



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

155 252

Int.Cl.³

3(51) C 23 C 11/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht.

(21) WP C 23 C/ 225 959

(22) 11.12.80

(44) 26.05.82

(71) siehe (72)

(72) FABIAN, DIETMAR, DIPL.-ING.; BRUECKNER, STEFAN; SPRUNK, ARMIN; ULLRICH, HANNELORE; DD;

(73) siehe (72)

(74) KURT RICHTER, FORSCHUNGSZENTRUM WERKZEUGMASCHINEN, 9010 KARL-MARX-STADT,
KARL-MARX-ALLEE 4

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHICHTVERBUNDEN AUF METALLISCHEN SUBSTRATEN

(57) Ziel der Erfindung ist die Herstellung festhaftender feinkristalliner Metall-Nichtmetallschichtverbunden mit hoher Verschleißfestigkeit, Waerme- und/oder Korrosionsbestaendigkeit durch chemische Gasphasenabscheidung. Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Schaffung von Schichtverbunden mit variablen Anteilen metastabiler Phasen von Metall-Nichtmetallverbindungen. Erfindungsgemaeß wird das dadurch erreicht, daß nach Erreichen der Reaktionstemperatur dem Reaktionsraum ein Gasgemisch als Traegergas und einem oder mehreren gasfoermigen Halogeniden bestimmter Elemente waehrend 10 min bis 480 min kontinuierlich zugefuehrt, gleichzeitig in Intervallen von 0,5 min bis 15 min gereinigter Stickstoff dem Gasgemisch zugefuehrt, diese Zufuhr in gleichen Zeitabstaenden unterbrochen wird und nach beendeter Beschichtung die Substrate mittels gereinigtem Stickstoff bei einem Gasdruck von mehr als $1,5 \cdot 10^5$ Pa mit einer Abkuehlgeschwindigkeit gleich/groesser $10 \text{ grad. min}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekuehlt werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Schichtverbunden auf metallischen Substraten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festhaftenden feinkristallinen Schichtverbunden auf metallischen Substraten durch chemische Gasphasenabscheidung in einem vakuumdichten Reaktionsraum, der mehrmals evakuiert und gespült, mit einem Trägergas aufgefüllt, auf eine gleich/kleiner 1370 K liegende Reaktionstemperatur aufgeheizt, in diesem Reaktionsraum das zu beschichtende Substrat chemisch-thermischen Prozessen an seiner Oberfläche unterzogen und nach abgeschlossener Schichtbildung abgekühlt wird. Das spezielle Anwendungsgebiet der Erfindung erstreckt sich auf die Hartstoffbeschichtung von Werkzeugen und Werkzeugeinsätzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Auf dem Gebiet der Herstellung von festhaftenden feinkristallinen Schichtverbunden auf metallischen Substraten sind chemische Gasphasenprozesse (sogenannte CVD-Prozesse) oder physikalische Beschichtungsverfahren (sogenannte PVD-Prozesse) mit unterschiedlichen Parametern und Modifikationen bekannt. Bei den CVD-Prozessen ist bisher die Art und Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten, zumeist Metall-Nichtmetallverbindungen, von der maximal möglichen Reaktionstemperatur, mit dem das metallische Substrat noch ohne unerwünschte bleibende Veränderungen belastbar ist, abhängig. So lassen sich eine Reihe technisch interessanter Metall-Nichtmetallverbindungen

bisher nur unter hohem Druck und bei Temperaturen, die weit über denen liegen, mit denen die technisch am meisten angewendeten Metalle und Legierungen noch ohne unerwünschte bleibende Veränderungen belastet werden können, herstellen.

Die Untersuchung der Druck-Temperatur-Abhängigkeit von Nitriden hochschmelzender Metalle, wie sie unter anderem von J. W. Levinskij (Issledovanie nitridov, Kiev (1975) S. 23 - 32) durchgeführt wurde, weist ebenfalls auf diese Problematik bei der Bildung solcher Metall-Nichtmetallverbindungen hin.

In anderen Untersuchungen von R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofer und J. Gatterer (Monatsheft für Chemie 102 (1971) S. 483 - 485) wurde zum Beispiel für die Bildung des kubischen Tantalnitrids, dessen Härte und Wärmebeständigkeit die meisten der bisher bekannten Nitride hochschmelzender Metalle übertrifft, eine Temperatur von mehr als 2000 K und ein Stickstoffdruck größer $5,8 \cdot 10^5$ Pa ermittelt.

R. Kieffer, D. Fister und E. Heidler versuchten mittels der bekannten CVD-Verfahren, Schichten aus monophasigen Nitriden der Elemente der 4. und 5. Nebengruppe des PSE auf Hartmetallen herzustellen (Zeitschrift Metall 26 (1972) Heft 2, S. 128 - 132). Für Zirkonnitrid und Hafniumnitrid ermittelten sie Bildungstemperaturen von 1470 K. Bei Niobnitrid und Tantalnitrid konnten bis 1570 K keine monophasigen Schichten oder Schichten mit gezielten Anteilen kubischer Nitride erzeugt werden.

Weitere Untersuchungen von R. Kieffer und P. Ettmayer (Vortrag 36, Planseeseminar, Reuthe 1975) ergaben die Bildung von kubischen Monophasen einer Reihe von Nitriden der Übergangsmetalle der 4. und 5. Nebengruppe des PSE bei einem Stickstoffdruck von $9,81 \cdot 10^7$ Pa und Temperaturen von 1373 K bis 2173 K. Diese Darstellungsbedingungen sind für die Herstellung von Schichtverbunden auf metallischen Substraten nicht anwendbar.

Erste Hinweise auf Möglichkeiten zur Herstellung metastabiler Monophasen von Metall-Nichtmetallverbindungen mittels modifizierter CVD-Verfahren wurden von J. M. Blocher und anderer (Nuclear science and engineering 20 (1964) S. 153) durch Untersuchungen mit einem intermittierenden CVD-Prozeß gegeben. S. Hayashi und T. Hirai (Journal Chryst. Growth 36 (1976) S. 157; Bulletin Japan Inst. Metals 16 (1977) S. 205; Journal Chryst. Growth 41 (1977) S. 41) stellten mit diesem intermittierenden CVD-Verfahren metastabiles Titanoxid (Anatas) als Dünnschicht auf polykristallinem Silizium her.

Bei diesem Verfahren wird der gas- bzw. dampfförmige Metallträger intermittierend im Rhythmus von 1 min bis 20 min an der Schichtbildung beteiligt, während der gas- bzw. dampfförmige Nichtmetallträger sowohl kontinuierlich als auch ebenfalls intermittierend zugeführt wird. Je nach Abscheidungs-temperatur wurden teilweise lose haftende metastabile Titanoxidkristalle mit einer Korngröße bis zu 7 μ m festgestellt. Derartige Schichten sind als verschleißfeste oder die Wärme- bzw. Korrosionsbeständigkeit erhöhende Schichtverbunde auf Werkzeugen, Werkzeugeinsätzen oder Bauteilen ungeeignet, da sie für die genannten Anwendungen keine genügend hohe Haftfestigkeit aufweisen.

In der DE-OS 2649685; C 23 C, 11/00 wird ein Verfahren zur Beschichtung von insbesondere metallischen Substraten durch chemisches Bedampfen beschrieben, bei dem sich das Substrat in einem vom Reaktionsraum getrennten, mit diesem in Verbindung stehenden Raum befindet und auf einer Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur gehalten wird. Mit diesem Verfahren soll erreicht werden, daß Substrate beschichtet werden können, welche hohe Reaktionstemperaturen nicht ohne unerwünschte Veränderungen aushalten.

Die Substrate werden bei diesem Verfahren mit relativ niedrigen Temperaturen beaufschlagt. Die Haftfestigkeit der

Schicht auf dem metallischen Substrat ist jedoch durch die Verminderung der chemischen Bindungen an den Grenzflächen stark herabgesetzt, so daß die abgeschiedene Schicht zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit nur bedingt geeignet ist. Die niedrigen Abscheidetemperaturen, vor allem aber auch das Temperaturgefälle zwischen Reaktionsraum und Abscheideraum lassen nur die Bildung stabiler Metall-Nichtmetallphasen oder von Metallschichten an der Substratoberfläche zu, wie sie in den Beispielen der DE-OS 2649685 angegeben sind.

K. Hieber (Zeitschrift Thin solid Films 24 (1974) Heft 1, S. 157 - 164) beschreibt ein CVD-Verfahren, mit dem es u. a. möglich ist, das metastabile kubische Tantalnitrid, welches von R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freudhofer und J. Gatterer als Hochtemperatur-Hochdruckphase definiert wurde, bei einer Temperatur zwischen 1173 K und 1373 K und einem Unterdruck von etwa $5,33 \cdot 10^4$ Pa als Schicht auf isolierendem Substrat aus Silikatglas, beschichtet mit amorphem Siliziummonoxid abzuscheiden. Mit gleichen Beschichtungsparametern bildet sich aber auch ein hexagonales $TaN_{0,85}$, so daß es nicht möglich erscheint, gezielt die metastabile kubische TaN-Phase in variablen Anteilen in einem Schichtverbund herzustellen. Ein weiterer Nachteil des von K. Hieber beschriebenen CVD-Verfahrens ergibt sich aus der Notwendigkeit, daß der Reaktionsraum vor und nach dem eigentlichen Beschichtungsprozeß auf ein Hochvakuum von $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa evakuiert werden muß, um einerseits einen extrem niedrigen Restgasanteil im Reaktionsraum zu erzielen und andererseits während der Abkühlung der Substrate nach der Beschichtung die Bildung von Hydriden zu vermeiden. Die hierzu erforderlichen Hochvakuumpumpstände sind teuer und gegenüber aggressiven Abgasen, wie sie bei Prozessen mit Reaktionsgasen aus Metallhalogeniden entstehen, wenig beständig.

In der DD-PS 131184; C 23 C, 13/00 wird ein kombiniertes PVD-CVD-Verfahren zur Herstellung dünner Hartstoffschichten

auf metallischen Substraten unter Nutzung einer stromstarken elektrischen Gasentladung beschrieben. Mit diesem Verfahren lassen sich bei entsprechender Prozeßführung Nitride, Karbide, Oxide, Boride, Karbonitride, Oxinitride und Oxikarbonitride der Elemente der III. bis VII. Nebengruppe des PSE und der Elemente Beryllium, Magnesium, Bor, Aluminium, Zirkon und Silizium auf metallischen Substraten abscheiden. Es hat sich aber herausgestellt, daß sich mit diesem kombinierten Verfahren bei einer Reihe von Metall-Nichtmetallverbindungen keine feinkristallinen, sondern quasiamorphe Schichten bilden, die nicht für alle Anwendungsgebiete geeignet sind. Außerdem erfordert dieses Kombinationsverfahren eine komplizierte und kostenaufwendige Anlagentechnik und ist daher vor allem nur für gleichartige, geometrisch einfache Massenteile, wie Werkzeugeinsätze, geeignet.

Ein anderes kombiniertes CVD-PVD-Verfahren ist in der Patentanmeldung DD-WP-C 23 002 218 193 zur Herstellung extrem harter, verschleißfester Deckschichten erhöhter Haftfestigkeit beschrieben. Mit diesem Verfahren können metastabile Schichten, vorzugsweise diamantähnliche oder diamantartige Kohlenstoffschichten oder auch andere extrem harte Schichten, wie Borkarbid- oder Bornitridschichten auf weniger harten Metall-Nichtmetall-Zwischenschichten, auf Werkzeugen oder Werkzeugeinsätzen aus Hartmetall oder Stahl in einer Prozeßfolge abgeschieden werden. Die Anwendung dieses Verfahrens lohnt sich jedoch auf Grund der komplizierten und kostenaufwendigen Anlagentechnik, die dazu benötigt wird, nur bei solchen Deckschichten, die durch modifizierte CVD-Prozesse nicht herstellbar sind.

Ziel der Erfindung

Als Ziel der Erfindung sollen festhaftende feinkristalline Metall-Nichtmetallschichtverbunde mit hoher Verschleißfestigkeit und/oder Wärmebeständigkeit und/oder Korrosionsbeständigkeit bei Verwendung kostengünstiger Anlagentechnik durch chemische Gasphasenabscheidung auf metallischen Substraten hergestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von festhaftenden feinkristallinen Schichtverbunden auf metallischen Substraten durch chemische Gasphasenabscheidung in einem vakuumdichten Reaktionsraum, der mehrmals evakuiert und gespült, mit einem Trägergas aufgefüllt, auf eine gleich/kleiner 1370 K liegende Reaktionstemperatur aufgeheizt, in diesem Reaktionsraum das zu beschichtende Substrat chemisch-thermischen Prozessen an seiner Oberfläche unterzogen und nach abgeschlossener Schichtbildung abgekühlt wird, zu schaffen, mit dem in den Schichtverbunden in variablen Anteilen metastabile Phasen von Metall-Nichtmetallverbunden erzeugt werden, wobei während des gesamten Prozeßablaufes der Druck im Reaktionsraum gleich/größer 1,0 Pa ist, die Temperatur gleich/kleiner 1370 K liegt und nach der Beschichtung der Anteil an metastabilen Phasen im Schichtverbund bis zur Raumtemperatur erhalten bleibt.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß nach Erreichen der Reaktionstemperatur dem Reaktionsraum ein Gasgemisch aus Trägergas und einem oder mehreren gasförmigen Halogeniden der Elemente Aluminium, Silizium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Rhenium und/oder Zr während 10 min bis 480 min kontinuierlich zugeführt, gleichzeitig in Intervallen von 0,5 min bis 15 min gereinigter Stickstoff und/oder ein gasförmiger Kohlenstoffträger als reaktive Nichtmetallkomponente dem Gasgemisch zugeführt, diese Zufuhr in gleichen Zeitabständen unterbrochen und nach abgeschlossener Schichtbildung die beschichteten Substrate mittels gereinigtem Stickstoff oder einem getrockneten und gereinigten, neutralen Gas bei einem Gasdruck von mehr als $1,5 \cdot 10^5$ Pa mit einer Abkühlgeschwindigkeit gleich/größer $10 \text{ grad. min}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Der abgeschiedene Schichtverbund auf den metallischen Substraten hat einen Anteil von mindestens 20 % einer oder mehrerer metastabiler Phasen der sich bildenden Metall-Nichtmetallverbindung(en).

Der abgeschiedene Schichtverbund auf den metallischen Substraten besteht zumindest 90 % aus einem oder mehreren Nitriden, Karbiden oder Karbonitriden der Elemente Aluminium, Silizium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Rhenium und/oder Zr.

Als reaktive Nichtmetallkomponente wird auch wahlweise Ammoniak mit oder ohne Zusatz eines gasförmigen Kohlenstoffträgers verwendet.

Zur Erzeugung von Schichtverbunden mit variablen Anteilen von Nitriden oder Karbonitriden der Metalle Aluminium, Silizium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Rhenium und/oder Zr erfolgt nach dem Spülvorgang und Erwärmen unter Wasserstoff eine Vorbehandlung der Substrate in einem Stickstoff abgebenden gasförmigen Medium bei Temperaturen von 750 K bis 1100 K während 30 bis 300 min und anschließend weiter auf Reaktionstemperatur erwärmt und unter Zugabe von einem oder mehreren Halogeniden der genannten Metalle der weitere Schichtbildungsprozeß abläuft.

Es ist auch zweckmäßig, daß das Gasgemisch Trägergas-Halogenid während 10 min bis 300 min ohne eine reaktive Nichtmetallkomponente kontinuierlich dem Reaktionsraum zugeführt, dann die Gaszufuhr unterbrochen wird und unmittelbar anschließend bei gleicher oder einer bis um 570 K reduzierten Reaktionstemperatur nur die reaktive(n) gasförmige(n) Nichtmetallkomponente(n) kontinuierlich oder in Intervallen von 0,5 min bis 15 min in den Reaktionsraum eingeleitet werden, diese Einleitung in gleichen Zeitabständen unterbrochen und die Umwandlung der vorher gebildeten Metallschicht in die entsprechende Metall-Nichtmetallverbindung(en) mit variablen Anteilen von einer oder mehreren metastabilen Phasen bewirkt wird, daß diese Reaktion nach 10 min bis 180 min durch Unterbrechung der Gaszufuhr beendet und anschließend die beschichteten Substrate, wie bereits beschrieben, abgekühlt werden.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß die Abkühlung der beschichteten Substrate nach Beendigung der Bildung der Metall-Nichtmetallverbindung(en) in einem unter, über oder neben dem Reaktionsraum angeordneten, wahlweise zusätzlich gekühlten Abkühlraum mittels gereinigtem Stickstoff oder einem getrockneten und gereinigten, neutralen Gas bei einem Gasdruck von mehr als $1,5 \cdot 10^5$ Pa mit einer Abkühlgeschwindigkeit gleich/größer $10 \text{ grad. min}^{-1}$ auf Raumtemperatur erfolgt.

Nach einem weiteren vorteilhaften Merkmal der Erfindung werden die Substrate nach Beendigung der Schichtbildung unter gereinigtem Stickstoff bei einem Druck von $1,33 \cdot 10^2$ Pa bis $4,0 \cdot 10^4$ Pa und einer Temperatur von 970 K bis 1270 K während 15 min bis 150 min gehalten und anschließend entsprechend Punkt 1 oder 6 auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung ist nachstehend anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Im Reaktionsraum einer CVD-Anlage sind Werkzeuge aus Hartmetall für die spanende Formgebung als metallische Substrate angeordnet. Der Reaktionsraum wird bei Raumtemperatur auf $1,33 \cdot 10^2$ Pa evakuiert, anschließend mit getrocknetem und gereinigtem Wasserstoff bis auf $9,81 \cdot 10^4$ Pa aufgefüllt und dieses Evakuieren und mit Wasserstoff Auffüllen fünf- bis siebenmal wiederholt. Anschließend erfolgt das Auffüllen des Reaktionsraumes bis zu einem Druck von etwa $6,5 \cdot 10^3$ Pa mit getrocknetem und gereinigtem Wasserstoff und das Aufheizen bis auf 1125 K unter ständigem Durchfluß des Wasserstoffs und Beibehaltung des genannten Druckes. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird dem Reaktionsraum gasförmiges TaCl_5 , das durch Überleiten von Chlorwasserstoffgas über Reinsttantalstücke entsteht, zugeführt. Dieses TaCl_5 gelangt mit Wasserstoff als Trägergas in den Reaktionsraum. Gleichzeitig wird in den Reaktionsraum in Intervallen von 3 min gereinigter Stickstoff zugeführt und in gleichen Zeitabständen unterbrochen. Das TaCl_5 reagiert mit dem Stickstoff zu Tantal-

nitrid, das sich teilweise als kubisches δ -TaN und teilweise als hexagonales ϵ -TaN als Schichtverbund auf den Substratoberflächen abscheidet. In Abhängigkeit von den eingestellten Gasmengen, die in der Zeiteinheit den Reaktionsraum durchströmen und der davon abhängigen Strömungsgeschwindigkeit, besteht der sich bildende Schichtverbund aus 20 bis 60 % Anteilen an kubischem δ -TaN und insgesamt aus 95 bis 99 % Tantalnitriden. Der geringe Restgasanteil an Sauerstoff und Wasserdampf wird zu Tantaloxinitriden gebunden, die im Schichtverbund feinverteilt sind. Nach 150 min erfolgt die Unterbrechung der Zufuhr aller Reaktionsgaskomponenten. Die Substrate werden mittels einer Vorrichtung in einen während des Beschichtungsprozesses mit Reaktionsgas ständig gespülten Abkühlraum unterhalb des Reaktionsraumes transportiert und in diesem mit getrocknetem und gereinigtem Stickstoff mit einer Abkühlgeschwindigkeit gleich/größer $15 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ bei einem Gasdruck von mehr als $3,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ abgekühlt. Diese schnelle Abkühlung bewirkt, daß der hergestellte Schichtverbund mit dem gewünschten Anteil an metastabilem kubischem TaN bis zu Raumtemperatur erhalten bleibt und daß der Gefahr einer Hydridbildung weitestgehend entgegengewirkt wird.

Die derart beschichteten Hartmetallwerkzeuge besitzen einen so haftfesten Schichtverbund mit feinkristalliner Ausbildung, daß sie zur Zerspanung schwer zerspanbarer metallischer Werkstoffe bei wechselnder Wärmebelastung mit gutem Erfolg eingesetzt werden können.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von festhaftenden feinkristallinen Schichtverbunden auf metallischen Substraten durch chemische Gasphasenabscheidung in einem vakuumdichten Reaktionsraum, der mehrmals evakuiert und gespült, mit einem Trägergas aufgefüllt, auf eine gleich/kleiner 1370 K liegende Reaktionstemperatur aufgeheizt, in diesem Reaktionsraum das zu beschichtende Substrat chemisch-thermischen Prozessen an seiner Oberfläche unterzogen und nach abgeschlossener Schichtbildung abgekühlt wird,

gekennzeichnet dadurch,

daß nach Erreichen der Reaktionstemperatur dem Reaktionsraum ein Gasgemisch aus Trägergas und einem oder mehreren gasförmigen Halogeniden der Elemente Aluminium, Silizium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Rhenium und/oder Zr während 10 min bis 480 min kontinuierlich zugeführt, gleichzeitig in Intervallen von 0,5 min bis 15 min gereinigter Stickstoff und/oder ein gasförmiger Kohlenstoffträger als reaktive Nichtmetallkomponente dem Gasgemisch zugeführt, diese Zufuhr in gleichen Zeitabständen unterbrochen und nach abgeschlossener Schichtbildung die beschichteten Substrate mittels gereinigtem Stickstoff oder einem getrockneten und gereinigten neutralen Gas bei einem Gasdruck von mehr als $1,5 \cdot 10^5$ Pa mit einer Abkühlgeschwindigkeit gleich/größer $10 \text{ grad. min}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1,

gekennzeichnet dadurch,

daß der abgeschiedene Schichtverbund auf den metallischen Substraten einen Anteil von mindestens 20 % einer oder mehrerer metastabiler Phasen der sich bildenden Metall-Nichtmetallverbindung(en) hat.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2,

gekennzeichnet dadurch,

daß der abgeschiedene Schichtverbund auf den metallischen Sub-

straten zu mindestens 90 % aus Nitriden, Karbiden oder Karbonitriden der Elemente Aluminium, Silizium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Rhenium und/oder Zr besteht.

4. Verfahren nach Punkt 1,

gekennzeichnet dadurch,

daß als reaktive Nichtmetallkomponente wahlweise auch Ammoniak mit oder ohne Zusatz eines gasförmigen Kohlenstoffträgers verwendet wird.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4,

gekennzeichnet dadurch,

daß zur Erzeugung von Schichtverbunden mit variablen Anteilen von Nitriden oder Karbonitriden der Metalle Aluminium, Silizium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Rhenium und/oder Zr nach dem Spülvorgang und Erwärmen unter Wasserstoff eine Vorbehandlung der Substrate in einem Stickstoff abgebenden gasförmigen Medium bei Temperaturen von 750 K bis 1100 K während 30 bis 300 min erfolgt und anschließend weiter auf Reaktionstemperatur erwärmt und unter Zugabe von einem oder mehreren Halogeniden der genannten Metalle der weitere Schichtbildungsprozeß abläuft.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5,

gekennzeichnet dadurch,

daß das Reaktionsgasgemisch Trägergas-Halogenid während 10 min bis 300 min ohne eine reaktive Nichtmetallkomponente kontinuierlich dem Reaktionsraum zugeführt, dann die Gaszufuhr unterbrochen und unmittelbar anschließend bei gleicher oder einer bis um 570 K reduzierten Reaktionstemperatur nur die reaktive(n), gasförmige(n) Nichtmetallkomponente(n) kontinuierlich oder in Intervallen von 0,5 min bis 15 min in den Reaktionsraum eingeleitet werden, diese Einleitung in gleichen Zeitabständen unterbrochen und die Umwandlung der vorher gebildeten Metallschicht in die entsprechende Metall-Nichtmetallverbindung(en) mit variablen Anteilen von einer oder mehreren metastabilen Phasen bewirkt wird, daß diese Reaktion nach 10 min

bis 180 min durch Unterbrechung der Gaszufuhr beendet und anschließend die beschichteten Substrate entsprechend Punkt 1 abgekühlt werden.

7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Abkühlung der beschichteten Substrate nach Beendigung der Bildung der Metall-Nichtmetallverbindung(en) in einem unter, über oder neben dem Reaktionsraum angeordneten, wahlweise zusätzlich gekühlten, mit dem Reaktionsraum fest verbundenen Abkühlraum mittels gereinigtem Stickstoff oder einem getrockneten und gereinigten, neutralen Gas bei einem Gasdruck von mehr als $1,5 \cdot 10^5$ Pa mit einer Abkühlgeschwindigkeit gleich/größer $10 \text{ grad. min}^{-1}$ auf Raumtemperatur erfolgt.

8. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Substrate nach Beendigung der Schichtbildung unter gereinigtem Stickstoff bei einem Druck von $1,33 \cdot 10^2$ Pa bis $4,0 \cdot 10^4$ Pa und einer Temperatur von 970 K bis 1270 K während 15 min bis 150 min gehalten und anschließend entsprechend Punkt 1 oder 6 auf Raumtemperatur abgekühlt werden.