

Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften bei der reaktiven Plasmasynthese von Hartstoffschichten

Martin Gottfried Engels

Juli 2019

Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 56

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

Partner im
LABORATORIUM
FÜGETECHNIK
OBERFLÄCHENTECHNIK



**Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften bei
der reaktiven Plasmasynthese von Hartstoffschichten**

**Correlation of Plasma and Coating Properties
for the Reactive Plasma Deposition of Hard Coatings**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Martin Gottfried Engels

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Awakowicz

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 2019

Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 56

Martin Gottfried Engels

**Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften
bei der reaktiven Plasmasynthese
von Hartstoffschichten**

Shaker Verlag
Düren 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2019)

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6794-1

ISSN 1864-0796

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin für die Unterstützung meiner Arbeit und die Möglichkeit, die Dissertation während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Oberflächentechnik (IOT) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen anzufertigen. Darüber hinaus möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Awakowicz für die Übernahme des Zweitgutachtens und bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Hopmann für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses bedanken.

Die vorliegende Dissertation basiert auf Forschungsarbeiten, die im Rahmen der zweiten Phase des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten transregionalen Sonderforschungsbereichs SFB-TR 87 „Gepulste Hochleistungsplasmen zur Synthese nanostrukturierter Funktionsschichten“ (DFG SFB TRR87/2) im Teilprojekt C6 „Auswirkungen von Plasmaeigenschaften auf Beschichtungseigenschaften in gepulsten Hochleistungsplasmen“ sowie in Kooperation mit weiteren Teilprojekten durchgeführt wurden. Für die finanzielle Unterstützung der DFG sei an dieser Stelle gedankt. Ein besonderer Dank gilt auch Dr. Ante Hecimovic, Julian Held, Dr.-Ing. Dario Grochla, Lars Banko und Stefan Ries von der Ruhr-Universität Bochum (RUB) für die gemeinsamen Messreihen und hilfreichen Diskussionen im Rahmen des SFB-TR 87. Hervorzuheben ist auch die Unterstützung von Malte Schmachtenberg sowie den Kollegen vom Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) der RWTH Aachen am Rasterelektronenmikroskop.

Ein großer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Kollegen am IOT, mit denen ich die Möglichkeit hatte zusammenzuarbeiten. Insbesondere möchte ich meinem aktuellen Oberingenieur Dr.-Ing. Tobias Brögelmann für das stets große Vertrauen und die umfangreiche Unterstützung meiner Arbeiten danken. Darüber hinaus danke ich auch meinem ehemaligen Oberingenieur Dr.-Ing. Nazlim Bagcivan für das entgegengebrachte Vertrauen in meiner Anfangszeit am IOT. Ein großer Dank für die immer freundschaftliche und konstruktive Zusammenarbeit gilt besonders auch meinem aktuellen Gruppenleiter Nathan C. Kruppe. Darüber hinaus möchte ich mich bei meinem ehemaligen Gruppenleiter Christian Kalscheuer und den Kollegen aus den PVD-Gruppen Dr.-Ing. Mostafa Arghavani, Marco Carlet, Dennis Hoffmann, Tiancheng Liang, Mona Naderi, Christoph Schulze, Matthias Thiex und Martin Welters für die Unterstützung sowie die schöne Zusammenarbeit und gemeinsamen Erlebnisse

Danksagung

bedanken. Das Gleiche gilt auch für meine langjährigen Weggefährten am IOT Leonid Gerdt, Martin Knoch, Tim Königstein, Xifang Liao, Dr.-Ing. Mehmet Öte, Ludwig Pongratz, Jan Sommer, Dr.-Ing. Stefanie Wiesner und Wolfgang M. Wietheger. Für die administrative und technische Unterstützung danke ich darüber hinaus Anke Lück, Nevila Sinani, Ilona Wolf und Jutta Ziemes sowie Dirk Grünhagen, Thomas Offermann, Lore Stalpers, Wulf Brökel, Felix Dudzic und Uwe Werner. Auch meinen studentischen Hilfskräften Alexander Seidl und Daniel Weidner gilt für die tatkräftige Unterstützung ein großer Dank.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meiner Familie für die stete Unterstützung meines Werdegangs. Besonders meinen Eltern Claudia und Hubert Engels möchte ich dafür danken, dass sie mir das Studium ermöglicht haben. Abschließend gilt mein größter Dank meiner Frau Jessica dafür, dass sie mich immer uneingeschränkt unterstützt und sowohl die guten als auch die schlechten Phasen in Studium und Promotion gemeinsam mit mir durchgestanden hat. Ohne Dich hätte ich das nicht geschafft.

Zusammenfassung

Die Entwicklung industrieller Physical Vapour Deposition (PVD)-Prozesse zur Herstellung von Beschichtungen für Werkzeuge und Bauteile ist üblicherweise äußerst komplex. Speziell bei der Verwendung von Hochleistungsplasmen beim High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS) oder für hybride Prozesse unter simultaner Verwendung des direct current Magnetron Sputtering (dcMS) und HPPMS ergibt sich aus der Vielzahl an einstellbaren Prozessparametern eine große Anzahl an Freiheitsgraden für die Prozessgestaltung und Schichtentwicklung. Die Plasmadiagnostik ist ein geeigneter Ansatz, um eine effizientere und ökonomischere Entwicklung industrieller Beschichtungsprozesse zu realisieren. Hieraus kann eine deterministische Beschreibung der Einflüsse der Prozessparameter auf die Plasmeeigenschaften erarbeitet werden. Diese können mit den Resultaten von ausgewählten Beschichtungsprozessen korreliert werden. Hierzu existieren bereits vielfältige Erkenntnisse, die sich jedoch meist auf den Labormaßstab oder einfache Beschichtungen beschränken. Diese lassen sich nur schwer auf industrielle Prozesse oder komplexe Schichtsysteme übertragen.

Zur Lösung dieser Probleme werden in dieser Arbeit Erkenntnisse zu deterministischen Zusammenhängen zwischen Plasma- und Schichteigenschaften in industriellen Beschichtungsprozessen vorgestellt. Die Arbeiten orientieren sich an der Anwendung von beschichteten Komponenten für die Kunststoffverarbeitung. Als Schichtsysteme werden Hartstoffschichten im System Cr-Al-O-N betrachtet. Basierend auf den Anforderungen an diese Schichtsysteme werden gezielt Erkenntnisse zum Einfluss der Prozessparameter auf ausgewählte Plasma- und Schichteigenschaften sowie deren Korrelationen erarbeitet. Zu diesem Zweck werden insbesondere Methoden zur Plasmadiagnostik in reaktiven HPPMS- und dcMS/HPPMS-Prozessen im industriellen Maßstab entwickelt. Dabei stehen eine Durchführung von substratseitiger Plasmadiagnostik unter Verwendung der Biasspannung sowie die Möglichkeit zur orts aufgelösten Analyse von Prozessen mit mehreren Kathoden im Fokus. Bei der Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften erfolgen die Arbeiten sowohl für einfache als auch für komplexe Geometrien. Abschließend das Potential von künstlichen neuronalen Netzwerken (KNN) zur Analyse der stark nichtlinearen und daher nicht durchgängig deterministisch beschreibbaren Zusammenhänge zwischen den Plasma- und Schichteigenschaften für mehrere variierende Prozessparameter evaluiert. Diese Arbeiten haben das Ziel, die Entwicklung von industriellen Beschichtungsprozessen durch die Prognose von Prozessparametern aus Plasmeeigenschaften mittels der kognitiven Verknüpfung eines KNN maßgeblich zu vereinfachen.

Abstract

The development of industrial physical vapour deposition coating processes for the deposition of functional coatings for tools and components is usually extremely complex. Especially when using high-performance plasmas for High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS) or for hybrid processes with simultaneous use of direct current Magnetron Sputtering (dcMS) and HPPMS, the large number of adjustable process parameters results in a large number of degrees of freedom for process design and coating development. The plasma diagnostics is a suitable approach for realizing a more efficient and economical development of industrial coating processes without an empirical procedure. From the plasma diagnostics, a fundamental understanding of the cause-effect relationships between the process parameters and the plasma properties can be developed. The results of these investigations can be correlated with the results of selected coating processes. There are already numerous findings on the cause-effect relationships between process parameters, plasma and coating properties. However, these works are mostly limited to the laboratory scale or simple coatings, which cannot simply be transferred to industrial scale processes or complex coating systems.

For these reasons, this work will provide insights into the cause-effect relationships between plasma and coating properties in industrial coating processes. The investigations carried out are oriented towards the application of coatings for components in plastics processing. Therefore, the nitride hard coatings (Cr,Al)N and (Cr,Al)ON, which are appropriate for this application, are regarded as coating systems. Based on the requirements for coatings for components in plastics processing, specific findings on the influence of process parameters on selected plasma and coating properties and their correlations are elaborated. Especially, methods for substrate-oriented plasma diagnostics in industrial reactive HPPMS and dcMS/HPPMS processes are developed for this purpose. The focus is on the applicability of substrate bias and the possibility of spatially resolved analysis of processes with several cathodes. In the correlation of plasma and coating properties, work is also carried out for both simple and complex geometries in order to identify process parameters that enable the best possible coating homogeneity on complex components. Finally, a series of experiments is presented in which the potential of artificial neural networks to describe the strongly nonlinear relationships between plasma and coating properties is evaluated. This work aims at significantly simplifying the development of industrial coating processes by predicting process parameters from measured plasma properties.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Technik	4
2.1	Einsatz von Oberflächenbeschichtungen in der Kunststoffverarbeitung	4
2.2	Chrombasierte Hartstoffschichten	6
2.3	Grundlagen der physikalischen Gasphasenabscheidung	7
2.4	dcMS-, HPPMS- und dcMS/HPPMS-Prozesse	11
2.5	Plasmadiagnostik zur Prozesscharakterisierung	13
3	Zielsetzung und Lösungsweg	14
4	Methoden zur Plasmadiagnostik, Schichtherstellung und -analyse	15
4.1	Industrielle Beschichtungsanlage CC800/9-Modell	15
4.2	Verfahren zur Plasmadiagnostik	16
4.3	Substrate zur Abscheidung von (Cr,Al)N- und (Cr,Al)ON-Schichten	23
4.4	Verfahren zur Schichtcharakterisierung	24
4.5	Programmierung künstlicher neuronaler Netzwerke	28
5	Analyse reaktiver HPPMS-Prozesse	30
5.1	Stand der Forschung und Motivation zum HPPMS-Prozess	30
5.2	Einfluss der Pulsfrequenz auf Plasma- und Schichteigenschaften	33
5.3	Korrelation der Plasmarandschicht mit der Schichthomogenität auf komplexen Geometrien	54
5.4	Plasmadiagnostik unter Verwendung von Biasspannung	63
5.5	Zwischenfazit zum HPPMS-Prozess	85
6	Analyse reaktiver dcMS/HPPMS-Prozesse	86
6.1	Stand der Forschung und Motivation zum dcMS/HPPMS-Prozess	86
6.2	Ortsaufgelöste Analyse hybrider Beschichtungsprozesse	88
6.3	Zwischenfazit zum dcMS/HPPMS-Prozess	104

7	Korrelationsfindung mittels künstlicher neuronaler Netzwerke	105
7.1	Stand der Forschung und Motivation zu KNN	105
7.2	Training künstlicher neuronaler Netzwerke anhand von Plasma- und Schichteigenschaften des Schichtsystems (Cr,Al)ON	106
7.3	Zwischenfazit zu KNN	119
8	Zusammenfassung	120
9	Ausblick	122
10	Literaturverzeichnis	123

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Vorgehen bei der Entwicklung von PVD-Beschichtungsprozessen für Werkzeuge und Bauteile in Forschung und Praxis	1
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung einer Plastifiziereinheit in der Kunststoffverarbeitung mit Darstellung des Temperatur-, Druck- und Porositätsverlauf entlang der Extruderschnecke nach [BGB+16, Bon16]	4
Abbildung 2.2:	Schichtsystem (Cr,Al)N mit Kristallstrukturen und Grenze des Strukturübergangs in Abhängigkeit vom Al-Gehalt $x(\text{Al})$ nach [Atz89]	6
Abbildung 2.3:	Bindung auftreffender Plasmaspezies zum Substrat in Abhängigkeit der kinetischen Energie E_{kin} nach [Bob13, RV93]	8
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung eines industriellen dcMS- oder HPPMS- Beschichtungsprozesses unter Verwendung eines unbalanced Magnetron	11
Abbildung 4.1:	Schematische Darstellung der für die Plasmadiagnostik modifizierten industriellen Beschichtungsanlage CC800/9-Modell (a) und eines CrAl20-Targets (b)	16
Abbildung 4.2:	Mittels LS gemessene U-I-Kurven für dcMS- und HPPMS-Prozesse mit variierender Pulsfrequenz f und Puls-an-Zeit t_{on} sowie exemplarische Bestimmung der Plasmaparameter Elektronentemperatur T_e , Elektronendichte n_e und Plasmapotential ϕ_p für den dcMS-Prozess (schwarze Kurve)	21
Abbildung 4.3:	Schematischer Querschnitt der präparierten Hartmetalle mit Markierung der Positionen für REM- und EDX-Messungen nach [BBK+17a]	23
Abbildung 4.4:	Mikrostrukturierter Spannungssensor (a) und dessen Querschnitt (b) zur Bestimmung von Eigenspannungen in PVD-Schichten [Gro16, GBP+18]	26
Abbildung 4.5:	Schematische Darstellung eines KNN mit drei Ein- und Ausgangsneuronen sowie einem Hidden Layer mit ebenfalls drei Neuronen	28

Abbildung 5.1:	Einfluss der Metall und N-Ionenflüsse (oben) auf die Morphologie (Mitte) und Zusammensetzung (unten) von (Cr,Al)N für Puls-an-Zeiten $t_{on} = 40 \mu s$ (a) und $t_{on} = 200 \mu s$ (b) nach [BBB+16, BBG+13, KBB+13]	31
Abbildung 5.2:	Schematische Darstellung der Positionierung der OES-Kollimatoren mit Sichtlinie parallel zur HPPMS-Kathode (a), des MaSp (b) sowie der Substrate und σ -Sensoren (d) nach [BBK+17b]	34
Abbildung 5.3:	Mittels Oszilloskop gemessene Strom- (a) und Spannungskennlinien (b) der HPPMS-Kathode in (Cr,Al)N-Prozessen bei Pulsfrequenzen von $f = 300 \text{ Hz}$, $f = 500 \text{ Hz}$ und $f = 1.000 \text{ Hz}$ nach [BBK+17b]	36
Abbildung 5.4:	Mittels wellenlängenkalibrierter OES bestimmte zeitaufgelöste Linienintensitäten der Spezies Cr I (a), Cr II (b) und Ar I (c) in senkrechter Sichtlinie zur Kathode im (Cr,Al)N-Prozess mit Pulsfrequenzen von $f = 300 \text{ Hz}$ bis $f = 2.000 \text{ Hz}$ nach [BBK+17b]	37
Abbildung 5.5:	Mittels wellenlängenkalibrierter OES bestimmte zeitgemittelte und auf das jeweilige Maximum normierte Linienintensitäten aller messbaren Plasmaspezies, gemessen in substratseitiger, paralleler Sichtlinie zur Kathode, im (Cr,Al)N-Prozess mit Pulsfrequenzen von $f = 200 \text{ Hz}$ bis $f = 2.000 \text{ Hz}$ nach [BBK+17b]	38
Abbildung 5.6:	Mittels MaSp im SIMS-Modus substratseitig gemessene IEDF der Metall- (a-d) und Gasspezies (e-h) im HPPMS-Prozess mit Pulsfrequenzen von $f = 300 \text{ Hz}$ bis $f = 2.000 \text{ Hz}$ nach [BBK+17b]	40
Abbildung 5.7:	Mittels MaSp im SIMS-Modus substratseitig gemessene, logarithmisch aufgetragene relative Ionenflüsse J_x aller Plasmaspezies (a) sowie Ionenflussverhältnisse (b) im HPPMS-Prozess mit $f = 200 \text{ Hz}$ bis $f = 2.000 \text{ Hz}$ nach [BBK+17b]	42
Abbildung 5.8:	Mit REM analysierte Morphologie im Querbruch des mittels HPPMS mit Pulsfrequenzen $f = 300 \text{ Hz}$ bis $f = 2.000 \text{ Hz}$ auf X42Cr13 abgeschiedenen (Cr,Al)N nach [BBK+17b]	44
Abbildung 5.9:	Aus REM-Querbruchbildern abgeleitete Abscheiderate R von mittels HPPMS mit Pulsfrequenzen $f = 300 \text{ Hz}$ bis $f = 2.000 \text{ Hz}$ auf X42Cr13 abgeschiedenem (Cr,Al)N nach [BBK+17b]	46

Abbildung 5.10:	Mit GDOES bestimmte chemische Zusammensetzung x sowie Al/Cr-Verhältnis von mittels HPPMS mit Pulsfrequenzen $f = 300$ Hz bis $f = 2.000$ Hz auf X42Cr13 abgeschiedenem (Cr,Al)N nach [BBK+17b]	47
Abbildung 5.11:	Aus σ -Sensoren ermittelte Eigenspannungen σ der mittels HPPMS mit Pulsfrequenzen $f = 300$ Hz bis $f = 2.000$ Hz auf X42Cr13 abgeschiedenen (Cr,Al)N-Schichten nach [BBK+17b]	48
Abbildung 5.12:	Mittels Synchrotron-XRD gemessene Beugungsmuster der CrN-Phase des mittels HPPMS mit Pulsfrequenzen $f = 300$ Hz bis $f = 2.000$ Hz auf X42Cr13 abgeschiedenen (Cr,Al)N nach [BBK+17b]	50
Abbildung 5.13:	Aus Synchrotron-XRD-Spektren abgeleitetes Verhältnis der (111)- zur (200)-Orientierung der CrN-Phase von mittels HPPMS mit $f = 300$ Hz bis $f = 2.000$ Hz auf X42Cr13 abgeschiedenem (Cr,Al)N nach [BBK+17b]	51
Abbildung 5.14:	Mit NI gemessene Eindringhärte H_{IT} und -modul E_{IT} der mittels HPPMS mit Pulsfrequenzen $f = 300$ Hz bis $f = 2.000$ Hz auf X42Cr13 abgeschiedenen (Cr,Al)N-Schichten	52
Abbildung 5.15:	Schematische Darstellung der Positionierung der LS (a) und der Substrate (b) vor der dcMS- bzw. HPPMS-Kathode bei der Abscheidung von (Cr,Al)N nach [BBK+17a]	55
Abbildung 5.16:	Aus LS-Messungen ermittelte Randschichtdicke s_D , Elektronentemperatur T_e und Elektronendichte n_e für dcMS- und HPPMS-Prozesse mit Pulsfrequenzen $f = 500$ Hz bis $f = 2.000$ Hz und Puls-an-Zeiten $t_{on} = 40$ μ s bis $t_{on} = 200$ μ s sowie Biasspannung $U_B = 0$ V nach [BBK+17a]	57
Abbildung 5.17:	REM-Morphologie im Querbruch des mittels dcMS und HPPMS mit variierender Pulsfrequenz f und Puls-an-Zeit t_{on} und Biasspannung $U_B = -50$ V auf Hartmetallen mit einem Schnitt mit einer Breite von 0,75 mm abgeschiedenen (Cr,Al)N nach [BBK+17a]	59
Abbildung 5.18:	Korrelation der Randschichtdicke s_D mit aus REM-Querbruchbildern abgeleiteten Abscheiderate Verhältnissen R_S/R_{OF} und R_f/R_{OF} von mittels dcMS und HPPMS mit variierender Pulsfrequenz f und Puls-an-Zeit t_{on} auf Hartmetallen abgeschiedenem (Cr,Al)N nach [BBK+17a]	60

Abbildung 5.19:	Korrelation der Randschichtdicke s_D mit dem aus EDX-Messungen berechneten Al/Cr-Verhältnis an der Oberfläche und Flanke des mittels dcMS und HPPMS mit variierender Pulsfrequenz f und Puls-an-Zeit t_{on} auf Hartmetallen abgeschiedenen (Cr,Al)N nach [BBK+17a]	61
Abbildung 5.20:	Schematische Darstellung der Positionierung der LS (a), des MaSp (b), des OES-Kollimators (c) sowie des GFA-Sensors, der Substrate und σ -Sensoren (d) vor der HPPMS-Kathode bei der Abscheidung von (Cr,Al)N unter Verwendung von Biasspannung nach [BBK+18c]	64
Abbildung 5.21:	Aus LS-Messungen ermittelte Randschichtdicke s_D , Elektronentemperatur T_e und Elektronendichte n_e für HPPMS-Prozesse mit Biasspannungen $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V nach [BBK+18c]	67
Abbildung 5.22:	Mit GFA bestimmte zeitaufgelöste mittlere Ionenenergie E_i aller Plasmaspezies im Zeitraum von $t = 0$ μ s bis $t = 200$ μ s nach Beginn des HPPMS-Pulses im (Cr,Al)N-Prozess mit Biasspannungen $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V	68
Abbildung 5.23:	Mit GFA bestimmte zeitaufgelöste Ionenstromdichte ρ_i aller Plasmaspezies im Zeitraum von $t = 0$ μ s bis $t = 200$ μ s nach Beginn des HPPMS-Pulses im (Cr,Al)N-Prozess mit Biasspannungen $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V	69
Abbildung 5.24:	Mittels MaSp im SIMS-Modus gemessene zeitgemittelte IEDF der Plasmaspezies Cr^+ (a), Cr^{++} (b), Al^+ (c), Al^{++} (d), Ar^+ (e), Ar^{++} (f), N_2^+ (g), N^+ (h) im (Cr,Al)N-Prozess mit $U_B = 0$ V und $U_B = -250$ V nach [BBK+18c]	70
Abbildung 5.25:	Mittels MaSp im SIMS-Modus gemessene, logarithmisch aufgetragene relative Ionenflüsse J_x aller Plasmaspezies (a) sowie Ionenflussverhältnisse (b) im HPPMS-Prozess mit $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V nach [BBK+18c]	72
Abbildung 5.26:	Mittels wellenlängenkalibrierter OES bestimmte zeitgemittelte und auf das jeweilige Maximum normierte Linienintensitäten der Spezies Cr I, Cr II, Al I, Ar I, Ar II und N I (a) sowie relative Linienintensitäts-Verhältnisse Al I/Cr I, Cr II/Cr I und Ar II/Ar I (b), gemessen in paralleler Sichtlinie zur HPPMS-Kathode im (Cr,Al)N-Prozess mit Biasspannungen $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V nach [BBK+18c]	74

Abbildung 5.27:	REM-Morphologie im Querbruch des mittels HPPMS mit $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V auf Hartmetallen mit einem Schnitt mit einer Breite von 0,75 mm abgeschiedenen (Cr,Al)N nach [BBK+18c]	77
Abbildung 5.28:	Aus REM-Querbruchbildern abgeleitete Abscheiderate R an Schnitt, Oberfläche und Flanke sowie Verhältnis R_s/R_{OF} von mittels HPPMS mit Biasspannungen $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V auf Hartmetallen abgeschiedenem (Cr,Al)N nach [BBK+18c]	78
Abbildung 5.29:	Mit GDOES bestimmte chemische Zusammensetzung x sowie Al/Cr-Verhältnis von mittels HPPMS mit Biasspannungen $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V auf Hartmetallen abgeschiedenem (Cr,Al)N nach [BBK+18c]	80
Abbildung 5.30:	XRD-Spektren mit Identifikation der kubischen CrN- und AlN-Phasen und -Kristallorientierungen des mittels HPPMS mit $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V auf Hartmetallen abgeschiedenen (Cr,Al)N nach [BBK+18c]	82
Abbildung 5.31:	Mit NI gemessene Eindringhärte H_{IT} und -modul E_{IT} der mittels HPPMS mit Biasspannung $U_B = 0$ V bis $U_B = -250$ V auf Hartmetallen abgeschiedenen (Cr,Al)N-Schichten nach [BBK+18c]	83
Abbildung 6.1:	Korrelation des mittels wellenlängenkalibrierter OES bestimmten Linienintensität-Verhältnis Al I/Cr I im Plasma mit dem Al/Cr-Verhältnis in der Beschichtung für dcMS-, HPPMS- und dcMS/HPPMS-Prozesse mit variierender Pulsfrequenz f und Puls-an-Zeit t_{on} nach [BBK+16a]	87
Abbildung 6.2:	Schematische Darstellung der orts aufgelösten Positionierung von GFA-Sensor und OES-Kollimator mit Sichtlinie senkrecht zur dcMS- bzw. HPPMS-Kathode (a) sowie der Substrate (b) in Abhängigkeit des Winkels α bei der Abscheidung von (Cr,Al)N nach [BBK+18b]	89
Abbildung 6.3:	Mit GFA gemessene normierte IEDF aller Plasmaspezies zum Zeitpunkt $t = 200$ μ s nach Beginn des HPPMS-Pulses im Hybridprozess an den Position $\alpha = 33^\circ$ vor der HPPMS-Kathode und $\alpha = 107^\circ$ vor der dcMS-Kathode nach [BBK+18b]	91

Abbildung 6.4:	Mit GFA bestimmte orts- und zeitaufgelöste Verschiebung der mittleren Ionenenergie ΔE_i aller Plasmaspezies im Zeitraum von $t = 100 \mu\text{s}$ bis $t = 2.000 \mu\text{s}$ nach Beginn des HPPMS-Pulses im Hybridprozess mit variierendem Winkel α nach [BBK+18b]	93
Abbildung 6.5:	Mit GFA bestimmte orts- und zeitaufgelöste Ionenstromdichte ρ_i aller Plasmaspezies im Zeitraum von $t = 100 \mu\text{s}$ bis $t = 2.000 \mu\text{s}$ nach Beginn des HPPMS-Pulses im Hybridprozess mit variierendem Winkel α nach [BBK+18b]	94
Abbildung 6.6:	In senkrechter Sichtlinie zu den Kathoden mittels wellenlängenkalibrierter OES gemessene Spektren im Hybridprozess an den Positionen $\alpha = 29^\circ$ vor der HPPMS-Kathode und $\alpha = 95^\circ$ vor der dcMS-Kathode nach [BBK+18b]	96
Abbildung 6.7:	Mit wellenlängenkalibrierter OES gemessene normierte Linienintensitäten von Cr I und Cr II und relative Verhältnisse Cr II/Ar II, Al I/Cr I und Cr II/Cr I, im Hybridprozess mit variierendem Winkel α nach [BBK+18b]	97
Abbildung 6.8:	Ortsaufgelöste REM-Morphologie im Querbruch des mittels des Hybridprozesses auf X42Cr13 abgeschiedenen (Cr,Al)N an den Positionen von $\alpha = 0^\circ$ (a) bis $\alpha = 50^\circ$ (g) im Einflussbereich der HPPMS-Kathode und $\alpha = 60^\circ$ (h) bis $\alpha = 140^\circ$ (o) im Einflussbereich der dcMS-Kathode nach [BBK+18b]; Beschichtungsdauer von $t = 40 \text{ min}$ für (j) bis (m), für weitere Beschichtungen $t = 80 \text{ min}$	98
Abbildung 6.9:	Aus REM-Querbruchbildern abgeleitete ortsaufgelöste Abscheiderate R von mittels des Hybridprozesses auf X42Cr13 abgeschiedenem (Cr,Al)N nach [BBK+18b]; Messunsicherheit aufgrund geringer Abweichungen nicht gezeigt	99
Abbildung 6.10:	Korrelation der Ionenstromdichte zur Zeit $t = 200 \mu\text{s}$ nach Beginn des HPPMS-Pulses und der Abscheiderate R von (Cr,Al)N auf X42Cr13 für den Hybridprozess	101
Abbildung 6.11:	Mit ESMA bestimmte chemische Zusammensetzung x und daraus abgeleitetes Al/Cr-Verhältnis sowie aus EDX-Resultaten berechnetes Al/Cr-Verhältnis des mittels des Hybridprozesses im Winkel α auf X42Cr13 abgeschiedenen (Cr,Al)N nach [BBK+18b]	102

Abbildung 7.1:	Schematische Darstellung der Positionierung des OES-Kollimators mit Sichtlinie parallel zur HPPMS-Kathode (a), des MaSp (b) sowie der Substrate (c) bei der Abscheidung von (Cr,Al)ON nach [BBK+18a]	108
Abbildung 7.2:	Mittels wellenlängenkalibrierter OES bestimmtes Linienintensitätsverhältnis I_{Al}/I_{Cr} , gemessen in paralleler Sichtlinie zur HPPMS-Kathode, im (Cr,Al)ON-Prozess mit variierender Pulsfrequenz f und Reaktivgas-Flussverhältnis $j(O_2)/j(N_2)$ nach [BBK+18a]	110
Abbildung 7.3:	Aus Messungen mittels MaSp im SIMS-Modus berechnetes Ionenflussverhältnis J_M/J_G im HPPMS-Prozess mit variierender Pulsfrequenz f und Reaktivgas-Flussverhältnis $j(O_2)/j(N_2)$ nach [BBK+18a]	111
Abbildung 7.4:	REM-Morphologie im Querbruch des mittels HPPMS mit variierender Pulsfrequenz f und Reaktivgas-Flussverhältnis $j(O_2)/j(N_2)$ auf X42Cr13 abgeschiedenen (Cr,Al)ON nach [BBK+18a]	113
Abbildung 7.5:	Aus REM-Querbruchbildern abgeleitete Abscheiderate R (a) sowie aus GDOES-Messungen berechnetes Al/Cr-Verhältnis (b) und mittels NI gemessene Eindringhärte H_{IT} (c) des mittels HPPMS mit variierender Pulsfrequenz f und Reaktivgas-Flussverhältnis $j(O_2)/j(N_2)$ auf X42Cr13 abgeschiedenen (Cr,Al)ON nach [BBK+18a]	114
Abbildung 7.6:	KNN-Korrelation der Plasma- und Schichteigenschaften Al/Cr-Verhältnis und I_{Al}/I_{Cr} (a) sowie H_{IT} und J_M/J_G (b) für Netzstrukturen 1-5-5-1 und 1-5-5-5-1, bezogen auf den HPPMS-Prozess mit variierender Pulsfrequenz f und Reaktivgas-Flussverhältnis $j(O_2)/j(N_2)$ nach [BBK+18a]	116
Abbildung 7.7:	Korrelation der Prozessparameter Pulsfrequenz f und Reaktivgas-Flussverhältnis $j(O_2)/j(N_2)$ und Plasmaeigenschaften I_{Al}/I_{Cr} (a) sowie J_M/J_G (b) für den HPPMS-Prozess nach [BBK+18a]	118

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1:	Wellenlängen angeregter und ionisierter Plasmaspezies im OES-Spektrum	18
Tabelle 5.1:	Prozessparameter für die Plasmadiagnostik sowie die Abscheidung von (Cr,Al)N mittels HPPMS unter Variation der Pulsfrequenz f	35
Tabelle 5.2:	Prozessparameter für die Plasmadiagnostik mittels LS und die Abscheidung von (Cr,Al)N mittels dcMS und HPPMS unter Variation der Pulsfrequenz f und der Puls-an-Zeit t_{on}	56
Tabelle 5.3:	Prozessparameter für die Plasmadiagnostik mittels LS, GFA, MaSp und OES sowie die Abscheidung von (Cr,Al)N mittels HPPMS unter Variation der Biasspannung U_B	66
Tabelle 6.1:	Prozessparameter für die ortsaufgelöste Plasmadiagnostik mittels GFA und OES sowie die Abscheidung von (Cr,Al)N mittels dcMS/HPPMS	90
Tabelle 7.1:	Prozessparameter für die Plasmadiagnostik mittels OES und MaSp sowie die Abscheidung von (Cr,Al)ON mittels HPPMS unter Variation der Pulsfrequenz f und des Reaktivgas-Flussverhältnis $j(O_2)/j(N_2)$	109

Abkürzungen

AEPT	Lehrstuhl für Allgemeine Elektrotechnik und Plasmatechnik der Ruhr-Universität Bochum
dc	direct current (Gleichstrom)
dcMS	direct current Magnetron Sputtering (Gleichstrommagnetronsputtern)
DFG	Deutscher Forschungsgemeinschaft
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
GDOES	Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (Glimmentladungsspektroskopie)
GFA	Gegenfeldanalyse
GFE	Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen University
GID	Grazing Incidence Diffraction (Streifender Einfall)
hex	Hexagonal
HPPMS	High Power Pulsed Magnetron Sputtering (Hochleistungsimpulsmagnetronsputtern)
kfz	kubisch flächenzentriert
IEDF	Ion Energy Distribution Function (Ionenenergieverteilungsfunktion)
IOT	Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen University
ISF	Institut für Schweiß- und Fügetechnik der RWTH Aachen University
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KNN	Künstliches Neuronales Netzwerk
LS	Langmuir-Sonde
MaSp	Energieaufgelöstes Massenspektrometer
MRS	Multipol-Resonanz-Sonde

Abkürzungen

MS	Magnetron Sputtering (Magnetronspütern)
NI	Nanoindentation
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PC	Polycarbonat
PVD	Physical Vapour Deposition (Physikalische Gasphasenabscheidung)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RPROP	Resilient Backpropagation (Elastische Fortpflanzung)
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
SE	Sekundärelektronen
SFB-TR	Transregionaler Sonderforschungsbereich
tanh	Tangens Hyperbolicus
U-I-Kurve	Spannungs-Strom-Kurve
WdM	Lehrstuhl für Werkstoffe der Mikrotechnik der Ruhr-Universität Bochum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)
σ -Sensor	Spannungssensor

Elemente und Verbindungen

Al	Aluminium
Al I	Angeregtes Aluminium
Al II; Al ⁺	Einfach ionisiertes Aluminium
Al ⁺⁺	Zweifach ionisiertes Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
Ar I	Angeregtes Argon
Ar II; Ar ⁺	Einfach ionisiertes Argon
Ar ⁺⁺	Zweifach ionisiertes Argon
AlN	Aluminiumnitrid
Cr	Chrom
Cr I	Angeregtes Chrom
Cr II; Cr ⁺	Einfach ionisiertes Chrom
Cr ⁺⁺	Zweifach ionisiertes Chrom
CrN	Chromnitrid
N	Stickstoff
N I	Angeregter Stickstoff
N II; N ⁺	Einfach ionisierter Stickstoff
N ₂	Molekularer Stickstoff
O	Sauerstoff
O ₂	Molekularer Sauerstoff
Ti	Titan
TiAlCr	Titanaluminiumchrom
TiAlYN	Titanaluminiumyttriumnitrid
TiBN	Titanbornitrid
TiN	Titannitrid
(Cr,Al)N	Chromaluminiumnitrid
(Cr,Al)ON	Chromaluminiumoxynitrid
(Ti,Al)N	Titanaluminiumnitrid
(Ti,C)N	Titancarbonitrid
(Ti,Zr)N	Titanzirkoniumnitrid

Formelzeichen / Einheiten

A	Amplitude Gauß-Verteilung	-
AV	Aspektverhältnis	-
Cu-K(α)	XRD-Energie	eV
d	Durchmesser	mm
D	Duty cycle	-
d _{ST}	Abstand Substrat-Target	mm
e	Elementarladung	c
E	Energie	eV
E _i	Ionenenergie	eV
E _{IT}	Eindringmodul	GPa
E _{kin}	Kinetische Energie	eV
E _m ; E _n	Energieniveau	eV
f	Frequenz	Hz
F	Kraft	mN
h	Höhe	mm
H _{IT}	Eindringhärte	GPa
HRC	Rockwell-Härte	-
k _B	Boltzmannkonstante	m ² · kg/s ² · K
I	Intensität	-
I	Strom	A
j	Gasfluss	sccm
J	Ionenfluss	-
l _p	Sondendrahtlänge	mm
m _e	Elektronenmasse	kg
n _e	Elektronendichte	1/m ³
n _i	Ionendichte	1/m ³
n ₀	Neutralgasdichte	1/m ³
P	Leistung	kW
P _H	Heizleistung	kW
p	Druck	bar
p	Prozessdruck	mPa
R	Abscheiderate	µm/h

r_p	Sondendrahtradius	mm
s	Schichtdicke	μm
S	Sputterrate	-
s_D	Plasmarandschichtdicke	μm
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_e	Elektronentemperatur	K
T_i	Ionentemperatur	K
T_s	Substrattemperatur	$^{\circ}\text{C}$
t	Zeit	s; min; h
t_{on}	Puls-an-Zeit	μs
u	Atommasse	g
U	Spannung	V
U_B	Biasspannung	V
U_{LS}	Langmuir-Sonden Spannung	V
w	Breite Gauß-Verteilung	-
x	Chemische Zusammensetzung	At.-%
x_{ind}	Eindringtiefe	%
x_c	Mittelwert Gauß-Verteilung	-
y_0	Offset Gauß-Verteilung	-
Δ	Differenz	-
ϵ_0	Vakuum-Permittivität	$\text{A} \cdot \text{s}/\text{V} \cdot \text{m}$
η	Ionisationsgrad	-
Θ	Beugungswinkel	$^{\circ}$
λ	Wellenlänge	nm
λ_D	Debye-Länge	μm
λ_m	Mittlere freie Weglänge	μm
ν	Einfallswinkel	$^{\circ}$
ν_p	Poisson-Zahl	-
π	Pi	-
ρ_i	Ionenstromdichte	A/m^2
ρ_{pp}	Spitzenleistungsdichte	kW/cm^2
σ	Eigenspannung	GPa
Φ_p	Plasmapotential	V

Einheiten

Einheiten

A	Ampere
At.-%	Atomprozent
bar	Bar
c	Coulomb
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin
m	Meter
min	Minute
N	Newton
Pa	Pascal
s	Sekunden
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute
t	Tonnen
u	Atommasse
V	Volt
W	Watt
°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent

Prefixe

c	Centi	10^2
G	Giga	10^9
k	Kilo	10^3
M	Mega	10^6
m	Mili	10^{-3}
n	Nano	10^{-9}
μ	Mikro	10^{-6}