



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 145 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983

5(51) C 23 C 14/24

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 23 C / 326 820 3	(22)	23.03.89	(44)	22.08.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Technische Universität Karl-Marx-Stadt, PSF 964, O - 9010 Chemnitz, DE				
(72)	Vetter, Jörg, Dr. rer. nat.; Siegel, Jan; Rother, Bernd, Dr. rer. nat., DE				
(73)	Technische Universität Karl-Marx-Stadt, O - 9010 Chemnitz; VEB Kombinat Haushaltgeräte, O - 6088 Steinbach-Hallenberg, DE				

(54) Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponentenschichten

(55) Mehrkomponentenschichten; Vakuumbogenverdampfung; unterschiedlich γ Katodenmaterialien; Arbeitsrichtung; steigender Katodenfall; Magnetfelder; Korrosion; Verschleiß; optische, elektrische, biologisch aktive und dekorative Schichten; Supraleiter

(57) Das Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponentenschichten findet Anwendung für Schutzschichten gegen Reibung, Verschleiß und Korrosion sowie für elektrische, optisch aktive, biologisch aktive und dekorative Schichten. Die erfindungsgemäße Lösung besteht darin, daß eine aus mehreren Arbeitsflächen bestehende Katode verwendet wird und die einzelnen Arbeitsflächen in Arbeitsrichtung des Katodenbrennflecks einen steigenden Katodenfall aufweisen, ein äußeres Magnetfeld, das zeitlich und örtlich veränderbar ist, dessen magnetische Induktion parallel zu den Arbeitsflächen bis zu 10 mT beträgt, angelegt wird und den Katodenbrennfleck entsprechend der geforderten Schichtzusammensetzung auf die verschiedenen Arbeitsflächen zwingt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponentenschichten mittels Vakuumbogenverdampfung, wobei die Katode aus unterschiedlichen Materialien besteht, zur Abscheidung von tribologischen, dekorativen, korrosionsschützenden, optischen, elektrisch aktiven und bioverträglichen Schichten, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine aus mehreren Arbeitsflächen bestehende Katode verwendet wird und die einzelnen Arbeitsflächen in Arbeitsrichtung des Katodenbrennflecks einen steigenden Katodenfall aufweisen, ein äußeres Magnetfeld (3), das zeitlich und örtlich veränderbar ist, dessen magnetische Induktion parallel zu den Arbeitsflächen bis zu 10 mT beträgt, angelegt wird und den Katodenbrennfleck entsprechend der geforderten Schichtzusammensetzung auf die verschiedenen Arbeitsflächen zwingt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die magnetische Induktion des äußeren Magnetfeldes (3) zeitlich periodisch veränderbar ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die magnetische Induktion des äußeren Magnetfeldes (3) innerhalb einer Periode bis zu einigen Minuten konstant gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die magnetische Induktion des äußeren Magnetfeldes (3) variiert wird und alle Arbeitsflächen gleichmäßig abgetragen werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Bogenstrom der Vakuumbogenverdampfung auf einen Wert zwischen 30 A und 300 A eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Katode verwendet wird, die aus konzentrisch angeordneten oder aus kreissektorförmigen oder aus kreisabschnittsförmigen oder aus polyedrischen Arbeitsflächen besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Arbeitsrichtung des Katodenbrennflecks bei konzentrischen Arbeitsflächen radial nach außen verläuft.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verdampfung der Katode unter Anwesenheit von Reaktivgasen erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß Legierungsschichten, Gradientenschichten, Supergitter oder Mehrlagenschichten abgeschieden werden.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponentenschichten mittels Vakuumbogenverdampfung ist für die Abscheidung von Schutzschichten gegen Reibung, Verschleiß und Korrosion, von optisch aktiven, elektrischen, dekorativen, biologisch aktiven Schichten sowie von Supergittern geeignet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Eine bekannte Methode zur Abscheidung von Mehrkomponentenschichten mittels der Vakuumbogenverdampfung besteht darin, daß eine Katode aus mehreren metallischen Ringen derart zusammengesetzt wird, daß die Katodenfälle der Materialien von innen nach außen abnehmen. Durch die Wirkung eines von außen eingekoppelten, axialsymmetrischen, zeitlich konstanten Magnetfeldes wird ein stationärer Zustand der Verdampfungsraten der einzelnen Ringe eingestellt, so daß sich ein gleichmäßiger Katodenabtrag ergibt (US-PS 4,563,262). Als Beispiele werden angeführt: Zweiringkatode mit innerem Ring aus Niobium (Katodenfall: 28V) und äußerem Ring aus Titanium (Katodenfall: 20,5V), eine Vierringkatode in der Reihenfolge von innen nach außen: Zirkonium (Katodenfall: 26V), Titanium, Chromium (Katodenfall: 20,2V) und Aluminium (Katodenfall: 20,0V). Die Nachteile dieser Lösung bestehen darin, daß nur Mehrkomponentenschichten in Form von Legierungsschichten bzw. mehrphasigen Schichten bei nichtreaktiver Prozeßführung abscheidbar sind und der Anteil der Komponenten in der abgeschiedenen Schicht durch die Ringabmessungen unveränderlich eingestellt wird.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, mittels des bekannten Verfahrens der Vakuumbogenverdampfung technologisch einfach dünne Mehrkomponentenschichten unterschiedlicher Zusammensetzung für ein breites Anwendungsgebiet herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mittels der Vakuumbogenverdampfung Mehrkomponentenschichten, wie z. B. Legierungsschichten, Gradientenschichten, Supergitter oder Mehrlagenschichten reaktiv oder nicht reaktiv herzustellen, wobei die Schichtzusammensetzung während eines Beschichtungsprozesses beliebig einstellbar ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem eine aus mehreren Arbeitsflächen bestehende Katode verwendet wird und die einzelnen Arbeitsflächen in Arbeitsrichtung des Katodenbrennflecks einen steigenden Katodenfall aufweisen, ein äußeres Magnetfeld, das zeitlich und örtlich veränderbar ist, dessen magnetische Induktion parallel zu den Arbeitsflächen bis zu 10 mT beträgt, angelegt wird, und den Katodenbrennfleck entsprechend der geforderten Schichtzusammensetzung auf die verschiedenen Arbeitsflächen zwingt.

Auf einer Katode mit mehreren Arbeitsflächen, die von verschiedenen Materialien gebildet werden, konzentriert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Katodenbrennflecks auf die Arbeitsfläche, deren Material den niedrigsten Katodenfall aufweist. Als Katodenfälle für verschiedene Materialien seien genannt: Aluminium: 20,0V, Chromium: 20,2V, Titanium: 20,5V, Zirkonium: 26V. So wird sich auf einer Katode, die aus den vier genannten Materialien besteht, der Katodenbrennfleck vorrangig auf der Arbeitsfläche befinden, die aus Aluminium besteht. Mittels zu den Arbeitsflächen der Katode paralleler äußerer Magnetfeldkomponenten wird dem Katodenbrennfleck eine zur regellosen Bewegung überlagerte Bewegungsrichtung aufgezwungen, so daß sich dieser von Arbeitsflächen der Materialien niedrigen Katodenfalls auf Arbeitsflächen von Materialien höheren Katodenfalls bewegt. Diese dem Katodenbrennfleck von außen aufgezwungene Bewegungsrichtung ist die für Erfindung ausgenutzte Arbeitsrichtung. Wird das äußere Magnetfeld abgeschwächt oder abgeschaltet, so kehrt der Katodenbrennfleck wieder auf die Arbeitsfläche des Materials mit einem niedrigeren Katodenfall zurück. Besteht eine Katode im einfachsten Falle aus nur zwei Arbeitsflächen unterschiedlicher Materialien, so kann der Katodenbrennfleck bei sich zeitlich periodisch ändernder magnetischer Induktion des äußeren Magnetfeldes beide Materialien alternierend verdampfen. Dabei sind fertigungstechnisch günstig Katoden mit konzentrisch angeordneten, kreissektorförmigen, kreisabschnittsförmigen oder polyedrischen Arbeitsflächen herstellbar, wobei der Katodenfall der Materialien der einzelnen Arbeitsflächen in Arbeitsrichtung des Katodenbrennflecks anwachsen muß. Sollen dabei Mehrlagenschichten abgeschieden werden, so muß die magnetische Induktion des äußeren Magnetfeldes je nach der geforderten Dicke der Teilschichten bis zu einigen Minuten in einer Periode konstant gehalten werden. Diese Tatsache ergibt sich aus der Schichtaufwachsrates von einigen $0,1 \mu\text{min}^{-1}$ bis zu einigen μmin^{-1} . Die Abscheidung von Legierungsschichten bzw. Kompositsschichten erfordert eine Einstellung der Verweildauer des Katodenbrennflecks auf einer Arbeitsfläche der Katode derart, daß die Volumenanteile des verdampften Materials in der Schichtebene der geforderten Schichtzusammensetzung entspricht. Die Verweildauer des Katodenbrennflecks auf einer Arbeitsfläche muß dabei im Bereich von einigen Zehntelsekunden bis zu einigen Sekunden liegen, damit sich keine Schichtlagen ausbilden können. Gradientenschichten sind dadurch abscheidbar, daß der Katodenbrennfleck, ausgehend von der Verdampfung des Materials einer Arbeitsfläche, stetig auf eine weitere Arbeitsfläche getrieben wird, wodurch die Anteile des von letzterer Arbeitsfläche verdampften Materials allmählich zunehmen bis schließlich das Material ersterer Arbeitsfläche nicht mehr verdampft wird. Alle genannten Schichten können auch unter Anwesenheit eines Reaktivgases hergestellt werden. Ein gleichmäßiger Abtrag der Katode wird mittels der Einstellung des Bogenstroms im Bereich von 30A bis 300A und der Verweildauer des Katodenbrennflecks auf den einzelnen Arbeitsflächen der Katode derart eingestellt, daß entsprechend den Massenabtragskoeffizienten der einzelnen Materialien und den Flächenverhältnissen zwischen den Arbeitsflächen ein im zeitlichen Mittel konstanter Abtrag der Katode erfolgt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1: eine zylinderförmige Katode mit dem Feldlinienverlauf des äußeren Magnetfeldes und
Fig. 2: den zeitlichen Verlauf der magnetischen Induktion des Magnetfeldes.

Dabei wird eine zylinderförmige Katode, deren Arbeitsflächen eine Stirnfläche der Katode bilden, betrachtet. Die Katode hat die in Fig. 1 dargestellte axialsymmetrische Form, wobei sich im Inneren ein Aluminiumzylinder 1 befindet, der einen Katodenfall von 20,0V besitzt und von einem Titanummantel 2 mit einem Katodenfall von 20,5V umgeben ist. Zur Beeinflussung des Aufenthaltsortes des Katodenbrennflecks dient das äußere Magnetfeld 3, das durch entgegengesetzt gepolte Helmholtzspulen erzeugt wird.

Erfindungsgemäß wird eine TiAlN-Kompositsschicht mittels der Vakuumbogenverdampfung der Arbeitsflächen obengenannter Katode unter Anwesenheit des Reaktivgases Stickstoff abgeschieden. Dabei beträgt der Stickstoffdruck 0,1 Pa. Die Vakuumbogenentladung brennt mit einem Bogenstrom von 100A. Die Ansteuerung der beiden magnetfelderzeugenden Spulen erfolgt mit rechteckförmigen Stromimpulsen, die eine Amplitude der magnetischen Induktion von 5mT erzeugen, derart, daß die magnetische Induktion parallel zu den Arbeitsflächen der Katode den in Fig. 2 dargestellten zeitlichen Verlauf besitzt. Bei Einstellung der Frequenz des Steuerstromes der Spulen auf 1 Hz und des Tastverhältnisses $t_1:t_2$ auf 1:6 werden eine TiAlN-Legierungsschicht am Substrat abgeschieden und dabei die Katode gleichmäßig abgetragen. Die Massenanteile der in der abgeschiedenen Schicht enthaltenen Elemente Titanium und Aluminium haben ein Verhältnis von 7:1.

Das zweite Ausführungsbeispiel betrifft die Abscheidung einer Titanium/Aluminium-Mehrlagenschicht. Die Vakuumbogenentladung brennt hierbei ohne Reaktivgas bei einem Druck von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Pa. Gegenüber dem ersten Ausführungsbeispiel wird nur die Frequenz des magnetfelderzeugenden Stromes geändert. Sie liegt etwa bei 1 min^{-1} , was zur Herstellung einer Mehrlagenschicht mit 0,1 μm dicken Aluminiumschichten und 0,5 μm dicken Titanschichten führt.

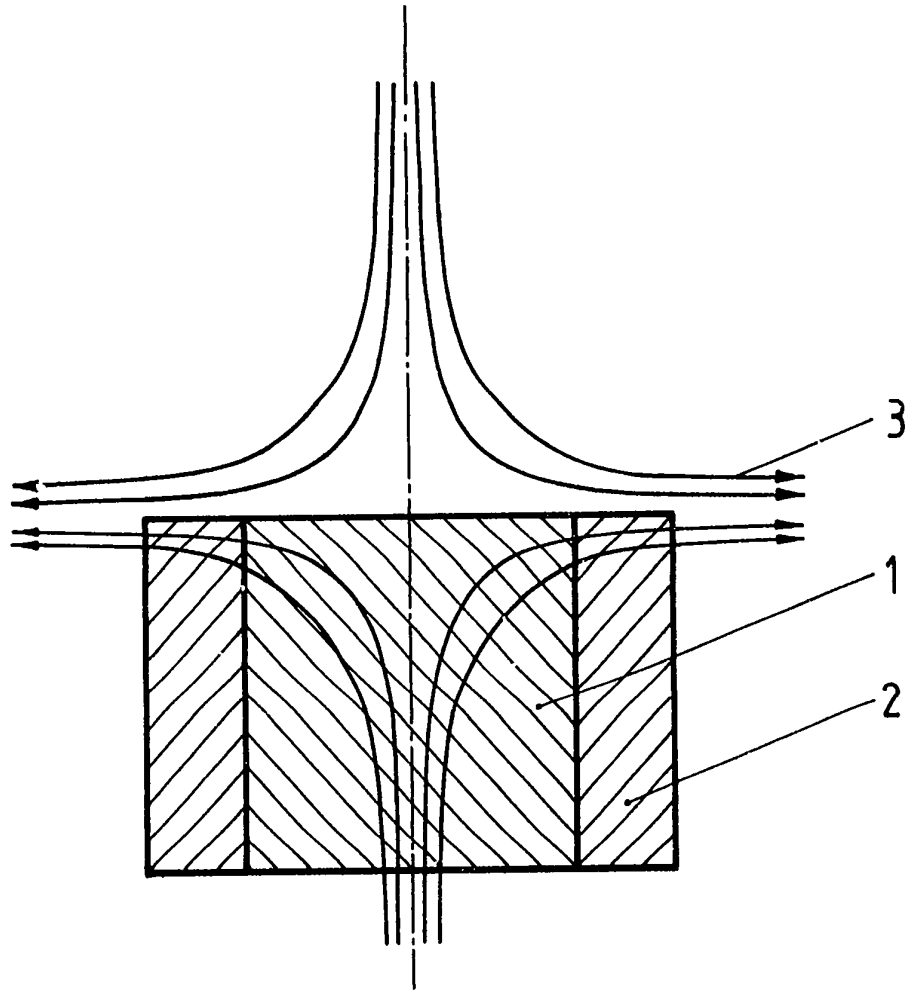


Fig. 1

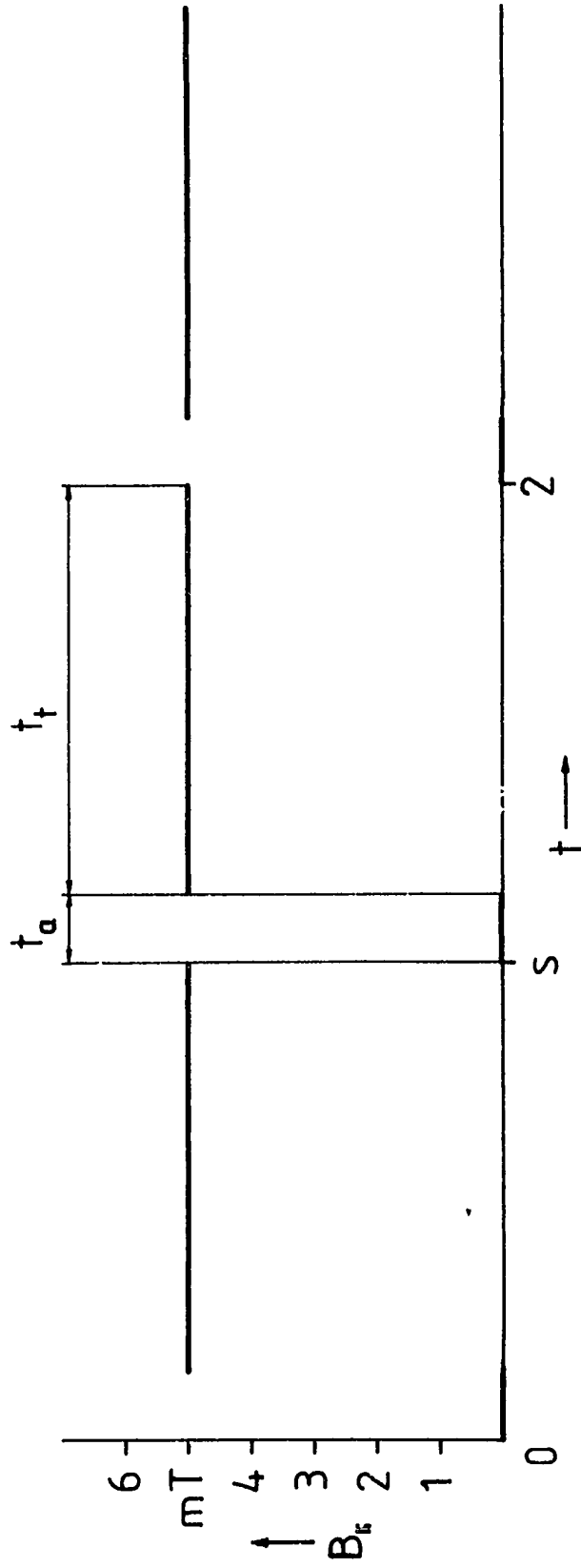


Fig. 2