

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085152 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03737

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2003 (10.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 048.1 11. April 2002 (11.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CEMECON AG** [DE/DE]; Adenauerstrasse 20B1,
52146 Würselen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CREMER, Rainer**

[DE/DE]; Lohmühlenstrasse 22, 52074 Aachen (DE).
ERKENS, Georg [DE/DE]; Bischofstrasse 3, 52068
Aachen (DE). **LEYENDECKER, Antonius** [DE/DE];
Römerstrasse 69, 52134 Herzogenrath (DE).

(74) Anwalt: **WENZEL & KALKOFF**; Flaskkuhle 6, 58452
Witten (DE).

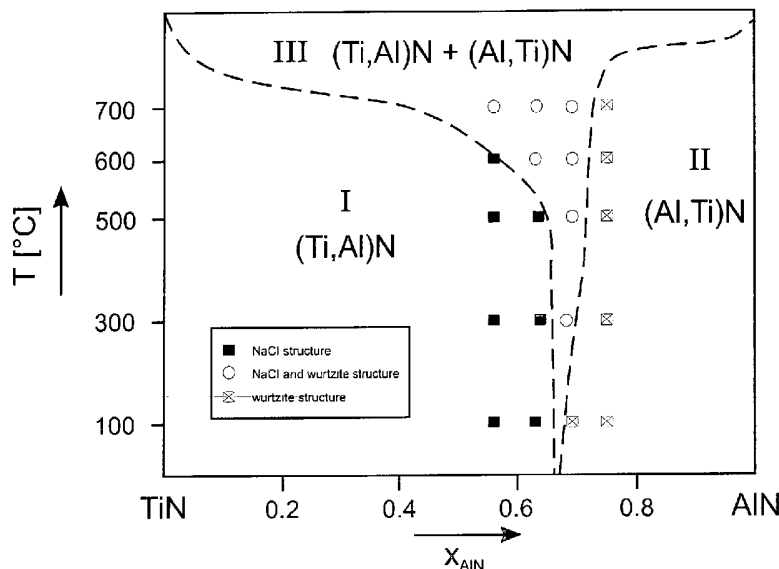
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATED BODIES AND A METHOD FOR COATING A BODY

(54) Bezeichnung: BESCHICHTETER KÖRPER UND EIN VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG EINES KÖRPERS



(57) Abstract: A coated body and a method for coating a body are disclosed. The improvement of mechanical properties by coating the surface of bodies, in particular tools such as drills, millers or indexable cutters, is known. A layer with particularly advantageous properties is disclosed. The layer comprises a material system with the elements Al, N and one further element, whereby said element has the property of forming cubic nitrides with an NaCl structure. The layers are characterised in having a poor electrical conductivity. The above is achieved, for example for Ti-Al-N, with a high Al-N component of more than 65 Mol %. Such a layer can be generated in a PVD coating device, in which electrodes are driven by an alternating voltage and atomised and the process parameters are adjusted such that the layer has a low electrical conductivity.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/085152 A2



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden ein beschichteter Körper und ein Verfahren zur Beschichtung eines Körpers. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist es bekannt, die Oberfläche von Körpern zu beschichten, insbesondere für Werkzeuge wie Bohrer, Fräser oder endeschneidplatten. Vorgeschlagen wird eine Schicht mit besonders vorteilhaften Eigenschaften. Die Schicht besteht aus einem Materialsystem mit den Elementen Al, N und einem weiteren Element, wobei das weitere Element die Eigenschaft hat, dass es kubische Nitride in NaCl-Struktur ausbildet. Die Schichten zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Diese wird beispielsweise für Ti-Al-N bei einem hohen Al-N Anteil von mehr als 65 Mol-% erreicht. Eine solche Schicht kann in einer PVD-Beschichtungsvorrichtung erzeugt werden, in der Elektroden mit Wechselspannung betrieben und zerstäubt werden und die Prozessparameter so eingestellt werden, dass die Schicht eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Beschichteter Körper und ein Verfahren zur Beschichtung eines Körpers

- 5 Die Erfindung betrifft einen beschichteten Körper und ein Verfahren zur Beschichtung eines Körpers.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist es bekannt, die Oberfläche von Körpern zu beschichten. Insbesondere für Werkzeuge, beispielsweise Bohrer, Fräser oder
10 Wendeschneidplatten ist es bekannt, auf einem Substrat-Material, beispielsweise HSS-Stahl oder Hartmetall eine oder mehrere Schichten aufzubringen, wobei mindestens eine der Schichten eine hohe Härte aufweist.

Eine Klasse der hierfür verwendeten Beschichtungsverfahren sind PVD (Physical Vapor
15 Deposition)-Verfahren. Beispielsweise in der DE-A-3825399 ist ein PVD-Verfahren beschrieben. Eines der PVD-Verfahren ist das Magnetronputtern. Hierbei werden Targets zerstäubt und eine Beschichtungsatmosphäre als Plasma erzeugt, deren Bestandteile auf der Oberfläche des Körpers abgeschieden werden. Bekannt sind außerdem andere PVD-Verfahren wie Elektronenstrahlverdampfen oder Lichtbogenverdampfen.

20 Hierfür ist die Verwendung von verschiedenen Materialien bzw. Systemen aus verschiedenen Elementen bekannt. Es ist auch bekannt, bei der Beschichtung als reaktives Gas Stickstoff zuzuführen, so daß Nitride abgeschieden werden.

25 Die Elemente, aus denen eine abgeschiedene Schicht besteht, wird überwiegend von dem zugrundeliegenden Materialsystem bestimmt. Als "Materialsystem" wird hier die Kombination der für das Schichtmaterial maßgeblichen Elemente bezeichnet. Die tatsächlich abgeschiedene Schicht kann darüber hinaus allerdings noch weitere Bestandteile enthalten, beispielsweise Anteile eines Prozeßgases, Verunreinigungen oder andere Beimischungen.

30 Ein Materialsystem, das für die Bildung von Verschleißschuttschichten bekannt ist, ist Ti-Al-N. Es ist bekannt, mittels PVD-Vorrichtungen Schichten abzuscheiden, die ganz oder überwiegend aus Ti-Al-N bestehen. Hierfür werden PVD-Anlagen mit Gleichstromplasmen verwendet.

Im Gegensatz zu CVD-Verfahren ist es bislang jedoch nicht möglich isolierende Schichten wirtschaftlich mittels herkömmlicher PVD- Verfahren unter Verwendung von Gleichstromplasmen abzuscheiden. Dies liegt an der Ausbildung isolierender Schichten sowohl auf den
5 Targets als auch auf Kammer und Substraten während der Beschichtung.

Es ist bekannt, Schichten aus Al_2O_3 , einem elektrisch nichtleitenden Material, in PVD-Verfahren abzuscheiden, indem statt DC-Plasmen AC-Plasmen verwendet werden. Hierfür werden an die Elektroden Wechselspannungen angelegt, so daß sie wechselseitig als Anode
10 und Kathode wirken.

Die Abscheidung von Al_2O_3 mittels thermischem CVD ist z.B. im US Patent 4,180,400 ausführlich beschrieben. In den US Patenten 4,790,920, 5,693,417 und 6,210,726 wird über die PVD-Abscheidung von Al_2O_3 berichtet.

15 US Patente 4,046,659 und 4,013,532 sowie das Deutsche Patent DD 252 205 beschreiben die Erzeugung und Verwendung gepulster Plasmen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, einen Körper sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines
20 Körpers mit Schichten mit besonders vorteilhaften Eigenschaften vorzuschlagen.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Körper nach Anspruch 1, sowie ein Verfahren nach Anspruch 11. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

25 Der erfindungsgemäße Körper weist ein Substrat und eine oder mehrere Schichten darauf auf. Der Körper kann bspw. ein Werkzeug oder ein Teil eines Werkzeugs sein. Besondere Vorteile bietet eine Beschichtung für ein Zerspanungswerkzeug, bspw. einen Bohrer, einen Fräser oder eine Wendeschneidplatte. Das Substrat ist bevorzugt metallisch (z.B. HSS-Stahl, Hartmetall) und kann mehrere Schichten aufweisen. Betrachtet wird hiervon jedoch
30 zunächst nur eine Schicht, die überwiegend aus einem bestimmten Materialsystem gebildet ist. Hierunter wird verstanden, daß die Schicht zu mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt zu mehr als 80 Gew.-% oder sogar vollständig aus den Elementen des Materialsystems be-

- 3 -

steht. Insgesamt kann die Schicht beispielsweise eine Dicke von 1-20 μm aufweisen, bevorzugt wird ein Bereich von 2-6 μm . Eine besonders bevorzugte Schichtdicke ist etwa 3 μm .

- 5 Erfindungsgemäß wird ein Materialsystem vorgeschlagen, das Aluminium, Stickstoff und ein oder mehrere weitere Elemente umfaßt. Dieses Materialsystem wird in einer solchen Form abgeschieden, daß die Schicht eine geringe elektrische Leitfähigkeit hat. Bei den vorgeschlagenen Materialsystemen ergibt sich eine Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit, wenn die Kristallstruktur der abgeschiedenen Schicht in erhöhtem Maße hexagonale
- 10 Anteile aufweist. Derartige hexagonale Anteile entsprechen der Wurzitstruktur des Al-N, das Teil des Materialsystems Al-X-N ist, wobei X für das oder die "weiteren Elemente" steht, auf die unten näher eingegangen wird. Die hexagonalen Anteile treten vermehrt auf, wenn eine Zusammensetzung gewählt wird, die einen erhöhten Al-Anteil aufweist. Der Parameterbereich bzw. Arbeitspunkt der Beschichtungsanlage in dem eine Schicht mit
- 15 teilweise oder vollständig hexagonaler Kristallstruktur abgeschieden wird, ist vom Fachmann für das jeweils verwendete Materialsystem anhand des Phasendiagramms zu bestimmen. Für das System Ti-Al-N beispielsweise beträgt der Al-N Anteil an der Schicht bevorzugt mehr als 65 Mol-%. Der Al-N Anteil kann mehr als 80 Mol-% betragen, ohne daß ein Abfall der mechanischen Eigenschaften eintritt. Bevorzugt wird aber für Ti-Al-N ein Al-
- 20 N Anteil von 65 bis 80 Mol-%. Obwohl beispielsweise die Abscheidung von leitfähigen Ti-Al-N Schichten seit langem bekannt ist, wurden derartige Schichten bisher nicht mit hexagonalem Anteil, d.h. mit geringer Leitfähigkeit abgeschieden.

- Die erfindungsgemäße Schicht ist aufgrund ihrer Kristallstruktur von hoher Härte und
- 25 eignet sich daher hervorragend als Verschleißschuttschicht. Die Abscheidung derartiger Schichten ist mit dem vorgeschlagenen PVD-Verfahren technisch auch in industriellem Maßstab gut durchführbar. Ein besonderer Vorteil dieser Schichten ist auch die geringe Anfälligkeit für Oxidation.

- 30 Auch die geringe Leitfähigkeit kann bereits für sich gesehen für einige Anwendungen von Vorteil sein. Da übliche, insbesondere metallische Substrate eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, erfolgt bei einer Widerstandsmessung zwischen zwei Punkten der Oberfläche der Schicht die Stromleitung im Wesentlichen quer zur Schicht. Der gemessene Wider-

- 4 -

standswert ist damit maßgeblich von der Schichtdicke abhängig. Damit kann aus der mit sehr einfachen Mitteln durchzuführenden Messung auf die Schichtdicke zurückgeschlossen und so bspw. eine Aussage darüber getroffen werden, wie weit eine Verschleißschicht bereits abgetragen wurde. Daher wird nach einer Weiterbildung der Erfindung bevorzugt, daß die Leitfähigkeit des Substrats erheblich höher ist als die Leitfähigkeit der Schicht.

Die erfindungsgemäße Schicht ist elektrisch schlecht oder sogar nicht leitfähig. Unter schlechter Leitfähigkeit wird hier bereits ein spezifischer elektrischer Widerstand von mindestens $1 \Omega\text{m}$ verstanden. Besonders bevorzugt liegt der spezifische elektrische Widerstand deutlich höher, d.h. bei mehr als $1\text{E}3 \Omega\text{m}$ oder sogar mehr als $1\text{E}5 \Omega\text{m}$.

Eine erfindungsgemäß angestrebte elektrisch nicht bzw. schlecht leitfähige Schicht, die auf einem gut leitfähigen, bspw. metallischen Substratmaterial (z.B. Stahl, Hartmetall) aufgebracht ist, läßt sich von herkömmlichen, gut leitfähigen Schichten beispielsweise durch Messung des elektrischen Widerstands zwischen zwei Punkten der Oberfläche (mit einem Ohm-Meter durch Aufdrücken der Prüfspitzen) unterscheiden. Wie oben bereits erläutert verläuft beispielsweise bei einer Entfernung der Meßstellen von 1 cm der Stromleitungspfad maßgeblich über das (gut leitfähige) Substrat, so daß der gemessene Widerstand hauptsächlich von Schichtdicke und elektrischen Leitfähigkeit der Schicht abhängt. Hierbei wird bevorzugt, daß der gemessene Widerstandswert höher als 3Ω je μm Schichtdicke, besonders bevorzugt höher als 50Ω je μm Schichtdicke liegt.

Wird das oben beschriebene Meßverfahren für herkömmliche Ti-Al-N Schichten ausgeführt, ergeben sich beispielsweise Meßwerte im Bereich von $0,1 \Omega$ je μm Schichtdicke oder darunter. Daher sind die erfindungsgemäß angestrebten, gering oder nicht leitfähigen Schichten von den herkömmlichen Schichten mittels der Widerstandsmessung gut unterscheidbar.

Es hat sich in Versuchen gezeigt, daß in vielen Fällen die bevorzugte Kristallstruktur der Schicht bei der Betrachtung des Röntgendiffraktogramms besonders gut erkennbar ist. Hier tauchen neben den Beugungsreflexen der leitenden Struktur auch die der nichtleitenden Struktur auf. Für die bevorzugt in größeren Anteilen auftretende Wurzit-Struktur des Al-N entsprechen diese Beugungsreflexe den Peaks an den Positionen ge-

- 5 -

mäß dem entsprechenden ICDD-Pulverdiffraktogramm Nr. 25-1133. Das entsprechende ICDD-tabellierte Pulverdiffraktogramm ist dem Fachmann bekannt und wird hier ausdrücklich in die Offenbarung mit einbezogen. Die hier bevorzugten Beugungsreflexe sind AlN (002), AlN (102) und AlN (103). Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß
5 sich auch Schichten ergeben haben, die zwar die angestrebten Eigenschaften hinsichtlich der Kristallstruktur und damit auch die geringe Leitfähigkeit aufwiesen, bei denen aber im Röntgendiffraktogramm die Wurzit-Struktur nicht klar erkennbar war. Es wird davon ausgegangen, daß in diesen Fällen diese Kristalle amorph vorlagen, so daß sie im Röntgendiffraktogramm nicht sichtbar wurden.

10

Die erfindungsgemäße Schicht kann (ganz oder überwiegend) bestehen aus verschiedenen Materialien, die einer bestimmten Klasse von Systemen angehören. Die betrachtete Klasse von Systemen umfaßt solche Systeme, die gebildet sind aus den Elementen N, Al, und mindestens einem weiteren Element. Für das weitere Element kommen solche
15 Metalle in Frage, die die Eigenschaft haben daß sie kubische Nitride in Na-Cl-Struktur ausbilden. Insbesondere umfaßt dies die folgende Gruppe von Elementen: Am, Ce, Cr, Cm, Er, Eu, Gd, Hf, La, Lu, Mo, Mn, Nb, Nd, Np, Pa, Pr, Pu, Re, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Tc, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zr. Von diesen Elementen werden bevorzugt die folgenden eingesetzt: Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, V, W, Mo, Cr, Re, Mn. Besonders bevorzugt werden Systeme,
20 bei das weitere Element Ti ist (Ti-Al-N) oder Ti eines der weiteren Elemente ist.

Das System kann hierbei aus drei Elementen bestehen. Bevorzugte Beispiele sind Cr-Al-N, Hf-Al-N, Zr-Al-N, V-Al-N. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist Ti-Al-N. Ebenso kann das System jedoch von den vorgenannten Elementen noch weitere ent-
25 halten, beispielsweise Ti-Hf-Al-N, Ti-Zr-Al-N, Ti-Ta-Al-N, Ti-Nb-Al-N, Ti-V-Al-N, Ti-W-Al-N, Ti-Mo-Al-N, Ti-Cr-Al-N, Ti-Re-Al-N und Ti-Mn-Al-N. Möglich ist daher bspw. die Verwendung von Materialsystemen mit vier, fünf oder mehr Element.

Die Schicht weist bevorzugt eine feinkörnige oder nanokristalline Struktur auf, in der
30 einzelne Kristalliten ohne oder mit nur geringer Orientierung angeordnet sind. Dies steht im Gegensatz zum stengelförmigen Wachstum von Kristalliten, wie es aus herkömmlichen PVD-Beschichtungsverfahren bekannt ist. In einer Schicht mit nanokristalliner Struktur sind vorzugsweise Kristallite einer Größe von weniger als 500 nm,

bevorzugt weniger als 100 nm ohne Orientierung angeordnet.

Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe gelöst durch einen PVD-Prozeß, bei dem die Elektroden mit Wechselspannung betrieben werden. Hierdurch werden die Elektroden elektrisch so angesteuert, daß sie wechselseitig Anode und Kathode sind. Für jede Elektrode
5 ergibt sich somit zeitweilig ein "Sputterzyklus", in dem die Elektrode Kathode ist und zerstäubt wird. Auf einem Substrat wird so eine Schicht abgeschieden, wobei die Prozeßparameter (inbes. Substrattemperatur und Zusammensetzung der Beschichtungsatmosphäre, beeinflussbar über elektrische Leistung, Zusammensetzung der Targets und zugeführte Menge an Stickstoff) so eingestellt werden, daß die Schicht wie oben beschreiben eine
10 geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Hierfür kommt sinusförmige Wechselspannung ebenso in Frage wie gepulste Spannungen. Die Frequenz der Wechselspannung liegt bevorzugt im Bereich von mehr als 10 kHz, besonders bevorzugt bei ca. 50 kHz. Es können ein oder mehrere Paare von gleichartigen
15 oder auch verschieden gestalteten Elektroden vorgesehen sein, die mit der Wechselspannung beaufschlagt werden. Es sind auch Anordnungen verwendbar, bei denen mehrere, beispielsweise drei Elektroden, wechselseitig umlaufend mit Spannungspulsen beaufschlagt werden.

20 Die notwendigen Überlegungen für die Einstellung der Prozeßparameter lassen sich für ein Materialsystem beispielhaft anhand von Fig. 1 erklären. Die Abbildung zeigt das experimentell ermittelte Nichtgleichgewichtsphasendiagramm des Systems TiN-AlN. Obwohl TiN und AlN keine Löslichkeit unter Gleichgewichtsbedingungen aufweisen, kann unter den Nichtgleichgewichtsbedingungen der PVD eine weite Löslichkeit der beiden Phasen erzielt
25 werden. Dieser Effekt beruht auf der gleichgewichtsfernen Prozeßführung die zur Ausbildung einer metastabilen Phase in einem lokalen, kinetisch bedingten Energieminimum führt. Das Phasendiagramm von Fig.1 zeigt einen Bereich I von NaCl-Struktur (Arbeitspunkte mit ausgefüllten Quadraten), einen Bereich II von Wurtzit-Struktur (gekreuzte Quadrate) und einen Mischbereich III (Kreise). Da bislang nur leitfähige Schichten (NaCl-
30 Struktur) abgeschieden werden konnten, liegt der maximale Al-Gehalt von (Ti,Al)N-Schichten bislang bei etwa 65 Mol-% AlN. Bei höheren Gehalten bildet sich die elektrisch nicht leitfähige Wurtzitstruktur des AlN aus. Bei den bisher im DC-PVD-Verfahren abgeschiedenen Schichten des Materialsystems Ti-Al-N konnte eine durch die Schichtleitfähig-

keit bedingte Barriere bei einer Zusammensetzung von etwa 65 Mol% AlN nicht überwunden werden.

5 Es hat sich herausgestellt, daß die oben beschriebenen Schichten, wenn mit dem bevorzugt vorgeschlagenen PVD-Verfahren hergestellt wurden, bei dem die Elektroden mit einer bipolar gepulsten Spannung beaufschlagt werden, von sich aus in der bevorzugten feinkörnigen, nanokristallinen Struktur (zu unterscheiden von homogenem, strukturiertem Kristallwachstum) entstehen.

10 Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von Figuren näher beschreiben. Hierbei zeigen

Fig. 1 das experimentell ermittelte Phasendiagramm des Materialsystems (Ti, Al)-N;

15 Fig. 2 eine schematische Darstellung von Elementen einer PVD-Beschichtungsanlage;

Fig. 3 ein Diagramm mit Darstellung der Ionisierung am Substrat;

Fig. 4 ein Diagramm eines Röntgenbeugungsspektrums;

Fig. 5 einen Querbruch durch ein beschichtetes Substrat.

20

Elektrisch isolierende Verschleißschutzschichten werden mit dem vorgeschlagenen Verfahren bzw. der vorgeschlagenen Vorrichtung erzeugt, indem in einer PVD-Beschichtungsanlage zwischen Elektroden ein Plasma erzeugt wird. Die Elektroden, die mit Wechselspannung betrieben (bspw. bipolar gepulst) werden sind mit Targets be-
25 stückt, die die abzuscheidenden Elemente enthalten. Diese sind Aluminium und ein oder mehrere weitere Metalle der vorgenannten Gruppe. Dem Plasma der Beschichtungsatmosphäre wird zudem Stickstoff zugeführt. Die Prozeßparameter werden so eingestellt, daß auf dem Substrat Schichten geringer Leitfähigkeit abgeschieden werden. Bevorzugt geschieht dies, indem die Parameter so eingestellt werden, daß ein Anteil an Al-N in
30 Wurzit-Struktur abgeschieden wird.

Ausgehend von diesen Angaben ist der Fachmann in der Lage, die entsprechenden Parameter so einzustellen, daß eine Schicht mit den gewünschten Eigenschaften abge-

- 8 -

- schieden wird. Hierzu wird er für das jeweils gewählte Matrialsystem das Phasendiagramm des gewählten Systems betrachten und die Zusammensetzung der Beschichtungsatmosphäre und die Substrattemperatur so einstellen, daß ein gewünschter Arbeitspunkt in diesem Diagramm erreicht wird, an dem die Struktur der abgeschiedenen Schicht wie gewünscht so ist, daß die Schicht geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Für das bevorzugte System (Ti,Al)N beispielsweise ist in Fig. 1 das Phasendiagramm dargestellt. Die möglichen Arbeitspunkte für die Abscheidung von Schichten geringer Leitfähigkeit wären hier in den Bereichen II oder III (Kreise oder gekreuzte Quadrate).
- 10 Dem Fachmann ist bekannt bzw. er kann durch wenige zielgerichtete Versuche herausfinden, wie die Zusammensetzung der Beschichtungsatmosphäre in jeweils gewünschter Weise beispielsweise durch die Zusammensetzung der Targets und die Menge der zugeführten gasförmigen Bestandteile beeinflußt werden kann. Die Substrattemperatur kann beispielsweise durch die den Elektroden zugeführte elektrische Leistung und/oder
- 15 durch externe zusätzliche Heizung beeinflußt werden.

Fig. 2 zeigt in symbolischer Darstellung ein Beispiel von Elementen einer PVD-Beschichtungsanlage. In einer Beschichtungskammer 10 unter niedrigem Druck sind eine Anode 12 und vier Kathoden 14 sowie ein Substrat-Halter 16 angeordnet. Über einen Gaseinlaß 18 wird ein Arbeitsgas (bevorzugt Argon) zugeleitet. Die Kathoden 14 sind als Magnetron-Kathoden ausgebildet. Alternativ können einige der Elektroden auch als Dioden-Kathoden ausgebildet sein. Die Elektroden 14 weisen jeweils Targets 20 auf, die als Platten aus zu zerstäubendem Material ausgebildet sind. Für das System (Ti,Al)N beispielsweise, besteht das Material der Platten Ti, wobei Al in Form von Stopfen in Bohrungen der Titan-Platte eingesetzt ist.

20

25

Die Targets können auch beispielsweise als Aluminiumplatte mit Bohrungen ausgebildet sein, wobei in die Bohrungen Stopfen aus dem weiteren Material oder den weiteren Materialien eingesetzt werden. Ebenso können Verbundtargets aus den beiden Materialien verwendet werden, oder Sintermaterialien. Schließlich können auch mehrere Targets verwendet werden, von denen bspw. bei (Ti-Al)-N beispielsweise mindestens eines aus Ti und mindestens ein weiteres aus Al besteht.

30

Im Betrieb der beispielhaft gezeigten Anlage liegt eine bipolar gepulste Spannung von beispielsweise etwa 500 Volt zwischen jeweils zwei Kathoden 14. Ionen des Arbeitsgases, beispielsweise Ar, werden wechselweise zwischen jeweils zwei Targets beschleunigt und zerstäuben diese. Zusätzlich wird gasförmiger Stickstoff durch den Gaseinlaß 18 zugeführt.

5 Unter dem Einfluß der elektrischen und magnetischen Felder im Bereich vor den Kathoden 14 kommt es zur Ausbildung einer Beschichtungsatmosphäre in Form eines Plasmas.

Besonders gute Ergebnisse wurden hierbei mit einem sehr dichten Plasma, d.h. mit einer hohen Ionisation erzielt. Es hat sich gezeigt, daß mit einer erhöhten Ionisation ein besonders feinkristallines Gefüge zu erzielen ist. Bei einem Betrieb der Elektroden 14 mit einer

10 bipolaren Wechselspannung werden die Ionen im Plasma wechselseitig in beide Richtungen beschleunigt, wodurch es zu einer erhöhten Ionisation kommt. Fig. 3 zeigt die Energieverteilung von Ti^+ -Ionen im Plasma, einmal bei einem konventionellen DC-Prozeß (untere Kurve) und bei dem vorgeschlagenen Prozeß mit gepulster Wechselspannung an den

15 Elektroden. Das gezeigte Beispiel ist an einer Anlage von Typ CC800 der Anmelderin gemessen mit vier Ti-Al Targets in einer Ar/N Atmosphäre, betrieben mit einer elektrischen Leistung von 16kW.

Die Beschichtungsatmosphäre enthält die zugeführten gasförmigen Bestandteile, darunter

20 Stickstoff, sowie die zerstäubten Bestandteile der Targets 20. Die jeweilige Zusammensetzung der Beschichtungsatmosphäre ist hierbei von den Zerstäubungsraten der Targetmaterialien sowie vom eingestellten Gasfluß abhängig. Sie kann beeinflusst werden durch geeignete Wahl des Materials der Targets 20 (d.h. durch die freie Oberfläche der Teile aus den jeweiligen Materialien, unter Beachtung der Abstäubrate), aber auch durch unterschiedliche Zugabe gasförmiger Bestandteile. Beispielsweise ist bekannt, daß sich bei hohen

25 Al-Gehalten im Target 20 eine sog. „Vergiftung“ (d.h. Bildung eines elektrisch nicht leitfähigen Nitrids bereits auf dem festen Target-Material) eines Targets 20 ergibt. Da der Grad der Vergiftung die Abstäubrate am vergifteten Target maßgeblich beeinflusst, kann so durch gezielte Ausnutzung der Vergiftung die Abstäubrate für die Elemente und damit die Zusammensetzung der Beschichtungsatmosphäre verändert werden.

30

Die Elemente der Beschichtungsatmosphäre lagern sich auf den Substraten, d.h. auf am Substrat-Halter angebrachten Werkstücken wie Bohrer, Wendeschneidplatten etc., ab.

- 10 -

Hierbei wird in an sich bekannter Weise zwischen den Substraten und dem Plasma eine Potentialdifferenz erzeugt, beispielsweise durch eine Spannungsquelle zwischen dem Substrat-Halter und der Wandung der Vakuumkammer 10. Aufgrund der Bias-Spannung kommt es auch auf dem Substrat zu einem Bombardement mit Ionen des Arbeitsgases, was
5 zum teilweisen Abtrag der Schicht und im Ergebnis zu einer Verbesserung der abgelagerten Schicht führt.

Führt man eine derartige Beschichtung kontinuierlich durch, so entsteht auf der Oberfläche eines Substrates eine Schicht, die überwiegend aus den Elementen des verwendeten
10 Materialsystems besteht.

Nachfolgend werden einige Beispiele für Beschichtungsvorgänge und hierdurch erzeugte Schichten gegeben. Die Beispiele beziehen sich auf eine PVD-Beschichtungsanlage vom Typ CC800 der Anmelderin. Als Prozeßgase wird Argon, als reaktives Gas Stickstoff verwendet. Es werden vier Magnetron-Kathoden aus dem jeweils gewählten Target-Material benutzt. Das Potential des Substrats wird so eingestellt, daß gegenüber der Kammerwand eine Bias-Spannung anliegt. Die Beschichtungsvorrichtung nimmt elektrische Leistung, im folgenden als "Kathodenleistung" bezeichnet, auf (resultierend aus der jeweiligen Spannung zwischen Anoden und Kathoden sowie dem Ionenstrom) wobei
15 eine Leistungsregelung die jeweilige Leistung auf einen gewünschten Wert regelt. Infolge der zugeführten elektrischen Leistung stellt sich eine Substrattemperatur ein, die durch die Anlage gemessen wird. Durch eine zusätzliche elektrische Heizung kann die Substrattemperatur erhöht werden. In der WO 98/46807 ist eine Vorrichtung zur PVD-Beschichtung hinsichtlich der einzustellenden Spannungen bzw. Potentiale erläutert,
20 was hier ausdrücklich mit einbezogen wird.

Beispiel 1

Auf Hartmetall-Wendeschneidplatten soll eine hoch Al-haltige, d.h. nichtleitende (Ti,Al,Cr)N-Schicht im PVD-Verfahren abgeschieden werden. Bei einer Anlage des Typs
30 CC800 wird ein Argon-Fluß von 250 ml pro Minute und ein Stickstofffluß von 90 ml pro Minute eingestellt. Die Kathoden werden mit Targets in Form einer Ti-Platte bestückt, wobei in runde Bohrungen der Platte 50 Al-Einsätze und 12 Cr-Einsätze eingebracht wurden. Die Gesamtfläche der Platte beträgt 500 x 88 mm, der Durchmesser der Einsätze

jeweils 12 mm.

Die Kathoden werden mit einer bipolaren, mit einer Frequenz von 30 kHz gepulsten Spannung betrieben. Es wird eine Leistung von 8 kW für jede der vier Magnetronkathoden, d.h. insgesamt 32 kW eingestellt. Die Spannung der Magnetronkathoden beträgt im Sputterzyklus hierbei etwa 500 V. Hieraus ergibt sich bei der verwendeten Anlage eine Substrattemperatur von 470° C, bei der eine Mischung aus kubischem und hexagonalem (Ti,Cr,Al)N abgeschieden wird. Aus den eingestellten Parametern resultiert eine Schichtrate von etwa 1,5 µm/h.

10

Der Al-Gehalt der Schicht beträgt ca 70 Mol-% AlN, der Cr-Gehalt etwa 5 At.-%. Es bildet sich eine zweiphasige Schicht aus hexagonaler und kubischer Phase aus. Die Leitfähigkeit einer 3 µm dicken Schicht auf einem gut elektrisch leitfähigen Hartmetallsubstrat beträgt bei Messung mit einem Ohm-Meter bei einem Prüfspitzenabstand von ca. 1cm mehr als 500 Ohm. Die Härte der hergestellten Schicht beträgt ca. 2800 HV.

15

Beispiel 2

Auf Hartmetall-Wendeschneidplatten soll eine hoch Al-haltige, d.h. nichtleitende (Ti,Al)N-Schicht im PVD-Verfahren abgeschieden werden. Bei einer Anlage des Typs CC800 wird ein Argon-Fluß von 250 ml pro Minute und ein Stickstofffluß von 90 ml pro Minute eingestellt. Zwei der Kathoden werden mit Targets in Form einer Aluminiumplatte, die anderen beiden Kathoden mit Targets in Form einer Ti-Platte mit 48 Al-Einsätzen bestückt. Hierbei sind die Abmessungen der Platte und der Einsätze analog zum ersten Beispiel.

20

Die Kathoden werden bipolar im Pulsbetrieb bei einer Frequenz von 50 kHz betrieben. Es wird eine Leistung von 8 kW für jede der vier Magnetronkathoden, d.h. insgesamt 32 kW eingestellt. Hieraus resultiert eine Substrattemperatur von 480° C, bei der eine Mischung aus kubischem und hexagonalem (Ti,Al)N abgeschieden wird. Aus den eingestellten Parametern resultiert eine Schichtrate von etwa 1,5 µm/h.

25

30

Der Al-Gehalt der Schicht beträgt ca 80 Mol-% AlN. Es bildet sich eine zweiphasige Schicht aus hexagonaler und kubischer Phase aus. Die Leitfähigkeit einer 3 µm dicken Schicht auf einem elektrisch leitfähigen Hartmetallsubstrat beträgt bei Messung mit einem Ohm-Meter

bei einem Prüfspitzenabstand von ca. 1cm mehr als 1000 Ohm. Die Härte der hergestellten Schicht beträgt ca. 3000 HV.

5 Fig. 4 zeigt das Röntgenbeugungsspektrum der Schicht. Deutlich erkennbar sind die Peaks der Wurzit-Struktur des AlN: AlN (002) bei einem d-Wert von 2,49 (hier allerdings überlagert von einem Peak der vom Substrat herrührt), AlN (102) bei $d=1,83$ und AlN (103) bei $d=1,41$.

10 Fig. 5 zeigt einen Querbruch durch den beschichteten Körper. Sichtbar ist die Oberfläche eines Substrats 22. Darauf ist eine Ti-Al-N Schicht 24 aufgebracht. Die Schicht 24 weist keine Textur aus stengelförmig von der Substratoberfläche nach oben wachsenden Kristalliten auf. Die Kristalliten sind sehr klein und zeigen keine erkennbare Struktur.

Ansprüche

1. Körper mit
- 5 - einem Substrat (22) und einer oder mehreren auf dem Substrat (22) aufgebracht
 Schichten (24),
- wobei mindestens eine der Schichten (24) aus einem Material gebildet ist,
- das überwiegend aus einem System besteht aus den Elementen
- Stickstoff,
- 10 - Aluminium
- und einem oder mehreren weiteren Elementen,
- wobei das oder die weiteren Elemente die Eigenschaft haben, daß sie
 kubische Nitride in NaCl-Struktur ausbilden,
- und wobei die Schicht (24) eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist.
- 15
2. Körper nach Anspruch 1, bei dem
- der spezifische elektrische Widerstand der Schicht (24) mindestens 1 Ωm
 beträgt,
- bevorzugt mindestens 1E3 Ωm .
- 20
3. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- der spezifische elektrische Widerstand der Schicht (24) mindestens 100-
 fach, bevorzugt mehr als 1000-fach so groß ist wie der spezifische elektrische
 Widerstand des Substrats (22).
- 25
4. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- im Röntgendiffraktogramms der Schicht die Reflexe der Wurzitstruktur des
 AlN auftreten.
- 30
5. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- die Schicht (24) eine Dicke von 1 bis 20 μm , bevorzugt von 2 bis 6 μm auf-
 weist.
6. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- 14 -

- das weitere Element oder die weiteren Elemente aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind: Am, Ce, Cr, Cm, Er, Eu, Gd, Hf, La, Lu, Mo, Mn, Nb, Nd, Np, Pa, Pr, Pu, Re, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Tc, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zr.

5 7. Körper Anspruch 6, bei dem

- das weitere Element oder die weiteren Elemente aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind: Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, V, W, Mo, Cr, Re, Mn.

8. Körper einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- 10 - das System aus der folgenden Gruppe von Systemen ausgewählt ist:
 - Ti-Al-N,
 - Zr-Al-N,
 - Vn-Al-N,
 - Ti-Zr-Al-N,
 - 15 - Ti-Hf-Al-N,
 - Ti-Ta-Al-N,
 - Ti-Nb-Al-N,
 - Ti-V-Al-N,
 - Ti-W-Al-N,
 - 20 - Ti-Mo-Al-N,
 - Ti-Cr-Al-N.

9. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- die Schicht überwiegend aus dem Materialsystem Ti-Al-N besteht,
- 25 - wobei der Al-N Anteil bei mehr als 65 Mol-%,
- bevorzugt bis zu 80 Mol-% liegt.

10. Körper nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- die Schicht (24) nanokristalline Struktur aufweist,
- 30 - mit Kristalliten einer Größe von nicht mehr als 500 nm, bevorzugt nicht mehr als 100 nm.

- 15 -

11. Verfahren zum Beschichten eines Körpers, bei dem
- in einer Beschichtungsvorrichtung (10) Elektroden (14,20) mit Wechselspannung betrieben und zerstäubt werden, wobei eine Beschichtungsatmosphäre als Plasma erzeugt wird,
 - 5 - wobei mindestens eine erste Elektrode (20) mindestens teilweise aus Aluminium besteht,
 - und die erste und/oder mindestens eine zweite Elektrode (20) mindestens teilweise aus einem oder mehreren weiteren Elementen besteht,
 - wobei das oder die weiteren Elemente die Eigenschaft haben, daß sie kubi-
 - 10 sche Nitride in NaCl-Struktur ausbilden,
 - und wobei der Beschichtungsvorrichtung (10) Stickstoff zugeführt wird,
 - und ein Substrat (22) im Bereich der Beschichtungsatmosphäre so angeordnet wird, daß eine Abscheidung von Elementen der Beschichtungsatmosphäre als Schicht (24) auf dem Substrat (22) stattfindet,
 - 15 - wobei die Prozeßparameter so eingestellt werden, daß die auf dem Substrat (22) abgeschiedene Schicht (24) eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Fig. 1

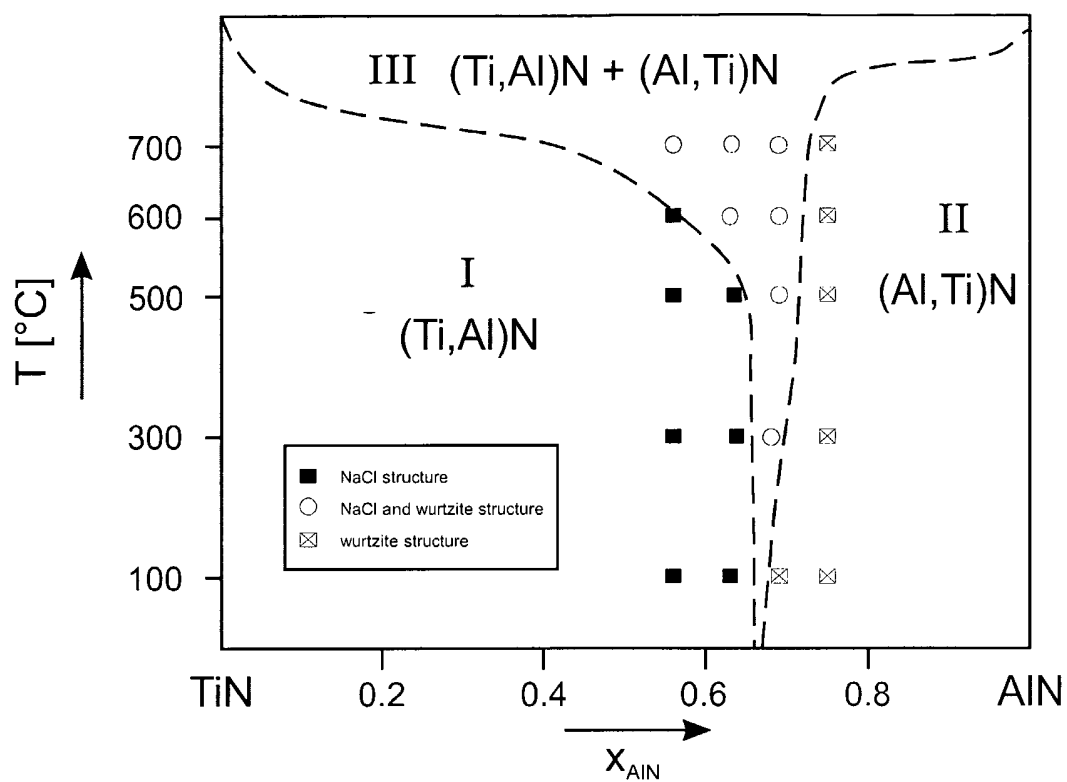


Fig. 2

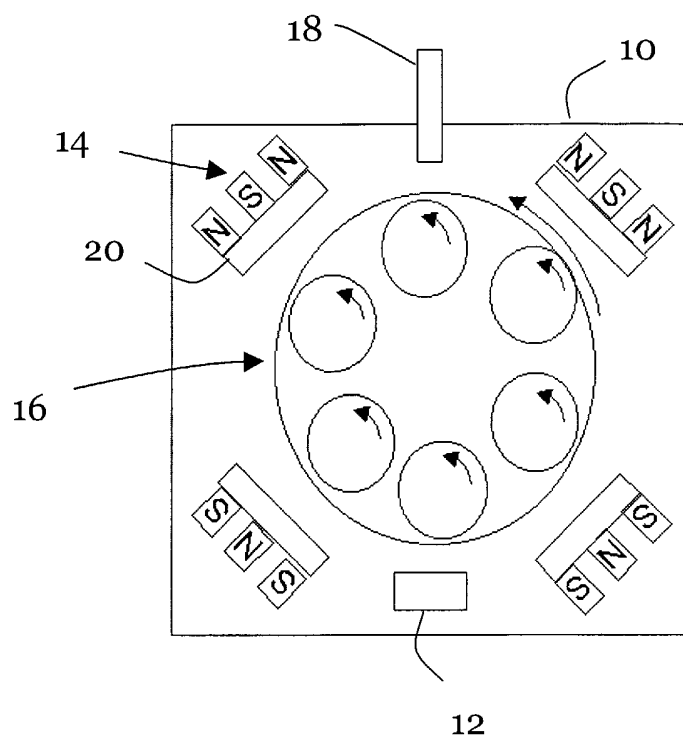


Fig. 3

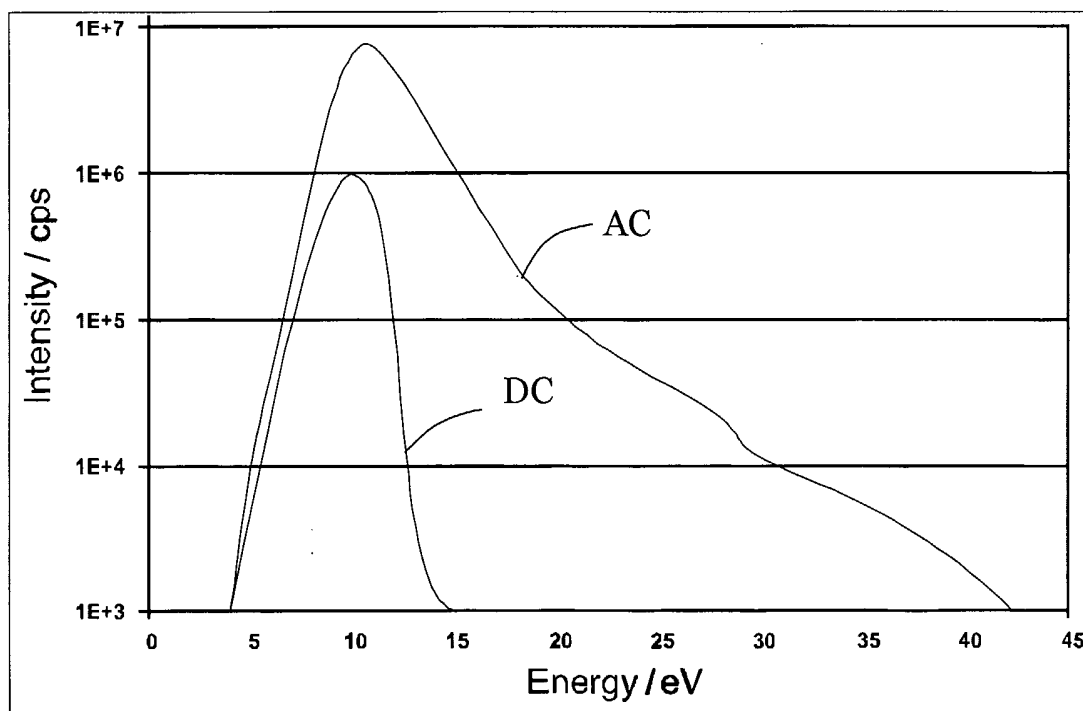


Fig. 4

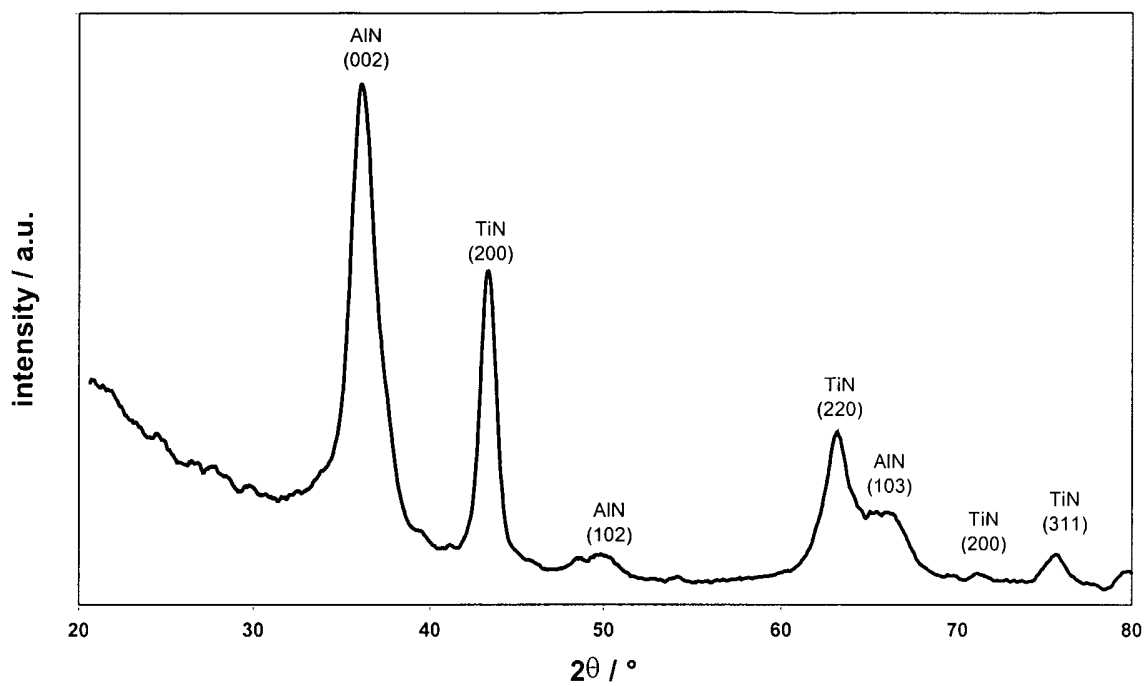


Fig. 5

