



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 262 246 A1

4(51) C 23 C 14/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 23 C / 304 218 0	(22)	29.06.87	(44)	23.11.88
(71)	Forschungsinstitut Manfred von Ardenne, Zeppelinstraße 7, Dresden, 8051, DD				
(72)	Reschke, Jonathan, Dipl.-Phys.; Beister, Günther, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Schiller, Siegfried, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Hötzsch, Günter, Dr.-Ing. habil. Dipl.-Ing.; Metzner, Christoph, Dipl.-Phys.; Veters, Peter, Dipl.-Ing.; Glöckner, Dieter, Dr.-Ing., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Schichten durch DC-Hochratesputtern				

(55) Hochratesputtern, feinkörniges, globulares Gefüge, Verschleißschutz, Beschichtungsrate, Leistungsdichte, Erosionsgraben, Werkzeug, Sputterquelle, Pulsen

(57) Das Verfahren zur Herstellung von Schichten durch DC-Hochratesputtern, die ein feinkörniges, globulares Gefüge besitzen, um insbesondere auf Werkzeugen eine Verschleißschutzwirkung zu erzielen. Erfindungsgemäß werden in einer Sputteranlage mit mindestens zwei Sputterquellen, die Beschichtungsrate und Plasmaeinwirkung während dem Beschichten veränderlich zwischen Null und einem Maximum periodisch gepulst. Dabei wird eine Leistungsdichte pro Erosionsgrabenlänge von mindestens 100 W cm^{-1} eingestellt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Schichten durch DC-Hochratesputtern mit mindestens zwei Sputterquellen, die vorzugsweise gegenüber angeordnet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtungsrate und die Plasmaeinwirkung während der Beschichtung periodisch veränderlich zwischen Null und einem Maximalwert bei einer Leistungsdichte pro Erosionsgrabenlänge von mindestens 100 W cm^{-1} gepulst werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sputterquellen gleichzeitig oder in periodischer Folge gepulst werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen 0,005 Hz und 50 Hz eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Substrate vor und/oder während der Beschichtung geheizt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß an das Substrat eine Biasspannung von -50 V bis -250 V angelegt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung dient zum Aufbringen von Schichten mit feinkörnigem, klobularen Gefüge, um ein günstiges Verhalten bei Verschleißbeanspruchung zu erreichen. Derartige Schichten werden zur Standzeiterhöhung auf Werkzeugen, insbesondere auf Schneidwerkzeugen, aufgebracht. Das Verfahren ist auch zur Herstellung dekorativer Schichten einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von feinkörnigen, globularen Schichten durch DC-Hochratesputtern ist besonders dann erschwert, wenn es sich um Schichtmaterialien mit einer hohen Schmelztemperatur handelt, und wenn die Schichten auf Substraten mit niedrigen Temperaturen abgeschieden werden sollen. Bei der Abscheidung von Titanitrid als Schichtmaterial entstehen beispielsweise auf Werkzeugen aus Schnellarbeitsstahl bei Substrattemperaturen von 450°C ohne besondere Maßnahmen stenglige, poröse Gefüge. Die Abhängigkeit des Schichtgefüges vom Verhältnis der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur und vom Gasdruck während des Sputterprozesses wurde von THORNTON (J. Vac. Sci. Technol. 11 [1974] 666) in einem Modell beschrieben. Demzufolge können die entstehenden Schichtgefüge durch vier Zonen charakterisiert werden. Bei niedrigen Substrattemperaturen entsteht ein Gefüge der Zone I, das porös ist und spitz auslaufende Körner aufweist. Bei Erhöhung der Substrattemperatur bildet sich eine Übergangszone T mit dichter gepackten, faserartigen Körnern aus. Eine weitere Vergrößerung der Substrattemperatur führt zu säulenförmigen Körnern (Zone II). Wird die Substrattemperatur bis in die Nähe der Schmelztemperatur des Schichtmaterials erhöht, entsteht ein rekristallisiertes Gefüge (Zone III). Eine Vergrößerung des Sputterdruckes führt zu einer Verschiebung der Zonen in Richtung größerer Werte des Verhältnisses Substrattemperatur zu Schmelztemperatur. Bei der Abscheidung von Schichten aus Titanitrid, das eine Schmelztemperatur von etwa 2930°C aufweist, entstehen gemäß diesem Modell bei Substrattemperaturen unter 500°C nur Gefüge mit stengligen oder faserartigen Körnern. Eine allgemein bekannte Methode zur Beeinflussung der Schichteigenschaften besteht darin, an das Substrat eine negative Vorspannung anzulegen (Bias-Betrieb). Dadurch werden Ionen auf das Substrat beschleunigt, die veränderte Wachstumsbedingungen bewirken. In der Praxis sind dieser Methode Grenzen gesetzt, da die Biasspannung nicht beliebig vergrößert werden kann. Hohe Spannungen führen zu Resputtereffekten, die bewirken können, daß beispielsweise an Kanten wenig oder kein Material abgeschieden wird. Der Effekt ist abhängig vom Arbeitsdruck. Für die praktische Anwendung sind meist nur Biasspannungen von maximal -250 V geeignet. Durch den erhöhten Ioneneinfluß während des Schichtwachstums bildet sich ein dichteres Gefüge mit faserartigen Körnern aus, das von MÜNZ et al. (Thin Solid Films 96 [1982] 79) und HIBBS et al. (Thin Solid Films 122 [1984] 115) beschrieben wurde.

Um den Ionenfluß beim Schichtwachstum zu erhöhen, wird in der DE-OS 3107914 eine Anordnung beschrieben, bei der ein rotationssymmetrisches Substrat während der Beschichtung gleichzeitig dem Einfluß von zwei planaren Sputterquellen ausgesetzt ist, die sich in einem Abstand von 80...200 mm gegenüberstehen. Weitere charakteristische Parameter dieser Anordnung sind Biasspannungen von -50 bis -500 V und Leistungsdichten aus dem Target zwischen 5 bis 30 W/cm^2 . Die Kennwerte der Hochrateserstäubung werden in den angegebenen Grenzen so eingestellt, daß die Plasmawolken beider Sputterquellen das Substrat erreichen und dieses umhüllen. Mit der beschriebenen Anordnung nach dem Verfahren werden gleichmäßige Beschichtungen der Oberfläche von Formteilen mit komplizierter Geometrie erreicht. Die erzeugten Schichten weisen ein stengliges Gefüge auf, das allerdings relativ dicht ist.

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Schichtwachstumsbedingungen mit dem Ziel der Gefügeoptimierung wird in der DE-OS 3503398 beschrieben. Durch eine spezielle Anordnung von Magnetfeldern und Elektroden wird eine hohe Ionisierung im Beschichtungsbereich erzeugt. Auf dem Substrat werden Stromdichten über 5 mA cm^{-2} erreicht, die um den Faktor 10 bis 15 über den im Normalfall beim DC-Hochratesputtern auftretenden Stromdichten liegen. Unter diesen Bedingungen abgeschiedene Titanitrid-Schichten zeigen einen feinfasrigen Gefügebau.

Neben der Erhöhung der Ionenstromdichte gibt es weitere Beschichtungsparameter, die die Schichtwachstumsbedingungen beim DC-Hochratesputtern beeinflussen. Von HOFMANN und THORNTON (J. Vac. Sci. Technol. 20 [1982] 355) werden die Sputterbedingungen angegeben, mit denen sich festkörperähnliche physikalische Eigenschaften erzeugen lassen. Solche Bedingungen sind neben der negativen Substratvorspannung beispielsweise niedriger Sputterdruck, leichte Sputtergase, Targetmaterialien mit hohen Massenzahlen, senkrechte Beschichtungsrichtung und niedrige Beschichtungsraten. Für viele

Anwendungen sind diese Sputterbedingungen aus verschiedenen Gründen jedoch nicht akzeptabel. Zur reaktiven Abscheidung von Titanitrid sind beispielsweise möglichst hohe Sputterdrücke wichtig, da die dann intensivere Teilchenstreuung zu einer besseren Schichtdickengleichmäßigkeit auf geometrisch komplizierten Oberflächen führt. Das Targetmaterial liegt bei der Titanitridbeschichtung fest. Der Beschichtungsraum umfaßt in technischen Anlagen einen großen Winkelbereich. Für eine günstige Ökonomie sind möglichst hohe Beschichtungsraten unabdingbare Voraussetzung.

Die bisher vorgeschlagenen Lösungen haben das Ziel, das für praktische Anwendungen ungünstige stenglige poröse Gefüge beim DC-Hochratesputtern zu vermeiden. Im Ergebnis der durchgeführten Verfahrensgefüge mit fasrigen Körnern erzeugt. Beim Einsatz als Verschleißschuttschicht weist dieses Gefüge jedoch immer noch Eigenschaften auf, die verbessert werden können. Weitere vorgeschlagene Verfahrensmodifikationen zur Erzielung optimierter Gefüge sind aus wirtschaftlichen Gründen nicht akzeptabel.

Es ist weiterhin bekannt, daß die Verschleißfestigkeit von Werkstoffen in komplizierter Weise von deren mechanischen Eigenschaften abhängt und durch Oxidations- und Korrosionsvorgänge an den Funktionsflächen beeinflusst wird. Durch wechselnde Beanspruchung der Oberflächen tritt Rißbildung und Rißwachstum auf, die bis zur Abtrennung von Verschleißpartikeln führen. Das Rißwachstum wird durch die Ausbildung des Schichtgefüges beeinflusst. Eine deutliche Erhöhung des Verschleißwiderstandes wird bei dünnen Schichten erreicht, wenn statt des stengligen oder fasrigen Gefüges eine globulare Kornstruktur erzeugt wird. Bei feinkörnigen, globularen Gefügen muß der Riß bei der transkristallinen Ausbreitung auf Spaltflächen ständig Korngrenzen überwinden und seine Ausbreitungsrichtung ändern.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, beim DC-Hochratesputtern mit einfachen technischen Mitteln und hoher Wirtschaftlichkeit ein Schichtgefüge zu erzeugen, das im wesentlichen einen hohen Widerstand gegen Verschleißbeanspruchung aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Schichten durch DC-Hochratesputtern zu schaffen, das Schichten mit feinkörnigem, globularem Gefüge erzeugt, welches einen hohen Verschleißwiderstand garantiert.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe mit einer DC-Sputter-Einrichtung, die aus mindestens zwei Sputterquellen, die räumlich zueinander, vorzugsweise gegenüber, angeordnet sind und zweckmäßigerweise eine gemeinsame Stromversorgungseinrichtung besitzen, dadurch gelöst, daß die Beschichtungsrate und die Plasmaeinwirkung während der Beschichtung zwischen Null und einem Maximalwert gepulst wird. Die Leistungsdichte pro Erosionsgrabenlänge wird dabei auf mindestens 100 W cm^{-1} eingestellt.

Es ist zweckmäßig, eine Pulsfrequenz zwischen 0,005 und 50 Hz anzuwenden. Die Biasspannung sollte zwischen -50 V und -250 V liegen.

Das Pulsen der Sputterquellen sollte für alle Sputterquellen gleichzeitig oder in periodischer Folge erfolgen, wobei der letzteren Variante der Vorzug zu geben ist, da nur eine Stromversorgungseinrichtung erforderlich ist, die der maximalen Leistung einer Sputterquelle entspricht und somit am ökonomischsten arbeitet.

Weiterhin ist es vorteilhaft, für bestimmte Beschichtungsaufgaben die Substrate vor und/oder während der Beschichtung zu heizen.

Die Erhöhung der Leistungsdichte am Target auf extrem hohe Werte bei dem erfindungsgemäßen Pulsbetrieb ist auch von Vorteil für hochschmelzende Schichtmaterialien, die bei hohen Sputterdrücken abgeschieden werden. Beschichtungen unter diesen Bedingungen erlauben sogar eine Reduzierung der Substrattemperatur, ohne daß die gewünschten Schichteigenschaften verloren gehen.

Die extreme Erhöhung der Leistungsdichte am Target bewirkt eine Erhöhung der Beschichtungsrate, eine Erhöhung des Ionenstromes zum Substrat und eine starke Plasmaaktivierung im Substratbereich. Der gleichzeitige Pulsbetrieb führt zu veränderten dynamischen Kondensationsbedingungen beim Schichtwachstum, die sich günstig auf die Eigenschaften der Schicht auswirken. Auf der anderen Seite ermöglicht der Pulsbetrieb sehr hohe Leistungsdichten am Target, die beim konventionellen Hochratesputtern durch die Temperaturbelastung des Targets begrenzt sind.

Die unter diesen Bedingungen abgeschiedenen Schichten weisen ein sehr feines, globulares Kornwachstum auf, besitzen Druckspannungen und eine hohe Versetzungsdichte. Sie sind dadurch für den Einsatz als Verschleißschuttschicht sehr gut geeignet, da das Schichtgefüge das Rißwachstum erschwert und die eingebauten Druckspannungen die Neigung zur Rißbildung verringern. Derart aufgesputterte TiN-Schichten weisen Korngrößen von 15 bis 30 nm auf und maximale Härtewerte von $3000 \text{ HV}_{0,02}$.

Ausführungsbeispiel

An einer Anlage zur Beschichtung von Spiralbohrern mit TiN wird das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben.

Die Anlage besteht aus zwei Sputterquellen (Plasmatrons) mit einer Targetlänge von 1200 mm, die sich im Abstand von 100 mm gegenüberstehen. Die zu beschichtenden Spiralbohrer befinden sich auf einem elektrisch isolierten Drehkorb, an dem während der Beschichtung eine negative Biasspannung von 200 V angelegt ist. Die Spiralbohrer werden zwischen den beiden Plasmatrons hindurchbewegt, ohne eine Eigenrotation auszuführen. Im Rezipienten befindet sich ein Heizer zur Vorwärmung der Spiralbohrer. Beide Plasmatrons sind an eine einzige Stromversorgungseinrichtung angeschlossen.

Das erfindungsgemäße Verfahren verläuft mit der beschriebenen Einrichtung wie folgt:

Die Spiralbohrer werden in üblicher Weise vorbehandelt und auf eine Temperatur von 450°C vorgewärmt. Die Leistung der Plasmatrons wird auf 50 kW eingestellt; das entspricht einer Leistungsdichte von 190 W cm^{-1} Erosionsgrabenlänge. Während des Rotierens des Drehkorbes werden die Plasmatrons im Wechsel mit einer Frequenz von 1,5 s gepulst. Bei einem Sputterdruck von $1,3 \text{ Pa}$ werden unter diesen Bedingungen Ionenströme zum Substrat von 9 mA cm^{-2} erreicht. Der Reaktivgaseinlaß wird durch einen Plasma-Emissions-Monitor geregelt.