abweichungen. Betroffen sind hiervon nur Schichten des Targets mit 100 μm Korngröße. Diese sind in den Auswertungen und Diagrammen mit n-k für neue Kammer und a-k für alte Kammer gekennzeichnet.

5.1. Schichtdicke und Schichtrate

Durch Kenntnis der Schichtdicke und der Beschichtungszeit kann die Schichtrate errechnet werden. Bei sämtlichen Beschichtungsläufen wurde die Schichtdicke an drei Substratpositionen gemessen, Position 1, 3 und 5 (siehe Abb. 15). Man sieht sofort, dass durch den Einfluss der Targetvergiftung die Schichtrate mit steigendem Stickstoffpartialdruck absinkt. Abb. 18 zeigt die Abhängigkeit der Sputterrate R vom Stickstoffpartialdruck und den unterschiedlichen Substratpositionen.

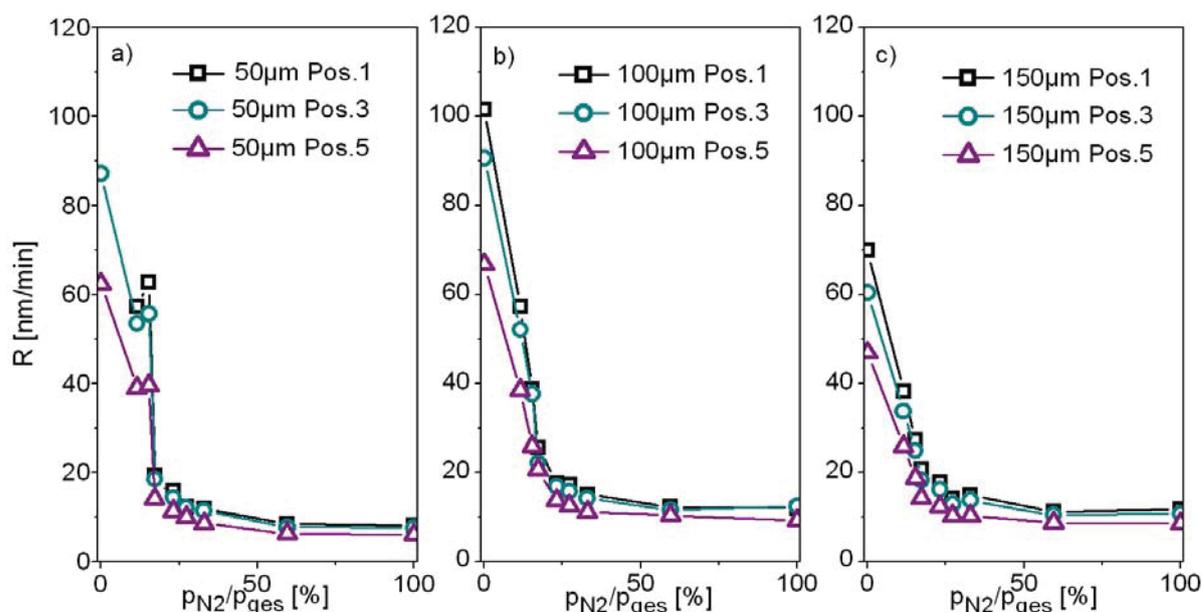


Abb. 18 Abhängigkeit der Schichtrate R vom Stickstoffpartialdruck und den Substratpositionen für die Targets mit einer Korngröße KG von a) 50 μm , b) 100 μm und c) 150 μm .

Leider konnte beim 50 μm -Target (als Kurzform für Target mit $\text{KG} = 50 \mu\text{m}$), (Abb. 18a), die Dicke der Schicht mit 0% Stickstoffpartialdruck nicht gemessen werden, da die Schicht zu dick und die inneren Spannungen zu groß und damit die Schichthaftung zu gering war.

Die Schichtrate sinkt am stärksten von 0% bis 23% $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ ab. Bis 27% $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ sinken die Werte zwar deutlich weiter, jedoch ist der Abfall bereits wesentlich moderater. Ab etwa 33% $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ beginnt sich die Sputterrate einem konstanten Wert anzunähern.

Weiters kann deutlich festgestellt werden, dass die Schichtrate auf Substratposition 1 am größten und Position 5 am niedrigsten ist, unabhängig von der Korngröße des Targets. Beispielsweise ist $R = 102 \text{ nm/min}$ auf Position 1 und 67 nm/min auf Position 5, bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 0\%$ und 50 μm -Target (Abb. 18b).

Zusätzlich ist hier ein Einfluss der Korngröße des Targets zu bemerken. Die Targets mit 50 μm und 100 μm Korngröße haben bei sehr geringen Stickstoffpartialdrücken sehr hohe Sputterraten. Das Target mit der größten Korngröße von 150 μm führt zu einer um rund 30% geringeren Sputterrate (siehe Abb. 19).

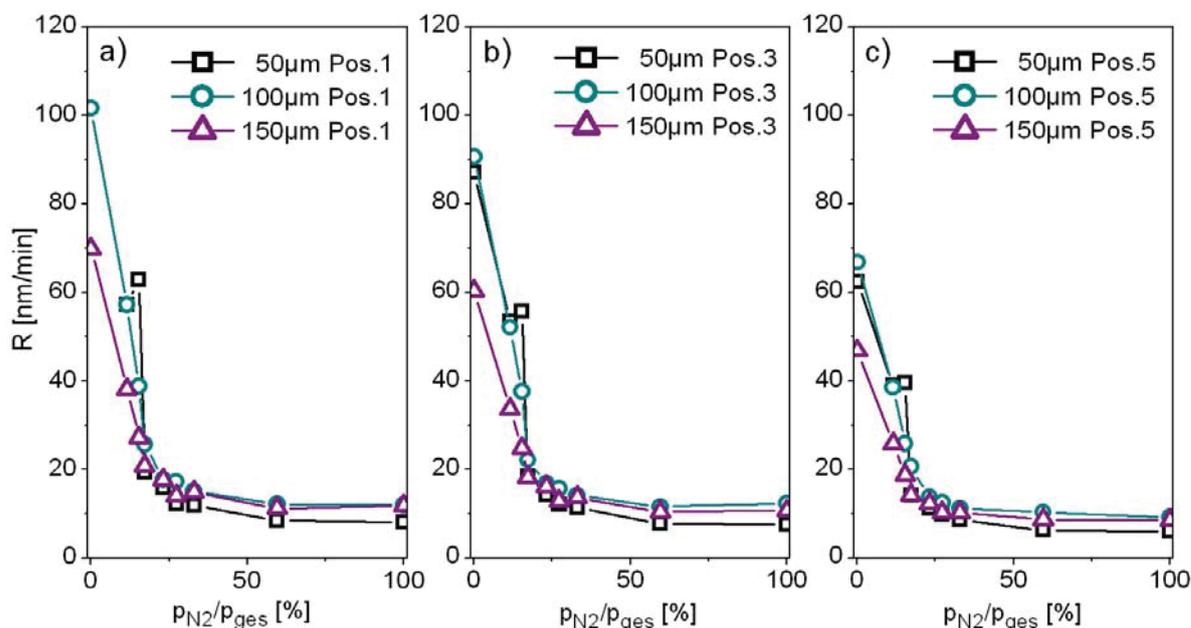


Abb. 19 Abhängigkeit der Schichtrate R vom Stickstoffpartialdruck und den Korngrößen im Target für die unterschiedlichen Substratpositionen a) Position 1 b) Position 2 und c) Position 3.

Der Unterschied ist vor allem bei niedrigen Stickstoffpartialdrücken signifikant. Bei höheren Partialdrücken führt vor allem das Target mit der kleinsten Korngröße zur niedrigsten Beschichtungsrate R . Von diesen Untersuchungen wäre eindeutig das

Target mit der mittleren Korngröße von 100 μm zu bevorzugen, da es im gesamten Stickstoffpartialdruckbereich die höchsten Beschichtungsraten erlaubt.

5.2 Chemische Zusammensetzung

Abb. 20 zeigt die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schichten mit steigendem Stickstoffpartialdruck. Die chemische Analyse wurde bei den Plättchen auf Substratposition 1 (siehe Abb. 20a) und Substratposition 3 (siehe Abb. 20b) durchgeführt. Auf der X-Achse ist der Stickstoffpartialdruck, auf der Y-Achse der Al-Anteil gegenüber dem Gesamtanteil an Al und Ti aufgetragen. Dieser Wert wurde gewählt, da er dem x in $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ entspricht. Der Stickstoffgehalt in der Schicht wird hier nicht berücksichtigt.

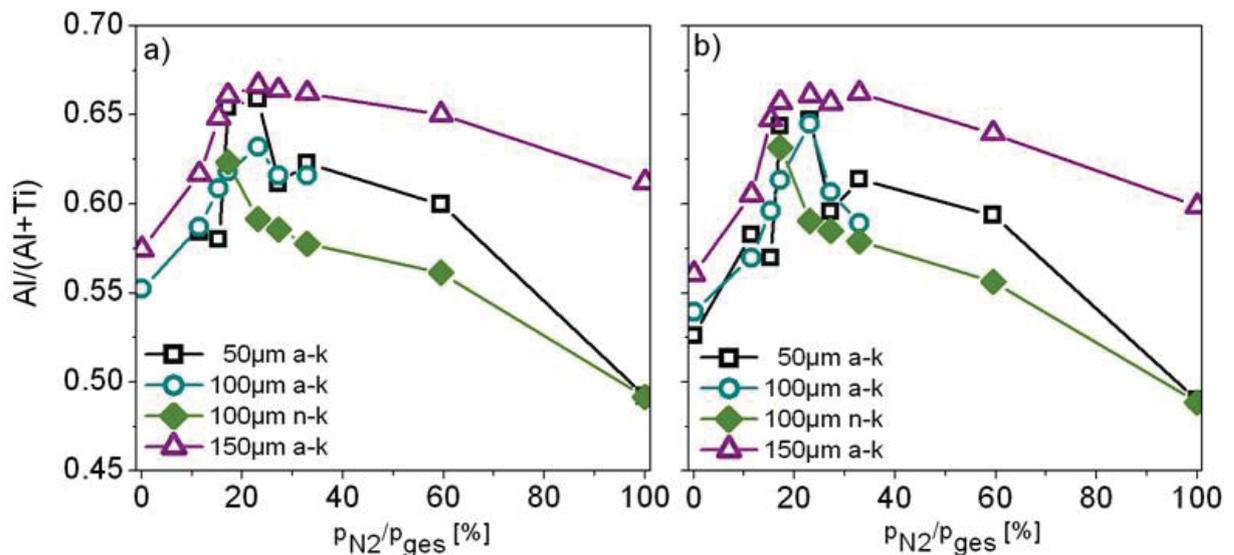


Abb. 20 Chemische Analyse der Schichten auf Position a) 1 und b) 3, mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

Auch bei reinem Argon als Arbeitsgas besteht die Schicht aus mehr Al als Ti ($x > 0,5$). Am geringsten ist dieser Effekt bei dem 50 μm -Target ausgeprägt. Bei der Verwendung des Targets mit einer KG von 150 μm weisen die Schichten im gesamten Stickstoffpartialdruckbereich die höchsten Al-Gehalte auf. Diese Al-Gehalte wurden bei verschiedensten Beschichtungen (Wiederholungen) ebenfalls erhalten.

Der Al-Gehalt der Schichten, die mit den Targets mit KG = 50 μm , 100 μm und 150 μm hergestellt wurden, steigt mit steigendem Stickstoffpartialdruck steil an, flacht bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \sim 17\%$ etwas ab und ist bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \sim 23\%$ am höchsten. Bei höheren

Stickstoffpartialdrücken fallen die Al-Gehalte wieder ab, und erreichen nur für die Targets KG = 50 μm und 100 μm bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 100\%$ annähernd den Wert der Targets mit $x \sim 0.5$. Der Al-Gehalt der Schichten, die mit dem Target mit KG = 150 μm hergestellt wurden, sinkt mit $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \geq 23\%$ nur gering. Selbst bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 100\%$ weisen diese Schichten noch einen Al-Gehalt von $x \sim 0.6$ auf.

Generell ist der prozentuelle Al-Anteil der Schichten für beiden Substratpositionen sehr ähnlich, vor allem die Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck. Die Schichten bei Substratposition 2 weisen einen um ca. 2 - 5% geringeren Al-Gehalt auf als die Schichten auf Substratposition 3.

In Abb. 21 ist neben dem Al-Gehalt auch der Stickstoffgehalt der jeweiligen Schicht dargestellt.

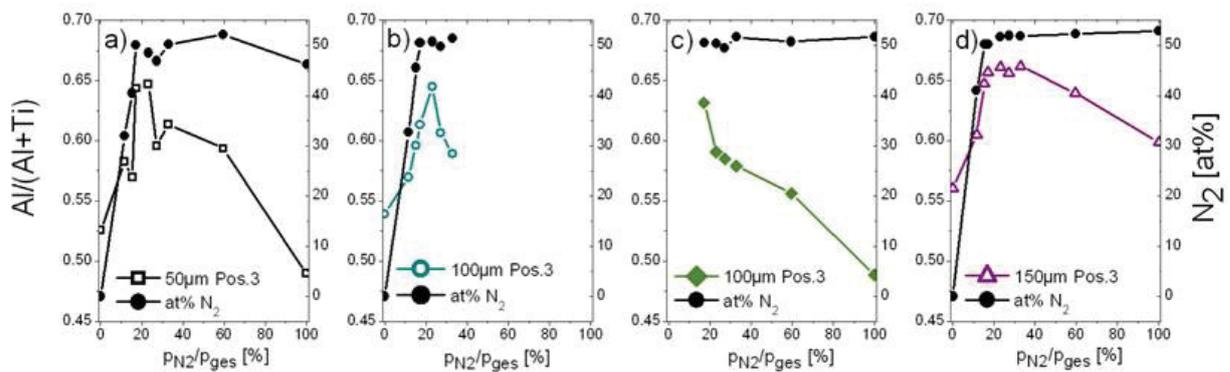


Abb. 21 Al-Gehalt als Verhältnis zu (Ti+Al) und Stickstoffgehalt in at% der Schichten auf Substratposition 3 als Funktion des verwendeten Stickstoffpartialdrucks und der Targets mit einer Korngröße von a) 50 μm , b) 100 μm (a-k), c) 100 μm (n-k) und d) 150 μm .

Den in Abb. 21 gezeigten Konzentrationsverläufen kann entnommen werden, dass der Stickstoffanteil in den Schichten schon bei geringem Stickstoffpartialdrücken rapide ansteigt. Bereits für $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \sim 17\%$ ist der Stickstoffgehalt in den Schichten bei $\sim 50\text{at}\%$, und bleibt bei $\sim 50\text{at}\%$ auch für höhere $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ Werte.

5.3 Struktur und Morphologie

5.3.1 Schichtmorphologie

Exemplarisch wurde die Wachstumsmorphologie jener Schichten, die bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 0, 17,2$ und 100% mit dem Target mit KG = 100 μm hergestellt wurden, anhand ihrer Bruchflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, siehe Abb. 22.

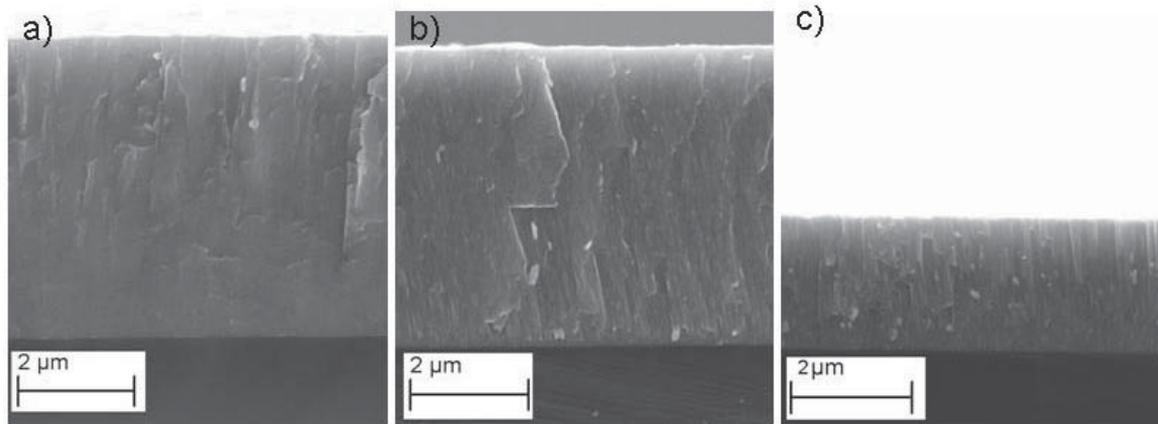


Abb. 22 Bruchflächen der Schichten die bei $p_{N_2}/p_{ges} =$ a) 0%, b) 17,2% und c) 100% hergestellt wurden (100 μm Target).

Abb. 22 zeigt deutlich die Unterschiede der Beschichtungsrate in Abhängigkeit des Stickstoffpartialdrucks. Die Schicht mit $p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$ (Abb. 22a) wurde mit nur einem Drittel der Beschichtungszeit der beiden anderen Schichten hergestellt und hat nur deshalb annähernd dieselbe Schichtdicke wie die Schicht mit $p_{N_2}/p_{ges} = 17,2\%$ (Abb. 22b).

Alle drei Schichten sind sehr dicht und weisen eine feine und leicht faserige Struktur mit einer glatten Oberfläche auf.

5.3.2 XRD

Die in Abb. 23 dargestellten XRD-Spektren zeigen die Schichten des 50 μm -Targets der Substratpositionen 1, 3 und 5. Die Spektren der Schichten, die bei unterschiedlichen Stickstoffpartialdrücken hergestellt wurden, wurden übereinander aufgetragen, um den Stickstoffeinfluss zu verdeutlichen.

Die angegebenen Peakpositionen für kubisches TiN, hexagonales AlN, kubisches AlN und TiAl stammen aus der JCPDS-Datenbank und sind durch vertikale gestrichelte Linien dargestellt.

Bei den Schichten ist manchmal ein großer, scharfer Peak bei etwa 33° zu detektieren. Dieser soll nicht, wie bei dieser Stelle auch eingezeichnet wurde, hexagonale Phasenanteile in der Schicht anzeigen, sondern kommt vom darunterliegenden Siliziumsubstrat.

5.3.2.1 Target 50 μm

Die Schicht, die bei Substratposition 1 und bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 0\%$ hergestellt wurde, konnte aufgrund der geringen Schichthaftung nicht untersucht werden, die Spektren der Schichten auf den Substratpositionen 3 und 5 zeigen, wie erwartet, reines tetragonales TiAl, siehe Abb. 23.

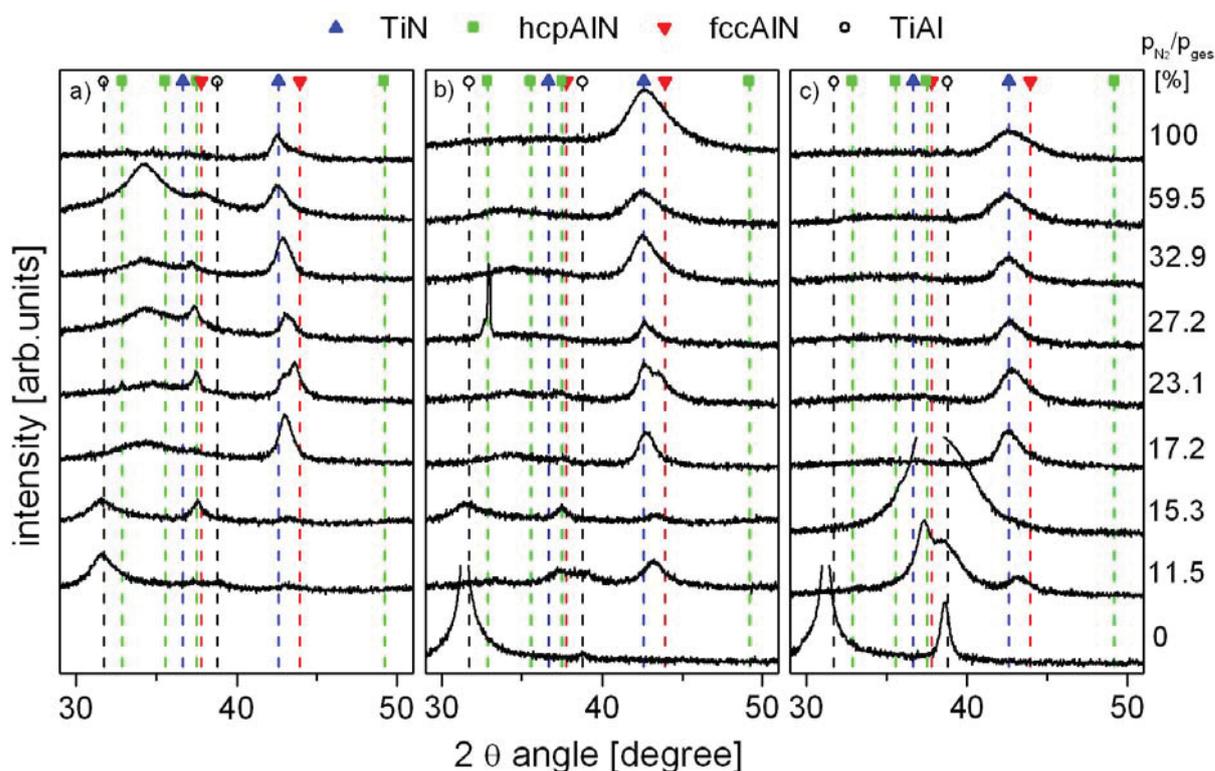


Abb. 23 XRD-Spektren der Schichten, die mit dem 50 μm -Target bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 0 - 100\%$ hergestellt wurden für drei verschiedenen Substratpositionen; a) Position 1; b) Position 3; c) Position 5.

Bei allen drei Substratpositionen kann ab $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 11,5\%$ bei einem 2θ -Wert von etwa 43° eindeutig ein Mischkristall aus TiN und kubischen (200) AlN detektiert werden. Ausgehend von den TiN-Positionen werden durch den Einbau der kleineren Al-Atome die Peaks nach rechts verschoben. Ab $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 27,2\%$ wandert der Peak eher wieder auf die TiN-Position. Vor allem für die Substratposition 5 kann die Entwicklung der Struktur von TiAl hin zu $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ mit zunehmendem Stickstoffpartialdruck bis $17,2\%$ sehr gut beobachtet werden. Für diese Schichten ist der Stickstoffgehalt noch deutlich unter 50 at%, siehe Abb. 21.

Die relativ breiten XRD Peaks bei allen Spektren weisen auf eine sehr feinkörnige Struktur hin. Die Schichten auf Substratposition 1 und 3 (Abb. 23a und b) zeigen für $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 23,1\%$ eindeutig die Ausbildung eines „Doppelpeaks“ bei 2θ -Wert $\sim 43^\circ$.

Dieser deutet auf die Bildung von c-TiN und c-AlN hin. Gleichzeitig weisen diese Spektren auch einen erhöhten XRD Untergrund im 2Θ -Bereich $\sim 35^\circ$ auf, was wiederum auf die Bildung von hexagonalen Anteilen hindeutet. Im Wesentlichen spiegelt sich dieses Erscheinungsbild auch bei den Schichten, die mit höherem Stickstoffpartialdruck hergestellt wurden, wider. Aus diesen Untersuchungen ist zu deuten, dass die Wachstumskinetik der Schichten dazu führte, dass sich keine einphasige rein kubische Struktur ausbildet. Vielmehr kommt es hier zur Bildung von kubischen Ti-reichen und Al-reichen Bereichen aber auch hexagonalen Bestandteilen.

5.3.2.2 Target 100 μm

In den XRD-Spektren der Schichten des 100 μm -Targets der alten Kammer a-k (Abb. 24) ist nur ein sehr geringer hexagonaler AlN-Anteil bis $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 32,9\%$ zu erkennen. Bei den Schichten die mit $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 23,1 - 32,9\%$ in der alten Kammerkonfiguration a-k hergestellt wurden, kann eindeutig wieder die Bildung eines Doppelpeaks detektiert werden. Jene Schichten die bei ähnlichen Stickstoffpartialdrücken, aber in der neuen Kammerkonfiguration, hergestellt wurden, weisen einen derartigen Doppelpeak nicht auf (siehe Abb. 25). Wie unter 5.3.2.1 gezeigt, treten auch hier diese Doppelpeaks in Kombination mit einem erhöhten XRD Untergrund bei $2\Theta \sim 35^\circ$ auf. Letzterer weist auf die Bildung von hexagonalen Bereichen hin. Die gewonnenen Ergebnisse weisen darauf hin, dass vor allem die unterschiedlichen Plasmazustände sowie die Gasverteilungen zwischen neuer und alter Kammerkonfiguration dazu führten, dass es zur Ausbildung einer derartigen Struktur kommt. Die Schichten, die mit der neuen Kammerkonfiguration hergestellt wurden, weisen durchwegs eine einphasige kubische Struktur auf, selbst bei sehr hohen Stickstoffpartialdrücken. Einzige Ausnahme dürften hier die Schichten auf Substratposition 5 sein, die bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \geq 59,5\%$ hergestellt wurden.

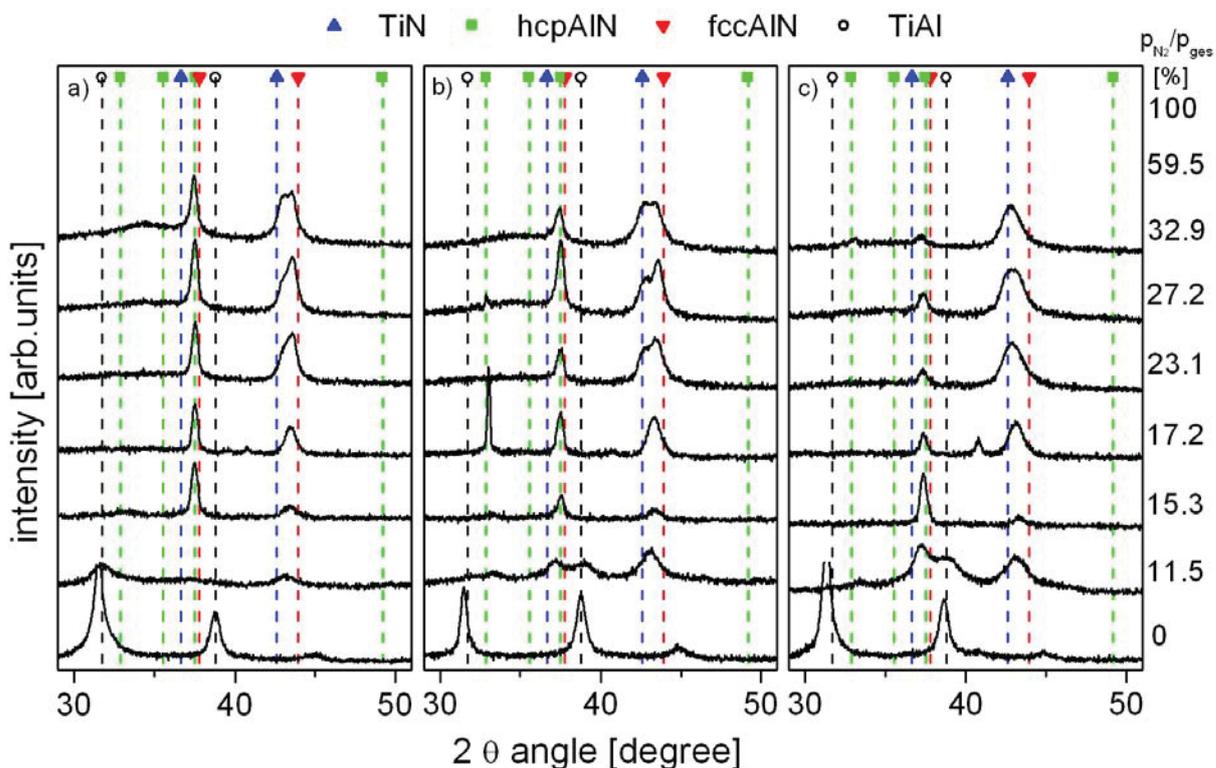


Abb. 24 XRD-Spektren der Schichten unter Verwendung des 100 µm-Targets in der alten Kammer bei $p_{N_2}/p_{ges} = 0 - 32,9\%$ von drei verschiedenen Positionen; a) Position 1; b) Position 3; c) Position 5.

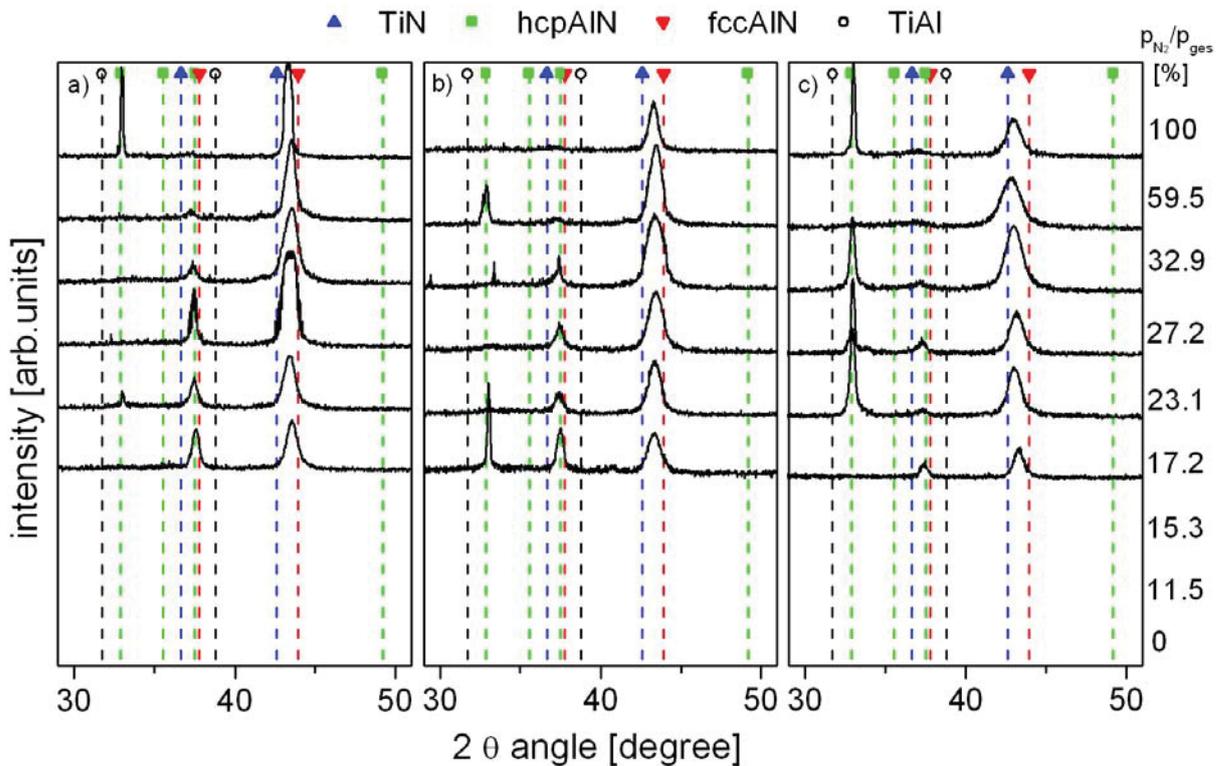


Abb. 25 XRD-Spektren der Schichten unter Verwendung des 100 µm-Targets der neuen Kammer bei $p_{N_2}/p_{ges} = 17,2 - 100\%$ von drei verschiedenen Positionen; a) Position 1; b) Position 3; c) Position 5.

Sehr deutlich erkennbar ist, dass vor allem bei $p_{N_2}/p_{ges} = 15,3 - 27,2\%$ und Substratposition 1 und 3 neben den kubischen (200) XRD Peaks auch kubische (111) Peaks detektiert werden. Bei höheren Stickstoffpartialdrücken (und vor allem bei Substratposition 5) ist die Struktur eher (200) orientiert.

5.3.2.3 Target 150 μm

Bei den XRD-Spektren der Schichten die mit dem Target der Korngröße 150 μm hergestellt wurden (siehe Abb. 26) ist deutlich der Einfluss der Substratposition, vor allem in Hinblick auf die Ausbildung der hexagonalen Phase, erkennbar.

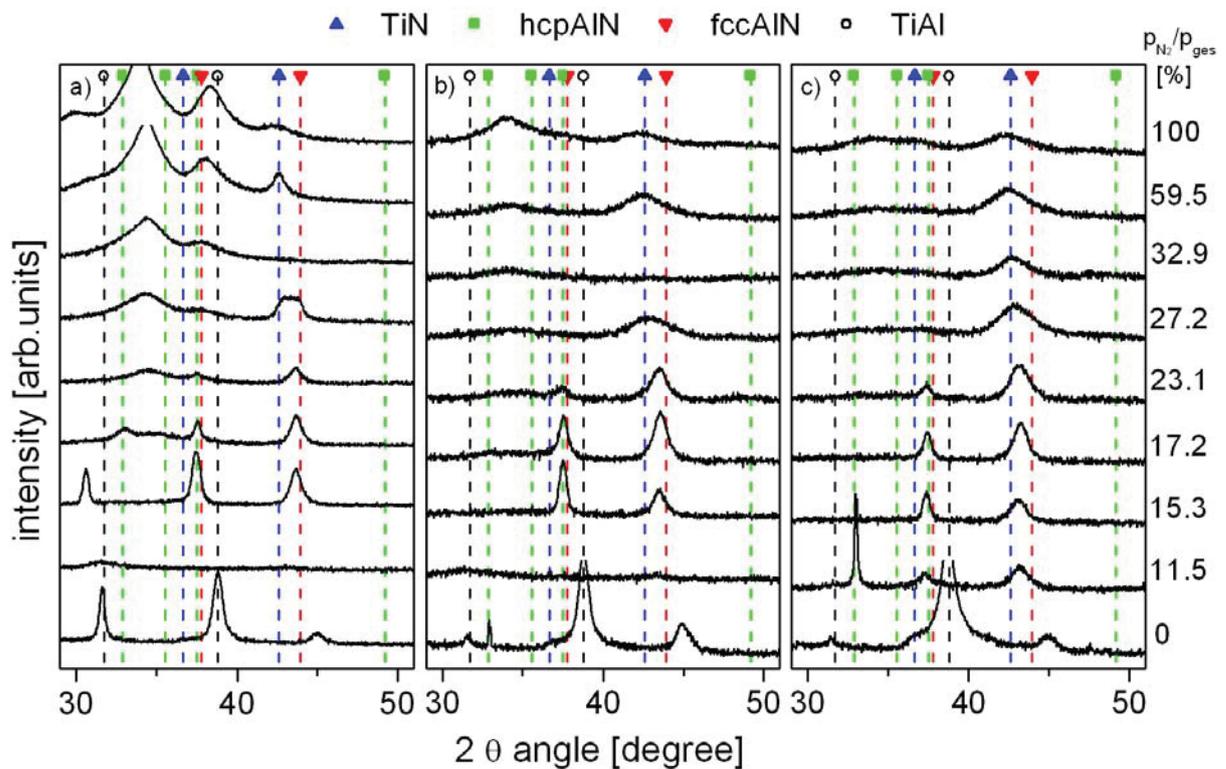


Abb. 26 XRD-Spektren der Schichten die mit dem 150 μm -Target bei $p_{N_2}/p_{ges} = 0 - 100\%$ und den Substratpositionen a) Position 1, b) Position 3 und c) Position 5, hergestellt wurden.

Die Schichten der Position 1 (Nahe des Zentrums des Substrathalters) weisen nur bei $p_{N_2}/p_{ges} = 15,3\%$ eine einphasige kubische Struktur auf. Bei höheren Stickstoffpartialdrücken kommt es hier eindeutig zur Ausbildung einer hexagonalen Phase. Der kritische Stickstoffpartialdruck, bei dem erstmals hexagonale Phasenanteile detektiert werden können, verschiebt sich mit den Positionen 1, 3 und 5 zu höheren Werten auf 17,2 und 23,1%. Ebenso wie bei den Schichten die mit den Targets mit KG 50 und 100 μm hergestellt wurden zeigt sich auch hier, vor allem bei

mittleren p_{N_2}/p_{ges} und bei Position 1 die Bildung eines kubischen Doppelpeaks. Auch hier ist dies mit dem Auftreten einer hexagonalen Phase verbunden. Dies deutet darauf hin, dass es zu starken Phasenseparationen während des Wachstums der Schichten kommt. Bei den unterschiedlich hergestellten Schichten zeigt sich auch deutlich, dass wenn es zur hexagonalen Phasenbildung während dem Wachstum kommt, sich die XRD-Peak-Position der kubischen Phase zur Position von TiN annähert.

5.4. Mechanische Eigenschaften

5.4.1 Eigenspannungen

Die Eigenspannungen der Schichten die mit den Targets mit 50 μm , 100 μm und 150 μm Korngröße hergestellt wurden, zeigt Abb. 27 in Abhängigkeit des verwendeten Stickstoffpartialdrucks. Wie bereits erwähnt, wurden die Eigenspannungen mittels der Wafer-Durchbiegungsmethode bei Raumtemperatur bestimmt. Positive Spannungswerte bedeuten Zugspannungen und negative Werte beschreiben Druckspannungen in der Schicht.

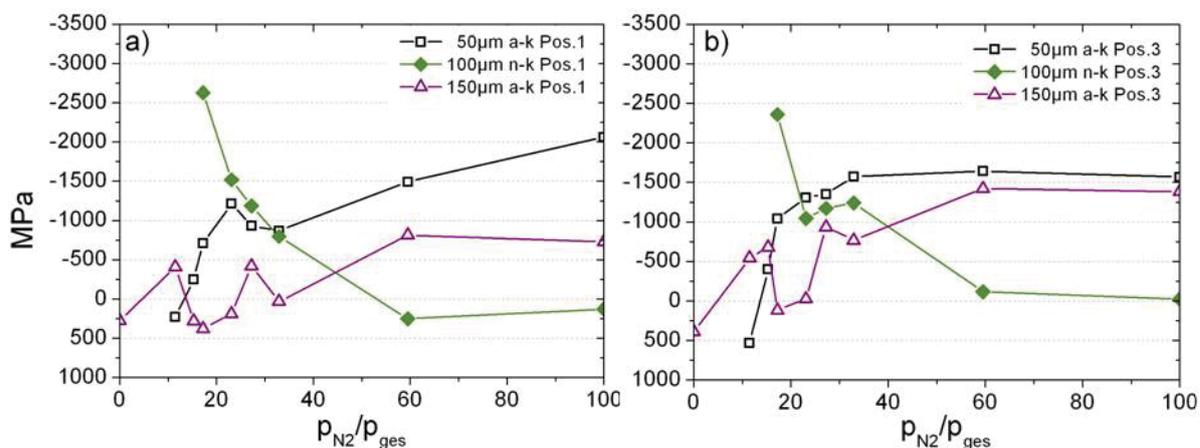


Abb. 27 Eigenspannungen jener Schichten auf Substratposition a) 1 und b) 3, die mit den Targets mit KG = 50, 100 und 150 μm und bei unterschiedlichen Stickstoffpartialdrücken hergestellt wurden.

Die Schichten, die mit dem Target mit 50 μm Korngröße hergestellt wurden, zeigen einen starken Anstieg der inneren Druckspannungen mit steigendem Stickstoffpartialdruck. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich auch für jene Schichten, die mit dem 150 μm -Target hergestellt wurden. Allerdings sind hier, vor allem bei der Substratposition 1, die Druckspannungen bei hohen p_{N_2}/p_{ges} Werten deutlich

niedriger (bei ~ -700 MPa) und Schichten die bei $p_{N_2}/p_{ges} \leq 23,1\%$ hergestellt wurden haben Spannungen unter ~ 500 MPa.

Einen nahezu entgegengesetzten Trend zeigen die Schichten, die mit dem $100\ \mu\text{m}$ -Target in der neuen Kammerkonfiguration hergestellt wurden. Hier kommt es zu einem starken Abfall der Druckspannungen von ~ -2700 MPa bei $p_{N_2}/p_{ges} = 17,2\%$ auf ~ 0 MPa für $p_{N_2}/p_{ges} \geq 60\%$.

Im Wesentlichen ist zu erkennen, dass einphasige kubisch Schichten deutlich höhere Druckspannungen aufweisen, als die mehrphasigen Schichten, die neben kubischen Phasen auch hexagonale Phasenanteile aufweisen.

5.4.2 Härte

Abb. 28 zeigt die Härteverläufe der Schichten, bei den Substratpositionen 1 und 3, die mit den unterschiedlichen Targets und unterschiedlichen Stickstoffpartialdrücken hergestellt wurden. Die rein intermetallischen Schichten ($p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$) haben Härteverläufe von ~ 8 GPa, unabhängig vom verwendeten Target.

Zunächst steigen die Härteverläufe mit zunehmenden p_{N_2}/p_{ges} Werten stark an. Die Schichten, die mit dem $50\ \mu\text{m}$ -Target hergestellt wurden, zeigen allerdings keine klare Abhängigkeit von p_{N_2}/p_{ges} , ähnlich wie deren XRD-Spektren. Für die Schichten, die mit dem $150\ \mu\text{m}$ -Target hergestellt wurden ergibt sich ein Härtemaximum von 26 GPa (Pos. 1) und 28 GPa (Pos. 3) bei $p_{N_2}/p_{ges} = 15,3\%$. Nur diese Schichten zeigen in den XRD Spektren eine rein kubische Struktur.

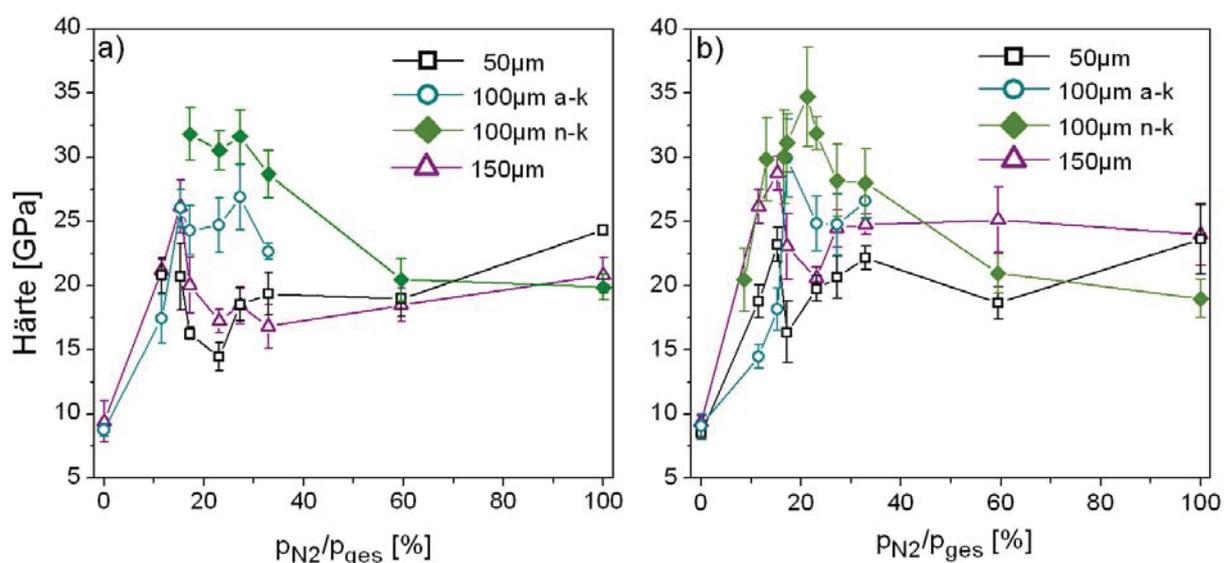


Abb. 28 Härteverläufe der unterschiedlichen Targets a) der Substratposition 1 und b) der Substratposition 3.

Die Schichten, die mit dem 100 μm -Target hergestellt wurden, weisen vor allem im Bereich von 15,3 - 27,2% $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ sehr hohe Härtewerte auf. Diese Schichten zeigen auch einen deutlich kleineren oder nahezu nicht detektierbaren hexagonalen Phasenanteil. Die Schichten, die nach dem Kammerumbau hergestellt wurden, zeigen die höchsten Härtewerte, von ~ 35 GPa bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \sim 23\%$, von allen hergestellten Schichten. Die XRD Spektren dieser Schichten zeigen eine rein kubische Struktur, und auch die Druckeigenstressungen sind für diese Schichten am höchsten.

5.5 Targetoberfläche

Die Oberfläche des Targets mit 50 μm Korngröße wurde nach den Beschichtungsläufen mit 23,1% und 100% Stickstoffpartialdruck mit dem Rasterelektronenmikroskop und nach 0%, 23,1% und 100% Stickstoffpartialdruck mit dem NanoFocus® μSurf ® Konfokalmikroskop untersucht. Die Oberfläche des Targets mit 100 μm Korngröße wurde nach den Beschichtungsläufen mit 0%, 23,1% und 100% Stickstoffpartialdruck mit jeweils beiden Geräten gemessen. Dabei wurde versucht, alle Aufnahmen und Messungen direkt im Sputtergraben, der direkt über dem ringförmig angebrachten Magnetron liegt und damit die höchste Sputterrate der gesamten Targetfläche aufweist, zu tätigen. Die Messungen wurden nach jeweils 3h Beschichtungszeit durchgeführt.

5.5.1 Target mit 50 μm Korngröße

5.5.1.1 Stickstoffpartialdruck von 0%

Nach einem dreistündigen Beschichtungsvorgang wurde das Target aus der Beschichtungskammer entnommen und die Oberflächentopographie im NanoFocus® μSurf ® Konfokalmikroskop gemessen. Die entstandenen Werte und Bilder sind in Abb. 29 dargestellt.

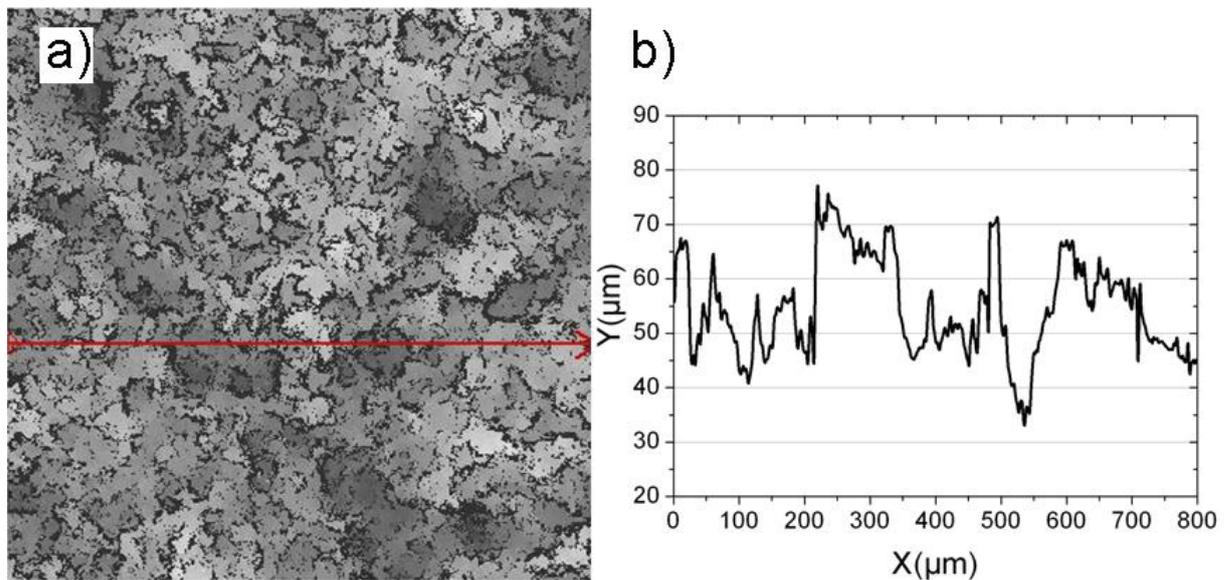


Abb. 29 NanoFocus® μ Surf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges
b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 50 μ m nach der dreistündigen
Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$.

Abb. 29a zeigt die Targetoberfläche, wie sie mit dem NanoFocus® μ Surf® Konfokalmikroskop aufgenommen wurde. Die rote Linie weist darauf hin, dass an dieser Stelle eine oberflächentopographische Messung durchgeführt wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 29b dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die topographischen Täler eine Breite von etwa 50 μ m aufweisen. Die Tiefe dieser Täler variiert von 10 μ m bis etwa 35 μ m. Die dreidimensionale Aufnahme (siehe Abb. 30) zeigt eine zerklüftete Oberfläche mit etwa gleich großen Bergen und Tälern.

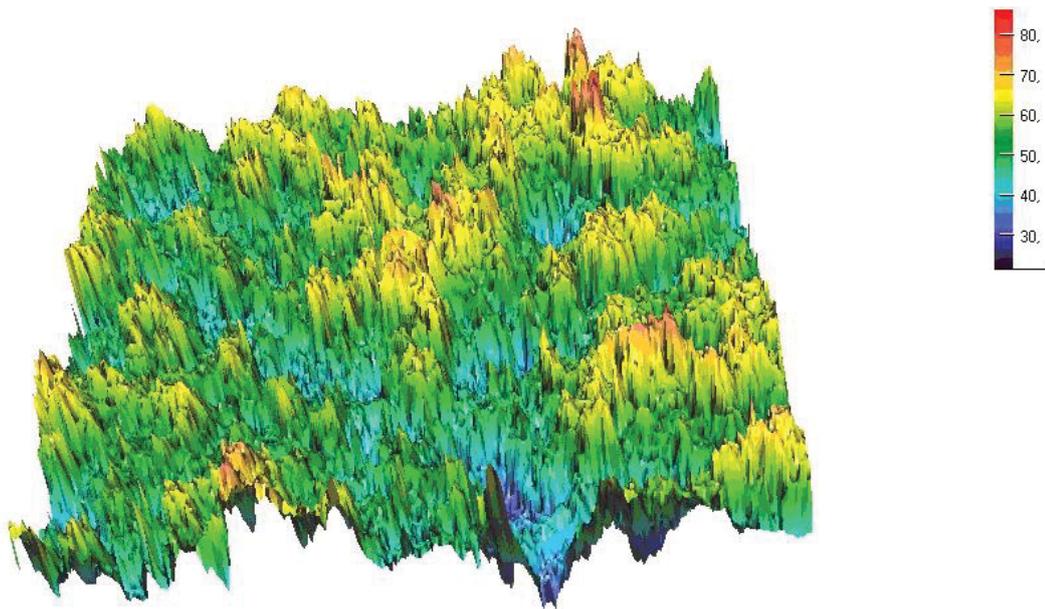


Abb. 30 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 50 μm nach der dreistündigen Beschichtung mit 0% Stickstoffpartialdruck. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Berge und Täler in μm .

5.5.1.2 Stickstoffpartialdruck von 23,1%

Die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 31 stellen die Oberfläche des Targets nach der dreistündigen Beschichtung dar.

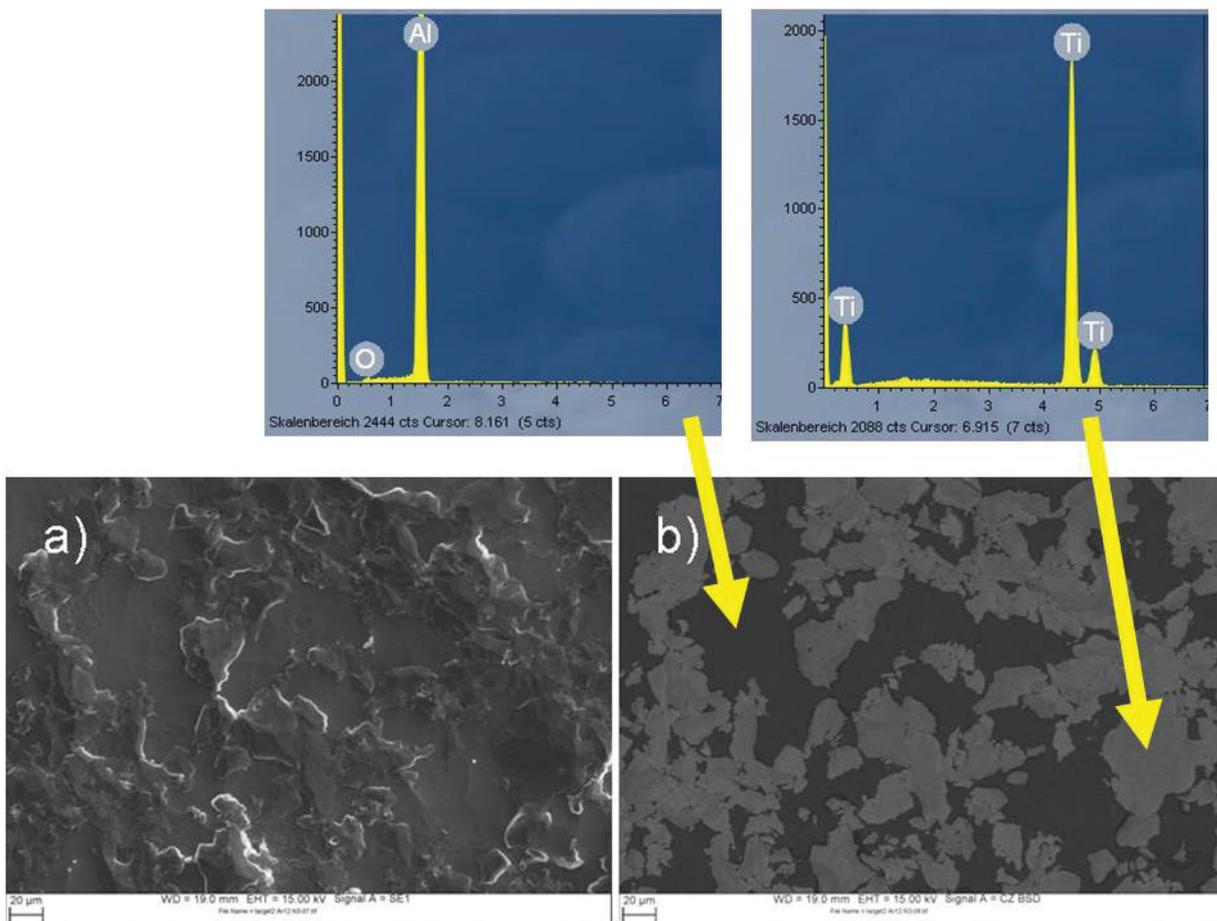


Abb. 31 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 50 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuielektronen. Ebenso ist die dazugehörige chemische Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie in Bild b) dargestellt.

Die topographische Beschaffenheit der Targetoberfläche ist in Abb. 31a, mittels Sekundärelektronen aufgenommen, sehr gut zu erkennen. Derselbe Bildausschnitt, aufgenommen mithilfe von Rückstreuielektronen, zeigt sehr deutlich die beiden Elemente Ti und Al. Da die Ordnungszahlen der beiden Elemente stark variieren, ist der Intensitätsunterschied leicht zu erkennen. Mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurde bestätigt, dass die hellen Bereiche dem Element Titan, und die dunklen Bereiche dem Element Aluminium zugeschrieben werden können. Beim Vergleich der beiden Aufnahmen wird deutlich, dass die topographischen Hügel aus Ti bestehen, die Gräben aus Al. Der Höhenunterschied ist allerdings nur

gering, wie aus den Messungen mittels Konfokalmikroskop (siehe Abb. 32) zu erkennen ist. Abb. 32b zeigt, dass die Grabentiefe bei $\sim 10\mu\text{m}$ liegt.

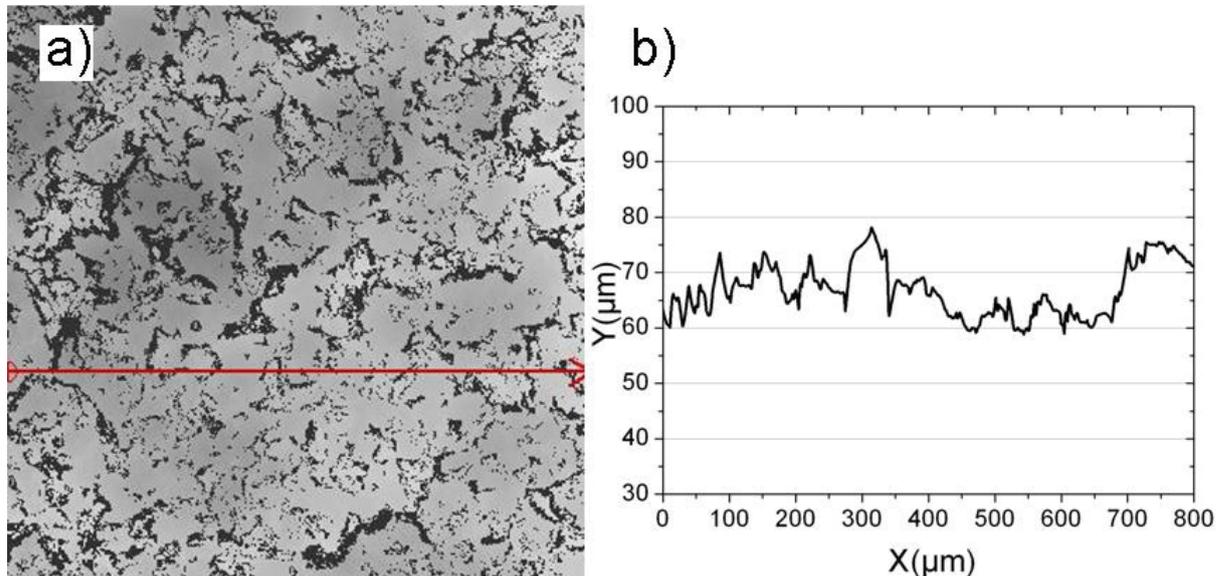


Abb. 32 a) NanoFocus® μSurf ® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges
b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit $\text{KG} = 50\mu\text{m}$ nach der dreistündigen
Beschichtung bei $\rho_{\text{N}_2}/\rho_{\text{ges}} = 23,1\%$.

Die dreidimensionale Darstellung der Targetoberfläche (Abb. 33) legt die Vermutung nahe, dass die Targetoberfläche nicht gleichmäßig durch den Sputterprozess abgetragen wurde, sondern dass einige breite Gräben entstanden sind, die allerdings ein Vielfaches der Korngröße betragen. Diese Abbildung zeigt auch, dass die Aufnahmen am Rande des Sputtergrabens getätigt wurden, da eine leicht ansteigende Tendenz zu erkennen ist.

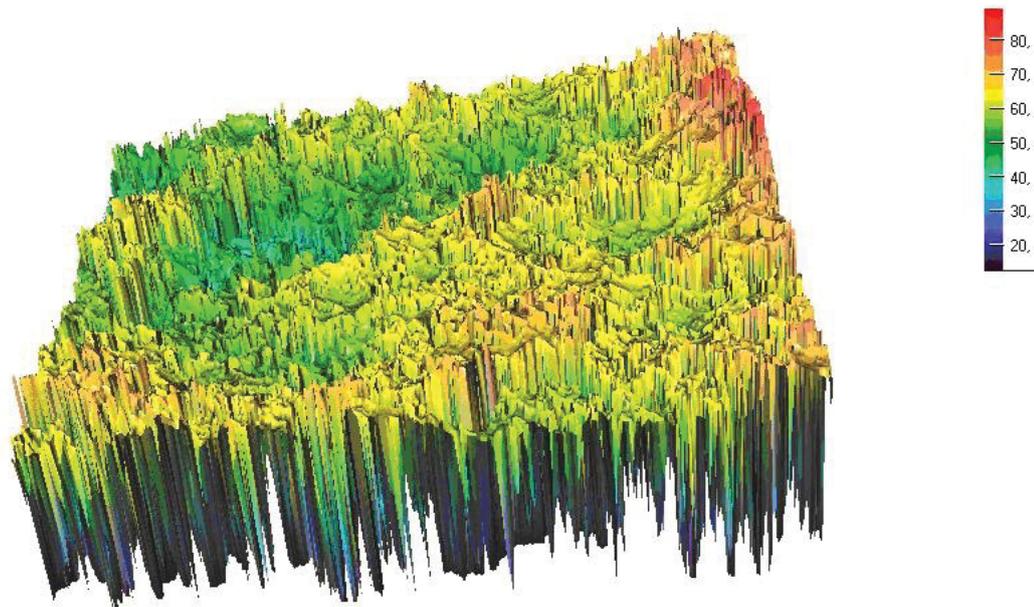


Abb. 33 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 50 µm nach der dreistündigen Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Berge und Täler in µm.

5.5.1.3 Stickstoffpartialdruck von 100%

Die Aufnahme mittels Rasterelektronenmikroskop mit Sekundärelektronenkontrast (siehe Abb. 34a) stellt die Oberfläche des 50 µm-Targets nach der Beschichtung in reiner Stickstoffatmosphäre dar.

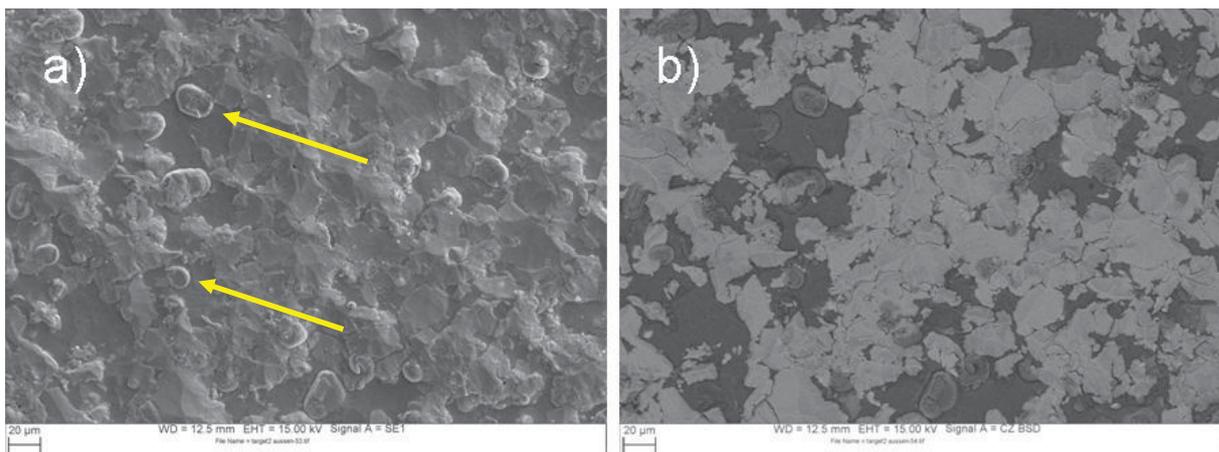


Abb. 34 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 50 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuelektronen.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen einige ausgeprägte runde Erhebungen (mit Pfeilen markiert). Die Oberflächenprofilanalyse zeigt deutlich einige wenige aber umso tiefere Gräben (siehe Abb. 35).

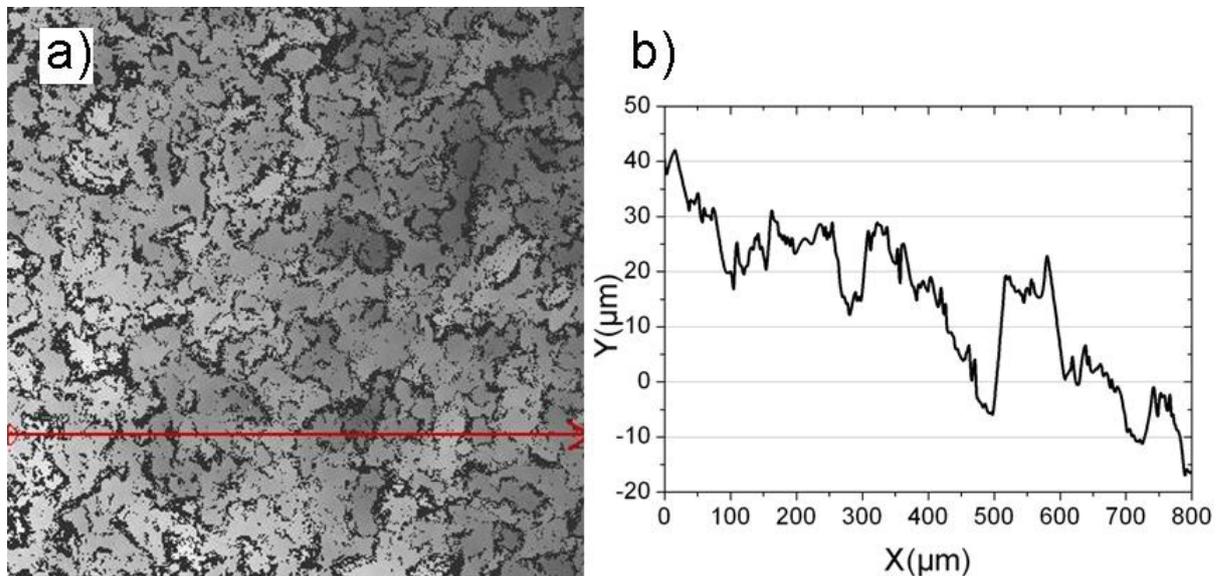


Abb. 35 a) NanoFocus® µSurf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges
b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 50 µm nach der dreistündigen
Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$.

Die Tiefe der einzelnen Gräben liegt zwischen 15 und 25 µm, siehe Abb. 35b. Die Breite dieser Gräben beträgt etwa 50 µm, und entspricht in etwa der Korngröße des Targets. Das Oberflächenprofil und die dreidimensionale Darstellung (siehe Abb. 36) zeigen deutlich die Bildung von tiefen runden Gräben.

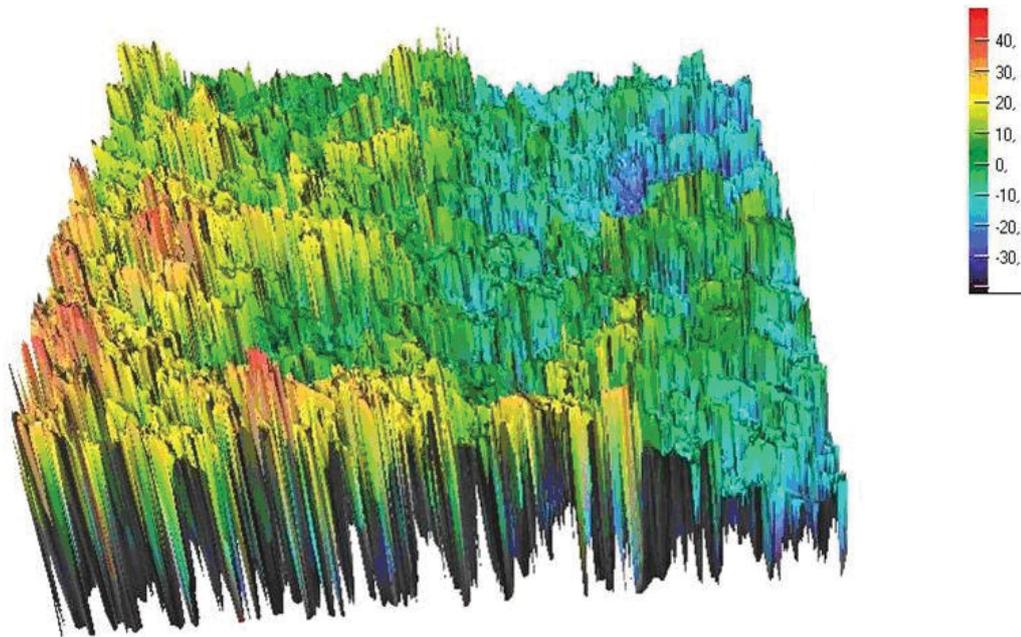


Abb. 36 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit $KG = 50 \mu\text{m}$ nach der dreistündigen Beschichtung $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 100\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Hügel und Gräben in μm .

5.5.2 Target mit $100 \mu\text{m}$ Korngröße

5.5.2.1 Stickstoffpartialdruck von 0%

Die Oberfläche des $100 \mu\text{m}$ -Targets, sieht für $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 0\%$ wesentlich rauer aus als jene des $50 \mu\text{m}$ -Targets. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen ein tiefes Loch (siehe Abb. 37a), das in etwa so breit ist wie die Körner des Targets.

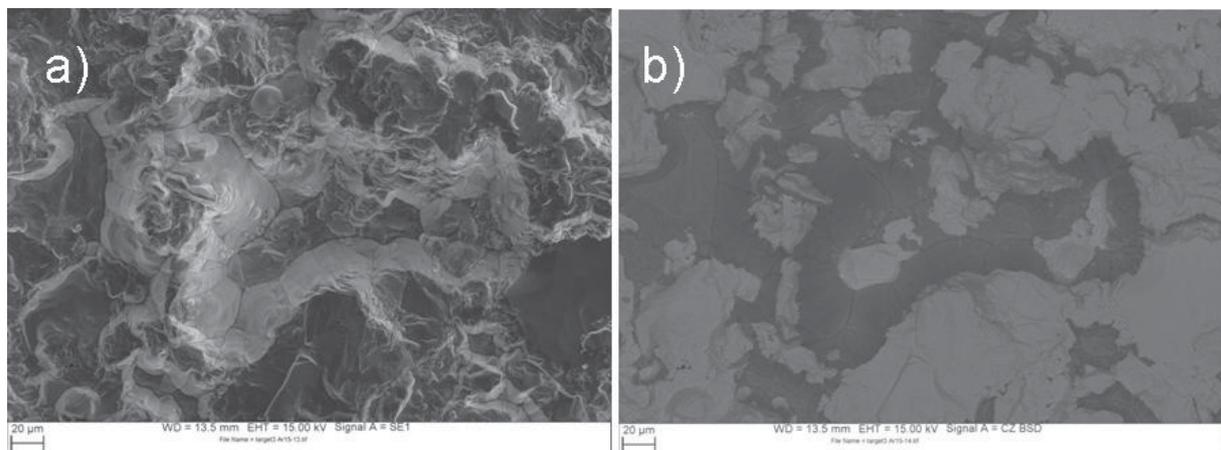


Abb. 37 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit $100 \mu\text{m}$ Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 0\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuelektronen.

Die REM Untersuchungen mit Rückstreuelektronen, Abb. 37b, lassen vermuten, dass es sich bei dem tiefen Krater um ein Al-Korn (dunkle Bereiche im Bild) handelt. Rund herum ist hauptsächlich Ti vorhanden, und sogar am Grabenboden kann wieder Ti detektiert werden.

Bei den Konfokalmikroskop Untersuchungen (siehe Abb. 38a) lässt sich, im Vergleich zu dem 50 μm -Target, ein viel stärkerer Kontrast zwischen den höher gelegenen Ti-Körnern und den tiefer liegenden Al-Körnern erkennen.

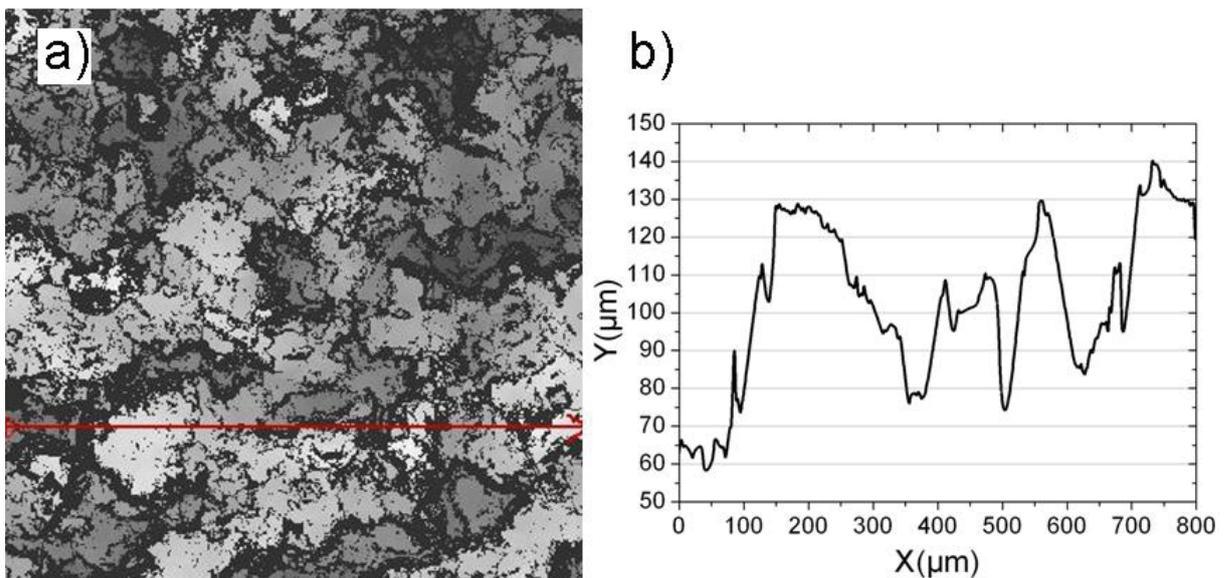


Abb. 38 a) NanoFocus® μ Surf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges
b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 100 μm nach der dreistündigen
Beschichtung bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{Ges}} = 0\%$.

Das Oberflächenprofil (Abb. 38b) zeigt deutlich, dass die einzelnen Krater viel tiefer sind (35 – 50 μm) als beim 50 μm -Target. Auch die dreidimensionale Aufnahme, Abb. 39, zeigt, dass die runden Vertiefungen in der Oberfläche einen größeren Durchmesser besitzen.

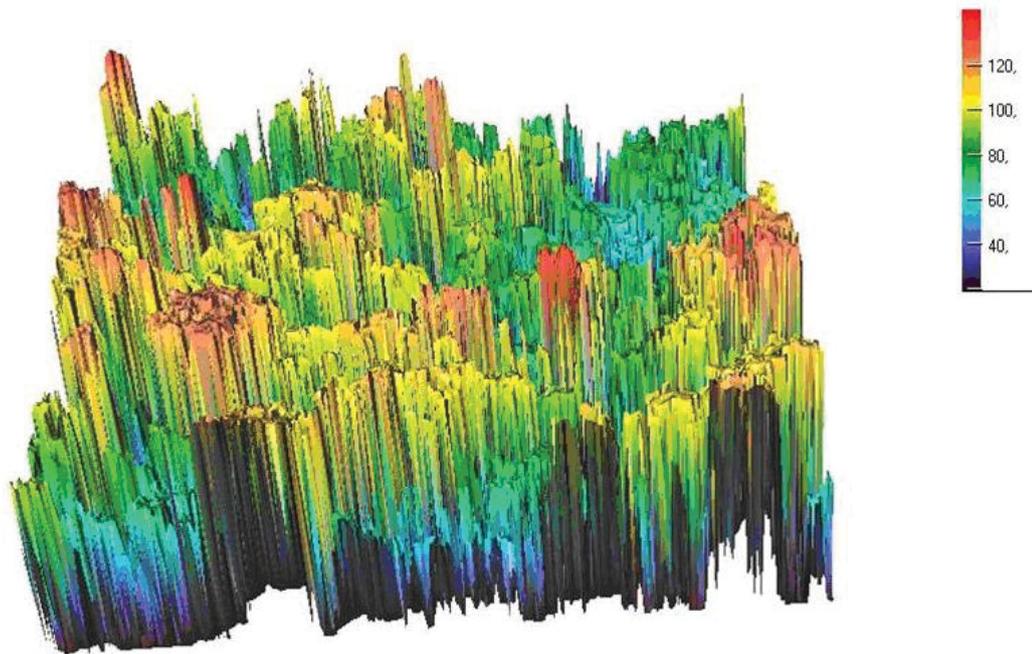


Abb. 39 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 100 µm nach der dreistündigen Beschichtung mit $p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Hügel und Gräben in µm.

5.5.2.2 Stickstoffpartialdruck von 23,1%

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des 100 µm-Targets nach der Beschichtung mit $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$ (siehe Abb. 40) zeigen, dass runde Erhebungen auf den einzelnen Körnern vorhanden sind, wesentlich mehr als beim 50 µm-Target nach der Beschichtung mit $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$.

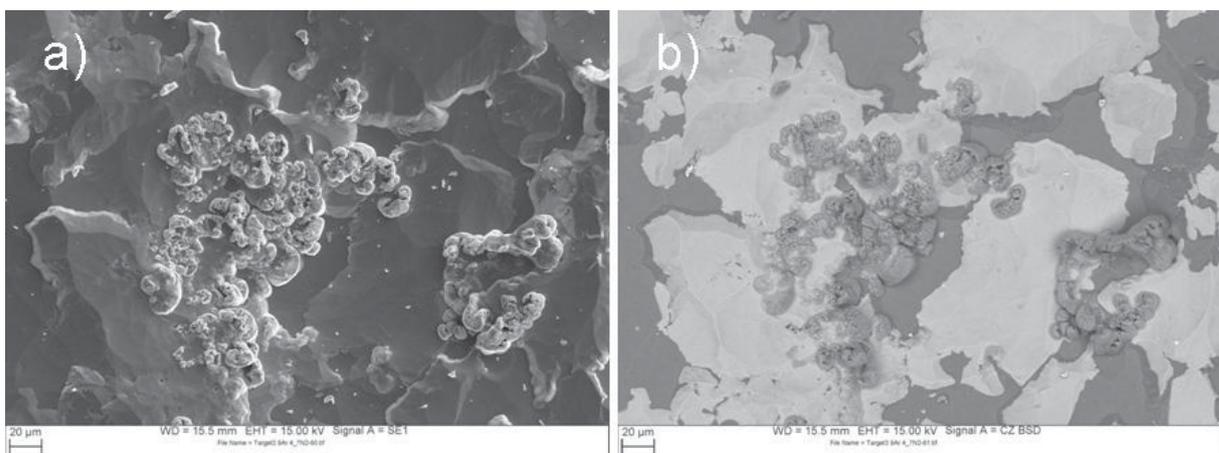


Abb. 40 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 100 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuelektronen.

Auch die Untersuchungen mit dem Konfokalmikroskop (siehe Abb. 41 a und b) zeigen spitze Erhebungen auf einzelnen Körnern. Die Krater haben in etwa eine Tiefe von 30 bis 40 μm .

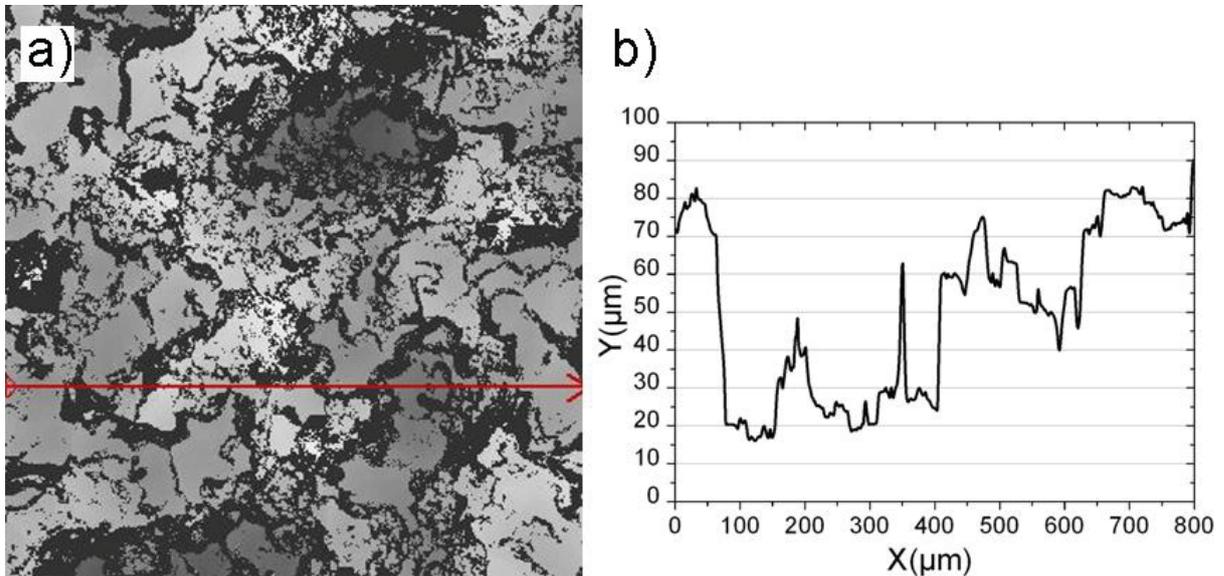


Abb. 41 a) NanoFocus® μ Surf® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges
b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit KG = 100 μm nach der dreistündigen
Beschichtung bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 23,1\%$.

Auch die dreidimensionale Darstellung der Oberfläche gibt Aufschluss auf die Tiefe der Gräben.

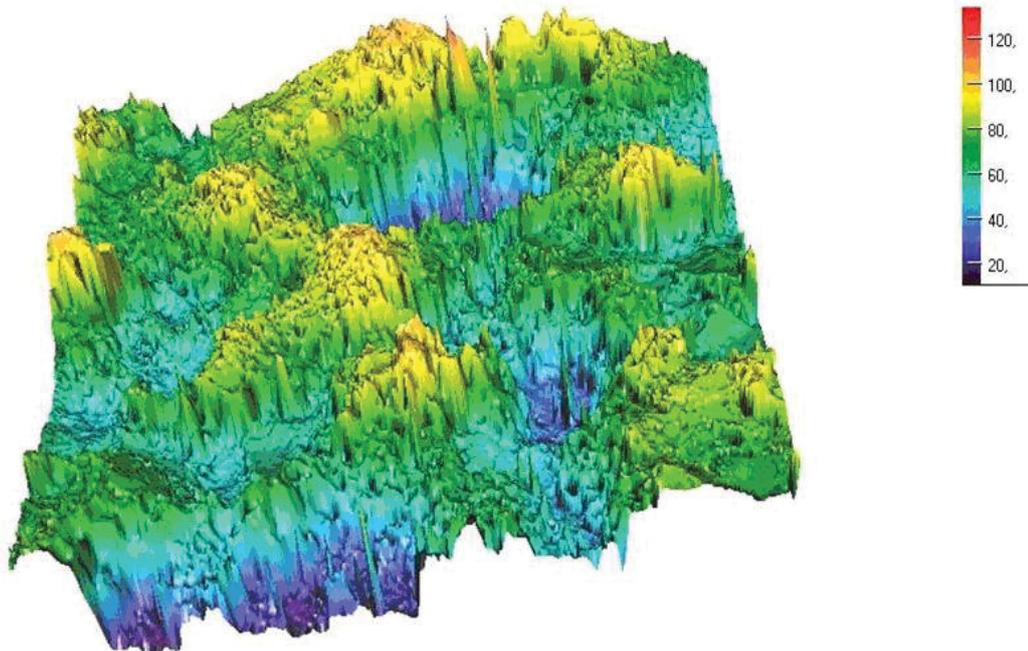


Abb. 42 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit 100 µm nach der dreistündigen Beschichtung mit $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Hügel und Gräben in µm.

5.5.2.3 Stickstoffpartialdruck von 100%

Das 100 µm-Target zeigt nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ sehr hohe Inseln und tiefe Krater, Abb. 43a. Die von der Oberfläche herausragenden Bereiche haben einen Durchmesser von etwa 100 µm.

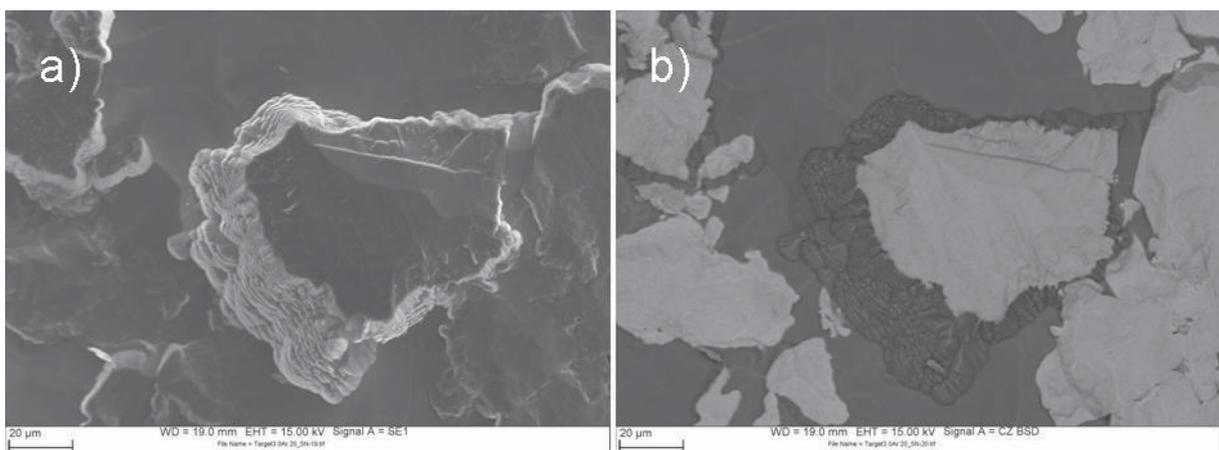


Abb. 43 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 100 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ mit a) Sekundärelektronen und b) Rückstreuelektronen.

Die Untersuchungen mit Rückstreuielektronen, Abb. 43b, zeigen, dass die Erhebung aus Titan sind und die Ebene aus Aluminium besteht. Die Erhebungen am Bildrand sind wieder Titankörner.

Die einzelnen runden Erhebungen auf der Targetoberfläche sind im Detail in Abb. 44 abgebildet.

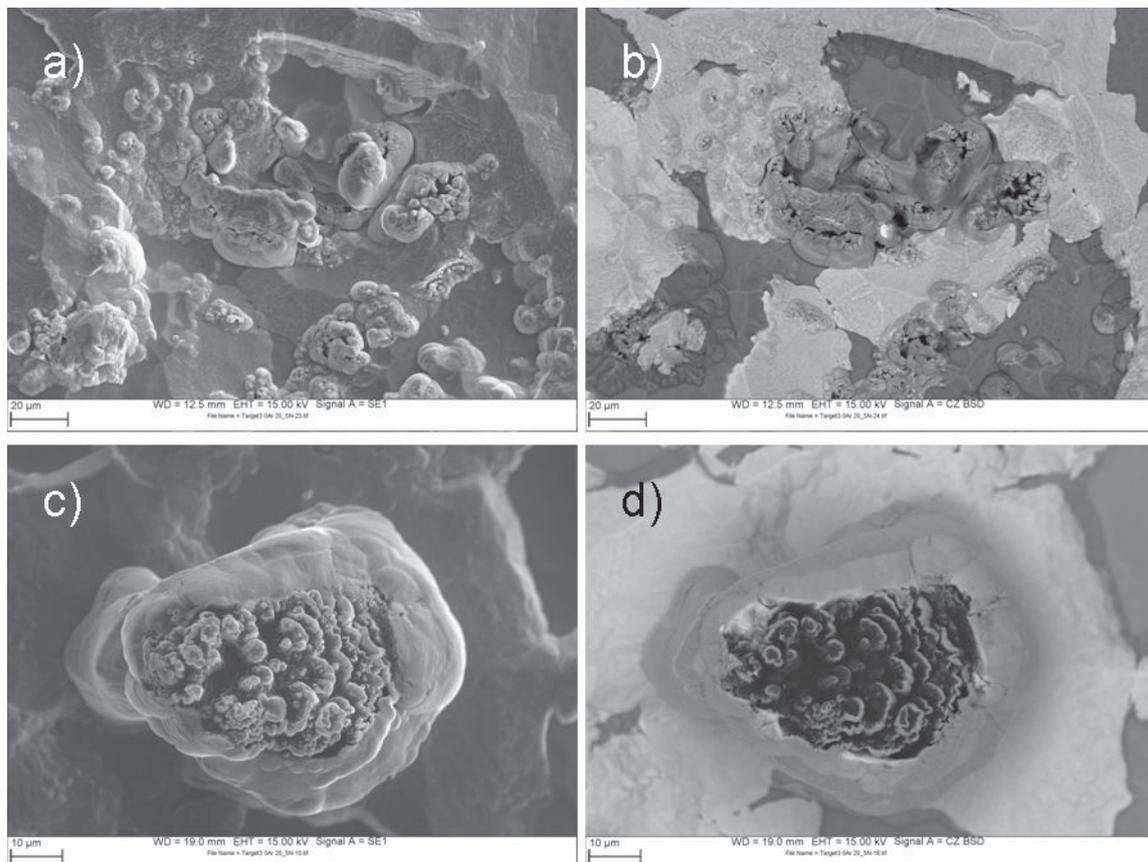


Abb. 44 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Targets mit 100 µm Korngröße nach der Beschichtung bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$. a) Übersichtsaufnahme mit Sekundärelektronen und b) mit Rückstreuielektronen, c) Detailaufnahme mit Sekundärelektronen und d) mit Rückstreuielektronen

Abb. 44a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mittels Sekundärelektronenkontrast eines Bereiches auf dem Target, in dem eine Anhäufung an einzelnen Erhebungen dargestellt ist. Dieselbe Aufnahme mit Rückstreuielektronen, Abb. 44b, zeigt, dass diese Hügel sowohl auf den dunklen Aluminiumkörnern wie auch auf den hellen Titankörnern gewachsen sind. Abb. 44c zeigt in einer doppelt so großen Auflösung die genaue Oberflächenbeschaffenheit einer Erhebung. Es ist zu erkennen, dass diese wie eine Säule aus der Umgebung herauswächst. Abb. 44d zeigt denselben Bildausschnitt aber mit Rückstreuielektronenkontrast. Die Erhebung besteht aus Ti, auf dem ganz oben

etwas Al vorhanden ist. Eine Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie ist in Abb. 45 gezeigt.

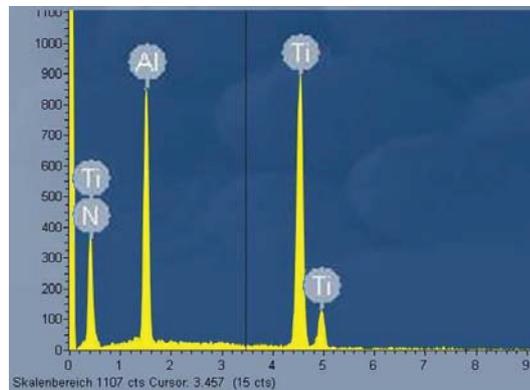


Abb. 45 Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

Aufgrund der rauen Oberfläche ist eine quantitative Analyse nicht möglich, aber qualitativ betrachtet, besteht dieser Bereich aus Ti, Al und N.

Untersuchungen mit dem Konfokalmikroskop, Abb. 46, zeigen deutliche Erhebungen auf der Targetoberfläche. Die Oberflächenprofilanalyse zeigt, dass diese Erhebungen ca. 20 μm hoch sind, Abb. 46.

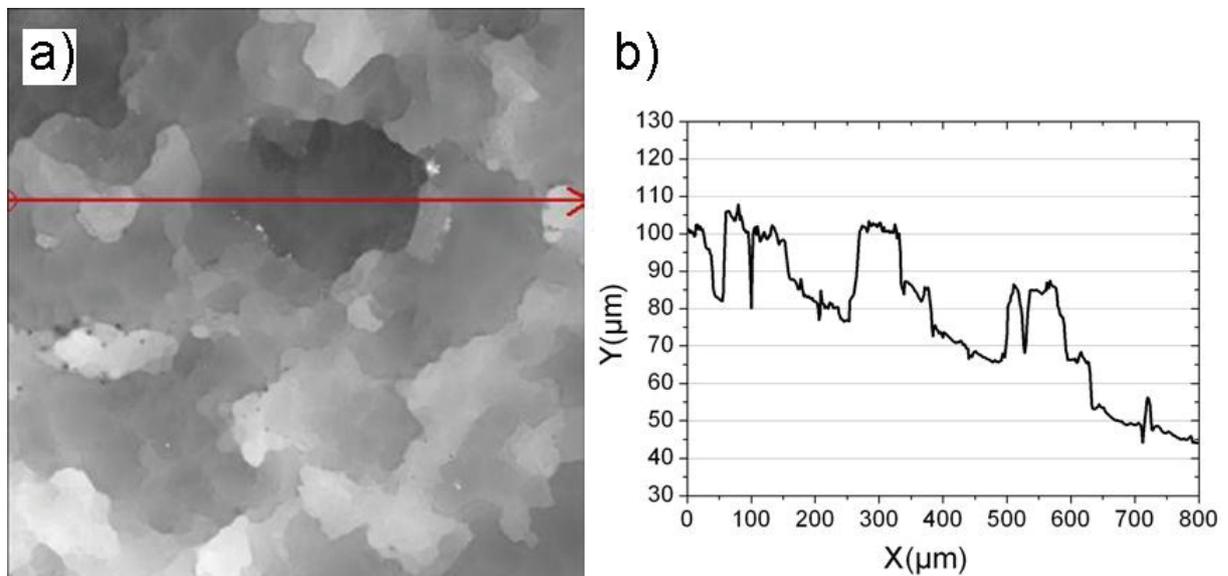


Abb. 46 a) NanoFocus® μSurf ® Konfokalmikroskop Oberflächenaufnahme und dazugehöriges
b) 2D-Oberflächen Rauigkeitsprofil des Targets mit $\text{KG} = 100 \mu\text{m}$ nach der dreistündigen
Beschichtung bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 100\%$.

Die dreidimensionale Aufnahme, Abb. 47, zeigt eine stark hügelige Oberfläche mit breiten Tälern.

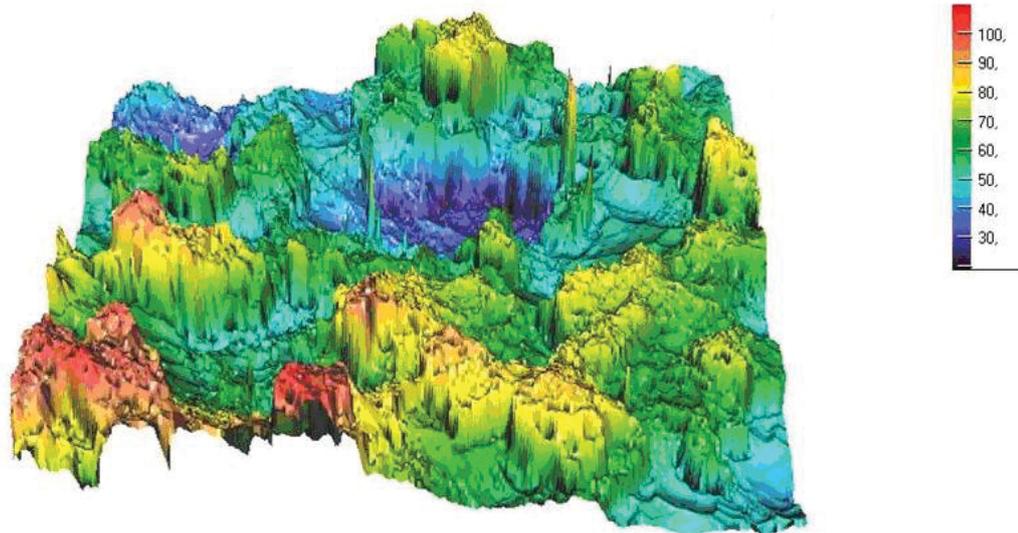


Abb. 47 3D-Darstellung der Oberflächenmessung des Targets mit $100\ \mu\text{m}$ nach der dreistündigen Beschichtung mit $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 100\%$. Die Farbskala rechts zeigt den Höhenunterschied der Hügel und Gräben in μm .

6. Ergebnisdiskussion

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung fällt sofort der markante Abfall der Schichtwachstumsrate mit steigendem Stickstoffpartialdruck ins Auge (siehe Abb. 18 und Abb. 19). Dies liegt an der zunehmenden Vergiftung des Targets. Bei geringen Stickstoffpartialdrücken ist der Rückgang der Schichtrate sehr hoch und nähert sich ab $p_{N_2}/p_{ges} \sim 27\%$ einem konstanten Wert an. Die Werte stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von L. Chen et al. [11] überein. Die Schichtwachstumsrate unter Verwendung der Targets mit $50\ \mu\text{m}$ Korngröße ist bei $p_{N_2}/p_{ges} = 0\%$ eher hoch und fällt steil ab, weist jedoch bei p_{N_2}/p_{ges} zwischen 11% und 15% einen kurzen Anstieg auf, danach sinkt sie wieder ab, bis sie ab etwa $p_{N_2}/p_{ges} = 23\%$ die geringsten Werte von den drei untersuchten Targets einnimmt (siehe Abb. 19). Im Gegensatz dazu ist die Schichtwachstumsrate unter Verwendung des $150\ \mu\text{m}$ -Targets bei sehr geringen Stickstoffpartialdrücken etwa 30% niedriger.

Ebenfalls einen Einfluss auf die Schichtwachstumsraten hat die Substratposition (siehe Abb. 18). Vor allem direkt neben dem Zentrum des Substrathalters ist die Wachstumsrate sehr hoch. Im Allgemeinen ist aber zu bemerken, dass bei geringen Stickstoffpartialdrücken das $50\ \mu\text{m}$ Target zu den höchsten Wachstumsraten führt, und im Gegensatz dazu das $150\ \mu\text{m}$ -Target vor allem bei hohen Stickstoffpartialdrücken zu höheren Wachstumsraten führt. Nichts desto trotz, wäre aus den bisherigen Untersuchungen deutlich ein Target mit einer Korngröße von $100\ \mu\text{m}$ zu bevorzugen, da dadurch im gesamten Stickstoffpartialdruckbereich sehr hohe Schichtwachstumsraten erzielt werden können.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der Schichten zeigen einen deutlichen Zusammenhang mit der Schichtwachstumsrate (Vergleiche Abb. 20 und 19).

Der starke Anstieg des Al-Gehaltes bei geringen Stickstoffpartialdrücken bei gleichzeitigem Rückgang der Sputterrate zeigt, dass anfangs nur das Ti im Target verstickt wird und das Al noch im normalen, metallischen Modus sputtert. Ab etwa $p_{N_2}/p_{ges} = 17,2\%$ flacht einerseits der Anstieg des Al-Gehaltes ab, andererseits ist auch der Abfall der Sputterrate geringer. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass nun auch die Al-Atome beginnen, sich mit Stickstoff an der Targetoberfläche zu verbinden und im vergifteten Modus sputtern. Bei $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$ ist der höchste Al-Gehalt erreicht, und auch die Schichtrate beginnt sich bei diesem Stickstoffpartialdruck an einen konstanten Wert anzunähern. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Vergiftung des Targets nahezu vollständig ist.

Schließlich beginnt der Al-Gehalt der Schichten ab etwa $p_{N_2}/p_{ges} = 32,9\%$ zu sinken, bis er bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ sogar knapp unter $x = 0,5$ liegt. Eine Ausnahme bilden die Schichten die mit dem $150\ \mu\text{m}$ -Target hergestellt wurden. Hier liegt der Al-Gehalt bei allen Stickstoffpartialdrücken über den Schichten, die mit den beiden anderen Targets hergestellt wurden, und fällt nach $p_{N_2}/p_{ges} = 32,9\%$ nur mehr leicht ab. Bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ ist der Al-Gehalt in der Schicht noch über $x = 0,6$.

Bei beiden Substratpositionen ist bei den Schichten, die mit dem $50\ \mu\text{m}$ -Target hergestellt wurden bei $p_{N_2}/p_{ges} = 15,3\%$ ein geringer Abfall der ansonsten steigenden Tendenz des Al-Gehaltes zu bemerken. Ein Zusammenhang zur erhöhten Schichtrate bei diesem Partialdruck ist zu vermuten.

Die chemische Analyse der Schichten, die mit dem $100\ \mu\text{m}$ -Target hergestellt wurden, zeigt den geringsten Al-Anteil von allen untersuchten Schichten (bei entsprechendem Stickstoffpartialdruck). Jene Schichten die in der neuen Kammerkonfiguration hergestellt wurden weisen einen eindeutig geringeren Al-Gehalt auf. In diesem Fall fällt der Al-Gehalt bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ unter den Wert $x = 0,5$.

Der Al-Gehalt der Schichten auf Substratposition 3 ist etwas geringer als der auf Substratposition 1. Diese Werte stimmen gut mit den Ergebnissen von L. Chen et al. [11] überein. Chen et al. untersuchten die chemische Zusammensetzung aller fünf Substratpositionen und fanden heraus, dass der Al-Gehalt einer $Ti_{1-x}Al_xN$ Schicht, die bei einem Stickstoffpartialdruck von 17% hergestellt wurden, auf Position 1 einen Wert von $x=0,665$ aufweist, auf Position 3 noch einen Wert von $x=0,647$ hat und auf Position 5 nur noch einen Wert von $x=0,595$ erreicht.

Es ist bekannt, dass ab etwa $x < \sim 0,65$ die TiN-Matrix das kubische AlN nicht mehr lösen kann und die Möglichkeit besteht, dass hexagonale AlN-Phasen gebildet werden. Die Ergebnisse der XRD-Messungen zeigen, dass die Schichten des $50\ \mu\text{m}$ -Targets auf Position 1 (siehe Abb. 23a) hexagonale Phasenanteile schon bei einem Stickstoffpartialdruck von $17,2\%$ aufweisen. Diese nehmen bis $p_{N_2}/p_{ges} = 59,5\%$ stetig zu, bei $p_{N_2}/p_{ges} = 100\%$ jedoch ist die Gitterstruktur aufgrund des niedrigen Aluminiumgehaltes ($x < 0,5$) wieder rein kubisch. Die geringe Sputterrate ab etwa $p_{N_2}/p_{ges} = 27,2\%$ könnte der Grund dafür sein, dass die Schichten ab diesem Partialdruck bis $59,9\%$ noch hexagonale Phasenanteile aufweisen, obwohl der Al-Anteil schon eher gering ist. Auf Position 3 (siehe Abb. 23b) sind auch ab $p_{N_2}/p_{ges} = 17,2\%$ geringe hexagonale Anteile im XRD-Spektrum zu vermuten, die sich allerdings auch mit steigendem Stickstoffpartialdruck nicht vermehren und ebenfalls bei 100% nicht mehr mittels XRD nachweisbar sind. Auf Substratposition 5 sind alle

Schichten des 50 μm -Targets rein kubisch, was am niedrigen Al-Gehalt der Schichten für diese Position liegen kann.

Der geringe Al-Anteil und die relativ hohe Schichtrate sind die Gründe, warum die XRD-Spektren der Schichten des 100 μm -Targets zum großen Teil eine reine kubische Struktur aufweisen (siehe Abb. 24 und Abb. 25). Nur bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 27,2\%$ und $32,9\%$ gibt es auf den Positionen 1 und 3 (für Schichten die in der alten Kammerkonfiguration a-k hergestellt wurden) geringe hexagonale AlN-Phasenanteile (siehe Abb. 24a und b).

Die Schichten des 150 μm -Targets bilden schon bei geringen Stickstoffpartialdrücken hexagonale AlN-Anteile (siehe Abb. 26). Der Grund dafür liegt an dem hohen Al-Gehalt der Schichten, der eine Bildung von hexagonalen Phasenanteilen begünstigt. Ein weiterer Trend ist auch anhand der Substratpositionen zu bemerken. Schichten des 150 μm -Targets, die auf Substratposition 1 beschichtet wurden, weisen schon ab $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 17,2\%$ erste hexagonale Phasen auf, die sich mit steigendem Stickstoffpartialdruck immer stärker ausbilden (siehe Abb. 26a). Dagegen bleiben die Schichten auf Position 3 bis $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 23,1\%$ rein kubisch (siehe Abb. 26b) und bilden erst ab $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 27,2\%$ erste hexagonalen Phasenanteile. Auf Position 5 beginnen sich hexagonale Phasenanteile erst ab $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 32,9\%$ zu bilden und der Phasenanteil bleibt auch eher gering. Zu erklären ist dies mit dem von L. Chen et al. [11] untersuchten Abfall des Al-Gehaltes von Substratposition 1 nach außen zu Substratposition 5.

Da ein Auftreten von hexagonalen Phasenanteilen beträchtlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten ausübt, spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Härtemessungen ein Zusammenhang mit der chemischen Analyse, der Schichtrate, den XRD-Spektren und den Eigenspannungen in der Schicht wider.

Im Allgemeinen steigen die Härtewerte mit zunehmenden Al-Gehalt aufgrund der Mischkristallverfestigung der eingebauten Al-Atome im TiN-Gitter an [28]. Allerdings kommt es bei $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -Schichten zur Bildung von hexagonalen AlN-Phasen bei $x > \sim 0,65$. Da mit steigendem Stickstoffpartialdruck der Al-Gehalt ansteigt, steigen auch die Härtewerte an. Sobald sich jedoch erste hexagonale Phasenanteile in der Schicht zu bilden beginnen, flacht der anfangs steile Anstieg der Härtewerte ab und fällt wieder.

Die Härtewerte der Schichten des 50 μm -Targets steigen bis $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} = 15,3\%$ an, sinken aufgrund des hohen Al-Anteils (siehe Abb. 20) und den damit in Verbindung stehenden hexagonalen Phasenanteils auf Substratposition 1 und 3 bei jeweils

$p_{N_2}/p_{ges} = 17,2\%$ und $23,1\%$ stark ab (siehe Abb. 28). Danach steigt die Härte wieder an und erreicht bei 100% p_{N_2}/p_{ges} den höchsten Wert.

Die Schichten des Targets mit $150\ \mu\text{m}$ Korngröße erreichen den Maximalwert der Härtemessungen auf Substratposition 1 und 3 ebenfalls bei $p_{N_2}/p_{ges} = 15,3\%$. Ab $p_{N_2}/p_{ges} = 17,2\%$ beginnt ein Abfall der Härtewerte, und ab etwa $p_{N_2}/p_{ges} = 23,1\%$ steigen die Werte wieder leicht an.

Eine Ausnahme bilden in diesem Fall die Härtewerte der Schichten des $100\ \mu\text{m}$ -Targets auf Substratposition 1 (siehe Abb. 28a). Die Härtewerte der Schichten des Targets mit $100\ \mu\text{m}$ Korngröße, die in der alten Kammerkonfiguration (a-k) als auch in der neuen Kammerkonfiguration (n-k) hergestellt wurden, steigen bis $p_{N_2}/p_{ges} = 15,3\%$ an und bleiben dann konstant bis $p_{N_2}/p_{ges} = 27,2\%$. Eine weitere Steigerung von p_{N_2}/p_{ges} führt wieder zu einem Härteabfall. Auf Substratposition 3 (siehe Abb. 28) erreichen die Härtewerte dieser Schichten jedoch einen Maximalwert. Die Schichten, die in der alten Kammerkonfiguration hergestellt wurden, zeigen ihren höchsten Härtewert bei $p_{N_2}/p_{ges} = 17,2\%$, jene, die in der neuen Kammerkonfiguration hergestellt wurden zeigen ihren höchsten Härtewert bei $p_{N_2}/p_{ges} = 21,3\%$.

Die Werte der Eigenspannungsmessung sind in Abb. 27 dargestellt. Die inneren Druckspannungen der Schichten, die mit den Targets mit $50\ \mu\text{m}$ und $150\ \mu\text{m}$ Korngröße hergestellt wurden, nehmen mit steigendem Stickstoffpartialdruck zu. Dagegen sinken die Druckspannungen der Schichten des $100\ \mu\text{m}$ -Targets mit ansteigendem Stickstoffpartialdruck und es bilden sich ab $p_{N_2}/p_{ges} = 59,9\%$ sogar leichte Zugspannungen.

Die Eigenspannungswerte der Schichten des $150\ \mu\text{m}$ -Targets schwanken bei sehr geringen Spannungswerten um den Nullpunkt. Die Schichten auf Position 1 (siehe Abb. 27a) weisen einen Wert von etwa $-800\ \text{MPa}$ für $p_{N_2}/p_{ges} \geq 59,9\%$ auf. Die Schichten auf Position 3 (siehe Abb. 27) zeigen für $p_{N_2}/p_{ges} \geq 59,9\%$ Druckspannungswerte von ca. $-1400\ \text{MPa}$. Generell weisen Schichten, die neben kubischen auch hexagonale Phasenanteile besitzen, geringere Druckeigenspannungen auf als jene mit nahezu einphasiger kubischer Struktur.

Aufgrund der Oberflächenuntersuchungen der Targets ist zu erkennen, dass die Targetoberfläche aus Vertiefungen und Erhöhungen besteht, die etwa der Korngröße des jeweiligen Targets entsprechen. Mittels Rückstreuungskontrast im Rasterelektronenmikroskop konnte festgestellt werden, dass die Erhöhungen im Wesentlichen den Ti-Körnern entsprechen. Dies bestätigt auch die erhaltene chemische Zusammensetzung der Schichten, die im Vergleich zu den Targets

Al-reich ist. Aufgrund der höheren Stickstoffaffinität von Ti im Vergleich zu Al, kommt es auf den Ti-Körnern rascher zu einer dünnen Nitridschichtbildung (in der N₂-haltigen Atmosphäre) als auf den Al-Körnern. Aus diesem Grund, kann es bei bestimmten Stickstoffpartialdrücken zu einer Konstellation kommen, bei der die Ti-Körner mit einem dünnen TiN Film überzogen sind (also „vergiftet“ sind) und die Al-Körner noch im wesentlichen im metallischen „Sputtermode“ arbeiten. Das auf den Ti-Körnern gebildete TiN hat naturgemäß eine geringere Sputterrate als metallische Körner und vor allem als die benachbarten Al-Körner. Dies erklärt auch die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Schichten vom Stickstoffpartialdruck. Die Vertiefungen zwischen den Ti-Körnern entsprechen im Wesentlichen den Al-Körnern, die ja viel schneller abgesputtert werden als die benachbarten Ti-Körner die mit einem dünnen Nitridfilm „geschützt“ sind.

Eine ausgeprägte Abhängigkeit des Target-Oberflächenprofils vom verwendeten Stickstoffpartialdruck während der Beschichtung konnte nicht gefunden werden.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt Aufschluss darüber, dass die Schichtentwicklung bei Ti-Al-N Hartstoffschichten neben allgemeinen Beschichtungs-Prozessparametern stark von der Korngröße des verwendeten Targets dominiert wird. Die Targets (50 at% Ti und 50 at% Al: Al/(Ti+Al) = 0.5) mit 50 μm und 100 μm Korngröße führen zu Schichten deren Al/(Ti+Al)-Verhältnis x von ~ 0.53 auf ~ 0.64 mit Zunahme an Stickstoffpartialdruck ($p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$) von 0 auf ca. 23% ansteigt. Mit einer weiteren Steigerung von $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ bis auf 100% kommt es zu einer kontinuierlichen Verringerung des Al-Gehaltes bis auf $x \sim 0.49$. Ab einem Stickstoffpartialdruck von ca. 17% beträgt der Stickstoffgehalt in allen hergestellten Schichten zwischen 50.1 at% und 50.6 at%. Mit einer weiteren Steigerung des Stickstoffpartialdrucks kommt es nur zu einer geringen Variation des Stickstoffgehalts der Schichten (im Streubereich ± 2 at%, also nahe der Genauigkeit für Stickstoff des verwendeten EDX), aber zu einer stark abnehmenden Beschichtungsrate aufgrund von „Vergiftungserscheinungen“ am Target. Erst ab $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \geq 27\%$ kommt es nur mehr zu einer kleinen Verringerung der Beschichtungsrate. Erwähnenswert ist, dass das Target mit 100 μm Korngröße, vor allem bei $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \geq 27\%$, zu einer deutlich höheren Beschichtungsrate führt als jenes mit 50 μm Korngröße.

Im Vergleich dazu führt das Target mit einer Korngröße von 150 μm zu geringeren Beschichtungsraten bei niedrigen Stickstoffpartialdrücken ($p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \leq 17\%$), aber bei höheren Stickstoffpartialdrücken zu ähnlichen Beschichtungsraten wie das Target mit einer Korngröße von 100 μm . Aber dieses Target, mit einer größeren Korngröße von 150 μm , führt im gesamten $p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}}$ Variationsbereich zu Schichten mit höheren Al-Gehalten als die anderen Targets. Vor allem bei $17\% \leq p_{\text{N}_2}/p_{\text{ges}} \leq 27\%$, dem interessanten Stickstoffpartialdruckbereich der es erlaubt, stöchiometrische Nitride bei hoher Beschichtungsrate herzustellen, ist der Al-Gehalt der $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ Schichten bei $x = 0.66 - 0.67$. In Kombination mit der geringeren Beschichtungsrate führt der höhere Al-Gehalt zur Bildung von hexagonalen Phasenanteilen in den Schichten.

Die mechanischen Eigenschaften, allen voran die Härte der Schichten, korrelieren sehr stark mit den ausgebildeten Phasen und dem Al-Gehalt. Jene Schichten mit einer reinen kubischen Struktur in Kombination mit einem hohen Al-Gehalt zeigen die höchsten Härtewerte. Aus diesem Grund kommt es bei der Verwendung des Targets mit einer Korngröße von 100 μm zur Bildung von Schichten mit den höchsten Härtewerten (Härtemaximum bei ~ 35 GPa). Dieses Target ermöglicht die

Kombination aus hoher Beschichtungsrate und hohem Al-Gehalt bei einer rein kubischen Kristallstruktur.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Klaus-Peter Müller, „Praktische Oberflächentechnik“, Vieweg Verlag, ISBN 3-528-16562-6.
- [2] Vorlesungsskriptum Montanuniversität Leoben, „Werkstoffkunde und Prüfung Dünner Schichten“, P.H. Mayrhofer, 2012.
- [3] Rointan F. Bunshah, „Handbook of hard coatings“, Noyes Publications, ISBN 0-8155-1438-7
- [4] Fr.-W. Bach, T. Duda, „Moderne Beschichtungsverfahren“, WILEY-VCH Verlag, ISBN 3-527-30117-8.
- [5] René A. Haefler, „Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie Teil I Beschichtung von Oberflächen“, Springer Verlag ISBN3-540-16723-4.
- [6] W. Gissler, H.A. Jehn (eds.), Advanced Techniques for Surface Engineering, 135-179.
- [7] Gerhard Kienel, „Vakuumbeschichtung 4, Anwendungen Teil 1“, VDI-Verlag, ISBN 3-18-401314-6.
- [8] B.N. Chapman, “Glow Discharge Processes”, John Wiley & Sons Inc., New York, (1980).
- [9] M. Ohring, „Materials Science of Thin Films“, 2nd Edition, Academic Press, ISBN 0-12-524975-6.
- [10] William D. Westwood, “Sputter Deposition”, AVS New York, ISBN 0-7354-0105-5.
- [11] L. Chen, et al., Thin Solid Films (2009), doi:10.1016/j.tsf.2009.04.056.
- [12] A. Eltoukhy, J. Greene, J. Appl. Phys. 51, 4444 (1980).
- [13] Paul H. Mayrhofer, Materials Science Aspects of Nanocrystalline PVD Hard Coatings, Doktorarbeit, Montanuniversität Leoben, 2001.
- [14] J.A. Thornton, J.E. Greene, Sputter Deposition Progresses, in “Deposition Technologies for Films and Coatings”, ed. By R.F. Bunshah, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, (1994), p. 249.

- [15] Y. Yamamura, H. Tawara, Energy dependence of Ion-induced Sputtering Yields from monatomic solids at normal Incidence, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 62, (1996) 149-253.
- [16] J.Y. Rauch, C. Rousselot, N. Martin, Structure and composition of $Ti_xAl_{1-x}N$ thin films sputter deposited using a composite metallic target, *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 138-143.
- [17] J.E. Greene, in D.T.J. Hurle (Ed.), *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 1, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1993) 640.
- [18] Hans Lüth, "Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films", Springer Verlag, 4. Auflage, ISBN 3-540-42331-1.
- [19] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11(4) (1974) 666.
- [20] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2(2) (1984) 500.
- [21] Vorlesungsskriptum Technische Universität Wien, „Technologie Dünner Schichten“, C. Eisenmenger-Sitter, http://sxs.ifp.tuwien.ac.at/forschung/duenne_schichten/german/index_g.htm, 05/2013
- [22] P.B. Barna, M. Adamik, *Formation and Characterisation of the Structure of Surface Coatings, Protective Coatings and Thin Films*, Kluwer Academic Publisher, ISBN 0-7923-4380-8.
- [23] McIntyre et al, *J. Appl. Phys.* 67 (3), 1990, 0021-8979/90/031542.
- [24] S. Inoue et al. *Thin Solid Films* 300 (1997) 171-176.
- [25] Y. Liu et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25 (2007) 271-274.
- [26] J.Y. Rauch, Ch. Rousselot, N. Martin, Ch. Jacquot, J. Takadoum, Characterization of $(Ti_{1-x}Al_x)N$ films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 795-799.
- [27] A. H. Jehn, *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials* 14 (1996) 87-95, Elsevier Science, 0263-4368/96.
- [28] S. PalDey, S.C. Deevi, Single layer and multilayer wear resistant coatings of $(Ti,Al)N$: a review, *Materials Science and Engineering A342* (2003) 58-79.
- [29] R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, in W.D. Cho, H.Y. Sohn (eds.), *Value-Addition Metallurgy*, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1998.

- [30] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessedri, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 2358-2365.
- [31] M. Moser, "Structural evolution of protective coatings for γ -TiAl based alloys", Doktorarbeit, Montanuniversität Leoben, 2008.
- [32] P. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman, Self-organized nanostructures in the TiAlN system, Applied Physics Letters, 83 (2003) 2049, [DOI: 10.1063/1.1608468].
- [33] M. Pfeiler, Influence of deposition temperature on Ti_{1-x}Al_xN coated heat resistant high speed steels, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben 2005.
- [34] K. Nitzsche, „Schichtmesstechnik“, Vogel Buchverlag (1997).
- [35] G.M. Pharr, W.C. Oliver, Measurement of Thin Film Mechanical Properties using Nanoindentation, Mrs Bulletin, 1992.
- [36] G. G. Stoney, The tension of metallic films deposited by electrolysis, Proc. Royal Soc. London A 82 (1909) 172.
- [37] R. Daniel, K.J. Martinschitz, J. Keckes, C. Mitterer, The origin of stresses in magnetron-sputtered thin films with zone T structures, [doi: 10.1016/j.actamat.2009.12.048].
- [38] NanoFocus μ Surf® Bedienungsanleitung, NanoFocus AG, <http://www.nanofocus.de>.