PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C23C 14/06, 14/00	A1	WO 95/23879
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 1995 (08.09.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00315

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. März 1995 (03.03.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 07 274.0 4. März 1994 (04.03.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: LÜTHJE, Holger [DE/DE]; Buchenweg 15, D-25469 Halstenbek (DE). BEWILOGUA, Klaus [DE/DE]; Langenharmer Weg 73 c, D-22844 Norderstedt (DE). DAAUD, Simone [DE/DE]; Stargasse 26, D-23562 Lübeck (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: PATENTSTELLE FÜR DIE DEUTSCHE FORSCHUNG DER FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT E.V.; Leonrodstrasse 68, D-80636 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING LAYERS OF CUBIC BORON NITRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHICHTEN AUS KUBISCHEM BORNITRID

(57) Abstract

The invention relates to a process for producing wear-resistant layers of cubic boron nitride or wear-resistant layers containing it by sputtering with r.f. or d.c. voltage in the operating mode as an unbalanced magnetron, in which the plasma is generated by d.c. arc discharges or d.c.-operated magnetron cathodes. According to the invention, the initial target for the production of the layer from which the material is removed consists of electrically conductive material containing boron, preferably boron carbide, and, in the process, the reactive process is conducted with the addition of N_2 and Ar in such a way that the necessary stoichiometric ratio B:N in the layer can be adjusted.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verschleißfesten Schichten aus kubischem Bornitrid oder solches enthaltenden verschleißfesten Schichten durch Aufstäuben (Sputtern) mit Hochfrequenz oder mit Gleichspannung in der Betriebsart als unbalanciertes Magnetron, bei der die Plasmaerzeugung mittels Gleichstrombogenentladungen oder gleichstrombetriebenen Magnetronkatoden erfolgt. Erfindungsgemäß besteht das Ausgangstarget für die Schichtherstellung, an dem der Materialabtrag stattfindet, aus elektrisch leitendem und Bor enthaltendem Material, vorzugsweise Borcarbid, und bei dem Verfahren erfolgt die reaktive Prozeßführung unter Zugabe von N_2 und Ar derart, daß die erforderliche B:N-Stöchiometrie in der Schicht eingestellt werden kann.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Schichten aus Kubischem Bornitrid.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Herstellung verschleißfester Schichten bzw. der Herstellung von Schichten mit bestimmten Verschleißeigenschaften. Sie betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verschleißfesten Schichten aus kubischem Bornitrid (cBN) oder Verbindungsschichten mit einem hohen cBN-Anteil.

Das thermodynamisch nicht stabile cBN zeichnet sich durch eine hohe, nur von Diamant übertroffene Härte aus und besitzt weitere Eigenschaften, die denen von Diamant ähnlich sind. Hierzu zählen insbesondere die gute thermische Leitfähigkeit, die hervorragenden tribologischen Eigenschaften und nicht zuletzt die gute Transparenz im Sichtbaren (n = 2.2), sowie ein extrem großer Bandabstand von >6,4 eV, wodurch cBN auch als Halbleitermaterial ein hohes Potential besitzt.

Im Bereich der Fertigungstechnik hat cBN im Vergleich zu Diamant den essentiellen Vorteil, daß es gegenüber Stahl inert ist und somit die Bearbeitung von eisenhaltigen Werkstücken ermöglicht. Dieser wichtige Produktionsbereich ist Diamantwerkzeugen wegen chemischem Verschleiß des Diamanten nicht zugänglich.

Seit in den 80er Jahren vornehmlich japanische und US-amerikanische Wissenschaftler grundsätzlich nachgewiesen haben, daß die kubische Phase von Bornitrid auch mit Hilfe von plasma-aktivierten Verfahren herstellbar ist, gab es weltweit vielfältige Bemühungen cBN-Schichten herzustellen.

So wird zum Beispiel im "Journal of Applied Physics" 72 (2), 15.07.1992, Seite 504 und im "Journal of Material Research" Vol 8, No. 6, Jun. 1993, die Herstellung von cBN-Schichten beschrieben, wobei eine ionenstrahlunterstützte Aufdampftechnik (IBAD) zur Anwendung gelangte.

Desweiteren wird in "Diamond and Related Materials" 2 (1993), Seite 512 ein Verfahren beschrieben, das mit Hilfe von Ionenstrahlkanonen arbeitet, wobei eine Ionenquelle zur Zerstäubung der aus Bor oder hexagonalem Bornitrid (hBN) bestehenden Targets eingesetzt wird und eine zweite Ionenkanone den Beschuß des auf einem Substrat angelagerten Films übernimmt.

In "Surface and Coating Technology" 43/44 (1990), Seiten 145 - 153 wird darüber hinaus ein reaktives Ionplating Verfahren beschrieben, bei dem man Bor mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers in einer Ar/N_2-Atmosphäre, die zusätzlich ionisiert wird, verdampft. Die sich bildende Schicht liegt auf einem Substrathalter mit negativem Potential, so daß die wachsende Schicht mit den vorhandenen Ar und N_2-Ionen beschossen wird.

Bei dem in "Thin Solid Films" 224 (1993), Seiten 46 - 51 beschriebenen Verfahren erfolgt die Herstellung der cBN-Schichten mit Hilfe eines Ionen-unterstützten Laser-Puls-Verfahrens. Dabei wird ein hBN-Target benutzt. Der Ionenbeschuß erfolgt durch Anlegen eines Gleichspannungspotentials.

Das in "Japanese Journal of Applied Physics" Vol.- 30, No. 2, Febr. 1991, Seiten 344 - 348 beschriebene Verfahren arbeitet mit einer Mikrowellen-Elektron-Zyklotron-Resonanz (EZR)-Abscheidung, wobei BN aus der Gasphase $Ar/N_2/B_2H_6$ gebildet wird und an das Substrat eine HF-Bias (Hochfrequenz-Vorspannung) gelegt wird.

Schließlich ist noch im "Japanese Journal of Applied Physics" Vol. 29, No. 7, July 1990, Seiten 1175 - 1177 ein Verfahren zur Herstellung von cBN enthaltenden Schichten dargestellt, bei dem ein hBN-Target in einem inerten Hochfrequenzplasma (HF-Plasma) zerstäubt wird. Das Substrat wird ebenfalls mit einem HF-Bias auf negativem Potential gehalten, so daß ein Beschuß mit Ar-Ionen erfolgt.

Der Vollständigkeit halber sei auch auf die DE-OS 38 10 237, US-PS 4 412 899, US-PS 4 415 420, US-PS 4 683 043 und US-PS 5 096 740 verwiesen, in denen ebenfalls unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von cBN bzw. cBN-enthaltenden Schichten dargestellt sind.

Die im Stand der Technik beschriebenen PVD-Verfahren verwenden einheitlich entweder Bor oder hexagonales Bornitrid (hBN) als Target oder Aufdampfmaterial. Hinsichtlich einer wirtschaftlichen Anwendung besaßen alle diese Verfahren erhebliche Nachteile. So lassen sich mit diesen Verfahren nur relativ kleine Flächen bei geringer Depositionsrate beschichten.

Die bekannten CVD-EZR-Verfahren haben den erheblichen Nachteil, daß die Abscheidung nur bei relativ hohen Substrattemperaturen von > 600°C erfolgen kann. außerdem lassen sich bedingt durch die begrenzte Ausdehnung des EZR-Plasmas, nur verhältnismäßig kleine Substrate beschichten.

In der Hartschichtherstellung allgemein werden heute im wesentlichen PVD-Verfahren angewandt, wobei die Plasmagenerierung aus ökonomischen Gründen mit Hilfe von Gleichstrombogenentladungen (ARC-Verfahren) oder mit Hilfe von mit Gleichstrom betriebenen Magnetron-Katoden erfolgt. Der Gleichstrombetrieb hat neben essentiellen Kostenvorteilen im apperativen Bereich insbesondere auch den Vorteil, daß sich großflächige Beschichtungsanlagen damit realisieren lassen.

Im Hinblick auf die Herstellung von cBN-Schichten bzw. cBN-enthaltenden Schichten haben diese Verfahren den Nachteil, daß die Verwendung elektrisch leitfähiger Ausgangstargets zwingend erforderlich ist und die Herstellung von cBN-Schichten nach dem Stand der Technik nur aus den elektrisch nicht leitfähigen B- bzw. hBN-Ausgangsmaterialien oder einer B_2H_6 enthaltenden Gasphase möglich ist. Somit ist dieses kostengünstige Verfahren nach dem Stand der Technik zur Herstellung von cBN-Schichten nicht einsetzbar.

Die Aufgabe der Erfindung, die beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von harten und verschleißfesten cBN-Schichten bzw. cBN enthaltenden Schichten vorzuschlagen, das sämtliche Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, besteht somit darin, ein Verfahren der genannten Art anzugeben, das neben einer hohen Beschichtungsrate auch die Abscheidung bei geringen Substrattemperaturen erlaubt, das nicht ausschließlich auf kleine Substrate beschränkt ist, und das wirtschaftlich vorteilhaft und kostengünstig betreibbar ist.

Darüber hinaus ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren der genannten Art anzugeben, mit dem eine großflächige Beschichtung mit hohen Depositionsraten möglich ist, daß heißt es ist auch Aufgabe der Erfindung, die Voraussetzungen dafür zu schaffen, daß die PVD-Verfahren, bei denen die Plasmagenerierung mit Hilfe von Gleichstrombogenentladungen oder mit Hilfe von mit Gleichstrom betriebenen Magnetronkatoden erfolgt, für die Herstellung von cBN-Schichten bzw. cBN-enthaltenden Schichten anwendbar sind.

Daraus resultierend ist es also Aufgabe der Erfindung ein Ausgangstargetmaterial mit einer elektrisch ausreichenden Leitfähigkeit anzugeben, aus dem cBN-Schichten bzw. cBN-enthaltende Schichten herstellbar sind, sowie die geeigneten Verfahrens-parameter hierfür.

Schließlich ist es noch Aufgabe der Erfindung, eine mögliche Anwendung des vorzuschlagenden Verfahrens der genannten Art anzugeben.

Erfindungsgemäß werden die Aufgaben verfahrensseitig, wie in den Ansprüchen 1 bis 16 und anwendungsseitig wie in den Ansprüchen 17 bis 22 beschrieben gelöst.

Überraschenderweise, und es war durchaus nicht zu erwarten, wurde gefunden, daß bei Einhaltung entsprechend gewählter Prozeßbedingungen sich cBN-Schichten bzw. cBN-enthaltende Schichten auch unter Verwendung von Borkarbid (B_4C)-Targets, die ca. 20at% Kohlenstoff enthalten, abscheiden lassen. Vorteilhafterweise sollte vor der

eigentlichen Schichtaufbringung eine Targetreinigungsphhase und eine gleichzeitig, durch eine mechanische Blende getrennte Ionen-Ätzreinigung der Substrate erfolgen.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von verschleißfesten Schichten aus cBN oder cBN-enthaltenden verschleißfesten Schichten mittels PVD- oder ähnlicher Verfahren, bei denen die Plasmagenerierung mit Hilfe von Gleichstrombogenentladungen (ARC-Verfahren) oder mit Hilfe von mit Gleichstrom betriebenen Magnetronkatoden erfolgt, wird erfindungsgemäß ein Ausgangstarget, an dem der Materialabtrag für die Schichtherstellung erfolgt, aus elektrisch leitendem Material eingsetzt. Dieses Target besteht vorzugsweise aus Borcarbid, günstigerweise im Zusammensetzungsbereich von 90at% bis 70at% Bor und 10at% bis 30at% Kohlenstoff (z.B. B_4C). In einer anderen Verfahrensvariante werden als Ausgangstargets mit Metall (z.B. Ti, Mo, Ta, Cr, Cu, Ni und/oder Al) und/oder deren Boride oder Nitride, sofern diese eine gute Leitfähigkeit aufweisen, dotierte B- und/oder BN-Targets eingesetzt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die reaktive Prozeßführung unter Zugabe von Ar und N_2 derart, daß die erforderliche B:N-Stöchiometrie in der Schicht eingestellt werden kann.

Dabei sollte ganz allgemein die Prozeßführung so erfolgen, daß der Kohlenstoffanteil in der cBN-Schicht bzw. in der cBN-enthaltenden Schicht auf Werte < 5at% reduziert wird. In der vorliegenden Erfindung wird ein reduzierter Einbau von Kohlenstoff in die Schicht und die erforderliche Einstellung des BN-Verhältnisses so gelöst, daß der Prozeß in einer Ar/N_2-Gas-Mischung durchgeführt wird. In Analogie zu Diamant-CVD-Abscheidung wäre zu erwarten gewesen, daß ein erhöhter Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas durch selektive Reaktion mit dem Kohlenstoff dessen Anteil in der Schicht reduziert. Es zeigte sich aber, daß für hohe Anteile der kubischen Phase in den Schichten gerade ein niedriger Sauerstoff-Partialdruck günstig ist.

Zur Verbesserung der Haftung der cBN-Schicht bzw. der cBN-enthaltenden Schicht auf dem Substrat sollte vor der eigentlichen cBN-Schicht noch eine Gradientenschicht ohne Unterbrechung des Vakuumprozesses, z.B. durch schrittweise, kontinuierliche Variation der Prozeßgaszusammensetzung und der Prozeßbedingungen, auf dem Substrat abgeschieden werden.

Ganz allgemein hat es sich weiterhin als günstig erwiesen, wenn der Substrathalter vor der Beschichtung mit einer Schicht aus BC/BN (Borcarbid und/oder Bornitrid), vorzugsweise mit einer Dicke von 0,1 bis 0,5 µm, belegt wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sollte neben anderen existierenden Möglichkeiten zweckmäßigerweise entweder das Hochfrequenz-Sputterverfahren bzw. Aufstäuben oder das Gleichspannungs-(DC)-Magnetronverfahren angewandt werden.

Sollte das Hochfrequenz-Sputterverfahren zur Anwendung gelangen, so ist es empfehlenswert, wenn die Hochfrequenz-Einkopplung auf der Target- und auch auf der Substratseite, oder alternativ hierzu Gleichspannung (DC) auf der Substratseite eingekoppelt wird, wobei mit einer negativen Bias-Spannung (Vorspannung) im Bereich von 100 bis 1.000 V (beispielsweise 300 bis 500 V) gearbeitet wird, erfolgt, am Target eine flächenbezogene Leistung zwischen 3 und 17 W/cm² (z.B. 6 W/cm²) und am Substrat eine flächenbezogene Leistung zwischen 1 und 11 W/cm² (z.B. 2 W/cm²) angelegt wird, die Substrattemperatur auf einer Temperatur im Bereich zwischen 30°C und 500°C (z.B. auf einer Gleichgewichtstemperatur von 350°C) gehalten wird, als Prozeßgas ein Ar/N_2-Gasgemisch, wobei der N_2-Gehalt in dem Gasgemisch 5 % bis nahe 100 % (z.B. 10 bis 70 %) beträgt, eingesetzt wird und der Prozeßdruck im Bereich von 1 bis 50 µbar (z.B.20 µbar) eingestellt wird.

Sollte das Gleichspannungs-Magnetronverfahren mit UBM (unbalanced Magnetron) zur Anwendung gelangen, so ist empfehlenswert, an das Target eine flächenbezogene Leistung von 2 bis 13 W/cm² (z.B. 5 W/cm²) und an das Substrat eine flächenbezogene Leistung von 0,4 bis 8 W/cm² (z.B. 1 W/cm²) anzulegen, den Substrathalter, an den eine Bias-Spannung anzulegen ist, drehbar zu lagern, den Prozeßdruck im Bereich von 1 bis 10 µbar (z.B. 4 µbar) einzustellen und als Prozeßgas eine Ar/N_2-Gasmischung mit N_2-Gehalten zwischen 10 und nahe 100 % (z.B. 50 % Gasfluß), einzusetzen. Bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der das Gleichspannungs-Magnetronverfahren angewendet wird, ist es möglich, an den Substrathalter eine Hochfrequenz-Vorspannung (HF-Bias) oder eine Gleichspannungs-

Vorspannung anzulegen. Sollte eine Gleichspannungsvorspannung an den Substrathalter angelegt werden, so ist eine Vorspannung von 100 - 800 V von Vorteil, und sollte eine Hochfrequenz-Vorspannung an den Substrathalter angelegt werden, so wäre eine Vorspannung im Bereich von 100 V bis 1.000 V (z.B. von 200 V bis 500 V) vorzugsweise anzulegen.

Zweckmäßigerweise sollte ganz allgemein der Prozeß zusätzlich magnetfeldunterstützt gefahren werden, um somit die Herstellung der gewünschten Schichten zu begünstigen. Sinnvollerweise erfolgt diese Magnetfeldunterstützung derart, daß mittels einer im Rezipienten eingebauten Spule Flußdichten von etwa 4 - 7 mT erzielt werden, oder die zusätzliche Magnetfeldunterstützung wird erreicht, indem zusätzliche Magneten oder Elektromagnetspulen so eingebaut werden, daß eine maximale Ionenstromverdichtung hinsichtlich des Substrates erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sehr wirtschaftlich, kostengünstig und weist sämtliche Nachteile des Standes der Technik nicht auf, was seine Anwendung äußerst vorteilhaft werden läßt.

Ein zusätzlicher Vorteil der Verfahrensvarianten Hochfrequenz-Sputterverfahren und Gleichspannungs-Magnetronverfahren ist der, daß die bei diesem Verfahren vorhandene Prozeßwärme ausreichend ist, so daß auf eine externe Beheizung der Proben verzichtet werden kann.

Es sei an dieser Stelle noch angeführt, daß es möglich und für bestimmte Anwendungsfälle vorteilhaft ist, dem Prozeßgasgemisch zusätzlich borhaltige Gase (z.B. Diboran oder Trimethylborazin) zuzuführen, sowie im Verlauf der Schichtherstellung unterschiedliche Temperaturen von 100°C bis 600°C anzuwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhaft in verschiedenen Anwendungsgebieten einsetzbar. Es wird zum Beispiel vorteilhaft zur Herstellung verschleißfester Werkzeuge (z.B. zur Beschichtung von mechanisch abrasiv und/oder adhesiv beanspruchten Komponenten, wie beispielsweise Wendeschneidplatten, Fräser, Bohrer, Preß- und Umformwerkzeuge, sowie Lager und/oder Lagerbauteilen), zur Herstellung von mit kubischem Bornitrid (cBN) beschichteten Tonabnehmern und Komponenten zur Bandführunug von Magnetbändern, zur Abscheidung von cBN für elektronische Anwendungen, insbesondere zur Herstellung von elektronischen Bauteilen mit und ohne Dotierung, zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten und Isolationsschichten und zur Herstellung von optischen Komponenten mit einer Vergütungsschicht und einer Schutzschicht gegen mechanische Beanspruchung angewendet.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es somit erstmals möglich, cBN-Schichten aus elektrisch ausreichend leitfähigen borhaltigen Targets herzustellen und somit die Möglichkeit geschaffen, die eingangs genannten, äußerst kostengünstigen und vorteilhaften PVD-Verfahren, wie beispielsweise das Gleichspannungs-Magnetronverfahren, das Hochfrequenz-Sputterverfahren und andere zur Herstellung von cBN-Schichten bzw. cBN-enthaltenden Schichten einzusetzen.

Ganz allgemein sind Schichten, die aus den Komponenten B, C und N bestehen bereits bekannt. Ihr Vorteil besteht u.a. darin, daß sie hohe mechanische Festigkeiten verbunden mit einer guten optischen Transparenz besitzen und damit Vorteile gegenüber den vergleichbar harten amorphen Kohlenwasserstoffschichten zeigen, die aber im sichtbaren Spektralbereich nicht transparent sind. Ein weiterer Vorteil der cBN-Schicht liegt in ihrem geringen Reibwert μ, welcher $< 0{,}2$ und vergleichbar mit Diamantschichten ist. Somit besitzen derartige cBN-Schichten sehr gute Gleiteigenschaften, so daß mit ihnen vorteilhaft mechanisch abrasiv und/oder adhesiv beanspruchte Komponenten sowie Lager und/oder Lagerbauteile beschichtet werden können. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, in einfacher kostengünstiger Weise in solchen Schichten die harte kubische Phase zu erzeugen. Dabei werden cBN und wBN (Wurtzit-Phase) in gleichwertiger Weise angestrebt. Die beiden Phasen cBN und wBN, deren Dichte identisch ist, sind insofern als gleichwertig anzusehen, als in beiden

Modifikationen B- und N-Atome vierfach koordiniert sind und die gleiche Nahordnung vorliegt. Zwischen allen B- und N-Atomen bestehen Einfachbindungen (sp^3-Zustand). Außerdem kann unter der Definition cBN auch ein nanokristallines oder amorphes Material, das eine sp^3 Hybridbindung für die Elemente B und N aufweist, verstanden werden. In der vorliegenden Erfindung sind unter cBN nur die harten Phasen cBN und wBN zu verstehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele:

Es hat sich gezeigt, daß verschiedene Prozeßführungen zur Herstellung von verschleißfesten Schichten aus kubischem Bornitrid geeignet sind.

In den hier aufgeführten Beispielen erfolgt vor der eigentlichen Schichtaufbringung eine Targetreinigungsphase und eine gleichzeitig, durch eine mechanische Blende (Shutter) getrennte Ionen-Ätzreinigung der Substrate. Die Shutter waren in nachfolgenden Ausführungsbeispielen während der Schichtherstellung geöffnet.

Als Substrate kamen Silizium Wafer (Orientierungen 100 und 111) zur Anwendung, sowie Stahlproben aus 100 Cr6, HSS (High Speed Steel), Hartmetalle, Molybdän und Edelstahl.

1. **HF-Sputterverfahren (Hochfrequenz-Aufstäubungs-Verfahren)**
   Als besonders vorteilhaft hat sich ein Verfahren erwiesen, bei welchem die Schicht in einer Hochfrequenz-Dioden Sputteranlage hergestellt wird. Hierbei erfolgt die Hochfrequenz-Einkopplung auf der Target- und auch auf der Substratseite, wobei mit negativen Biasspannungen (Vorspannungen) im Bereich von 300 - 500 V gearbeitet wird. Es besteht auch die Möglichkeit, auf der Substratseite Gleichspannung (DC = direct current = Gleichspannung) einzukoppeln. Die erwünschten Eigenschaften der herzustellenden Schichten werden unter

Verwendung eines leitfähigen Targets aus B_4C erhalten. Hierfür werden flächenbezogene Leistungen von 6 W/cm² am Target angelegt. Es wird mit Leistungen an der Substratelektrode von 2 W/cm² gearbeitet, wobei sich die Elektroden, mit einem Durchmesser von ca. 170 mm in einem Abstand von etwa 100 mm gegenüberliegen. Die Substratelektrode kann dabei mit B_4C oder anderen B-haltigen Materialien belegt werden. Es kann jedoch auch eine Stahlplatte oder ein anderes Metall zur Anwendung kommen. Zweckmäßigerweise wird der Prozeß magnetfeldunterstützt gefahren, derart, daß mittels einer im Rezipienten eingebauten Spule Flußdichten von etwa 4 bis 7 mT entstehen und somit die Herstellung der erwünschten Schichten begünstigt wird. Eine Beheizung der Proben ist nicht erforderlich. Aufgrund der Prozeßwärme nehmen die Substrate während der Beschichtung eine Gleichgewichtstemperatur von bis zu 350°C an.

Die kubische Bornitridschicht entsteht unter Verwendung von einem Gasgemisch aus Ar und N_2, wobei der Prozeßdruck bei 20 µbar lag. Der N_2-Gehalt in dem Gasgemisch lag in einem Bereich von 50 - 70 % des Gesamtflows. Mit diesem Verfahren wurde eine 0,8 µm dicke cBN-Schicht mit den typischen Eigenschaften der harten kubischen Bornitrid-Phase erhalten.

2. **DC-Magnetronverfahren (Gleichspannungs-Magnetronverfahren)**
Ein weiteres Herstellungsverfahren um verschleißfeste Schichten aus kubischem Bornitrid auf ein Substrat abzuscheiden, ist gemäß der Erfindung gegeben durch die Anwendung von mit einer Gleichspannung betriebenen UBM-Anlage (UBM = unbalanced Magnetron). In diesem Fall kann der Substrathalter sowohl mit einer HF-Bias, als auch mit einer DC-Bias betrieben werden. Es wurde eine kommerzielle Anlage mit einer vertikal angeordneten Magnetronkatode mit Zusatzspulen für einen unbalancierten Sputterbetrieb (UBM) verwandt. Das eingesetzte B_4C Target hatte Abmessungen von 254 mm x 127 mm. Im Abstand von 80 mm bis 150 mm wurde der Substrathalter angeordnet, der aus einer Edelstahlplatte bestand. Der Substrathalter war drehbar, so daß während eines Vakuumzykluses auch Zwischenschichten aufgebracht werden konnten, in dem der Substrathalter vor eine zweite Magnetronkatode gefahren wurde, die um 90° versetzt angeordnet war.

Im Vergleich zum vorhergehenden Ausführungsbeispiel mit Hochfrequenz betriebenen Elektroden werden hier wesentlich höhere Depositionsraten erzielt. Zudem können mit einer derartigen Anlage verhältnismäßig große Substrate beschichtet werden. Zweckmäßigerweise werden zusätzliche Magnetspulen und gegebenenfalls Stabmagneten derart eingebaut, daß eine maximale Ionenstromverdichtung hinsichtlich des Substrates erfolgt.

Als Targetmaterial wurde hier B_4C eingesetzt, wobei an das Target eine flächenbezogene Leistung von 5 W/cm² angelegt wurde.

Es wurden die beiden möglichen Varianten (Substrathalter auf Hochfrequenz- oder Gleichspannungs-Vorspannung) mit folgenden Parametern durchgeführt:

- *Substrathalter auf Hochfrequenz-Bias:* In diesem Fall wurde an das Substrat eine Hochfrequenz-Leistung von 300 W angelegt. Hieraus resultiert eine Bias-Spannung von 200 V bis 500 V. Der Substrathalter, in welchen Hochfrequenz eingespeist wird, steht im Abstand von 80 bis 150 mm zum Target. Auch bei diesem Verfahren erfolgte eine zusätzliche Magnetfeldunterstützung, indem zusätzliche Magneten derart eingebaut werden, daß eine maximale Ionenstromverdichtung hinsichtlich des Substrates erfolgt. Der Prozeßdruck liegt im Bereich von $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, wobei auch hier mit einer Ar/N_2 Mischung gearbeitet wird. Die N_2-Gehalte liegen bei 80 % (Flow).

- *Substrathalter auf Gleichspannungs-Bias:* Eine Variante des cBN Prozesses besteht darin, die DC-Magnetronanlage auch auf der Substratseite mit Gleichspannung zu betreiben. In diesem Fall besteht der Substrathalter aus Edelstahl oder anderen geeigneten Metallen. Die anderen Einstellungen bleiben gegenüber dem oben beschriebenen HF-Bias Beispiel gleich. Lediglich an den Substrathalter wird eine DC-Biasspannung von 500 V angelegt. Es zeigte sich, daß Beschichtungsdicken von bis zu 6 µm aus hochisolierenden cBN Schichten auf diese Weise herstellbar sind.

Als eine Variante dieses Ausführungsbeispiels wird vor der Beschichtung eine 100 nm bis 1.000 nm dicke Zwischenschicht aus einer leitfähigen Ti B(N) und/oder B_4C Schicht auf den Substrathalter und die darauf montierten Substrate aufgebracht.

Eine vergleichbar leitfähige Schicht kann auch für die Herstellung von noch dickeren cBN Schichten in sehr begrenzter Dicke zwischendurch aufgebracht werden.

Auch bei dem Gleichspannungs-Magnetron Beispiel kann auf eine externe Beheizung der Proben verzichtet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verschleißfesten Schichten aus kubischem Bornitrid oder solches enthaltenden verschleißfesten Schichten durch Aufstäuben mit Hochfrequenz oder mit Gleichspannung in der Betriebsart als unbalanciertes Magnetron, bei der die Plasmaerzeugung mittels Gleichstrombogenentladungen oder gleichstrombetriebenen Magnetronkatoden erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangstarget ein Target aus elektrisch leitendem Borcarbid eingesetzt und die Stöchiometrie der Schicht mit reaktiver Prozeßführung unter Zuführung von N_2 und Ar eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Target aus Borcarbid im Zusammensetzungsbereich von 70 bis 90 Atom-% Bor und 10 bis 30 Atom-% Kohlenstoff eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Target aus B_4C eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffanteil der abgeschiedenen Schicht auf Werte unterhalb 5 Atom-% reduziert wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Haftverbesserung der Schicht aus kubischem Bornitrid eine Grundierung durch schrittweise oder kontinuierliche Änderung der Prozeßgaszusammensetzung und der Prozeßbedingungen ohne Vakuumunterbrechung auf dem Substrat abgeschieden wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Substrathalter vor der Beschichtung mit einer Schicht aus Borcarbid/Bornitrid im Schichtdickenbereich von 0,1 bis 0,5 µm belegt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei Hochfrequenzaufstäubung die Hochfrequenzeinkopplung auf Target- und Substratseite erfolgt, wobei eine negative Vorspannung im Bereich von 100 bis 1.000 V benutzt wird, eine flächenbezogene Leistung zwischen 3 und 17 W/cm² am Target und zwischen 1 und 11 W/cm² am Substrat eingebracht wird, die Substrattemperatur während der Beschichtung im Bereich zwischen 30°C und 500°C gehalten wird, ein Prozeßgas aus einem Ar/N_2-Gasgemisch mit 5 % bis nahe 100 % N_2 eingesetzt und der Prozeßdruck zwischen 1 und 50 µbar eingestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit Gleichspannung versorgt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine flächenbezogene Leistung von 6 W/cm² am Target und von 2 W/cm² am Substrat eingebracht wird, das Substrat während der Beschichtung auf einer Gleichgewichtstemperatur von 350°C gehalten wird, eine Prozeßgasmischung aus Ar und N_2 mit 10 bis 70 % N_2 und ein Prozeßdruck von 20 µbar benutzt werden.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Anspüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei Gleichspannungsmagnetronaufstäubung in der Betriebsart als unbalanciertes Magnetron eine flächenbezogene Leistung von 2 bis 13 W/cm² am Target und von 0,4 bis 8 W/cm² am Substrat eingebracht wird, der Substrathalter drehbar gelagert wird, der Prozeßdruck im Bereich von 1 bis 10·µbar liegt, als Prozeßgas eine Ar/N_2-Gasmischung mit 10 bis nahe 100 % N_2 im Bereich zwischen 1 und 10 µbar gehalten wird, und an den Substrathalter entweder eine Vorspannung von 100 - 800 V Gleichspannung oder von 100 bis 1.000 V Hochfrequenzspannung angelegt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß am Target eine flächenbezogene Leistung von 5 W/cm² am Target und von 1 W/cm² am Substrat eingebracht, eine Prozeßgasströmung mit 50 % N_2 und der Prozeßdruck auf 4 µbar eingestellt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß magnetfeldunterstützt betrieben wird, wobei im Rezipienten eine Spule mit Flußdichten von 4 bis 7 mT eingebaut wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine zusätzliche Magnetfeldunterstützung erreicht wird, wenn zusätzliche Magnete oder Elektromagnetspulen so eingebaut werden, daß eine maximale Ionenstromdichte am Substrat erreicht wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß dem Prozeßgas borhaltige Gase zugesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß dem Prozeßgas Diboran oder Trimethylborazin zugeführt werden.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Beschichtung Temperaturen von 100°C bis 600°C angewandt werden.

17. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung verschleißfester Werkzeuge.

18. Anwendung nach Anspruch 17 auf mechanisch abrasiv und/oder adhesiv beanspruchter Komponenten sowie Lager und/oder Lagerbauteilen.

19. Anwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von mit kubischem Bornitrid beschichteten Tonabnehmern und Komponenten zur Bandführung von Magnetbändern.

20. Anwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Abscheidung von kubischem Bornitrid für elektronische Anwendungen, insbesondere zur Herstellung von elektronischen Bauteilen mit und ohne Dotierung.

21. Anwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten und Isolationsschichten.

22. Anwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von optischen Komponenten mit einer Vergütungsschicht und einer Schutzschicht gegen mechanische Beanspruchung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/DE 95/00315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C14/06 C23C14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DIAMOND AND RELATED MATERIALS, vol. 2, 1993 CH, pages 512-516, XP 000361193 N. TANABE ET AL 'Influence of sputtering target material on the formation of cubic BN thin films by ion beam enhanced deposition' cited in the application see page 512, right column, line 21 - page 513, right column, line 9 --- -/--	1-22

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[ ] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 June 1995	28. 06. 95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Ekhult, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/DE 95/00315

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PART 2 (LETTERS), JULY 1990, JAPAN, vol. 29, no. 7, ISSN 0021-4922, pages L1175-L1177, MIENO M ET AL 'Preparation of cubic boron nitride films by RF sputtering' see page L1175, right column, line 32 - left column, line 22 -----	1-22

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati :s Aktenzeichen
PCT/DE 95/00315

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C14/06 C23C14/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DIAMOND AND RELATED MATERIALS, Bd. 2, 1993 CH, Seiten 512-516, XP 000361193 N. TANABE ET AL 'Influence of sputtering target material on the formation of cubic BN thin films by ion beam enhanced deposition' in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 512, rechte Spalte, Zeile 21 - Seite 513, rechte Spalte, Zeile 9 --- -/--	1-22

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[ ] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20.Juni 1995	28. 06. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ekhult, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PART 2 (LETTERS), JULY 1990, JAPAN, Bd. 29, Nr. 7, ISSN 0021-4922, Seiten L1175-L1177, MIENO M ET AL 'Preparation of cubic boron nitride films by RF sputtering' siehe Seite L1175, rechte Spalte, Zeile 32 - linke Spalte, Zeile 22	1-22