Borkarbonitrid (BCN) als Verschleißschutzkonzept für Hochlastanwendungen in Common Rail Systemen

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Ing. Tina Hirte

aus Bremen

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2021

Hauptreferent: Prof. Dr. Matthias Scherge

Korreferent: Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert

ABSTRACT

The wear protection of automobile components continues to be a challenging topic for automotive engineering. It has always been desirable that engine components live as long as the engine does, because their exchange is time- and cost-expensive. Today, especially when it comes to fuel injection, the demands for lowering the emission of toxic exhaust gases and more efficient combustion of the fuel are always rising. Apart from environmental concerns, small and inexpensive component design leads to products which are in great demand. All those requirements – lowering of toxic emission, efficient component design and fuel consumption – lead to increasing pressure and higher temperatures in the combustion chamber. Especially the requirements for common rail injection components – having to withstand up to 3000 bar, 400 °C, a complex tribological load collective of impact and fretting wear, and aggressive fuel qualities – are growing. Up until now, many common rail injection needles have been protected by a tetrahedral hydrogen-free amorphous carbon film and met the demands of automobile manufacturers and consumers. However, with rising requirements, it is foreseeable that, depending on the sp^3-content, the carbon coatings will reach the limit of their applicability at temperatures above 400 °C, because graphitization sets in, weakening the covalent bonds and leading to increased wear of coated components and counter body.

It is therefore the aim of this work to engineer a new wear protection concept for the common rail injection needle with the potential to withstand higher pressures and temperatures while providing the same excellent wear protection properties of a carbon coating. Literature research pointed out several interesting candidates in terms of coating materials, the most promising being boron carbon nitride. This ternary coating system shares it's structural properties with the carbon coatings: the hybridization in sp^2- and sp^3-bonds, so that the coating system contains the same potential to provide the needed impact and sliding wear protection. Furthermore, theory suggests very high temperature stability to up to 900 °C in the cubic BCN microstructure, accompanied by high hardness and chemical stability. With the structure as the key component to the performance of the coating system it can be anticipated that a highly ionized plasma is beneficial to the deposition of a cubic structure. High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) – a relatively young technology that has already piqued the interest of many researchers and engineers – qualifies as a very promising deposition method. The very short high power pulses applied in HiPIMS lead to a high ionization degree of target species in the plasma, providing the particles participating in film growth – in this work: boron and carbon atoms and ions, nitrogen atoms, ions and molecules – with much more energy than a conventional sputtering process. Therefore, this work

characterizes the cathode behavior of different pulses with a B_4C target in HiPIMS mode and analyzes the optical emission of the sputtering discharge. It is shown that the target exhibits a behavior which is characteristic for HiPIMS discharges and a material specific, modulating behavior that can be explained with the competing effects of gas rarefaction and partial pressure compensation. It is observed that pulsed DC processes incorporate two times more nitrogen into the BCN coating compared to a HiPIMS discharge.

This work identifies suitable methods to create the necessary adhesion between a 1.3343 steel substrate and the BCN coating and a reliable adhesion layer of Cr and B_4C is developed. The influence of coating composition and the different carbon sources acetylene and graphite on the important coating properties like hardness, friction, wear behavior and thermal resistance are presented.

The investigation shows that BC_xN compositions exhibit the most promising coating properties so that in the course of this work, the influence of bias voltage on films with a composition near BC_4N are analyzed. The sputtering of BCN coatings with acetylene and -400 V bias voltage shows the most promising results regarding the relevant coating properties. The following coating properties are achieved:

- coating rate of 660 nm/s
- an overall low surface roughness S_a of 0.025 µm
- microhardness of 18 GPa
- low microtribilogical friction coefficient of $\mu = 0.13$ versus ruby
- low microtribilogical friction coefficient of $\mu = 0.25$ versus 100Cr6
- low wear volume of 3 nm^3 of the 100Cr6 counter body
- low oxidation after thermal annealing for 10 h at 450 °C in ambient air
- excellent thermal stability after thermal annealing in nitrogen atmosphere for 120 h at 350 °C (no oxidation and very good adhesion rating of 1.5 in double nanoscratch test (Bosch-internal test explained in detail in Tab. 1))

The investigation shows that a bias voltage of -250 V to -400 V can increase the thermal stability of the coatings significantly. Thermal annealing of coatings sputtered in HiPIMS mode with acetylene and -400 V bias for 120 h at 350 °C in nitrogen atmosphere does not lead to thermal decomposition of the coatings.

However, high bias voltage during deposition of the BCN films can lead to properties which are causing higher wear of the counter body in friction tests, especially when the coating is sputtered with graphite as additional carbon source. In dry conditions, the microtribological wear behavior of the films is determined by buildup welding with the counter body. When higher force is applied in tribological tests, the coating wears out rapidly and the friction coefficient can be higher than that of steel versus steel. In lubricating conditions with EN590 Diesel fuel, the friction and wear of the system is determined by the lubricant and shows comparatively low friction coefficients, but the

coatings exhibit high wear rates and fail after less than 2 hours test duration. The results point out additional analysis and optimized test conditions to investigate and improve the performance of BCN as wear resistant coating in the future.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen verbesserten Verschleißschutz für einen Common Rail Injektor zu identifizieren und die technologische Entwicklung an einen Punkt zu bringen, an dem das Potenzial des gewählten Konzepts abgeschätzt werden kann.

Zu Beginn der Promotion wurden daher mehrere Schichtklassen auf ihre Eignung für diese Anwendung bewertet, um eine geeignete Verschleißschutzschicht auswählen zu können. Es wurden nitridische Schichten aus der Werkzeugbeschichtungstechnik, Magneliphasen-bildende Schichtsysteme, disulfidische Festschmierstoffe und kohlenstoffbasierte Schichten betrachtet. Ein den Kohlenstoffschichten in seiner Hybridisierung verwandtes System ist das ternäre Borkarbonitrid (BCN), das aufgrund der besonderen Kombination von möglichen Schichteigenschaften als vielversprechendster Kandidat zur Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt wird. Gerade die Erzeugung dieser Schichten mit hochionisiertem Plasma, erzeugt durch Hochleistungsimpulsmagnetronsputtern[1], bietet erweiterte Möglichkeiten, das Schichtwachstum und damit die Leistung der Verschleißschutzschichten positiv zu beeinflussen. Da die Kombination von Material und Technologie – BCN und HiPIMS – bisher in der Literatur nicht thematisiert wurde, wird in dieser Arbeit das Materialsystem BCN in Verbindung mit der recht jungen HiPIMS-Technologie möglichst umfangreich charakterisiert und dabei die Einflüsse von Prozessparametern und Schichtzusammensetzung auf die Schichteigenschaften möglichst individuell betrachtet. Es wird der Einfluss von zwei unterschiedlichen HiPIMS-Pulsen auf die Inkorporationsraten von Stickstoff und Kohlenstoff in die Schichten betrachtet und die Anregung der unterschiedlichen Plasmaspezies mit optischer Emissionsspektroskopie untersucht.

Das im Rahmen der Versuche verwendete B_4C-Target zeigt im HiPIMS-Betrieb ein für die HiPIMS-Entladung charakteristisches Verhalten: Es wird ein materialspezifisches, modulierendes Pulsverhalten beobachtet, das sich mit den konkurrierenden Effekten von Gasverdünnung und Druckausgleich vor dem Target erklären lässt. Es wird beobachtet, dass in gepulsten Zerstäubungsprozessen bei gleichem Stickstoffanteil im Gasgemisch doppelt so viel Stickstoff in die Schichten eingebracht wird wie in HiPIMS-Prozessen. Die optische Emissionsspektroskopie zeigt, dass in HiPIMS-Prozessen die Stickstoffmoleküle durch die höhere Plasmadichte dissoziiert werden und Stickstoff überwiegend atomar vorkommt.

Die Untersuchungen zeigen geeignete Möglichkeiten zur Haftanbindung der BCN-Schichten an das Stahlsubstrat. Eine Zwischenschicht aus B_4C und Cr stellt sich als vielversprechendste Variante heraus. Diese Mischlage mit ihrer amorphen

[1] High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)

Mikrostruktur bietet eine zuverlässige Anbindung an die amorphen BCN-Funktionsschichten. Die Einflüsse der Schichtzusammensetzung und der unterschiedlichen zusätzlichen Kohlenstoffquellen – Graphit in Form eines Feststofftargets und Acetylen als Gas – auf die für die Anwendung wesentlichen Schichteigenschaften wie Härte, Reib- und Verschleißverhalten und thermische Widerstandsfähigkeit werden dargestellt.
Die Untersuchungen zeigen, dass die BC_4N-Zusammensetzung besonders vorteilhafte Schichteigenschaften bietet, so dass im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Einfluss der Substratvorspannung bei Schichten nahe der BC_4N-Zusammensetzung betrachtet wird. Bei der Abscheidung der Schichten mit Acetylen und -400 V Substratvorspannung im HiPIMS-Betrieb kann die vielversprechendste Schichtvariante abgeschieden werden, die die folgenden Eigenschaften zeigt:

- Oberflächenrauheit S_a von 0,025 µm, gemessen auf poliertem Siliziumsubstrat
- Mikrohärte von 22 GPa bei einer Druckeigenspannung von 1,8 GPa
- mikrotribologisch niedriger Reibkoeffizient $\mu = 0{,}13$ gegen Rubin bei einer Normalkraft von 200 mN und 40 % Luftfeuchtigkeit
- mikrotribologisch niedriger Reibkoeffizient $\mu = 0{,}25$ gegen Stahl (100Cr6) bei einer Normalkraft von 500 mN und 40 % Luftfeuchtigkeit
- geringes Gegenkörperverschleißvolumen von 3 nm^3 der Stahlkugel (100Cr6) bei einer Normalkraft von 1200 mN und 40 % Luftfeuchtigkeit
- im Vergleich mit anderen Varianten geringste Oxidationsneigung bei thermischer Auslagerung an Raumluft bei 450 °C für 10 h
- keine Oxidation und sehr gute Haftklasse 1,5 im Doppelnanoscratch-Test nach Auslagerung unter Stickstoffatmosphäre bei 350 °C für 120 h.

Die Beschichtungsrate der oben beschriebenen Vorzugsvariante liegt bei 0,66 µm/s. Es zeigt sich bei mehreren Varianten, dass Substratvorspannungen von -250 V bis -400 V die thermische Stabilität der Schichten maßgeblich erhöhen können. Die Auslagerung unter Stickstoffatmosphäre bei 350 °C für 120 h führt bei den mit Acetylen und -400 V Substratvorspannung zerstäubten HiPIMS-Schichten nicht zu thermischer Zersetzung.
Gleichzeitig kann eine hohe Substratvorspannung von -250 V bis -400 V jedoch gerade in Verbindung mit Co-Zerstäuben eines Graphit- und eines B_4C-Targets zu stark abrasivem Verschleißverhalten der Schichten gegenüber dem Reibpartner führen. Unter trockenen Bedingungen und bei 40 % Luftfeuchtigkeit sind bei einer Normalkraft von 500 mN gegen eine 100Cr6-Kugel vor allem Aufschweißungen des Gegenkörpers zu beobachten. Bei höheren Lasten von 40 N bei 40 Hz im SRV4-Schwingverschleißtest verschleißt die BCN-Beschichtung stark und das tribologische System zeigt Reibkoeffizienten oberhalb derer von Stahl gegen Stahl. Bei Tests mit EN590 Diesel ist das System zwar schmierstoffgesteuert und zeigt geringe Reibkoeffizienten unterhalb

oder gleich 0,2, doch die Schichten weisen auch hier hohe Verschleißraten auf und halten nur etwa 40 Min. Testdauer stand, während die ta-C-Referenzschicht auch nach 130 Min. keinen maßgeblichen Verschleiß von Beschichtung und Gegenkörper zeigt.
Die Ergebnisse weisen die Richtung für die Optimierung des Verschleißschutzes und weitere Analysemethoden auf, die zur Weiterentwicklung der BCN-Schicht als Verschleißschutz notwendig sind. Da die thermische Beständigkeit und tribologische Verschleißbeständigkeit der Schichten vor allem von ihrer Mikrostruktur abhängig ist, wären weitere Untersuchungen nützlich, mit denen die Mikrostruktur besser charakterisiert werden kann, wie z.B. mittels Atomsonde oder XANES-Analysen.

INHALT

Abstract 1

Kurzzusammenfassung 5

1 Motivation 13

2 Grundlagen 17

2.1 Plasma 17

2.2 Beschichtung aus der Gasphase 20

2.2.1 CVD – Chemical Vapor Deposition 22

2.2.2 Elektronenstrahlverdampfen 23

2.2.3 Zerstäuben und HiPIMS 24

2.3 Verschleißschutzschichten 37

2.3.1 Hartstoffschichten 37

2.3.2 Schmierstoffschichten 37

2.3.3 Diamantähnliche Kohlenstoffschichten 38

2.3.4 Materialsystem BCN 41

2.4 Tribologie 44

2.4.1 Grundlagen 44

2.4.2 Mikrotribologie 48

2.4.3 Schichttribologie 49

3 Methoden 52

3.1 Anlagenaufbau 52

3.2 Erzeugung der Schichten 53

3.3 Plasmauntersuchungen 55

3.3.1 Elektrische Charakterisierung 55

3.3.2 Optische Emissions-Spektroskopie 55

3.4 Schichtanalytik 57

3.4.1 Schichtdicke und Beschichtungsrate 57

3.4.2 Haftung 58

3.4.3 Mechanische Grundeigenschaften 60

3.4.4 Tribologie 62

3.4.5 Mikrotribologie 62
3.4.6 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) 63
3.4.7 Raman-Spektroskopie 64
4 Charakterisierung des HiPIMS-Plasmas 67
4.1 Ergebnisse 67
4.1.1 Chrom in Argon 68
4.1.2 Borkarbid in Argon 69
4.1.3 Borkarbid in Stickstoff 73
4.2 Diskussion 76
5 Plasma- und Beschichtungschemie 79
5.1 Ergebnisse 79
5.1.1 Inkorporation von Stickstoff 81
5.1.2 Inkorporation von Kohlenstoff 83
5.2 Diskussion 88
6 Optimierung der Haftanbindung 91
6.1 Ergebnisse 91
6.2 Diskussion 95
7 Betrachtung der Schichtzusammensetzung 97
7.1 Ergebnisse 98
7.2 Diskussion 111
8 Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften 121
8.1 Ergebnisse 121
8.2 Diskussion 135
9 Hochtemperaturbeständigkeit 140
9.1 Ergebnisse 140
9.2 Diskussion 154
Fazit und Ausblick 160
Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen 165
Danksagung 166
Abbildungsverzeichnis 169

Formelverzeichnis 175
Tabellenverzeichnis 177
Literaturverzeichnis 179
Anhang 191

1 MOTIVATION

Der Verschleißschutz von Automobilkomponenten ist auch heute noch ein forderndes Feld für Ingenieurinnen und Ingenieure in der Fahrzeugtechnik. Es ist schon immer der Anspruch gewesen, dass Motorkomponenten mindestens so langlebig sein sollen wie der Motor selbst, denn der Austausch einzelner Komponenten ist zeit- und kostenintensiv. Dazu kommen – speziell im Hinblick auf die Kraftstoffeinspritzung – stetig steigende Anforderungen zur Reduktion der schädlichen Anteile der Abgase: Stickoxide, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff. Zudem wächst die Nachfrage nach effizienteren Verbrennungs-prozessen. Abgesehen von Aspekten des Umweltschutzes führt ein kompaktes und effizientes Design der Komponenten zu einem hohen Wert für den Markt. Diese Zielvorgaben – die Senkung der Abgasemission, effiziente Bauweise und Kraftstoffverbrennung – führen zu immer höheren Drücken und Temperaturen in der Brennkammer des Motors. Speziell in Common-Rail-Anwendungen, wo Drücke bis zu 2200 bar und Temperaturen bis 900 °C auftreten, gepaart mit einem komplexen tribologischen Belastungskollektiv aus Schlagverschleiß, Fretting und chemisch aggressivem Kraftstoff, steigen die Anforderungen für die Komponenten [1].
Um die Common-Rail-Injektornadel vor Verschleiß zu schützen, wird aktuell eine tetraedrisch gebundene, amorphe Kohlenstoffschicht[2] (ta-C) auf die Spitze des Injektors aufgebracht, die sich bei den oben genannten Anforderungen bewährt hat. Ein Verschleißschutz, der künftigen Anforderungen gewachsen sein soll, muss also die bisherigen Mindestanforderungen erfüllen und soll zudem über eine höhere thermische Beständigkeit verfügen. Konkret bedeutet dies, dass eine Beschichtung die folgenden Anforderungen erfüllen muss, um für einen Motordauerlauftest ausgewählt zu werden:

- Haftklasse 1 im Doppelnanoscratch-Test nach Temperaturauslagerung (Bosch-interne Haftfestigkeitsprüfung; gegenüber dem Haftfestigkeitstest, der in DIN EN ISO 20502:2016-11 beschrieben ist, wird in dem Bosch-internen Test das Fehlerbild zwischen zwei Ritzen bewertet, genaue Beschreibung siehe Tab. 1)
- Mikrohärte HU_{Plast} von mindestens 20 GPa
- Reibwert $\mu < 0{,}2$ ohne Schmierung gegen das Gegenkörpermaterial 100Cr6
- Keine Oxidation bis 450 °C an Luft

Es ist vorauszusehen, dass die aktuell im Common Rail eingesetzte Beschichtung bei Temperaturen um 400 °C die Grenze ihrer Belastbarkeit erreichen wird, da je nach sp^3-Gehalt der Schichten in diesem Temperaturbereich die Graphitisierung der Schichten einsetzt und so die sp^3-hybridisierten Bindungen durch eine Umwandlung in

[2] engl.: tetrahedral amorphous carbon

beispielsweise sp^2-hybridisierte Bindungen geschwächt werden [2, 3, 4]. Dies würde zu erhöhtem Verschleiß der beschichteten Komponenten und ihrer Reibpartner führen.
Es ist daher das Ziel dieser Arbeit, ein Beschichtungskonzept als Verschleißschutz mit Potenzial für Hochtemperaturanwendungen für den Common-Rail-Injektor zu entwickeln, das gleichzeitig die exzellenten tribologischen Eigenschaften der Kohlenstoffschichten liefern kann. In der Literatur wurden bereits einige potenzielle Kandidaten für einen derartigen Verschleißschutz untersucht, daher wurde zunächst eine Schichtklassenbewertung durchgeführt, um die vielversprechendste Variante zu ermitteln.

Im Fokus standen 4 Klassen von Verschleißschutzschichten:

- Nitridische und carbonitridische Hartstoffschichten aus der Werkzeugtechnik, wie z.B. TiN, TiCN und TiAlN [5]
- Magnéliphasenbildner wie zB. VN, MoN und WN [6, 7]
- Festschmierstoffe wie zB. MoS_2
- kohlenstoffbasierte Schichtsysteme.

Die Beschichtungen aus der Werkzeugtechnik sind im Bezug auf ihre Temperaturstabilität sehr interessant, da viele Varianten auch oberhalb von 600 °C einsetzbar sind und mit ihrer hohen Härte einen ausgezeichneten Schutz für das Werkzeug darstellen [5, 8]. Der Nachteil dieser Beschichtung für die Anwendung bei Motorkomponenten ergibt sich aus ihrer besonderen Charakteristik: Die Bearbeitung von Werkstoffen ist in den meisten Fällen abrasiv und Schichten, die sich für diese Anwendung eignen, erzeugen zumeist hohen Gegenkörperverschleiß, der in der Komponentenbeschichtung nicht erwünscht ist.
Potenziell interessant sind auch Materialsysteme, die bei Temperaturen zwischen 200 °C und 800 °C Magnéliphasen bilden und dadurch sehr gute tribologische Eigenschaften erreichen [6, 7, 9]. Die für die Phasenbildung nötige Temperatur wird jedoch in der Automobilanwendung nicht für alle Belastungskolletive erreicht und würde damit z.B. erhöhten Verschleiß in Teillastsituationen bedeuten und damit eine zusätzliche Wärmebehandlung der beschichteten Komponente erfordern. Vor allem aber besteht die prozesstechnische Herausforderung darin, die chemische Zusammensetzung der Beschichtung zuverlässig darzustellen, damit die Voraussetzungen für die Bildung einer Magneliphase erfüllt sind. In der Praxis erfordert ein derartiges Schichtsystem sehr gründliche und damit langwierige und kostenintensive Entwicklungsarbeit. Im Hinblick auf zeitnahe Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit sind diese Schichtsysteme daher keine Vorzugskandidaten.
Die für tribologische Anwendungen gern eingesetzten Festschmierstoffe wie MoS_2 oder a-C:H haben zwar exzellente Reib- und Verschleißeigenschaften, sind aber für den

Temperaturbereich oberhalb 400 °C nicht geeignet [10, 11]. Es gibt daher Bestrebungen, die Temperaturbeständigkeit von a-C:H durch Beimischung anderer Elemente, wie zum Beispiel Silizium, auf bis zu 600 °C zu erhöhen [12, 13].
Weitere interessante Kandidaten für neue Verschleißschutzschichten sind kohlenstoff-basierte, ternäre Systeme, bei denen sich je nach Zusammensetzung und Mikrostruktur die tribologischen und thermischen Eigenschaften im Hinblick auf spezielle Anwendungen gezielt einstellen lassen. Ein besonders vielversprechendes System dieser Art ist das ternäre Material Borkarbonitrid (BCN), das wegen seiner potenziellen Eigenschaften wie hoher Härte, hohem Verschleißwiderstand und guter thermischer Beständigkeit Beachtung findet [14]. BC_4N in kubischer oder hexagonaler Struktur wird als sehr temperaturstabiles Material mit hervorragenden tribologischen Eigenschaften prognostiziert [14] und untersucht [15, 16, 17] und die Zusammensetzung B_4CN_x hat sich bereits als guter Verschleißschutz in Umformungsanwendungen erwiesen [18]. BCN teilt sich die Hybridisierung seiner Elektronenstruktur mit den Kohlenstoff-schichten, da es in sp^2- und sp^3-Bindungen oder einer Mischung aus beidem hybridisieren kann. Kubisches BCN kann hohe Härten von bis zu 30 GPa und niedrige Reibkoeffizienten um 0,05 aufweisen [14] und verspricht damit großes Potenzial im Bezug auf den Schutz gegen Schlag- und Schwingverschleiß. Außerdem ist für dieses BCN in seiner kubischen Phase theoretisch sehr hohe Temperaturbeständigkeit bis 900 °C vorausgesagt, verbunden mit hoher chemischer Widerstandsfähigkeit [14]. Mit der Mikrostruktur als Schlüssel zu den gewünschten Schichteigenschaften wird schnell klar, dass eine geeignete Beschichtungsmethode gefordert ist, die die Bildung der kubischen Phase begünstigt. Hier ist eine relativ junge Zerstäubungstechnologie – das High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) [3], auch High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS) genannt – besonders vielversprechend [19]. Die kurzen Pulse, die zu einer sehr hohen Plasmadichte führen, die das HiPIMS gegenüber dem konventionellen Magnetronzerstäuben abgrenzen, können zu einer stärkeren Ionisation der zerstäubten Targetspezies gegenüber dem Inertgas führen. Es kommen also vor allem die schichtbildenden Teilchen in vergleichbar hohem Maße einfach und auch mehrfach ionisiert vor und können sich durch ihre höhere kinetische Energie somit zu einem höheren Anteil in kubischen Bindungen anordnen.
Die HiPIMS-Technologie ist demnach ein sehr interessantes Werkzeug, um Schichteigenschaften zu beeinflussen. Dies beschränkt sich nicht nur auf das Materialsystem Borkarbonitrid, sondern bietet auch großes Potenzial für andere Schichtsysteme oder Oberflächenfunktionalisierung und verbesserte Haftanbindung im Vergleich zum konventionellen Zerstäuben. Die Erkenntnisse im Zusammenhang mit Prozesssicherheit und Reproduzierbarkeit der HiPIMS-Technologie sind also ebenfalls

[3] Hochleistungsimpulsmagnetronsputtern

von großem Interesse und sollen helfen, die Wichtigkeit der Technologie auch für andere Anwendungen und Entwicklungsbereiche einzuschätzen.

2 GRUNDLAGEN

Das folgende Kapitel beginnt mit einer Einführung in die Plasmaphysik. Es werden kurz die relevanten Beschichtungsmethoden zur Schichtabscheidung aus der Gasphase vorgestellt, die in Arbeiten, die vergleichend erwähnt werden, Anwendung gefunden haben: Die chemische Gasphasenabscheidung und das physikalische Elektronenstrahlverdampfen. Die in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsmethoden der physikalischen Gasphasenabscheidung – das konventionelle Zerstäuben und HiPIMS – werden in Unterkapitel 2.2.3 ausführlich behandelt.
In Kapitel 2.3 werden zunächst einige industriell breit angewandte Verschleißschutzbeschichtungen vorgestellt. Es wird gezeigt, dass Hartstoffschichten und Festschmierstoffe für die betrachtete Anwendung wenig geeignet sind und dann näher auf die Ähnlichkeiten und interessanten Eigenschaften von Kohlenstoff- und Borkarbonitrid-Beschichtungen eingegangen.
Zuletzt werden in Kapitel 2.4 grundlegende Wirkmechanismen von Makro- und Mikrotribologie erklärt und die speziellen Effekte der Schichttribologie erläutert.

2.1 PLASMA

Das Plasma ist ein quasineutrales Gas, das aus positiv geladenen Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen besteht und ein kollektives Verhalten aufweist. Neutrale Teilchen können als Molekül, Atom oder Radikal vorliegen [20]. Grundsätzlich können in Plasmen auch negative Ionen auftreten, dieser spezielle Fall soll hier aber nicht betrachtet werden, da er für die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant ist.
Vereinfacht lässt sich das Plasma auch als 4. Aggregatzustand der Materie verstehen. Wird einem Festkörper genügend Energie (zum Beispiel in Form von Wärme) zugeführt, wird er zu einer Flüssigkeit. Bei noch höherem Energieeintrag geht das Material in die Gasphase über. Zunächst liegen die Gasteilchen überwiegend als elektrisch neutrale Spezies vor, wenn aber weitere Energie zur Verfügung gestellt wird, können sich einzelne oder mehrere Elektronen durch inelastische Stöße mit anderen Teilchen aus ihrem atomaren oder molekularen Verbund lösen und positiv geladene Ionen zurücklassen. Die Energie, die für dafür erforderlich ist, entspricht dem Ionisationspotenzial.
Das Maß an ionisierten Teilchen bzw. die jeweilige Dichte der unterschiedlichen Partikel im Plasma – Ionen, Elektronen und Neutrale – ist einer der Kernparameter, um ein Plasma zu beschreiben. Betrachtet man ausschließlich einfach geladene Ionen, definiert sich die Ionendichte durch:

$$n_\mathrm{i} = \frac{b_\mathrm{i}}{V} \qquad \text{(F. 2.1)}$$

n_i – Dichte einfach ionisierter Atome, b_i – Anzahl ionisierter Partikel im Volumen V, V – Volumen, in dem sich das Plasma ausdehnt

Analog beschreibt man die Elektronendichte in einem Plasma mit:

$$n_\mathrm{e} = \frac{b_\mathrm{e}}{V} \qquad \text{(F. 2.2)}$$

n_e – Elektronendichte, b_e – Anzahl der Elektronen im Volumen V, V – Volumen, in dem sich das Plasma ausdehnt

Da Plasma ein quasineutrales Gas ist, gilt

$$n_\mathrm{i} \approx n_\mathrm{e} \qquad \text{(F. 2.3)}$$

n_e – Elektronendichte, n_i – Ionendichte

für die Betrachtung einfach geladener Ionen. Wenn mehrfach geladene Teilchen ebenfalls betrachtet werden sollen, muss der Ausdruck ergänzt werden:

$$n_\mathrm{e} \approx \sum_Z z \cdot n_\mathrm{z} \qquad \text{(F. 2.4)}$$

n_e – Elektronendichte, z – Ladung eines mehrfach geladenen Ions, n_z– Dichte der z-fach geladenen Ionen

Die Quasineutralität eines Plasmas ist aber tatsächlich nur erfüllt, wenn man Volumina betrachtet, deren Radien deutlich größer als die Debye-Länge sind. Auf kleinerer Skala sind Ladungswolken zu beobachten. Die Debye-Länge beschreibt die kombinierte elektrische Abschirmungswirkung von Ionen und Elektronen und ist definiert durch:

$$\lambda_\mathrm{D} = \left(\frac{\varepsilon_0\, k_\mathrm{B}\, T_\mathrm{e}}{e^2 n_\mathrm{e}}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(F. 2.5)}$$

λ_D – Debye-Länge, ε_0 – elektrische Feldkonstante oder Dielektrizitätskonstante des Vakuums genannt, k_B – Boltzmann-Konstante, T_e – Elektronentemperatur, e – Elementarladung, n_e - Elektronendichte

Ein weiterer entscheidender Parameter zur Beschreibung eines Plasmas ist die Temperatur der vorhandenen Ladungsträger. Gemeinhin wird ein Plasma als kaltes Plasma bezeichnet, wenn die Temperatur der Elektronen deutlich höher ist als die Temperatur der Ionen und die Temperatur der Neutralteilchen. Befindet sich ein Plasma im thermischen Gleichgewicht – das heißt Ionen und Elektronen haben eine vergleichbare Temperatur – bezeichnet man dies als heißes Plasma. Plasmen, die im industriellen Maßstab in der Vakuum-Beschichtungstechnik eingesetzt werden, sind in der Regel kalt, daher werden heiße Plasmen in dieser Einführung nicht näher betrachtet. Die Bewegung einzelner geladener Teilchen in einem Plasma wird durch das elektromagnetische Feld des Plasmas beeinflusst. Dies lässt sich mithilfe der Lorentz-Gleichung beschreiben:

$$m_\mathrm{i} \times \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{v} \times \vec{B} + \vec{F} \qquad \text{(F2.6) [20]}$$

m_i – Masse des Teilchens, $d\vec{v}/dt$ – Ableitung der Geschwindigkeit des Teilchens nach der Zeit (Beschleunigung), q – Ladung des Teilchens, v – Geschwindigkeit des Teilchens, B – magnetische Flussdichte, F – stationär oder auch zeit- und ortsabhängig wirkende Kraft auf das Teilchen

Eine lokale Änderung des elektromagnetischen Feldes führt zu einer Verschiebung der Elektronen im Plasma, so dass sich gewissermaßen ein Kondensator mit einer bestimmten Feldstärke ausbildet. Die so verschobenen Elektronen werden in Richtung ihrer ursprünglichen Position zurückbeschleunigt und beginnen zu oszillieren. Die Plasmaeigenfrequenz dieser Elektronen lässt sich mit der folgenden Gleichung beschreiben:

$$\omega_\mathrm{p} = \left(\frac{e^2 n_\mathrm{e}}{\varepsilon_0 m_\mathrm{e}}\right)^{1/2} \qquad \text{(F2.7) [20]}$$

ω_p – Plasmafrequenz der Elektronen, n_e – Elektronendichte, ε_0 – elektrische Feldkonstante, m_e – Elektronenmasse

Für die Entstehung eines Plasmas müssen 3 Bedingungen erfüllt sein:

1. $L > \lambda_D$: Wie in Formel 2.5 gezeigt, ist die Quasineutralität eines Plasmas nur erfüllt, wenn das Plasmavolumen deutlich größer ist als die Debye-Länge.
2. $n_D >> 1$: Innerhalb einer Kugel mit dem Radius der Debye-Länge muss die Teilchenzahl signifikant größer als 1 sein, damit das Plasma kollektives Verhalten zeigen kann.
3. $\omega\tau >> 1$: Das Produkt aus der Plasmaeigenfrequenz der Elektronen und der Stoßzeit mit Neutralen τ sollte sehr viel größer als 1 sein, damit die elektrostatische Wechselwirkung über die normale Gaskinetik dominiert.

Es gibt einige Beispiele für natürliche Normaldruckplasmen, wie Blitze und Flammen, die innerhalb der Erdatmosphäre vorkommen, aber relativ selten spontan auftreten. Der Grund für die relative Seltenheit natürlicher Atmosphärendruckplasmen lässt sich an der Saha-Gleichung ablesen:

$$\frac{n_\mathrm{i}}{n_\mathrm{n}} \approx 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_\mathrm{i}} e^{-U_\mathrm{i}/k_\mathrm{B}T} \qquad \text{(F. 2.8) [21]}$$

n_i – Dichte ionisierter Atome, n_n – Dichte neutraler Atome, U_i – Ionisationsenergie d. Gases, k_B – Boltzmann-Konstante, T – Gastemperatur

Unter typischen Bedingungen innerhalb der Erdatmosphäre bei $T \approx 300$ K und $U_\mathrm{i} \approx 14{,}5$ eV (für reinen Stickstoff) und unter der Annahme von $n_\mathrm{n} \approx 3 \times 10^{25}$ m^{-3}, ergibt sich die angenommene partielle Ionisation:

$$\frac{n_\mathrm{i}}{n_\mathrm{n}} \approx 10^{-122}$$

Das Verhältnis von geladenen zu neutralen Teilchen ist also innerhalb der Neutrosphäre (der Teil der Erdatmosphäre, welcher die Troposphäre, die Stratosphäre und die Mesophäre umfasst) normalerweise sehr klein. Zudem führt hoher Luftdruck zu einer raschen Abkühlung und Rekombination der Teilchen, so dass sie in einen energetisch niederen Zustand (gasförmig, flüssig, fest) zurückkehren. Die meisten natürlichen Plasmen kommen also außerhalb der Neutrosphäre vor. Für Beschichtungszwecke wird daher zumeist ein niedriger Druck in einer dafür vorgesehenen Vakuum-Beschichtungsanlage erzeugt, um ein Niederdruckplasma für die Gasphasen-abscheidung dünner Schichten zu nutzen [21].

2.2 Beschichtung aus der Gasphase

Bei Beschichtungsmethoden aus der Gasphase wird zwischen chemischen (CVD – chemical vapor deposition) (s. 2.2.1) und physikalischen Prozessen (PVD – physical vapor deposition) (s. 2.2.3) unterschieden [22]. Die physikalische Gasphasenabscheidung beinhaltet eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden, auf die in Kapitel 2.2.3 näher eingegangen wird. Zu den gebräuchlichsten gehören das Lichtbogenverdampfen, das Elektronenstrahlverdampfen und diverse Zerstäubungsverfahren. Das schichtbildende Material wird als Festkörpertarget oder als reaktives Gas in den Vakuumreaktor eingebracht [22].

Den Plasmen, die für die Oberflächenbeschichtung oder Konditionierungsprozesse Anwendung finden, werden – zum Beispiel durch eine elektrische Spannungsquelle – kontinuierlich Energie zugeführt. Ist das durch die Spannung erzeugte Feld stark genug, können freie Elektronen soweit beschleunigt werden, dass es z.B. durch inelastische Stöße zwischen Elektronen und Atomen zu Ionisation oder Anregung der Atome kommt oder Radikale erzeugt werden. Für die Ionisation eines Atoms muss die Energie des stoßenden Elektrons so hoch sein, dass mindestens ein weiteres Elektron aus dem atomaren Verbund gelöst werden kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass Atome ionisiert werden, ist am höchsten, wenn die Elektronen im Plasma eine Energie von etwa 100 eV haben. Die benötigte Ionisationsenergie ist jeweils charakteristisch für ein bestimmtes Element [23].

Bei der Anregung eines Atoms erhält ein Elektron auf einer der äußeren Schalen des atomaren Verbunds durch den inelatischen Stoß mit einem freien Elektron zusätzliche Energie, die aber nicht ausreicht, das Elektron ganz aus dem Verbund zu lösen und das Atom zu ionisieren. Das Elektron wird vorübergehend auf ein höheres Energieniveau angehoben, relaxiert aber nach einiger Zeit und kehrt auf sein ursprüngliches Energieniveau zurück. Bei der Relaxation wird diskrete Energie in Form einer elektromagnetischen Welle mit einer bestimmten Wellenlänge emittiert. Diese

Wellenlänge ist charakterisch für das jeweilige Atom und die Energieniveaus, zwischen denen sich das Elektron bewegt hat. Wenn man also die charakteristische Wellenlänge bestimmt, ist es möglich Aussagen über die im Plasma vorhandenen Atome und ihre Anregungszustände zu treffen. Dieses Verfahren heißt optische Emissionsspektroskopie (OES[4]) und wird in Kapitel 3.3.2 beschrieben.
Zwei wichtige Kenngrößen für die Gasphasenabscheidung sind die mittlere freie Weglänge und die damit verbundene Knudsenzahl K_n. Die mittlere freie Weglänge ist definiert als die Strecke, die sich ein Partikel auf einer geraden Linie im Plasma im Mittel bewegen kann, bevor er mit einem anderen Teilchen interagiert und wird beschrieben durch:

$$\boldsymbol{\lambda} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{n_0 \sigma}} \qquad \text{(F. 2.9) [22]}$$

λ – mittlere freie Weglänge; n_0 – Teilchendichte; σ – Wirkungsquerschnitt

Wobei für die Teilchendichte idealer Gase gilt:

$$\boldsymbol{n}_0 = \frac{\boldsymbol{p}}{\boldsymbol{RT}} \qquad \text{(F. 2.10)}$$

n_0 – Teilchendichte; p – Druck des Gases bei Temperatur T; R – allgemeines Gaskonstante; T – Gastemperatur

Bei gleichem Atomdurchmesser d der interagierenden Gaspartikel gilt für den Wirkungsquerschnitt σ:

$$\boldsymbol{\sigma} = \sqrt{\mathbf{2}}\boldsymbol{\pi}\ \boldsymbol{d}^{\mathbf{2}} \qquad \text{(F. 2.11) [24]}$$

σ – Wirkungsquerschnitt; d – Durchmesser der miteinander kollidierenden Partikel

Daraus folgt für die mittlere freie Weglänge nach F. 2. 9:

$$\boldsymbol{\lambda} = \frac{\boldsymbol{k}_{\mathrm{B}}\ \boldsymbol{T}}{\sqrt{\mathbf{2}}\boldsymbol{\pi}\ \boldsymbol{p}\ \boldsymbol{d}^{\mathbf{2}}} \qquad \text{(F. 2.12) [24]}$$

λ – mittlere freie Weglänge; k_B – Boltzmann-Konstante; T – Gastemperatur; p – Druck des Gases bei Temperatur T; d – Durchmesser der miteinander kollidierenden Partikel

Aus F. 2.12 zeigt sich direkt, dass die mittlere freie Weglänge umgekehrt proportional zum Kammerdruck ist. Für einen typischerweise in der Beschichtungstechnik verwendeten Kammerdruck von 0,1 Pa und einer Gastemperatur von 500 K ergibt sich nach F. 2.12 für Argon mit einem Atomdurchmesser von $3{,}64 \times 10^{-10}$ m eine mittlere freie Weglänge von ungefähr 10 cm.

[4] engl.: Optical Emission Spectroscopy

Aus der mittleren freien Weglänge λ und der charakteristischen Länge l der Plasmaströmung, die durch die Abmessungen des Vakuumreaktors gegeben ist, lässt sich die Knudsenzahl K_n bestimmen:

$$K_n = \frac{\lambda}{l} \qquad \text{(F. 2.13)}$$

λ – mittlere freie Weglänge; l – charateristische Länge l der Strömung; K_n - Knudsenzahl

Anhand der Knudsenzahl kann abgeschätzt werden, wie sich die Strömung eines Gases oder Plasmas verhält. Bei Knudsenzahlen von $K_n \ll 1$ tritt viskose Strömung auf. Das bedeutet, dass man das Gas näherungsweise als Kontinuum annehmen kann und Wechselwirkungen zwischen einzelnen Teilchen vernachlässigt werden können. Bei hohen Knudsenzahlen $K_n \gg 1$ dominiert hingegen die freie Molekularströmung und die Wechselwirkungen einzelner Teilchen bestimmen massgeblich das Strömungsverhalten des Gases. In der Übergangszone zwischen diesen beiden Bereichen der Kontinuums- und Molekularströmung, wenn $\lambda \approx l$, interagieren die Teilchen kaum noch miteinander, sondern vor allem mit den Wandungen des Reaktors. Diese Form der Strömung ist also von Diffusion kaum unterscheidbar und wird als Knudsenströmung bezeichnet [25, 26]. Da Partikel im Plasma abhängig von der Prozessführung nicht unbedingt homogen verteilt sind, können innerhalb des Beschichtungsreaktors unterschiedliche Strömungszustände vorkommen.

2.2.1 CVD – Chemical Vapor Deposition

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung werden die schichtbildenden Atome oder Moleküle als gasförmiger Precursor in den Reaktor eingebracht, wo sie durch thermische Reaktion oder plasmagestützt aufgespalten und angeregt werden. Die thermisch aktivierten Spezies können dann mit anderen gasförmigen Spezies zu z.B. Nitriden oder Oxiden abgeschieden werden.

Ein Merkmal von CVD-Prozessen ist der hohe Kammerdruck von 1 kPa bis 1 MPa. Dadurch ist die mittlere freie Weglänge klein verglichen mit den Abmessungen des Vakuumreaktors und die Knudsen-Zahl Kn ist signifikant kleiner als 1, was einen wesentlichen Unterschied zu gängigen PVD-Prozessen darstellt [25].

Die Beschichtungstemperaturen liegen bei thermischen CVD-Prozessen zwischen 800 °C und 2000 °C. Diese hohen Temperaturen liefern die erforderliche Energie zur Aufspaltung und Ionisation des Precursorgases. In einigen Anwendungen werden Plasmen in CVD-Prozessen auch durch Energieeintrag von Mikrowellen- oder HF-Generatoren unterstützt. Diese Methode ist als plasmaunterstützte chemische

Gasphasenabscheidung[5] bekannt. Hierdurch kann die Aufspaltung und Ionisation des Precursors durch den zusätzlichen Energieeintrag so weit unterstützt werden, dass die Temperatur von CVD-Plasmen auf unter 200 °C gesenkt und auch weniger temperaturstabile Substrate beschichtet werden können [23].
Die Atomic Layer Deposition (ALD) ist eine spezielle Variante der CVD-Beschichtung, bei der aus der Gasphase eine einzelne Atomlage abgeschieden wird. Mit diesem Prozess können funktionale Beschichtungen aspektgetreu auf Bauteilen mit komplexen Geometrien und hohen Aspektverhältnissen erzeugt werden. ALD-Beschichtungen zeichnen sich durch Defektfreiheit und daraus resultierende hohe Härte aus. Durch die geringen Beschichtungsraten eignet sich die Technologie jedoch weniger für Verschleißschutzschichten, sondern vor allem für optische Anwendungen, als Korrosionsschutz und für elektrische Leiter- oder Barriereschichten [27, 28].

2.2.2 Elektronenstrahlverdampfen

Beim Elektronenstrahlverdampfen wird das in einem Tiegel befindliche Targetmaterial mit Hilfe eines Elektronenstrahls verdampft und dann auf dem Substrat abgeschieden. Zumeist befindet sich das Substrat auf einem rotieren Substrathalter und kann bei Bedarf durch eine Blende abgeschirmt werden (Abb. 1). Bei den ionenstrahlgestützten Verfahren wie z.B. IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) erhalten die am Substrat auftreffenden Spezies noch zusätzliche Energie durch einen Ionenstrahl und die Verdampferquelle, sowie die Quelle für energetische Ionen können individuell eingestellt werden. Dadurch entsteht ein Partikelstrom, dessen Teilchen definierte und manipulierbare Energien, Richtungen und Ladungszustände besitzen. Bei Zuführung von Reaktivgas werden die ablaufenden plasmachemischen Reaktionen durch die zusätzliche Ionenquelle noch verstärkt und es können dichtere Schichten abgeschieden werden als bei einem Prozess ohne Ionenstrahlunterstützung. Mit diesem Verfahren können die elementare Zusammensetzung, die Mikrostruktur und das Gefüge der aufwachsenden Schichten sehr exakt und reproduzierbar eingestellt werden. Es muss dabei aber beachtet werden, dass der Beschuss mit Ionen zu hohen Druckspannungen in den Schichten führen kann, die im Versagen der Haftanbindung an das Substrat resultieren können [23]. Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer IBAD-Vakuumanlage.

[5] engl.: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) / Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD)

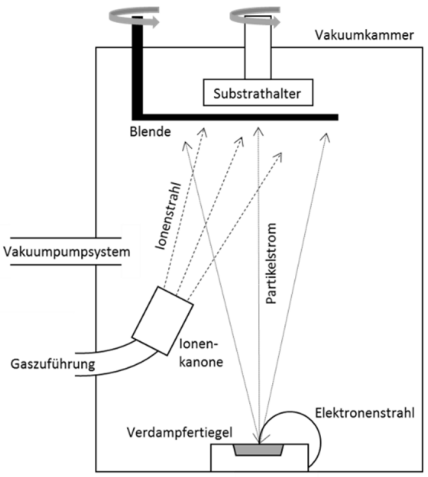


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer IBAD-Vakuumanlage [23].

2.2.3 Zerstäuben und HiPIMS

Zerstäubungsprozesse finden ihre Anwendung sowohl in der Forschung als auch in Serienproduktion, wie z.B. bei der Beschichtung von Injektornadeln mit ta-C für die Kraftstoffeinspritzung. Beim Zerstäuben ist es möglich, Stähle deutlich unterhalb ihrer Anlasstemperatur zu beschichten, so dass es durch den Beschichtungsprozess nicht zu einer Gefügeveränderung des Grundmaterials kommt. Es können auch größere Substrate, wie zum Beispiel Werkzeuge für Umformanwendungen mit Ausmaßen von mehrere Dezimetern mit sehr guter Homogenität im Hinblick auf Beschichtungsrate und Mikrostruktur beschichtet werden. Technisch steht eine Vielzahl von Targetmaterialen und Reaktivgasen zur Verfügung, die große Flexibilität in der Schichtzusammensetzung bietet [22]. Beim konventionellen Gleichstrom-Diodenzerstäuben wird zwischen dem Targetmaterial – der Kathode – und dem Substrat – der Anode – eine elektrische Spannung angelegt. Unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge wird der zuvor erzeugte Niederdruck zwischen Kathode und Anode mit einen Inertgas wie z.B. Argon gefüllt. Durch die angelegte elektrische Spannung kommt es zunächst zu Stößen zwischen freien Elektronen und Argonatomen, so dass weitere freie Elektronen und Argonionen entstehen.

Die Argonionen werden nun durch das elektrische Feld auf das Target beschleunigt, wo sie mit einer Energie von mindestens 300 eV und bis zu 1000 eV Teilchen aus dem Targetmaterial herauslösen können (zerstäuben, engl.: sputtering) (Abb. 2). Diese Teilchen wiederum können sich nun als Kondensat an der Substratoberfläche niederschlagen und zum Schichtwachstum beitragen. Die freien Elektronen werden von der Anode angezogen und rekombinieren nach dem Verlassen des Plasmas mit der Anode.

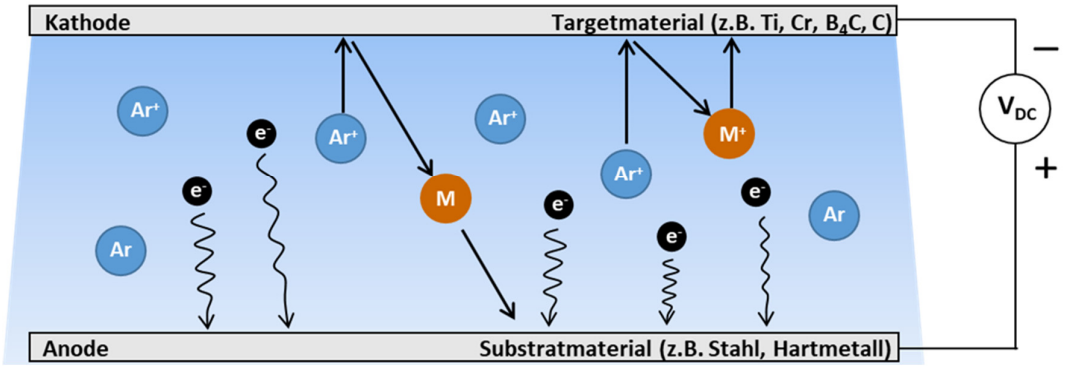


Abb. 2: Schema einer Gleichstromdiodenentladung.

Diese einfachste Form ist nur beim Zerstäuben von elektrisch leitenden Materialen möglich, da andernfalls die positiven Ladungsträger an der Targetoberfläche nicht abfließen können. Es würde sich schnell ein Überschuss positiver Ladungen bilden, der den Zerstäubungsprozess unterbricht. Bei Isolatoren oder schlecht leitenden Materialen wird daher zum Beispiel mit einem HF-Generator mit einer Frequenz von 13,56 MHz die Spannung zwischen Kathode und Anode für einige Nanosekunden umgepolt. Da Elektronen eine bis zu 10.000-mal geringere Masse besitzen als Ionen, erhalten sie bei Stoßprozessen eine höhere kinetische Energie als die vergleichsweise schweren Ionen. Durch die hohe Mobilität der Elektronen sorgen diese schnell für einen Ladungsausgleich am Target und können damit den positiven Ladungsüberschuss ausgleichen, so dass der Zerstäubungsprozess dadurch nicht behindert wird.

Reaktives Zerstäuben eröffnet eine weitere Flexibilität. Hierbei werden neben dem inerten Gas, das in Kombination mit der negativen Vorspannung am Substrat allein dem Zerstäubungsprozess dient, auch reaktive Gase in die Kammer geführt, die neben ihrer Zerstäubungsfunktion auch zur Schichtbildung beitragen. Reaktives Zerstäuben kann jedoch zu Prozessinstabilitäten führen, wenn die reaktiven Gasionen an der Targetoberfläche zu einem Verbund reagieren (man spricht hier auch von „Vergiftung“ des Targets), der andere Zerstäubungseigenschaften aufweist als das Ausgangsmaterial [29] und die elektrischen Eigenschaften des Targets verändert.

Zudem verändert sich durch die Reaktion mit Gasionen die Zerstäubungsausbeute an der Targetoberfläche. Die Zerstäubungsausbeute ist definiert als das Verhältnis von zerstäubten Atomen zu den hochenergetischen Partikeln, die auf die Targetoberfläche treffen und potenziell Teilchen aus ihrem Verbund lösen können. Sie hängt ab von dem Targetmaterial (Kernladungszahl der Targetatome, Masse der Targetatome, Oberflächenbindungsenergie, Kristallstruktur, Textur und Targettemperatur) und der Masse und der Energie sowie vom Auftreffwinkel der Partikel [23]. Die Zerstäubungsausbeute wurde für viele Materialen experimentell bestimmt und mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen errechnet. Bei Einsatz von Mehrkomponententargets ist

zu beachten, dass die verschiedenen Elemente des Targets eine unterschiedliche Zerstäubungsausbeute und Winkelverteilung haben und die Stoßprozesse im Plasma ebenfalls unterschiedlich sind, so dass die Stöchiometrie der Schichten am Substrat Ortsabhängigkeiten aufweisen kann [23].

Besonders im Fall von metallischen Targets vermindert sich im vergifteten Modus die Beschichtungsrate, da die neu entstandene Oberfläche sich signifikant schlechter zerstäuben lässt als das Reinmetall, weil für das Auflösen der neu entstandenen Bindungen (zum Beispiel mit Stickstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff aus dem Prozessgas) ein höherer Energieeintrag nötig ist und mehr Sekundärelektronen erzeugt werden. In dieser Phase werden wenig neue Metallpartikel zerstäubt und wenig reaktive Gasteilchen verbraucht, da die Targetoberfläche fast vollständig gesättigt ist, also die metallische Oberfläche nahezu vollständig mit neuen Verbindungen (z.B. Karbiden, Oxiden oder Nitriden) belegt ist. Außerdem muss beachtet werden, dass bei einem rein metallischen Target beispielsweise zwei Metallatome zerstäubt werden und bei einer Metallnitridoberfläche ein Metall- und ein Stickstoffatom. Dadurch würde sich die Aufwachsrate halbieren, auch wenn die Oberflächenbindungsenergien des Metalls und des Metallnitrids gleich wären. Es kommt also zu einem partiellen Druckanstieg der reaktiven Gasspezies, was sich entsprechend auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten auswirkt. Sobald das Verbundmaterial an der Oberfläche des Targets zerstäubt wurde und das Reinmetall freiliegt, wird im metallischen Modus zerstäubt und die reaktiven Gasteilchen verbinden sich wieder mit dem Target, so dass ihr Partialdruck sinkt und die abgeschiedene Schicht einen höheren metallischen Anteil erhält. Dieser zyklisch verlaufende Effekt wird als Hysterese bezeichnet (Abb. 3). Sowohl die Reduktion der Beschichtungsrate als auch die instabilen Prozessbedingungen sind nachteilig für einen homogenen Beschichtungsprozess und müssen durch entsprechende Prozessregelung ausgeglichen werden [29].

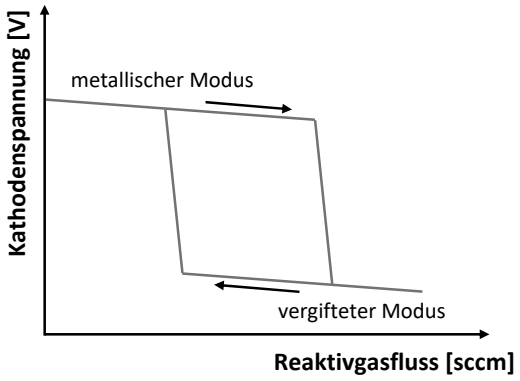


Abb. 3: Hysterese einer reaktiven Niederdruckplasmaentladung beim Diodenzerstäuben: Kathodenspannung in Abhängigkeit von Reaktivgasfluss.

Eine weitere Entwicklungsstufe in der Zerstäubungstechnik stellen die Magnetron-zerstäubungsquellen[6] dar [30, 31]. Bei diesem Verfahren (schematisch dargestellt in Abb. 4) werden die Elektronen durch das komplexe elektromagnetische Feld in der Nähe der Kathodenoberfläche derart beeinflusst, dass eine Region (race track) mit höherer Plasmadichte entsteht, in der das Targetmaterial besonders effizient zerstäubt wird, da viele Ladungsträger zur Verfügung stehen. In Abb. 4 ist das Verfahren schematisch dargestellt: Die in blau dargestellten Argonatome werden (z.B. durch das Anlegen einer Spannung) ionisiert und zu Argonionen. Durch ihre positive Ladung werden sie durch die angelegte Kathodenspannung in Richtung Target beschleunigt, wo sie beim Auftreffen Metallatome oder Metallionen (dargestellt als M und M^+ in orange) aus der Oberfläche herauslösen können. Es werden auch Sekundärelektronen ausgelöst, die durch Stoßprozesse zum Aufrechterhalten der Plasmaentladung beitragen. Das Magnetfeld vor der Kathode (gezeigt in grau) trägt dazu bei, die Aufenthaltsdauer der Sekundärelektronen in diesem Bereich zu erhöhen, so dass die Wahrscheinlichkeit für Stoßprozesse erhöht ist und somit weitere Ionisation von Inertgas und Metallatomen ermöglicht. Ohne den Einschluss des magnetischen Feldes vor der Kathode würde ein größerer Anteil der Elektronen über die Kammerwände (in diesem Fall die Anode) abfließen und somit nicht mehr zum Erhalt der Entladung beitragen können.
Wird wie in Abb. 4 gezeigt, eine Substratvorspannung verwendet, werden die Metallionen in Richtung Substrat beschleunigt, wo sie an der Oberfläche kondensieren und zur Schichtbildung beitragen. Ein Teil der nicht-ionisierten Metallatome erreicht ebenfalls das Substrat, da Metallatome zum Teil von dem Strom der Ionen mitgetragen werden. Ein Teil der Metallatome wird aber auch durch Stoßprozesse nachionisiert und kann somit ebenfalls von der Substratvorspannung profitieren. Einen ausführlichen Überblick über die ablaufenden Prozesse in unterschiedlichen Konfigurationen von Sputterentladungen geben zum Beispiel Gudmundssen *et al.* [32].

[6] engl.: Magnetron Sputtering (MS)

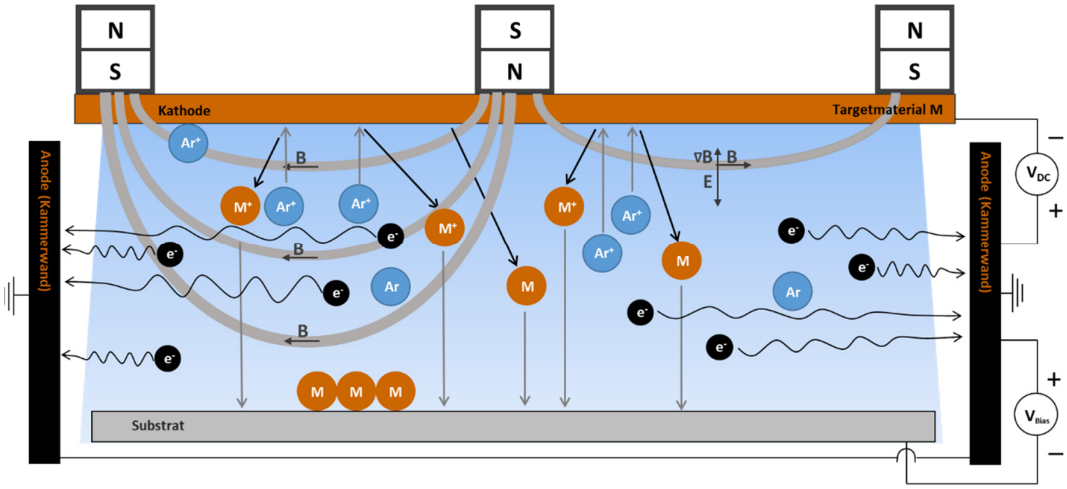


Abb. 4: Typischer Aufbau einer Magnetron-Zerstäubungsquelle mit einer Substratvorspannung. (B zeigt die Richtung des Magnetfeldes, ∇B zeigt die Richtung des Gradienten des Magnetfeldes, E zeigt die Richtung des elektrischen Feldes)

In der torusförmigen Zone mit hoher Ladungsträgerdichte vor dem Target kommen vier Effekte zum Tragen:

- Rotation um die Magnetfeldlinien: Wenn sich ein Elektron im Vakuum orthogonal zu einem magnetischen Feld bewegt, wird es abgelenkt durch die Lorentzkraft und rotiert spiralförmig um den Vektor des Magnetfeldes.
  Die Lorentzkraft wird beschrieben durch:

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B} \qquad \text{(F. 2.14)}$$

$\vec{F}_L$– Lorentzkraft; q – elektrische Ladung des Ladungsträgers; $\vec{v}$ – Geschwindigkeit des Ladungsträgers; $\vec{B}$ – magnetisches Feld

- $\vec{E} \times \vec{B}$-Drift: Wenn nun ein Ladungträger spiralförmig um den Vektor eines magnetischen Feldes rotiert und orthogonal ein elektrisches Feld wirkt, wird der Ladungsträger durch das elektrische Feld in die eine Bewegungsrichtung gebremst und in die entgegengesetzte Bewegungsrichtung beschleunigt. Der Mittelpunkt, um den die Ladungsträger rotieren, driftet gegenüber dem elektrischen und magnetischen Feldvektor. Die Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_{EB}$ für die $\vec{E} \times \vec{B}$-Drift wird beschrieben durch:

$$\vec{v}_{EB} = \frac{1}{q}\,\frac{\vec{E}\times\vec{B}}{B^2} \qquad \text{(F. 2.15) [33]}$$

$\vec{v}_{EB}$– Geschwindigkeit der $\vec{E}$ x $\vec{B}$-Drift; $\vec{B}$ – magnetisches Feld; $\vec{E}$ – elektrisches Feld

  Die Polarität der Ladungsträger spielt bei dieser Form der Drift keine Rolle – Elektronen und Ionen driften in die gleiche Richtung (Abb. 5) [34].

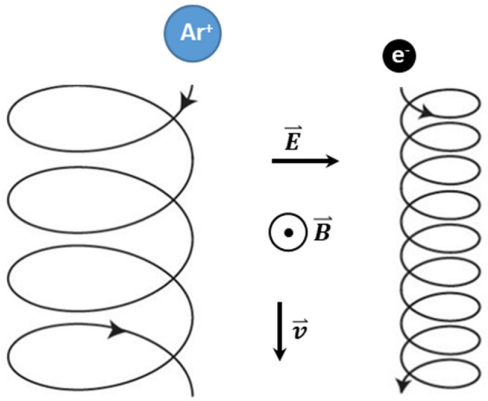


Abb. 5: $\vec{E}$ **x** $\vec{B}$-Drift eines Argonions und eines Elektrons.

- Gradientendrift: In einem inhomogenen Magnetfeld driften Ladungsträger orthogonal zur Richtung des Magnetfeldes und orthogonal zur Richtung, in der dieses Magnetfeld stärker bzw. schwächer wird (Abb. 6). Die Gradientendrift wird beschrieben durch:

$$\vec{v}_{GD} = \pm \frac{1}{2}\, v_{\perp} r_L \frac{\vec{B} \times \vec{\nabla} B}{B^2} \qquad \text{(F. 2.16) [33]}$$

$\vec{v}_{GD}$– Geschwindigkeit der Gradientendrift; $v_{\perp}$ – Orbitalgeschwindigkeit des Partikels; r_L – Radius der durch die Lorentzkraft ausgelösten Kreisbewegung; $\vec{B}$ – magnetisches Feld; $\vec{\nabla} B$ – Gradient des magnetischen Feldes

Bei der Gradientendrift wird nur die Magnetfeldkomponente der Lorentz-Gleichung (F. 2.6) betrachtet. Da Ionen und Elektronen aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladungsvorzeichen in entgegengesetzte Richtungen rotieren (s. jeweils $\vec{v}_L$ in Abb. 6), ergeben sich nach F. 2.16 auch entgegengesetzte Richtungen für die Gradientendrift von Ionen und Elektronen (Abb. 6).

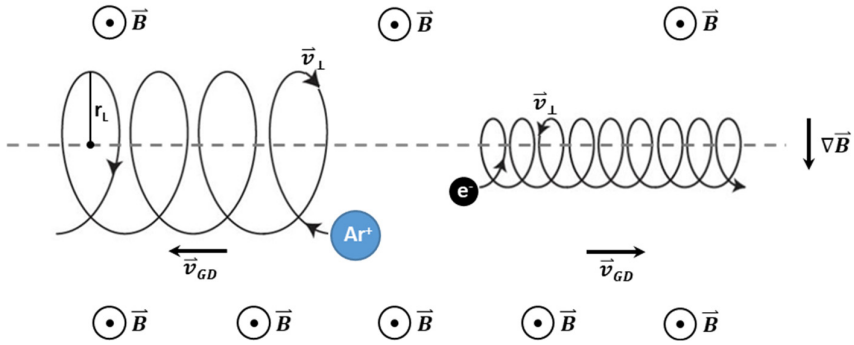


Abb. 6: Gradientendrift eines Argonions und eines Elektrons.

- Magnetischer Spiegel: Wenn ein Ladungsträger sich in einen Bereich mit einer größeren magnetischen Flussdichte bewegt, wie es zum Beispiel beim Magnetronzerstäuben vor dem Target der Fall ist, kann der Ladungsträger wie von einem Spiegel reflektiert werden. Ein magnetischer Spiegel wirkt jedoch nicht auf Ladungsträger mit besonders hoher kinetischer Energie und/oder solche, die in einem sehr kleinen Winkel auftreffen.

Zusätzlich werden durch den hohen Ionenbeschuss Sekundärelektronen aus dem Target herausgeschlagen, die im Plasma durch das Magnetfeld eingeschnürt werden und hier verfügbare Neutralteilchen ionisieren und die Plasmadichte weiter erhöhen [22, 29]. Erst durch die Ergänzung des Magnetrons zur ursprünglichen Zerstäubungstechnologie hat diese Methode ihre eigentliche Bedeutung erlangt und gehört heute zu den meistgenutzten Beschichtungstechniken zur Erzeugung funktionaler dünner Schichten [35]. Analog zum einfachen Diodenzerstäuben können auch Magnetronquellen mit gepulsten Spannungen betrieben werden, um das Zerstäuben von schlecht leitenden oder isolierenden Materialen zu ermöglichen.

Wenn viele ionisierte und mehrfach ionisierte Spezies im Plasma vorkommen, hat die Substratvorspannung einen maßgeblichen Einfluss auf die Schichteigenschaften [36, 37]. Ist die Substratvorspannung eher gering, besitzen die Ionen wenn sie das Substrat erreichen möglicherweise eine nicht ausreichende Beweglichkeit, um sich in dichter Mikrostruktur anordnen zu können. Ist die Substratvorspannung eher hoch, können Schichteigenspannungen erzeugt werden, die so hoch sind, dass sie die Haftung negativ beeinflussen.

Da die Plasmadichte am Target nicht homogen verteilt ist, liegen an der Kathodenoberfläche beim reaktiven Magnetronzerstäuben unterschiedliche Vergiftungszustände vor. Zuerst vergiftet die Targetoberfläche außerhalb des Torus der magnetischen Einschnürung und später auch die Targetoberfläche unter dem Plasmatorus. Gemäß Abb. 3 befindet sich das Target möglicherweise an unterschiedlichen Stellen gleichzeitig im metallischen Modus, im reaktiven Modus und im Übergang zwischen den beiden Modi [29]. Je nach Plasmaparametern werden auch beim Magnetronzerstäuben Hystereseeffekte beobachtet [38]. Um diesen unerwünschten Effekt und die damit verbundene Prozessinstabilität zu unterbinden, gibt es mehrere Möglichkeiten: Da die Targetvergiftung direkt mit dem Partialdruck des Reaktivgases zusammenhängt, kann das von den Vakuumpumpen geförderte Gasvolumen so angepasst werden, dass stabile Zerstäubungsbedingungen erreicht werden können. Ein anderer Ansatz ist, das Reaktivgas in ausreichender räumlicher Entfernung zur Kathode und mit zusätzlicher Abschirmung mit einer Blende in die Kammer einzubringen, so dass es vor allem an der Schichtbildung und weniger am Zerstäubungsprozess beteiligt ist [39].

Eine aktuelle Weiterentwicklung der Magnetron-Zerstäubungstechnologie ist das sogenannte High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) [40, 32]. Das Prinzip beruht darauf, dass in kurzen Pulsen eine um bis zu 2 Größenordnungen höhere Leistung über die Kathode eingebracht wird als im Gleichstrom-Betrieb (Abb. 7). Während im konventionellen Gleichstrom-Magnetronzerstäuben je nach Material etwa 8 kW Leistung eingetragen werden, sind im HiPIMS-Modus 800 kW möglich, ohne dass das Kathodenmaterial überhitzt und aufgeschmolzen wird [41].

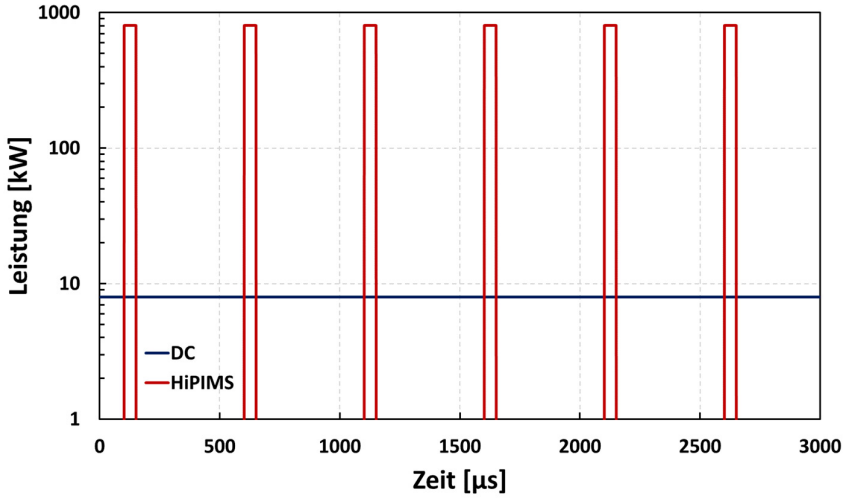


Abb. 7: Vergleich des Leistungseintrags zwischen einer HiPIMS-Entladung und einer Gleichstromentladung beim Diodenzerstäuben.

Durch den hohen Leistungseintrag in typischerweise 50 µs bis 500 µs langen Pulsen wird erreicht, dass die Targetspezies in größerer Anzahl und mehrfach ionisiert werden als die Teilchen des inerten Prozessgases. Hierdurch erreichen die schichtbildenden Partikel das Substrat mit höherer Energie im Vergleich zu einem konventionellen Zerstäubungsprozess, wodurch eine bessere Haftanbindung der Schichten an das Substrat und verbesserte Schichteigenschaften erreicht werden können [42, 43].

Es ist in der Literatur allgemein akzeptiert, dass die Beweglichkeit kondensierter Partikel auf der Schichtoberfläche wesentlich von der Temperatur des Substrats und der Energie der auftreffenden Partikel abhängt. Es existieren daher mehrere Strukturzonen-diagramme, die die Bruch- und Oberflächenmorphologie der Schichten in Abhängigkeit dieser beiden Parameter beschreiben. Die Unterschiede der verschiedenen Strukturzonendiagramme bestehen vor allem in dem betrachteten Material und der Beschichtungstechnologie, auf die der jeweilige Fokus gelegt wurde [22].

Das Strukturzonendiagramm von Anders in Abb. 8 soll vor allem Beschichtungsprozesse mit hohen Teilchenenergien in die Betrachtung einbeziehen und zeigt in mehrere Zonen aufgeteilt die Oberflächen- und Bruchmorphologie des Schichtwachstums, das bei generalisierter Temperatur T* und normalisierter Energie E* entsteht. Die generalisierte

Temperatur T* setzt sich zusammen aus der homologen Temperatur (dem Verhältnis der aktuellen Temperatur eines Materials zu seiner Schmelztemperatur) und der Temperaturdifferenz, die durch die potenzielle Energie von Partikeln erzeugt wird, die auf das Substrat auftreffen. Der normalisierte Energiefluss E* ist bestimmt durch die kinetische Energie von Partikeln, die auf dem Substrat auftreffen und damit z.B. Versetzungen und lokale Aufheizprozesse auslösen [22, 44].

Typische Schichten, die in Zone 1 entstehen, sind porös und stehen unter Zugspannung. An Zone 1 schließt Zone T an, die auch Übergangszone genannt wird. In dem Bereich der Übergangszone T erzeugte Schichten zeigen eine feinkörnige Struktur mit höherer Dichte im Vergleich zu Schichten, die in Zone 1 entstehen. In Zone T gibt es einen Übergang, in dem die Schichten unter Zug- oder Druckspannung stehen können. In Zone 2 ist die Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen so hoch, dass Oberflächendiffusion einsetzt und es werden Schichten mit einer kolumnaren Struktur erzeugt. In Zone 3 ist die Energie der auftreffenden Teilchen noch höher, so dass es zu einer Volumendiffusion kommt und sich Kristallite bilden. Schichten in Zone 2 mit ihrer dichteren Struktur als Schichten in Zone 1 und T stehen daher unter Druckspannung. Die Spannungen in den Schichten und die besonders dichte Struktur entstehen durch Subplantation, ausgelöst von hyperthermalen Spezies, die mit hoher Energie auf die aufwachsende Schichtoberfläche treffen und damit Oberflächenatome kaskadenartig unmittelbar unter die Oberfläche in die Beschichtung implantieren („knock-on“ implantation) oder bei noch höherer Energie selbst tief in die Beschichtung eindringen (Ionenimplantation). Ein parallel auftretender Effekt, der die Schichteigenspannung während des Wachstums wieder reduziert, ist die Relaxation durch thermische Impulsspitzen (thermal spike). Hierbei wird in einem kleinen Bereich (nm^3) der Schichtoberfläche durch die auftreffenden Ladungsträger für eine extrem kurze Zeit (10^{-12} s) die Beweglichkeit derart erhöht, so dass Atome auf metastabilen Positionen unterhalb der Schichtoberfläche genug Energie erhalten, um wieder an die Schichtoberfläche zu gelangen, wodurch die Druckspannung in der Schicht verringert wird [45, 46, 47].

Je höher die normalisierte Energie E* bei der Erzeugung der Schichten, desto feiner und gerichteter ist die entstehende Struktur. Durch den starken Teilchenbeschuss kommt es jedoch auch zum Zerstäuben bereits auf dem Substrat abgeschiedener Teilchen und die Beschichtungsrate wird vermindert. Bei besonders hohen Energien findet schließlich gar kein Schichtwachstum mehr statt und man befindet sich in der Zone des Ionenätzens [44].

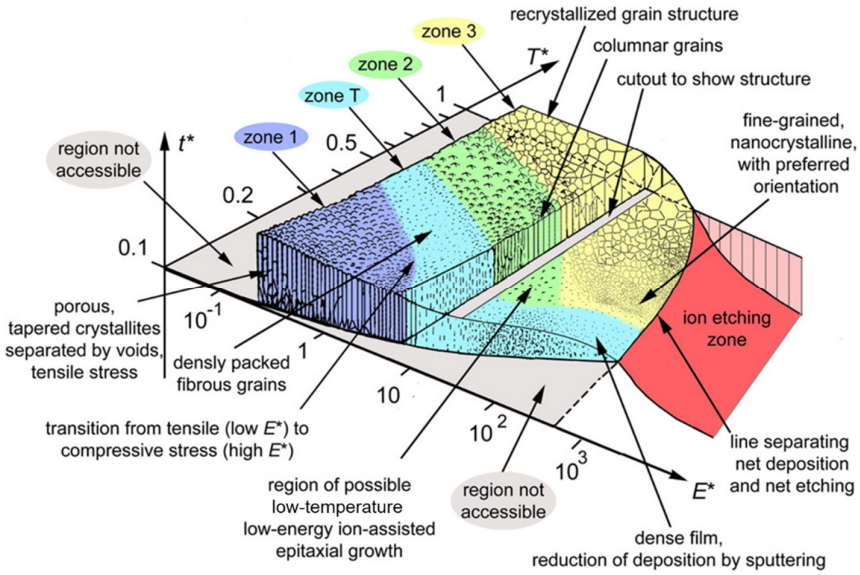


Abb. 8: Strukturzonendiagramm plasma-basierter Abscheidungen inkl. Ionenätzen. Die Achsen zeigen die Einflüsse der generalisierten Temperatur T*, des Energieflusses E* und der Schichtdicke t* [44].

Ein Effekt von Zerstäubungsprozessen, der aufgrund der hohen Ionisationsdichte vor einem Target im HiPIMS-Modus besonders zum Tragen kommt, ist die Gasverdünnung. Diese entsteht, wenn sich Plasmateilchen durch hohe Ionisationsdichte stark aufheizen, so dass ein lokaler Druckanstieg stattfindet. Es erfolgt ein Druckausgleich mit der restlichen Umgebung in der Vakuumkammer, wodurch das Gas vor der Kathode zum Teil stoßartig „verdünnt“ wird und die Stromdichte im Plasma sinkt [48, 49, 50, 51].

Abb. 9 zeigt exemplarisch den Phasenverlauf des Stroms eines HiPIMS-Pulses wie von Gudmundsson *et al.* beschrieben [32]. In der 1. Phase wird durch das Anlegen der Spannung die Plasmazündung initiiert. Darauf folgt die 2. Phase mit einem sehr steilen Stromanstieg, in der durch Ar-Ionen erzeugte Sekundärelektronen zusätzlich Neutralteilchen aus dem Gas und dem Target ionisieren. In dieser Phase steigt die Plasmatemperatur vor der Kathode an, so dass in der 3. Phase Gasverdünnung stattfindet und die Stromdichte im Plasma sinkt. Dabei erhöht sich der Anteil an Metallionen und neutralem Argon im Zerstäubungsprozess. Je nach Material und Druckbereich kann der Plasmastrom in der 3. Phase weiterhin durch Selbstzerstäubung[7] dominiert sein, so dass er einen erneuten Anstieg erfährt (Abb. 9 (a,b)). Von Selbstzerstäubung spricht man, wenn die zerstäubenden Spezies nur noch aus metallischen Teilchen des Targetmaterials bestehen, die nach dem Auslösen sofort auf das Target zurückbeschleunigt werden. Das Targetmaterials wird also „von sich selbst“ zerstäubt und die Spezies aus dem Gas, die den Zerstäubungsprozess initiiert haben,

[7] engl.: self-sputtering

werden im Bereich vor dem Target durch den hohen Partialdruck metallischer Spezies verdrängt.

Die meisten Systeme gehen an diesem Punkt in Phase 3 in die Zerfallsphase über und die Stromdichte nimmt ab (Abb. 9 (c,d,e)). In der 4. Phase kann eine hochenergetische Entladung in einen durch Selbstzerstäubung dominierten sogenannten „Runaway“ übergehen (a), auf einem konstanten Plateau (Steady-state) bleiben (b,c) in dem partielles Selbstzerstäuben vorkommt oder durch weitere Gasverdünnung in eine Gleichstrom-ähnliche Entladung zerfallen (d,e). In der 5. Phase liegt keine Spannung mehr am Target an, so dass die Elektronendichte und Ionendichte durch Rekombination rasch abfällt [32].

Wie in Abb. 9 durch die unterschiedlichen Verläufe (a) bis (e) dargestellt, können in unterschiedlichen Systemen abhängig von Material, Temperatur und Kammerdruck die Phasen einer HiPIMS-Entladung unterschiedlich verlaufen. Zusätzlich bestimmen diese Parameter, wie lang ein Puls sein muss, um alle 5 Phasen zu durchlaufen.

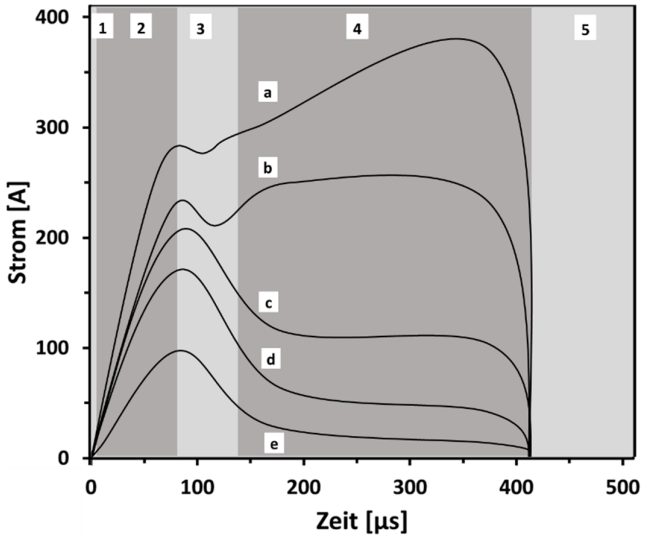


Abb. 9: Die fünf Phasen eines HiPIMS-Pulses [32].

Phase 1: Plasmazündung (0 - 10 µs)

Phase 2: Stromanstieg (10 - 80 µs)
Sekundärelektronen ionisieren Neutralteilchen
Metallionen und metastabile Ar-Spezies entstehen

Phase 3: Gasverdünnung (80 - 140 µs)
Abnahme des metastabilen Argons
Zerstäuben dominiert von Ar-Neutralen und Metallionen
Erneuter Stromanstieg durch Selbstzerstäubung (a,b)
oder Übergang in Zerfallsphase (c,d,e)

Phase 4: Plateau / *runaway* (140 - 400 µs)
Sekundärelektronen und Metallionen dominieren Entladung (a,b)
partielles Selbstzerstäuben (c)
Gleichstrom-ähnliche Entladung durch Gasverdünnung (d,e)

Phase 5: Nachglühen (400 - 500 µs)
schneller Abfall der Elektronendichte durch Rekombination

In Abb. 10 sind die Stromverläufe unterschiedlich langer HiPIMS-Pulse einer Cr-Entladung in Argon dargestellt. Es zeigt sich, dass die kürzeren Pulse mit Längen von 70 µs, 75 µs und 90 µs direkt von der 2. oder 3. Phase in die 5. Phase des Plasmazerfalls übergehen, ohne dass Steady-state oder Runaway erreicht werden kann. Die Pulse mit einer Länge von 200 µs und 400 µs erreichen nach etwa 130 µs die maximale Stromstärke von 950 A und gehen in die Plateau-Phase (Phase 4, Abb. 9) über. Es ist also essentiell, das Gesamtsystem aus Material, Plasmaparametern und Pulslänge zu beobachten und so abzustimmen, dass die Entladung dem HiPIMS-typischen Charakter entspricht, wie in Abb. 9, Verlauf (a), (b) und (c) dargestellt.

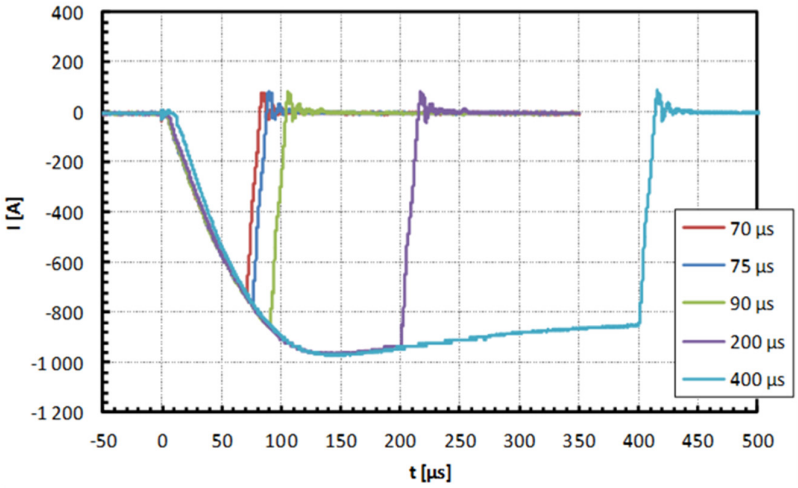


Abb. 10: Unterschiedlich lange HiPIMS-Pulse einer Chrom-Entladung in Argon. Die Stromverläufe wurden mit dem in Kap. 3.1 beschriebenen experimentellen Aufbau bei Einsatz eine Chromtargets beobachtet.

Ein Nachteil der HiPIMS-Entladung sind die für die meisten Materialien vergleichsweise niedrigen Beschichtungsraten von nur 20 % bis 80 % einer konventionellen Gleichstrom-Magnetronzerstäubungsentladung [52]. Durch die hohe Ionisation der metallischen Targetspezies (M^+, Abb. 11) werden diese zu einem maßgeblichen Teil am Zerstäubungsprozess des Targets beteiligt, so dass sie weniger zur Schichtbildung zur Verfügung stehen [53, 54]. Dieser Effekt hängt stark von der am Target eingebrachten Energie und den spezifischen Materialeigenschaften ab [52].

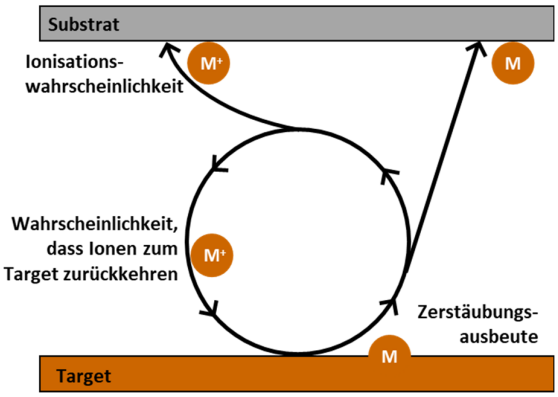


Abb. 11: Selbstzerstäubung (engl.: self-sputtering) in Konkurrenz zur Schichtbildung in HiPIMS-Prozessen (M^+ - ionisierte Targetspezies, M - neutrale Targetspezies).

2.3 VERSCHLEIßSCHUTZSCHICHTEN

Im Folgenden werden industriell etablierte Verschleißschutzschichten vorgestellt und ihre Eignung für die Anwendung in der Kraftstoffeinspritzung bewertet.
Nitridische Hartstoffschichten finden durch ihren ausgezeichneten Verschleißschutz und hohe thermische Beständigkeit ihre Anwendung vor allem in der Werkzeugtechnik. Festschmierstoffe mit ihren hervorragenden tribologischen Eigenschaften werden vor allem in der Umformtechnik eingesetzt. Kohlenstoffschichten und Borkarbonitride in ihren unterschiedlichen Strukturen eignen sich für eine große Bandbreite von Einsatzgebieten, wobei für BCN eine besonders hohe thermische Stabilität erreicht werden kann. Musil et al. beschreiben amorphe SiBCN-Schichten mit hoher Härte, deren Widerstand gegen Kristallisation und Oxidation 1000 °C überschreitet [55].
Durch die vielversprechende Kombination von Eigenschaften – effektiver Schutz für die Komponente und sehr stabiles tribologisches Verhalten bei hoher thermischer Beständigkeit – wird BCN als Basis für die zu entwickelnde Verschleißschutzschicht für Einspritzventile gewählt.

2.3.1 HARTSTOFFSCHICHTEN

Hartstoffschichten basieren zumeist auf nitridischen, karbidischen, boridischen oder karbonitridischen Systemen und werden durch physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung erzeugt [5]. Eine der meistgenutzten Beschichtungen ist das Titannitrid, da die Materialkosten gering sind und gegenüber dem unbeschichteten Bauteil in der Regel eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer erreicht wird [56]. Für anspruchsvolle Anwendungen werden unter anderem CrN, ZrN, TiAlN, TiAlSiN und AlCrN in vielfältigen Varianten mit und ohne Kohlenstoffanteil in zerspanenden, reibenden, sägenden und anderen formgebenden Verfahren eingesetzt [57, 58, 59, 60]. Diese Schichtsysteme zeichnen sich durch hohe Härte, Temperaturbeständigkeit bis zu 1000 °C und hohe Verschleißfestigkeit aus [55]. Da viele dieser Schichten auf möglichst abrasiven Verschleiß ausgelegt sind, ergibt sich daraus ein Nachteil im Bezug auf andere Einsatzgebiete: Reibkoeffizienten oberhalb von 0,4 und hoher Verschleiß des Gegenkörpers. Vor diesem Hintergrund werden die Metallnitride, -karbide und -karbonitride als Verschleißschutz für Automobilkomponenten im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

2.3.2 SCHMIERSTOFFSCHICHTEN

Schmierstoffe wie MoS_2 und WS_2 werden aufgrund ihrer geringeren Haltbarkeit in normal feuchten Atmosphären ursprünglich vor allem in Raumfahrtanwendungen

eingesetzt [61, 62]. Inzwischen sind disulfidische Schichten auch vielfach als Festschmierstoffe kommerziell erhältlich und werden in einigen Werkzeug-anwendungen wie zum Beispiel Stempeln, Stanzen und Tiefziehen oder als Beschichtung für Lager eingesetzt. MoS_2 wird häufig auch als zusätzliche tribologische Funktionslage für typische Hartstoffschichten aus der Werkzeugtechnik verwendet [62]. In einigen Anwendungskonzepten werden Disulfide auch als Matrix für Metallkomposit-beschichtungen angewandt [63, 64]. Festschmierstoffschichten zeigen eine eher niedrige Härte zwischen 8 GPa und 15 GPa, zeichnen sich aber durch sehr gute tribologische Eigenschaften mit niedrigen Reibwerten unter 0,2 aus. Die Temperaturbeständigkeit dieser Schichten liegt außerhalb des Vakuums unter 300 °C [65], so dass sie für den Einsatz als Verschleißschutz für den Common-Rail-Injektor ungeeignet sind.

2.3.3 Diamantähnliche Kohlenstoffschichten

Kohlenstoff existiert in mehreren Modifikationen, im Folgenden werden die sp^2- und sp^3-Hybridisierung vorgestellt (Abb. 12), da diese auch für die Betrachtung der BCN-Schichten von Interesse sind. Bei der sp^2-Hybridisierung richten sich die Bindungen in einer Ebene aus, so dass einzelne Lagen entstehen, deren interne Bindung stärker ist als die zu den benachbarten Lagen. Dadurch lassen sich die verschiedenen Lagen leicht gegeneinander verscheren und es existieren unterschiedliche thermische und elektrische Leitfähigkeiten entlang der Lagenstruktur und orthogonal dazu. Bei der Diamantstruktur werden energetisch gleichwertige sp^3-Bindungen gebildet. Diamant hat also im Gegensatz zu Graphit richtungsunabhängige Materialeigenschaften.

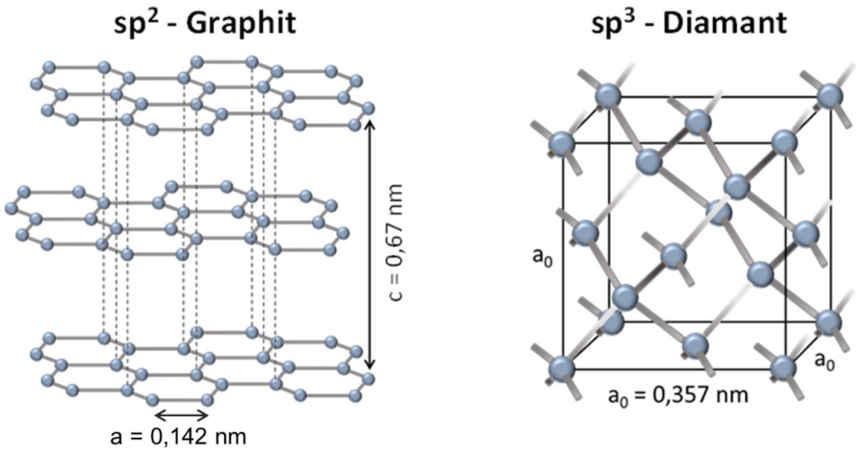


Abb. 12: Modifikationen des Kohlenstoffs.

Die verschiedenen Hybridisierungen sorgen dafür, dass sich die beiden Kohlenstoff-modifikationen auch in anderen Eigenschaften stark unterscheiden. Graphit erscheint rein optisch matt grau und kann eine Härte von 3 GPa erreichen; Diamant dagegen zeigt sich mit entsprechendem Schliff als klarer Kristall mit einer Härte von 100 GPa [4].
Reiner Diamant wandelt sich erst bei Temperaturen um 1500 °C in Graphit um [66]. Seine hohe Härte, chemische und thermische Beständigkeit machen den Diamant zu einem sehr begehrten Material für eine Vielzahl von unterschiedlichen Anwendungen. Synthetisch wurde Diamant zuerst in Hochdruck/Hochtemperatur-Verfahren (engl.: high pressure/high temperature synthesis) hergestellt. Seit den 1980er Jahren wird Diamant auch durch chemische Gasphasenabscheidung erzeugt. Diese Prozesse sind jedoch nach wie vor kostenintensiv und für Applikationen in Großserie in der Regel nicht wirtschaftlich darstellbar.
In den 1980er Jahren wuchs daher auch das Interesse an amorphen, diamantähnlichen Kohlenstoffschichten. Dieses Kohlenstoffsystem besteht aus unterschiedlichen Anteilen von sp^2- und sp^3-Bindungen in regelloser Anordnung, so dass sich die Materialeigenschaften über die Anteile der Bindungen innerhalb gewisser Grenzen einstellen lassen. Einen vollständigen Überblick über die gebräuchlichen Varianten gibt die VDI-Richtlinie 2840 [67].
Diamantähnliche Kohlenstoffschichten (engl.: diamond like carbon: DLC) hatten bisher ihre Hauptanwendungen als Verschleißschutz für Rasierklingen, magnetische Festplattenspeicher und Werkzeuge für Tiefziehen oder Stempeln. Außerdem ist DLC „*state of the art*“ als Beschichtung von Injektornadeln im Common-Rail-Bereich. Mit der Weiterentwicklung der Beschichtungstechnik tut sich eine Vielzahl potenzieller Anwendungsgebiete für den Automobilbereich und die verarbeitende Industrie auf. Durch die gute Biokompatibilität des Kohlenstoffs wird DLC auch als Verschleißschutz für medizinische Implantate untersucht [68, 69].
Eine wesentliche Größe bei der Charakterisierung von DLC-Schichten ist ihr Wasserstoffgehalt. Gemeinhin wird das von Robertson [4] vorgestellte Materialdiagramm (Abb. 13) zur Einordnung diamantähnlicher Kohlenstoffe herangezogen. Bei Nutzung von Kohlenwasserstoffmodifikationen wie Methan oder Acetylen zur Erzeugung der Schichten, wie es in CVD-Prozessen der Fall ist, wird immer auch ein signifikanter Anteil Wasserstoff in die Schichten eingebracht. Weisen diese Schichten einen geringen Anteil an sp^3-Bindungen auf, bezeichnet man den DLC als a-C:H (wasserstoffhaltige, amorphe Kohlenstoffschicht). Schichten, in denen durch hohen Energieeintrag während der Beschichtung ein hoher sp^3-Anteil erreicht wird, werden aufgrund der überwiegend tetraedrischen Anordnung ta-C:H genannt. Der Wasserstoff wirkt sich zunächst positiv auf den sp^3-Anteil in den Schichten aus, da die Wasserstoffspezies im Plasma bei geeigneter Aktivierung graphitische Verbindungen ätzen können und so ein höherer Anteil an sp^3-Bindungen verbleibt. Zusätzlich

stabilisiert der Wasserstoff die metastabilen sp^3-Orbitale und in vielen tribologischen Systemen und Umgebungen wirkt sich der Wasserstoffgehalt positiv auf die tribologischen Eigenschaften der Schichten aus. Durch den Energieeintrag bei mechanischer Belastung kann der in den Schichten gebundene Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff einen Wasserfilm bilden, der den Reibkoeffizienten mindert [70]. Bei erhöhten Temperaturen um 300 °C bis 400 °C wirkt sich der Wasserstoffgehalt der Schichten jedoch negativ aus, da der Wasserstoff ausgast und offene Bindungen zurücklässt, was zu einer schnelleren Zersetzung der Schichten führt [68, 71].
Durch Verwendung mancher Beschichtungsverfahren, wie zum Beispiel dem kathodischen Lichtbogenverdampfen oder durch Zerstäubung, lässt sich eine Anreicherung von Wasserstoff in den Schichten vermeiden. Dieser DLC-Typ wird als tetraedrisch-amorpher Kohlenstoff (ta-C) bezeichnet und findet sich im Materialdiagramm auf der äußeren Linie, die sp^2 und sp^3 miteinander verbindet.

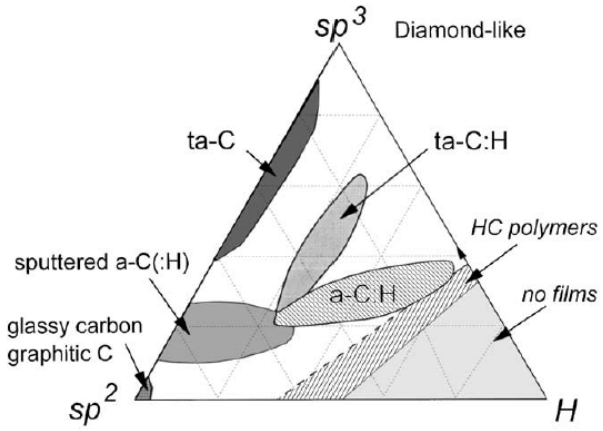


Abb. 13: Materialdiagramm amorpher Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen nach J. Robertson [4].

Die wasserstoffhaltigen DLC-Schichten werden entweder durch plasmagestützte Gasphasenabscheidung oder in Zerstäubungsverfahren erzeugt. Ein reines Kohlenstofftarget kann wasserstofffrei zerstäubt werden, die Beschichtungsrate ist ohne zusätzliche Beigabe von kohlenwasserstoffbasierten Gasen wie Methan oder Acetylen aber vergleichsweise gering, weil Kohlenstoff von allen Elementen die geringste Zerstäubungsausbeute aufweist. Eine Alternative für die wasserstofffreie Abscheidung bietet das kathodische Lichtbogenverdampfen, das allerdings prozessbedingt rauere Schichten liefert als ein Zerstäubungsverfahren.
Neben den klassischen mechanischen Analysemethoden, wie Nanoindentation zur Bestimmung der Härte und Schwingverschleiß zur Untersuchung der tribologischen Eigenschaften, ist die wohl wichtigste Methode zur qualitativen Charakterisierung der atomaren Bindung von Kohlenstoffschichten die Raman-Spektroskopie. Die Kernpunkte der Raman-Untersuchung von DLC werden im Detail in Kapitel 3.3.7 vorgestellt.

Je nach Anteil an sp^3-Bindungen lässt sich die Härte von DLC-Schichten zwischen 5 GPa und 60 GPa einstellen. Reibkoeffizienten liegen in geschmierten und trockenen Anwendungen unterhalb 0,15. Das besondere Verschleißverhalten von diamantähnlichem Kohlenstoff wird im Zuge der allgemeinen Schichttribologie in Kapitel 2.4.2 beschrieben. Die wohl bemerkenswerteste Eigenschaft des diamantähnlichen Kohlenstoffs liegt in seinem hohen Verhältnis von Härte zu E-Modul, das zwischen 0,08 und 0,2 liegt und damit eine hohe Toleranz gegen mechanische Dehnung und ausgeprägte elastische Erholung des Materials bedeutet. Im Vergleich dazu erreicht TiN ein Verhältnis von maximal 0,08, speziell gehärteter Werkzeugstahl nur 0,04 [68].
Eine der wesentlichen Schwierigkeiten in der Abscheidung von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten ist, dass durch den Beschuss mit energetischen Ionen oder Molekülen aus dem Plasma in den Schichten Druckspannungen auftreten können, die zum Versagen der Schichten führen und die Anbindung an metallische Substrate erschweren. Bei Beschichtungsprozessen mit geringen Teilchenenergien können wiederum Zugspannungen entstehen, die zu Rissbildung führen und ebenfalls ein Versagen der Haftanbindung an das Substrat zur Folge haben können. Es werden daher häufig metallische Zwischenlagen, z.B. Ti oder Cr, als Haftvermittler zwischen DLC und Grundsubstrat eingesetzt, die die Anbindung maßgeblich verbessern. Des Weiteren hat sich eine Gradierung der Ionenenergie während des Schichtwachstums bewährt, weil die kompressive Eigenspannung nicht nur am Schicht-Substrat-Übergang auftritt, sondern sich über einen größeren Bereich aufbaut, so dass die superharte Deckschicht eine optimale Anbindung an das Substrat erhält [72]. Eine weitere Einschränkung zum Einsatz von DLC-Schichten ist die thermische Beständigkeit bis max. 400 °C, die in einigen potentiellen Anwendungen überschritten wird. Es wird daher unter anderem die Möglichkeit untersucht, die thermische Stabilität der Schichten durch Beigabe von Si zu verbessern [12].

2.3.4 Materialsystem BCN

Das ternäre Material Borkarbonitrid ist aufgrund seiner potenziellen Eigenschaften – hoher Härte bis 40 GPa, niedrigem Reibkoeffizienten unter 0,1, hoher thermischer und chemischer Beständigkeit – ein interessanter Kandidat für die Beschichtung von Oberflächen [14]. Die Ausprägung der Schichteigenschaften richtet sich nach der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Elemente und ihrer Bindungsstruktur. Ähnlich reinem Kohlenstoff kann das System BCN wie Graphit in sp^2 oder wie Diamant in sp^3 hybridisieren (Abb. 12) oder einer Mischung dieser beiden Hybridisierungen auftreten. Das Material sollte sich also als Trägermaterial für die Herstellung polykristalliner Diamanten eignen [73]. Es wurde schon früh angestrebt, besonders dichte Phasen von c-BN und B_4C zu erzeugen, die härter und verschleißbeständiger sein

sollen als reiner Diamant [74, 75] und es gibt Hinweise, dass hexagonale und kubische Ausbildungen von BC_2N chemisch und thermisch beständiger sind als Diamant und kubisches Bornitrid [76]. Es ist also von großem Interesse, das Materialsystem BCN als mögliche Weiterentwicklung für diamantähnlichen Kohlenstoff zu untersuchen und dessen volles Potenzial zu ermitteln.

Es gibt mehrere systematische Untersuchungen dieses ternären Systems, doch häufig sind die vorhandenen Ergebnisse unterschiedlicher Forschungsgruppen widersprüchlich [77]. Dies ist sicher nicht zuletzt der Tatsache geschuldet, dass Bor, Kohlenstoff und Stickstoff Elemente mit nur geringer atomarer Masse sind, deren unterschiedliche Bindungszustände messtechnisch nicht immer leicht zu unterscheiden sind. So lässt sich eine tatsächliche ternäre Phase mit den meisten Messmethoden nicht von nanometrischen Phasenausscheidungen reinen Kohlenstoffs und h-BNs unterscheiden [78, 79] und die tatsächliche Existenz ternärer Phasen wird zum Teil noch angezweifelt [79]. Es wird davon ausgegangen, dass BCN zumeist als amorphes System mit unterschiedlichen Bindungsverhältnissen von B-C, B-N, C-C, C-N mit unterschiedlicher Hybridisierung existiert [80]. Die Abscheidemethode und die elementare Zusammensetzung sind maßgeblich für die Mikrostruktur der Schichten verantwortlich. Abb. 14 zeigt eine Übersicht der frühen Untersuchungen an BCN-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzungen und Abscheidemethoden.

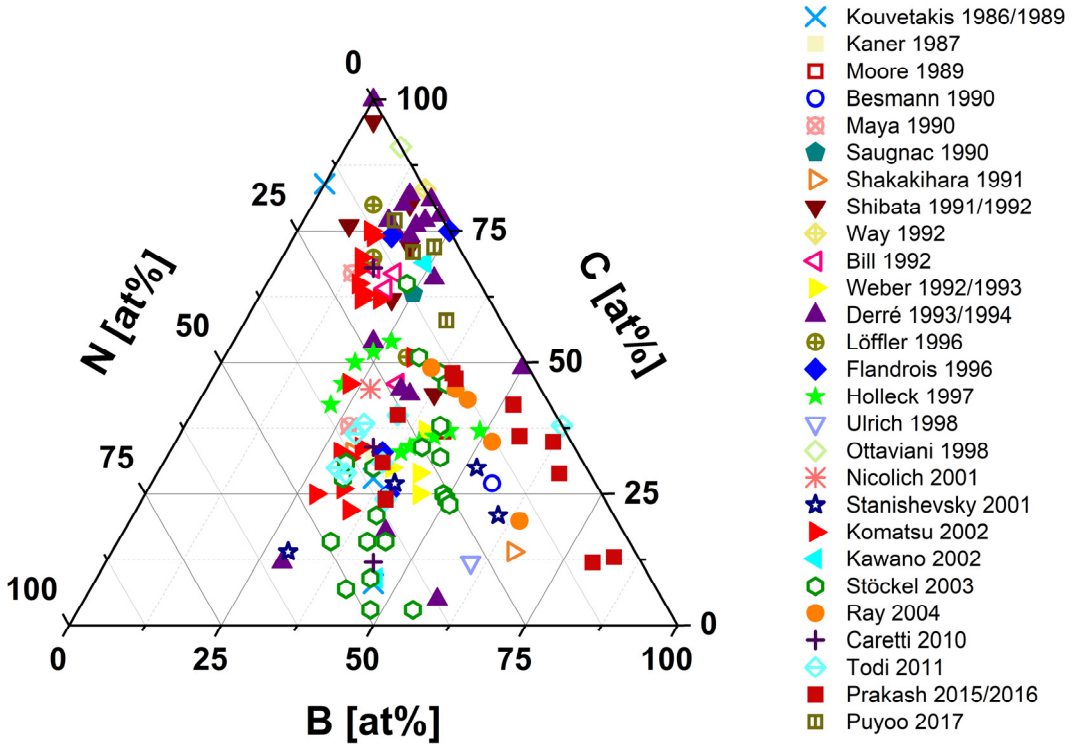


Abb. 14: Übersicht von $B_xN_yC_z$-Zusammensetzungen, die in der Literatur betrachtet wurden [80, 81, 82, 83, 84, 85].

Neben den Plasmaprozessen ist das sogenannte HP/HT- (*high pressure/high temperature*) Verfahren einer der klassischen Prozesse zur Erzeugung von harten BCN-Schichten. Bei diesem Prinzip wird die benötigte Energie zur Erzeugung von kubischen Bindungsstrukturen über hohe Drücke von 3 GPa bis 22 GPa und hohe Temperaturen zwischen 1200 °C und 2400 °C erreicht [86]. Bei diesem Verfahren ist die Erzeugung von amorphen [86] und kubischen [78] Strukturen publiziert. Bei der Herstellung von BCN-Schichten mit thermischen CVD-Verfahren werden bei Temperaturen um 950 °C hexagonale Strukturen erzeugt [87]. In plasmagestützten CVD-Prozessen können Temperaturen unter 200 °C erreicht und somit auch Polymere beschichtet werden [88]. Stöckel *et al.* haben den Einfluss von thermischer und plasmagestützter Gasphasenabscheidung auf Mikrostruktur und Härte von Borkarbonitrid betrachtet [89]. Die BCN-Schichten mit einem Stickstoffgehalt über 20 at% zeigen die besten tribologischen Eigenschaften [77], diese Schichten sind jedoch deutlich weicher als solche mit niedrigem Stickstoffanteil [90]. Die niedrige Härte wird der vermehrten Bildung von C-N-Bindungen zugeschrieben [91], die thermisch nur bis etwa 300 °C beständig sind [92]. Aus diesem Grund sollen Schichten mit Stickstoffgehalten von über 20 at% in dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

Zur Erzeugung von BCN mit unterschiedlichen Beschichtungsmethoden sind bereits zahlreiche Studien publiziert, die Abscheidung mit HiPIMS-Technologie ist jedoch bisher in der Literatur nicht vorgestellt. Herauszuheben sind die umfangreichen Untersuchungen von Jiménez *et al.*, die mit IBAD kontrolliert Variationen von BC_xN erzeugen können [15, 93]. Ihre Untersuchungen mit Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie [8] zeigen eine amorphe und von hexagonalen Bindungen dominierte Struktur, die bei steigendem Kohlenstoffanteil einen höheren Anteil an sp^3-Bindungen aufweisen [15, 94]. Neutrale Ladungsverhältnisse und kubisches BC_xN können jedoch bisher nur für geringe Kohlenstoffgehalte von 5 % bis 10 % erreicht werden [16]. Die tribologischen Untersuchungen der Gruppe zeigen vielversprechende Ergebnisse im trockenen Kontakt mit Reibkoeffizienten zwischen 0,2 und 0,32 [95]. Bei der tribologischen Analyse von BC_4N bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit zeigen sich bei Bedingungen von 0 % bis 20 % Luftfeuchte höhere Reibkoeffizienten um 0,25. Zwischen 20 % und 80 % Luftfeuchte werden niedrige Reibkoeffizienten um 0,2 erreicht, besonders feuchte Bedingungen führen zu Schichtversagen in der Haftanbindung [96]. Dieser Effekt kann auf Phasenausscheidung von hexagonalem Bornitrid zurückzuführen sein, welches sich bei Kontakt mit Wasser ausdehnt.

Magnetronzerstäuben wird ebenfalls als Abscheidemethode für BCN untersucht [90, 91, 97, 98]. Auch hier wird die Korrelation von steigendem Kohlenstoffgehalt und Anteil der sp^3-Bindungen in den Schichten in Verbindung mit steigender Schichthärte und einer

[8] engl.: X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES)

Verbesserung der tribologischen Eigenschaften beobachtet [99]. Des Weiteren wurde BCN als Haftanbindung für kubisches Bornitrid untersucht [100], welches erfolgreich zum Tiefziehen von Stahl eingesetzt wird [18].

2.4 TRIBOLOGIE

2.4.1 GRUNDLAGEN

Die Tribologie beschäftigt sich mit der Beschreibung von Systemen, in denen Körper miteinander in Kontakt treten, so dass Reibung und Verschleiß erzeugt wird. Die auftretenden Kräfte – Tangentialkraft F_T und Normalkraft F_N – mit der die beiden Reibpartner aufeinander einwirken, erzeugen durch Dehnung und Stauchung mechanische Spannungen in den Materialien. Bei elastischen Körpern liefert das Hooke'sche Gesetz den Zusammenhang zwischen Stauchung und Spannung mit:

$$\sigma = \varepsilon E \qquad \text{(F. 2.17)}$$

σ – mechanische Spannung; ε - Dehnung; E – Young'sches Elastizitätsmodul

Die Spannung kann aus dem Verhältnis von Normalkraft F_N und Kontaktfläche A_G errechnet werden:

$$\sigma = \frac{F_N}{A_G} \qquad \text{(F. 2.18)}$$

σ – mechanische Spannung; F_N - Normalkraft; A_G – geometrische Kontaktfläche

Dabei ergibt sich der statische Reibkoeffizient μ_s (F.2.19) aus der Tangentialkraft F_T, die benötigt wird, um die durch eine Normalkraft F_N erzeugte Haftreibung zu überwinden und die beiden Körper gegeneinander zu verschieben (Abb. 15(a)).

$$\mu_S = \frac{F_T}{F_N} \qquad \text{(F. 2.19)}$$

μ_s – statischer Reibkoeffizient; F_T – tangential wirkende Kraft; F_N – normal wirkende Kraft

Analog dazu existiert der dynamische Reibkoeffizient μ, der das Verhältnis von Tangentialkraft und Normalkraft in einem Kontakt beschreibt, in dem die Verschiebung gegeneinander bereits eingesetzt hat und fortgesetzt werden soll (F.2.20). Der Reibkoeffizient entspricht außerdem dem Verhältnis der Scherfestigkeit τ des weicheren Reibpartners und der Flächenpressung P zwischen den beiden Körpern.

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} = \frac{A_f \tau}{F_N} = \frac{\tau}{P} \qquad \text{(F. 2.20)}$$

μ – dynamischer Reibkoeffizient; F_T – tangential wirkende Kraft; F_N – normalwirkende Kraft; A_f – normale Kontaktfläche; τ – Scherfestigkeit des weicheren Kontaktpartners; P – Flächenpressung

Die sogenannte Hertz'sche Pressung lässt sich analog dazu ableiten und hängt von der Geometrie der kontaktierten Körper (z.B. Kugel – Scheibe oder Stift – Scheibe), der aufgebrachten Last, den Elastizitäts-Modulen und Poissonzahlen der beiden Körper ab. Für Kontakt zwischen Kugel und Scheibe ergibt sich folgende Formel für die maximale Hertz'sche Flächenpressung:

$$P_{max} = \frac{1}{\pi}\sqrt[3]{\left(\frac{6F_N E'^2}{R^2}\right)} \qquad \text{(F. 2.21)}$$

P_{max} – maximale Hertz'sche Flächenpressung; F_N – Normalkraft; E' – effektiver Elastizitätsmodul (beinhaltet nach F. 2.25 die Poissonzahlen der Materialien); R – Radius der Kugel

Die reale Flächenpressung ist nach der initialen Einlaufphase schnell kleiner als P_{max}, da die Kugel mechanisch abgeflacht wird, so dass der Punktkontakt sich zu einem Flächenkontakt ausdehnt und die Last verteilt wird. In Abb. 15 a) sind die zwischen zwei Körpern im Kontakt auftretenden Kräfte dargestellt.

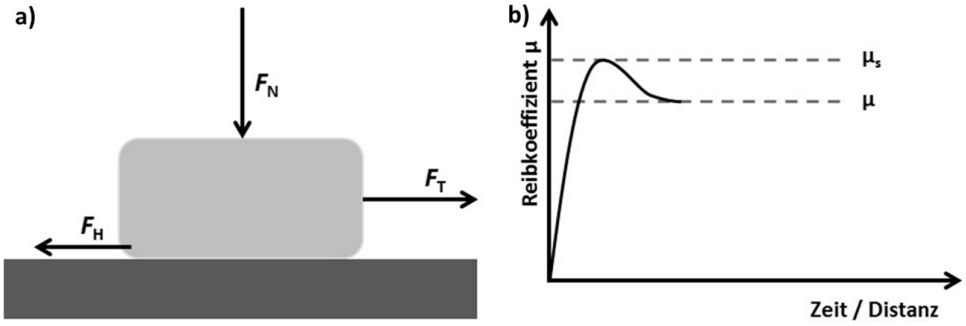


Abb. 15: a) Zwei Körper und auftretende Kräfte im Kontakt (F_T – Tangentialkraft; F_N – Normalkraft; F_H – Haftreibungskraft). b) Verlauf des Reibkoeffizienten μ.

Der statische und dynamische Reibkoeffizient sind grundsätzlich unabhängig von der Größe der Kontaktfläche, sind aber beeinflusst durch die Normalkraft und die Oberflächenbeschaffenheit der Materialen. Der dynamische Reibkoeffizient hängt zusätzlich noch von der Gleitgeschwindigkeit ab und ist zumeist kleiner als der statische Reibkoeffizient eines tribologischen Systems [101] (Abb. 15(b)).

Die Struktur metallischer Oberflächen lässt sich in der Praxis schon durch visuelle Inspektion bewerten. Glatte Oberflächen erscheinen glänzend oder sogar spiegelnd, raue Oberflächen eher matt. Eine visuell glatt erscheinende Oberfläche kann sich mit dem Mikroskop betrachtet jedoch als verhältnismäßig rau herausstellen. Die Spitzen der Oberflächenrauigkeit werden Asperiten genannt. Wenn zwei Materialen mit „glatten" Oberflächen (Abb. 15 a)) in Kontakt gebracht werden, gehen wir von einer recht großen Kontaktfläche aus. Effektiv ist die Kontaktfläche aber durch die Oberflächenrauigkeit – die Form und Verteilung von Asperiten – bestimmt (Abb. 16).

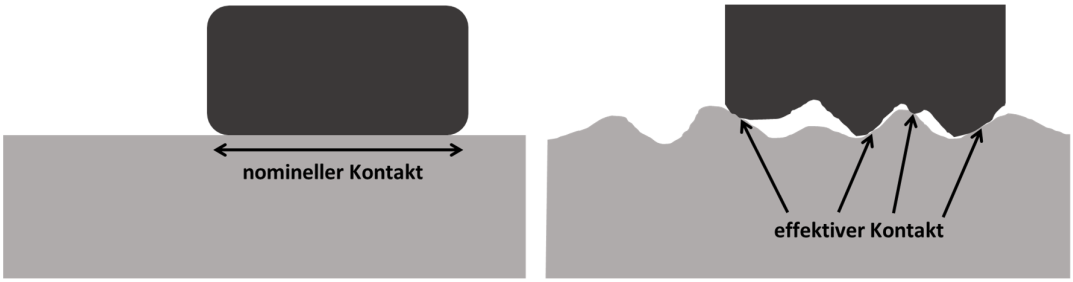


Abb. 16: Unterschied zwischen nomineller und effektiver Kontaktfläche zwischen zwei Körpern.

Zumeist wird der Wert der durchschnittlichen Rauheit R_a (F. 2.22) angegeben, der durch eine ausgelenkte Diamantspitze entlang einer Linie gemessen wird. R_a wird gebildet, indem über alle diskreten Messpunkte auf der Linie der Mittelwert der Auslenkung ermittelt wird:

$$R_{\mathrm{a}} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} |y_{\mathrm{i}}| \qquad \text{(F. 2.22)}$$

R_a – durchschnittliche Rauheit; n – Anzahl der Messpunkte; y_i – Auslenkung gegenüber der Mittellinie

Inzwischen wird die Oberflächenrauigkeit vielfach auch mit optischen Messmethoden wie z. B. mit einem Konfokalmikroskop oder Weißlichtinterferometer bestimmt. Hierbei wird die Topographie ermittelt, indem die Ebenen entlang der Höhenachse scharf gestellt und damit die Auslenkung gegenüber der Mittellinie für viele diskrete Messpunkte auf einer Fläche bestimmt wird. Der Flächenrauheitswert S_a ist dann gegeben durch:

$$\mathrm{S_a} = \frac{1}{\mathrm{A}}\iint_{\mathrm{A}} |\mathrm{z(x,y)}|\mathrm{dxdy} \qquad \text{(F. 2.23)}$$

S_a – durchschnittliche Flächenrauheit; A – Größe der Messfläche; z(x,y) – Auslenkung gegenüber der Mittellinie im Punkt (x,y)

R_a oder S_a werden meist in µm angegeben und hängen stark von der Oberflächenbearbeitung ab. Durch grobe Bearbeitung wie beim Drehen oder Fräsen entstehen zumeist Rauheitswerte von 1 µm bis 5 µm, durch anschließendes Polieren können Rauheiten von unter 0,05 µm erreicht werden. Die Rauheit der in Kontakt tretenden Materialen bestimmt ihre Kontaktfläche und wie groß der Anteil an plastischer und elastischer Verformung im Kontakt ist. Greenwood und Williamson nehmen für den Kontaktindex Ψ an:

$$\Psi = \frac{\mathrm{E'}}{2\mathrm{H}}\sqrt{\frac{\sigma_s}{\mathrm{R_s}}} \qquad \text{(F. 2.24)}$$

Ψ – Kontaktindex; H – Härte des weichsten Materials; E‘ – effektiver Elastizitätsmodul; σ_s – Standardabweichung der Höhenverteilung der Asperiten; R_s – Radius der Asperiten

Wobei der tatsächliche Elastizitätsmodul E‘ gegeben ist durch:

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{2}\left(\frac{1-\nu_1{}^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2{}^2}{E_2}\right) \qquad \text{(F. 2.25)}$$

E' – effektiver Elastizitätsmodul; $\nu_{1,2}$ – Poissonzahlen der Materialien; $E_{1,2}$ – Elastizitätsmoduln der Materialien

Nach Greenwood und Williams ist ein Kontakt für $\Psi < 0{,}61$ durch elastische Verformung an den Spitzen der Asperiten dominiert. Bei $\Psi > 1$ findet vor allem plastische Verformung statt. In der Praxis bedeutet dies, dass Kontakte metallischer Materialien durch ihren hohen Kontaktindex fast immer plastischer Verformung unterliegen, während bei Keramiken oder Polymeren mit ausreichend niedriger Rauigkeit vor allem elastische Verformung vorliegt [101]. Für viele Betrachtungen im Bereich des Verschleißschutzes gilt es dementsprechend zu beachten, dass die Ausdehnung und die Belastung des Kontaktes sich im Laufe der Belastungsdauer signifikant ändern kann und sich somit auch seine Eigenschaften und die Anforderungen an den Verschleißschutz verändern können.

Unter abrasiven Bedingungen, wie sie in der Werkzeugtechnik und zum Teil in Automobilanwendungen vorkommen, treten große plastische Verformungen in Form von Abbrechen oder Abscheren des Materials auf, die den Kontakt zwischen zwei interagierenden Körpern stetig verändern. Abrasiver Verschleiß tritt dann auf, wenn die tribologischen Partner einen Härteunterschied von 20 % bis 30 % ausweisen. Wenn zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Härte Abrasion auftritt, spricht man von Zwei-Körper-Abrasion. In Abb. 17 ist der Verlauf von abrasivem Verschleiß zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Härte dargestellt. Von rechts nach links wird das harte Material gegenüber dem weichen Material nach links verschoben, so dass die Asperiten des härteren Materials die Asperiten den weicheren Materials plastisch deformieren.

Abb. 17: Abrasion zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Härte (zeitlicher Verlauf von links nach rechts).

Wenn einer der Körper an der Oberfläche mit einer Hartstoffschicht mit entsprechender Härte versehen ist, wird auch in diesem Fall abrasiver Verschleiß entstehen, selbst wenn die Grundmaterialien ähnlich hart sind. Von Drei-Körper-Abrasion wird dann gesprochen, wenn sich zwischen den Kontaktflächen zweier tribologischer Partner abrasive Partikel bewegen (Abb. 18). Derartige Partikel können entstehen, wenn die Haftung einer harten Verschleißschutzschicht auf dem Werkzeug nicht ausreichend ist und Ausbrüche entstehen. Die Partikel können aber auch in verunreinigten Schmierstoffen oder Medien enthalten sein, wie zum Bespiel in qualitativ minderwertigen Kraftstoffen. Abrasion kann allerdings auch ein durchaus erwünschter

Effekt sein: Beim Schleifen oder Polieren werden in einer Suspension sehr feine Diamantpartikel zwischen Werkstück und Polierscheibe verteilt, die die Oberfläche einglätten und veredeln.

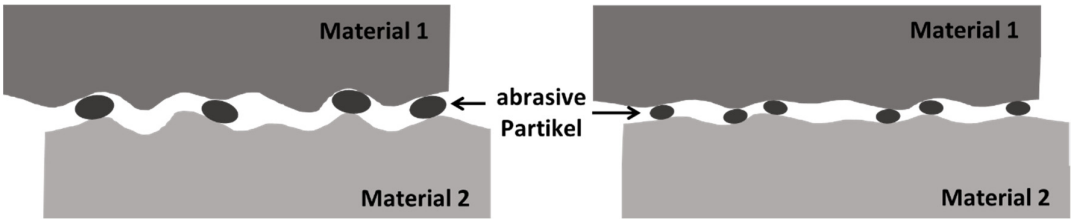


Abb. 18: Drei-Körper-Verschleiß ausgelöst durch abrasive Partikel (unterschiedliche Stufen eines Schleifprozesses).

Ein weiterer wichtiger Mechanismus im Kontakt zweier Körper ist die Adhäsion, die durch schnelle Bildung von chemischen Verbindungen im abrasiven Reibkontakt entstehen kann. Sie ist zu verstehen als Zustand minimaler Energie von zwei Körpern im Kontakt. Das bedeutet, dass eine Kraft aufgewendet werden muss, um die beiden tribologischen Partner voneinander zu trennen. Adhäsion kann auftreten, wenn die Reibpartner auf mechanische, chemische oder physikalische Weise an der Oberfläche miteinander interagiert haben und wird durch die Adhäsionsarbeit charakterisiert:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \qquad \text{(F. 2.26)}$$

W_a – Adhäsionsarbeit; γ_1 – Oberflächenenergie Material 1; γ_2 – Oberflächenenergie Material 2; γ_{12} – Grenzflächenenergie der Materialen

Die Adhäsion ist immer dann klein, wenn Diffusionseffekte, Verzahnung oder Umorientierung von Molekülen und Molekülgruppen vernachlässigt werden können. Dies ist grundsätzlich der Fall, wenn ein Schmier- oder Flüssigkeitsfilm zwischen den Reibpartnern existiert, da sich die flüssigen Moleküle schneller umordnen als sich die Körper auseinander bewegen können. Die Adhäsion zwischen zwei Körpern wird größer, wenn die Oberflächenrauigkeit abnimmt. Zudem können weiche und flexible Materialien starke Adhäsion zeigen, weil sie die Oberflächentopographie des Reibpartners abbilden und somit in besonders engen Kontakt treten [101].

2.4.2 Mikrotribologie

In der Mikrotribologie wird mit vergleichsweise geringen Tangential- und Normalkräften im Bereich von µN bis mN gearbeitet und es werden kleine Bereiche auf der µm- und mm-Skala betrachtet.

Da die wirkenden Tangential- und Normalkräfte so gering sind, können Adhäsionskräfte vergleichsweise große Auswirkungen haben. Von den vier an der Adhäsion beteiligten

Effekten sind die molekularen und elektrostatischen Kräfte diejenigen mit dem geringsten Beitrag, der im Bereich von nN oder µN liegt. Molekulare Adhäsion tritt bei einem Abstand der Körper unterhalb von 10 nm auf und kann daher üblicherweise vernachlässigt werden, da technische Oberflächen nicht optimal glatt sind. Kapillarkräfte und Kräfte, die durch Ladungsüberschuss entstehen, tragen im Bereich von µN bis mN zur Adhäsion bei. Nachdem ein Überschuss von Ladungsträgern durch Erdung vermieden werden kann, sind vor allem Kapillarkräfte für die Adhäsion in mikrotribologischen Systemen verantwortlich. Auf der Mikroskala müssen mechanische Interaktionen immer als Kombination von Festkörper- und Flüssigkeitseigenschaften gesehen werden, da an Luft immer auch Wasser präsent ist. Poren und Riefen, die durch Bearbeitung der Oberflächen entstehen, können Wasser aufnehmen, das für erhöhte Normalkräfte und erhöhten Scherwiderstand sorgt. Dieser Umstand erklärt, dass die Luftfeuchtigkeit bei allen tribologischen Tests eine maßgebliche Rolle spielt und kontrolliert oder zumindest dokumentiert werden muss.
Die Adhäsion ist jedoch grundsätzlich gering, wenn die Oberflächen der Reibpartner von einem geschlossenen Flüssigkeitsfilm bedeckt sind, da sich die Moleküle der Flüssigkeit schneller neu positionieren, als die beiden Körper sich relativ zueinander bewegen [102].

2.4.3 Schichttribologie

Die Verschleißmechanismen unterschiedlicher Schichtsysteme unterscheiden sich je nach atomarer Bindung, Härte, Topographie und chemischen Reaktionen stark voneinander. Im Folgenden werden daher drei für die Schichttribologie interessante Beispiele vorgestellt: Schmierstoffschichten, Hartstoffschichten und diamantähnlicher Kohlenstoff.

Schmierstoffschichten

Das tribologische Verhalten von MoS_2 lässt sich in drei aufeinander folgende Kategorien einordnen: Den Einlauf, die statische Phase und das Schichtversagen. Während der Einlaufphase wird die Beschichtung auf einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Schichtdicke komprimiert und die hexagonalen Kristallite orientieren sich parallel zur Belastungsrichtung. Die Schicht beginnt bereits während des Einlaufs zu oxidieren. In der statischen Phase kann die Schicht nicht weiter komprimiert werden und unterliegt einem gleichmäßigen geringen Verschleiß bei niedrigem Reibkoeffizienten. In der letzten Phase bilden sich Blasen, die die Last auf die Schichten erhöhen und zu Versprödung führen. Dadurch brechen schließlich kleine Partikel aus dem Schichtverbund heraus, die die Reibung und den Verschleiß rasch erhöhen. Sobald die

Blasenbildung einsetzt, steht also ein baldiges Versagen der Schicht durch Ausbrüche und Ablösung vom Substrat bevor.
MoS_2 eignet sich vor allem als Schmierstoff in sehr trockener Umgebung oder im Vakuum, da bei Luftfeuchte über 20 % Oxidation an kristallinen Grenzen stattfindet, die den Reibkoeffizienten und den Verschleiß erhöht, so dass die Beschichtung früher in die kritische dritte Verschleißphase übergeht. In trockenen Umgebungen sind Reibkoeffizienten von bis zu 0,04 gegen Stahl möglich. Bei hoher Luftfeuchtigkeit erhöht sich der Reibkoeffizient auf bis zu 0,25 [103].

Hartstoffschichten

Bei Hartstoffschichten ist die Schichtdicke ein wesentlicher Parameter für den Verschleißschutz. Bei dünnen Schichten wird eine äußere Belastung an das Grundmaterial weitergegeben und dieses elastisch verformt, was dazu führen kann, dass – eventuell sogar trotz intakter Beschichtung – Risse im Grundmaterial entstehen. Diese können wiederum dazu führen, dass die Schicht sich ablöst und versagt. Bei ausreichend dicken Hartstoffschichten greifen Last und Verschleiß die Beschichtung an, was zu einem kontinuierlichen Verschleiß und einer besseren Prognostizierbarkeit der Lebensdauer führt.
Grundsätzlich sind Hartstoffschichten in vielen Fällen spröde, zeigen vergleichsweise hohe Reibkoeffizienten und erzeugen im Sinne ihrer Auslegung häufig abrasiven Verschleiß am Gegenkörper (Kap. 2.3.1). Das Verschleißverhalten nitridischer Schichten ist aber trotzdem in einigen Aspekten individuell, so dass sich möglicherweise für eine spezielle Anwendung eine konkrete Schichtkomposition als besonders effizient herausstellt [104].

Diamantähnlicher Kohlenstoff

Wasserstoffhaltige DLC-Schichten bilden bei mechanischer Belastung in der Kontaktzone einen Tribofilm aus, der in der Regel einen höheren sp^2-Anteil und geringeren Wasserstoffgehalt aufweist als die ursprünglich abgeschiedene Beschichtung [105]. Durch die Ausbildung des Tribofilms findet im Kontakt ein Materialübertrag auf den Gegenkörper statt, so dass die Kohlenstoffbindungen untereinander oder mit Sauerstoff oder Wasserstoff aus der umgebenden Atmosphäre interagieren. Wenn Luft im Reibkontakt ausgeschlossen ist, findet ein kontinuierliches Aufbrechen und Neubildung der kovalenten Bindungen im Kontakt statt, was für vergleichsweise hohe Reibkoeffizienten im Vakuum sorgt. In feuchter Atmosphäre sind die tribologischen Interaktionen komplex: In wasserstofffreien Schichten verbessert die Luftfeuchtigkeit die Reibeigenschaften, da schwache Bindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff eher eingegangen werden als die vergleichsweise starken kovalenten Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen [68].

Bei wasserstoffhaltigen Schichten wird der Reibkoeffizient durch feuchte Umgebung tendenziell erhöht, da Kapillarkräfte zur Adhäsion im Kontakt der DLC-Schichten beitragen [106]. Der Reibkoeffizient bewegt sich aber in beiden Systemen in einem ähnlichen und niedrigen Rahmen zwischen 0,05 und 0,2.

3 METHODEN

Im folgenden Kapitel wird zunächst die für die Beschichtung verwendete Anlagentechnik vorgestellt. In Kapitel 3.2 werden der Aufbau der Schichten und die Methoden der unterschiedlichen Beschichtungsvarianten erklärt. Im Folgenden werden in Kapitel 3.3 die Plasmacharakterisierungsmethoden gezeigt. Kapitel 3.4 thematisiert die Untersuchungsmethoden, die zur Analyse der Schichten herangezogen werden.

3.1 ANLAGENAUFBAU

Alle für die Untersuchungen herangezogenen Schichten wurden in einer von Bosch ATMO konstruierten Anlage abgeschieden. Die Beschichtungsanlage ist mit einem Vorpumpstand und zwei Turbomolekularpumpen ausgestattet, die einen Basisdruck von etwa 10^{-3} Pa erzeugen. Die Kammer ist mit vier symmetrisch angeordneten Targets ausgestattet (Abb. 19). Die Oberfläche jedes Targets beträgt 1020 cm² und das Magnetfeld ist über den Spulenabstand motorisch justierbar, um die Abnutzung des Targets über die Lebensdauer auszugleichen. Die auf Kupfer gebondeten Targets aus B_4C und Graphit sind thermisch über eine Graphitfolie auf eine wassergekühlte Kupferplatte kontaktiert. Das Chromtarget besteht aus einzelnen Kacheln, die mit Edelstahlrahmen auf die gekühlte Kupferplatte geklemmt werden. Alle Targets können für ihre Vorreinigung vor Prozessbeginn oder für den Fall, dass sie in einem Rezept nicht genutzt werden, mit Hilfe einer Blende abgeschottet werden, so dass eine Kontamination vermieden wird. Die Targets, die im gepulsten Gleichstrommodus betrieben werden, sind mit Pinnacle Plus Power Supplys ausgestattet und werden jeweils mit 4 kW betrieben.
Die Anlage ist mit zwei Heizelementen und zwei Türen ausgestattet. In der Mitte befindet sich der rotierende Tisch mit 12 Planeten. Die Gasversorgung liefert Argon als inerten Hauptbestandteil im Gasgemisch und Stickstoff und Acetylen als an der Schichtbildung beteiligte Prozessgase. Die Gaseinlässe befinden sich jeweils unmittelbar über den verwendeten Targets und werden, je nachdem welches Target betrieben wird, individuell angesteuert.
Zur Vorbereitung der Substrate mithilfe eines Plasmareinigungsschrittes verfügt die Anlage über eine Mikrowellenquelle.

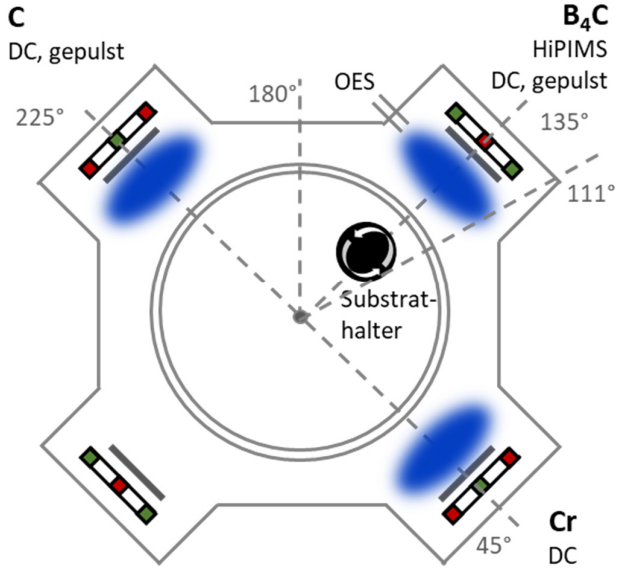


Abb. 19: Schema der Vakuumbeschichtungsanlage, die zur Erzeugung der Schichten genutzt wurde. Die Gradzahlen markieren die Positionen für die stehende Rotation beim Co-Zerstäuben von B_4C und Graphit.

3.2 Erzeugung der Schichten

Für die Beschichtung werden drei unterschiedliche Substrate verwendet: 1.3343 ist ein Schnellarbeitsstahl, der auch das Grundmaterial für den Dieselinjektor liefert. Mit min. 58 HRC erlaubt dieses Material eine normgerechte Bewertung der Schichthaftung anhand von Rockwell-Eindrücken im HRC-Verfahren. Die Bewertung der Haftklasse erfolgt durch optische Beurteilung des Rissnetzwerks anhand DIN 4856:2018-02. Zusätzlich werden für bestimmte Messungen polierte 100Cr6-Proben und poliertes Silizium verwendet. Die metallischen Substrate werden magnetisch gehaltert, die Siliziumstücke werden mit vakuumgeeignetem Kapton-Polyimid-Klebeband (von Firma 3M, Typ 5413) befestigt. Alle Proben werden vor der Beschichtung nasschemisch in einer Durchlaufanlage gereinigt und getrocknet.

Der Prozess setzt sich aus den folgenden Segmenten zusammen:

- Substratvorreinigung mittels Argonionenätzen mit -500 V Substratvorspannung
- Aufbringen von
    - Cr-Haftlage (~ 200 nm)
    - Zwischenlage aus B_4C und Cr (~ 200 nm)
    - BCN-Funktionsschicht (1,5 µm – 2,8 µm)

Das Ionenätzen erfolgt bei gleichzeitiger Rotation von Tisch und Probenhaltern in Argonatmosphäre. Die Cr-Haftlage wird in 3 Min. bei stehendem Tisch und Rotation der Substrate direkt vor dem Chromtarget aufgebracht. Das verwendete Cr-Target der Firma

Plansee besitzt eine Reinheit von min. 99,7 %. Die Zwischenlage aus B_4C und Chrom wird unter Rotation des Substrathalters auf der Position 111° für 25 Min. abgeschieden (Abb. 19). Schließlich folgt die BCN-Funktionsschicht: Beim Co-Zerstäuben von B_4C und Graphit werden die unterschiedlichen Zusammensetzungen über die Variation des Abstands zu den verwendeten Targets erzeugt. Hierfür wurden die festen Positionen 135°, 180° oder 225° direkt vor oder zwischen den beiden Targets gewählt. Die Beschichtung unter Verwendung von Acetylen erfolgt immer in einfacher Rotation vor dem B_4C-Target auf Position 135°. Das B_4C-Target der Firma Sindlhauser besitzt eine Reinheit von 99,5 % und das Graphittarget der Firma SGL ist spezifiziert mit einer Reinheit von 99,99 %. Da die Beschichtungsraten bei Beschichtung mit Acetylen oder Co-Zerstäuben mit Graphit variieren, dauert die Beschichtung der Funktionslage zwischen 4 h und 6 h. Die gesamte Prozessdauer beläuft sich daher auf 6 h bis 8 h.

Bei den Beschichtungen mit B_4C-Target ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle wird mit einer Gasmischung aus Stickstoff und Argon mit Stickstoffanteilen von 0,5 % bis 10 % gearbeitet, wobei ein Stickstoffgehalt kleiner als 20 at % in den Schichten angestrebt wird. Da die Schichten durch die vorgegebene B_4C-Zusammensetzung des Targets nur einen begrenzten Anteil Kohlenstoff enthalten, wurden zwei Methoden gewählt, um den Kohlenstoffanteil in den Schichten weiter erhöhen zu können. Für wasserstofffreie Beschichtungen werden beim gleichzeitigen Zerstäuben aus B_4C- und Graphittarget unterschiedliche Kohlenstoffgehalte über die Positionierung des Substrats eingestellt. Das Substrat rotiert hierbei stehend auf definierten Positionen zwischen B_4C- und Graphittarget wie in Abb. 19 dargestellt. Bei der Beschichtung mit Acetylen werden durch Regulierung des Acetylenanteils im Gasgemisch verschiedene Kohlenstoff-konzentrationen in den Schichten erreicht.

Bei den Experimenten mit Substratvorspannung wird bei Beschichtung im HiPIMS-Modus die Substratvorspannung passend zum Puls synchronisiert. Die Substrat-vorspannung wird immer 50 µs nach Beginn des HiPIMS-Pulses angelegt. Der HiPIMS-Puls ist 500 µs und der Substratvorspannungspuls 700 µs lang, um auch noch in der Nachglühphase des Plasmas Ionen in Richtung Target beschleunigen zu können.

Im Fall von Beschichtung im gepulsten Gleichstrom-Modus wurde zunächst mit einer Gleichstrom-Substratvorspannung gearbeitet. Beim Co-Zerstäuben mit Graphit zeigen sich bei einer Gleichstrom-Substratvorspannung schon bei -100 V bereits so starke Rückzerstäubungseffekte, dass effektiv keine Schichtbildung erfolgt. Man spricht immer dann von Rückzerstäuben, wenn die sonst schichtbildenden Teilchen durch die Substratvorspannung so hohe kinetische Energie erhalten, dass sie nicht auf dem Substrat kondensieren, sondern andere, bereits abgeschiedene Teilchen wieder von der Oberfläche abtragen und somit die Schichtbildung hemmen oder vollständig unterbinden. Um eine Vergleichbarkeit zu den HiPIMS-Experimenten zu erreichen, wird für diese Variante eine gepulste Substratvorspannung mit einem sogenannten Duty-

Cycle ähnlich der HiPIMS-Einstellungen gewählt, was die Schichtabscheidung auch beim Co-Zerstäuben mit Graphit ermöglicht. Da dieser geringe Substratvorspannungs-Duty-Cycle beim Zerstäuben mit Acetylen keinen signifikanten Effekt auf die Schichtbildung zeigt und bei der Beschichtung mit Acetylen keine störenden Rückzerstäubungseffekte auftreten, wird in diesem Fall mit einer Gleichstrom-Substratvorspannung gearbeitet.
Für die thermische Auslagerung unter Atmosphäre wurde ein Ofen der Firma Nabertherm Typ L5 verwendet. Für die Auslagerung unter Stickstoffatmosphäre wurde ein Ofen der Firma Nabertherm vom Typ N60/85HA und Stickstoff der Firma Air Liquide mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet.

3.3 Plasmauntersuchungen

Im Folgenden wird die Herangehensweise zur elektrischen und optischen Charakterisierung der Plasmaverhältnisse erläutert.

3.3.1 Elektrische Charakterisierung

Grundsätzlich ist es bei jeder Gasentladung in einem Zerstäubungsprozess von Interesse, die elektrischen Kennwerte des Targets zu charakterisieren, um Alterungsprozesse kompensieren und den Beschichtungsprozess kontrollieren zu können. Im Fall von reaktivem Zerstäuben ist zusätzlich die Ermittlung der Hysterese (Abb. 3) wichtig, um instabile Prozessfenster auszuschließen oder auszugleichen. Besonders bei der Entwicklung eines HiPIMS-Prozesses mit einem bisher unbekannten Material müssen die HiPIMS-charakteristischen Plasmamerkmale herausgearbeitet werden (Abb. 9), um das materialspezifische Targetverhalten kennenzulernen. Hierzu werden am HiPIMS-Generator unterschiedliche Pulsformen eingestellt und die elektrischen Kennlinien mit einem Oszillographen aufgezeichnet und interpretiert.

3.3.2 Optische Emissions-Spektroskopie

Die Optische Emissions-Spektroskopie (OES) ist eine sehr verlässliche und verbreitete Methode zur Charakterisierung der Plasmaentladung. Jedes Atom oder Molekül in einem Plasma hat nach der Quantenmechanik einen definierten Quantenzustand mit diskreter Energie. Die Energie der Plasmaspezies ist also quantisiert und der Wechsel zwischen zwei Quantenzuständen setzt Energie in Form eines Photons frei (Abb. 20), die charakteristisch ist für das Atom oder Molekül und die beiden Energieniveaus, zwischen denen der Wechsel stattfindet. Entsprechendes gilt natürlich auch für die Ionen.

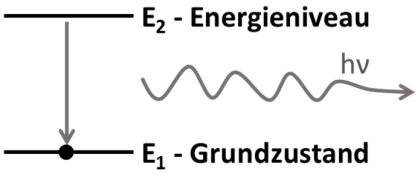


Abb. 20: Übergang von einem quantenmechanischen Zustand in einen energetisch niedrigeren emittiert Energie in Form eines Photons.

Quantenmechanisch werden insgesamt drei Moden beschrieben, in denen die charakteristische Energie eines Teilchens gespeichert ist: Die elektrische Energie E_{el} gibt das elektrische Energieniveau des Teilchens (den Anregungszustand) an, die dazu existierenden Energien in der Rotation und der Vibration werden beschrieben durch E_{rot} und E_{vib}. Die gesamte Energieänderung eines Atoms oder Moleküls setzt sich also zusammen aus:

$$\Delta E_{\mathrm{ges}} = \Delta E_{\mathrm{el}} + \Delta E_{\mathrm{rot}} + \Delta E_{\mathrm{vib}} \quad \text{(F. 3.1)}$$

ΔE_{ges} – gesamte Energiedifferenz, ΔE_{el} –Energiedifferenz aus Wechsel des energetischen Niveaus, ΔE_{rot} –Energiedifferenz aus der Rotation, ΔE_{vib} –Energiedifferenz aus der Vibration

Die diskrete Energie der emittierten Photonen hängt direkt mit ihrer Wellenlänge zusammen:

$$E = h\frac{c}{\lambda} = h\nu \quad \text{(F. 3.2)}$$

E – Teilchenenergie, h – Planck'sches Wirkungsquantum, c – Lichtgeschwindigkeit (im jeweiligen Medium), λ – Wellenlänge des Photons, v – Frequenz des Photons

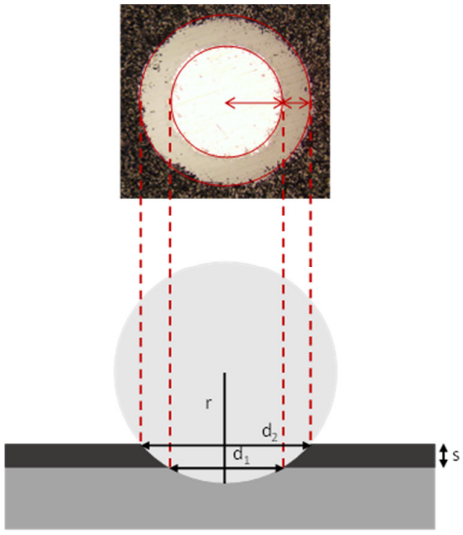
Die Messung der Wellenlänge erfolgt direkt im Vakuum über ein Glasfaserkabel und kann je nach Fokus der Untersuchung direkt an der Kathode oder am Substrat vorgenommen werden. Bei der Positionierung des Sensors ist zu beachten, dass das Signal über den erfassten Bereich integriert wird. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit ist der Sensor daher nach unten gerichtet, oberhalb des interessanten Bereichs (vor der Kathode oder vor dem Substrat) installiert. Bei Beobachtung des Substrats ist außerdem zu beachten, dass der Sensor potenzialfrei installiert ist, damit eine übermäßige Beschichtung der Glasfaser nicht zur Beeinträchtigung der Signalstärke führt. Auch wenn für alle Atome und Moleküle die optische Emission durch diskrete Energieniveaus bestimmt ist, so ist die Interpretation der Spektren durch geringe Auflösung oder niedrige Signalintensität in der Praxis nicht immer trivial.

3.4 Schichtanalytik

Im Folgenden werden die zur Schichtcharakterisierung eingesetzten Methoden vorgestellt. Neben den gezeigten Messverfahren wurden zur Untersuchung der Schichtmikrostruktur noch zwei weitere Ansätze verfolgt, diese erzielten aber keine auswertbaren Ergebnisse: Die Röntgendiffraktometrie (XRD) weist bei allen getesteten Zusammensetzungen eine rein amorphe Struktur ohne Fernordnung nach. Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ergab sowohl in der Reflektion als auch in der Transmission, dass die Schichten unabhängig von ihrer Zusammensetzung im infraroten Bereich reflektieren. Es war also nicht möglich, materialspezifische FTIR-Daten zu erfassen und die Messungen von XRD und FTIR werden im Folgenden nicht dargestellt und diskutiert.

3.4.1 Schichtdicke und Beschichtungsrate

Um die Beschichtungsrate zu bestimmen, wird mit einem Kalottenschleifgerät eine Kugelkalotte in die Oberfläche des Probenkörpers geschliffen, bis das Substratmaterial sichtbar ist. Im Lichtmikroskop kann dann ein Bild der Oberfläche gemacht werden, in dem Beschichtung und Grundmaterial klar voneinander zu unterscheiden sind (Abb. 21). Wird dann ein innerer Kreis auf die Grenze zwischen Beschichtung und Substrat und ein äußerer Kreis zwischen Beschichtung und Oberfläche gelegt und deren Durchmesser d_1 und d_2 bestimmt, kann mit Hilfe des Radius der Schleifkugel r die Beschichtungsdicke s errechnet werden (Abb. 21, F. 3.3).



$$s = \sqrt{r^2 - \left(\frac{d_1}{2}\right)^2} - \sqrt{r^2 - \left(\frac{d_2}{2}\right)^2} \qquad \text{(F. 3.3)}$$

s - Schichtdicke; r - Radius der Schleifkugel; d_1 - Durchmesser des äußeren Kreises; d_2 - Durchmesser des inneren Kreises

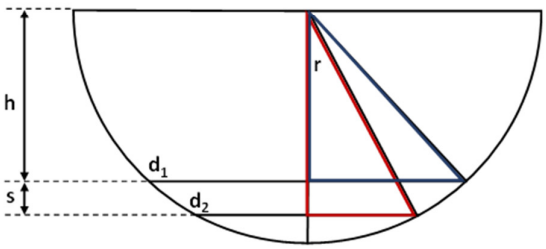


Abb. 21: Kalottenschliff in die Oberfläche einer Schicht, Ermittlung der Schichtdicke nach Pythagoras.

Es werden eine Schleifkugel mit 20 mm Durchmesser und eine Diamantsuspension mit Kristallitgröße von ¼ µm verwendet. Die Schichtdickenmessung wird mit einem Leica-Mikroskop und Streammotion-Software durchgeführt.

3.4.2 Haftung

Zur Klassifizierung der Schichthaftung stehen mehrere Methoden zur Verfügung, von denen nicht alle für die alleinige Einordnung des Haftungsvermögens geeignet sind [107].

Haftungsbewertung nach Rockwell-Eindruck

Die schnellste und ungenaueste Messmethode ist der Rockwell-Eindruck in Verbindung mit dem Haftungstest nach DIN 4856:2018-02 (früher VDI3198). Bei dem Rockwell-Test selbst handelt es sich um eine Härteprüfung (DIN EN ISO 6508-1:2016-12). Für die Haftungsprüfung wird je nach Härte des Grundmaterials mit einer spezifischen Last ein Rockwell-Diamantkegel mit einem Spitzwinkel von 120° in die Probe eingedrückt und anschließend das Rissbild der Schicht mit einer Haftklasse von HF1 bis HF6 bewertet. Abb. 22 zeigt einige Beispiele für Rockwell-Eindrücke in BCN-Schichten auf 1.3343-Substrat. Im Rahmen dieser Untersuchung wird bei einer Substrathärte von 62 Rockwell der HRC-Test angewandt, wobei eine Last von 1471,07 N verwendet wird. Für die Rockwell-Prüfungen wird ein Rockwell-Diamant mit 200 µm Spitzenradius genutzt. Der Haftungstest war nach VDI 3198 nur für Monolagenschichten vorgesehen, wird aber in der Praxis zur ersten Einordnung auch für Mehrlagen- oder sogar Multilagensysteme verwendet.

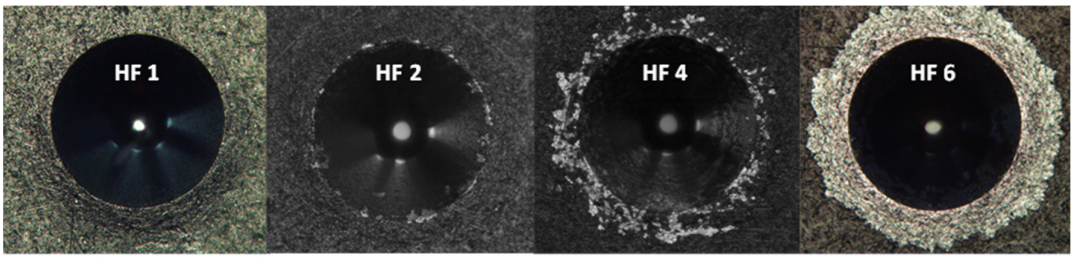


Abb. 22: Beispiele für HRC-Rockwelleindrücke mit Einstufung der Haftklasse anhand des Rissbildes.

Diese Messmethode ermöglicht eine sehr schnelle Einschätzung der Haftfestigkeit und lässt besonders kritische Haftungsprobleme sofort erkennen. Speziell bei der Prüfung von Kohlenstoffschichten sind jedoch auch bei sehr guten Testergebnissen zum Teil haftungsbedingte Ausfälle bei den Komponenten zu beobachten. Daher wird zur genaueren Charakterisierung der Scratch-Test herangezogen.

Ritz-Test

Beim Ritz-Test (engl: scratch test) wird mit konstanter oder progressiver Last mit einer Diamantspitze über die Oberfläche der Probe geritzt und per optischer Untersuchung mit einem Lichtmikroskop die Last zum Zeitpunkt des Schichtversagens bestimmt. Diese Methode erlaubt sowohl die Klassifizierung bestimmter Schadensmechanismen, wie Ausbrüche und Abplatzungen am Rand der Spur oder Risse in der Spur, als auch die Zuordnung einen Zahlenwerts – der kritischen Last (bzw. critical load) Lc. Die unterschiedlichen Versagensbilder werden mit ansteigender Last mit Lc_1, Lc_2 usw. benannt. Typischerweise wird Lc_3 der Last zugeordnet, bei der das Substrat innerhalb der Ritzspur vollständig freiliegt. In der Praxis kann dies aber auch das erste auftretende Versagensbild sein oder es kann je nach Schichtsystem sinnvoll sein, mehr als drei kritische Lasten zu definieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Ritztester der Firma CSEM verwendet, der über einen akustischen Sensor verfügt und damit zusätzliche Möglichkeiten zur Versagensanalyse bietet. Besonders spannungsbedingte Abplatzungen erzeugen charakteristische Geräusche, die von der akustischen Messung erfasst werden und die Interpretation der Ergebnisse vereinfachen können. Der Ritztester verfügt außerdem über die Möglichkeit, ein Panoramabild der gesamten Spur aufzunehmen, was den Vergleich mehrerer Spuren miteinander vereinfacht. Für alle Analysen im Rahmen dieser Arbeit wird ein progressiver Lastanstieg von 5 N bis 55 N über eine Länge von 5 mm verwendet. Der eingesetzte Rockwell-Diamant hat einen Spitzenradius von 50 µm. Im Vergleich zu einem Diamanten mit größerem Spitzenradius wird durch diese Geometrie eine höhere Last auf die Beschichtung und die Grenzfläche ausgeübt, während bei größeren Spitzenradien vor allem das Substrat belastet wird. Die Wahl eines kleineren Spitzenradius führt also im Vergleich zu kleineren bzw. schlechteren Lc-Werten als ein großer Spitzenradius, erlaubt aber eine genauere Einordnung der Schichthaftung ohne störenden Einfluss des Substratmaterials [108]. Neben den Aussagen über die Haftung kann mithilfe dieses Tests auch eine vergleichende Aussage zum Verschleißverhalten der Schichten getroffen werden.

Doppelnanoscratch

Zur noch genaueren Charakterisierung der Schichthaftung existiert bei der Firma Bosch der Doppelnanoscratch-Test, der mit einem Nanoindenter der Firma asmec durchgeführt wird. Hierbei werden in unterschiedlichen Abständen mit einem Diamanten mit 10 µm Spitzenradius und einem Öffnungswinkel von 90° bei einer Last von 1500 mN Ritzspuren in unterschiedlichen Abständen gemacht und das Rissbild zwischen den einzelnen Spuren bewertet. Die Bewertungsklassen von 10 bis 60 sind mit Bewertungskriterien in Tab. 1 dokumentiert. Sobald eine Schicht bei beispielsweise 50 µm zwischen den Ritzen in die beste Bewertungskategorie fällt, so wird der Abstand zwischen den Ritzen verringert. Umgekehrt wird der Abstand zwischen den Ritzen

vergrößert, wenn eine Schicht in die schlechteste Kategorie fällt. Aus dem Gesamtergebnis von Rissbildkategorie und Abstand zwischen den Ritzen, wird aus der Tabelle rechts in Tab. 1 die Haftklasse zwischen 11 und 19 ermittelt.

Tab. 1: Bewertungskategorien der Rissstruktur zwischen den Ritzen und vom Ritzabstand abhängige Haftklasse.

Kat.	Beschreibung	Abstände zwischen Ritzen (kategorisch)								
		11	12	13	14	15	16	17	18	19
60	Enthaftungen verbinden Ritze über nahezu den gesamten Bereich	≥4	≥5	≥6	≥7	≥8	≥9	10	10	10
50	Enthaftungen verbinden Ritze in etwa 2/3 des Bereichs	3	4	5	6	7	8	9	10	10
40	Enthaftungen verbinden Ritze in etwa 1/3 des Bereichs	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30	Einzelne Verbindungen enthafteter Bereiche zwischen den Ritzen	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	Größere Enthaftungen zwischen den Ritzen, aber ohne Verbindung	1	1	2	3	4	5	6	7	8
10	Kleine Enthaftungen zwischen den Ritzen	1	1	1	≤2	≤3	≤4	≤5	≤6	≤7

3.4.3 Mechanische Grundeigenschaften

Die mechanischen Grundeigenschaften von Schichtsystemen haben einen direkten Einfluss auf ihren Verschleißwiderstand und das tribologische Verhalten der Schichten. Die Mikrohärte ist für den Verschleißschutz der Schichten mitverantwortlich, die Oberflächenrauigkeit hat einen großen Einfluss auf das tribologische Verhalten der Beschichtung im Reibkontakt und die inneren Spannungen der Schichten können die Haftanbindung der Schicht an das Grundsubstrat beeinflussen.

Mikrohärte

Bei der Schichthärtemessung wird ein Diamant mit Vickers oder Berkovich-Geometrie unter Aufbringung von Lasten im mN-Bereich in die Schichtoberfläche eingedrückt. Über einen Piezosensor wird die Eindringkurve des Diamanten bei Be- und Entlastung der Oberfläche aufgenommen und mit Hilfe der materialspezifischen Poissonzahl, die die Querdehnung des Materials unter Spannungseinwirkung angibt, die Härte der Schichten ermittelt. Die Messmethode orientiert sich an den Untersuchungen von Oliver und Pharr [109, 110]. Um störende Einflüsse von Rauheit und Schichtinhomogenitäten an der Oberfläche auszuschließen, empfiehlt es sich, die Messungen auf besonders glatten

Substraten wie Silizium durchzuführen oder eine Kugelkalotte in die Oberfläche zu schleifen, um darin die Eindrücke zu setzen. Es ist jedoch zu beachten, dass die Diamantspitze nicht tiefer als 10 % der Gesamtschichtdicke in die Beschichtung eindringt, damit ein Einfluss des Substratmaterials auf die Messung ausgeschlossen werden kann.

Rauheit

Die Flächenrauheit S_a der Schichten wird optisch mit einem Konfokalmikroskop der Firma Nanofocus bestimmt. Hierfür wird auf den beschichteten Siliziumsubstraten auf einer Fläche von 500 · 500 µm² ein Scan entlang der z-Achse durchgeführt und der mittlere Flächenrauheitswert S_a nach VDI2604 berechnet.

Schichteigenspannung

Zur Ermittlung der Schichteigenspannung wird mithilfe des Konfokalmikroskops die Krümmung der Siliziumsubstrate vermessen. Diese eignen sich besser zur Krümmungsmessung als Stahlsubstrate, da sie sich zum einen deutlicher verbiegen und zum anderen eine sehr glatte Oberfläche aufweisen, so dass das Verhältnis der Krümmung gegenüber Oberflächenunebenheiten und somit der Messfehler gering ist. Die Eigenspannung der dünnen Schichten setzt sich aus einer intrinsischen und einer thermischen Komponente zusammen:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{th} + \sigma_i \qquad \text{(F.3.4)}$$

σ_{tot} – gesamte Schichtspannung; σ_{th} – thermische Komponente der Schichtspannung; σ_i – intrinsische Eigenspannung

Sofern die Schichtdicke geringer ist als die Dicke des Substrats und die Gesamtdicke des beschichteten Körpers deutlich geringer ist als seine laterale Ausdehnung und beide Materialien homogen und isotrop sind, lässt sich die intrinsische Komponente der Schichtspannung nach der Stoney-Gleichung [111] aus der Substratkrümmung berechnen:

$$\sigma_i = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{{h_s}^2}{h_f} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \qquad \text{(F. 3.5)}$$

σ_i – Schichteigenspannung; E_s – Elastizitätsmodul des Substrats; ν_s – Poissonzahl des Substrats; h_s – Dicke des Substrats; h_f – Dicke der Schicht; R – Radius der Substratkrümmung vor der Beschichtung; R_0 – Radius der Substratkrümmung nach der Beschichtung

Für die Berechnung der Eigenspannung werden in dieser Arbeit für Silizium mit (100)-Orientierung ein Elastizitätsmodul von 130 GPa und eine Poissonzahl von 0,28 angenommen. Die Dicke der Siliziumplättchen ist 2 mm und die Dicke der Schichten liegt bei 2,0 +/- 0,2 µm. Der Radius der Siliziumsubstrate vor der Beschichtung wurde

stichprobenartig bestimmt und war in allen Fällen so gering, dass er für die weitere Berechnung vernachlässigt wird.

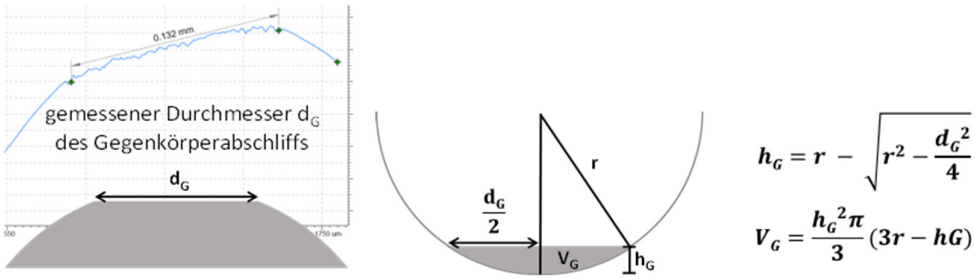
3.4.4 Tribologie

Zur Bestimmung der tribologischen Schichteigenschaften werden zwei unterschiedliche Ansätze herangezogen: Um die Messergebnisse der BCN-Schichten direkt mit den aktuell eingesetzten Kohlenstoffschichten vergleichen zu können, wird ein SRV4-Schwingverschleißtester der Firma Optimol verwendet. Da diese Ergebnisse keine ausreichende Auflösbarkeit zeigen, werden zusätzlich mikrotribologische Tests mit einem Schwingverschleißtester der Firma Tetra durchgeführt.
Die Standardtestbedingungen liegen bei 40 N Last und einer Frequenz von 40 Hz bei einem Schwingweg von 2 mm. Zuvor gibt es einen 10minütigen Einlauf bei einer geringeren Last von 10 N, einer Frequenz von 10 Hz und einem Schwingweg von 5 mm. Der Standardtest wird trocken bei 40 °C und konstanter Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Einzelne Proben werden auch bei 250 °C oder unter Dieselschmierung getestet. Der Gegenkörper ist bei allen Testvarianten eine Kugel aus 100Cr6-Stahl mit 4 mm Durchmesser. Alle Verschleißversuche im Optimol-Tester werden auf den HSS-Probenkörpern durchgeführt.
Die optische Auswertung wird mit einem Nanofocus Konfokalmikroskop durchgeführt und das Verschleißvolumen des Gegenkörpers wird mithilfe der Daten des Bildmaterials über ein Excel-Makro direkt berechnet.
Zur Einordnung der ermittelten Reibkoeffizienten wird eine DLC-Schicht herangezogen, wie sie in der Injektorbeschichtung eingesetzt wird.

3.4.5 Mikrotribologie

Die mikrotribologische Messungen werden mit einem Mikrotribometer der Firma Tetra durchgeführt. Es werden Rubin oder 100Cr6-Stahl – jeweils Kugeln mit 2 mm Durchmesser – als Gegenkörper verwendet. Unter Berücksichtigung der materialspezifischen Eigenschaften der Gegenkörper und ihrer vergleichsweise geringen Durchmesser wird die Last so gewählt, dass eine Flächenpressung von etwa 1 MPa erreicht wird. Die Rubinkugeln werden genutzt, um die zuvor in SRV4-Tests beobachteten Aufschweißungen des Gegenkörpers auf die Schichten zu vermeiden. Diese Tests werden auf Siliziumsubstraten durchgeführt, da bei der verhältnismäßig hohen Rauheit der HSS-Substrate das Signal des Reibkoeffizienten die Oberfläche der Substrate abbildet. Durch die deutlich geringere Rauheit der Siliziumsubstrate kann dieser Effekt eliminiert werden. Die Tests mit 100Cr6-Gegenkörper werden auf 100Cr6-Substraten durchgeführt, da 100Cr6 weniger steif und spröde ist als Rubin und der oben

beschriebene Effekt daher bei diesen Tests nicht beobachtet werden kann. Hier werden die Aufnahmen aus der Konfokalmikroskopie mit der Plue-Software analysiert, mit der der Durchmesser des Kugelabschliffs bestimmt und daraus das Volumen der abgeriebenen Kugelkalotte errechnet werden kann (Abb. 23).



V_G - Volumen der Kugelkalotte; h_G - Höhe der Kugelkalotte; d_G - Durchmesser des Gegenkörperabschliffs; r - Radius der Schleifkugel

Abb. 23: Berechnung des Gegenkörperverschleißvolumens über Bestimmung des Durchmessers der abgeschliffenen Fläche.

3.4.6 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wird mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie bestimmt. Bei diesem Verfahren werden mithilfe von Strahlung aus einer monochromatischen Röntgenquelle (hier Al-K_α) Photoelektronen aus dem Schichtverbund herausgelöst. Die kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen aus den inneren Schalen ist charakteristisch für die Bindungsenergie des Elements und kann über einen Analysator dispersiv aufgelöst werden. Die Detektion von Wasserstoff ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich, da die 1s-Elektronen des Wasserstoffs Valenzelektronen sind und somit an der chemischen Bindung teilhaben [112].

Durch den Effekt der energetischen Verschiebung können Rückschlüsse auf die elementaren Verbindungen der ausgelösten Elektronen getroffen und z. B. eine Phasenseparation nachgewiesen werden. Die energetische Verschiebung der ausgelösten Elektronen entsteht durch Interaktion mit Valenzelektronen, die an der chemischen Bindung beteiligt sind. Somit ist die Verschiebung charakteristisch für bestimmte Bindungszustände [113, 114]. Die zu analysierende Probe befindet sich bei der Messung im Ultrahochvakuum, um Streuung der ausgelösten Elektronen zu vermeiden. Das für die Messungen zu dieser Arbeit verwendete Spektrometer Versaprobe der Firma phi ist zusätzlich mit einer Ionenquelle ausgestattet, die als Neutralisator dienen kann und außerdem benutzt wird, um die Probenoberfläche mit Argonionen zu zerstäuben und so Oberflächenkontaminationen vor der Messung zu entfernen. Zur Analyse der Spektren wird die MultiPak-Software der Firma phi verwendet. Die Spektren werden anhand der Literatur [81, 115, 116, 117] interpretiert.

3.4.7 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt beruht darauf, dass an einem Material gestreutes Licht nicht ausschließlich elastischer Rayleigh Streuung unterliegt, sondern inelastische Streuung durch die quantenmechanischen Zustände der Vibration oder Rotation erfährt. Die Frequenz des Raman-gestreuten Photons ist gegenüber einem elastisch gestreuten Photon positiv (Stokes) oder negativ (Anti-Stokes) verschoben [118]. In Abb. 24 sind schematisch die beiden möglichen Übergänge der Raman-Streuung gegenüber der Rayleigh-Streuung dargestellt.

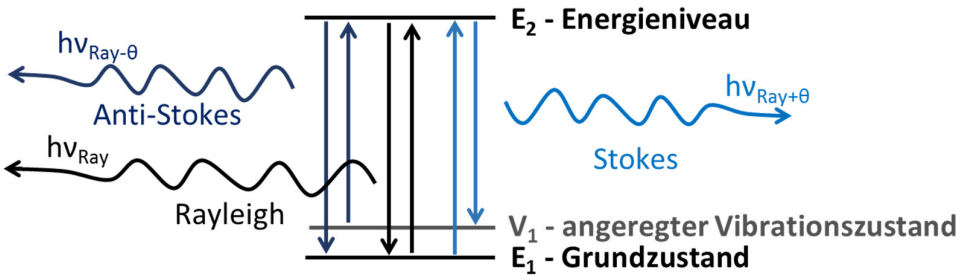


Abb. 24: Raman-Streuung durch Anregung von E_1 in E_2 und Relaxation nach V_1 (Stokes) oder durch Anregung von V_1 nach E_2 und Relaxation nach E_1 (Anti-Stokes) (θ – Raman-Verschiebung gegenüber der Rayleigh-Streuung).

Die Raman-Spektroskopie ist vor allem ein nützliches Werkzeug zur Analyse von Kohlenstoffschichten wie diamantähnlichem Kohlenstoff (DLC) (detaillierte Beschreibung des Schichtsystems in Kapitel 2.3.3) oder (ultra-) nanokristallinem Diamant ((U)NCD), da durch diese Messmethode Aussagen über die Verhältnisse von sp^{2-} zu sp^3-Bindungen möglich sind [119]. Bei wasserstoffhaltigen Schichten kann die Raman-Spektroskopie in speziellen Fällen außerdem zum abschätzenden Vergleich des Wasserstoffgehalts herangezogen werden [68]. Die Raman-Spektren von Kohlenstoffschichten werden vor allem auf die Position, relative Intensitäten und Halbwertbreiten von G- und D-Peak hin analysiert. In der Literatur wird die Position des G-Peaks bei einer Raman-Verschiebung von 1560 cm^{-1} und die des D-Peaks bei 1360 cm^{-1} angegeben [68]. Der G-Peak wird auch als „graphite"-Peak bezeichnet, da er in Raman-Spektren von Kohlenstoffschichten mit der Dehnung von sp^2-Paarbindungen in Ketten und Ringen assoziiert wird und unabhängig von der Anregungswellenlänge das am stärksten ausgeprägte Signal des Spektrums darstellt. Der D-Peak wird als „disordered"-Peak bezeichnet und gibt die atmenden Moden von sp^2-Ringbindungen wieder. Die Dispersion, also die Verschiebung der Peaks gegenüber ihrer Normalposition, ist abhängig von der Anregungswellenlänge, der Präsenz von Wasserstoff und dem Anteil an sp^3-Bindungen in den Schichten. Die größte Dispersion des G-Peaks ist bei ta-C zu beobachten. Die weiteren Kernparameter zur

Spektrenanalyse sind die Intensitätsverhältnisse von G- und D-Peak, also I(D)/I(G) und die Halbwertbreite des G-Peaks, die sogenannte FWHM(G), wobei FWHM für *Full Width Half Maximum* steht.
Im Falle von wasserstoffhaltigen Schichten (a-C:H) wird auch die Steigung der sogenannten Basislinie, einer Ausgleichgerade, die das Raman-Grundsignal ohne die charakteristischen Signale darstellt, zur Interpretation der Spektren herangezogen. Zur Analyse der Signale wird dieses Grundsignal von der Gesamtintensität des Signals abgezogen.
Sowohl die Dispersion des G-Peaks als auch seine Halbwertbreite bilden ein Maß für die Unordnung, sind also ausgeprägter bei wachsender Unordnung, wobei FWHM(G) auf die strukturelle Unordnung und Disp(G) auf die topologische Unordnung schließen lässt. Die Halbwertbreite und Dispersion des G-Peaks verhalten sich jedoch nur in wasserstofffreien Schichten proportional. Im Fall von wasserstoffhaltigen Schichten mit unter 20 at% Wasserstoff können die spektralen Raman-Signale wie bei wasserstofffreien Schichten behandelt werden. Bei Kohlenstoffschichten mit einem hohen Anteil an sp^3-Bindungen wirkt der Wasserstoff stabilisierend und erhöht die strukturelle Ordnung. Bei eher graphitischen Schichten wird die Unordnung entweder durch das Aufbrechen von C-C-Bindungen erhöht oder verändert sich nicht signifikant gegenüber dem wasserstofffreien Kohlenstoff. Bei atomaren Wasserstoffanteilen von über 20 at% korrelieren Halbwertbreite und Dispersion des G-Peaks nicht miteinander, da sich die mikrostrukturelle und die topologische Unordnung durch den Wasserstoffeinbau unterschiedlich entwickeln. Bei DLC mit Polymerstruktur und hohem atomaren Wasserstoffanteil über 60 at% lässt sich außerdem ein ausgeprägter Anstieg der Basislinie beobachten, die qualitative Rückschlüsse über den Wasserstoffanteil der Schichten erlaubt. Mit F. 3.6 kann der Wasserstoffgehalt der Schichten abgeschätzt werden. Es gilt jedoch zu beachten, dass die Ausprägung der Basislinie bei porösen Schichten durch Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre beeinflusst werden kann [68].

$$H = 21{,}7 + 16{,}6 \log \left(\frac{m}{I(G)}\right) \qquad \text{(F. 3.6)}$$

H – Wasserstoffanteil in at%; m – Steigung der Basislinie; I(G) – Intensität des G-Peaks

Für die Analyse von ta-C und ta-C:H oder (U)NCD ist außerdem der T-Peak bei einer Raman-Verschiebung von 1060 cm^{-1} von Interesse. Er wird mit Vibrationen von sp^3-Bindungen assoziiert und daher nur bei Schichten mit hohem sp^3-Anteil beobachtet.
Karbonitride zeigen in der Raman-Untersuchung Signale, die denen reiner Kohlenstoffschichten stark ähneln, da Stickstoffverbindungen ebenfalls die Tendenz haben, sp^2-Cluster zu formen. Es ist daher im Bereich einer Raman-Verschiebung

zwischen 1000 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} schwierig, reine Kohlenstoffschichten von Karbonitriden zu unterscheiden.

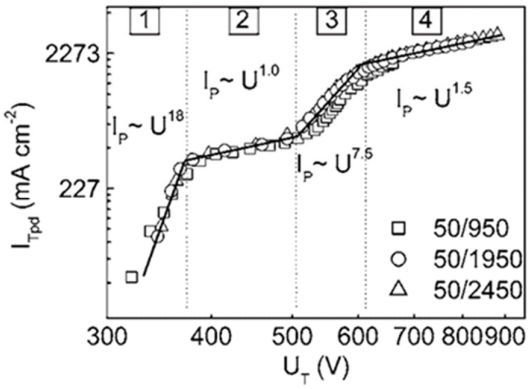
Typischerweise erfolgt die Anregung der zu untersuchenden Probe mit Laserstrahlung. Durch die unterschiedliche Dispersion und Ausprägung der Peaks kann je nach Struktur eine andere Wellenlänge für die Analyse vorteilhaft sein. Es muss beachtet werden, dass die eingetragene Laserenergie nicht zu hoch gewählt wird, da sonst die zu messende Struktur durch den Energieeintrag während der Messung verändert werden kann. Bei den präsentierten Ergebnissen wird die Raman-Apparatur eines Spektrometers der Firma OMT mit einer Laserwellenlänge von 514 nm verwendet. Es werden außerdem Tests mit einem Raman-Spektrometer der Firma Renishaw am Fraunhofer IWM in Freiburg mit einem Infrarot-Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 785 nm durchgeführt. Diese Ergebnisse werden im Folgenden nicht diskutiert und sind im Anhang zu finden.

4 CHARAKTERISIERUNG DES HIPIMS-PLASMAS

Die Untersuchungen in diesem Kapitel zeigen, dass das HiPIMS-charakteristische Verhalten mit der verwendeten Anlagentechnik erreicht werden kann. Die Impedanz-Kennlinie des getesteten Cr-Targets zeigt das für HiPIMS-Entladungen aus der Literatur bekannte Verhalten [53]. Das B_4C-Target weist eine eigene Charakteristik auf, die stark durch Gasverdünnungseffekte bestimmt ist. Der Einfluss von Puls/Pause-Verhältnis, Druckbereich und Gasgemisch auf den Stromanstieg werden gezeigt und diskutiert.

4.1 ERGEBNISSE

Da aus der Literatur keine Studien zu B_4C-Targets im HiPIMS-Betrieb bekannt sind, beschäftigen sich die ersten Untersuchungen mit der elektrischen Charakterisierung der Entladung bei unterschiedlichen HiPIMS-Pulsformen und verschiedenen Kammerdrücken.



Bereich 1: DC-artige Entladung

Bereich 2: Ansteigende Impedanz durch Argon-Gasverdünnung

Bereich 3: Sekundärelektronen sorgen für stark ansteigende Ladungsträgerdichte vor dem Target

Bereich 4: Verlust von magnetischem Einschluss lässt die Impedanz wieder ansteigen

Abb. 25: Impedanz-Kennlinie einer HiPIMS-betriebenen Chrom-Kathode aus der Literatur [53].

Aus der Literatur [53] ist die Impedanz-Kennlinie einer Chromkathode im HiPIMS-Betrieb bekannt (Abb. 25). Die Impedanz-Kennlinie zeigt den Verlauf der Stromdichte I_{Tpd} bei variierter Kathodenspannung U_T. Der „Exponent“ von U_T gibt die Steigung des Stromdichteverlaufs an und ist somit abhängig von der Anzahl der Ladungsträger im Plasma.

In Abb. 25 sind die Werte von drei unterschiedlich langen Pulsen gezeigt, um das Verhalten der Impedanz zu vergleichen. Alle Pulse führen zu einem ähnlichen Kathodenverhalten und es ergeben sich vier unterschiedliche, charakteristische Bereiche für den Verlauf der Impedanz.

- **Bereich 1:** Der Anstieg der Stromdichte verhält sich wie bei einer gleichstromartigen Entladung.
- **Bereich 2:** Die Gasverdünnung vor dem Target setzt ein, so dass die Impedanz aufgrund fehlender Ladungsträger ansteigt und die Stromdichte trotz steigender Spannung kaum zunimmt.
- **Bereich 3:** Ab hier unterscheidet sich das Verhalten der HiPIMS-Kathode von einer Gleichstromentladung: Die Impedanz nimmt wieder ab, da vermehrt Sekundärelektronen erzeugt werden, die neutrale Spezies vor dem Target zusätzlich ionisieren können.
- **Bereich 4:** Die Impedanz steigt wieder an, da der magnetische Einschluss verloren geht.

4.1.1 Chrom in Argon

Das charakteristische Kathodenverhalten konnte im vorliegenden Aufbau für eine Chromkathode reproduziert werden (vergleiche Abb. 25 und Abb. 26). In Abb. 26 ist die Stromdichte j über die Kathodenspannung U für unterschiedliche Druckbereiche im Gleichstrom- und HiPIMS-Betrieb dargestellt. Im 1. Bereich mit niedriger Impedanz in der konventionellen Gleichstromentladung in den Druckbereichen 0,2 Pa und 0,5 Pa sind nur geringe Unterschiede im Anstieg der Stromdichte erkennbar. Im niedrigsten, mit blauen Quadraten dargestellten, Druckbereich (0,1 Pa) kann die Entladung mit einer Kathodenvorspannung unter 320 V nicht gezündet werden und der weitere Verlauf im 1. Bereich zeigt eine geringere Steigung als in den höheren Druckbereichen bei 0,2 Pa und 0,5 Pa. Dies ist durch die insgesamt geringe Anzahl verfügbarer Ladungsträger in dem niedrigen Druckbereich von 0,1 Pa zu erklären. Es ist also eine proportionale Abhängigkeit der Stromdichte j von Kathodenspannung U und Anzahl der Ladungsträger n abzuleiten. Der 2. Bereich der Gasverdünnung ist in den beobachteten Druckbereichen bei Gleichstrombetrieb bis etwa 400 V Kathodenspannung nicht zu beobachten.

Auch bei der Betrachtung der HiPIMS-Entladungen in Abb. 26 (gepunktete Datenreihen) lassen sie die Grenzen der einzelnen Bereiche durch ihre Druckabhängigkeit nicht klar definieren. In Abb. 26 sind daher die Bereiche 1 bis 4 für eine HiPIMS-Entladung bei 0,2 Pa und 0,5 Pa eingetragen. Das charakteristische Verhalten der Impedanz im HiPIMS-Betrieb ist hier über alle 4 Bereiche deutlich zu erkennen. Die entsprechenden Bereiche für den niedrigsten Druck von 0,1 Pa sind, wie auch bei der reinen Gleichstromentladung, gegenüber den höheren Druckbereichen zu höheren Kathodenspannungen verschoben (Abb. 26, blaue Punkte). Die Bereiche der HiPIMS-Entladung im höchsten Druckbereich bei 1 Pa sind zu niedrigeren Kathodenspannungen verschoben, da in dem

höheren Druckbereich das Angebot an Ladungsträgern größer ist. Genau wie im Gleichstrombetrieb ist auch für die HiPIMS-Entladung in den niedrigen Druckbereichen (Abb. 26: Punkte in blau und lila) eine höhere Kathodenspannung nötig, um das Plasma zu zünden. Im höchsten Druckbereich von 1 Pa (rote Punkte) ist im Gegensatz dazu die maximale Stromdichte bei 750 V so hoch, dass die Arc-Abschaltung des HiPIMS-Generators die Einstellung von Kathodenspannungen über 750 V verhindert.

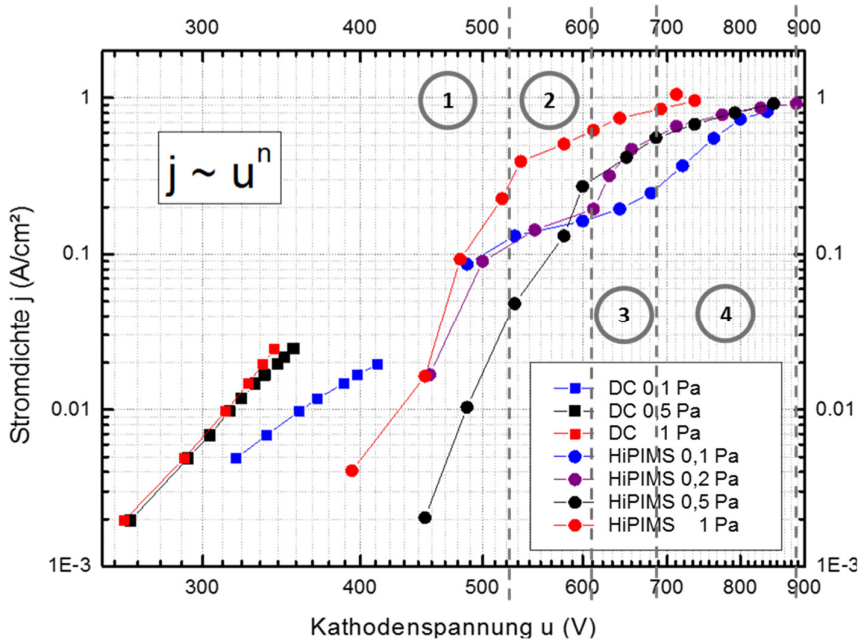


Abb. 26: Impedanz-Kennlinie der HiPIMS-betriebenen Chromkathode.

4.1.2 Borkarbid in Argon

Nachdem die Impedanz-Kennlinie der Chromkathode aus der Literatur [53] reproduziert werden konnte, soll das Verhalten des B_4C-Targets beim Zerstäuben mit Argon und Stickstoff charakterisiert werden. In Abb. 27 ist die Stromdichte der Entladung gegenüber der Kathodenspannung in Gleichstrom- und HiPIMS-Betrieb in unterschiedlichen Druckbereichen bei 0% Stickstoffanteil im Gesamtgasgemisch dargestellt. Die charakteristischen Bereiche des Impedanzverlaufs sind auch bei B_4C abhängig vom Kammerdruck und daher in Abb. 27 abschätzend für die Kammerdrücke 0,1 Pa und 0,2 Pa eingetragen.

Wird das Verhalten der Impedanz des B_4C-Targets mit der Charakteristik des Chromtargets (Abb. 25) verglichen, scheint die Impedanz direkt von der gleichstromartigen Entladung in den von Sekundärelektronen dominierten 3. Bereich überzugehen. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, dass Borkarbid eine sehr geringe

Zerstäubungsausbeute aufweist und dadurch nur wenige Teilchen abgibt und somit bei niedrigen Stromdichten keine ausgeprägte Gasverdünnung (charakteristisch für Bereich 2) entsteht. Das Plasma kann sich durch die geringere Teilchenausbeute des B_4C nicht so stark erhitzen, wie es bei Chrom mit deutlicher höherer Zerstäubungsausbeute der Fall ist.

Im Vergleich zur Cr-Entladung, bei der ab etwa 350 V ein Plasma entstehen kann, sind bei B_4C deutlich höhere Spannungen von mehr als 420 V zur Plasmazündung notwendig. Die Stromdichte der gleichstromartigen Entladung (Punkte in Abb. 27) ist proportional abhängig vom Kammerdruck. Auch im HiPIMS-Betrieb werden bei höheren Kammerdrücken bei gleicher Kathodenspannung höhere Stromdichten erreicht. Der Übergang von dem durch Sekundärelektronen dominierten Bereich 3 in die Sättigung in Bereich 4 tritt druckabhängig bei unterschiedlichen Kathodenspannungen auf, aber immer bei gleicher Stromdichte.

Bei weiterer Spannungserhöhung nach dem Stromdichte-Plateau in Bereich 4 geht die Entladung in den Runaway über, in dem viele Sekundärelektronen und Targetionen am Zerstäubungsprozess beteiligt sind. Die für den sogenannten „Runaway“ nötige Kathodenspannung ist kleiner, wenn Kammerdruck und Stickstoffanteil im Gas hoch sind. Dieser Effekt ist stark abhängig vom zerstäubten Material und konnte bei der Cr-Entladung nicht beobachtet werden (Abb. 26).

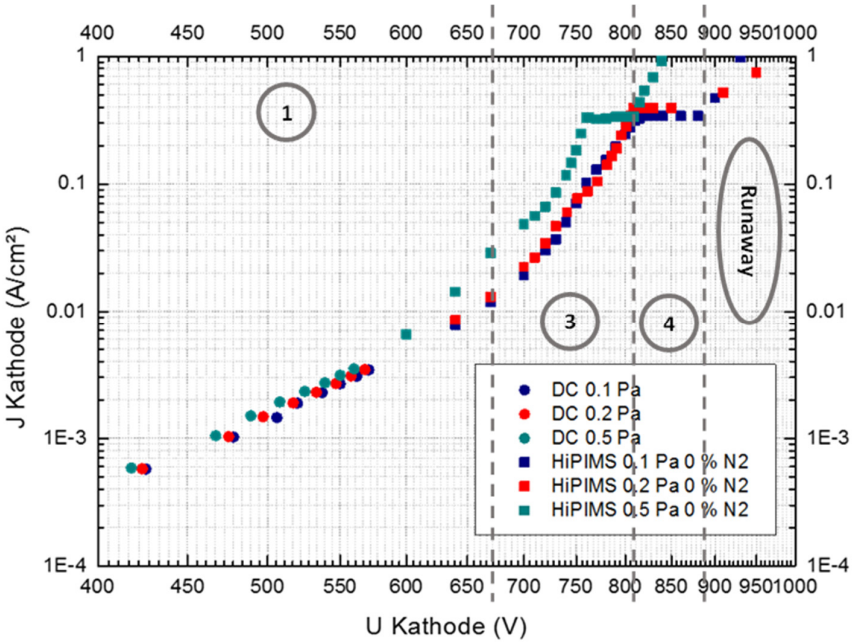


Abb. 27: Impedanz-Kennlinie der HiPIMS-betriebenen B_4C-Kathode.

Die verschiedenen Betriebsbereiche des B_4C-Targets (Abb. 27) korrelieren mit unterschiedlichen Pulsformen des HiPIMS-Pulses. In Abb. 28 ist der Pulsstrom über die

Zeit bei unterschiedlichen Kathodenspannungen aufgetragen. Der schwarze und rote Puls in Abb. 28 (a) zeigen einen kontinuierlichen Stromanstieg, der bis zum Ende des Pulses bei 500 µs anhält. Je höher die anliegende Spannung, desto ausgeprägter ist die Steigung des Stromanstiegs. Die schwarz und rot gekennzeichneten Pulse bei 665 V und 720 V lassen sich dem Bereich des linearen Anstiegs der HiPIMS-Entladung in Abb. 27 zuordnen und sind vergleichbar mit dem für Chrom beobachteten Verhalten (vergl. Abb. 26).

Die Pulsform der B_4C-Kathode (grün gekennzeichnet) bei 800 V in Abb. 28 (b) zeigt ein signifikant anderes Verhalten als die Pulse bei niedrigerer Spannung und ist nicht mit der Charakteristik des Chromtargets in Abb. 26 vergleichbar. Die Steigung des Stromanstiegs korreliert auch hier mit der Höhe der Kathodenspannung, doch nach dem Erreichen eines Plateaus geht der Strom in ein modulierendes Verhalten über, in dem er mit einer bestimmten Amplitude abfällt und wieder auf seinen Maximalwert ansteigt. Dieses Verhalten wurde unter bestimmten Parametern auch bei Ti-Entladungen beobachtet [120, 121] und bietet einen stabilen Parameterbereich, der in Abb. 27 dem Bereich 4 mit konstanter Impedanz um 800 V zuzuordnen ist.

Beim Übergang zu noch höheren Kathodenspannungen treten jedoch Instabilitäten auf. Der Puls bei 900 V Kathodenspannung (blau) in Abb. 28 (a) unterscheidet sich abgesehen von dem stärkeren Stromanstieg zunächst nicht signifikant von dem Puls (grün) bei 800 V. Ein Vergleich der Zone des ersten Stromabfalls der beiden Pulse zeigt jedoch, dass dieser bei 900 V deutlich länger dauert als bei 800 V und der Strom erst dann in die stabile Modulation übergeht. Mit Blick auf Abb. 27 wird klar, dass hier je nach Kammerdruck der Grenzbereich zur Runaway-Spannung erreicht ist. Aus Abb. 28 (b) geht hervor, dass sich die Pulsform bei 900 V nicht reproduzierbar verhält. Verglichen mit der blau gekennzeichneten Kurve dauert der initiale Stromanstieg bei der schwarz dargestellten Kurve zunächst noch an und erreicht einen neuen Maximalwert. Der initiale Stromabfall dauert bei diesem Puls deutlich länger und geht erst nach etwa 420 µs in das modulierende Verhalten über. Dieser Fall befindet sich genau an der Grenze zum Übergang in den Runaway (Abb. 28 (b), grün). Der Strom steigt weiter an und der Puls wird schließlich von der Arc-Abschaltung des Generators unterbrochen. Die höchste bei diesen Parametern erreichte Kathodenspannung ist 924 V. Hier kann bei allen Pulsen ein sehr starker Stromanstieg mit direktem Übergang in den Runaway und Abschaltung der Spannung durch die Arc-Detektion beobachtet werden (Abb. 28 (b), rot).

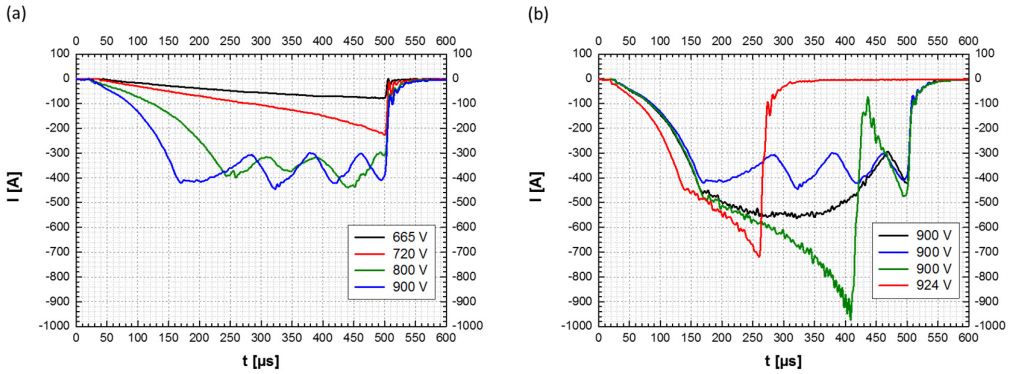


Abb. 28: Unterschiedliche Formen von HiPIMS-Pulsen einer B_4C-Entladung mit Stickstoff bei 0,2 Pa (a) überwiegend stabil und (b) instabil.

Wenn die Kathodenspannung konstant gehalten und der Kammerdruck variiert wird, zeigen die HiPIMS-Pulse unterschiedliche Anstiegsverläufe. In Abb. 29 (a) ist der Kathodenstrom für eine B_4C-Entladung ohne Stickstoff bei einer Kathodenspannung von 740 V bei Drücken von 0,1 Pa, 0,2 Pa und 0,5 Pa aufgetragen. Bei dieser Kathodenspannung hängt der Stromanstieg proportional vom Kammerdruck ab, zeigt aber ansonsten vergleichbares Anstiegsverhalten. Der HiPIMS-Puls weist bei einer Kathodenspannung von 810 V in den drei unterschiedlichen Druckbereichen (Abb. 29 (b)) bei steigendem Druck einen steileren Anstieg des Stroms auf. Ein Vergleich der Kathodenspannungen (Abb. 29) zeigt, dass bei 740 V in allen Druckbereichen eine ähnliche Pulsform zu erkennen ist, bei der der Strom über 500 µs gemäßigt ansteigt und dann abfällt. Bei 810 V zeigt sich dieses Verhalten nur bei 0,1 Pa und 0,2 Pa, während bei 0,5 Pa (Abb. 29 (b), grün) die Entladung nach etwa 250 µs in den modulierenden Zustand übergeht.

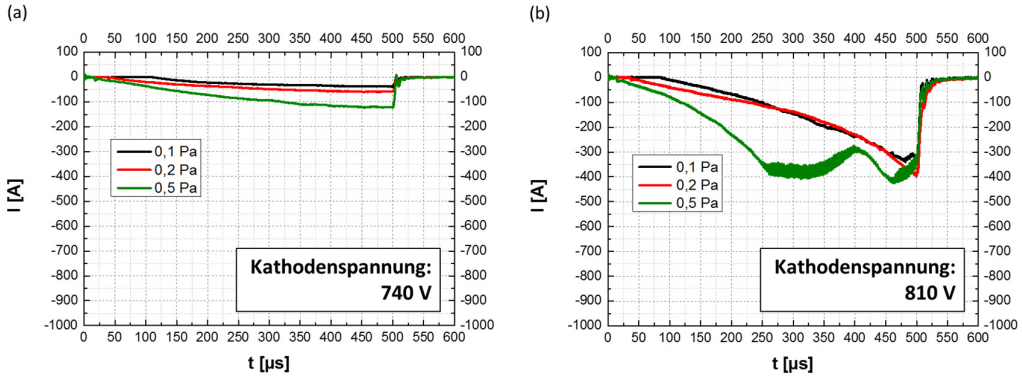


Abb. 29: HiPIMS-Pulse von B_4C-Entladung in unterschiedlichen Druckbereichen ohne Stickstoff mit (a) 740 V Kathodenspannung und (b) mit 810 V Kathodenspannung.

Eine Betrachtung von wellenförmigen Pulsen der B_4C-Entladung in den unterschiedlichen Druckbereichen (Abb. 30) zeigt, dass alle HiPIMS-Pulse unabhängig von Kammerdruck und Kathodenspannung bei einem Spitzenstrom von etwa 425 A wieder abfallen (grau gestrichelte Linie) und in späteren Moden auch nur bis zu diesem Wert wieder ansteigen. In Abb. 30 sind jeweils mehrere Pulse aus dem gleichen Druckbereich mit unterschiedlicher Kathodenspannung dargestellt.

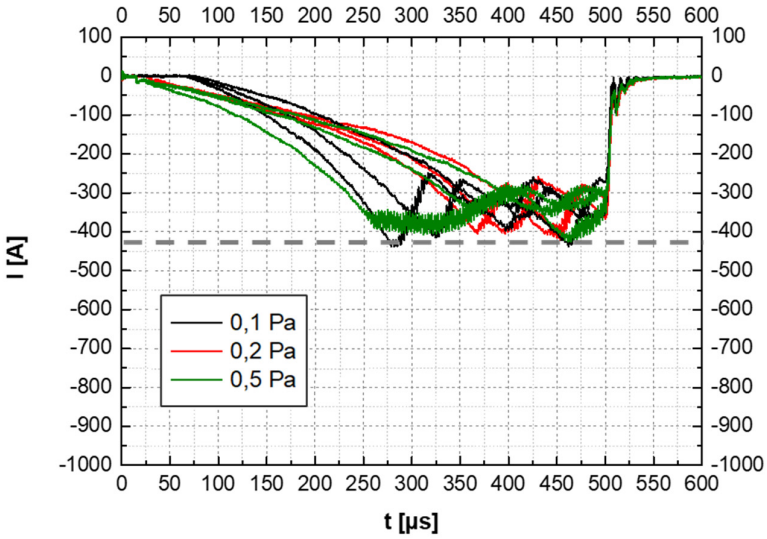


Abb. 30: Modulierende Pulse einer B_4C-Entladung bei einer Kathodenspannung von 740 V bis 835 V in verschiedenen Druckbereichen (Überblick über alle Prozessparameter in Tab. 2).

4.1.3 Borkarbid in Stickstoff

Bei Zugabe von Stickstoff zum Gasgemisch zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Stromanstieg des HiPIMS-Pulses und Stickstoffanteil im Gasgemisch. In Abb. 31 (a) ist der Stromverlauf einer BCN-Entladung bei 0,1 Pa mit Stickstoffanteilen von 0 %, 2,2 % und 5,5 % im Gasgemisch dargestellt. Es ergibt sich, dass ein höherer Stickstoffanteil zu einem steileren Stromanstieg führt, da der Stickstoff leichter zu ionisieren ist als das B_4C-Targetmaterial und dadurch mehr Teilchen am Zerstäubungsprozess beteiligt sind. Auch in den höheren Druckbereichen bei 0,2 Pa (Abb. 31 (b)) und 0,5 Pa (Abb. 32) lässt sich dieses Verhalten beobachten. In den höheren Druckbereichen nimmt für einen Stickstoffanteil von 5,5 % im Gasgemisch die Arc-Neigung deutlich zu und bei vergleichbarer Kathodenspannung wie in den Druckbereichen 0,1 Pa und 0,2 Pa, geht der Puls bei 0,5 Pa zum Teil bereits in den Runaway über (grüner Puls, Übergang in den Runaway hier nicht dargestellt).

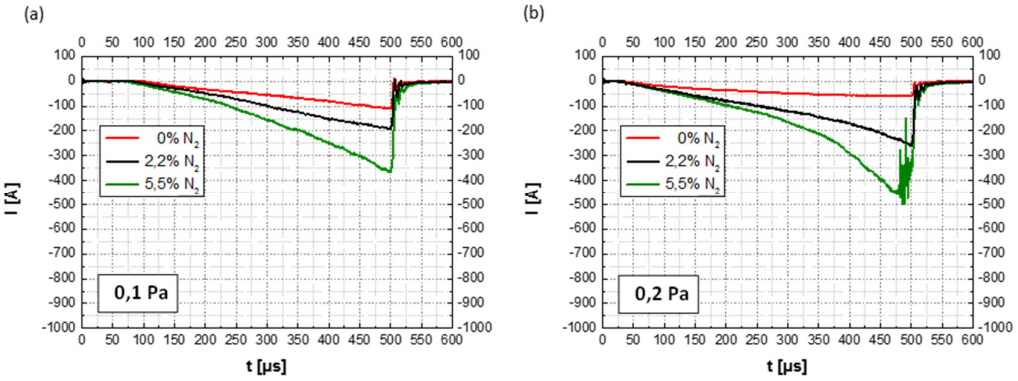


Abb. 31: HiPIMS-Pulse einer BCN-Entladung abhängig vom Stickstofffluss bei (a) 0,1 Pa und (b) bei 0,2 Pa.

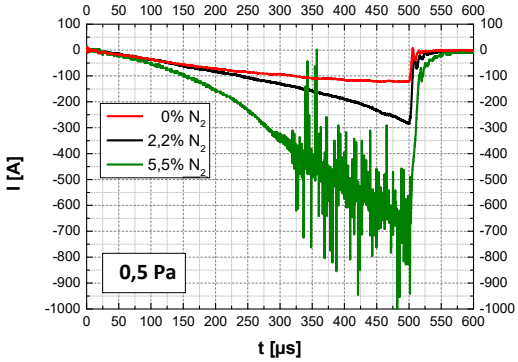


Abb. 32: HiPIMS-Pulse einer BCN-Entladung bei 0,5 Pa und vergleichbarer Kathodenspannung abhängig vom Stickstofffluss.

Abhängig von der angelegten Kathodenspannung entsteht auch bei der reaktiven Entladung mit Stickstoff die modulierende Pulsform (Abb. 33). Der Spitzenstrom der Entladung liegt hier bei etwa 450 A, etwas höher als bei der nicht reaktiven Entladung mit 420 A (vergleiche Abb. 30 und Abb. 33). Auch hier lässt sich in dem Druckbereich bei 0,5 Pa eine erhöhte Arc-Neigung feststellen.

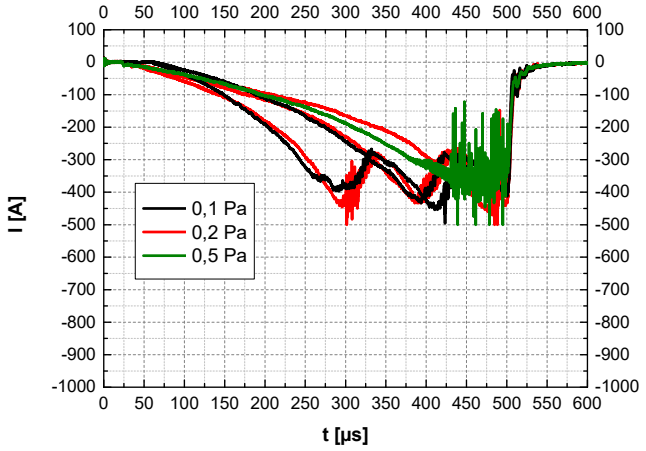


Abb. 33: Reaktive Entladung von B_4C mit 5,5% Stickstoffanteil im Gasgemisch bei unterschiedlichen Kammerdrücken.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Pulsformen auf die Plasmaspezies einordnen zu können, werden zwei HiPIMS-Pulse für die optische Emissionsspektroskopie ausgewählt. Zum einen soll der für die B_4C-Entladung charakteristische, wellenförmige Puls betrachtet werden. Hierfür wurde ein Puls mit einem ON/OFF-Verhältnis von 500 µs/50000 µs ausgewählt (Abb. 34, gelb). Zum Vergleich wurde ein HiPIMS-Puls gewählt, der ebenfalls den Spitzenstrom erreicht, dessen Stromverlauf aber nicht in das modulierende Verhalten übergeht, sondern nach dem initialen Stromanstieg unmittelbar abfällt. Daher liegt die Spannung bei diesem Puls nur für 200 µs an und es ergibt sich ein zeitliches ON/OFF-Verhältnis von 200 µs/15000 µs (Abb. 34, rot). Bei beiden Pulsen liegt eine Kathodenspannung von 835 V mit einem Leistungseintrag von 2 kW an, die unterschiedlichen Stromanstiege ergeben sich über die Gesamtdauer der Pulse.

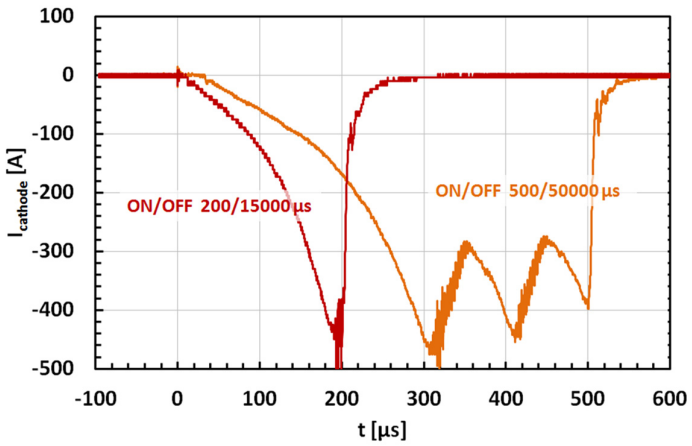


Abb. 34: Für die Plasmauntersuchungen ausgewählte Pulsformen: Kurzer Puls mit 200 µs (rot); langer, wellenförmiger Puls mit 500 µs (gelb).

4.2 DISKUSSION

Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung zeigen, dass das charakteristische Verhalten der HiPIMS-Entladung mit einem Chromtarget erreicht wird (vergl. Abb. 25 und Abb. 26). Anders als bei der Cr-Entladung lässt sich der zweite Bereich ansteigender Impedanz zwischen Gleichstrom- und HiPIMS-Betrieb bei der B_4C-Entladung nicht beobachten, da die Zerstäubungsausbeute von B_4C bei niedrigen Stromdichten zu gering ist, um Gasverdünnung zu verursachen. Dieser Effekt tritt bei der B_4C-Entladung nur im HiPIMS-Betrieb bei Kathodenspannungen über 800 V auf.

Die bisher nur für wenig andere Materialen [120] beobachtete, wellenförmige Pulsform ist charakteristisch für B_4C im HiPIMS-Betrieb. Die Untersuchungen ergeben, dass die Ausprägung der Modulierung von der Kathodenspannung, dem Kammerdruck und dem Stickstoffanteil im Gas abhängig ist. Dieser Effekt der HiPIMS-Entladung wird in der Literatur mit Gasverdünnung vor der Kathode in Verbindung gebracht [122]. Die Plasmaspezies werden während des initialen Stromanstiegs beständig durch Sekundärelektronen ionisiert und erreichen schließlich lokal eine so hohe Temperatur, dass Gasverdünnung erfolgt und die Ladungsträger die Zone vor dem Target verlassen. Dieser Effekt sorgt für den Abfall des Kathodenstroms und führt gleichzeitig zu einem lokalen Druckabfall vor der Kathode. Die Ladungsträger kehren daraufhin wieder in den Bereich vor dem Target zurück und es kommt zu einem erneuten Stromanstieg, bis die Teilchen eine ausreichende Temperatur erreicht haben, um erneut Gasverdünnung zu verursachen. Die Ergebnisse aus der Untersuchung in unterschiedlichen Druckbereichen zeigen, dass die Gasverdünnung bei kleineren Kathodenspannungen einsetzt, wenn der Kammerdruck ausreichend hoch ist.

Abb. 30 zeigt, dass der Spitzenstrom des wellenförmigen Pulses in einer stabilen Entladung bei einer Kathodenspannung von 740 V bis 835 V unabhängig von der Kathodenspannung und dem Kammerdruck ist. Diese Beobachtung legt nahe, dass der Spitzenstrom in der Entladung, und somit das Einsetzen der Gasverdünnung, materialspezifisch und vor allem vom elektrischen Potenzial der Ladungsträger abhängig ist. Wird dem Gasgemisch ein Stickstoffanteil von 5,5 % hinzugefügt, steigt der Spitzenstrom um etwa 7 % an. Diese Beobachtung lässt auf eine Änderung der Potenzialverhältnisse im Plasma schließen, die durch die Dissoziation des Stickstoffs und das damit verbundene, höhere Angebot verfügbarer Ladungsträger verursacht wird. Die Abweichungen vom Spitzenstrom sind größer und die reaktive Entladung mit Stickstoff verhält sich weniger stabil (Abb. 33). Die konkurrierenden Prozesse in einer reaktiven HiPIMS-Entladung sind zu diesem Zeitpunkt allerdings noch nicht in allen Details verstanden. Anders *et al*. haben gezeigt [123], wie sich HiPIMS-Plasmaprozesse mit einem reinen Targetmaterial und einem Zerstäubungsgas verhalten. Durch die Verwendung eines Komposittargets aus den Elementen Bor und Kohlenstoff und die

Verwendung von Gasgemischen mit bis zu 4 Elementen (Argon, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff), werden die Vorgänge im Plasma beliebig komplex und sind noch nicht gänzlich verstanden [121]. In Abb. 35 ist ein von Anders *et al.* erarbeitetes Schema für das reaktive HiPIMS-Verfahren gezeigt [123].

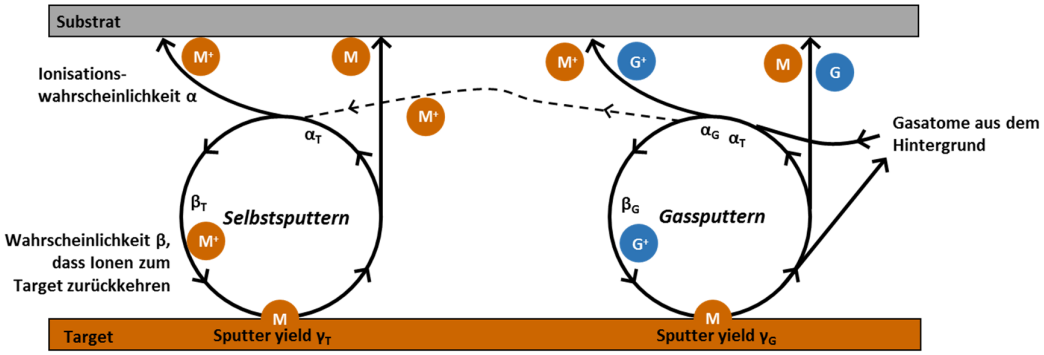


Abb. 35: Selbstzerstäuben und konventionelles Zerstäuben mit Edelgas- oder Reaktivgasionen in Konkurrenz zur Schichtbildung in HiPIMS-Prozessen mit einem Targetmaterial und einem Prozessgas **[123]**.

Das Schema zeigt die Interaktion von Metall- und Gasionen innerhalb einer reaktiven Entladung mit einem Targetmaterial und einem Gas. Im vorliegenden Aufbau müssen für die unterschiedlichen Prozesse jeweils zwei Materialen betrachtet werden: Bor und Kohlenstoff tragen zum Selbstzerstäuben bei und Argon und Stickstoff sind an den Gaszerstäubungsvorgängen beteiligt, so dass der hier betrachtete reaktive B_4C-Zerstäubungsprozess zusätzliche Dimensionen gewinnt. Das Schema in Abb. 36 stellt vereinfacht die Vielfalt der möglichen Prozesse (mit Stickstoff, jedoch ohne Acetylen) dar. Die beiden Elemente des Targetmaterials können sich entweder selbst oder gegenseitig zerstäuben. Die Gasatome können entweder ein Bor- oder ein Kohlenstoffteilchen aus dem Targetverbund lösen, das sich dann an der Schichtbildung beteiligen oder wiederum selbst ein Targetteilchen herausschlagen kann. Während Stickstoff sich ebenfalls maßgeblich an der Schichtbildung beteiligt (dargestellt durch N und N^+ in direkter Verbindung mit dem Substrat), ist es für ein nicht reaktives Ar^+ wahrscheinlich, dass es ein neues Zerstäubungsereignis auslöst.

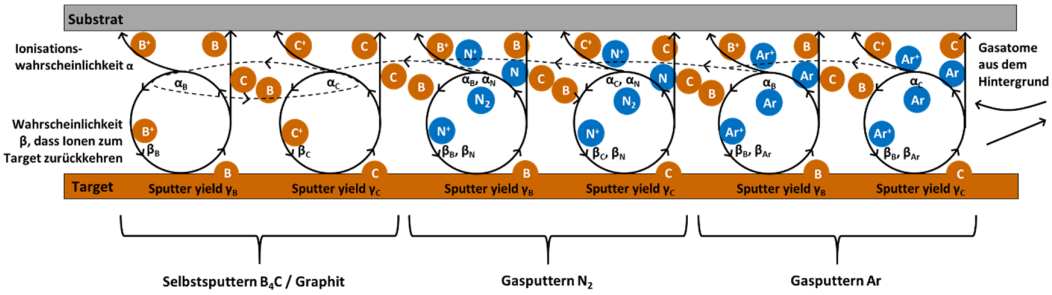


Abb. 36: Selbstzerstäuben und konventionelles Zerstäuben mit Prozessgasionen bei 2 unterschiedlichen Materialien und 2 unterschiedlichen Gasen.

Bestimmte Prozesse werden je nach Druckbereich und Gasgemisch energetisch favorisiert, so dass Verhältnisse eintreten können, die das System in den Runaway treiben und damit zu häufiger Arc-Abschaltung und nicht reproduzierbaren Prozessbedingungen führen.

Es lässt sich je nach Druckbereich und Stickstofffluss zwischen 740 V und 835 V eine Kathodenspannung einstellen, die stabile und reproduzierbare Verhältnisse für eine Entladung von B_4C und unterschiedliche Gasgemische aus Argon und Stickstoff erreicht. Dieses stabile Prozessfenster wird für die Erzeugung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen genutzt. Tab. 2 zeigt eine Übersicht der Parameter, die für die Charakterisierung von B_4C im HiPIMS-Betrieb verwendet wurden. Bei Einstellung der grün dargestellten Parameter zeigte sich eine absolut stabiles Entladungsverhalten bei höchstmöglichem Stickstoffanteil im Gas. Daher wurden diese Parameter für die Untersuchungen mit optischer Emissionsspektroskopie (OES) herangezogen.

Tab. 2: Prozessparameter zur Charakterisierung des Kathodenverhaltens von B_4C in einer HiPIMS-Entladung bei unterschiedlichen Kammerdrücken, Stickstoffanteilen im Gasgemisch, Kathodenspannungen und Puls/Pause-Verhältnissen des HiPIMS-Pulses. In grün sind die für die optische Emissionsspektroskopie verwendeten Parameter dargestellt.

Kammerdruck	Stickstoffanteil im Gasgemisch	Kathoden-spannung	HiPIMS Puls/Pause-Verhältnis
[Pa]	[%]	[V]	[µs/µs]
0,1	0	740	500/50000
0,1	0	810	500/50000
0,1	2,2	740	500/50000
0,1	5,5	740	500/50000
0,2	0	740	500/50000
0,2	0	810	500/50000
0,2	**2**	**835**	**200/15000**
0,2	**2**	**835**	**500/50000**
0,2	2,2	740	500/50000
0,2	5,5	740	500/50000
0,5	0	740	500/50000
0,5	0	810	500/50000
0,5	2,2	740	500/50000
0,5	5,5	740	500/50000

5 Plasma- und Beschichtungschemie

Dieses Kapitel vergleicht die Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie von Gleichstrom- und HiPIMS-Entladungen bei unterschiedlichen Puls/Pause-Verhältnissen des HiPIMS-Pulses. Es werden die für HiPIMS charakteristischen hohen Targetionisationsraten und im Vergleich zum Gleichstrombetrieb ein geringerer Anregungsanteil des inerten Gases Argon beobachtet. Die unterschiedlichen Inkorporationsraten von Stickstoff und Kohlenstoff werden untersucht. Es wird ein geeignetes Puls/Pause-Verhältnis ermittelt, so dass eine stabile HiPIMS-Entladung erreicht und Parameter für zukünftige Experimente festgelegt werden können. Alle Betrachtungen beziehen sich auf normierte Emissionsspektren.

Die Untersuchung zur Inkorporation des Stickstoffs ergibt, dass durch die HiPIMS-Entladung bei gleichem Gasgemisch halb so viel Stickstoff in die Schichten integriert wird wie im gepulsten Gleichstrombetrieb.

Der Vergleich der Kohlenstoffinkorporation durch unterschiedliche Kohlenstoffquellen zeigt, dass bei Zerstäuben mit Acetylen die Kohlenstoffeinbaurate nicht vom gepulsten Gleichstrom- oder HiPIMS-Zerstäubungsmodus beeinflusst wird. Bei Co-Zerstäuben von Kohlenstoff aus einem Graphittarget und gepulstem Gleichstromzerstäuben des B_4C-Targets wird bei näherer Positionierung des Substrats am Graphittarget im Verhältnis mehr Kohlenstoff in die Schichten integriert als im HiPIMS-Modus, da die Zerstäubungsausbeute des B_4C-Targets in einer gepulsten Gleichstromentladung geringer ist als im HiPIMS-Betrieb.

5.1 Ergebnisse

Die optische Emissionsspektroskopie wird beim Zerstäuben von B_4C in Ar mit 2 % Stickstoffanteil im Gesamtgasgemisch bei 0,2 Pa Kammerdruck und 835 V Kathodenspannung durchgeführt. In Abb. 37 sind die Entladungen im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 600 nm dargestellt, hier werden also vor allem die schichtbildenden Spezies betrachtet. Ein Vergleich der Entladungen der beiden gewählten HiPIMS-Pulse mit Puls/Pause-Verhältnissen von 200/15000 und 500/50000 zeigen keine signifikanten Unterschiede in der optischen Emission. Die Intensität der Entladung mit dem längeren, wellenförmigen Puls ist jedoch trotz gleichen Leistungseintrags über den gesamten spektralen Bereich höher als bei dem kurzen HiPIMS-Puls.

Die Emission der HiPIMS-Entladungen zeigt im Vergleich zu der Gleichstromentladung bei gleichem Leistungseintrag am Target deutliche Unterschiede. Die Targetspezies von Bor und Kohlenstoff sind in der Gleichstromentladung kaum zu beobachten. Das neutrale Borsignal bei 250 nm ist mit signifikant geringerer Intensität vorhanden,

einfach ionisiertes Bor bei 342 nm und 361 nm und zweifach ionisiertes Bor bei 211 nm, 446 nm und 489 nm lässt sich nur in den HiPIMS-Entladungen beobachten. Gleiches gilt für Kohlenstoff: Die mit Kohlenstoff assoziierten Linien sind in der Gleichstrom-entladung nicht festzustellen, während in der HiPIMS-Entladung einfach und zweifach ionisierter Kohlenstoff zu finden ist. Besonders signifikant ist der Unterschied in der Anregung der Stickstoffspezies. Bei der Gleichstromentladung lassen sich vor allem die Molekülspektren bei Wellenlängen von über 540 nm und geringe Anteile einfach ionisierten, atomaren Stickstoffs bei 385 nm und 461 nm erkennen. In den Spektren der HiPIMS-Entladungen ist keine Molekülanregung festzustellen, der Stickstoff liegt hier nur atomar vor und das zum Teil auch mehrfach ionisiert [124].

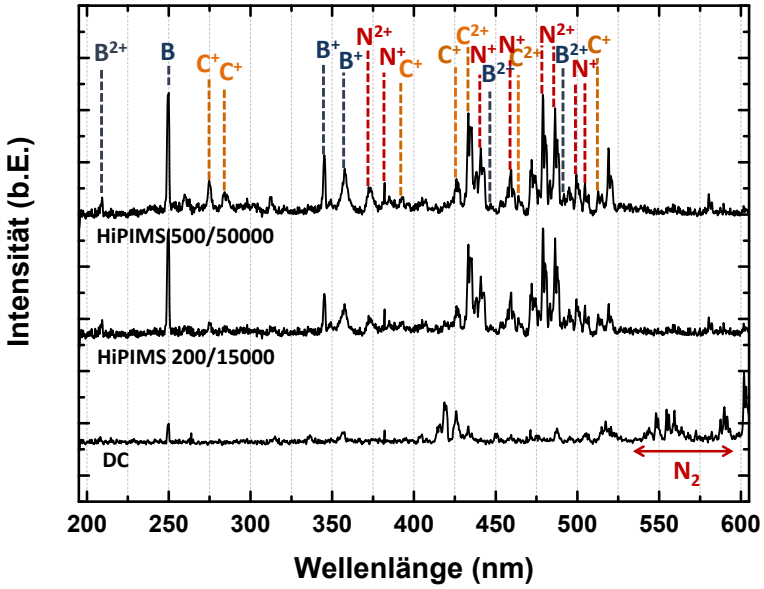


Abb. 37: Optisches Emissionsspektrum zweier gewählter HiPIMS-Pulse verglichen mit einer Gleichstrom-Entladung (Ar/N_2 = 98/2; 0,2 Pa) mit Fokus auf schichtbildende Plasmaspezies.

Das optische Emissionsspektrum oberhalb 650 nm Wellenlänge (Abb. 38) zeigt vor allem die Argonaktivität im Plasma. Die prägnanteste Linie liegt bei etwa 750 nm, wo sich mehrere neutrale Zustände ähnlicher Wellenlänge (750,4 nm und 751,4 nm) abregen. Bei Argon ist die relative Intensität der neutralen Zustände im Vergleich zu den ionisierten deutlich ausgeprägter: Neben den Neutralen ist vor allem das einfach ionisierte Argon bei 810,1 nm zu beobachten. Es ist jedoch zu beachten, dass sich eine ausgeprägte Linie des neutralen Argons ebenfalls bei 810,1 nm befindet und dies bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden muss. Ebenso fällt das Signal des mehrfach ionisierten Argons bei einer Wellenlänge von 713,6 nm mit mehreren Abregungszuständen zusammen und ist daher nicht leicht zu isolieren. Der Vergleich der atomaren Spektren ergibt, dass in der Gleichstromentladung mehr neutrale

Argonspezies vorhanden sind als im HiPIMS-Betrieb. Im direkten Vergleich der beiden HiPIMS-Pulse weist der längere Puls insgesamt eine schwächere Ionisation der Argonspezies auf.

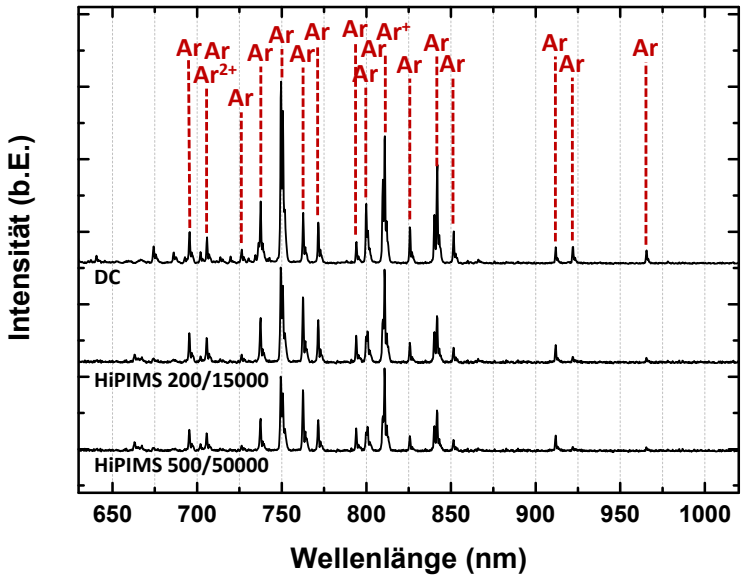


Abb. 38: Optisches Emissionsspektrum zweier gewählter HiPIMS-Pulse verglichen mit einer Gleichstrom-Entladung (Ar/N_2 = 98/2; 0,2 Pa) mit Fokus auf Argon-Zerstäubungsspezies.

5.1.1 Inkorporation von Stickstoff

Um den Einfluss der unterschiedlichen Plasmazustände auf das Schichtwachstum zu bewerten, wird die elementare Zusammensetzung der Schichten, die mit den beiden unterschiedlichen HiPIMS-Pulsen oder im gepulsten Gleichstrom-Betrieb abgeschieden wurden, mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmt. Tab. 3 zeigt eine Übersicht der verwendeten Prozessparameter.

Tab. 3: Übersicht der Parameter zur Untersuchung der Stickstoffeinbaurate bei unterschiedlichen Kammerdrücken, Stickstoffanteilen im Gasgemisch und Puls/Pause-Verhältnissen.

Kammerdruck	Stickstoffanteil im Gasgemisch	Puls/Pause-Verhältnis
[Pa]	[%]	[µs/µs]
0,1	1,1	200/15000
0,1	1,1	500/50000
0,1	0,9	1/0 (Gleichstrom)
0,1	2,2	200/15000
0,1	2,1	500/50000
0,1	2,2	1/0 (Gleichstrom)
0,1	5,8	200/15000
0,1	6	500/50000
0,1	6	1/0 (Gleichstrom)
0,2	1	200/15000
0,2	1	500/50000
0,2	1	1/0 (Gleichstrom)
0,2	2,5	200/15000
0,2	2	500/50000
0,2	2	1/0 (Gleichstrom)
0,2	6	200/15000
0,2	6	500/50000
0,2	6	1/0 (Gleichstrom)

In Abb. 39 ist der Stickstoffgehalt der Schichten in Abhängigkeit des Stickstoffanteils im Gasgemisch bei unterschiedlichen Kammerdrücken dargestellt. Bei den beiden unterschiedlich langen HiPIMS-Pulsen bei 0,1 Pa ist kein wesentlicher Unterschied im Stickstoffanteil der Schichten festzustellen. Der Stickstoffgehalt der Proben, die mit dem langen Puls abgeschieden wurden, ist nur geringfügig niedriger. Der Unterschied zu den mit gepulstem Gleichstrom beschichteten Proben ist jedoch sehr deutlich: Hier wird bei 0,1 Pa etwa doppelt so viel Stickstoff in die Beschichtung eingebracht wie bei den mit HiPIMS zerstäubten Schichten. Bei 0,2 Pa wird ebenfalls etwa doppelt so viel Stickstoff eingebaut wie bei dem langen HiPIMS-Puls. Der Stickstoffgehalt der Proben, die mit dem kurzen HiPIMS-Puls erzeugt wurden, liegt aber in diesem Druckbereich genau zwischen dem Stickstoffgehalt der Schichten aus dem gepulsten Gleichstrommodus und dem längeren Puls.

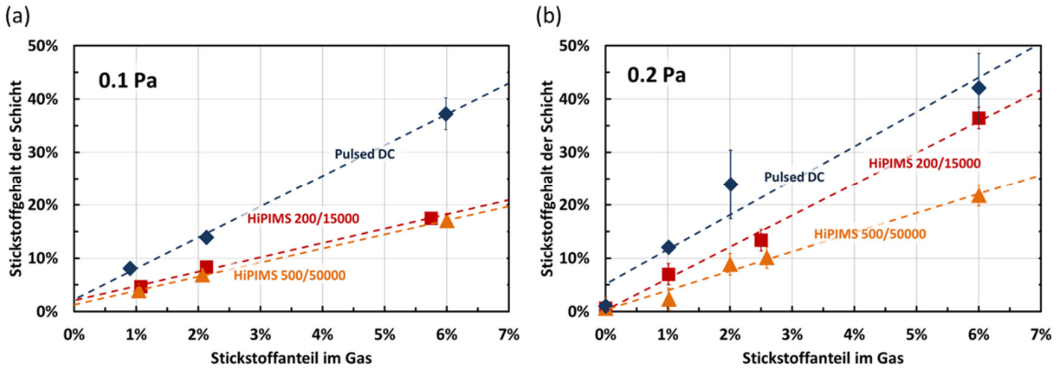


Abb. 39: Stickstoffeinbau in BCN-Schichten in Abhängigkeit des Stickstoffanteils im Gasgemisch (a) bei 0,1 Pa und (b) bei 0,2 Pa.

5.1.2 Inkorporation von Kohlenstoff

Bei Zugabe von Acetylen zum Gasgemisch verändern sich die Ionisationsverhältnisse im Plasma deutlich. In Abb. 40 sind die optischen Emissionsspektren von Gleichstrom- und HiPIMS-Entladung mit und ohne Acetylen im Gasgemisch dargestellt. Wenn Acetylen als zusätzliche Kohlenstoffquelle genutzt wird, ist der Anteil im Gasgemisch auf 10 % eingestellt. Der Stickstoffanteil im Gasgemisch liegt bei den HiPIMS-Entladungen bei 2 %, im Falle der Gleichstromentladung bei 1 %, da bei HiPIMS-Betrieb halb so viel Stickstoff in die Schichten eingebaut wird wie im Gleichstrombetrieb.

Der Vergleich der Gleichstromentladungen mit und ohne Acetylen zeigt vor allem in der Anregung einen signifikanten Unterschied: Das neutrale Borsignal bei 250 nm ist im acetylenhaltigen Plasma stark unterdrückt, während alle anderen Anregungslinien ähnliche Intensitäten aufweisen. Besonders der Vergleich der HiPIMS-Spektren mit und ohne Acetylen zeigt eine deutliche Reduzierung des neutralen Borsignals bei 250 nm. Auch bei den Signalen des einfach ionisierten Bors zwischen 340 nm und 370 nm ist eine verminderte Intensität zu beobachten, die Signale der zweifach ionisierten Borspezies bei 446 nm und 488 nm haben eine vergleichbare Intensität. Die Intensitäten der Stickstofflinien unterscheiden sich gegenüber der Entladung ohne Acetylen nicht signifikant.

Der Vergleich der Spektren des Gleichstrom- und HiPIMS-Modus der acetylenhaltigen Entladungen (Abb. 40, schwarz) zeigt, wie auch die Entladungen ohne Acetylen (Abb. 37), eine höhere Ionisation der schichtbildenden Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffspezies im HiPIMS-Modus. Außerdem sind die einfach und mehrfach ionisierten Borspezies in der acetylenhaltigen Entladung weniger angeregt als in der B_4C-Entladung mit Stickstoff. Dafür sind die mit Acetylen assoziierten Molekülbänder von CH bei 425 nm bis 448 nm und C_2 bei 470 nm bis 477 nm und bei 505 nm bis 515 nm sowie das Band von 545 nm bis 570 nm in der HiPIMS-Entladung deutlich ausgeprägt [125].

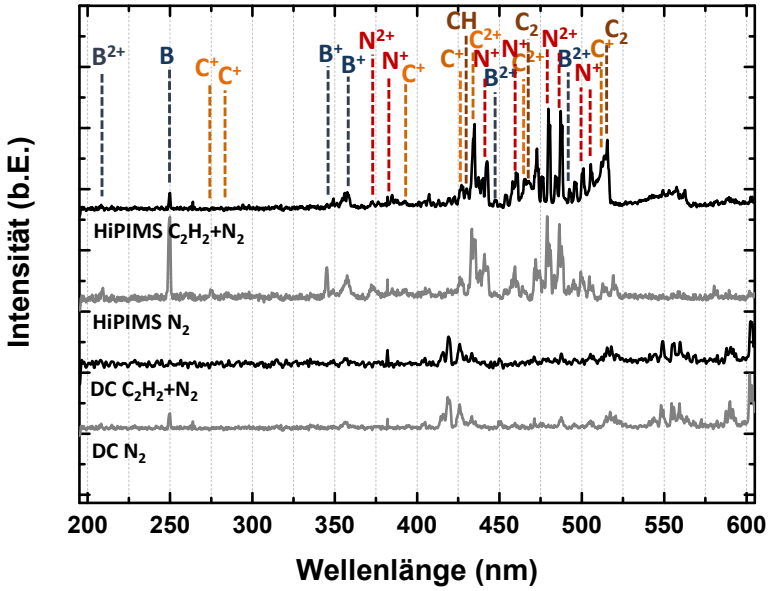


Abb. 40: Optisches Emissionsspektrum von Gleichstrom- und HiPIMS-Entladungen mit Acetylen und Stickstoff (schwarz) im Vergleich mit Entladungen ohne Acetylen (grau). 10 % Acetylenanteil im Gasgemisch. Fokus auf schichtbildende Spezies.

Die gleichen Entladungen, betrachtet im Wellenlängenbereich oberhalb von 650 nm mit Fokus auf die inerten Gasspezies (Abb. 41), zeigen, dass die Beigabe von Acetylen zum Gasgemisch unterschiedliche Effekte auf Gleichstrom- und HiPIMS-Entladung hat. Während das teilweise ionisierte Argon bei 810,1 nm im HiPIMS-Modus durch Beigabe von Acetylen gegenüber der Linie bei 750,4 nm sinkt, nehmen die ionisierten Argonspezies gegenüber den neutralen im Gleichstrombetrieb deutlich zu.

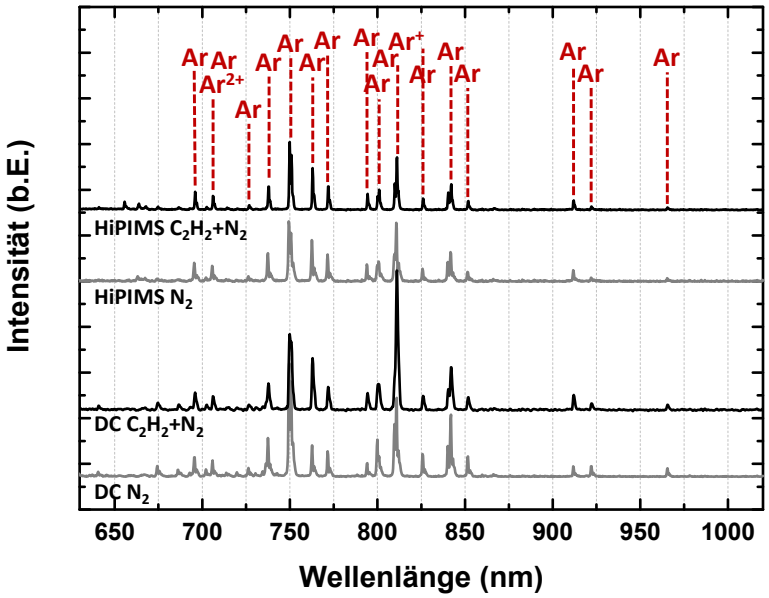


Abb. 41: Optisches Emissionsspektrum von Gleichstrom- und HiPIMS-Entladungen mit Acetylen und Stickstoff (schwarz) im Vergleich mit Entladungen ohne Acetylen (grau). 10 % Acetylenanteil im Gasgemisch. Fokus auf Edelgasatome und -ionen.

Als zweiter Ansatz wurde parallel mit einem Graphittarget zerstäubt, um den Kohlenstoffgehalt der Schichten zu erhöhen. Zu diesen Versuchen liegt keine optische Emissionsspektroskopie vor, da aus zwei räumlich weit voneinander entfernten Targets zerstäubt wird und die Quellen nur getrennt voneinander betrachtet werden könnten. Um Plasmaspezies aus beiden Targets gleichzeitig beobachten zu können, müsste der Sensor also direkt am Substrat platziert werden, wo die Schichtbildung erfolgt. An dieser Position ist aber die Plasmaintensität so gering, das mit dem vorhandenen Sensor keine auswertbaren Daten erzeugt werden.

Die unterschiedlichen Kohlenstoffquellen – Co-Zerstäuben aus einem Graphittarget und reaktives Zerstäuben mit Acetylen – werden im Hinblick auf die Rate des Kohlenstoff-einbaus in die Schichten untersucht. Eine Auflistung der verwendeten Parameter ist in Tab. 4 gezeigt.

Tab. 4: Übersicht der Parameter zur Untersuchung der Kohlenstoffeinbaurate bei Verwendung unterschiedlicher Kohlenstoffquellen, Substratpositionen in der Kammer, Acetylenanteilen im Gasgemisch und Puls-Betriebsarten bei einem Kammerdruck von 0,2 Pa einer Leistung des B_4C-Targets von 4 kW.

Kohlenstoff-quelle	Leistung C-Target	Position des Substrats in der Kammer (s. Abb. 19)	Acetylen-anteil im Gasgemisch	Pulsbetrieb B_4C
[Pa]	[kW]	[°]	[%]	
C-Target	4	135	0	HiPIMS
C-Target	4	135	0	Gleichstrom gepulst
C-Target	4	180	0	HiPIMS
C-Target	4	180	0	Gleichstrom gepulst
C-Target	4	225	0	HiPIMS
C-Target	4	225	0	Gleichstrom gepulst
Acetylen	0	135	0	HiPIMS
Acetylen	0	135	0	Gleichstrom gepulst
Acetylen	0	135	2,5	HiPIMS
Acetylen	0	135	2,5	Gleichstrom gepulst
Acetylen	0	135	5	HiPIMS
Acetylen	0	135	5	Gleichstrom gepulst

Zur Betrachtung der Kohlenstoffeinbaurate werden wieder die elementaren Zusammensetzungen der Schichten mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) gemessen. In Abb. 42 (a) ist der Kohlenstoffgehalt der mit Graphit erzeugten Schichten in Abhängigkeit der Position des Substrats in der Kammer aufgetragen. Jede Position ist einem Winkel in der Kammer zugeordnet: 135° direkt vor dem B_4C-Target, 180° mittig zwischen B_4C und Graphittarget und 225° direkt vor dem Graphittarget (s. Abb. 19). Es zeigt sich, dass an allen getesteten Positionen im gepulsten Gleichstrombetrieb mehr Kohlenstoff durch das Graphittarget eingebracht wird als im HiPIMS-Modus. Dieser Effekt verstärkt sich noch, je näher das Substrat am Graphittarget positioniert ist. Im Falle der reaktiven Beschichtung mit Acetylen (Abb. 42 (b)) lässt sich kein Einfluss der Beschichtungsmethode auf den Kohlenstoffeinbau in die Schichten feststellen. Im gepulsten Gleichstrom- und HiPIMS-Modus haben Schichten bei gleichem Acetylenanteil im Gasgemisch vergleichbare Kohlenstoffgehalte.

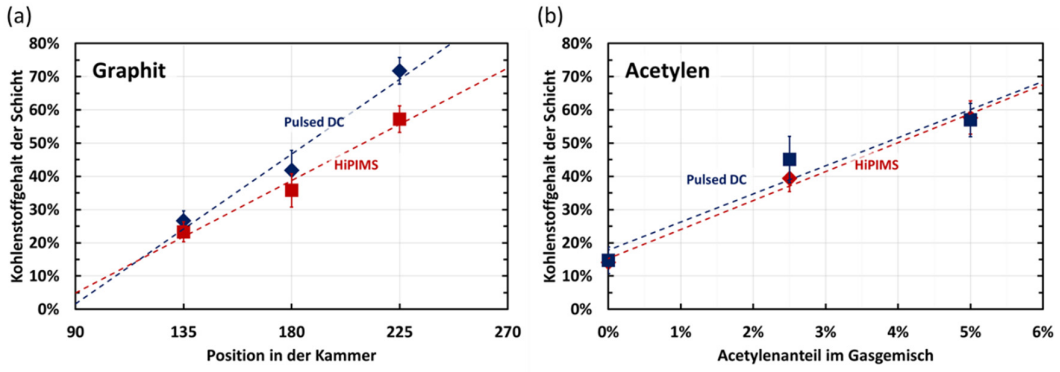


Abb. 42: Kohlenstoffeinbau in BCN-Schichten bei Co-Zerstäuben mit Graphit (a) in Abhängigkeit der Substratposition zu den Targets und (b) in Abhängigkeit des Acetylenanteils im Gasgemisch.

Zuletzt soll noch der Einfluss der Substratvorspannung auf die Zusammensetzung der Schicht betrachtet werden. Hierzu ist der Einbau von Bor und Kohlenstoff in die BCN-Schichten in Abhängigkeit der Substratvorspannung in Abb. 43 dargestellt. Beim Co-Zerstäuben mit Graphit (Abb. 43 (a)) ist die Kohlenstoff- und Borinkorporation in die Schichten sowohl im gepulsten Gleichstrom- als auch im HiPIMS-Betrieb weitgehend unabhängig von der an das Substrat angelegten Substratvorspannung. Bei -250 V sind jedoch im gepulsten Gleichstrom- und HiPIMS-Modus im Verhältnis niedrigere Kohlenstoff- und höhere Borkonzentrationen messbar. Im Falle reaktiver Beschichtung mit Acetylen (Abb. 43 (b)) steigt die Rate des Kohlenstoffeinbaus in die Schichten mit steigender Substratvorspannung kontinuierlich an, während der Anteil an eingebautem Bor mit höherer Substratvorspannung abnimmt.

Bei Prozessen in denen parallel mit Graphit zerstäubt wird, verhalten sich HiPIMS- und gepulster Gleichstrommodus über den gesamten Spannungsbereich vergleichbar. Im Fall von reaktivem Zerstäuben mit Acetylen ist im gepulsten Gleichstrommodus bei steigender Substratvorspannung ein stärkerer Anstieg der Rate des Kohlenstoffeinbaus zu beobachten als im HiPIMS-Betrieb. Zugleich nimmt die Rate der Borinkorporation mit steigender Substratvorspannung beim gepulsten Gleichstromzerstäuben stärker ab als im HiPIMS-Modus.

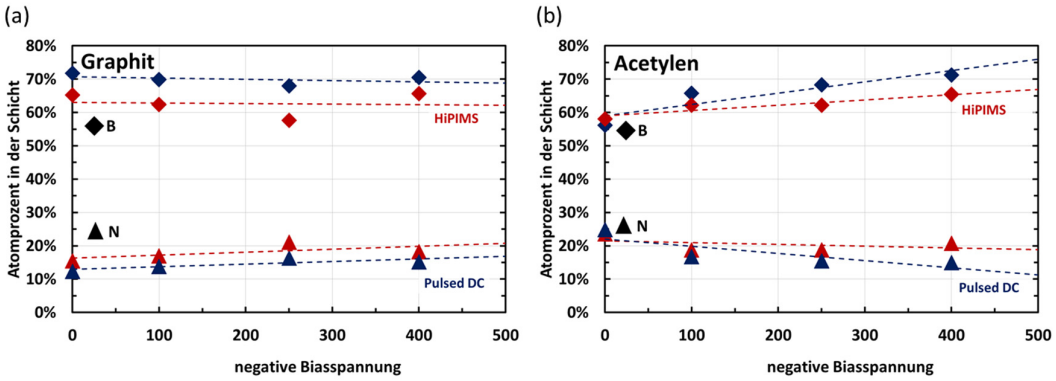


Abb. 43: Kohlenstoff- und Boranteil der Schichten in Abhängigkeit der Substratvorspannung beim Co-Zerstäuben (a) mit Graphit und (b) beim Zerstäuben mit Acetylen.

5.2 Diskussion

Die Untersuchung der optischen Emissionsspektroskopie ergibt, wie aus der Literatur bekannt, einen deutlich höheren Ionisationsgrad der Targetspezies im HiPIMS-Plasma verglichen mit einer Gleichstromentladung [126, 127]. In den betrachteten HiPIMS-Prozessen ist signifikant mehr neutrales, ein- und mehrfach ionisiertes Bor und mehr ionisierter Kohlenstoff zu beobachten als in der Gleichstromentladung. Stickstoff liegt im Gleichstrombetrieb noch in relevantem Maße als Molekül vor, während in der HiPIMS-Entladung atomarer Stickstoff zu beobachten ist. Die Spezies des inerten Argon sind im Gleichstrombetrieb in höherem Maße angeregt als im HiPIMS-Betrieb. Es zeigt sich, dass die Energie der Gleichstromentladung vor allem in der Anregung des Argons verloren geht, während bei der HiPIMS-Entladung die schichtbildenden Spezies von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff besonders effizient ionisiert werden.

Die Untersuchung des Stickstoffgehalts der Schichten, die mit gepulstem Gleichstrom und unterschiedlich langen HiPIMS-Pulsen erzeugt wurden, bietet interessante Erkenntnisse für die Prozessentwicklung. In beiden beobachteten Druckbereichen ist festzustellen, dass im gepulsten Gleichstrombetrieb doppelt so viel Stickstoff in die Schichten eingebaut wird wie bei dem langen HiPIMS-Puls (Abb. 39). Im Hinblick auf die Analyse der optischen Emission ist diese Beobachtung plausibel: In der Gleichstrom-entladung liegt der Stickstoff größtenteils molekular vor, während die Bindungen im höher ionisierten HiPIMS-Betrieb rasch aufgebrochen werden und Stickstoff vor allem atomar vorkommt. Zudem ist der Stickstoff im HiPIMS-Plasma zu größeren Anteilen und zum Teil auch mehrfach ionisiert, was die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass die Stickstoffspezies am Zerstäubungsprozess des B_4C-Targets beteiligt sind, wodurch weniger Stickstoff für die Schichtbildung zur Verfügung steht.

Der Vergleich der beiden unterschiedlich langen HiPIMS-Pulse zeigt signifikante Unterschiede der Stickstoffinkorporation in Abhängigkeit vom Kammerdruck. Während

der lange HiPIMS-Puls und der gepulste Gleichstrombetrieb bei 0,1 Pa und 0,2 Pa ähnliche Stickstoffeingehalte in den Schichten erzeugen, sind die Stickstoffgehalte der Beschichtungen mit kurzem HiPIMS-Puls im niedrigen Druckbereich und langem HiPIMS-Puls vergleichbar. Bei 0,2 Pa liegt der Stickstoffgehalt der Schichten, die mit dem kurzen Puls erzeugt wurden, genau zwischen gepulstem Gleichstrombetrieb und dem langen HiPIMS-Puls. Dass der kurze HiPIMS-Puls sich bei verhältnismäßig geringer Druckänderung signifikant anders verhält, lässt darauf schließen, dass die Pulslänge von 200 µs nicht ausreicht, um HiPIMS-typische Plasmazustände in einer BCN-Entladung stabil zu erzeugen. Der Vergleich der optischen Emission der beiden HiPIMS-Pulse kann diese Vermutung unterstützen: Zwar sind die beobachteten Plasmazustände bei beiden Pulsen vergleichbar, die Intensitäten der normalisierten Spektren sind für den langen Puls jedoch höher. Aus den Untersuchungen zum Stickstoffeinbau in die Schichten und der optischen Emissionsspektroskopie folgt also, dass bei dem HiPIMS-Puls mit 500 µs ein stabileres Prozessfenster zu erwarten ist. Zudem lässt sich aus der Tatsache, dass hier im Vergleich zum gepulstem Gleichstrommodus nur halb so viel Stickstoff in die Schichten eingebaut wird wie im HiPIMS-Betrieb, zuverlässig die Gaszusammensetzung für HiPIMS-BCN-Prozesse abschätzen, bei denen bestimmte elementare Kompositionen erreicht werden sollen.

Die Betrachtung der Kohlenstoffinkorporation in die Schichten bei den beiden unterschiedlichen Abscheidungsvarianten – Co-Zerstäuben mit Graphittarget und reaktives Zerstäuben mit Acetylen – ergibt, dass beim Zerstäuben mit Graphit im gepulsten Gleichstrommodus mehr Kohlenstoff in die Schichten eingebracht wird als im HiPIMS-Betrieb. Dieser Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je näher das Substrat am Kohlenstofftarget positioniert ist und ist damit zu erklären, dass die Teilchen aus dem B_4C-Target im HiPIMS-Betrieb stärker ionisiert werden und mit ihrer hohen Energie eine höhere Beweglichkeit haben als die des parallel mit gepulstem Gleichstrom betriebenen Graphittargets. Es erreichen also trotz der großen räumlichen Entfernung zum B_4C-Target im HiPIMS-Betrieb deutlich mehr Borteilchen das Substrat als im gepulsten Gleichstrommodus, so dass sich das elementare Verhältnis in der Schicht zugunsten des Bors verschiebt.

Im Falle des reaktiven Zerstäubens mit Acetylen lässt sich kein eindeutiger Einfluss der Zerstäubungsmethode auf den Kohlenstoffeinbau in die Schichten erkennen. Im optischen Emissionsspektrum der HiPIMS-Entladung mit Acetylen sind gegenüber dem acetylenfreien Gasgemisch bei den schichtbildenden Spezies Unterschiede in der Anregung zu beobachten: Die optische Emission des Bors ist deutlich abgeschwächt und auch die Anregung des reinen ein- und mehrfach ionisierten Kohlenstoffs aus dem B_4C-Target ist deutlich weniger ausgeprägt als in der acetylenfreien Entladung. Ein großer Teil der verfügbaren Energie wird also für die Ionisation des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs eingesetzt, so dass das Bor im Verhältnis weniger effizient zerstäubt wird.

Im Hinblick auf die inerten Argonspezies ist in der HiPIMS-Entladung eine Verminderung des einfach ionisierten Argons gegenüber den Argonneutralen zu beobachten, während die ionisierten Spezies in der Gleichstromentladung gegenüber den Neutralen stärker angeregt sind. Im Gleichstrombetrieb geht also durch die Beigabe von Acetylen zum Gasgemisch relativ gesehen noch mehr Energie durch die Ionisation des Argons verloren, im HiPIMS-Modus werden im Vergleich die schichtbildenden Teilchen im höheren Maße ionisiert. Trotz dieser ausgeprägten plasmachemischen Unterschiede zeigen die Schichten unabhängig vom gepulsten Gleichstrom- oder HiPIMS-Modus vergleichbare Kohlenstoffgehalte. Es zeigt sich jedoch in den phänomenologischen Betrachtungen zur thermischen Stabilität der Schichten (Kap. 9), dass der Kohlenstoff in der HiPIMS-Entladung thermisch stabiler eingebaut wird und die Raman-Spektroskopie deutet auf einen geringeren Einbau von Wasserstoff in die Beschichtung im HiPIMS-Modus gegenüber der Gleichstrom-entladung hin (Kap. 7).

Für den Fall der Beschichtung mit Substratvorspannung zeigt sich die Zusammensetzung der Schichten weitgehend unabhängig von der Substratvorspannung, wenn parallel mit einem Graphittarget zerstäubt wird. Bei reaktivem Zerstäuben mit Acetylen steigt die Rate, mit der der Kohlenstoff eingebaut wird, mit steigender Substratvorspannung leicht an, unabhängig vom gepulsten Gleichstrom- oder HiPIMS-Modus. Dieser Effekt hängt damit zusammen, dass beim reaktiven Zerstäuben ein größerer Anteil der schichtbildenden Kohlenstoffspezies in angeregtem Zustand vorliegt. Im HiPIMS-Betrieb ist dieser Effekt weniger ausgeprägt, da ein größerer Anteil der schichtbildenden Gasspezies am Zerstäubungsprozess beteiligt ist und hier Substratvorspannung und Kathodenspannung stärker miteinander konkurrieren als im gepulsten Gleichstrombetrieb.

Um aus diesen Erkenntnissen eine Schlussfolgerung im Hinblick auf optimierte Prozessparameter ziehen zu können, werden in Kapitel 7 die Schichteigenschaften in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der BCN-Schichten untersucht.

6 Optimierung der Haftanbindung

Die gute Haftanbindung von Verschleißschutzschichten an das verwendete Grundmaterial ist eine der großen Herausforderungen in der Beschichtungstechnik. Gerade bei der schwachen Anbindung von kovalent gebundenen, kohlenstoffbasierten Schichtsystemen an metallische Substrate kann es bei mechanischer Belastung zu einem Versagen der Schichthaftung kommen und so zu einem frühen Ausfall der Komponenten führen. Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich daher mit der Entwicklung und Untersuchung einer geeigneten Haftanbindung der Borkarbonitridschichten an das Stahlsubstrat 1.3343. Es werden drei unterschiedliche Ansätze verfolgt, um die Haftanbindung der BCN-Funktionsschicht an die metallischen Substrate zu gewährleisten. Bei allen Varianten wird der Beschichtung ein Plasmareinigungsschritt vorangestellt und eine etwa 200 nm dicke Chromschicht als erste Anbindungsstufe aufgebracht. Eine parallel abgeschiedene Mischlage aus Chrom und HiPIMS-B_4C stellt sich im Scratch-Test als die Materialkombination mit der besten Haftanbindung heraus und wird für alle weiteren Beschichtungsversuche eingesetzt. Die BCN-Funktionsschicht der hier untersuchten Varianten hat eine B_4CN_x-Zusammensetzung mit einem Stickstoffanteil von etwa 6 at% und wurde bei einem Kammerdruck von 0,2 Pa und 4 kW im HiPIMS-Betrieb abgeschieden.

6.1 Ergebnisse

Erste Versuche ohne Interface zwischen Cr- und BCN-Lage zeigten, dass BCN-Schichten, die mit 2 kW abgeschieden wurden, im Rockwell-Eindrucktest Werte von 1 oder 2 aufweisen. Bei höherem Leistungseintrag von 4 kW konnten diese niedrigen Haftklassen nicht erreicht werden. In Abb. 44 ist in der linken Spalte der Rockwell-Eindruck einer Probe ohne Interface dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass mit der Erhöhung des Leistungseintrags höhere Schichtspannungen induziert werden, die für die schlechte Haftung verantwortlich sind. Der erste Ansatz zur Haftungsverbesserung ist daher der Einsatz einer Leistungsrampe, in der der Leistungseintrag kontinuierlich von 2 kW auf 4 kW erhöht wird. Ein anderer Ansatz für die Reduktion von Spannungen an den Grenzflächen zwischen einzelnen Lagen ist ein gradueller Übergang der zu verbindenden Mikrostrukturen. Bei der Anbindung von Chrom und BCN bieten sich Zwischenlagen an, die Komponenten der beiden anzubindenden Materialsysteme beinhalten. Es werden also die drei folgenden Varianten als Zwischenlagen getestet:

- BCN (Leistungsrampe 2 kW -> 4 kW)
- B_4C (HiPIMS)
- B_4C (HiPIMS) & Cr (Gleichstrom)

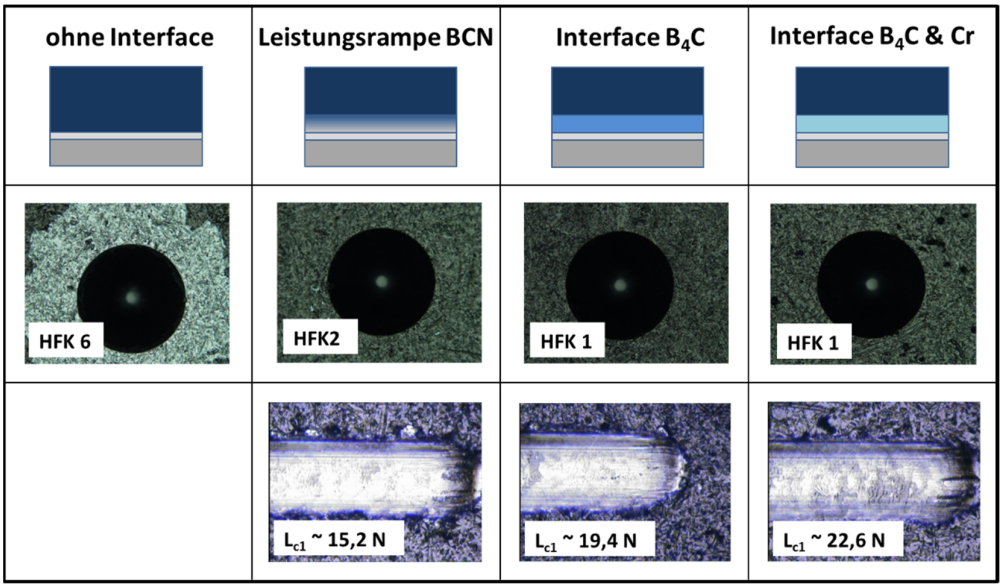


Abb. 44: Vergleich der Haftanbindungsvarianten: Schematischer Aufbau des Interface, Haftklasse im Rockwelltest und kritische Last im Scratchtest mit Darstellung des Spurendes bei 55 N.

Die B_4C-Zwischenlage wird mit 4 kW und 800 V Kathodenspannung im HiPIMS-Betrieb erzeugt. Im Fall der B_4C-Haftanbindung mit Chrom wird das Substrat zwischen B_4C- und Cr-Target bei 111° rotiert (siehe Abb. 19) und mit unterschiedlichem Leistungseintrag in die beiden Targets beschichtet, um die niedrige Zerstäubungsausbeute des B_4C gegenüber dem Chrom auszugleichen und im Verhältnis höhere Bor- und Kohlenstoffanteile in der Zwischenlage zu erhalten. B_4C wird im HiPIMS-Modus mit 4 kW, einem 500 µs langen Puls und einer Kathodenspannung von 800 V betrieben. Chrom wird parallel mit 2 kW im Gleichstrombetrieb zerstäubt.
In Abb. 45 ist der Schichtaufbau der getesteten Varianten schematisch dargestellt.

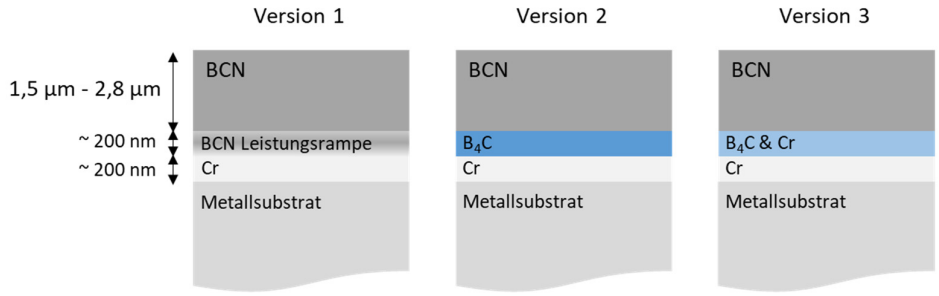


Abb. 45: Schema der unterschiedlichen Haftanbindungsvarianten für eine B_4CN_x-Funktionslage.

Die Haftung der unterschiedlichen Anbindungsschichten wird zunächst mit dem Rockwell-Test (s. 3.4.2) bewertet. Da in allen Fällen Haftungsklasse 1 bis 2 erreicht wird (Abb. 44), ist eine genauere Auflösung der Ergebnisse erforderlich und die Proben werden zusätzlich mit Ritzversuchen mit progressiver Last von 5 N bis 55 N klassifiziert. Die Beschichtung mit der Leistungsrampe von 2 kW auf 4 kW versagt bei einer Last von

durchschnittlich 15,2 N und die Ritzspur ist bei 55 N vollständig freigelegt. Die B_4C-Haftanbindung hält einer Last von 19,4 N stand und zeigt im Spurende noch wenige Schichtreste. Die Haftanbindung mit der Mischlage aus B_4C und Cr hat mit 22,6 N kritischer Last und deutlich erkennbarer Restschicht in der Ritzspur bei 55 N als beste Variante abgeschnitten.
Auch der Test mit dem Doppelnanoscratch-Verfahren (Kap. 3.4.2, Tab. 1) zeigt bei dieser Variante mit Haftungsklasse 1 eine ausgezeichnete Haftanbindung ohne Ausbrüche zwischen den Ritzspuren (Abb. 46), so dass dieses Interface für alle weiteren Beschichtungsversuche eingesetzt wird. Die Einordnung in Haftklassen erfolgt gemäß Tab. 1.

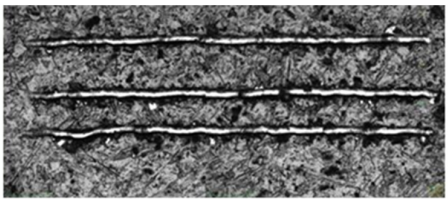


Abb. 46: Doppelnanoscratch der B_4CN_x-Probe mit B_4C/Cr-Zwischenlage, Haftklasse 1.

In Abb. 47 ist das XPS-Tiefenprofil einer BCN-Schicht gezeigt, die mit der Zwischenlage aus B_4C und Cr an das Substrat angebunden ist. Im Tiefenprofil ist die metallische Chromhaftschicht gut zu erkennen, da das Cr-Signal bei etwa 2 µm Tiefe ansteigt und bei etwa 1,85 µm einen Wendepunkt erreicht. Bei 1,85 µm nimmt der Chromanteil weiter zu und gleichzeitig steigt das Borsignal steil an, was den Übergang in die Zwischenlage kennzeichnet. Das Cr-Signal erreicht bei etwa 1,7 µm sein Maximum, das Verhältnis von der Bor- zur Chromkonzentration ist über die gesamte Zwischenlage ungefähr 1:2. Das Kohlenstoffsignal zeigt in der Haftanbindungslage noch keinen signifikanten Anstieg. Erst ab einer Tiefe von 1,7 µm beginnt das Kohlenstoffsignal zusammen mit dem Stickstoffsignal anzusteigen und die Beschichtung geht in die BCN-Funktionslage über. An der Schichtoberfläche sieht man im Tiefenprofil größere Mengen von Sauerstoff und elementarem Kohlenstoff – typische, atmosphärische Verunreinigungen, die bei den Messungen zur Bestimmung der Zusammensetzung durch Reinigung mit Argonionenzerstäuben zuvor entfernt werden.

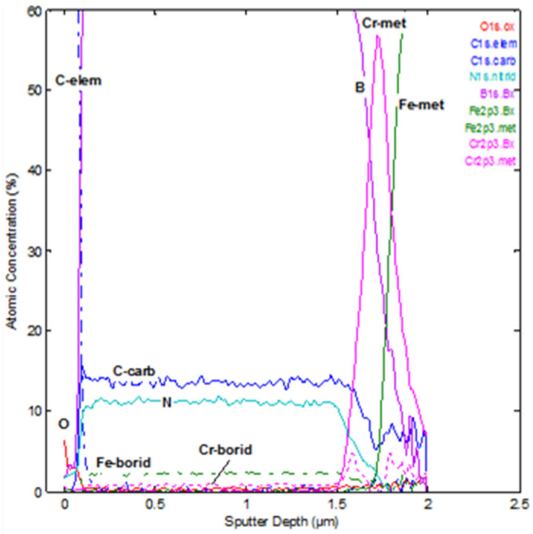


Abb. 47: XPS-Tiefenprofil einer BCN-Schicht mit Haftanbindung aus HiPIMS-B_4C und Cr.

In Abb. 48 ist die TEM-Aufnahme des Querschnitts einer BCN-Beschichtung zu sehen. Im unteren hellen Bereich ist die metallische Struktur des Substratmaterials (1.3343) zu erkennen. Darüber folgt die rein metallische Chromlage, die an ihrer kolumnaren Wachstumsstruktur gut zu identifizieren ist und im TEM-Bild dunkler erscheint als das Substratmaterial. Mit ähnlicher Farbgebung wie das reine Chrom zeigt sich darüber der B_4C/Cr-Zwischenschicht. Der Übergang ist daran zu erkennen, dass die Mischlage keine kolumnare Struktur aufweist, die B_4C/Cr-Zwischenschicht wächst amorph auf. Oberhalb dieser Mischlage erscheint dann – deutlich dunkler als die chromhaltigen Haftanbindungslagen – die BCN-Funktionsschicht. Auch diese Schicht ist amorph und es ist keine kolumnare Wachstumsstruktur erkennbar.

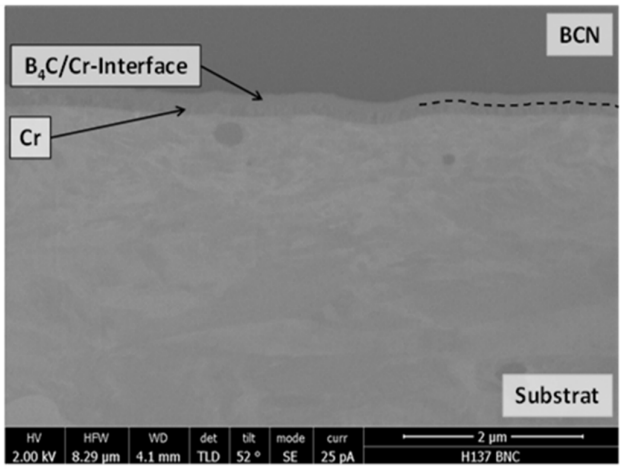


Abb. 48: TEM-Bild einer BCN-Schicht mit Haftanbindung aus HiPIMS-B_4C und Cr.

6.2 DISKUSSION

Von den drei getesteten Zwischenlagen, die zur Optimierung der Anbindung zwischen BCN-Schicht und Substrat untersucht werden, schneidet die Version mit der B_4C/Cr-Zwischenschicht nach Auswertung der Rockwelleindrucks- und Scratchtests am besten ab. Die Analyse der Schicht im TEM (Abb. 48) zeigt, dass zwischen der kolumnar gewachsenen Reinchromlage und der BCN-Funktionsschicht die Zwischenlage aus B_4C und Cr mit amorpher Mikrostruktur zu erkennen ist. Das Tiefenprofil der XPS-Untersuchung (Abb. 47) zeigt kontinuierliche Übergänge der atomaren Zusammensetzung der Schichten an den Grenzflächen von Cr zu B_4C/Cr und B_4C/Cr zu BCN. Die Kombination von kontinuierlicher Anpassung der Mikrostruktur und der atomaren Komposition ermöglichen die optimale Haftanbindung durch diese Zwischenschicht. Durch den kontinuierlichen Übergang der Wachstumsstruktur von metallischem Chrom zu der amorphen B_4C/Cr-Mischung zu amorphem BCN entstehen an den Grenzflächen nur geringe Eigenspannungen durch unterschiedliche Mikrostrukturen und Gitterkonstanten. Da auch die elementare Komposition kontinuierlich verändert wird, entstehen keine klaren Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die sonst zu Abplatzungen und Haftungsversagen führen können. Die gewählte Haftanbindung aus HiPIMS-B_4C und konventionell zerstäubtem Chrom zeigt auch nach thermischer Auslagerung bei 350 °C für 120 h unter Stickstoff keine Haftungsprobleme (Abb. 95) und ist somit potenziell auch für Hochtemperaturanwendungen geeignet.

7 Betrachtung der Schichtzusammensetzung

Die Zusammensetzung der Schichten in einem ternären System wie Borkarbonitrid ist einer der maßgeblichen Einflussfaktoren auf die Eigenschaften der Verschleißschutzschicht. Ein hoher Kohlenstoffgehalt zum Beispiel wirkt sich positiv auf Reibkoeffizienten und Verschleißwiderstand aus [99]. In der Literatur wird bei Stickstoffgehalten von mehr als 20 at% von einer erhöhten Bildung von C-N-Bindungen berichtet, die thermisch wenig stabil und daher für unsere angestrebte Anwendung nicht erwünscht sind [91, 92]. Dieser Zusammenhang kann jedoch durch die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Es existieren bestimmte BCN-Stöchiometrien, für die besonders vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich hoher thermischer Stabilität, hoher Härte und niedrigem Reibkoeffizienten prognostiziert werden. Als Beispiel ist die B_4CN_x-Zusammensetzung zu erwähnen, die sehr hohe Härtewerte um 30 GPa liefert. Ebenfalls herauszustellen ist die BC_xN-Stöchiometrie, da sie durch gleiche Anzahl von Bor- und Stickstoffatomen neutrale Ladungsverhältnisse erfüllt, die für einen stabilen ternären Verbund erforderlich sind [15]. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Zusammensetzung in Verbindung mit verschiedenen Beschichtungstechnologien auf die interessanten Schichteigenschaften einschätzen zu können, wird eine breite Varianz von Kompositionen unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Kohlenstoffquellen untersucht. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung werden mit Bezug auf einschlägige Literatur [81, 115, 116, 117] diskutiert. Tab. 5 zeigt eine Übersicht der betrachteten Beschichtungsvarianten, kategorisiert nach der Abscheidemethode mit gepulstem Gleichstrom oder HiPIMS und der verwendeten Kohlenstoffquellen wie B_4C-Target, Graphittarget oder Acetylen.

Tab. 5: Übersicht der Versuchsvarianten mit unterschiedlichen Abscheidemethoden und Kohlenstoffquellen.

Abscheidemethode	Kohlenstoffquelle
HiPIMS	B_4C
DC gepulst	B_4C
HiPIMS	$B_4C + C$
DC gepulst	$B_4C + C$
HiPIMS	$B_4C + C_2H_2$
DC gepulst	$B_4C + C_2H_2$

Eine Aufstellung über die unterschiedlichen Konfigurationen mit den ermittelten Messwerten aller in dieser Arbeit vorgestellten Schichten kann den Tabellen Tab. 7 und Tab. 8 im Anhang entnommen werden.

7.1 Ergebnisse

Das ternäre Diagramm in Abb. 49 zeigt die Zusammensetzungen der Beschichtungen, die durch gepulstes Gleichstromzerstäuben oder HiPIMS aus reinem B_4C, B_4C mit Acetylen oder B_4C mit Graphit als zusätzlicher Kohlenstoffquelle ohne Substratvorspannung erzeugt wurden. Die rot dargestellten Messpunkte zeigen die Schichten, die nur aus dem B_4C-Target bei unterschiedlichen Stickstoffanteilen im Gasgemisch abgeschieden wurden. Diese Schichten liegen daher an der grau gestrichelten Linie der B_4CN_x-Stöchiometrie. Die Messpunkte in blau zeigen die Komposition der Schichten, bei deren Abscheidung zusätzlich mit Graphit zerstäubt wurde. Die schwarzen Messpunkte stehen für die Schichten, die reaktiv mit Acetylen abgeschieden wurden. In allen Fällen wird ein Stickstoffgehalt von weniger als 25 % erreicht. Innerhalb dieser Einschränkung wird ein breiter Bereich an unterschiedlichen Zusammensetzungen betrachtet. Die grau gestrichelten Linien markieren die B_4CN_x- und BC_xN-Zusammensetzung, da diese Kompositionen in der Literatur bereits diskutiert sind [18, 78, 128] und die Erzeugung dieser Schichten mit HiPIMS-Technologie von besonderem Interesse ist.

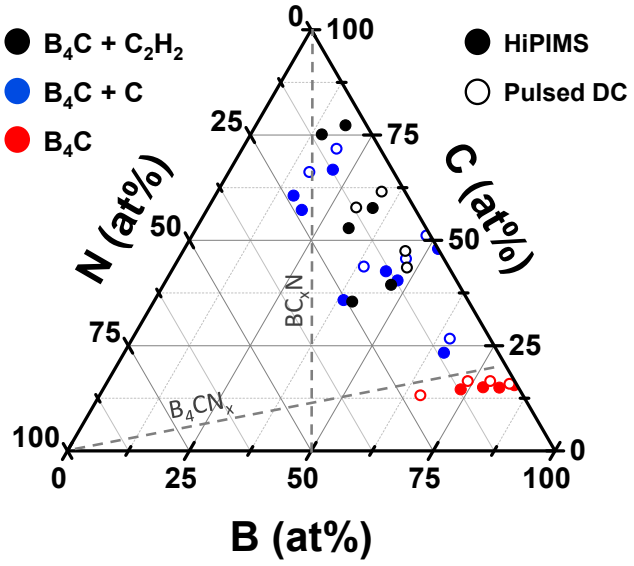


Abb. 49: Elementare Zusammensetzung der Beschichtungen, klassifiziert nach Zerstäubungstechnologie (ausgefüllter Kreis – HiPIMS / Kreis – gepulstes Gleichstromzerstäuben) und verwendeten Kohlenstoffquellen (rot – keine / blau – Graphit / schwarz – Acetylen), abgeschieden ohne Substratvorspannung.

In Abb. 50 sind die XPS-Signale für die B-, C-, N- und O-Bindungen der HiPIMS-Schichten unterschiedlicher Prozessvarianten dargestellt. Beim Zerstäuben ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle (rot) liegt der Bor-Peak bei 188,6 eV, bei den Varianten mit höheren Kohlenstoffgehalten verschiebt er sich zu höheren Bindungsenergien bei 189,8 eV. Das

Kohlenstoffsignal der Schichten, die mit zusätzlichem Kohlenstoff erzeugt wurden, ist ebenfalls gegenüber der kohlenstoffärmeren Variante verschoben von 282,6 eV zu 283,6 eV. Sowohl bei dem Stickstoff- als auch bei dem Sauerstoffsignal ist durch Änderung des Kohlenstoffgehalts keine Verschiebung der Bindungsenergien zu beobachten.

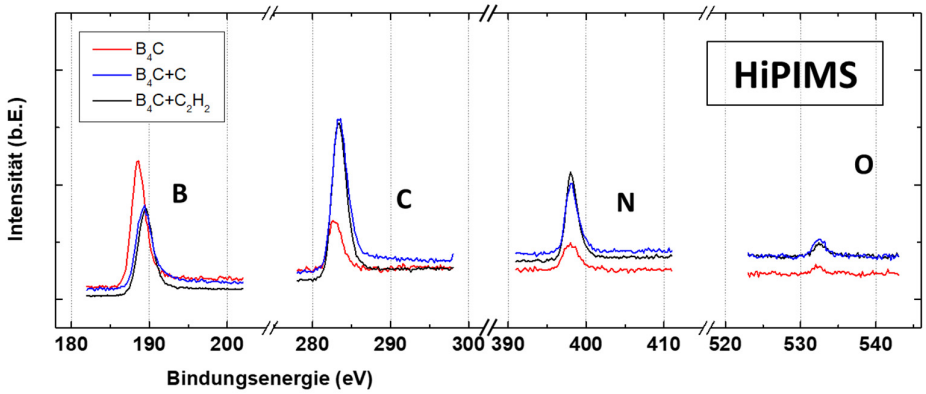


Abb. 50: XPS-Signale für B, C, N und O der unterschiedlichen Beschichtungsvarianten mit Acetylen, Graphit oder ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle zerstäubt mit HiPIMS.

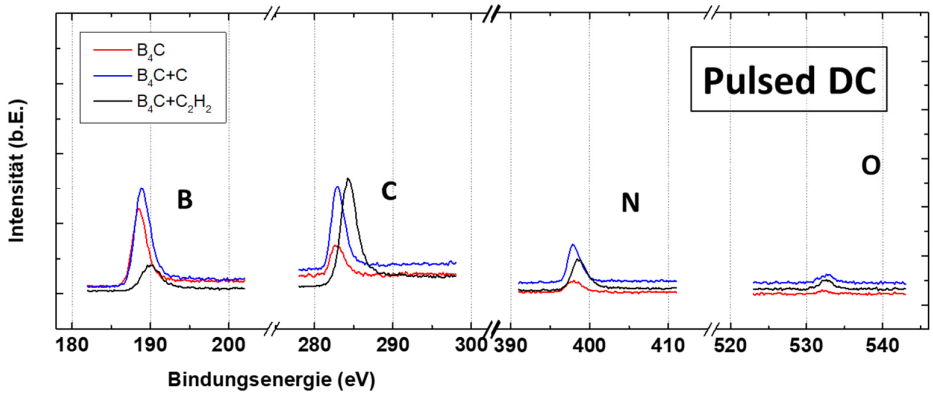


Abb. 51: XPS-Signale für B, C, N und O der unterschiedlichen Beschichtungsvarianten mit Acetylen, Graphit oder ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle zerstäubt mit gepulstem Gleichstrom.

Abb. 51 zeigt zum Vergleich mit den im HiPIMS-Modus abgeschiedenen Schichten (Abb. 50) die B-, C-, N- und O-Signale der mit gepulstem Gleichstrom beschichteten Proben. Bei den mit Acetylen zerstäubten Schichten ist eine signifikante Verschiebung der Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffsignale zu höheren Bindungsenergien gegenüber der Variante mit gleichzeitiger Zerstäubung von Kohlenstoff aus einem Graphittarget und der Variante ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle zu erkennen. Während sich das Borsignal der Variante, die mit Graphit zerstäubt wurde, gegenüber der Variante ohne zusätzliche

Kohlenstoffquelle nur geringfügig von 188,8 eV zu 189,1 eV verschiebt, zeigt das Borsignal der Schicht, die mit Acetylen zerstäubt wurde, eine Verschiebung zu 190,0 eV. Ein ähnliches Verhalten ist für das Kohlenstoffsignal zu beobachten. Die Verschiebung des Kohlenstoffsignals der Variante mit Graphit ist gegenüber der Variante ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle gering, von 283,5 eV zu 283,7 eV. Bei der mit Acetylen abgeschiedenen Beschichtung ist das Kohlenstoffsignal auf 284,7 eV verschoben. Das Stickstoffsignal der mit Graphit und ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle erzeugten Varianten liegt bei 387,8 eV. Auch hier ist das Stickstoffsignal der mit Acetylen zerstäubten Probe zu einer höheren Bindungsenergie verschoben und liegt bei 385,5 eV. Im Hinblick auf die Hinweise aus der Literatur, dass bei Stickstoffanteilen größer 20 at% vermehrt C-N-Bindungen entstehen, sind in Abb. 53 XPS-Signale der Schichten mit unterschiedlichen Stickstoffanteilen, abgeschieden im gepulsten Gleichstrommodus, dargestellt. Die Untersuchung zeigt, dass das Borsignal einer BCN-Schicht mit 9,5 at% Stickstoff gegenüber dem Signal einer B_4C-Schicht mit einem Rest-Stickstoffanteil von 1,4 at% nicht verschoben ist. Auch die Positionen der Signale von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind bei den Schichten mit niedriger Stickstoffkonzentration identisch. Bei der BCN-Schicht mit einem Stickstoffanteil 21 at% ist eine deutliche Verschiebung des Borsignals von 188,6 eV zu 189,5 eV zu beobachten. Die anderen Elemente zeigen keine Veränderung der Bindungsenergie.

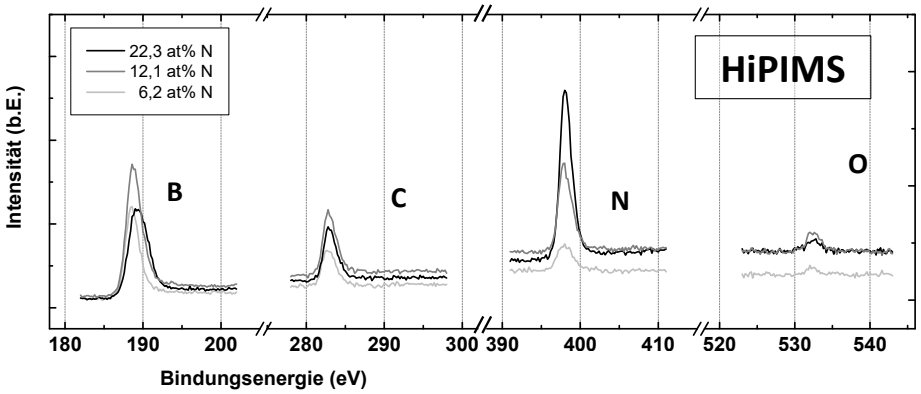


Abb. 52: XPS-Signale für B, C, N und O für unterschiedliche Stickstoffanteile in HiPIMS-Schichten.

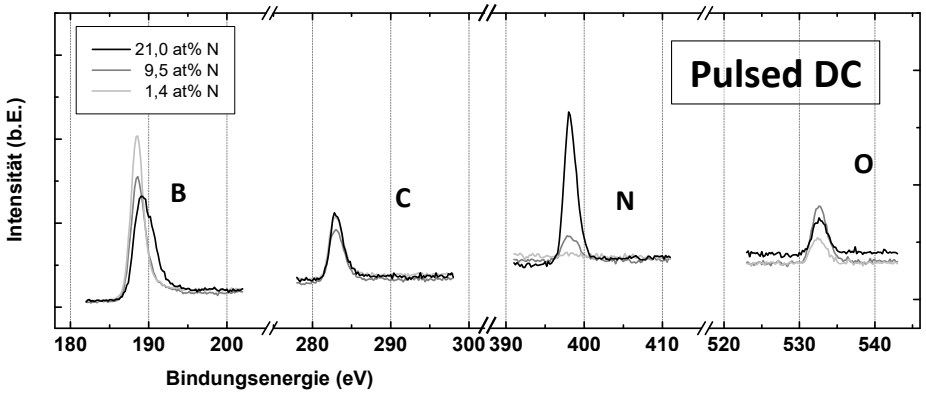


Abb. 53: XPS-Signale für B, C, N und O für unterschiedliche Stickstoffanteile in gepulsten Gleichstrom-zerstäubten Schichten.

Zum Vergleich der Bindungsverhältnisse von gepulsten Gleichstrom- und HiPIMS-Schichten sind in Abb. 52 XPS-Signale von HiPIMS-Schichten mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten dargestellt. Wie auch bei den mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten ist nur bei dem Borsignal eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bei höherem Stickstoffgehalt zu beobachten.

In Abb. 54 sind die XPS-Signale von Beschichtungen dargestellt, bei denen B_4C im HiPIMS-Betrieb und Graphit im gepulsten Gleichstrommodus zerstäubt wurden. Die drei dargestellten Schichten zeigen ähnliche Stickstoffgehalte von etwa 12 at%, variieren aber stark in ihrem Bor- und Kohlenstoffgehalt. Die Zusammensetzung der in hellgrau dargestellten Probe weißt einen Boranteil von 66,4 at% und einen Kohlenstoffanteil von 23,3 at% auf. Die in mittelgrau dargestellten Signale zeigen einen Boranteil von 47,5 at% und einen Kohlenstoffanteil von 40,5 at%. Die in dunkelgrau dargestellte Probe enthält 69,4 at% Bor und 57,2 at% Kohlenstoff. Bei der Betrachtung des Borsignals ist mit steigendem Kohlenstoffgehalt eine deutliche Verschiebung der Bindungsenergie von 188,6 eV zu 189,9 eV zu beobachten. Auch das Kohlenstoffsignal zeigt mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt eine kontinuierliche Verschiebung der Bindungsenergie von 282,6 eV zu 284,5 eV. Das Stickstoffsignal zeigt ebenfalls bei höheren Kohlenstoffgehalten eine Verschiebung der Signalposition zu höheren Bindungsenergien von 397,8 eV zu 398,6 eV. Das Sauerstoffsignal ist bei der Schicht mit 40,5 at% Kohlenstoff gegenüber der mit 23,3 at% Kohlenstoff geringfügig zu kleinerer Bindungsenergie verschoben. Bei der Schicht mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt von 57,2 at% ist das Sauerstoffsignal zu gering, um es mit dem der Schichten mit geringerem Kohlenstoffanteil zu vergleichen.

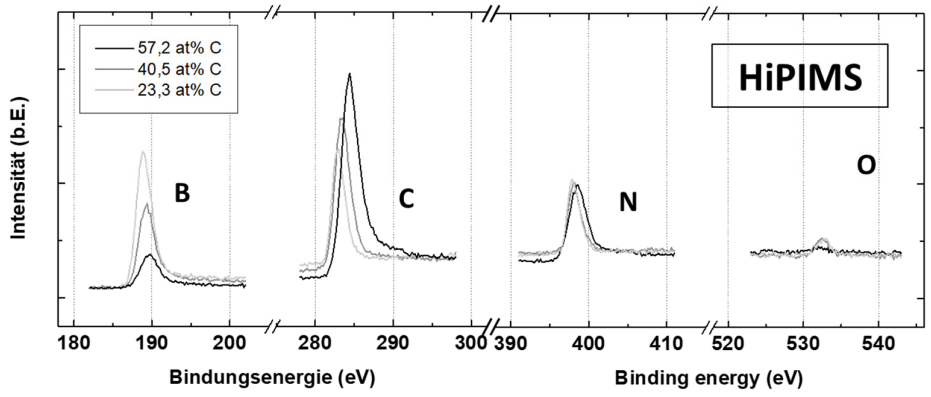


Abb. 54: XPS-Signale für B, C, N und O für unterschiedliche Kohlenstoffgehalte mit Graphit im HiPIMS-Betrieb abgeschiedener Schichten.

Die Raman-Untersuchungen an den mit Graphit abgeschiedenen Schichten zeigen keinerlei Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung der Schichten oder der verwendeten Abscheidemethode und dem Raman-Signal (Anhang). Bei den Schichten, die mit Acetylen zerstäubt wurden, lassen sich Zusammenhänge zwischen der Steigung der Basislinie und der benutzten Abscheidemethode erkennen, wie in Abb. 55 dargestellt.

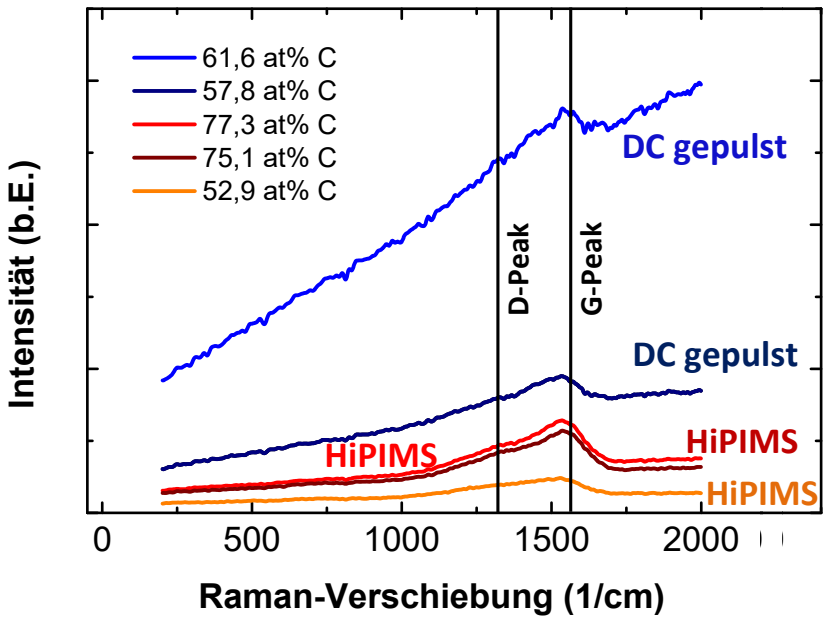


Abb. 55: Raman-Signale der mit unterschiedlichen Acetylenflüssen abgeschiedenen Schichten aus HiPIMS und gepulstem Gleichstrom-Betrieb.

Im Raman-Spektrum sind die für BCN charakteristischen Signale – G-Peak und D-Peak – zu erkennen. Der G-Peak wird in der Literatur mit der Dehnung von sp^2-Paarbindungen assoziiert. Der D-Peak repräsentiert allerdings keine diamantähnlichen Bindungen, „D“ steht für „disordered“ und nur die Betrachtung aller Informationen – Intensität, Position und Halbwertbreite der Peaks – erlaubt für bestimmte Systeme Abschätzungen zum Verhältnis von sp^2- und sp^3-Bindungen (siehe auch Kap. 3.4.7). Des Weiteren lässt sich für wasserstoffhaltige Schichten über die Steigung der Basislinie eine vergleichende Abschätzung zum Wasserstoffgehalt der Schichten treffen [68]. In Abb. 55 zeigen die in blau dargestellten, mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten einen deutlich steileren Anstieg der Basislinie als die mit HiPIMS erzeugten Schichten (orange, rot, bordeaux). Außerdem zeigt sich sowohl im gepulsten Gleichstrom- als auch im HiPIMS-Modus eine Abhängigkeit der Steigung der Basislinie vom Kohlenstoffgehalt der Schichten. Je höher der Kohlenstoffgehalt, also je höher der Acetylenanteil im Prozessgas, desto steiler ist der Anstieg der Basislinie.

Es ergeben sich für die verschiedenen Abscheidemethoden und Kohlenstoffquellen signifikante Unterschiede in der Beschichtungsrate. In Abb. 56 lässt sich der Einfluss der Prozessparamater auf die Beschichtungsrate indirekt erkennen. Im ternären Diagramm definiert die sich aus den Parametern ergebende Zusammensetzung die Position des Datenpunktes, die Größe der Messpunkte skaliert mit der Beschichtungsrate, die für alle Schichten zwischen 3 nm/Min und 11 nm/Min liegt. Die geringsten Wachstumsraten werden beim Zerstäuben von reinem B_4C in Stickstoffatmosphäre beobachtet und sind im gepulsten Gleichstrombetrieb unabhängig vom Stickstoffanteil im Gasgemisch. Im HiPIMS-Betrieb ist bei höheren Stickstoffanteilen im Gasgemisch eine höhere Beschichtungsrate als im gepulsten Gleichstrombetrieb festzustellen. Das Materialsystem BCN verhält sich im HiPIMS-Prozess anders als der Großteil der in der Literatur betrachteten Materialen; in den meisten Fällen wird von niedrigen Beschichtungsraten für das Zerstäuben im HiPIMS-Modus berichtet [52]. Wie auch bei den Schichten ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle beobachtet, zeigt sich im Fall der parallel mit Graphit zerstäubten Schichten ein ähnlicher Einfluss des Stickstoffanteils im Gas auf die Beschichtungsrate. Signifikant ist hier sowohl im gepulsten Gleichstrom- als auch im HiPIMS-Modus die höhere Rate bei Schichten mit höherem Kohlenstoffgehalt. Da die Substrate in stehender Rotation auf definierten Positionen zwischen dem B_4C- und dem Graphittarget beschichtet wurden, lässt sich dies mit der höheren Zerstäubungsausbeute des Graphits erklären. Bei den mit B_4C- und Graphittarget zerstäubten Schichten werden Beschichtungsraten zwischen 3,5 nm/Min und 8 nm/Min erreicht. Im Fall der reaktiv mit Acetylen zerstäubten Schichten erkennt man wieder einen geringen Einfluss des Stickstoffanteils im Gas auf die Beschichtungsrate. Die Ratenerhöhung bei Schichten mit höherem Kohlenstoffgehalt ist noch deutlich ausgeprägter beim Co-Zerstäuben mit Graphit. Ein hoher Anteil von Acetylen im

Gasgemisch führte zu den höchsten Beschichtungsraten zwischen 5 nm pro Minute. und 11 nm pro Minute.

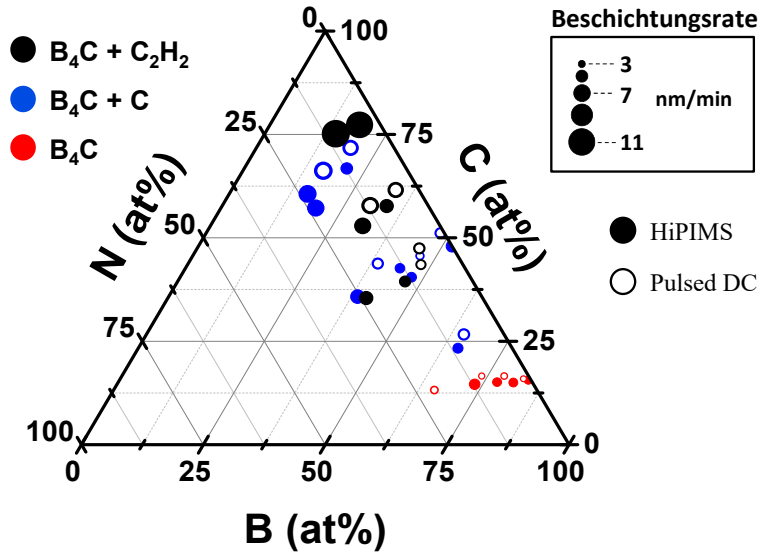


Abb. 56: Beschichtungsraten der BCN-Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.

Da die Oberflächenbeschaffenheit von Komponenten in tribologischen Systemen eine elementare Rolle spielt, soll auch die Rauheit der unterschiedlichen Beschichtungen betrachtet werden. In Abb. 57 ist die Oberflächenrauheit der Schichten in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung dargestellt. Die Schichten für die Rauheitsmessung sind auf poliertem Silizium abgeschieden, um die Oberflächenrauheit des Substratmaterials vernachlässigen zu können. Es zeigt sich bei den B_4CN_x-Schichten, dass bis zu einem Stickstoffanteil von 12 at% kein messbarer Einfluss der Zusammensetzung auf die Rauheit erkennbar ist. Bei einem Stickstoffanteil von 20 at% ist die Oberflächenrauheit leicht erhöht von 0,010 µm auf 0,022 µm S_a. Innerhalb der mit B_4C und Graphit co-zerstäubten Schichten ist keine klare Tendenz in der Abhängigkeit der Oberflächenrauheit in Bezug auf die Schichtzusammensetzung festzustellen. Im Mittel sind diese Schichten mit durchschnittlich 0,02 µm S_a etwas rauer als die ohne Graphit zerstäubten Schichten mit 0,012 µm S_a. Bei den mit Acetylen zerstäubten Schichten lässt sich ein Einfluss der Zusammensetzung auf die Oberflächenrauheit erkennen. Die Schichten mit den höheren Stickstoff- und Kohlenstoffanteilen zeigen auch eine höhere Rauheit von 0,035 µm S_a. Im Vergleich zwischen mit HiPIMS und mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten mit Acetylen sind die HiPIMS-Schichten weniger rau. Bei den Beschichtungen ohne Acetylen ist kein signifikanter Einfluss von HiPIMS- oder gepulstem Gleichstromzerstäuben auf die Oberflächenrauheit erkennbar. Insgesamt ist die Oberflächenrauheit S_a aller Schichten mit Werten zwischen 0,005 µm und 0,035 µm niedrig.

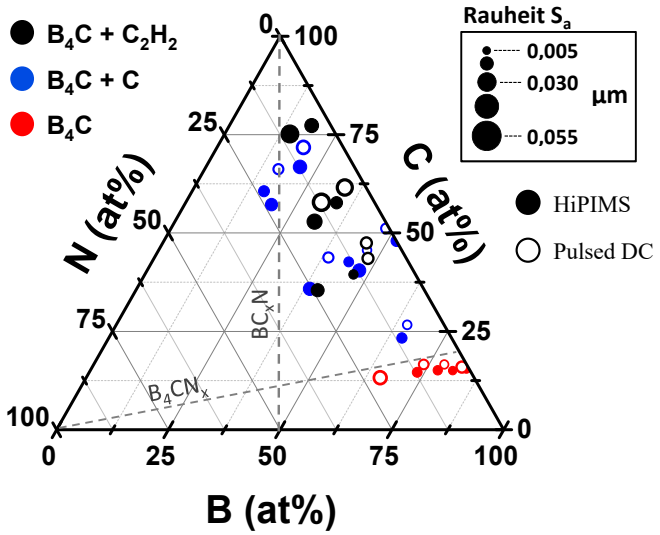


Abb. 57: Oberflächenrauheit S_a der BCN-Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.

Die Mikrohärte HU_{plast} der Schichten in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung ist in Abb. 58 dargestellt. Bei den rein aus dem B_4C-Target zerstäubten Schichten lässt sich sehr deutlich der Härteunterschied zwischen den mit HiPIMS und gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten erkennen. Während die mit HiPIMS abgeschiedenen Schichten über den Bereich der Stickstoffvariation durchgehend eine Härte von bis zu 30 GPa aufweisen, sinkt die Schichthärte der mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten von 27 GPa auf 18 GPa mit steigenden Stickstoffgehalt von 0 at% auf 20 at%. Bei den mit B_4C und Graphit zerstäubten Schichten gibt es im ternären Diagramm zwei Bereiche mit vergleichsweise hoher Schichthärte. Die Beschichtungen nahe der B_4CN_x- (etwa 25 at% Kohlenstoffanteil) oder BC_xN-Zusammensetzung (etwa 60 at% Kohlenstoffanteil) sind mit 22 GPa bis 25 GPa deutlich härter als die Schichten in dem dazwischen liegenden Bereich mit Kohlenstoffanteilen um etwa 40 at%. Auch hier weisen die mit HiPIMS zerstäubten Schichten eine deutlich höhere Härte auf als die mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten.

Bei den mit Acetylen abgeschiedenen Proben nimmt die Schichthärte mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Schichten, bzw. mit steigendem Acetylenanteil im Gasgemisch, ab. Insgesamt zeigt diese Schichtvariante die geringsten Härtewerte zwischen 8 GPa und 15 GPa. Auch bei den mit Acetylen abgeschiedenen Proben zeigen die HiPIMS-Schichten bei gleicher Zusammensetzung eine höhere Härte als die konventionell zerstäubten Schichten. Die höchste Schichthärte von 30 GPa wird beim Zerstäuben von reinem B_4C in Stickstoff im HiPIMS-Betrieb erreicht.

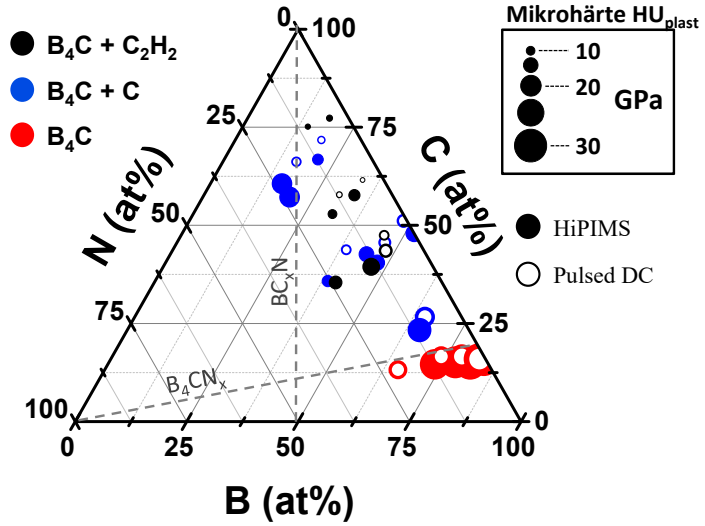


Abb. 58: Mikrohärte HU_{plast} in Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung und Prozessvarianten.

Bei der Betrachtung der Eigenschaften von Verschleißschutzschichten, ist es häufig von Interesse, die Mikrohärte nicht isoliert zu betrachten, sondern mit den intrinsischen Spannungen in den Schichten zu korrelieren. Die Messmethode und die Berechnung der intrinsischen Schichtspannung werden in Kapitel 3.4.3 erläutert. Die errechneten intrinsischen Spannungen in den Schichten waren in allen Fällen negativ, die Schichten stehen also unter Druckspannung. In Abb. 59 ist die negative intrinsische Schichtspannung von B_4CN_x-Schichten, die im gepulsten Gleichstrom- und HiPIMS-Modus abgeschieden wurden gegenüber ihrer Mikrohärte HU_{plast} dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die intrinsische Druckspannung der im gepulsten Gleichstrombetrieb erzeugten Beschichtungen bei zunehmender Schichthärte ansteigt. Im Vergleich dazu liegt die intrinsische Druckspannung der im HiPIMS-Betrieb beschichteten Proben im gesamten gemessenen Härtebereich auf einem niedrigen Niveau. Bei einer Mikrohärte von 33 GPa zeigt die HiPIMS-Schicht im Vergleich zu der Beschichtung, die mit gepulstem Gleichstrom erzeugt wurde, 25% der intrinsischen Schichtspannung.

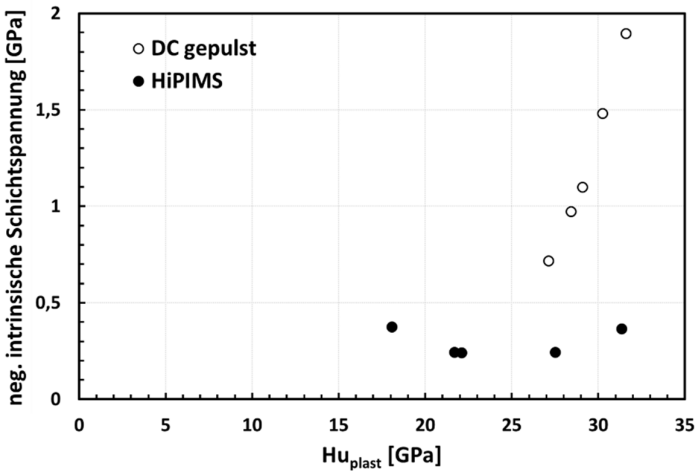


Abb. 59: Intrinsische Druckspannung von B_4CN_x Schichten im Verhältnis zu ihrer Mikrohärte.

Die Berechnungen der intrinsischen Spannungen von Beschichtungen, die mit zusätzlicher Kohlenstoffquelle abgeschieden wurden, zeigen unabhängig von der Beschichtungsmethode und der zusätzlichen Kohlenstoffquelle ein geringes Druckspannungsniveau von deutlich unter 1 GPa und sind aus diesem Grund an dieser Stelle nicht dargestellt.

Da sich aus den Analysen des Einflusses der Zusammensetzung der Schichten auf ihre mechanischen, tribologischen und thermischen Eigenschaften die BC_xN-Komposition als besonders vielversprechend herausstellt, wird diese Zusammensetzung für die Schichten in der Versuchsserie mit Substratvorspannung angestrebt. Abb. 60 stellt dar, dass die erwünschte Komposition BC_4N mit den jeweiligen Anteilen von

Bor:	13 at% < B < 25 at%
Kohlenstoff:	56 at% < C < 71 at%
Stickstoff:	13 at% < N < 20 at%

für die Schichten erreicht wurde.

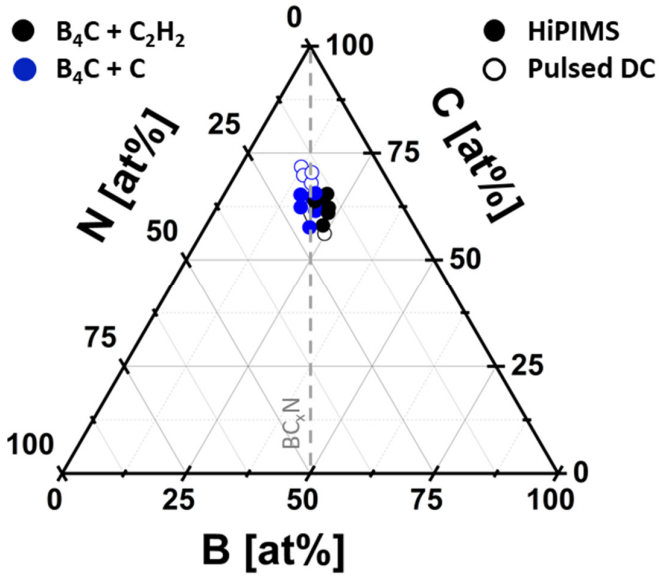


Abb. 60: Zusammensetzung der mit -100 V, -250 V und -400 V Substratvorspannung abgeschiedenen BC_xN-Schichten.

In den XPS-Spektren der mit Graphit zerstäubten Schichten (Abb. 61) lässt sich sowohl im gepulsten Gleichstrom- als auch im HiPIMS-Modus keine Abhängigkeit der Zusammensetzung oder der Bindungsenergien von der Substratvorspannung feststellen.

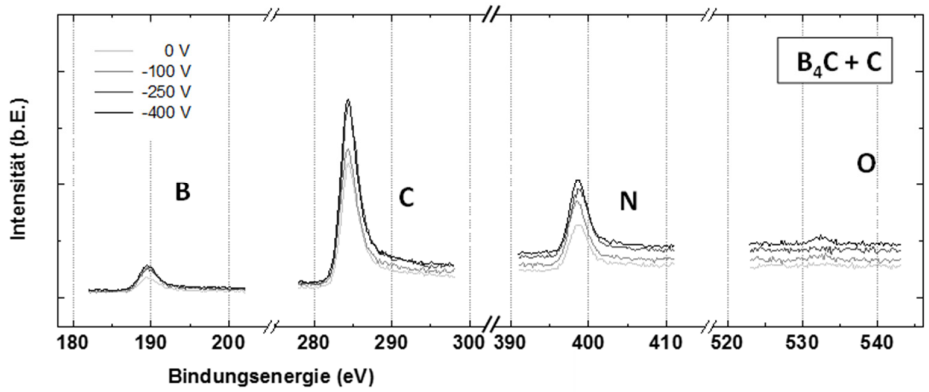


Abb. 61: XPS-Spektren von BC_4N-Schichten, die mit B_4C- und Graphit-Target durch Zerstäuben hergestellt wurden, bei unterschiedlichen Substratvorspannungen.

Bei den mit Acetylen zerstäubten Schichten (Abb. 62) ist bei der Anwendung von Substratvorspannung sowohl im gepulsten Gleichstrom- als auch im HiPIMS-Betrieb

eine deutliche Verringerung des Sauerstoffsignals und eine damit verbundene Verschiebung des Borsignals von 192 eV zu 190 eV zu beobachten.

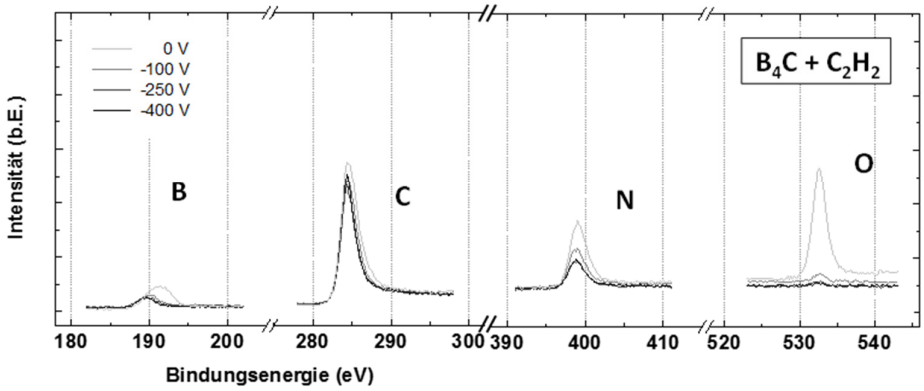


Abb. 62: XPS-Spektren von mit Acetylen und B_4C-Target zerstäubten BC_4N-Schichten bei unterschiedlichen Substratvorspannungen.

In Abb. 63 ist die Härte der Schichten mit gleicher Zusammensetzung in Abhängigkeit der Substratvorspannung aufgetragen. Bei Beschichtung mit Substratvorspannung lassen sich trotz vergleichbarer elementarer Zusammensetzung deutliche Unterschiede in der Schichthärte erkennen: Die mit Acetylen im gepulsten Gleichstrombetrieb abgeschiedene Schicht zeigt mit etwa 3 GPa die geringste Härte. Die mit Acetylen zerstäubte HiPIMS-Schicht liegt dagegen mit einer Härte von etwa 8 GPa nur leicht unter der Härte der mit Graphit abgeschiedenen Schichten. Auch hier ist die mit HiPIMS zerstäubte Schicht mit 11 GPa härter als die im gepulsten Gleichstrombetrieb erzeugte Schicht mit 8 GPa. Bei den mit Graphit und gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten lässt sich insgesamt ein sehr geringer Einfluss der Substratvorspannung auf die Schichthärte erkennen. Alle anderen Schichten zeigen schon bei -100 V Substratvorspannung einen deutlichen Härteanstieg gegenüber der Beschichtung bei 0 V, die höchste Steigerung ist bei der mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen zerstäubten Schicht mit einem Härteanstieg von etwa 500 % zu beobachten. Bei -250 V und -400 V nimmt die Schichthärte bei den HiPIMS-Schichten und der Beschichtung mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen weiter zu. Vergleicht man die mit Acetylen erzeugten Schichten, zeigt die im gepulsten Gleichstrombetrieb abgeschiedene Schicht bei anliegender Substratvorspannung höhere Härtewerte als die im HiPIMS-Modus erzeugte Schicht. Die höchste Härte von etwa 22 GPa wird von der mit Acetylen und gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schicht und den mit HiPIMS zerstäubten Schichten bei -400 V erreicht.

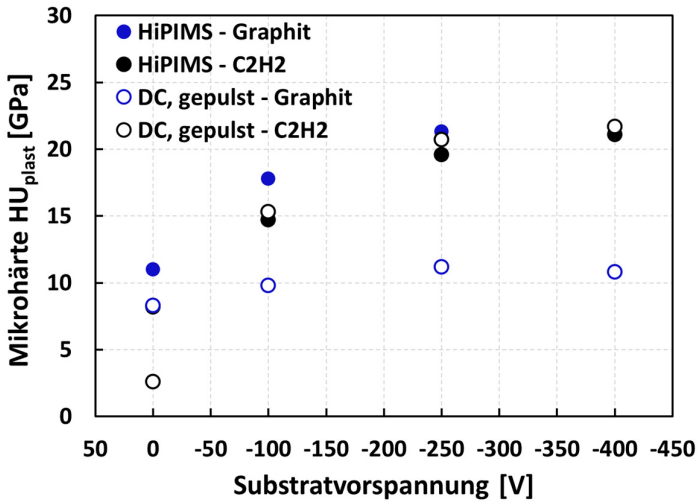


Abb. 63: Schichthärte Hu_{plast} von BC_4N-Schichten in Abhängigkeit der Substratvorspannung.

Der Einfluss der Substratvorspannung auf die intrinsische Druckspannung der Schichten im Verhältnis zu ihrer Härte ist von großem Interesse und in Abb. 64 dargestellt. Die Ergebnisse der Schichten, die mit Graphit als zusätzlicher Kohlenstoffquelle abgeschieden wurden, sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Mikrohärte nicht unmittelbar vergleichbar, da die im gepulsten Gleichstrommodus erzeugten Schichten eine maximale Mikrohärte von 11 GPa aufweisen und nur eine mit HiPIMS beschichtete Probe in diesem niedrigen Härtebereich liegt. Es ist jedoch erkennbar, dass die intrinsische Druckspannung mit der Schichthärte korreliert. Dies trifft auch für die mit Acetylen erzeugten Schichten zu. In diesem Fall zeigt sich, dass Schichten, die im HiPIMS-Betrieb abgeschieden wurden, bei gleicher Härte deutlich geringere Schicht-eigenspannungen ausweisen als Proben, die im gepulsten Gleichstrommodus beschichtet wurden. Bei den mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten, die mit -250 V und -400 V Substratvorspannung abgeschieden wurden, zeigen sich bereits ohne mechanische Belastung Schichtablösungen, die zur Reduktion der Druckspannungen führen. Daher sind diese Werte in Abb. 64 nicht dargestellt. Der Messwert der mit -100 V beschichteten Probe mit einer Härte von 15 GPa zeigt bereits einen massiven Anstieg der intrinsischen Spannung gegenüber der ohne Substratvorspannung beschichteten Probe und gegenüber den mit HiPIMS erzeugten Schichten.

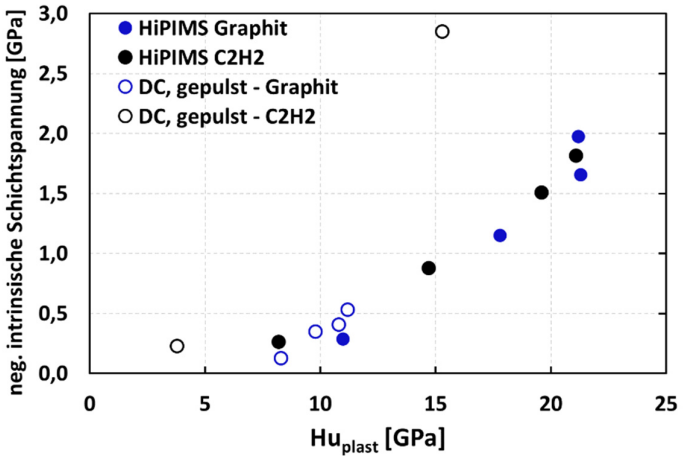


Abb. 64: Intrinsische Druckspannung von B_4CN-Schichten in Abhängigkeit ihrer Mikrohärte.

7.2 Diskussion

Aus dem ternären Diagramm in Abb. 49 ist ersichtlich, dass sich mit dem gewählten experimentellen Aufbau eine breite Varianz unterschiedlicher elementarer Zusammensetzungen für die BCN-Schichten erreichen lässt. Ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle wird ein maximaler Kohlenstoffanteil von 16 at% erzielt. Bei zusätzlichem Zerstäuben aus einem Graphittarget ist der Kohlenstoffanteil der Schichten von der Position des Substrats in der Kammer abhängig und zwischen 23 at% und 72 at% flexibel einstellbar. Noch höhere Kohlenstoffanteile könnten (unter Einbußen der Beschichtungsrate) mit dieser Methode durch eine Positionierung des Probenhalters zwischen 225° und 270° (Abb. 19) erreicht werden. Bei der Abscheidung mit Acetylen im Prozessgasgemisch werden Schichten mit Kohlenstoffanteilen zwischen 36 at% und 78 at% erzeugt. Bei geeigneter Wahl der Größe des Masseflussreglers für Acetylen lassen sich auch hier noch höhere Kohlenstoffgehalte in den Schichten einstellen. Grundsätzlich eignen sich also beide zusätzlichen Kohlenstoffquellen zur Abscheidung von BCN-Schichten mit einer großen Varianz von Zusammensetzungen. Im Hinblick auf eine industrielle Produktion wäre die Methode mit Acetylen vorzuziehen, da bei Beschichtung in voller Rotation aus mehreren Targets nur begrenzte Variationen der Zusammensetzung über unterschiedlichen Leistungseintrag an den beteiligten Quellen möglich sind. Der Acetylengehalt des Gasgemisches lässt sich dagegen in einem breiteren Parameterfeld einstellen und durch Zerstäuben mit Acetylen lassen sich höhere Beschichtungsraten erzielen, die im Hinblick auf kürzere Prozesszyklen und somit höhere Stückzahlen finanziell vorteilhaft für eine Serienproduktion sind.

Aus der Betrachtung der XPS-Untersuchungen in Abb. 50, Abb. 53, Abb. 52 und Abb. 54 lässt sich herausstellen, dass die Bindungsstruktur des BCN zum Teil von der

elementaren Komposition, also der reinen Verfügbarkeit bestimmter Bindungspartner, abhängig ist. Abb. 53 zeigt die Verschiebung des Borsignals von 188,6 eV zu 189,5 eV, die in der Literatur mit einer verstärkten Ausbildung von B-C-N- und B-N-Bindungen assoziiert wird [81]. Dies ist besonders bei einem Stickstoffgehalt > 20 at% zu erkennen. Eine Verschiebung des Kohlenstoffsignals kann durch die XPS-Analyse nicht beobachtet und somit eine vermehrte Ausbildung von C-N-Bindungen nicht bestätigt werden. Vielmehr weist die Untersuchung darauf hin, dass die vermehrte Ausbildung von B-N-Bindungen für die Reduktion der Härte bei Stickstoffgehalten > 20 at% verantwortlich ist. In Abb. 54 ist eine deutliche Verschiebung von Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffsignalen von bis zu 1,9 eV zu höheren Bindungsenergien abhängig von dem Bor/Kohlenstoff-Verhältnis zu beobachten. Im Fall von Bor zeigt sich eine Verschiebung des Signals von 188,6 eV zu 189,9 eV, was darauf schließen lässt, das vermehrt B-N- und B-C-N-Bindungen auftreten und gegenüber B-C-Paarungen favorisiert werden. Auch die Verschiebung des Kohlenstoffsignals von 282,6 eV zu einer höheren Bindungsenergie von etwa 284,5 eV deutet auf eine vermehrte Ausbildung von B-C-N-Bindungen, aber auch auf erhöhtes Vorkommen von C-C-Paarungen hin. Die Favorisierung von C-C- gegenüber C-N-Bindungen wurden ebenfalls in der theoretischen und experimentellen Untersuchung von Bengu et. al. dokumentiert [129]. Die Verschiebung des Stickstoffsignals von 397,8 eV zu 398,6 eV lässt ebenfalls darauf schließen, dass bei erhöhtem Kohlenstoffanteil in der Schicht B-C-N- gegenüber B-N-Bindungen favorisiert werden [81]. In diesem Vergleich in Abb. 54 ist die Beschichtung mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt der BC_xN-Zusammensetzung am nächsten, was mit der Einschätzung von Caretti *et al.* [17] korreliert, dass Ladungsneutralität für einen stabilen ternären Verbund von BCN erforderlich ist.

Abb. 50 zeigt keinerlei Unterschiede der Bindungsenergien von Beschichtungen, die entweder mit Graphit oder Acetylen im HiPIMS-Betrieb zerstäubt wurden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass im HiPIMS-Modus trotz der Präsenz von Wasserstoff im Prozessgas durch die Verwendung von Acetylen nur sehr wenig Wasserstoff in die Schichten eingebaut wird. Eine signifikante Ausprägung von Wasserstoffbindungen mit Stickstoff oder OH-Gruppen mit Bor und Kohlenstoff würde sich durch die Verschiebung des Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffsignals zu höheren Bindungsenergien äußern [117]. Diese Beobachtung korreliert auch mit der Interpretation der Basislinie der Raman-Spektren (Abb. 55) [130].

Im Vergleich dazu zeigen die Beschichtungsvarianten mit unterschiedlichen Kohlenstoffquellen in einer gepulsten Gleichstromentladung eine deutliche Verschiebung in den Bindungsenergien von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff (Abb. 51). Im Falle der mit Acetylen zerstäubten Schichten sind die Signale gegenüber denen der Schichten, die mit Graphit oder ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle erzeugt wurden, zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dieses Verhalten kann auf eine verstärkte

Bildung von B-C-N-Bindungen hindeuten [81], jedoch ist der Boranteil in dieser Probe gegenüber dem Stickstoffanteil gering (s. die mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen abgeschiedenen Proben in Abb. 49), so dass signifikant weniger Bor als Stickstoff zur Verfügung steht. Es ist somit ein erhöhtes Vorkommen von Wasserstoffbindungen in der Schicht wahrscheinlich, die sich ebenfalls in der Verschiebung zu hören Bindungsenergien von Bor- und Kohlenstoffsignalen äußert [117].

Vergleicht man die XPS-Spektren von mit gepulstem Gleichstrom und HiPIMS abgeschiedenen Schichten mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten (Abb. 53 und Abb. 52), ist bei beiden Varianten die Verschiebung des Borsignals zu höheren Bindungsenergien zu beobachten, die auch hier auf eine vermehrte Ausbildung von B-C-N- und B-N-Bindungen schließen lässt. In Abb. 52 ist gezeigt, dass HiPIMS-Schichten eine höhere Härte aufweisen als die mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten mit ähnlicher Zusammensetzung. Da in den XPS-Spektren der gleiche Einfluss des Stickstoffgehalts auf die Bindungszustände zu beobachten ist, ist davon auszugehen, dass die Methode XPS allein nicht ausreicht, um die Bindungszustände des BCN-Systems umfassend zu charakterisieren. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Abscheidemethode bei der Schichtbildung unterschiedliche Hybridisierungen favorisiert werden, die mit XPS nicht klar nachgewiesen werden können [128]. Somit ist anhand der XPS-Analysen eine absolute Aussage hinsichtlich des Einflusses der zusätzlichen Kohlenstoffquelle (Graphittarget oder Acetylen) auf die Schichtstruktur schwierig (Abb. 50).

Betrachtet man die XPS-Spektren der mit Graphit abgeschiedenen HiPIMS-Schichten mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten (Abb. 54), erkennt man bei Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffsignal eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bei steigendem Kohlenstoffanteil. Dies deutet darauf hin, dass der Kohlenstoff, B-C-, C-N- und bei ausgeglichenen Ladungsverhältnissen nahe der BC_xN-Zusammensetzung B-C-N-Bindungen eingeht. Außerhalb ausgeglichener Ladungsverhältnisse sind gerade bei sehr hohen Kohlenstoffgehalten Phasenausscheidungen von graphitischen C-C-Bindungen zu erwarten [15].

Vergleicht man die Ergebnisse der Raman-Analyse (Abb. 55), zeigen sich abhängig von der Kohlenstoffquelle signifikante Unterschiede, die jedoch mangels Referenzen in der Literatur nur schwer gedeutet werden können. Bei den Spektren der mit Graphit abgeschiedenen Schichten lässt sich keine Korrelation zwischen Signalposition und Signalintensität zum Zerstäubungsmodus oder der Zusammensetzung der Schichten erkennen. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass vergleichsweise kohlenstoffreiche BCN-Schichten betrachtet wurden, die einen Mangel an Fernordnung aufweisen, worüber auch von anderen Gruppen berichtet wurde [128]. Daher werden die Ergebnisse an dieser Stelle nicht diskutiert und befinden sich im Anhang.

Bei den mit Acetylen erzeugten Schichten zeigt sich für die beiden Abscheidemethoden einzeln gesehen eine Abhängigkeit der Steigung der Basislinie vom Kohlenstoffgehalt in

den Schichten. Zieht man alle dargestellten Signale in Betracht, ist die Steigung der Basislinie bei den mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten deutlich höher als bei den Proben aus den HiPIMS-Prozessen, obwohl der Kohlenstoffgehalt der mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten zwischen dem der HiPIMS-Schichten rangiert. Es handelt sich demnach also um keinen direkten Zusammenhang zwischen der Steigung der Basislinie und dem Kohlenstoffgehalt. Andere Beobachtungen aus der Literatur legen nahe, dass die Steigung der Basislinie von dem Wasserstoffgehalt der Schichten abhängig ist [130]. Im Hinblick auf die Messergebnisse (Abb. 55) ist diese Beobachtung nachvollziehbar: Steilere Anstiege der Basislinie bei Schichten mit höherem Kohlenstoffgehalt bedeuten zugleich einen höheren Anteil an Acetylen im Prozessgasgemisch, was auch ein größeres Wasserstoffangebot bedeutet. Insgesamt erlauben diese Beobachtungen die Schlussfolgerung, dass im HiPIMS-Modus bei gleichem Acetylenangebot weniger Wasserstoff in die Beschichtung eingebracht wird. Dieser Effekt stellt sich als bedeutsames Potenzial der HiPIMS-Technologie gegenüber dem konventionellen Zerstäuben dar, da sich Wasserstoff in den Schichten zwar positiv auf den Gegenkörperverschleiß und die Reibeigenschaften unter trockenen Bedingungen auswirken kann [131], aber negativen Einfluss auf die Härte und Temperatur-beständigkeit der Beschichtungen hat [132, 133].

Die Zusammensetzung der Beschichtungen und ihre Beschichtungsrate hängen von den gewählten Prozessparametern, dem Zerstäubungsmodus der verwendeten Targets, der Gasmischung und dem Kammerdruck ab. Die Grafik in Abb. 56 zeigt, mit welchen Beschichtungsraten und -methoden die gezeigten Schichtkompositionen erreicht werden. Beim Zerstäuben aus dem B_4C-Target ergibt sich bei Erhöhung des Stickstoffanteils im Gasgemisch im HiPIMS-Modus eine Erhöhung der Beschichtungsrate, die im gepulsten Gleichstrombetrieb nicht zu beobachten ist. Dieser Effekt kann plasmachemisch dadurch erklärt werden, dass im HiPIMS-Plasma höhere Anteile atomaren Stickstoffs vorliegen, während der Stickstoff in der konventionellen Gleichstromentladung als Molekül vorhanden ist. Dieser Effekt wurde auch bei der OES-Analyse unterschiedlicher zur BCN-Abscheidung bestimmter Plasmen beobachtet (Abb. 37). Es wird also in beiden Entladungen durch das höhere Angebot mehr Stickstoff in die Schichten eingebaut, in der HiPIMS-Entladung existiert jedoch überwiegend hoch reaktiver atomarer Stickstoff (auch beobachtet durch [134]), der durch die Dissoziation eine höhere Zahl von Teilchen mit sehr hoher Energie bietet und damit effizienteres Zerstäuben ermöglicht.

Die Schichten, die parallel aus B_4C- und Graphittargets erzeugt wurden, zeigen bei höheren Kohlenstoffgehalten ebenfalls höhere Beschichtungsraten. Diese Abhängigkeit erklärt sich dadurch, dass die Zerstäubungsausbeute von Graphit mit Argon höher ist als die von B_4C. Bei den co-zerstäubten Schichten ist keine Abhängigkeit der Rate vom Stickstoffgehalt des Gasgemischs festzustellen. An dem mit gepulstem Gleichstrom

betriebenen Graphittarget liegt durch die fehlende HiPIMS-Ionisation kaum atomarer Stickstoff vor, der die Zerstäubungsausbeute bei veränderlichen Gasgemischen positiv beeinflussen könnte. Da die Rate des Graphittargets im Vergleich zum HiPIMS-gepulsten B_4C so viel höher ist, ist der Effekt der Ratenerhöhung des B_4C bei höheren Stickstoffanteilen im Prozessgas weniger prägnant. Bei der Schichterzeugung mit Acetylen zeigen beide Zerstäubungsmethoden eine deutliche Erhöhung der Rate bei steigendem Acetylenanteil im Gasgemisch. Trotz der signifikant unterschiedlichen Emissionszustände im Plasma, wie in Abb. 40 gezeigt, ist zwischen HiPIMS und gepulstem Gleichstrom kein deutlicher Unterschied in den Beschichtungsraten zu erkennen. Es ist also davon auszugehen, dass die Plasmaspezies des Acetylens entweder wenig am Zerstäubungsprozess des Targets beteiligt sind oder die unterschiedlichen Spezies ähnlich effizient zerstäuben.

Die Rauheit der Schichten liegt insgesamt auf einem niedrigen Niveau, demnach sind die Effekte, die sich negativ auf die Oberflächenbeschaffenheit auswirken, bei den beobachteten Prozessen insgesamt wenig ausgeprägt. Bei den rein aus B_4C zerstäubten Schichten steigt die Oberflächenrauheit mit dem Stickstoffanteil in den Schichten an. Bei einem höheren Stickstoffanteil im Gasgemisch wurde an den Targets erhöhtes Arc-Aufkommen detektiert und es ist möglich, dass durch die automatische Abschaltung im Falle einer Arc-Detektion, mehr Teilchen mit vergleichsweise geringer Energie das Substrat erreichen. Teilchen mit geringerer Energie können sich durch ihre niedrigere Oberflächenbeweglichkeit in weniger dichter Mikrostruktur anordnen und dadurch zur Erhöhung der Schichtrauheit beitragen. Acetylen hat einen ähnlich negativen Einfluss auf die Arc-Neigung des Targets, was die insgesamt höhere Rauheit der mit Acetylen zerstäubten Schichten gegenüber den mit Graphit erzeugten erklärt. Bei den mit Graphit zerstäubten Schichten ist die Varianz der Oberflächenrauheiten besonders gering und lässt keinen Rückschluss auf eine Abhängigkeit zwischen Oberflächenrauheit, Schichtzusammensetzung und Prozessparametern zu.

Die Betrachtung der Mikrohärte der rein mit B_4C erzeugten Schichten zeigt im gepulsten Gleichstrombetrieb eine Abnahme der Schichthärte bei zunehmendem Stickstoffgehalt. Dieser Effekt ist auf die zunehmende Entstehung von B-N-Paarungen zu Ungunsten der B-C-Paarungen zurückzuführen, die auch bei den XPS-Untersuchungen als Verschiebung des Borsignals zu einer höheren Bindungsenergie von 188,6 eV zu 189,7 eV beobachtet wird (Abb. 53) [81]. Bei den mit HiPIMS zerstäubten Schichten ist keine Abnahme der Härte bei zunehmendem Stickstoffgehalt zu beobachten. Auch hier zeigt sich in den XPS-Untersuchungen eine Verschiebung des Borsignals zu höheren Bindungsenergien von 188,6 eV zu 189,5 eV. Die etwas geringere Ausprägung der Verschiebung zu höheren Bindungsenergien deutet auf eine vermehrte Bildung von ternären B-C-N-Bindungen gegenüber weichen B-N-Paarungen hin (Abb. 52) [81]. Diese Beobachtung lässt darauf

schließen, dass die Abscheidung im HiPIMS-Betrieb die Bildung der ternären Phase begünstigt und somit eine höheren Mikrohärte der Schichten erreicht wird.
Eine mögliche Erklärung für die Favorisierung von B-C-N- gegenüber B-N-Bindungen ist, dass im HiPIMS-Betrieb atomarer, zum Teil mehrfach ionisierter Stickstoff vorliegt [135], während der Stickstoff in der Gleichstromentladung vor allem als Molekül vorkommt (Abb. 37). Ein anderes mögliches Resultat hoher Verfügbarkeit von hochionisiertem, atomarem Stickstoff im Beschichtungsprozess wäre eine signifikant höhere Dichte der Schichten, die mit einer höheren Druckeigenspannung einher gehen müsste. Es fällt jedoch auf, dass die mit steigendem Stickstoffgehalt erhöhte Mikrohärte der HiPIMS-Schichten im Gegensatz zu den mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten nicht mit einer höheren Druckeigenspannung korreliert (Abb. 59). Somit wäre es plausibel, dass die Erzeugung von BCN-Schichten im HiPIMS-Betrieb die Entstehung von ternären Verbindungen begünstigt und damit Phasenausscheidungen von weicheren B-N-Bindungen unterdrückt.
Nach Betrachtung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Komposition kristallisieren sich die Proben mit BC_xN-Zusammensetzung als interessanteste Kandidaten für weitere Experimente heraus. Hier wird beim Zerstäuben mit Graphit im HiPIMS-Modus eine Beschichtungsrate von 8 nm/Min erreicht, dazu eine niedrige Oberflächenrauheit S_a von 0,01 µm und eine Schichthärte Hu_{Plast} um 21 GPa, was etwa 70% der maximal erreichten Härte entspricht.
Mithilfe der vorangegangenen Analysen zur Inkorporation von Stickstoff und Kohlenstoff aus dem Prozessgas (5.1.1 und 5.1.2) konnte der Beschichtungsprozess für Betrieb mit HiPIMS und gepulstem Gleichstrom derart eingestellt werden, dass die gewünschte BC_xN-Zusammensetzung der Schichten mit einer Abweichung von 4 at% erreicht wird. Mit etwa 17 at% Bor und Stickstoff und einem Kohlenstoffgehalt von durchschnittlich 65 at% liegt die Zusammensetzung der Schichten nahe der BC_4N-Stöchiometrie. Für diese Zusammensetzung ist die Voraussetzung für Ladungsneutralität der BCN-Schichten erfüllt, wodurch bei der Schichtbildung ternäre B-C-N-Bindungen entstehen und die Bildung von binären Phasenausscheidungen unterdrückt wird [17]. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung der mit Substratvorspannung erzeugten Schichten zeigen für das Borsignal eine Bindungsenergie von 189,5 eV, für das Kohlenstoffsignal eine Bindungsenergie von 284,8 eV und für Stickstoff eine Bindungsenergie von 398,1 eV, unabhängig von der zusätzlichen Kohlenstoffquelle und der Höhe der angelegten Substratvorspannung. Die ermittelten Bindungsenergien dieser Schichten deuten im Vergleich zu den Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen auf einen höheren Anteil von B-C-N-Bindungen hin, gegenüber einem reinen ternären Verbund sind die Kohlenstoff- und Stickstoffsignale jedoch zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. In der Literatur werden für rein ternäres, hexagonales B-C-N für Bor 189,5 eV, für Kohlenstoff 285,8 eV

und für Stickstoff 398,7 eV angegeben [81]. Diese Abweichung kann auf kleinere Phasenausscheidungen von graphitischem Kohlenstoff oder B-N-Paarungen zurückzuführen sein, die sich aufgrund von Abweichungen von der optimalen Zusammensetzung und somit nicht optimaler Ladungsverhältnisse einstellen können.

Die nähere Betrachtung der XPS-Spektren zeigt, dass die Höhe der Substratvorspannung im Falle der mit Graphit zerstäubten Schichten (Abb. 61) keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Schichten hat. Wie schon zuvor im Hinblick auf XPS-Spektren von Schichten, die bei gleicher Zusammensetzung und unterschiedlichen Abscheidemethoden unterschiedliche Härten aufweisen, diskutiert und auch von anderen Gruppen beschrieben, lässt sich kein absoluter Rückschluss auf die Hybridisierung der Schichten ziehen. Der Einfluss der Substratvorspannung auf die Hybridisierung kann mit der Methode XPS nicht klar herausgestellt werden, da sich die Verschiebungen in der Bindungsenergie, die durch unterschiedliche Bindungs- oder Hybridisierungszustände entstehen, überlagern und in der gleichen Größenordnung liegen [128].

Beim Zerstäuben mit Acetylen zeigt sich bei Anwendung von Substratvorspannungen eine deutliche Verringerung des Sauerstoffanteils in den Schichten, was durch das geringere Sauerstoffsignal und die Verschiebung des Borsignals von oxidischer zu graphitischer und nitridischer Bindung im XPS gezeigt wird (Abb. 62). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die schichtbildenden Teilchen durch das Anlegen einer negativen Substratvorspannung höhere kinetische Energien erhalten, wodurch sie sich bei der Kondensation auf dem Substrat dichter anordnen können und weniger poröse Schichten erzeugen. Diese Beobachtung korreliert auch mit den Untersuchungen der Mikrohärte und der intrinsischen Druckspannungen der mit Acetylen abgeschiedenen Schichten, die proportional zur negativen Substratvorspannung ansteigt (Abb. 63, Abb. 64). Im Falle der im gepulsten Gleichstrombetrieb abgeschiedenen Schichten, sind die intrinsischen Druckspannungen sogar so hoch, dass es zu Schichtabplatzungen innerhalb der BCN-Funktionsschicht auf den Siliziumsubstraten kommt. Da durch die Delamination innere Spannungen abgebaut werden, sind die ermittelten Schichteigenspannungen dieser Proben nicht mit den anderen Varianten vergleichbar und in Abb. 64 nicht dargestellt.

Die Untersuchung zur Abhängigkeit der Schichthärte von der angelegten Substratvorspannung zeigt im Fall der mit Graphit und gepulstem Gleichstrom erzeugten Proben im Vergleich zu den anderen Abscheidemethoden einen geringen Einfluss (Abb. 63). Da diese Beschichtungen wegen starker Rückzerstäubungseffekte bei Anwendung von gepulster Gleichstromsubstratvorspannung mit einem Substratvorspannungs-Duty-Cycle von 1 % erzeugt wurden, lässt das Ergebnis vermuten, dass dieser Duty-Cycle zu gering ist, um die Mikrohärte der Schichten signifikant zu beeinflussen. Um diese Variante mit höherer Schichthärte ohne negative Rückzerstäubungseffekte zu erzeugen, wären nähere Untersuchungen zur Optimierung der Spannungspulse notwendig.

Die mit Graphit zerstäubten HiPIMS-Proben zeigen bei Abscheidung ohne Substratvorspannung die höchste Ausgangshärte von 12 GPa und erreichen bei -400 V Substratvorspannung eine hohe Härte von 22 GPa. Die intrinsischen Druckeigenspannungen der mit Graphit zerstäubten HiPIMS-Schichten liegen auf einem vergleichbaren Niveau wie die mit Acetylen abgeschiedenen HiPIMS-Schichten (Abb. 64), die ebenfalls eine Härte von 22 GPa erreichen.

Die mit Acetylen erzeugten Schichten zeigen bei Abscheidung ohne Substratvorspannung niedrigere Härtewerte unter 10 GPa, hier ist aber auch der höchste Anstieg der Härte gegenüber der Abscheidung ohne Substratvorspannung zu sehen. Die im gepulsten Gleichstrom mit Acetylen zerstäubten Schichten haben die gleiche Härte wie die mit HiPIMS und Graphit abgeschiedenen Schichten, jedoch weisen die mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten bei Substratvorspannung über -100 V so starke Schichtspannungen auf, dass auf den Siliziumsubstraten Schichtversagen durch Abplatzungen innerhalb des Schichtverbunds auftritt. Da die Schichtspannungen durch das Abplatzen der Schichten gelöst werden, war es nicht möglich, die kritische Eigenspannung messtechnisch zu ermitteln. Die Messwerte der Schichten mit 0 V und -100 V Substratvorspannung geben aber bereits einen Eindruck über den rapiden Anstieg der intrinsischen Druckspannungen in den mit gepulstem Gleichstrom beschichteten Proben, der in den HiPIMS-Schichten weniger ausgeprägt ist. Hier ist auch bei -400 V Substratvorspannung kein Schichtversagen zu beobachten und die intrinsische Druckspannung liegt unter 2 GPa (Abb. 64). Diese geringeren Druckspannungen korrelieren auch mit der Interpretation der Raman-Spektren. Aus der Steigung der Basislinie kann für die HiPIMS-Schichten ein geringerer Wasserstoffgehalt als bei den mit gepulsten Gleichstrom erzeugten Proben abgeschätzt werden (Abb. 55). Ein geringeres Vorkommen von Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen trägt zu geringeren intrinsischen Spannungen in den Schichten bei. Der Wasserstoffgehalt ist vermutlich nicht der einzige Einflussfaktor auf die Druckspannungen in den Schichten, da auch die Anordnung der kondensierenden Partikel während der Schichtbildung einen wesentlichen Beitrag hat. Betrachtet man die Wirkzusammenhänge im Plasma, ist es plausibel, dass die hochionisierten Partikel in einer HiPIMS-Entladung durch die Substratvorspannung nicht nur mit hoher Energie auf die Substratoberfläche beschleunigt werden, sondern auch die nötige Oberflächenbeweglichkeit besitzen, sich spannungsarm in stabilen Bindungen anordnen zu können. Im Vergleich dazu erhält ein mit gepulstem Gleichstrom zerstäubtes Teilchen zwar ebenfalls einen hohen Impuls durch die angelegte Substratvorspannung, hat aber nach dem Aufprall auf das Substrat nicht mehr ausreichend Oberflächenbeweglichkeit, um sich anders anordnen zu können. Um solche individuellen Einflüsse auf das Schichtwachstum näher isolieren zu können, wären weitere Analysen mit z.B. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-

Spektroskopie (XANES) erforderlich, um die Mikrostruktur und Bindungszustände genauer charakterisieren zu können.

Die Resultate aus XPS, Härtemessung und optischer Untersuchung der Schichten zeigen, dass durch die Anwendung von Substratvorspannung die Dichte und intrinsische Spannung erhöht wird, die chemische Zusammensetzung aber nicht von der Substratvorspannung abhängt.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die BCN-Schichten, die mit HiPIMS-Technologie erzeugt wurden, in einem breiten Parameterbereich abgeschieden werden können, ohne dass eine Verminderung der Beschichtungsrate, Haftungsprobleme oder Schichtversagen beobachtet werden. Die mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten reagieren empfindlich auf zu niedrige oder zu hohe Substratvorspannung mit sehr geringer Härte, Rückzerstäubungseffekten oder Schichtversagen durch hohe intrinsische Druckspannung. Die HiPIMS-Technologie ist also vor allem ein interessantes Werkzeug, um BCN-Funktionsschichten mit vergleichsweise hoher Mikrohärte, aber geringen intrinsischen Druckspannungen abscheiden zu können.

8 CHARAKTERISIERUNG DER TRIBOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN

Die Schwingverschleißtests an den ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen Reibkoeffizienten um 0,3 bei Schichten mit hohem Kohlenstoffgehalt und hohe Werte um 1,0 für Schichten nahe der B_4CN_x-Komposition. Alle Schichten zeigen im trockenen Versuch sehr hohe Verschleißraten der Schicht und abrasiven Verschleiß des Gegenkörpers. Unter Schmierung mit EN 590 Diesel schnitten alle Schichten mit Reibkoeffizienten kleiner oder gleich 0,2 ab und hielten den Testbedingungen im Schwingverschleiß bei 40 N und 40 Hz und einer Flächenpressung von 800 bis 1000 MPa für mindestens 30 Minuten stand.

Bei den mikrotribologischen Untersuchungen mit Rubin als Reibpartner stellen sich die Schichten nahe der BC_4N-Zusammensetzung als besonders vielversprechend heraus: Die Abscheidung der Schichten mit Substratvorspannung führt zu einer Verringerung der Reibkoeffizienten in den mikrotribologischen Versuchen gegen Rubin und 100Cr6, wobei eine Substratvorspannung von -400 V auf alle Schichtvarianten einen positiven Einfluss hat. Bei den Schwingverschleißtests der mit Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten unter Dieselschmierung zeigen die BCN-Schichten untereinander vergleichbare Reibkoeffizienten, da das System vor allem durch den Schmierstoff beeinflusst ist. Der Verschleiß ist bei allen Proben höher als bei der DLC-Referenzschicht.

Eine Übersicht über die unterschiedlichen Konfigurationen mit den ermittelten tribologischen Messwerten aller in dieser Arbeit vorgestellten Schichten befindet sich im Anhang (Tab. 7 und Tab. 8).

8.1 ERGEBNISSE

In Abb. 65 sind die Reibkoeffizienten der ohne Substratvorspannung erzeugten Schichten aus den tribologischen Untersuchungen mit dem SRV4-Tribometer dargestellt, die ohne Beigabe von Schmierstoff ermittelt wurden. Die Schichten nahe der B_4CN_x-Zusammensetzung zeigen hohe Reibkoeffizienten, die entweder genauso hoch oder höher waren als der des Systems Stahl gegen Stahl mit $\mu = 0{,}7$. Bei den Schichten mit höheren Kohlenstoffgehalten werden deutlich niedrigere Reibkoeffizienten zwischen 0,3 und 0,4 beobachtet.

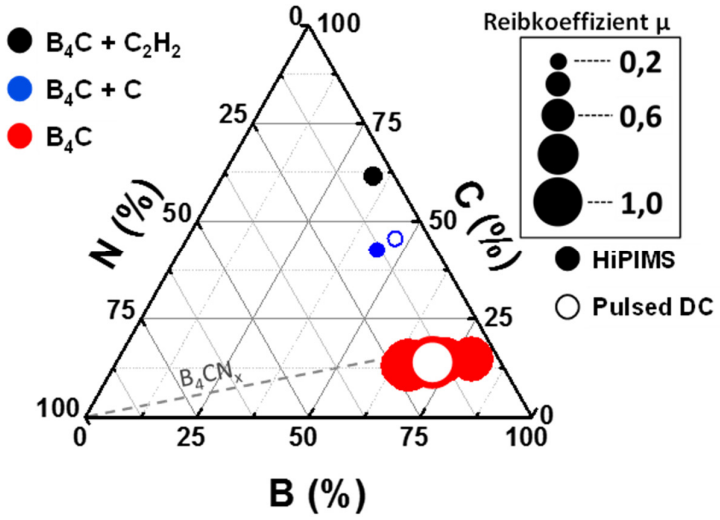


Abb. 65: Reibkoeffizienten der Schichten in Abhängigkeit der Zusammensetzung ermittelt im SRV4-Schwingverschleiß im ungeschmierten Kontakt gegen 100Cr6-Kugel bei 40 N, 40 Hz, nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf.

In Abb. 66 ist im jeweils linken Bild die Verschleißspur der B_4CN_x-Schichten mit einem Kohlenstoffgehalt von jeweils 13 at% dargestellt. Rechts und links des breiten Verschleißgrabens, in dem die Testlast von 40 N bei einer Frequenz von 40 Hz und einem Schwingweg von 2 mm aufgebracht wird, ist die schmalere Einlaufspur mit einem Schwingweg von 10 mm zu sehen, die bereits Beschädigungen der B_4CN_x-Schichten erkennen lässt. Auf dem jeweils rechten Bild ist der Verschleiß der 100Cr6-Kugel zu sehen. Die Proben zeigen bereits nach 10 Min. Testdauer sehr hohen Schicht- und Gegenkörperverschleiß, außerdem sind im und um den Kontaktpunkt zwischen den beiden Reibpartnern oxidierte Eisenpartikel zu beobachten. Zwischen den beiden Abscheidemethoden HiPIMS und gepulsten Gleichstrom lässt sich kein Unterschied hinsichtlich des Verschleißwiderstandes der Proben feststellen.

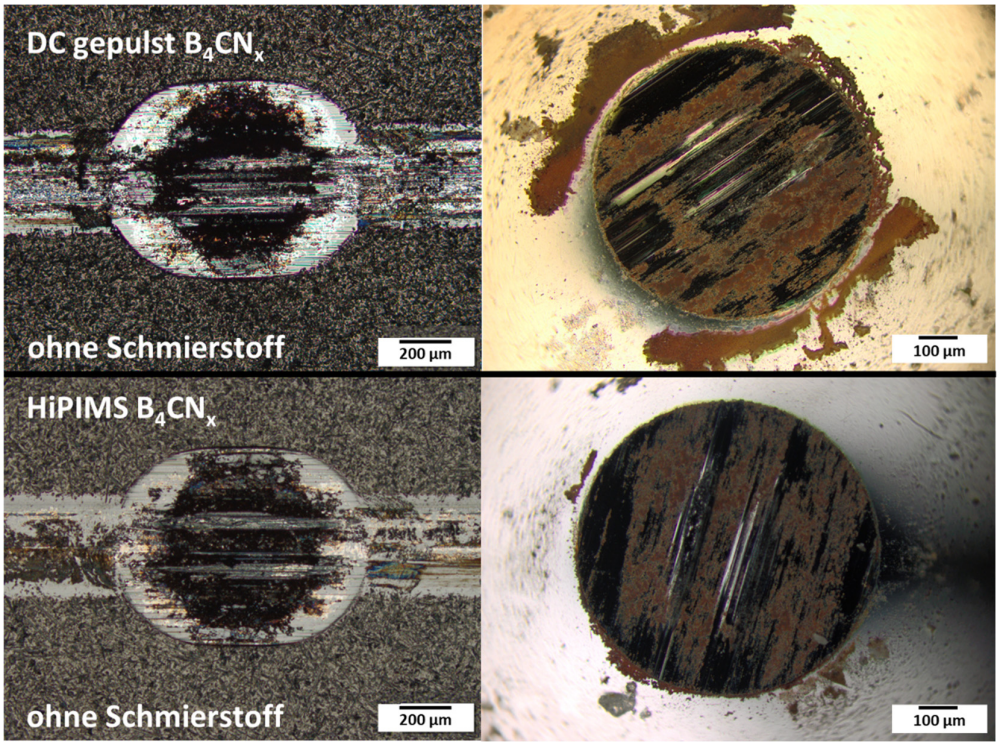


Abb. 66: Schwingverschleiß an B_4CN_x-Schichten mit einem Kohlenstoffanteil von 13 at%, abgeschieden mit gepulstem Gleichstrom (oben) und HiPIMS (unten) im ungeschmierten Kontakt mit 100Cr6-Kugel bei 40 N und 40 Hz nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf.

Bei den Schichten mit Kohlenstoffgehalten über 40 at% lässt sich ebenfalls starker Verschleiß und Oxidation durch die hohe mechanische Belastung im Reibkontakt beobachten (Abb. 67). Im Vergleich zu den Proben mit B_4CN_x-Komposition ist die Schicht in der Einlaufspur bei den mit Graphit oder Acetylen erzeugten Proben zum Teil noch intakt. Bei der Variante mit Acetylen und einem Kohlenstoffanteil von 57,7 at% ist der Verschleiß geringer und es tritt weniger Reibrost auf als bei der mit Graphit zerstäubten Variante mit einem Kohlenstoffanteil von 42,6 %.

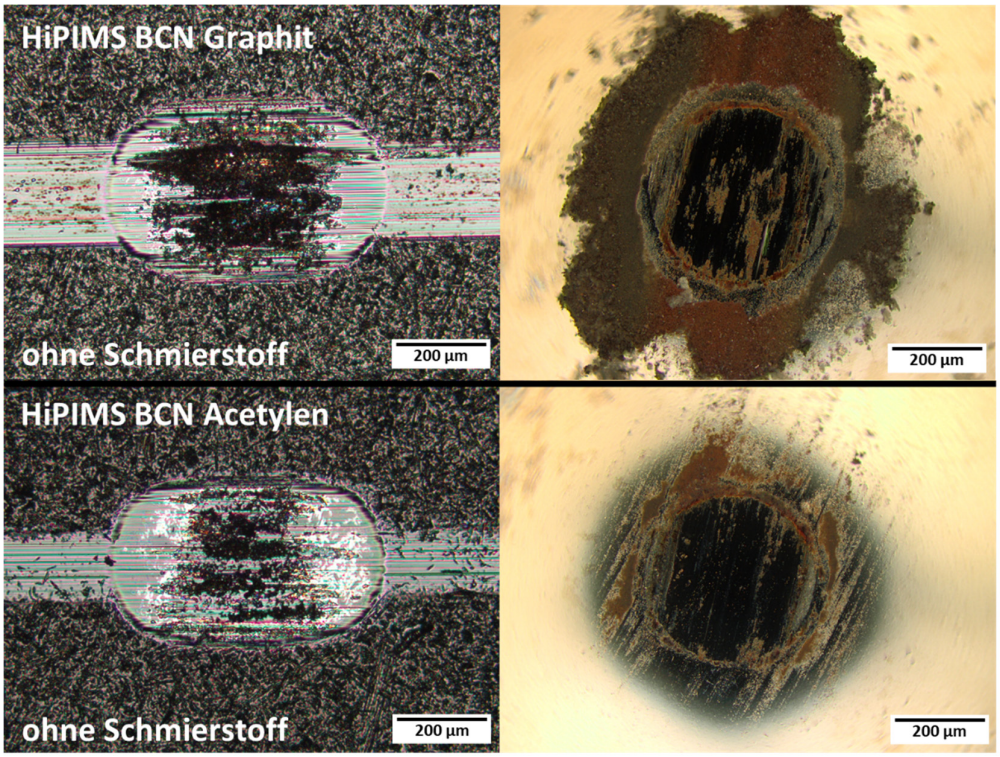


Abb. 67: Schwingverschleiß an HiPIMS-Schichten abgeschieden mit Graphit (oben, 42,6 at% Kohlenstoff) oder Acetylen (unten, 57,7 at% Kohlenstoff) im ungeschmierten Kontakt mit 100Cr6-Kugel bei 40 N und 40 Hz nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf.

Bei den Verschleißversuchen unter Schmierstoff mit EN590 Diesel zeigen alle Schichtvarianten niedrige Reibkoeffizienten um 0,2 (Abb. 68). In der oberen Spitze des ternären Diagramms ist der Reibkoeffizient einer DLC-Schicht zum Vergleich eingetragen. Im Gegensatz zu den ungeschmierten Bedingungen weisen auch die Schichten entlang der B_4CN_x-Zusammensetzung unter Dieselschmierung niedrige Reibkoeffizienten auf. Auch die Nutzung von HiPIMS- oder gepulstem Gleichstromzerstäuben und die unterschiedlichen Kohlenstoffquellen haben keinen signifikanten Effekt auf die Reibeigenschaften der Schichten. Die Lebensdauer der Schichten kann bei Schichten mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt auf 40 Min. Belastungstest (inkl. 10 Min. Einlauf) verlängert werden, jedoch sind die BCN-Schichten zu dem Zeitpunkt bereits stark verschlissen, während die DLC-Referenz auch 130 Min. Testdauer standhält.

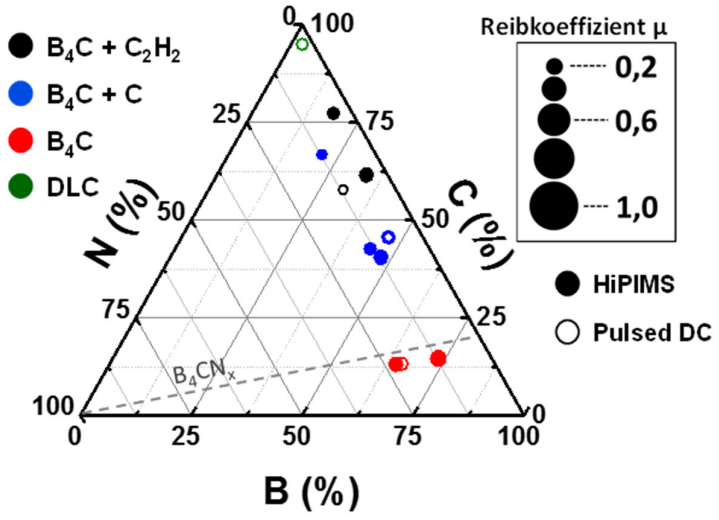


Abb. 68: Reibkoeffizienten der Schichten in Abhängigkeit der Zusammensetzung ermittelt im SRV4-Schwingverschleiß im Kontakt mit EN590 Diesel gegen 100Cr6-Kugel bei 40 N, 40 Hz, nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf.

In Abb. 69 sind die Reibspuren und Gegenkörper von mit HiPIMS erzeugten Schichten dargestellt, die unter Schmierung mit EN590 Diesel getestet wurden. In der Graphik werden die Variante ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle, die Variante mit paralleler Zerstäubung von einem Graphittarget und die Variante mit Acetylen im Prozessgas gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Variante mit B_4CN_x mit einem Kohlenstoffgehalt von 13 at% nach dem Test die breiteste Reibspur und den höchsten Verschleiß des Gegenkörpers aufweist. Die Probe, die mit Acetylen im Prozessgas erzeugt wurde, hat mit 57,7 at% zwar den höchsten Kohlenstoffanteil der hier verglichenen Beschichtungen, weist aber eine breitere Reibspur und einen höheren Gegenkörperverschleiß auf als die Probe mit einem Kohlenstoffanteil von 42,6 at%, die mit Graphit abgeschieden wurde.

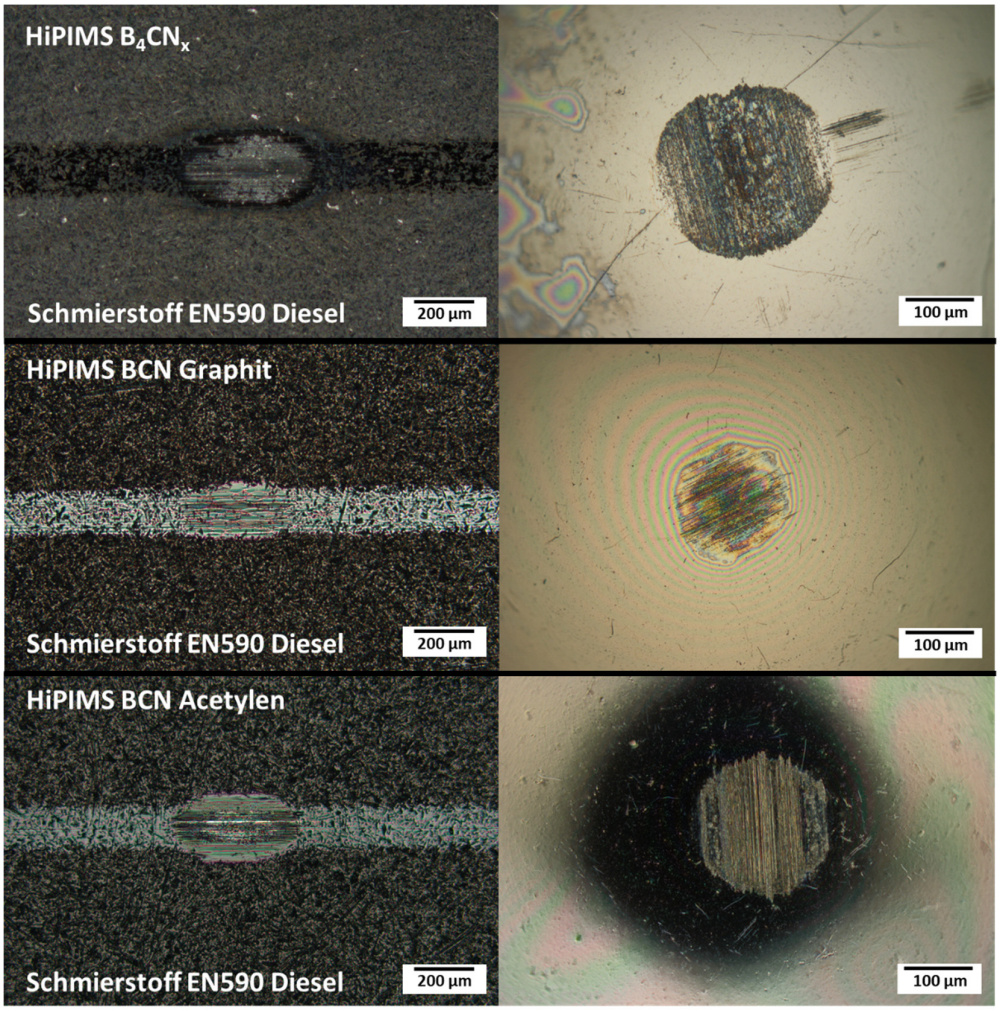


Abb. 69: Mit EN590 Diesel geschmierter SRV4-Schwingverschleiß im Kontakt mit 100Cr6 an HiPIMS-Schichten mit B_4CN_x-Zusammensetzung (oben, 13 at% Kohlenstoff), die mit Graphit (mitte, 42,6 at%) oder mit Acetylen (unten, 57,7 at%) abgeschieden wurden bei 40 N und 40 Hz nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf.

Die Ergebnisse der SRV4-Tests zeigen im Hinblick auf die tribologische Eignung der Schichten in Abhängigkeit ihrer Komposition und der Abscheidemethode keine klare Tendenz bezüglich einer optimalen elementaren Zusammensetzung auf und die Anforderungen scheinen insgesamt zu hoch für den bisherigen Entwicklungsstand der Schichten.

Um eine bessere Auflösbarkeit der Messergebnisse zu erreichen, wurden daraufhin mikrotribologische Versuche durchgeführt. Um den hohen Gegenkörperverschleiß und die damit verbundenen Aufschweißungen zu vermeiden, wurde für diese Versuche zunächst Rubin als Gegenkörper gewählt. Abb. 70 zeigt den Reibkoeffizienten µ der BCN-Schichten gegen Rubin in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung, gemittelt über 3 Messungen nach 100 Zyklen, aufgelöst nach den verschiedenen Abscheidemethoden.

Wie auch schon zuvor in den SRV4-Tests beobachtet, zeigen die rein aus B_4C zerstäubten Schichten hohe Reibkoeffizienten zwischen 0,6 und 1,0; unabhängig von der Abscheidemethode und ohne offensichtlichen Zusammenhang von Schicht-zusammensetzung und Reibkoeffizient µ (Abb. 72, rot). Die Schichten mit höherem Kohlenstoffgehalt, zerstäubt mit Graphit oder Acetylen, zeigen wie erwartet im Schnitt deutlich niedrigere Reibkoeffizienten. Bei den Proben, die aus B_4C und Graphit zerstäubt wurden, liegt der Reibkoeffizient grundsätzlich unter 0,2. Bei den Proben, die mit Acetylen erzeugt wurden, sind ebenfalls niedrige Reibkoeffizienten kleiner als 0,2 möglich. Allerdings sind bei zwei Schichtvarianten aus gepulsten Gleichstromprozessen hohe Reibkoeffizienten von 0,6 und 0,9 zu beobachten. Alle Schichten, die mit Acetylen im HiPIMS-Modus hergestellt wurden, haben einen Reibkoeffizienten kleiner als 0,2.

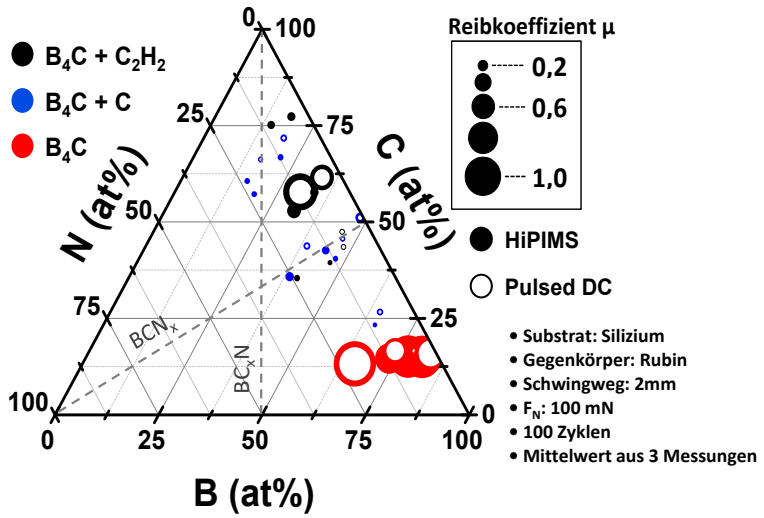


Abb. 70: Mit Mikrotribometrie ermittelter Reibkoeffizient µ bei einer Last von 100 mN gegen eine 2 mm Rubinkugel in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Aufgrund der Tatsache, dass die unterschiedlichen Abscheidemethoden bei den BCN-Schichten stark abweichende mechanische Eigenschaften erzeugen, ist es von Interesse, die Unterschiede in der Flächenpressung zu betrachten. Die maximale Hertz'sche Flächenpressung ist unter anderem abhängig von dem effektiven Elastizitätsmodul der beiden Reibpartner und allein durch diese Schwankungen variiert die Flächenpressung bei den mikrotribologischen Versuchen mit Rubin zwischen 400 GPa und 1050 GPa. In Abb. 71 ist die maximale Hertz'sche Flächenpressung gegen Rubin in Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung dargestellt. Zum Errechnen der maximalen Hertz'schen Flächenpressung (F. 2.21) werden eine Poissonzahl von 0,25 und ein effektiver Elastizitätsmodul von 335 GPa für technischen Rubin angenommen. Nach den Untersuchungen von Cao *et. al.* [136] wird die Poissonzahl der BCN-Schichten mit 0,1 abgeschätzt.

Bei mit Acetylen zerstäubten Schichten mit hohem Kohlenstoffgehalt sind sowohl Schichthärte als auch maximale Flächenpressung am niedrigsten. Sie variiert von 400 GPa für einen Kohlenstoffanteil von etwa 78 at% bis 700 GPa für einen Kohlenstoffanteil von 35 at%. Bei den mit Graphit zerstäubten Schichten liegt die maximale Hertz'sche Flächenpressung zwischen etwa 500 GPa für einen Kohlenstoffanteil von 72 at% bis zu 900 GPa für einen Kohlenstoffgehalt von 22 at%. Ebenso korreliert die hohe Flächenpressung von 800 GPa bis 1000 GPa von HiPIMS-Schichten nahe der B_4CN_x- und BC_xN-Zusammensetzung mit der hohen Mikrohärte dieser Schichten (siehe Abb. 58 und Abb. 71).

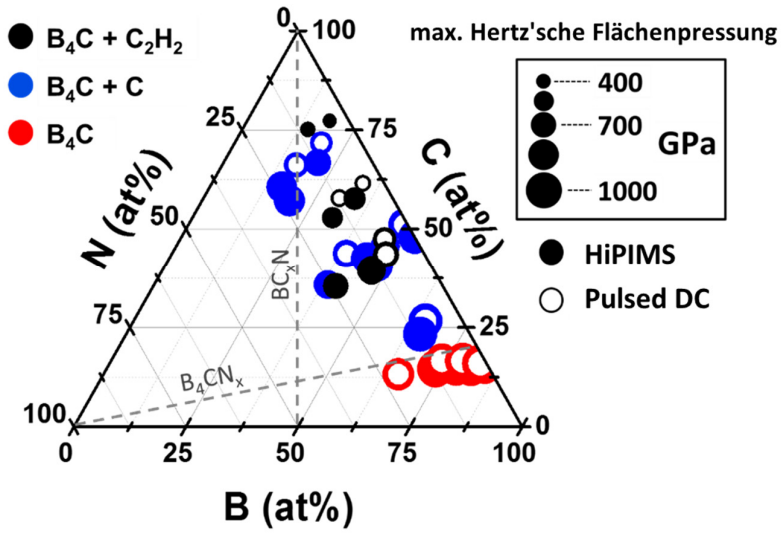


Abb. 71: Maximale Hertz'sche Flächenpressung zwischen BCN-Schicht und 2 mm Rubin-Kugel in Abhängigkeit der BCN-Zusammensetzung.

Betrachtet man das gesamte ternäre Diagramm in Abb. 70, kann man entlang der BC_xN- und der B_4CN_x-Komposition die niedrigsten Reibkoeffizienten feststellen. Da sich der Bereich der BC_xN-Zusammensetzung auch im Hinblick auf Härte und Temperaturstabilität als vielversprechend herausstellt, wird diese Komposition im Hinblick auf den Einfluss der Substratvorspannung untersucht. In diesem Versuch wird zur besseren Auflösbarkeit der Ergebnisse eine höhere Last von 200 mN statt 100 mN gewählt.

Die in Abb. 72 dargestellten Ergebnisse zeigen bei allen Varianten eine deutliche Verbesserung des Reibkoeffizienten, sobald die Schichten mit Substratvorspannung erzeugt werden. Bei Abscheidung ohne Substratvorspannung liegen die Reibkoeffizienten zwischen 0,3 und 0,43, wobei die mit HiPIMS und Graphit zerstäubte Schicht den niedrigsten Reibkoeffizienten aufweist. Die HiPIMS-Schicht mit Acetylen zeigt einen Reibkoeffizienten von 0,35. Die Schichten, die mit gepulsten Gleichstrom erzeugt wurden, zeigen die höchsten Werte, wobei die mit gepulsten Gleichstrom und Acetylen zerstäubte Schicht am schlechtesten abschneidet. Durch Anlegen von -100 V

wird der Reibkoeffizient der Schichten auf Werte von 0,13 bis 0,23 abgesenkt. Die im HiPIMS-Betrieb abgeschiedenen Schichten zeigen mit 0,13 die niedrigsten Reibkoeffizienten, die mit gepulstem Gleichstrom und Graphit erzeugte Schicht liegt bei 0,16 und die mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen abgeschiedene Schicht liegt mit 0,23 darüber. Insgesamt zeigt diese Probe den kontinuierlichsten Einfluss der Substratvorspannung auf den Reibkoeffizienten. Bei Substratvorspannungen zwischen 0 V und -250 V zeigt die im gepulsten Gleichstrommodus mit Acetylen erzeugte Schicht mit Werten über 0,2 signifikant höhere Reibkoeffizienten als die anderen Varianten, die bei Abscheidung mit Substratvorspannung immer unterhalb von 0,15 liegen. Der Reibkoeffizient der Variante mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen sinkt weiter mit steigender Substratvorspannung und ist bei -400 V vergleichbar mit den anderen Schichten. Die Reibkoeffizienten der mit HiPIMS oder mit gepulstem Gleichstrom und Graphit abgeschiedenen Schichten liegen unabhängig von der Höhe der Substratvorspannung zwischen 0,13 und 0,16. Die Variante mit HiPIMS und Graphit schneidet über den gesamten Substratvorspannungsbereich mit konstantem Reibkoeffizienten von 0,13 am besten ab, während die Varianten mit Acetylen bei Abscheidung mit Substratvorspannungen von -100 V oder -250 V Reibkoeffizienten oberhalb 0,2 aufweisen. Insgesamt zeigen alle Varianten mit einer Substratvorspannung von -400 V den geringsten Reibkoeffizienten von 0,13 bis 0,15.

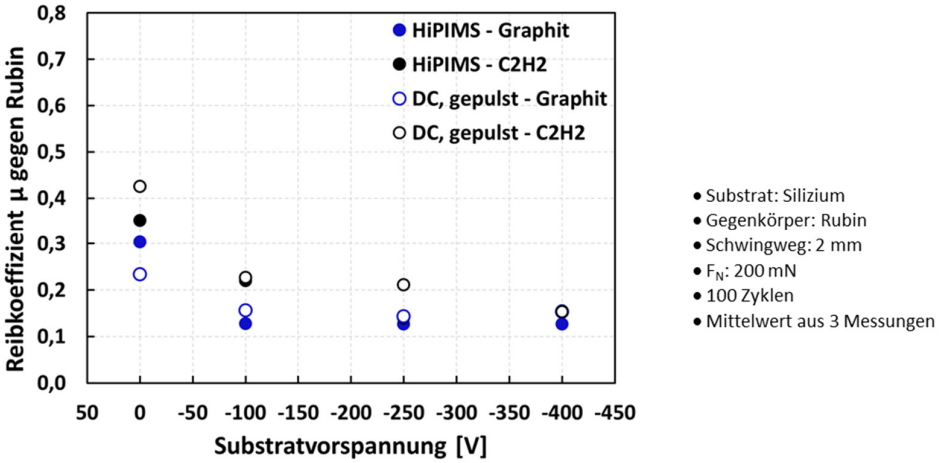


Abb. 72: Reibkoeffizient µ gemessen mit Rubin-Gegenkörper in Abhängigkeit der Substratvorspannung während der Beschichtung.

Die Flächenpressung der mit Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten variiert unter diesen Versuchsbedingungen zwischen 740 MPa und 880 MPa. Der Effekt der Substratvorspannung auf den Reibkoeffizienten lässt sich mit den oben verwendeten Testparametern herausstellen. Sowohl Rubin als Reibpartner als auch Silizium als Substrat für die Verschleißschutzschicht sind jedoch mit ihrer kristallinen Struktur und

ihren mechanischen Eigenschaften weit von den metallischen Werkstoffen der anvisierten Anwendung entfernt. Daher werden die Tests mit Beschichtung auf 100Cr6-Substraten und Gegenkörper aus 100Cr6 erneut durchgeführt (Abb. 73). Um eine Flächenpressung in einer ähnlichen Größenordnung zu erreichen, muss die Last auf 500 mN erhöht werden.

Zunächst wird der Reibkoeffizient von Stahl gegen Stahl geprüft, um einen Referenzwert mit unbeschichtetem Substrat zu erhalten. Der ermittelte Wert von 0,66 liegt nahe dem Literaturwert von 0,7 (Abb. 73, dargestellt in rot). Die mit BCN beschichteten, ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Proben senken den Reibkoeffizienten auf Werte zwischen 0,27 und 0,42, wobei die mit HiPIMS und Acetylen erzeugte Schicht den niedrigsten Wert erreicht und die HiPIMS-Schicht mit Graphit den höchsten. Bei den mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Proben schneidet ohne Substratvorspannung die Variante mit Graphit mit niedrigerem Reibkoeffizienten ab. Bei Abscheidung mit -100 V Substratvorspannung wird der Reibkoeffizient auf Werte zwischen 0,18 bis 0,29 abgesenkt, bei höherer Spannung von -250 V oder -400 V verringern sich die Reibkoeffizienten nicht weiter. Insgesamt zeigen die mit Acetylen zerstäubten Schichten über den gesamten Bereich der Substratvorspannung in diesem Test niedrigere Werte als die mit Graphit erzeugten. Die Flächenpressung liegt bei diesen Versuchsparametern zwischen 920 GPa und 1200 GPa.

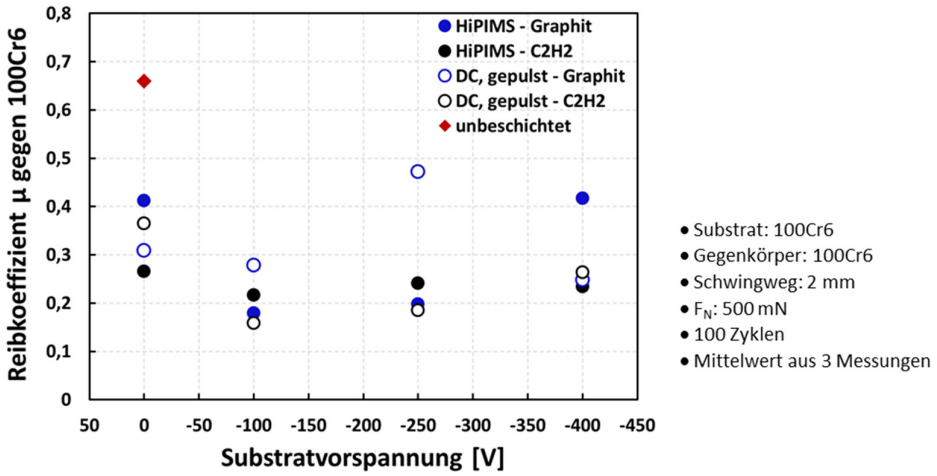


Abb. 73: Reibkoeffizient µ gemessen mit 100Cr6-Gegenkörper in Abhängigkeit der Substratvorspannung während der Beschichtung.

Bei beiden bisher betrachteten Versuchsparametern ist der Verschleiß des Gegenkörpers zu gering, um eine repräsentative Aussage über die mikrotribologischen Abrasionseffekte treffen zu können. Um den Gegenkörperverschleiß mit guter Vergleichbarkeit messen zu können, wird die für das Mikrotribometer maximal mögliche Last von 1200 mN gewählt und die Zahl der Zyklen auf 250 angehoben. In Abb. 74 ist gezeigt, dass der Gegenkörperverschleiß gegen 0 mm³ geht, wenn die Schichten ohne

Substratvorspannung abgeschieden werden. Bei den mit HiPIMS abgeschiedenen Schichten lässt sich ein kontinuierlicher Zusammenhang zwischen Gegenkörperverschleißvolumen und angelegter Substratvorspannung beobachten. Die mit HiPIMS und Graphit zerstäubten Schichten zeigen einen mit der Substratvorspannung stark ansteigenden Verschleiß der Gegenkörpers, mit einem maximalen Verschleißvolumen von 15 mm³ bei -400 V Substratvorspannung. Bei den mit Acetylen erzeugten HiPIMS-Schichten steigt der Gegenkörperverschleiß ebenfalls mit der Substratvorspannung an, erreicht aber einen Maximalwert von 3 mm³. Bei den im gepulsten Gleichstrommodus abgeschiedenen Schichten lässt sich kein kontinuierlicher Zusammenhang von Verschleiß und Substratvorspannung erkennen. Insgesamt bewegt sich der Verschleiß im gesamten untersuchten Bereich auf einem niedrigen Niveau von unter 5 mm³.

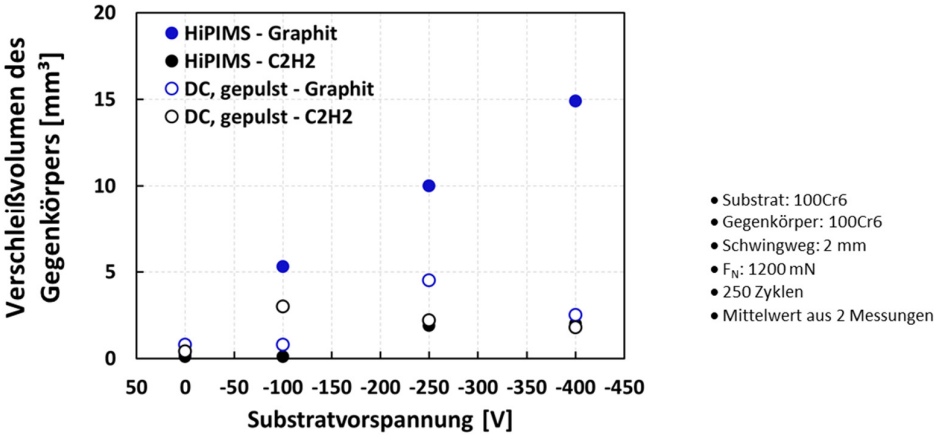


Abb. 74: Verschleißvolumen des 100Cr6-Gegenkörpers in Abhängigkeit der Substratvorspannung nach 250 Zyklen.

Betrachtet man den Verschleiß der Schichten, sind bei allen Varianten mit Substratvorspannung Aufschweißungen auf den Proben zu beobachten, während bei Abscheidung ohne Substratvorspannung die Beschichtung in der Reibspur ausgerieben wird (Abb. 75).

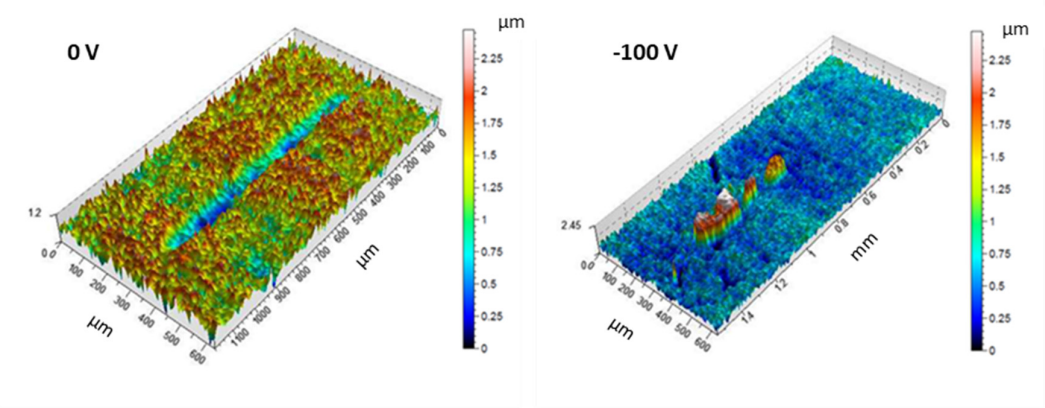


Abb. 75: Verschleißbild der Schichten nach 500 Zyklen gegen 100Cr6 abgeschieden mit HiPIMS und Graphit bei -100 V und ohne Substratvorspannung.

Eine weitere Möglichkeit zur Bewertung der Verschleißeigenschaften der Beschichtungen ist der Scratchtest. Die Ritzversuche wurden mit einem Diamanten mit 50 µm Spitzenradius durchgeführt, um vor allem die Widerstandsfähigkeit der Schichten zu prüfen und weniger die Haftanbindung und das Grundsubstrat zu belasten. Es wurden jeweils drei Ritze pro Substrat ausgeführt, in Abb. 76 ist pro Probe jeweils eine repräsentative Ritzspur der mit Graphit erzeugten Schichten dargestellt. Die optische Auswertung zeigt, dass bei den HiPIMS-Schichten bei der Variante ohne Substratvorspannung die höchste kritische Last von etwa 42 N zu beobachten ist. Während die mit -100 V oder -250 V erzeugten Schichten bei einer ähnlichen Last von etwa 35 N ausfallen, versagt die mit -400 V abgeschiedene Schicht bereits bei etwa 30 N. Bei den im gepulsten Gleichstrombetrieb abgeschiedenen Schichten schneidet dagegen die Variante ohne Substratvorspannung mit einer kritischen Last von etwa 30 N am schlechtesten ab. Die widerstandsfähigste Schicht dieses Tests ist die mit -100 V bei gepulstem Gleichstrom zerstäubte Schicht mit einer kritischen Last von etwa 50 N. Die mit höherer Substratvorspannung erzeugten Schichten schneiden schlechter ab und die kritische Last vermindert sich bei -400 V auf etwa 35 N.

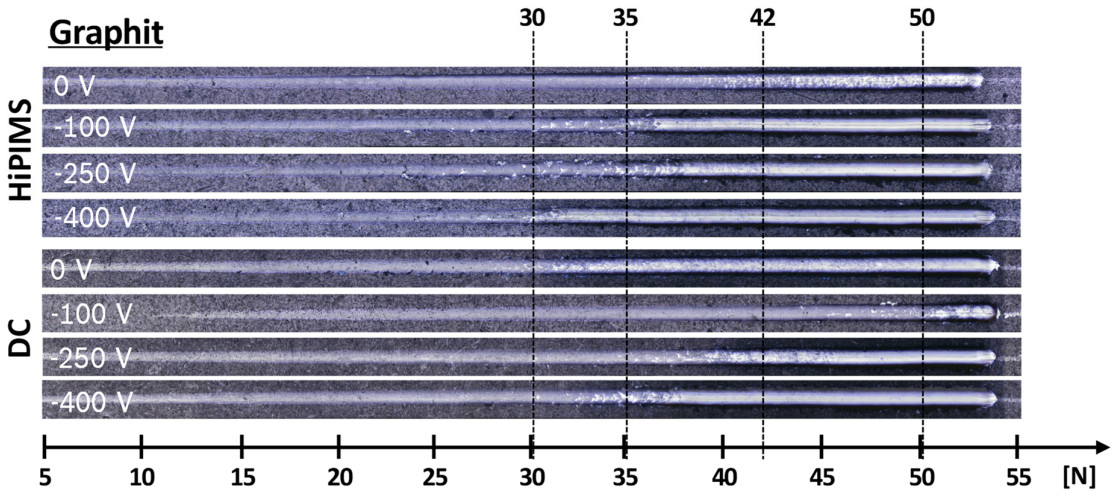


Abb. 76: Ritzspuren der mit Graphit zerstäubten Schichten bei progressiver Last von 5 - 55 N mit einem Diamanten mit 50 µm Spitzenradius.

Bei der optischen Auswertung der mit Acetylen zerstäubten Schichten (Abb. 77) zeigen sowohl im gepulsten Gleichstrom- als auch im HiPIMS-Modus die mit -250 V Substratvorspannung erzeugten Proben den höchsten Verschleißwiderstand im Scratchtest. Zudem sind bei beiden Abscheidemethoden bei -100 V am Rand der Ritzspur starke Ausbrüche zu beobachten, die bei -250 V nicht auftreten. Bei -400 V sind besonders am Beginn und im mittleren Bereich der Spur bei beiden Varianten wieder kleinere Ausbrüche am Spurrand zu sehen. Bei den ohne Substratvorspannung im HiPIMS-Modus zerstäubten Schichten ist die Ritzspur vergleichbar mit der Ritzspur der Schichten, die bei -400 V abgeschieden sind. In beiden Fällen ist die Spur bei einer Last von etwa 35 N freigelegt. Bei -100 V beginnt die Schicht bereits bei 15 N am Rand auszubrechen, bei etwa 29 N liegt die Spur komplett frei. Bei der besten Variante mit -250 V liegt die kritische Last bei 45 N.

Bei den mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten ist die Spur bei Abscheidung ohne Substratvorspannung zwar am Ende nicht vollständig freigelegt, zeigt aber über den gesamten Lastbereich starke Ausbrüche am Spurrand. Bei der Variante mit -100 V beginnen die Ausbrüche am Spurrand erst bei etwa 15 N, dafür ist die Schicht bei 29 N komplett ausgerieben. Die mit gepulsten Gleichstrom bei -250 V Substratvorspannung zerstäubten Schichten zeigen ein kontinuierliches Ausreiben der Schicht in der Spur, die ab etwa 50 N komplett freiliegt. Die Beschichtung, die mit -400 V erzeugt wurde, zeigt zu Beginn und im mittleren Bereich kleinere Ausbrüche als bei 0 V oder -100 V, die Ritzspur ist aber wie auch bei -100 V ab 29 N komplett freigelegt.

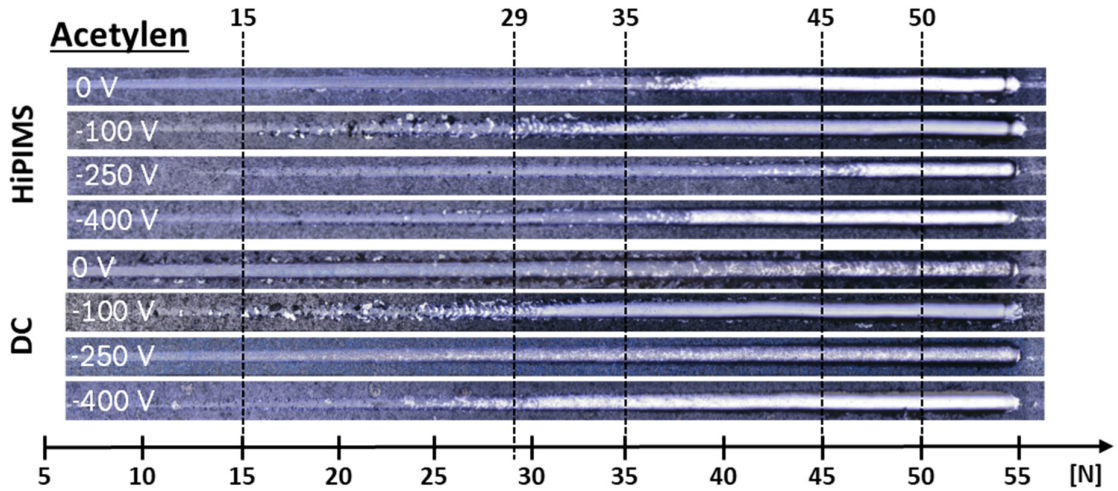


Abb. 77: Ritzspuren der mit Acetylen zerstäubten Schichten bei progressiver Last von 5 – 55 N mit einem Diamanten mit 50 µm Spitzenradius.

Bei den Versuchen im SRV4-Schwingverschleißtester mit EN590 Diesel als Schmierstoff zeigt sich kein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen BCN-Beschichtungen auf den Reibkoeffizienten (Abb. 78). Zum Vergleich ist auch eine für den Anwendungsbereich typische DLC-Schicht (schwarze Linie in Abb. 78) dargestellt, deren Reibkoeffizient nach etwa 50% der Testdauer noch einmal deutlich abfällt.

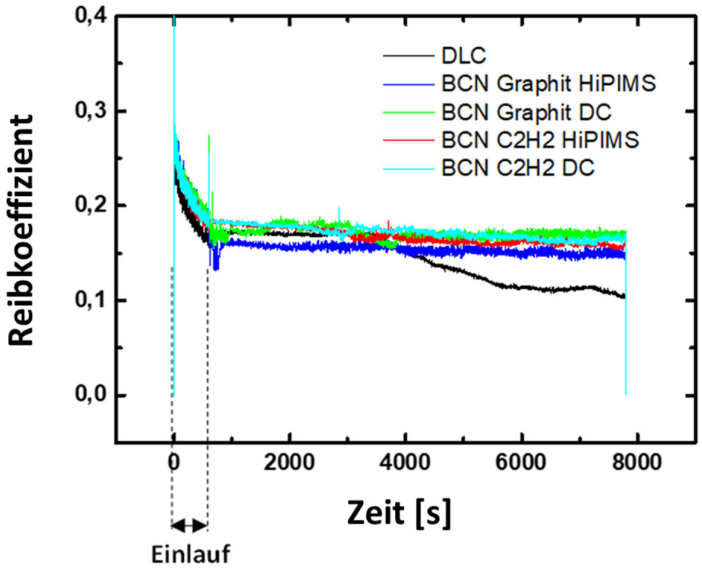


Abb. 78: Reibkoeffizient in Abhängigkeit der Zeit der mit Substratvorspannung (s. Tab. 6) abgeschiedenen BCN-Schichten im Vergleich mit einer DLC-Schicht unter Dieselschmierung (EN590) getestet bei 40 N und 40 Hz.

Bei der Betrachtung der Verschleißspuren der Schichten in Abb. 79 zeigt sich bei den mit HiPIMS zerstäubten Schichten eine tiefere Verschleißspur als bei den mit gepulstem

Gleichstrom abgeschiedenen Beschichtungen. Zudem ist die Verschleißtiefe bei den mit Acetylen erzeugten Schichten geringer als bei den Varianten, die mit Graphit zerstäubt wurden.

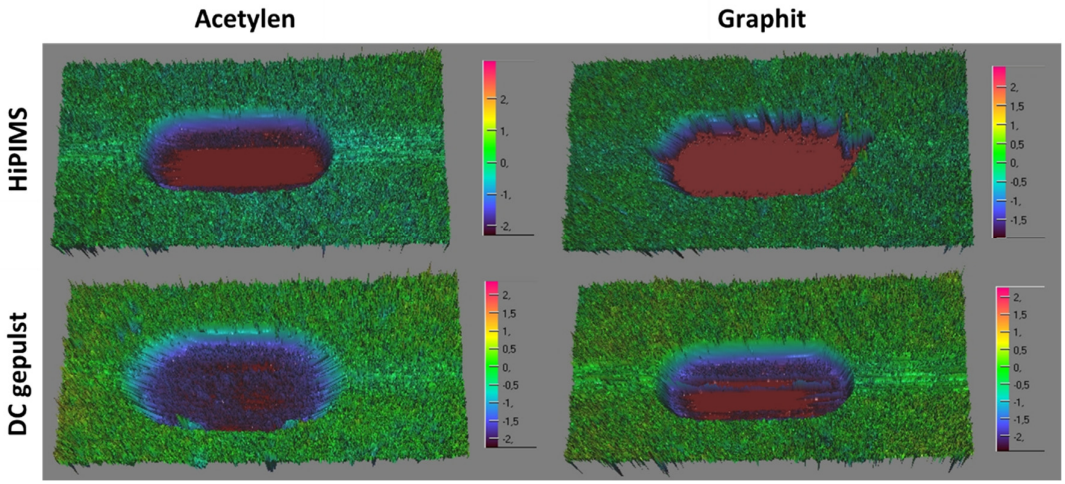


Abb. 79: Verschleißspuren der BCN-Schichten nach 10 Min. Einlauf und 30 Min. Schwingverschleiß unter Dieselschmierung bei 40 N, 40 Hz und einem Schwingweg von 2 mm.

DLC-Referenz

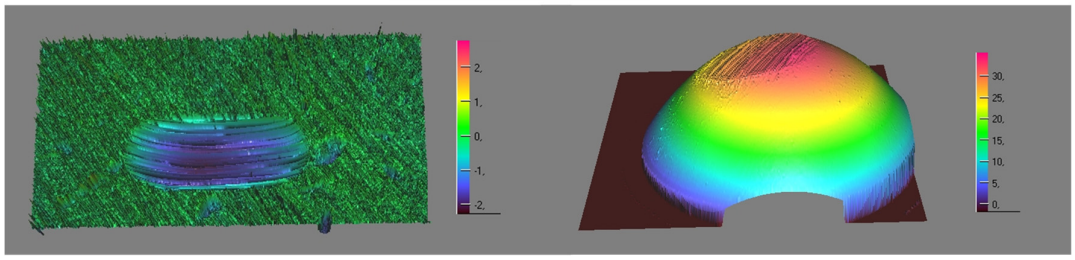


Abb. 80: Verschleißspur der DLC-Referenzschicht nach 10 Min. Einlauf und 30 Min. Schwingverschleiß unter Dieselschmierung bei 40 N, 40 Hz und einem Schwingweg von 2 mm (l.) und Gegenkörperverschleiß der 100Cr6-Kugel (r.).

Im direkten Vergleich mit der DLC-Referenzschicht in Abb. 80 zeigen alle BCN-Schichten eine höhere Verschleißtiefe.

8.2 Diskussion

Die ungeschmierten SRV4-Verschleißtests in Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung (Abb. 65) ergeben, dass Schichten der B_4CN_x-Zusammensetzung sehr hohe Reibkoeffizienten oberhalb dem Reibkoeffizienten des Systems Stahl gegen Stahl (μ = 0,7) zeigen. Die Schichten verhalten sich sehr abrasiv gegenüber dem 100Cr6-Gegenkörper. Es treten bereits zu Beginn der Belastung großflächige Aufschweißungen

des Gegenkörpermaterials auf den Schichten auf, so dass eine große Kontaktfläche entsteht, die bei Verscherung des Gegenkörpermaterials auf den Schichten mit dem Material der Kugel zu sehr hohen Reibwerten und Verschleißraten führen. Durch die Verschweißung von Schicht und Gegenkörpermaterial und die vergrößerte Kontaktfläche wirkt sich ein hoher Anteil der Kraft bis tief in die Beschichtung aus und führt dazu, dass die Schichtstruktur ausreißt und die Schicht rasch abgetragen wird.
Bei einem Kohlenstoffgehalt der Schichten von über 40 at% sind die Reibkoeffizienten der BCN-Schichten deutlich niedriger als die der Schichten mit B_4CN_x-Zusammensetzung. Es zeigt sich hier aber dasselbe Verschleißverhalten und ein rasches Versagen der Beschichtung. Bei den Versuchen, die mit EN590 Diesel als Schmierstoff durchgeführt wurden (Abb. 68), sind unabhängig von der Schichtzusammensetzung Reibkoeffizienten um 0,2 zu beobachten. Das System ist also primär durch den Schmierstoff bestimmt. Es zeigt sich allerdings ein mit den trockenen Bedingungen vergleichbares Verschleißverhalten und die damit verbundene, im Vergleich zu der DLC-Referenz, deutlich geringere Lebensdauer.
Die mikrotribologischen Versuche unter geringerer Last mit Rubin als Gegenkörper (Abb. 70) sollen dem abrasiven Verschleißverhalten entgegenwirken und in Verbindung mit geringerer Last Testbedingungen bieten, die ein besseres Verständnis des tribologischen Systems ermöglichen. Die Schichten mit B_4CN_x-Zusammensetzung und einem Kohlenstoffgehalt von etwa 18 at% zeigen auch unter diesen Versuchsbedingungen vergleichsweise hohe Reibkoeffizienten zwischen 0,6 und 1,0, bei den Schichten mit einem Kohlenstoffgehalt über 25 at% liegen sie unterhalb 0,4. Eine Ausnahme bilden hier zwei Proben, die mit Acetylen im gepulsten Gleichstrommodus zerstäubt wurden und trotz eines Kohlenstoffanteils von etwa 60 at% Reibkoeffizienten von 0,6 bis 0,8 aufweisen. Eine mit HiPIMS erzeugte Schicht mit ähnlicher Zusammensetzung zeigt ebenfalls einen vergleichsweise hohen Reibkoeffizienten von 0,35, während alle HiPIMS-Schichten mit über 25 at% Kohlenstoff einen Reibkoeffizienten kleiner 0,2 zeigen. Diese Beobachtung legt nahe, dass diese Zusammensetzung für das tribologische Verhalten ungünstige Bedingungen liefert, die durch die Abscheidung im HiPIMS-Betrieb aber zum Teil kompensiert werden können. Entlang den BC_xN- und BCN_x-Kompositionen sind unabhängig von der Abscheidemethode und der Art der Kohlenstoffquelle ausschließlich niedrige Reibkoeffizienten unter 0,2 zu beobachten. Die errechnete maximale Hertz'sche Flächenpressung (Abb. 71) zeigt innerhalb der einzelnen Varianten, Zerstäubung mit Graphittarget oder Acetylen im Prozessgas, eine Korrelation mit dem Kohlenstoffgehalt der Beschichtungen, wobei jeweils bei einem höheren Kohlenstoffanteil in der Schicht die kalkulierte Flächenpressung geringer ist. Des Weiteren ist die berechnete maximale Flächenpressung der mit HiPIMS beschichteten Proben bei ähnlicher Zusammensetzung höher als bei den mit gepulstem Gleichstrom

abgeschiedenen Schichten. Diese Beobachtung korreliert auch mit der Mikrohärte der Proben (Abb. 58).

Mit der Wahl von Rubin als Gegenkörper lässt sich die Streuung der tribologischen Ergebnisse deutlich verringern und es können geeignete Schichtkompositionen für weitere Experimente eingegrenzt werden: Da die BC_xN-Zusammensetzung auch im Hinblick auf Härte und Temperaturbeständigkeit vielversprechende Ergebnisse liefert, wurde diese Komposition für Beschichtungsversuche mit Substratvorspannung ausgewählt.

Da die ersten mikrotribologischen Versuche die Eigenschaften der mit Substratvorspannung erzeugten Schichten nicht gut auflösen, wurde die normale Last von 100 mN auf 200 mN angehoben. Die ohne Substratvorspannung zerstäubten Schichten (Abb. 72) zeigen bei diesen Parametern etwas höhere Reibkoeffizienten zwischen 0,3 und 0,42, im Vergleich zu 0,2 oder niedriger bei 100 mN Testlast (Abb. 70). Dies ist plausibel, da bei allen Proben reiner Schichtabrieb, aber keine Übertragung von Gegenkörpermaterial auf die Schichten zu beobachten ist. So entsteht durch die höhere Last eine breitere Reibspur und durch die vergrößerte Kontaktfläche wird der Reibkoeffizient erhöht. Die Reibkoeffizienten der Schichten, die mit Acetylen im gepulsten Gleichstrommodus zerstäubt wurden, reagieren im Vergleich zu den anderen Abscheidungsvarianten nur geringfügig auf die Erhöhung der Substratvorspannung. Alle anderen Schichtvarianten zeigen eine rasche Abnahme des Reibkoeffizienten schon bei -100 V, die im gesamten untersuchten Bereich der Substratvorspannung zu beobachten ist.

Korreliert man diese tribologischen Ergebnisse mit den Untersuchungen zur Schichthärte (Abb. 63), lässt sich kein unmittelbarer Zusammenhang erkennen. Hier reagieren die mit Acetylen im gepulsten Gleichstrombetrieb zerstäubten Schichten mit einer raschen Zunahme der Schichthärte und ab einer Substratvorspannung von -250 V mit Schichtversagen durch Abplatzungen durch hohe intrinsische Druckspannungen. Bei Abscheidung mit -100 V Substratvorspannung reagieren diese Schichten stark auf thermische Auslagerung (Abb. 92), was mit einem höheren Wasserstoffgehalt in den Schichten korreliert, der auch aus der Basislinie der Raman-Spektren (Abb. 55) abgeschätzt werden kann. Ein höherer Wasserstoffgehalt in den Schichten führt unter trockenen Bedingungen bei tribologischen Anwendungen zu einer Verminderung des Reibwerts, da durch den Energieeintrag der mechanischen Belastung der Wasserstoff mit Luftsauerstoff reagieren kann und einen Tribofilm bildet, der den Reibkoeffizienten vermindert [70]. Die Ergebnisse zeigen bei Beschichtungen mit höherem Wasserstoffgehalt, die im gepulsten Gleichstrombetrieb mit Acetylen abgeschieden wurden, jedoch keine maßgeblich geringeren Reibkoeffizienten.

Bei den mit Graphit und gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten ist bemerkenswert, dass schon bei geringer Substratvorspannung von -100 V ein starker

Abfall des Reibkoeffizienten von 0,38 auf 0,16 zu beobachten ist. Die Mikrohärte der Schichten verändert sich aber durch die Abscheidung mit Substratvorspannung in dem betrachteten Bereich aufgrund des geringen Duty-cycle nicht signifikant und auch die thermische Stabilität der Schichten verändert sich durch die Substratvorspannung nicht (Abb. 87).

Bei den mit HiPIMS abgeschiedenen Schichten ist bei den Varianten mit Graphittarget und Acetylen im Prozessgas ein deutlicher Abfall des Reibkoeffizienten beim Zerstäuben mit Substratvorspannung zu sehen, während sich die Mikrohärte im Fall der Abscheidung mit Acetylen auf einem etwas niedrigeren Niveau bewegt. Die mikrotribologisch ermittelten Reibkoeffizienten gegen Rubin zeigen insgesamt keine direkte Verbindung zur Mikrohärte der Schichten.

Nachdem die Schichten mit Rubin als Gegenkörper ohne störende Einflüsse durch Aufschweißungen charakterisiert werden können, werden die Testbedingungen denen der realen Anwendungen angenähert und es wird 100Cr6 als Substrat und Gegenkörper getestet (Abb. 73). Die Last wird auf 500 mN erhöht, um eine ähnliche Flächenpressung zu erreichen.

Bei dem Test mit einer unbeschichteten Probe ergibt sich der aus der Literatur bekannte Reibkoeffizient von etwa 0,7 [137]. Die Beschichtung führt auch ohne Anlegen von Substratvorspannung zu einer Absenkung des Reibkoeffizienten auf 0,26 bis 0,42 und entspricht in etwa den Werten, die gegen Rubin beobachtet werden. Bei den Tests mit 100Cr6 als Gegenkörper lässt sich jedoch nicht bei allen Schichtvarianten eine weitere Abnahme der Reibkoeffizienten durch Anlegen von Substratvorspannung erreichen. Insgesamt liegen die Werte hier höher – zwischen 0,18 und 0,38 – und zeigen eine deutlich größere Streuung. Die größte Streuung ist bei den mit Graphit und gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten zu beobachten.

Bei einer Substratvorspannung von -250 V liegt der Reibkoeffizient bei 0,38, höher als bei Abscheidung ohne Substratvorspannung mit 0,31. Insgesamt ergibt sich hier eine Varianz der Reibkoeffizienten in der Größenordnung des anzunehmenden Messfehlers. Diese Annahme korreliert mit der geringen Härtezunahme durch Abscheidung mit Substratvorspannung (Abb. 63). Sowohl Schichthärte als auch tribologisches Verhalten der Schichten hängen aufgrund des geringen Duty-cycles nicht von der Substratvorspannung ab. Ähnliches Verhalten ist bei den mit Acetylen abgeschiedenen HiPIMS-Schichten zu beobachten. Die Reibkoeffizienten verringern sich geringfügig mit angelegter Substratvorspannung, von 0,28 bis 0,36 bei 0 V auf Werte zwischen 0,22 und 0,25 bei einer Substratvorspannung von -100 V bis -400 V. Bei diesen Schichten ist ebenfalls ein vergleichsweise geringer Einfluss der Substratvorspannung auf die Schichthärte zu beobachten und es ist zu vermuten, dass die maximale Härte dieser Schichtvariante bei noch höherer Substratvorspannung erreicht wird.

Die mit Graphit zerstäubten HiPIMS-Schichten und die mit Acetylen und gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Proben zeigen zwar bei Abscheidung ohne Substratvorspannung die höchsten Reibkoeffizienten. Durch Anlegen von Substratvorspannung senken sich die Reibkoeffizienten dieser Schichtvarianten jedoch auch am deutlichsten ab. Dies korreliert mit den Untersuchungen zur Mikrohärte, die bei diesen Schichten bei höherer Substratvorspannung am deutlichsten ansteigt. Beide Schichttypen zeigen bei -400 V eine leichte Erhöhung der Reibkoeffizienten, die darauf hindeutet, dass die durch die Substratvorspannung ansteigende Härte oder die intrinsischen Druckeigenspannungen in den Schichten beginnen, negative Auswirkungen zu haben. Insgesamt zeigen unter diesen Bedingungen die Schichten mit einer plastischen Härte zwischen 15 GPa und 22 GPa die niedrigsten Reibkoeffizienten. Dieser Zusammenhang war mit Rubin als Gegenkörper nicht erkennbar. Bei den mit Acetylen zerstäubten HiPIMS-Schichten wäre es daher möglich, dass mit höherer Substratvorspannung eine noch höhere Schichthärte und ein niedrigerer Reibkoeffizient erreicht werden kann.

Die Schwingverschleißtests unter Dieselschmierung mit EN590 zeigen vergleichbare Reibkoeffizienten, die auch nach dem Ausreiben der Schichten konstant bleiben, so dass davon auszugehen ist, dass das System rein vom Schmierstoff bestimmt wird. Der Verschleißwiderstand der mit Acetylen abgeschiedenen Schichten ist in diesem Test höher als der Verschleißwiderstand der mit Graphit erzeugten Varianten. Die Variante, die mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen erzeugt wurde, zeigt in dem Test unter Dieselschmierung den höchsten Verschleißwiderstand.

9 HOCHTEMPERATURBESTÄNDIGKEIT

Die Auslagerung unter oxidierenden Bedingungen von Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hat Schichten nahe der B_4CN_x- und BC_xN-Zusammensetzung als besonders vielversprechend für weitere Tests herausgestellt, wobei die mit Acetylen abgeschiedenen Schichten zunächst eine deutlich geringere thermische Beständigkeit zeigen als die nicht reaktiv zerstäubten. Die Beschichtungen, die mit Acetylen ohne Substratvorspannung abgeschieden wurden, zersetzen sich nach Auslagerung bei 300 °C bereits vollständig. Wesentlicher Mechanismus der thermischen Degradation ist die Bildung von Boroxid, das bei erhöhter Temperatur an der Oberfläche und in Kavitäten entsteht, verdampft und poröse Schichten mit geringerer Schichtdicke zurücklässt. Es wird also in den folgenden Untersuchungen die verbleibende Restschichtdicke nach Auslagerung mit der thermischen Beständigkeit der Schichten assoziiert.
Die Auslagerung der mit Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten an Luft und unter Stickstoff ergibt, dass sich eine Substratvorspannung positiv auf die Temperaturbeständigkeit des BCN auswirkt. Bei den mit Acetylen und gepulstem Gleichstrom zerstäubten Proben führt eine Substratvorspannung von mehr als -100 V zu hohen intrinsischen Druckspannungen mit Schichtversagen und geringem Oxidationswiderstand der Schichten. Die höchste thermische Belastbarkeit zeigen die mit Acetylen zerstäubten HiPIMS-Schichten, abgeschieden bei -400 V Substratvorspannung nach Auslagerung in Stickstoffatmosphäre.

9.1 ERGEBNISSE

Nach Auslagerung der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten bei 300 °C für 10 h unter Raumluft wird mittels Kalottenschliff die verbliebene Schichtdicke ermittelt. In Abb. 81 ist über die Größe der Messpunkte die Restschichtdicke in Prozent in Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung dargestellt. Es zeigt sich, dass alle mit HiPIMS abgeschiedenen Schichten eine deutlich höhere Restschichtdicke aufweisen als die im gepulsten Gleichstrommodus zerstäubten Schichten. Bei den HiPIMS-Proben liegt die Schichtdicke nach dem Auslagern zwischen 20 % und 100 %, während die Restschichtdicke der Schichten, die im gepulsten Gleichstrombetrieb abgeschieden wurden, nur 10 % bis 20 % beträgt. Bei einem Vergleich mit Abb. 58 fällt auf, dass die Proben mit der besten Temperaturstabilität die gleichen Zusammensetzungen aufweisen wie die Schichten mit der höchsten Härte. In beiden Fällen sind die Schichten im HiPIMS-Modus abgeschieden und die Zusammensetzung liegt nahe der B_4CN_x- oder BC_xN-Komposition. Die schwarzen Kreuze zeigen die Zusammensetzung der mit Acetylen

zerstäubten Schichten, die alle nach der Auslagerung bei 300 °C nach 10 h vollständig zersetzt sind.

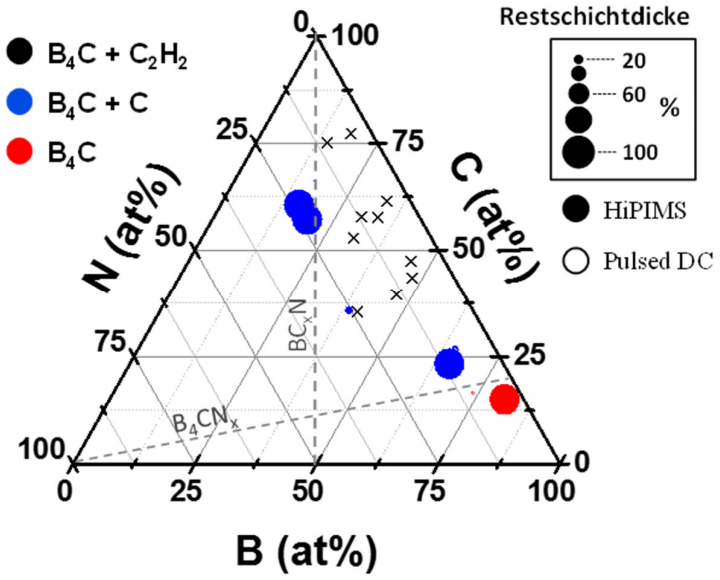


Abb. 81: Restschichtdicke der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten in % nach 10 h Auslagerung bei 300 °C an Luft.

Um die thermische Beständigkeit der mit Acetylen zerstäubten Schichten in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und der Zerstäubungsmethode bewerten zu können, wurde eine weitere Temperaturauslagerung bei geringerer Temperatur (150 °C für 10 h an Atmosphäre) durchgeführt. In Abb. 82 ist die Restschichtdicke dieser mit Acetylen abgeschiedenen Schichten in Prozent in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Zerstäubungsmethode dargestellt. Es zeigt sich auch hier, dass bei den mit HiPIMS zerstäubten Schichten bei ähnlicher Zusammensetzung eine höhere Schichtdicke von 85 % bis 100 % der Ausgangsschichtdicke verbleibt, während bei den mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Proben die Restschichtdicke zwischen 20 % und 100 % liegt. Bei den mit HiPIMS und Acetylen zerstäubten Schichten lässt sich wenig Einfluss der Zusammensetzung auf die thermische Beständigkeit erkennen, da alle HiPIMS-Schichten durch die Auslagerung bei 150 °C nur sehr wenig oder gar keine Schichtdicke verlieren. Bei den mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Proben zeigen die Schichten mit höherem Kohlenstoffgehalt die höchste Temperaturstabilität. Während bei Schichten mit unter 50 at% Kohlenstoff 20 % bis 50 % Restschichtdicke verbleibt, haben die Schichten mit etwa 60 at% Kohlenstoff noch 80 % bis 100 % ihrer ursprünglichen Schichtdicke.

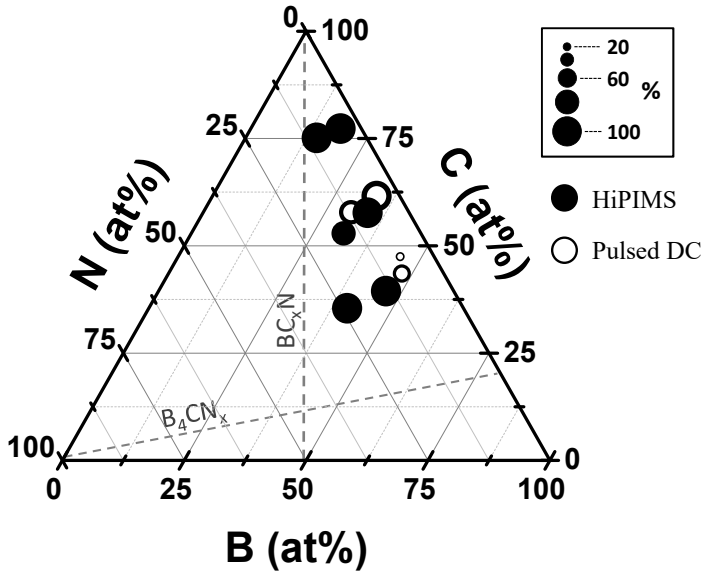


Abb. 82: Restschichtdicke der mit Acetylen ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten in % nach 10 h Auslagerung bei 150 °C an Luft.

Um den Mechanismus der thermischen Degradation der Schichten besser zu verstehen, werden die ausgelagerten Proben mit XPS untersucht und die Spektren mit denen der nicht ausgelagerten Proben verglichen. Abb. 83 zeigt die XPS-Signale der Schichtbestandteile – Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff – vor und nach der Auslagerung von je einer mit HiPIMS und einer mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schicht. Vergleicht man die Signale der Schichten vor der Auslagerung, fällt auf, dass das Kohlenstoffsignal der mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schicht gegenüber dem Signal der HiPIMS-Probe zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Außerdem zeigt die mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedene Schicht bei ansonsten gleichen Beschichtungsparametern einen signifikant höheren Sauerstoffanteil, während die HiPIMS-Beschichtung fast gar keinen Sauerstoff enthält. Die Betrachtung der Signale nach thermischer Auslagerung zeigt, dass sich das Kohlenstoffsignal beider Schichten zu höheren Bindungsenergien hin verschiebt. Bei beiden Proben ist ein Anstieg des Sauerstoffsignals zu beobachten. Bei der mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Probe ist der Anstieg jedoch deutlich ausgeprägter als bei der HiPIMS-Schicht. Des Weiteren entwickelt sich bei der im gepulsten Gleichstrom abgeschiedenen Probe neben dem Borsignal bei 189,4 eV der oxidische Peak bei 192,8 eV, was auf die Formation von B_2O_3 hinweist. Die Ausbildung des oxidischen Borsignals ist bei der mit HiPIMS zerstäubten Schicht nur im Ansatz zu beobachten, hier ist jedoch die Verschiebung des Kohlenstoffsignals zu höheren Bindungsenergien ausgeprägter als bei der mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Probe.

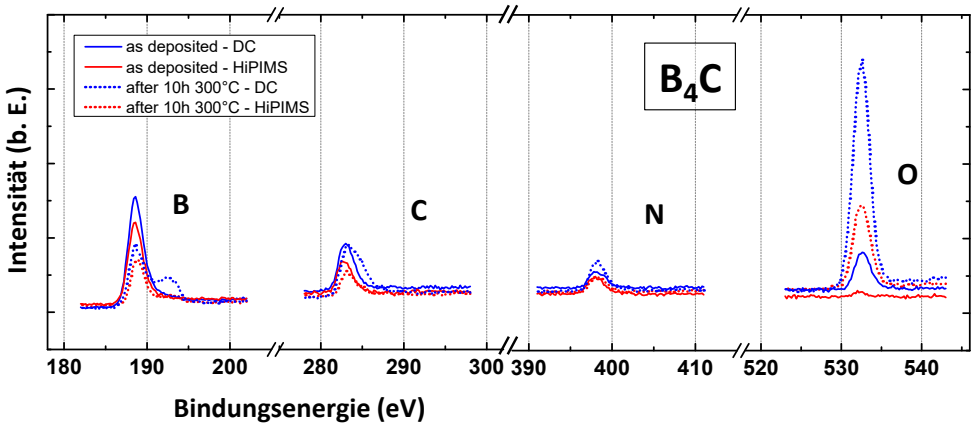


Abb. 83: XPS-Signale für B, C, N und O von zwei mit B_4C zerstäubten Schichten vor und nach Auslagerung bei 300 °C für 10 h.

Vergleicht man die Signale der mit B_4C und Graphit abgeschiedenen Schichten (Abb. 84) mit denen, die nur aus B_4C zerstäubt wurden (Abb. 83), erkennt man eine leichte Verschiebung des Borsignals zu höheren Bindungsenergien. Des Weiteren ist eine Verschiebung des Kohlenstoffsignals zu höheren Bindungsenergien und das ausgeprägtere Sauerstoffsignal der mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten auffällig. Nach Auslagerung der mit B_4C und Graphit zerstäubten Schichten zeigen sowohl die mit gepulstem Gleichstrom als auch die mit HiPIMS abgeschiedene Schicht jeweils eine deutliche Verschiebung des Borsignals zu oxidischer Bindungsstruktur und einen signifikanten Anstieg des Sauerstoffsignals. Auch hier ist für beide Schichttypen nach Auslagerung die Verschiebung des Kohlenstoffsignals zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Im Vergleich zu den Schichten, die mit B_4C zerstäubt wurden, sieht man bei den Schichten mit B_4C und Graphit nach der Auslagerung auch eine deutliche Reduktion des Stickstoffsignals. Insgesamt zeigen die mit B_4C und Graphit im HiPIMS-Betrieb erzeugten Schichten nach dem Ausheizen weniger Veränderungen in der Bindungsstruktur als die mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Proben.

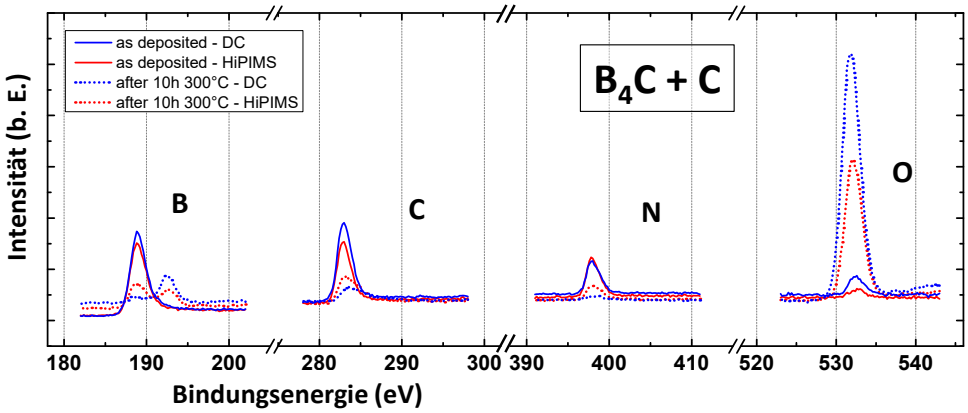


Abb. 84: XPS-Signale für B, C, N und O von zwei mit B_4C und Graphit zerstäubten Schichten vor und nach Auslagerung bei 300 °C für 10 h.

Beim Zerstäuben mit Acetylen ist davon auszugehen, dass ein signifikanter Anteil Wasserstoff in die Schichten eingebracht wird. Wasserstoff lässt sich jedoch mit XPS nicht unmittelbar untersuchen, da die 1s-Elektronen in diesem Fall Valenzelektronen sind und an der chemischen Bindung teilhaben [112]. Betrachtet man die XPS-Signale der mit Acetylen zerstäubten Schichten (Abb. 85) im Vergleich zu den Proben, die mit Graphit erzeugt wurden (Abb. 84), erkennt man eine deutliche Verschiebung der Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffsignale zu höheren Energien. Das Borsignal liegt bei den mit Acetylen zerstäubten Schichten bei einer Bindungsenergie von etwa 190 eV, bei den aus B_4C erzeugten Schichten (Abb. 83) liegt es bei 189,4 eV. Das Kohlenstoffsignal der mit Acetylen und gepulstem Gleichstrom zerstäubten Proben ist gegenüber dem der anderen Schichten von etwa 282,8 eV zu 283,8 eV verschoben. Bei den mit HiPIMS zerstäubten Schichten ist das Kohlenstoffsignal sogar noch stärker verschoben und liegt bei 285,0 eV. Das Stickstoffsignal liegt bei den mit Acetylen im HiPIMS-Betrieb erzeugten Proben bei 398,3 eV gegenüber 397,8 eV bei den mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Beschichtungen. Auch hier ist wie bei den anderen Beschichtungsvarianten der Sauerstoffgehalt der mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Probe höher als bei der HiPIMS-Schicht. Betrachtet man nun die Signale nach Auslagerung bei 150 °C für 10 h, zeigt sich eine deutliche Verringerung des Borsignals. Im Gegensatz zu den mit Graphit zerstäubten Schichten (Abb. 84) ist hier jedoch die Ausbildung des oxidischen Borsignals bei 192,8 eV nicht zu beobachten. Das Kohlenstoff- und Stickstoffsignal der mit Acetylen zerstäubten Schichten verschiebt sich nach dem Ausheizen noch weiter zu höheren Bindungsenergien. Dieser Effekt ist für beide Elemente bei den HiPIMS-zerstäubten Schichten ausgeprägter. Wie schon zuvor bei den mit B_4C mit und ohne Graphit zerstäubten Proben steigt das Sauerstoffsignal der mit gepulstem Gleichstrommodus erzeugten Schichten stärker an als bei den HiPIMS-Proben.

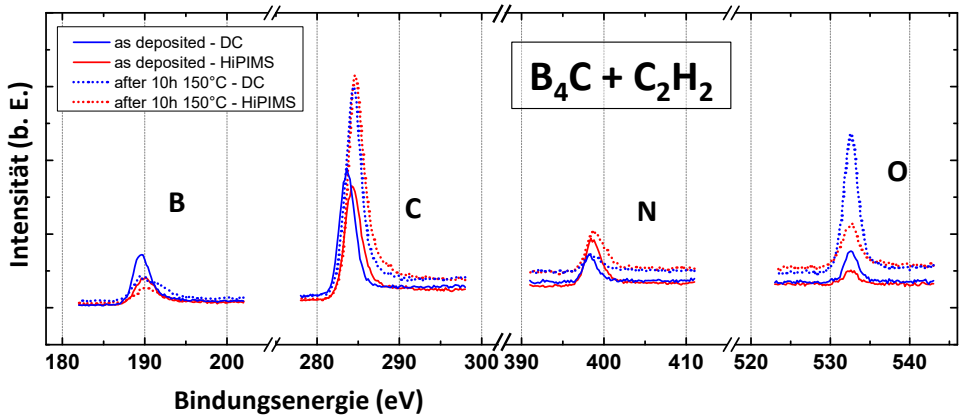


Abb. 85: XPS-Signale für B, C, N und O von zwei mit B_4C und C_2H_2 zerstäubten Schichten vor und nach Auslagerung bei 150 °C für 10 h.

Bei der Untersuchung der mit Acetylen zerstäubten und ausgeheizten Proben ist außerdem ein bemerkenswerter Anstieg des Kohlenstoffsignals nach der Auslagerung bei 150 °C zu beobachten. Daraufhin wurden XPS-Tiefenprofile der Schichten aufgenommen, die bei den mit Acetylen zerstäubten Schichten eine Anreicherung des Kohlenstoffs an der Schichtoberfläche zeigen, die bei Proben, die mit Graphit erzeugt wurden, nicht zu beobachten ist (Abb. 86).

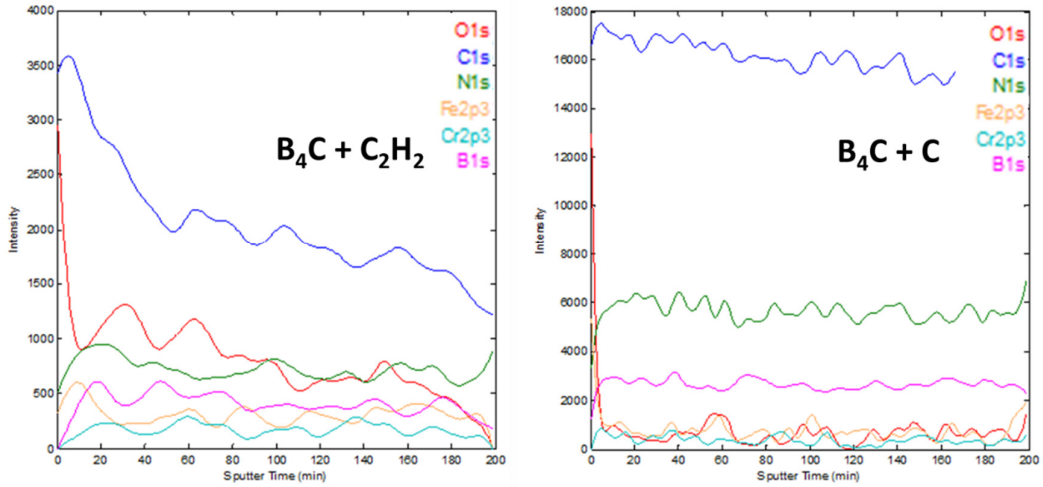


Abb. 86: XPS-Tiefenprofile von BC_4N nach thermischer Auslagerung zerstäubt mit Acetylen (links) oder Graphit (rechts).

Nach Identifizierung der BC_xN-Komposition als vielversprechendste Zusammensetzung und Durchführung der Versuche mit Substratvorspannung wurden die thermischen Auslagerungsversuche auch für diese Schichten durchgeführt. Alle Schichten wurden jeweils im gleichen Prozess für 10 h bei konstanter Temperatur an Luft ausgelagert.

Der Vergleich der mit Graphit abgeschiedenen Schichten mit unterschiedlichen Substratvorspannungen zeigt unterschiedliches Verhalten von mit HiPIMS und mit

gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten nach Auslagerung. Die mit HiPIMS zerstäubten Schichten verlieren über den Großteil des Temperaturbereichs unabhängig von der Substratvorspannung in ähnlichem Ausmaß an Schichtdicke (Abb. 87). Nach Auslagerung bei 300 °C liegt die Schichtdicke noch im Bereich der Gesamtschichtdicke von etwa 2,4 µm, nach Tempern bei 400 °C ist die Schichtdicke auf etwa 33 % abgesunken. Bei 450 °C sind die Schichten bereits stark angegriffen, eine Variante ist bereits vollständig zersetzt, bei den anderen liegt die Restschichtdicke zwischen 0,2 µm und 0,5 µm. Bei den mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten scheint die nach Auslagerung bei 300 °C verbleibende Schichtdicke direkt mit der verwendeten Substratvorspannung zusammenzuhängen. Je höher die angelegte Substratvorspannung bei der Beschichtung, desto höher die Restschichtdicke, wobei die mit -100 V abgeschiedene Schicht bereits vollständig zersetzt ist. Bei Auslagerung oberhalb 300 °C sind alle mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten nach 10 h bereits vollständig zersetzt.

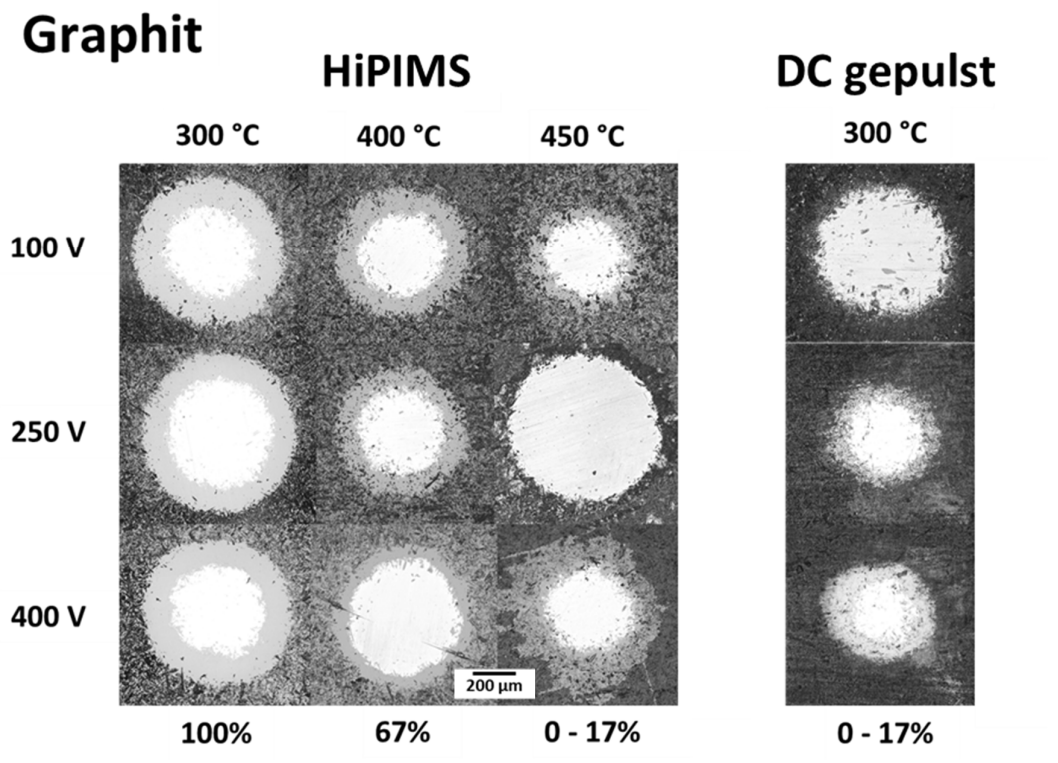


Abb. 87: Zersetzung der mit Graphit und neg. Substratvorspannung erzeugten BC_4N-Schichten nach Temperaturauslagerung gezeigt im Kalottenschliff mit prozentualer Restschichtdicke – Vergleich HiPIMS und gepulster Gleichstrom.

Bei den mit Acetylen zerstäubten Schichten lässt sich auch bei den HiPIMS-Schichten eine Abhängigkeit der Zersetzung von der Substratvorspannung bei der Abscheidung erkennen (Abb. 88). Die mit -100 V erzeugten Schichten beginnen sich bereits nach

Auslagerung bei 300 °C zu zersetzen, haben nach 10 h nur noch etwa 64% ihrer ursprünglichen Schichtdicke und sind bei höheren Temperaturen als 300 °C nach 10 h bereits vollständig zersetzt. Dagegen ist bei den Schichten, die mit höherer Substratvorspannung abgeschieden wurden, bei 300 °C noch kein oxidativer Angriff festzustellen. Die HiPIMS-Schichten, die mit -250 V oder -400 V abgeschieden wurden, zeigen nach Auslagerung bei 400 °C noch etwa 40 % der Schichtdicke, nach Tempern bei 450 °C sind nur noch geringe, kaum exakt messbare Schichtreste zu erkennen. Bei den mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen erzeugten Schichten zeigt die Variante mit -100 V als einzige nach Auslagerung bei 300 °C noch einen intakten Schichtverbund und eine Restschichtdicke von etwa 80 %. Die Beschichtungen, die mit -250 V oder -400 V Substratvorspannung zerstäubt wurden, zeigen bereits direkt nach der Abscheidung ohne thermische Belastung Schichtdefekte und sind nach Auslagerung bei 300 °C unregelmäßig zersetzt.

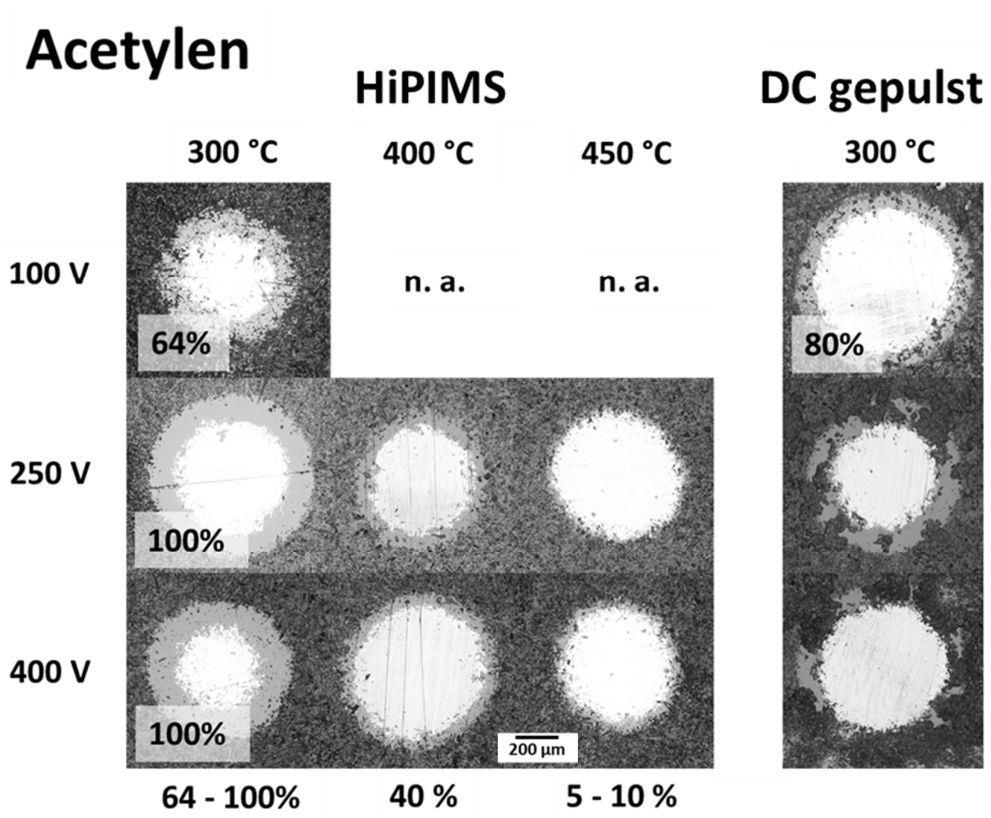


Abb. 88: Zersetzung der mit Acetylen und Substratvorspannung erzeugten BC_4N-Schichten nach Temperaturauslagerung gezeigt im Kalottenschliff mit prozentualer Restschichtdicke – Vergleich HiPIMS und gepulster Gleichstrom.

Es werden im Folgenden die bisher thermisch stabilsten Versionen der mit gepulstem Gleichstrom oder HiPIMS mit Graphit oder Acetylen erzeugten Proben miteinander

verglichen. Eine Übersicht der näher untersuchten Beschichtungsvarianten ist in Tab. 6 dargestellt.

Tab. 6: Übersicht der thermisch stabilsten BC_4N-Schichten der unterschiedlichen Beschichtungsvarianten.

Abscheidemethode	Kohlenstoffquelle	Substratvorspannung [V]
HiPIMS	$B_4C + C$	-400
DC gepulst	$B_4C + C$	-400
HiPIMS	$B_4C + C_2H_2$	-400
DC gepulst	$B_4C + C_2H_2$	-100

In Abb. 89 sind die Kalottenschliffe der Versuchsreihe mit vergleichbarer BC_xN-Zusammensetzung, abgeschieden mit Graphit bei einer Substratvorspannung von -400 V, dargestellt. Die oben dargestellten Schichten sind mit gepulstem Gleichstrom zerstäubt, die unten dargestellten Proben sind im HiPIMS-Modus und jeweils im gleichen Prozess bei den angegebenen Temperaturen für 10 h an Luft ausgelagert. Die mit HiPIMS abgeschiedenen Schichten haben weniger Defekte als die mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten. Beide Varianten zeigen eine deutliche Reduktion der Schichtdicke. In Abb. 90 sind die dazugehörigen Ergebnisse der Schichtdickenmessungen aufgetragen. Sowohl im gepulsten Gleichstrom- als auch im HiPIMS-Modus beginnen die Schichten bei thermischer Auslagerung über 250 °C an Schichtdicke zu verlieren. Die mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten haben nach Auslagerung bei 300 °C für 10 h nur 50 % ihrer Schichtdicke, nach Auslagerung bei 350 °C sind sie bereits vollständig zersetzt. Die mit HiPIMS zerstäubten Schichten zeigen nach Ausheizen bei 400 °C noch 50 % der ursprünglichen Schichtdicke und weisen nach 450 °C noch eine Restschichtdicke von 20 % auf.

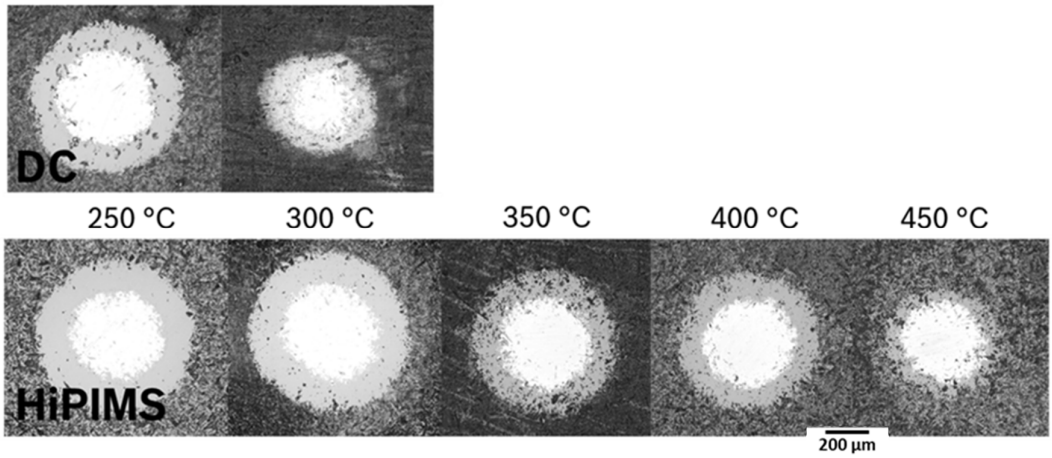


Abb. 89: Kalottenschliffe an BC_4N-Schichten abgeschieden mit HiPIMS oder gepulstem Gleichstrom bei jeweils -400 V Substratvorspannung mit B_4C- und Graphittarget nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft; wenn keine Bilder existieren, waren die Schichten bei dieser Temperatur vollständig zersetzt.

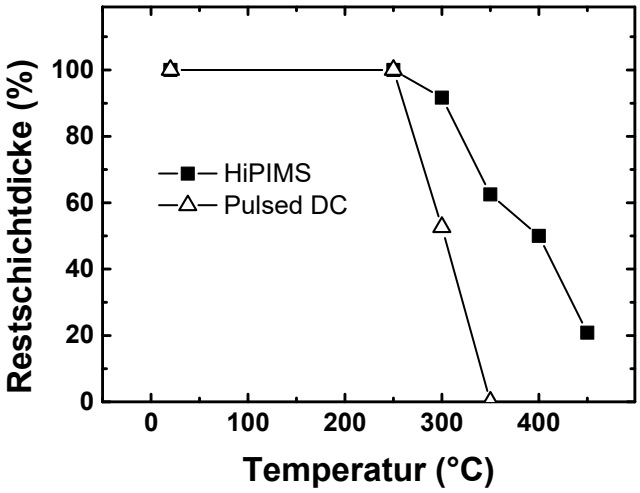


Abb. 90: Entwicklung der Schichtdicke von mit B_4C- und Graphittarget erzeugten BC_4N-Schichten nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der mit Graphit zerstäubten Schichten zeigt für beide Abscheidungsvarianten ähnliche Effekte. Vergleicht man die Entwicklung der Zusammensetzung der mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten mit den HiPIMS-Proben (Abb. 91), zeigt sich in beiden Fällen die Abnahme der Kohlenstoff- und Stickstoffsignale und eine Zunahme der Bor- und Sauerstoffsignale. Bei den mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten lässt sich schon nach Ausheizen bei 300 °C eine deutliche Zunahme des Sauerstoffsignals feststellen, während die HiPIMS-Schichten nach 300 °C kaum eine Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen. Wie auch bei der Reduktion der Schichtdicke zeigt sich hier,

dass der Oxidationsprozess bei den mit HiPIMS zerstäubten Schichten deutlich langsamer abläuft als bei den Referenzproben, die mit gepulstem Gleichstrom erzeugt wurden.

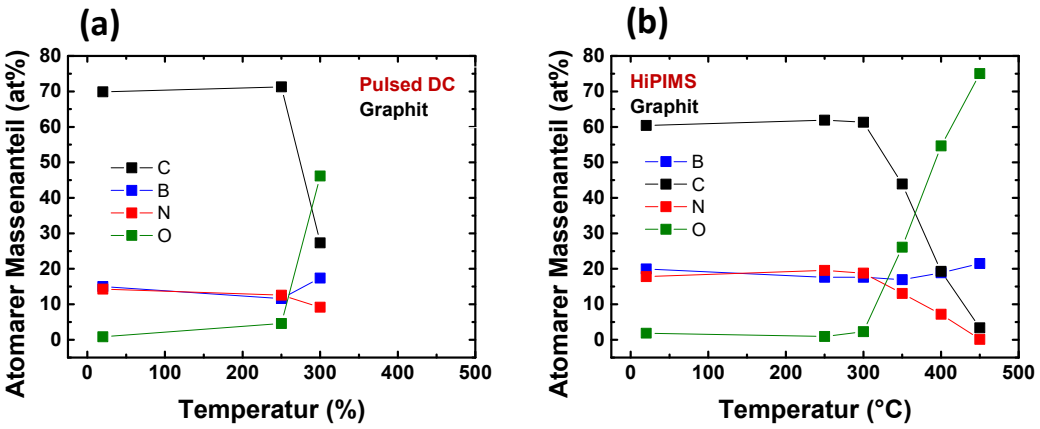


Abb. 91: (a) Entwicklung der atomaren Zusammensetzung von mit B_4C und Graphit HiPMS-zerstäubten BCN-Schichten nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft. (b) Entwicklung der atomaren Zusammensetzung von mit B_4C und Graphit in gepulstem Gleichstrom-Betrieb zerstäubten BCN-Schichten nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft.

Bei den reaktiv mit Acetylen zerstäubten Schichten zeigt sich ein deutlicher Unterschied bei dem Vergleich der mit gepulstem Gleichstrom und HiPIMS abgeschiedenen Schichten (Abb. 92). Die Proben, die mit gepulstem Gleichstrom und -100 V Substratvorspannung abgeschieden wurden, zeigen unregelmäßige Zersetzung (Abb. 88), die bei den HiPIMS-Schichten, die bei -400 V zerstäubt wurden, nicht auftritt (es werden jeweils die thermisch stabilsten Beschichtungsvarianten verglichen, s. Tab. 6). Bei der optischen Analyse der Kalottenschliffe in Abb. 92 erkennt man eine unterschiedliche Entwicklung der Beschichtung nach den Auslagerungen. Die mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten verlieren zunächst nicht an Schichtdicke, zeigen aber eine zunehmende Porosität, die sich zuerst an der Oberfläche ausbildet und bei höheren Temperaturen weiter in Richtung Grundmaterial vordringt.

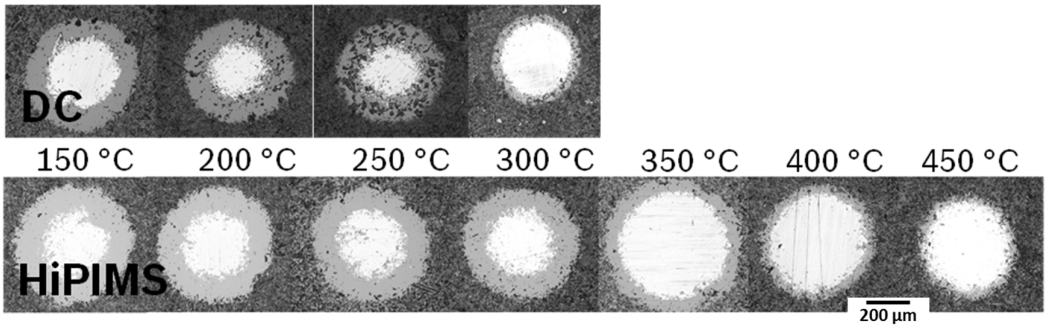


Abb. 92: Kalottenschliffe an BC_4N-Schichten abgeschieden mit HiPIMS und -400 V Substratvorspannung oder gepulstem Gleichstrom mit -100 V Substratvorspannung mit B_4C-Target und Acetylen nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft; wenn keine Bilder existieren, waren die Schichten bei dieser Temperatur vollständig zersetzt.

Betrachtet man die Ergebnisse der Schichtdickenmessung in Abb. 93, bestätigt sich der optische Eindruck, dass die mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Proben erst ab Auslagerung bei 300 °C an Schichtdicke verlieren. Die mit HiPIMS zerstäubten Proben zeigen ebenfalls bis 250 °C konstante Schichtdicke und in Abb. 92 lässt sich keinerlei Zersetzung der Beschichtung erkennen. Während die mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten nach Auslagerung bei 350 °C vollständig zersetzt sind, zeigen die HiPIMS-Proben hier noch 80 % ihrer Schichtdicke. Nach Ausheizen bei 450 °C ist die Dicke der HiPIMS-Schichten auf 25 % reduziert.

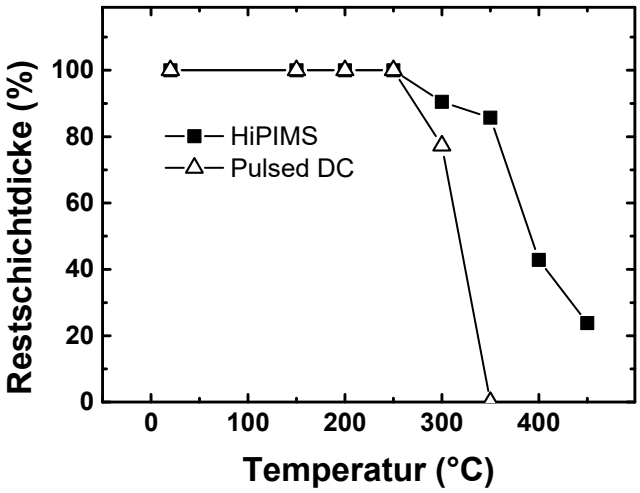


Abb. 93: Entwicklung der Schichtdicke von mit B_4C-Target und Acetylen erzeugten BC_4N-Schichten nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft.

Auch die Untersuchung der chemischen Zusammensetzungen der reaktiv mit gepulstem Gleichstrom und HiPIMS zerstäubten Schichten (Abb. 94) zeigt deutliche Unterschiede im Hochtemperaturverhalten. Bei den mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Proben erkennt man bei steigender Temperatur eine prozentuale Zunahme des

Kohlenstoffsignals, während vor allem das Borsignal stark abnimmt. Dieser Effekt lässt sich allerdings nur an der Oberfläche beobachten, wie XPS-Tiefenprofile der Schichten zeigen (Abb. 86). Der Stickstoffanteil der Schichten bleibt nahezu konstant, der Sauerstoffanteil steigt leicht an, während der Kohlenstoffanteil geringfügig abnimmt. Die mit HiPIMS zerstäubten Proben behalten ihre elementare Zusammensetzung über einen weiten Temperaturbereich. Ab dem Ausheizen bei 400 °C lässt sich eine Zunahme der Sauerstoff- und Borsignale beobachten, während der Kohlenstoffanteil der Schichten abnimmt. Der Stickstoffanteil bleibt über den gesamten Temperaturbereich bis 450 °C konstant.

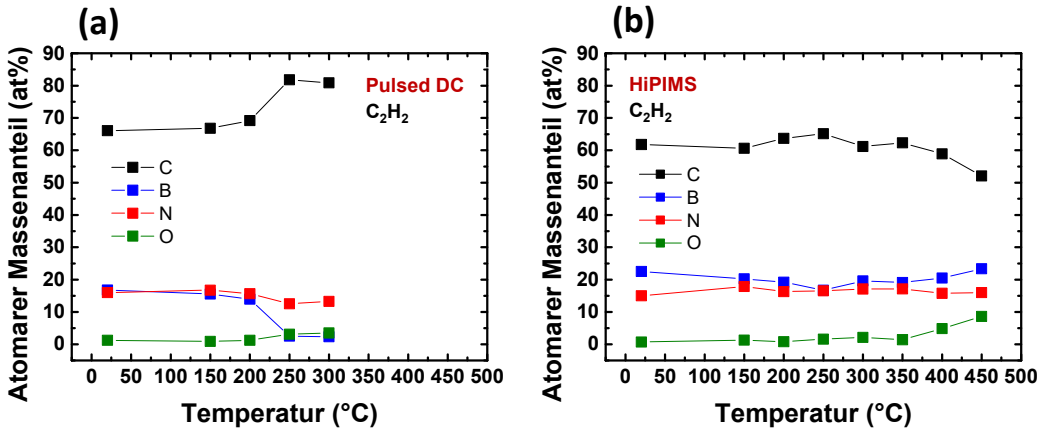


Abb. 94: (a) Entwicklung der atomaren Zusammensetzung von mit B_4C und C_2H_2 gepulsten Gleichstrom-zerstäubten BCN-Schichten nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft. (b) Entwicklung der atomaren Zusammensetzung von mit B_4C und C_2H_2 HiPIMS-zerstäubten BCN-Schichten nach Auslagerung für 10 h an Luft.

Zuletzt werden die 4 Varianten (s. Tab. 6) in den Auslagerungstest gegeben, mit dem auch die DLC-Schichten standardmäßig geprüft werden, die aktuell in der betrachteten Applikation auf Injektornadeln im Einsatz sind. Dabei werden die Schichten für 120 h bei 350 °C in Stickstoff ausgelagert. Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung und des Doppelnanoscratchtests sind in Abb. 95 zusammengefasst.

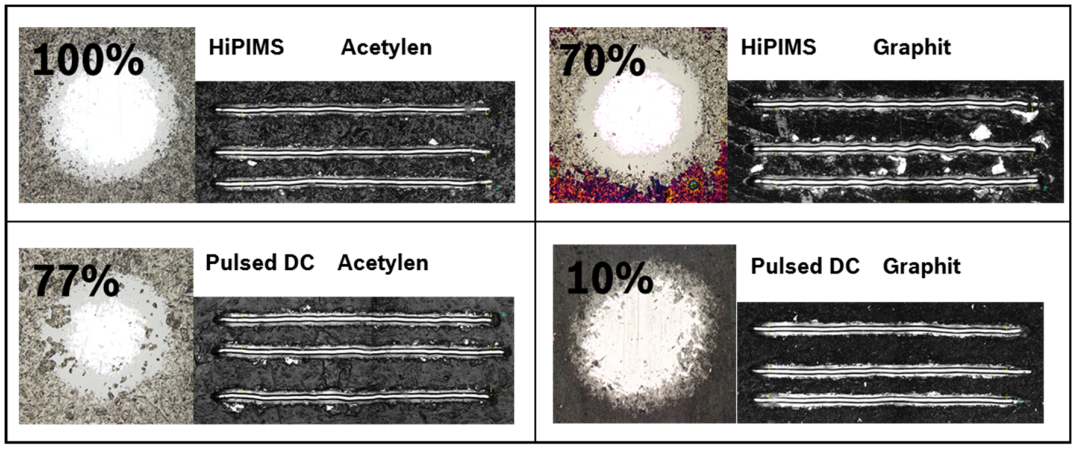


Abb. 95: Kalottenschliffe und Nanoscratches der für 120 h bei 350 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgelagerten BC_4N-Schichten mit prozentualer Angabe der Restschichtdicke nach thermischer Auslagerung.

Die mit gepulstem Gleichstrom und Graphit abgeschiedene Schicht hat in diesem Test am schlechtesten abgeschnitten und hat nach der Auslagerung nur noch 10 % ihrer ursprünglichen Schichtdicke. Eine aussagekräftige Härtemessung nach der Auslagerung ist daher für diese Schicht nicht möglich. Die Haftungsprüfung mit dem Doppelnanoscratch ergibt Haftklasse 6. Bei der mit HiPIMS und Graphit zerstäubten BCN-Schicht sind noch 70 % der ursprünglichen Schichtdicke vorhanden, es zeigen sich aber entlang der Nanoritze großflächige Ausbrüche und die Haftklasse ist mit 5 bewertet. Die Härtemessung nach der Auslagerung ergibt nur 23 % der Schichthärte im Vergleich zu der Härte vor der thermischen Belastung. Die mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen zerstäubte Schicht weist im Kalottenschliff noch 77 % ihrer Ausgangsschichtdicke auf und hat noch 75 % ihrer vor dem Auslagern gemessenen Mikrohärte. Wie schon bei den Auslagerungsversuchen an Luft (vergl. Abb. 92) entwickelt sich eine poröse Schichtstruktur. Entlang der Ritze sind einige kleinere Ausbrüche zu beobachten, was zu einer Haftklassifizierung von 2,5 bis 3 führt. Die Schicht, die mit HiPIMS und Acetylen zerstäubt wurde, hat im Stickstoff-auslagerungstest am besten abgeschnitten. Die Schichtdicke und -härte sind zu 100 % erhalten und der Doppelnanoscratch wird mit einzelnen kleinen Ausbrüchen der Haftklasse 1,5 zugeordnet.

Die XPS-Analyse der unter Stickstoff ausgelagerten HiPIMS-Proben zeigt, dass die mit Graphit abgeschiedenen Schichten durch die lange Dauer der Auslagerung stärker oxidieren als bei der kurzen Auslagerung an Luft (vergl. Abb. 94 und Abb. 96). Die verbleibende Restschichtdicke ist mit 65 % an Luft (Abb. 90) und 70 % unter Stickstoff vergleichbar. Bei den mit HiPIMS und Acetylen zerstäubten Schichten zeigt der Vergleich der an Luft (Abb. 94) und unter Stickstoff (Abb. 96) ausgelagerten Proben in der XPS-Untersuchung keine signifikanten Unterschiede. Auch die lange Dauer der Stickstoffauslagerung mit 120 h hatte gegenüber der Auslagerung an Luft für 10 h bei

gleicher Temperatur keinen signifikanten Effekt auf die chemische Zusammensetzung der Schichten. Des Weiteren ist bei der Auslagerung unter Stickstoffatmosphäre keine Reduktion der Schichtdicke zu beobachten (Abb. 95), während nach der Auslagerung an Luft bei 350 °C nur noch 80 % der ursprünglichen Schichtdicke gemessen wird (Abb. 93). Die XPS-Analysen der Schichten, die im gepulsten Gleichstrombetrieb erzeugt wurden, werden aufgrund der geringen Restschichtdicke im Fall der mit Graphit zerstäubten Schichten und der hohen Porosität im Fall der mit Acetylen zerstäubten Proben hier nicht betrachtet.

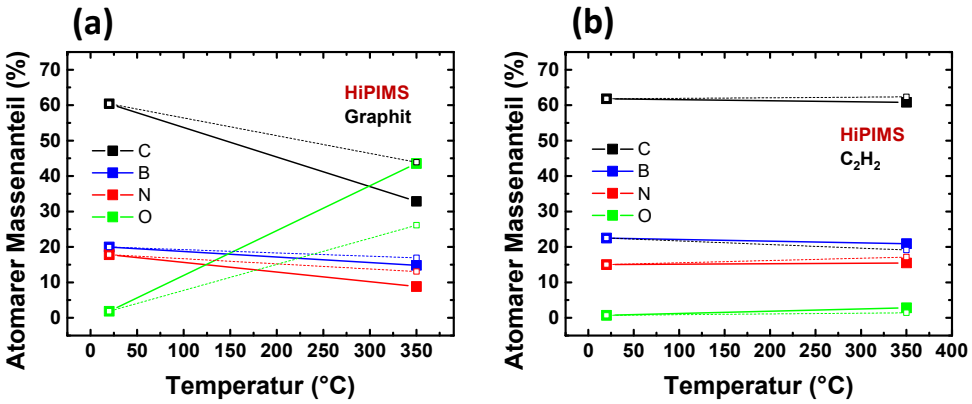


Abb. 96: (a) Massenanteile von C, B, N und O der HiPIMS-Schichten mit Acetylen nach Auslagerung in Stickstoffatmosphäre für 120 h bei 350 °C (gestrichelt: Werte für Luft / 10 h / 350 °C). (b) Massenanteile von C, B, N und O der HiPIMS-Schichten mit Graphit nach Auslagerung in Stickstoffatmosphäre für 120 h bei 350 °C (gestrichelt: Werte für Luft / 10 h / 350 °C).

9.2 Diskussion

Bei den im gepulsten Gleichstrombetrieb abgeschiedenen Schichten zeigen die Varianten mit Acetylen eine geringere thermische Beständigkeit als die mit Graphit erzeugten – die Schichten, die mit Acetylen zerstäubt wurden, waren nach Auslagerung bei 300 °C an Luft vollständig zersetzt. Diese Beobachtung korreliert mit einem höheren Wasserstoffgehalt der Schichten, der aus den Raman-Spektren abgeschätzt werden kann (Abb. 55) [130]. Aus der Literatur ist bekannt, dass Wasserstoff in DLC-Schichten bei erhöhten Temperaturen ausgast und freie Bindungen zurücklässt [68, 71]. Ein solches Verhalten lässt sich ebenfalls für die mit Acetylen zerstäubten BCN-Schichten vermuten. Im Falle der mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen zerstäubten Schichten zersetzt sich bei thermischer Belastung das zuvor entstandene Boroxid und lässt ein poröses Gerüst aus Kohlenstoffverbindungen an der Oberfläche zurück, was in XPS-Messungen nachgewiesen werden kann (Abb. 86 und Abb. 94). Die XPS-Analyse der mit Acetylen zerstäubten Schichten zeigt außerdem bereits vor der thermischen

Auslagerung eine Differenz in den Bindungsenergien, die bei der HiPIMS-Probe auf ein höheres Vorkommen von B-C-N-Bindungen schließen lässt als bei der mit gepulstem Gleichstrom beschichteten Probe. Bei der mit HiPIMS abgeschiedenen Schicht liegt das Borsignal bei 190,0 eV, das Kohlenstoffsignal bei 284,8 eV und das Stickstoffsignal bei 398,7 eV, während die Signale der mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schicht bei 188,9 eV für Bor, 283,8 eV für Kohlenstoff und 398,3 eV für Stickstoff liegen. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bei der HiPIMS-Probe könnte auf oxidische Bindungen oder Bindungen mit O-H-Gruppen hindeuten, da diese Schicht jedoch deutlich weniger Sauerstoff enthält als die mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedene Schicht, ist ein höheres Vorkommen von B-C-N-Bindungen plausibel. Nach der thermischen Auslagerung bei 150 °C für 10 h zeigt die mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedene Probe einen deutlichen Anstieg des Sauerstoffsignals und das Borsignal bildet eine Schulter bei 192,6 eV aus, was auf die Bildung von Boroxid hinweist. Die Kohlenstoff- und Stickstoffsignale der ausgelagerten Schicht sind gegenüber den Signalen der nicht ausgelagerten Probe ebenfalls zu höheren Bindungsenergien verschoben – Kohlenstoff liegt bei 284,9 eV und Stickstoff bei 399,2 eV. Da die Bindungsenergien der oxidischen Signale von Kohlenstoff (286,6 eV bis 289,4 eV) und Stickstoff (399,9 eV bis 401,9 eV) jedoch bei noch deutlich höheren Bindungsenergien liegen [81], ist der Sauerstoff vor allem in B_2O_3 gebunden. Das Kohlenstoffsignal bei einer Bindungsenergie von 284,9 eV deutet darauf hin, dass der Kohlenstoff in C-C-Bindungen vorliegt [116]. Bei der mit HiPIMS abgeschiedenen Schicht zeigt sich nach thermischer Auslagerung ebenfalls die Verschiebung des Kohlenstoffsignals zu einer Bindungsenergie von 284,9 eV. Es kann zudem auch die Abnahme des Borsignals und Zunahme des Sauerstoffsignals beobachtet werden. Jedoch ist die Intensität des Sauerstoffsignals deutlich geringer und das oxidische Borsignal bei 192,8 eV kann nicht beobachtet werden. Dieses Ergebnis bestätigt die generelle Beobachtung, dass mit HiPIMS erzeugte Schichten unter thermischer Belastung zu langsamerer Zersetzung neigen als mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedene Schichten.

Im Fall der Abscheidung mit Graphit zeigen einige mit HiPIMS erzeugte Varianten nahe der B_4CN_x- und BC_xN-Zusammensetzung eine höhere Beständigkeit als die in gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Proben (Abb. 81). Es ist davon auszugehen und korreliert mit den Härtemessungen (Abb. 58), dass die mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten eine geringere Dichte haben als die mit HiPIMS zerstäubten Proben und der poröse Schichtaufbau eine größere Angriffsfläche für oxidative Prozesse bietet. Die Betrachtung der elementaren Zusammensetzung vor und nach der Auslagerung zeigt, dass bei allen mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten bereits vor dem Tempern deutlich mehr Sauerstoff in den Schichten vorhanden ist (Abb. 84). Zudem zeigt bei der mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Probe das oxidische Borsignal bei 192,8 eV nach thermischer Auslagerung eine höhere Intensität als das Borsignal vor

der Auslagerung bei 188,8 eV. Die Ausbildung des oxidischen Borsignals kann bei der mit Graphit abgeschiedenen HiPIMS-Probe nach thermischer Auslagerung ebenfalls beobachtet werden, ist in seiner Intensität aber signifikant weniger ausgeprägt als das Borsignal vor thermischer Belastung. Diese Beobachtung zeigt, dass sich im Fall der mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten bei thermischer Belastung deutlich mehr B_2O_3 bildet als bei den mit HiPIMS erzeugten Schichten. Ebenso wie bei den mit Acetylen zerstäubten Schichten lässt sich nach der Auslagerung eine Verschiebung des Kohlenstoffsignals zu höheren Bindungsenergien beobachten. Die Verschiebung von 282,8 eV zu 283,8 eV ist jedoch im Vergleich zu den mit Acetylen erzeugten Schichten weniger ausgeprägt und deutet eher auf eine Umwandlung von B-C-Paarungen zu B-C-O-Verbindungen hin.

Bei den ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle abgeschiedenen Schichten (Abb. 83) lässt sich durch die Ausbildung des zweiten Borsignals bei 192,8 eV und den Anstieg des Sauerstoffsignals deutlich die Bildung von B_2O_3 erkennen. Dieser Degradations-mechanismus ist mit dem der mit B_4C und Graphit zerstäubten Schichten vergleichbar (Abb. 84), jedoch weniger ausgeprägt, was darauf schließen lässt, dass ein höheres Vorkommen von C-C- und C-N-Paarungen die Ausbildung von Boroxid unter thermischer Belastung beschleunigt. Vergleicht man die Proben, die ohne Graphit oder Acetylen mit gepulstem Gleichstrom oder HiPIMS abgeschieden wurden, zeigt sich, wie auch bei der mit Graphit erzeugten Probe, aufgrund der geringeren Intensität des oxidischen Borsignals bei 192,8 eV, dass die Ausbildung von B_2O_3 bei den mit HiPIMS zerstäubten Schichten deutlich weniger ausgeprägt ist.

Betrachtet man die thermische Beständigkeit der Beschichtungen, die mit Substratvorspannung abgeschieden wurden (Abb. 87 und Abb. 88), zeigt der Vergleich der Zersetzung der mit Graphit und HiPIMS zerstäubten BC_4N-Schichten keine signifikante Abhängigkeit der thermischen Stabilität von der bei der Abscheidung angelegten Substratvorspannung. Abgesehen davon, dass die thermische Stabilität der mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten insgesamt deutlich geringer ist und diese sich bei Temperaturen oberhalb 300 °C nach 10 h bereits vollständig zersetzen, hat bei diesen Schichten die Substratvorspannung einen deutlichen Effekt auf die Temperaturstabilität. Während die bei -100 V erzeugten Schichten sich bereits bei 300 °C zersetzt haben, ist bei den mit -400 V zerstäubten Schichten die höchste Restschichtdicke zu beobachten. Der Effekt ist nicht sehr ausgeprägt, da bei diesen Experimenten ein geringer Substratvorspannungs-Duty-cycle gewählt werden muss, um zu starkes Rückzerstäuben bei den mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten zu unterbinden.

Die unterschiedliche Wirkung der Substratvorspannung auf die thermische Stabilität der mit HiPIMS und gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten ist auf den hohen Ionisationsgrad der HiPIMS-Entladung zurückzuführen. Auch in einer vergleichsweise

niederenergetischen gepulsten Gleichstromentladung trägt die Substratvorspannung zur Beschleunigung der schichtbildenden Teilchen bei, da Neutralteilchen von dem Strom ionisierter Teilchen ebenfalls in Richtung Substrat gelenkt werden. In der HiPIMS-Entladung haben die Teilchen prozessbedingt bereits durch den Zerstäubungsvorgang ausreichend hohe Energien erhalten, um eine thermisch stabilere Schicht erzeugen zu können, als es beim Zerstäuben mit gepulstem Gleichstrom der Fall wäre.

Im Falle des reaktiven Zerstäubens mit Acetylen sind die energetischen Verhältnisse im Plasma wiederum anders. Die mit HiPIMS bei -100 V erzeugten Proben sind thermisch weniger stabil als die Schichten, die bei höheren Spannungen zerstäubt wurden. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die schichtbildenden Teilchen, die sich bereits in der Gasphase befinden, von der Energie profitieren, die sie durch die Substratvorspannung erhalten und somit einen thermisch stabileren Verbund bilden können. Dagegen ist bei einem nicht reaktiven Prozess kein signifikanter Effekt der Substratvorspannung auf die thermische Stabilität der Proben zu beobachten (Abb. 87). Bei den reaktiv mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schichten zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Substratvorspannung auf die thermische Stabilität. Im Vergleich zu den Beschichtungen, die ohne Substratvorspannung erzeugt wurden, die nach Auslagerung bei 300 °C an Luft für 10 h bereits vollkommen zersetzt waren (Abb. 81), ist bei den Schichten, die mit Substratvorspannung abgeschieden wurden, noch Restschichtdicke messbar (Abb. 88). Die mit -100 V erzeugten Schichten zeigen bei Raumtemperatur einen dichten Verbund und haben nach Auslagerung bei 300 °C noch 80 % ihrer ursprünglichen Schichtdicke, während die Proben, die bei höherer Substratvorspannung erzeugt wurden, unter so hoher Druckspannung stehen, dass schon vor einer thermischen Belastung Abplatzungen auftreten. Diese Schichten sind also schon vor der Auslagerung beschädigt und zersetzen sich dadurch im Laufe der thermischen Belastung schneller als die Variante, die mit -100 V Substratvorspannung erzeugt wurde (Abb. 88).

Im Folgenden werden die thermisch stabilsten Schichtvarianten der unterschiedlichen Konfigurationen mit Substratvorspannung aus Tab. 6 diskutiert. Bei den mit Graphit zerstäubten Schichten ist dies jeweils die Version, die bei -400 V Substratvorspannung abgeschieden wurde, bei den reaktiv mit HiPIMS abgeschiedenen Schichten ebenfalls die Variante bei -400 V und im Falle der reaktiven gepulsten Gleichstromabscheidung die Probe bei -100 V. Die mit Graphit erzeugten Schichten zeigen eine kontinuierliche Degradation, die bei der mit gepulstem Gleichstrom zerstäubten Schicht nach Auslagerung bei 300 °C zur vollständigen Zersetzung führt, während bei der HiPIMS-Schicht nach Tempern bei 450 °C noch Schichtreste messbar sind. Die Analyse der XPS-Spektren (Abb. 91 und Abb. 94) zeigt deutlich die bereits auch bei den ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten beobachtete Oxidation des Bors, erkennbar durch den Anstieg des Sauerstoffsignals und Entstehung des oxidischen

Borsignals bei 192,8 eV. Dazu ist eine signifikante Verringerung des Kohlenstoffsignals zu beobachten, was sich durch die normierte Darstellung erklären lässt, da in den ausgelagerten Proben deutlich mehr Oxide zu finden sind.
Im Vergleich dazu zeigen die mit Acetylen und Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten ein anderes Oxidationsverhalten. Hier ist sowohl bei der mit gepulstem Gleichstrom als auch bei der mit HiPIMS zerstäubten Probe eine kontinuierliche Reduktion der Schichtdicke oberhalb von 250 °C zu beobachten. Die Kalottenschliffe zeigen jedoch eine sich erhöhende Porosität der mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schicht und die XPS-Spektren zeigen bei Auslagerung oberhalb von 200 °C Kohlenstoffanreicherung an der Oberfläche (Abb. 86 und Abb. 94). Die Abscheidung bei -100 V Substratvorspannung erzeugt offenbar eine nicht ausreichend dichte Schichtstruktur, um thermische Stabilität zu gewährleisten, während -250 V Substratvorspannung zu Schichtversagen durch intrinsische Druckeigenspannungen und Delamination der Beschichtung führten. Die optimale Substratvorspannung für die mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen zerstäubten BCN-Schichten liegt demnach in einem engen Fenster zwischen -100 V und -250 V, bleibt aber wohlmöglich aufgrund der geringeren Ionisation der Plasmaspezies und damit weniger dichtem Schichtwachstum auch bei optimaler Parameterauswahl hinter der thermischen Stabilität einer HiPIMS-Schicht zurück. Bei den mit HiPIMS zerstäubten Schichten ist über einen weiten Temperaturbereich keine Veränderung der Zusammensetzung der Schichten zu erkennen (Abb. 94), obwohl auch diese Proben kontinuierlich an Schichtdicke verlieren (Abb. 93). Dies lässt darauf schließen, dass aufgrund der viel dichteren Anordnung erst bei höheren Temperaturen die Oxidation in die Tiefe der Schichten vordringen kann und bis dahin ein gleichmäßiger Prozess nur an der Oberfläche stattfindet. Dieser Degradationsmechanismus unterscheidet sich maßgeblich von dem der anderen Beschichtungsvarianten, bei denen nach thermischer Auslagerung vorrangig Boroxid an der Oberfläche nachweisbar ist. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die mit HiPIMS und Acetylen abgeschiedenen Schichten deutlich weniger Wasserstoff enthalten, der bei erhöhter Temperatur ausgasen und offene Bindungen zurücklassen würde, die Angriffspunkte für oxidative Prozesse bieten. Die mit HiPIMS und Acetylen bei Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten verhalten sich bei thermischer Belastung also eher wie wasserstofffreie Schichten.
Die XPS-Analysen der 4 Vorzugsvarianten (Tab. 6) nach Auslagerung unter Stickstoffatmosphäre zeigen, dass auch hier vorrangig Oxidation stattfindet, so dass man davon ausgehen muss, dass die Stickstoffatmosphäre Restsauerstoff enthält. Die mit Graphit abgeschiedenen HiPIMS-Schichten zeigen nach Auslagerung bei 350 °C für 120 h unter Stickstoff einen ähnlichen Grad der Zersetzung wie nach 10 h bei 350 °C an Luft. Die mit Graphit im gepulstem Gleichstrommodus zerstäubten Schichten haben nach 120 h Auslagerung unter Stickstoff noch 10 % ihrer ursprünglichen Schichtdicke, sind

aber nach 10 h Auslagerung an Luft bei der gleichen Temperatur bereits vollständig zersetzt. Dieser Effekt hängt mit der stärkeren Einwirkung des Sauerstoffs in der Tiefe der weniger dichten mit gepulstem Gleichstrom abgeschiedenen Schichten zusammen und verdeutlicht, dass dem Sauerstoff eine größere Angriffsfläche für oxidative Prozesse zur Verfügung steht, wodurch die Zersetzung beschleunigt wird. Bei den mit Acetylen abgeschiedenen Proben haben die mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten nach Auslagerung unter Stickstoff noch über 75 % ihrer ursprünglichen Schichtdicke, während diese Schichten nach Auslagerung an Luft bei der gleichen Temperatur schon vollständig zersetzt sind. Die mit HiPIMS und Acetylen bei -400 V Substratvorspannung erzeugte Schicht zeigt nach der Auslagerung keinen Härteverlust, keine Veränderung der Schichtdicke und keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung (Abb. 95 und Abb. 96) und erfüllt damit die Kriterien der aktuell in der Anwendung befindlichen Kohlenstoffbeschichtung. Die Versuche zeigen, dass ein Ausschluss von Sauerstoff während der thermischen Belastung die Temperaturbeständigkeit der Schichten maßgeblich erhöht, was wiederum die Oxidation als vorrangigen Degradationseffekt bestätigt. Der Vergleich der XPS-Analysen der HiPIMS-Varianten nach Auslagerung zeigt, dass die mit Graphit abgeschiedenen Schicht deutlich stärker oxidiert als die reaktiv mit Acetylen erzeugte, wobei beide Varianten im gleichen Prozess ausgelagert wurden. Es ist daher möglich, dass in den mit HiPIMS und Acetylen abgeschiedenen Schichten ein höherer Anteil von sp^3-Bindungen vorliegt, die durch den geringen Wasserstoffanteil stabilisiert werden. Dieser Effekt ist für Kohlenstoffschichten in der Literatur dokumentiert [68].

Insgesamt zeigt der Vergleich der thermischen Stabilität der Schichten, die mit unterschiedlichen Zerstäubungsprozessen und verschiedenen Kohlenstoffquellen erzeugt wurden, dass die HiPIMS-Technologie die Auswahl geeigneter Parameter für die Schichterzeugung vereinfacht und im Vergleich zum konventionellen Zerstäuben in einem größeren Prozessfenster stabil abgeschieden werden kann. Als thermisch stabilste Variante der Versuchsreihe ist die mit HiPIMS und Acetylen bei -400 V abgeschiedene BC_4N-Schicht herauszustellen.

FAZIT UND AUSBLICK

Die Untersuchung des ternären Schichtsystems Borkarbonitrid in Verbindung mit HiPIMS-Technologie zeigt mehrere vielversprechende Ansätze auf. In den Untersuchungen des HiPIMS-Plasmas kann die typische Plasmacharakteristik mit stärker ausgeprägter Ionisation der Targetpartikel im Vergleich zu einer gepulsten Gleichstromentladung herausgestellt werden (Abb. 37, Abb. 38, Abb. 40, Abb. 41).

Die Untersuchungen zu den Inkorporationsraten von Stickstoff und Kohlenstoff zeigen für Stickstoff eine um bis zu 50 % niedrige Einbaurate im HiPIMS-Betrieb verglichen mit einer gepulsten Gleichstromentladung (Abb. 39). Die Inkorporationsrate von Kohlenstoff ist im Falle der Abscheidung mit Acetylen für gepulsten Gleichstrom- und HiPIMS-Betrieb vergleichbar, bei der Abscheidung mit Graphittarget ist in einem HiPIMS-Prozess eine geringere Kohlenstoffeinbaurate festzustellen als bei einem Prozess mit gepulstem Gleichstrom (Abb. 42).

Im Rahmen dieser Arbeit ließen sich stabile, reproduzierbare Prozessfenster für die Schichtabscheidung finden und die Haftanbindung der mit HiPIMS und Acetylen abgeschiedenen Vorzugsvariante erfüllt die Kriterien, die zur Bewertung der aktuell in der Serienanwendung befindlichen Beschichtung herangezogen werden. Nach Auslagerung für 120 h bei 350 °C unter Stickstoffatmosphäre zeigte die Beschichtung weiterhin Haftklasse 1 nach Bewertung im Scratchversuch (Abb. 95) und keine Reduktion der ursprünglichen Schichtdicke. Im Hinblick auf die betrachteten Schichteigenschaften konnte gezeigt werden, dass diese BCN-Variante nahe der BC_4N-Komposition, die mit Acetylen und -400 V Substratvorspannung im HiPIMS-Modus abgeschieden wurde, die beste Kombination angestrebter Materialeigenschaften liefert. Diese Variante zeigt bei einer Mikrohärte von 22 GPa niedrige Druckeigenspannung von 1,8 GPa, geringe Oberflächenrauheit von 0,025 µm S_a, und mikrotribologisch niedrige Reibwerte von $\mu = 1{,}3$ gegen Rubin und $\mu = 0{,}25$ gegen 100Cr6. Außerdem bietet sie die höchste thermische Stabilität der getesteten Varianten, da sie bei Auslagerung für 10 h bei 450 °C die geringste Oxidationsneigung zeigt und nach Auslagerung in Stickstoffatmosphäre bei 350 °C für 120 h als einzige Schicht weder Oxidation noch Härte- oder Haftanbindungsverlust aufweist.

In der Betrachtung der Haftfestigkeit von unterschiedlichen Varianten der Haftvermittlung zum Grundmaterial hat sich die Zwischenlage mit einer Kombination aus B_4C und Cr gegenüber den Varianten aus BCN oder reinem B_4C als vorteilhaft erwiesen. Mit der Zwischenschicht aus B_4C und Cr als Haftvermittler hält die Beschichtung im Scratchtest einer Last von 22 N stand.

Die Untersuchungen zur Zusammensetzung der BCN-Schichten haben gezeigt, dass die Beschichtungen mit BC_4N- und B_4CN_x-Komposition, die im HiPIMS-Modus erzeugt wurden, die höchste Mikrohärte aufweisen. Die Mikrohärte der Schichten lässt sich in

einem breiten Bereich zwischen 5 GPa und 33 GPa einstellen. Über den gesamten betrachteten Bereich zeigten die mit HiPIMS-Technologie abgeschiedenen Schichten bei gleicher Komposition eine höhere Mikrohärte als die mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Beschichtungen (Abb. 58). Außerdem konnten für die mit HiPIMS abgeschiedenen Schichten bei gleicher Mikrohärte geringere Druckeigenspannungen nachgewiesen werden als bei den mit gepulstem Gleichstrom erzeugten Schichten (Abb. 59). Dies gilt besonders auch für die Abscheidung mit Substratvorspannung (Abb. 64), durch die die Mikrohärten der unterschiedlichen Beschichtungsvarianten von B_4CN um bis zu 100 % erhöht werden können (Abb. 63). Bei den mit gepulstem Gleichstrom und Acetylen erzeugten Schichten kam es durch die hohen intrinsischen Druckspannungen zu partieller Delamination der Beschichtungen, die bei den mit HiPIMS beschichteten Proben nicht zu beobachten ist. Geringere Schichteigenspannungen bei gleichzeitig hoher Härte sind von Vorteil, da weniger verspannte Schichten weniger zu Schichtversagen durch Abplatzungen neigen.

Alle Beschichtungen zeigen unabhängig von der Abscheidung im gepulsten Gleichstrom- oder HiPIMS-Modus mit Graphittarget oder Acetylen eine niedrige Oberflächenrauheit mit einem S_a-Wert zwischen 0,005 µm und 0,035 µm. Die höchste Beschichtungsrate von 11 nm/min lässt sich bei der Verwendung von Acetylen im Prozessgas im HiPIMS-Betrieb erreichen.

Bei den mikrotribologischen Versuchen im trockenen Kontakt gegen Rubin zeigen die Beschichtungen nahe der B_4CN- und der BCN_x-Komposition unabhängig von Abscheidung mit HiPIMS oder gepulstem Gleichstrom die niedrigsten Reibkoeffizienten. Bei den Schichten nahe der B_4CNx-Zusammensetzung werden in diesen Versuchen gegen Rubin die höchsten Reibkoeffizienten ermittelt (Abb. 70). Durch das Anlegen von Substratvorspannungen von -100 V, -250 V oder -400 V während der Beschichtungsprozesse können die Reibkoeffizienten von BC_4N-Schichten, die im gepulsten Gleichstrom- oder HiPIMS-Modus mit Graphittarget oder Acetylen abgeschieden wurden, im trockenen Kontakt gegen Rubin um bis zu 50 % auf Werte um 0,2 reduziert werden (Abb. 72). Im trockenen Kontakt gegen 100Cr6 können vor allem die Reibkoeffizienten der Schichten, die mit Acetylen im Prozessgas erzeugt wurden, durch Substratvorspannung im Beschichtungsprozess auf bis zu 0,18 reduziert werden. Bei den Beschichtungen, die im gepulsten Gleichstrom- oder HiPIMS-Modus mit Graphittarget erzeugt wurden, lässt sich durch das Anlegen von Substratvorspannung während der Beschichtungsprozesse zum Teil keine Reduktion der Reibkoeffizienten erreichen (Abb. 73). Bei der Verschleißuntersuchung des 100Cr6-Gegenkörpers zeigen die mit HiPIMS und Graphittarget erzeugten BC_4N-Beschichtungen einen proportionalen Anstieg des Verschleißvolumens auf bis zu 15 mm^3 in Abhängigkeit der Substratvorspannung während des Beschichtungsprozesses. Bei den BC_4N-Varianten, die mit gepulstem Gleichstrom- oder HiPIMS-Modus mit Acetylen abgeschieden

wurden, ist bei der Beschichtungen, die mit Substratvorspannung erzeugt wurden, ein leichter Anstieg des Gegenkörperverschleißvolumen auf maximal 3 mm³ messbar (Abb. 74). In den mikrotribologischen Versuchen weisen die Beschichtungen, die mit Acetylen abgeschieden wurden, unabhängig von der Abscheidung mit gepulstem Gleichstrom oder HiPIMS, insgesamt niedrigere Reibkoeffizienten und ein besseres tribologisches Verhalten gegenüber dem 100Cr6-Gegenkörper auf als die Beschichtung, die mit Graphittarget erzeugt wurden. Bei den SRV4-Versuchen mit EN590 Diesel als Schmierstoff zeigen die unterschiedlichen Varianten von BC_4N-Schichten, die mit Substratvorspannung erzeugt wurden, einen ähnlichen Verlauf des Reibkoeffizienten mit Werten um 0,2 (Abb. 78).

Die thermischen Auslagerungsversuche an Luft, die an Beschichtungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung aus gepulstem Gleichstrom- und HiPIMS-Betrieb ohne Substratvorspannung mit Graphittarget oder Acetylen durchgeführt wurden, zeigen eine vollständige Zersetzung der mit Acetylen abgeschiedenen Schichten bei einer Auslagerungstemperatur von 300 °C nach 10 h (Abb. 81). Durch das Anlegen von Substratvorspannungen von -250 V oder -400 V kann die thermische Beständigkeit der mit Acetylen erzeugten Schichten mit BC_4N-Komposition auf 300 °C erhöht werden (Abb. 88) und damit auf das Niveau der thermischen Beständigkeit der mit Graphit abgeschiedenen Beschichtungen angehoben werden (Abb. 87). Die Zersetzung der Schichten erfolgt aufgrund der Reaktion mit Sauerstoff aus dem Umgebungsluft durch Bildung von Boroxid. Bei Auslagerung unter Stickstoffatmosphäre bei 350 °C für 120 h zeigen alle Beschichtungsvarianten eine höhere thermische Beständigkeit. Die Variante, die mit HiPIMS und Acetylen bei -400 V Substratvorspannung abgeschieden wurde, weist nach diesem Versuch als einzige Variante keine Anzeichen von Zersetzung auf.

Der Trend in der Komponentenbeschichtung für die Automobilindustrie geht jedoch zu noch höheren Temperaturen, so dass zukünftige Untersuchungen sich damit beschäftigen werden, die Temperaturbeständigkeit des Borkarbonitrids weiter zu erhöhen. Silizium als Dotierstoff wird in Werkzeuganwendungen in TiAlSiN oder Komponentenbeschichtung in Si-DLC bereits zur Erhöhung der thermischen Stabilität eingesetzt und kontinuierlich weiterentwickelt und bietet damit auch einen vielversprechenden Ansatz zur Verbesserung des BCN-Systems.

Tribologisch bleibt das Borkarbonitrid aufgrund der hohen Reibkoeffizienten von oberhalb 0,7 im Standard-Schwingverschleißtest und des geringen Verschleiß-widerstands hinter den Erwartungen zurück. Sowohl trocken als auch geschmiert und in mehreren Temperaturbereichen wurden deutlich höhere Verschleißraten als bei der DLC-Referenzschicht beobachtet. Während sich der Einlauf mit einer geeigneten Schicht verbessern ließe, fehlt es der Beschichtung selbst an Verschleißwiderstand, der sich wohlmöglich nur mit gezielter Manipulation der Mikrostruktur der Schichten erreichen lässt. Zur genaueren Untersuchung wären Analysemethoden wie Röntgen-Nahkanten-

Absorptions-Spektroskopie (XANES) oder Atomsonde-Messungen erforderlich. Mithilfe von XANES können die Bindungszustände genau bestimmt und somit der Einfluss des HiPIMS-Plasmas auf die Mikrostruktur im Vergleich zum konventionellen Prozess herausgestellt werden. Außerdem deuten Raman-Untersuchungen und die Versuche mit thermischer Auslagerung der Schichten darauf hin, dass beim HiPIMS-Verfahren mit Acetylen nur ein geringer Anteil Wasserstoff in die Schichten eingebracht wird. Es wäre von großem Interesse, diese Resultate durch Wasserstoffmessungen zum Beispiel mit elastischer Rückstreudetektionsanalyse (engl.: Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)) zu ergänzen.

Der Vergleich von gepulstem Gleichstrom- und HiPIMS-Verfahren hat gezeigt, dass sich beim Zerstäuben von Borkarbonitrid mit HiPIMS höhere Härten bei geringeren intrinsischen Druckspannungen, bessere thermische Beständigkeit und sichere Prozessfenster einstellen lassen. Das Borkarbonitrid bleibt ein variantenreiches Schichtsystem mit Potenzial für vielfältige Anwendungen im Bereich der funktionellen Oberflächen.

TAGUNGSBEITRÄGE UND VERÖFFENTLICHUNGEN

Position and Bias dependent optical examination of a HiPIMS Plasma discharge; R. Feuerfeil, T. Hirte; Poster; 537. WE-Heraeus-Seminar: Physics of Ionized- and Ion-Assisted PVD: Principles and Current Trends; 26.06.2013-28.06.2013; Dresden, Germany

Ternary Carbonitride Coatings Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering; T. Hirte, R. Feuerfeil, V. Perez-Solorzano, M. Scherge; Vortrag; ICMCT 2014; 28.04.2014-02.05.2014; San Diego, Kalifornien, USA

Tribological Properties of Boron-Carbon-Nitride Coatings Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering; T. Hirte, R. Feuerfeil, V. Perez-Solorzano, M. Scherge; Poster; Friction and Wear Conference 2014; 06.05.2014-08.05.2014; Karlsruhe, Germany

Influence of Composition on the Wear Properties of Boron Carbon Nitride (BCN) Coatings Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS); T. Hirte, R. Feuerfeil, V. Perez-Solorzano, T. Wagner, M. Scherge; Vortrag; ICMCTF 2015; 20.04.2015-24.04.2015; San Diego, Kalifornien, USA

Influence of Composition on the Wear Properties of Boron Carbon Nitride (BCN) Coatings Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS); T. Hirte, R. Feuerfeil, V. Perez-Solorzano, T. Wagner, M. Scherge; Veröffentlichung; *Surf. Coat. Technol. 284,* pp. 94-100, 2015

On the Composition of BCN-Coatings Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering; T. Hirte, R. Feuerfeil, V. Perez-Solorzano, T. Wagner, M. Scherge; Vortrag; BOSCH PhD-Conference 2015; 23.09.2015; Renningen, Germany

DANKSAGUNG

"I'd rather have questions I can't answer than answers I can't question."

- *Richard P. Feynman* [138]

Eine Promotion wirft viele Fragen auf:
Welches Schichtsystem ist die beste Lösung für diese Anwendung? Warum funktioniert mein Experiment nicht so wie gedacht? Wer hat das Equipment so [*beep!*] konstruiert? Wo kann ich die eine Messung machen, die mir zu meinem Glück noch fehlt (um dann herauszufinden, dass noch mindestens 2 weitere fehlen)? Wie soll ich bloß jemals fertig werden? *Warum wollte ich eigentlich noch mal promovieren?*

Weil es Freude macht, Dinge herauszufinden [138]!
Zum Beispiel, aber nicht nur: Physikalische Wirkzusammenhänge, dass man Maschinen manchmal einfach gut zureden muss, dass Zeit im Labor nicht immer linear vergeht, wie die Strukturen in großen Firmen funktionieren (und dass man das nicht immer verstehen muss), dass gutes Handwerkszeug richtig Spaß macht (Danke, Origin!), dass man Bühnenauftritte auf Konferenzen irgendwie überlebt, dass es manchmal nichts Schöneres gibt als bei einer Tasse Kaffee Messergebnisse zu wälzen, dass tatsächlich so oft der Weg das Ziel ist, wo Grenzen sind und wer zur Stelle ist, diese gemeinsam zu überwinden.

Mein Dank gilt daher all denen, die mich während dieser spannenden Zeit begleitet haben:

- Prof. Matthias Scherge für die Betreuung dieser Arbeit, viele konstruktive Vorschläge und die richtigen Fragen und Antworten nicht nur zu tribologischen Themen.
- Korreferent Prof. Hans Jürgen Seifert.
- Prof. Sven Ulrich für viele wertvolle Denkanstöße.
- den Mitarbeitern des ICT im Pfinztal und des IWM in Freiburg. Ihr habt mich als externe Boschlerin so nett aufgenommen und standet immer mit Rat und Tat zur Seite. Besonderer Dank gilt Eberhard Nold für die Einführung in die Welt von XPS, André Blockhaus und Roman Böttcher für Hilfe bei tribologischen Fragen, Alexander Renz für die Unterstützung bei der Raman-Spektroskopie und Dominik Linsler für die schönen TEM-Aufnahmen.
- allen Bosch-Kollegen in der CR/ARM. Danke an Rainer Feuerfeil, dass ich so viel von Dir lernen durfte und dass an (der wilden!) Hilde basteln und Fehler suchen mit Dir immer viel Spaß gemacht hat. Danke an Thomas Wagner für die tolle, konstruktive Kritik und die vielen hilfreichen Korrekturen meiner Vorträge und Schriften. Ganz besonderer Dank an Victoria Pérez-Solorzano, Klaus Burghoff und Valérie Bouvier für die Betreuung.
- den Bosch-Doktoranden, die mich auf meinem Weg begleitet und Freud und Leid mit mir geteilt haben.
- meinen Eltern, Anke und Lutz Hirte. Ihr habt mir immer das Gefühl gegeben, dass ich alle Ziele erreichen kann, die ich mir setze. Ihr habt mich immer gefordert und unterstützt. Ihr habt mir Sicherheit und Weisheit mit auf den Weg gegeben, den ich aber immer allein beschreiten und meine eigenen Fehler machen durfte. Es ist ein großes Glück, Eure Tochter zu sein.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Schematischer Aufbau einer IBAD-Vakuumanlage [23]. 24
Abb. 2: Schema einer Gleichstromdiodenentladung. 25
Abb. 3: Hysterese einer reaktiven Niederdruckplasmaentladung beim Diodenzerstäuben: Kathodenspannung in Abhängigkeit von Reaktivgasfluss.....26
Abb. 4: Typischer Aufbau einer Magnetron-Zerstäubungsquelle mit einer Substratvorspannung. (B zeigt die Richtung des Magnetfeldes, ∇B zeigt die Richtung des Gradienten des Magnetfeldes, E zeigt die Richtung des elektrischen Feldes).....28
Abb. 5: E x B-Drift eines Argonions und eines Elektrons. 29
Abb. 6: Gradientendrift eines Argonions und eines Elektrons.....29
Abb. 7: Vergleich des Leistungseintrags zwischen einer HiPIMS-Entladung und.....31
Abb. 8: Strukturzonendiagramm plasma-basierter Abscheidungen inkl. Ionenätzen. Die Achsen zeigen die Einflüsse der generalisierten Temperatur T*, des Energieflusses E* und der Schichtdicke t* [44].....33
Abb. 9: Die fünf Phasen eines HiPIMS-Pulses [32].....34
Abb. 10: Unterschiedlich lange HiPIMS-Pulse einer Chrom-Entladung in Argon. Die Stromverläufe wurden mit dem in Kap. 3.1 beschriebenen experimentellen Aufbau bei Einsatz eine Chromtargets beobachtet. 36
Abb. 11: Selbstzerstäubung (engl.: self-sputtering) in Konkurrenz zur Schichtbildung in HiPIMS-Prozessen (M^+ - ionisierte Targetspezies, M - neutrale Targetspezies).....36
Abb. 12: Modifikationen des Kohlenstoffs. 38
Abb. 13: Materialdiagramm amorpher Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen nach J. Robertson [4]. 40
Abb. 14: Übersicht von $B_xN_yC_z$-Zusammensetzungen, die in der Literatur betrachtet wurden [80, 81, 82, 83, 84, 85]. 42
Abb. 15: a) Zwei Körper und auftretende Kräfte im Kontakt (F_T – Tangentialkraft; F_N – Normalkraft; F_H – Haftreibungskraft). b) Verlauf des Reibkoeffizienten µ. 45
Abb. 16: Unterschied zwischen nomineller und effektiver Kontaktfläche zwischen zwei Körpern. 46
Abb. 17: Abrasion zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Härte (zeitlicher Verlauf von links nach rechts). 47
Abb. 18: Drei-Körper-Verschleiß ausgelöst durch abrasive Partikel (unterschiedliche Stufen eines Schleifprozesses). 48
Abb. 19: Schema der Vakuumbeschichtungsanlage, die zur Erzeugung der Schichten genutzt wurde. Die Gradzahlen markieren die Positionen für die stehende Rotation beim Co-Zerstäuben von B_4C und Graphit.....53

Abb. 20: Übergang von einem quantenmechanischen Zustand in einen energetisch niedrigeren emittiert Energie in Form eines Photons. 56
Abb. 21: Kalottenschliff in die Oberfläche einer Schicht, Ermittlung der Schichtdicke nach Pythagoras. 57
Abb. 22: Beispiele für HRC-Rockwelleindrücke mit Einstufung der Haftklasse anhand des Rissbildes. 58
Abb. 23: Berechnung des Gegenkörperverschleißvolumens über Bestimmung des Durchmessers der abgeschliffenen Fläche. 63
Abb. 24: Raman-Streuung durch Anregung von E_1 in E_2 und Relaxation nach V_1 (Stokes) oder durch Anregung von V_1 nach E_2 und Relaxation nach E_1 (Anti-Stokes) (θ – Raman-Verschiebung gegenüber der Rayleigh-Streuung). 64
Abb. 25: Impedanz-Kennlinie einer HiPIMS-betriebenen Chrom-Kathode aus der Literatur [53]. 67
Abb. 26: Impedanz-Kennlinie der HiPIMS-betriebenen Chromkathode. 69
Abb. 27: Impedanz-Kennlinie der HiPIMS-betriebenen B_4C-Kathode. 70
Abb. 28: Unterschiedliche Formen von HiPIMS-Pulsen einer B_4C-Entladung mit Stickstoff bei 0,2 Pa (a) überwiegend stabil und (b) instabil. 72
Abb. 29: HiPIMS-Pulse von B_4C-Entladung in unterschiedlichen Druckbereichen ohne Stickstoff mit (a) 740 V Kathodenspannung und (b) mit 810 V Kathodenspannung. 72
Abb. 30: Modulierende Pulse einer B_4C-Entladung bei einer Kathodenspannung von 740 V bis 835 V in verschiedenen Druckbereichen (Überblick über alle Prozessparameter in Tab. 2). 73
Abb. 31: HiPIMS-Pulse einer BCN-Entladung abhängig vom Stickstofffluss bei (a) 0,1 Pa und (b) bei 0,2 Pa. 74
Abb. 32: HiPIMS-Pulse einer BCN-Entladung bei 0,5 Pa und vergleichbarer Kathodenspannung abhängig vom Stickstofffluss. 74
Abb. 33: Reaktive Entladung von B_4C mit 5,5% Stickstoffanteil im Gasgemisch bei unterschiedlichen Kammerdrücken. 75
Abb. 34: Für die Plasmauntersuchungen ausgewählte Pulsformen: Kurzer Puls mit 200 µs (rot); langer, wellenförmiger Puls mit 500 µs (gelb). 75
Abb. 35: Selbstzerstäuben und konventionelles Zerstäuben mit Edelgas- oder Reaktivgasionen in Konkurrenz zur Schichtbildung in HiPIMS-Prozessen mit einem Targetmaterial und einem Prozessgas [123]. 77
Abb. 36: Selbstzerstäuben und konventionelles Zerstäuben mit Prozessgasionen bei 2 unterschiedlichen Materialien und 2 unterschiedlichen Gasen. 78
Abb. 37: Optisches Emissionsspektrum zweier gewählter HiPIMS-Pulse verglichen mit einer Gleichstrom-Entladung (Ar/N_2 = 98/2; 0,2 Pa) mit Fokus auf schichtbildende Plasmaspezies. 80

Abb. 38: Optisches Emissionsspektrum zweier gewählter HiPIMS-Pulse verglichen mit einer Gleichstrom-Entladung (Ar/N_2 = 98/2; 0,2 Pa) mit Fokus auf Argon-Zerstäubungsspezies. 81
Abb. 39: Stickstoffeinbau in BCN-Schichten in Abhängigkeit des Stickstoffanteils im Gasgemisch (a) bei 0,1 Pa und (b) bei 0,2 Pa. 83
Abb. 40: Optisches Emissionsspektrum von Gleichstrom- und HiPIMS-Entladungen mit Acetylen und Stickstoff (schwarz) im Vergleich mit Entladungen ohne Acetylen (grau). 10 % Acetylenanteil im Gasgemisch. Fokus auf schichtbildende Spezies. 84
Abb. 41: Optisches Emissionsspektrum von Gleichstrom- und HiPIMS-Entladungen mit Acetylen und Stickstoff (schwarz) im Vergleich mit Entladungen ohne Acetylen (grau). 10 % Acetylenanteil im Gasgemisch. Fokus auf Edelgasatome und -ionen. 85
Abb. 42: Kohlenstoffeinbau in BCN-Schichten bei Co-Zerstäuben mit Graphit (a) in Abhängigkeit der Substratposition zu den Targets und (b) in Abhängigkeit des Acetylenanteils im Gasgemisch. 87
Abb. 43: Kohlenstoff- und Boranteil der Schichten in Abhängigkeit der Substratvorspannung beim Co-Zerstäuben (a) mit Graphit und (b) beim Zerstäuben mit Acetylen. 88
Abb. 44: Vergleich der Haftanbindungsvarianten: Schematischer Aufbau des Interface, Haftklasse im Rockwelltest und kritische Last im Scratchtest mit Darstellung des Spurendes bei 55 N. 92
Abb. 45: Schema der unterschiedlichen Haftanbindungsvarianten für eine B_4CN_x-Funktionslage. 92
Abb. 46: Doppelnanoscratch der B_4CN_x-Probe mit B_4C/Cr-Zwischenlage, Haftklasse 1. 93
Abb. 47: XPS-Tiefenprofil einer BCN-Schicht mit Haftanbindung aus HiPIMS-B_4C und Cr. 94
Abb. 48: TEM-Bild einer BCN-Schicht mit Haftanbindung aus HiPIMS-B_4C und Cr. 94
Abb. 49: Elementare Zusammensetzung der Beschichtungen, klassifiziert nach Zerstäubungstechnologie (ausgefüllter Kreis – HiPIMS / Kreis – gepulstes Gleichstromzerstäuben) und verwendeten Kohlenstoffquellen (rot – keine / blau – Graphit / schwarz – Acetylen), abgeschieden ohne Substratvorspannung. 98
Abb. 50: XPS-Signale für B, C, N und O der unterschiedlichen Beschichtungsvarianten mit Acetylen, Graphit oder ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle zerstäubt mit HiPIMS. 99
Abb. 51: XPS-Signale für B, C, N und O der unterschiedlichen Beschichtungsvarianten mit Acetylen, Graphit oder ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle zerstäubt mit gepulstem Gleichstrom. 99
Abb. 52: XPS-Signale für B, C, N und O für unterschiedliche Stickstoffanteile in HiPIMS-Schichten. 100
Abb. 53: XPS-Signale für B, C, N und O für unterschiedliche Stickstoffanteile in gepulsten Gleichstrom-zerstäubten Schichten. 101

Abb. 54: XPS-Signale für B, C, N und O für unterschiedliche Kohlenstoffgehalte mit Graphit im HiPIMS-Betrieb abgeschiedener Schichten. 102
Abb. 55: Raman-Signale der mit unterschiedlichen Acetylenflüssen abgeschiedenen Schichten aus HiPIMS und gepulstem Gleichstrom-Betrieb. 102
Abb. 56: Beschichtungsraten der BCN-Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. 104
Abb. 57: Oberflächenrauheit S_a der BCN-Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. 105
Abb. 58: Mikrohärte HU_{plast} in Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung und Prozessvarianten. 106
Abb. 59: Intrinsische Druckspannung von B_4CN_x Schichten im Verhältnis zu ihrer Mikrohärte. 107
Abb. 60: Zusammensetzung der mit -100 V, -250 V und -400 V Substratvorspannung abgeschiedenen BC_xN-Schichten. 108
Abb. 61: XPS-Spektren von BC_4N-Schichten, die mit B_4C- und Graphit-Target durch Zerstäuben hergestellt wurden, bei unterschiedlichen Substratvorspannungen. 108
Abb. 62: XPS-Spektren von mit Acetylen und B_4C-Target zerstäubten BC_4N-Schichten bei unterschiedlichen Substratvorspannungen. 109
Abb. 63: Schichthärte Hu_{plast} von BC_4N-Schichten in Abhängigkeit der Substratvorspannung. 110
Abb. 64: Intrinsische Druckspannung von B_4CN-Schichten in Abhängigkeit ihrer Mikrohärte. 111
Abb. 65: Reibkoeffizienten der Schichten in Abhängigkeit der Zusammensetzung ermittelt im SRV4-Schwingverschleiß im ungeschmierten Kontakt gegen 100Cr6-Kugel bei 40 N, 40 Hz, nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf. 122
Abb. 66: Schwingverschleiß an B_4CN_x-Schichten mit einem Kohlenstoffanteil von 13 at%, abgeschieden mit gepulstem Gleichstrom (oben) und HiPIMS (unten) im ungeschmierten Kontakt mit 100Cr6-Kugel bei 40 N und 40 Hz nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf. 123
Abb. 67: Schwingverschleiß an HiPIMS-Schichten abgeschieden mit Graphit (oben, 42,6 at% Kohlenstoff) oder Acetylen (unten, 57,7 at% Kohlenstoff) im ungeschmierten Kontakt mit 100Cr6-Kugel bei 40 N und 40 Hz nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf. 124
Abb. 68: Reibkoeffizienten der Schichten in Abhängigkeit der Zusammensetzung ermittelt im SRV4-Schwingverschleiß im Kontakt mit EN590 Diesel gegen 100Cr6-Kugel bei 40 N, 40 Hz, nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf. 125
Abb. 69: Mit EN590 Diesel geschmierter SRV4-Schwingverschleiß im Kontakt mit 100Cr6 an HiPIMS-Schichten mit B_4CN_x-Zusammensetzung (oben, 13 at% Kohlenstoff), die mit

Graphit (mitte, 42,6 at%) oder mit Acetylen (unten, 57,7 at%) abgeschieden wurden bei 40 N und 40 Hz nach 10 Min. Testdauer und 10 Min. Einlauf. 126
Abb. 70: Mit Mikrotribometrie ermittelter Reibkoeffizient µ bei einer Last von 100 mN gegen eine 2 mm Rubinkugel in Abhängigkeit der Zusammensetzung. 127
Abb. 71: Maximale Hertz'sche Flächenpressung zwischen BCN-Schicht und 2 mm Rubin-Kugel in Abhängigkeit der BCN-Zusammensetzung. 128
Abb. 72: Reibkoeffizient µ gemessen mit Rubin-Gegenkörper in Abhängigkeit der Substratvorspannung während der Beschichtung. 129
Abb. 73: Reibkoeffizient µ gemessen mit 100Cr6-Gegenkörper in Abhängigkeit der Substratvorspannung während der Beschichtung. 130
Abb. 74: Verschleißvolumen des 100Cr6-Gegenkörpers in Abhängigkeit der Substratvorspannung nach 250 Zyklen. 131
Abb. 75: Verschleißbild der Schichten nach 500 Zyklen gegen 100Cr6 abgeschieden mit HiPIMS und Graphit bei -100 V und ohne Substratvorspannung. 132
Abb. 76: Ritzspuren der mit Graphit zerstäubten Schichten bei progressiver Last von 5 - 55 N mit einem Diamanten mit 50 µm Spitzenradius. 133
Abb. 77: Ritzspuren der mit Acetylen zerstäubten Schichten bei progressiver Last von 5 – 55 N mit einem Diamanten mit 50 µm Spitzenradius. 134
Abb. 78: Reibkoeffizient in Abhängigkeit der Zeit der mit Substratvorspannung (s. Tab. 6) abgeschiedenen BCN-Schichten im Vergleich mit einer DLC-Schicht unter Dieselschmierung (EN590) getestet bei 40 N und 40 Hz. 134
Abb. 79: Verschleißspuren der BCN-Schichten nach 10 Min. Einlauf und 30 Min. Schwingverschleiß unter Dieselschmierung bei 40 N, 40 Hz und einem Schwingweg von 2 mm. 135
Abb. 80: Verschleißspur der DLC-Referenzschicht nach 10 Min. Einlauf und 30 Min. Schwingverschleiß unter Dieselschmierung bei 40 N, 40 Hz und einem Schwingweg von 2 mm (l.) und Gegenkörperverschleiß der 100Cr6-Kugel (r.). 135
Abb. 81: Restschichtdicke der ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten in % 141
Abb. 82: Restschichtdicke der mit Acetylen ohne Substratvorspannung abgeschiedenen Schichten in % 142
Abb. 83: XPS-Signale für B, C, N und O von zwei mit B_4C zerstäubten Schichten vor und nach Auslagerung bei 300 °C für 10 h. 143
Abb. 84: XPS-Signale für B, C, N und O von zwei mit B_4C und Graphit zerstäubten Schichten. 144
Abb. 85: XPS-Signale für B, C, N und O von zwei mit B_4C und C_2H_2 zerstäubten Schichten 145
Abb. 86: XPS-Tiefenprofile von BC_4N nach thermischer Auslagerung zerstäubt mit Acetylen (links) oder Graphit (rechts). 145

Abb. 87: Zersetzung der mit Graphit und neg. Substratvorspannung erzeugten BC_4N-Schichten nach Temperaturauslagerung gezeigt im Kalottenschliff mit prozentualer Restschichtdicke – Vergleich HiPIMS und gepulster Gleichstrom. 146
Abb. 88: Zersetzung der mit Acetylen und Substratvorspannung erzeugten BC_4N-Schichten nach Temperaturauslagerung gezeigt im Kalottenschliff mit prozentualer Restschichtdicke – Vergleich HiPIMS und gepulster Gleichstrom. 147
Abb. 89: Kalottenschliffe an BC_4N-Schichten abgeschieden mit HiPIMS oder gepulstem Gleichstrom bei jeweils -400 V Substratvorspannung mit B_4C- und Graphittarget nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft; wenn keine Bilder existieren, waren die Schichten bei dieser Temperatur vollständig zersetzt. 149
Abb. 90: Entwicklung der Schichtdicke von mit B_4C- und Graphittarget erzeugten BC_4N-Schichten nach 149
Abb. 91: (a) Entwicklung der atomaren Zusammensetzung von mit B_4C und Graphit HiPMS-zerstäubten BCN-Schichten nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft. (b) Entwicklung der atomaren Zusammensetzung von mit B_4C und Graphit in gepulstem Gleichstrom-Betrieb zerstäubten BCN-Schichten nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft. 150
Abb. 92: Kalottenschliffe an BC_4N-Schichten abgeschieden mit HiPIMS und -400 V Substratvorspannung oder gepulstem Gleichstrom mit -100 V Substratvorspannung mit B_4C-Target und Acetylen nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft; wenn keine Bilder existieren, waren die Schichten bei dieser Temperatur vollständig zersetzt.... 151
Abb. 93: Entwicklung der Schichtdicke von mit B_4C-Target und Acetylen erzeugten BC_4N-Schichten 151
Abb. 94: (a) Entwicklung der atomaren Zusammensetzung von mit B_4C und C_2H_2 gepulsten Gleichstrom-zerstäubten BCN-Schichten nach Temperaturauslagerung für 10 h an Luft. (b) Entwicklung der atomaren Zusammensetzung von mit B_4C und C_2H_2 HiPIMS-zerstäubten BCN-Schichten nach Auslagerung für 10 h an Luft. 152
Abb. 95: Kalottenschliffe und Nanoscratches der für 120 h bei 350 °C unter Stickstoffatmosphäre ausgelagerten BC_4N-Schichten mit prozentualer Angabe der Restschichtdicke nach thermischer Auslagerung..... 153
Abb. 96: (a) Massenanteile von C, B, N und O der HiPIMS-Schichten mit Acetylen nach Auslagerung in Stickstoffatmosphäre für 120 h bei 350 °C (gestrichelt: Werte für Luft / 10 h / 350 °C). (b) Massenanteile von C, B, N und O der HiPIMS-Schichten mit Graphit nach Auslagerung in Stickstoffatmosphäre für 120 h bei 350 °C (gestrichelt: Werte für Luft / 10 h / 350 °C). 154

FORMELVERZEICHNIS

F. 2.1: Ionendichte im Plasma ..... S. 18

F. 2.2: Elektronendichte im Plasma ..... S. 18

F. 2.3: Quasineutralität für einfach ionisierte Teilchen ..... S. 18

F. 2.4: Quasineutralität für mehrfach ionisierte Teilchen ..... S. 18

F. 2.5: Debye-Länge ..... S. 18

F. 2.6: Bewegung geladener Teilchen im elektromagnetischen Feld ..... S. 19

F. 2.7: Plasmaeigenfrequenz ..... S. 19

F. 2.8: Saha-Gleichung ..... S. 19

F. 2.9 : Mittlere freie Weglänge nach [22] ..... S. 21

F. 2.10: Teilchendichte idealer Gase ..... S. 21

F. 2.11: Wirkungsquerschnitt von Partikeln gleichen Durchmessers ..... S. 21

F. 2.12: Mittlere freie Weglänge nach [24] ..... S. 21

F. 2.13: Knudsenzahl ..... S. 22

F. 2.14: Rotation um die Magnetfeldlinien ..... S. 28

F. 2.15: $\vec{E}$ x $\vec{B}$-Drift ..... S. 28

F. 2.16: Lorentzkraft ..... S. 29

F. 2.17: Hook'sches Gesetz ..... S. 44

F. 2.18: Verhältnis von Normalkraft und Kontaktfläche ..... S. 44

F. 2.19: Haftreibung ..... S. 44

F. 2.20: Reibkoeffizient μ ..... S. 44

F. 2.21: Hertz'sche Flächenpressung ..... S. 45

F. 2.22: Linienrauheit R_a ..... S. 46

F. 2.23: Flächenrauheit S_a ..... S. 46

F. 2.24: Kontaktindex ..... S. 46

F. 2.25: Effektiver Elastizitätsmodul ..... S. 47

F. 2.26: Adhäsionsarbeit ..... S. 48

F. 3.1: Quantenmechanische Energieniveaus …….. S. 56
F. 3.2: Energie von Photonen …….…. S. 56
F. 3.3: Berechnung der Schichtdicke mittels Kalottenschliff …….... S. 57
F. 3.4 Schichteigenspannung …….…… S. 61
F. 3.5 intrinsische Schichteigenspannung nach Stoney ……S. 61
F. 3.6 Abschätzung zum H-Gehalt über Raman-Basislinie …….. S. 65

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1: Bewertungskategorien der Rissstruktur zwischen den Ritzen und vom Ritzabstand abhängige Haftklasse. 60
Tab. 2: Prozessparameter zur Charakterisierung des Kathodenverhaltens von B_4C in einer HiPIMS-Entladung bei unterschiedlichen Kammerdrücken, Stickstoffanteilen im Gasgemisch, Kathodenspannungen und Puls/Pause-Verhältnissen des HiPIMS-Pulses. In grün sind die für die optische Emissionsspektroskopie verwendeten Parameter dargestellt. 78
Tab. 3: Übersicht der Parameter zur Untersuchung der Stickstoffeinbaurate bei unterschiedlichen Kammerdrücken, Stickstoffanteilen im Gasgemisch und Puls/Pause-Verhältnissen. 82
Tab. 4: Übersicht der Parameter zur Untersuchung der Kohlenstoffeinbaurate bei Verwendung unterschiedlicher Kohlenstoffquellen, Substratpositionen in der Kammer, Acetylenanteilen im Gasgemisch und Puls-Betriebsarten bei einem Kammerdruck von 0,2 Pa einer Leistung des B_4C-Targets von 4 kW. 86
Tab. 5: Übersicht der Versuchsvarianten mit unterschiedlichen Abscheidemethoden und Kohlenstoffquellen. 97
Tab. 6: Übersicht der thermisch stabilsten BC_4N-Schichten der unterschiedlichen Beschichtungsvarianten. 148
Tab. 7: Übersicht über Zerstäubungsmodi, Gas- und Kathodenkonfiguration und Messwerte der in dieser Arbeit vorgestellten BCN-Schichten, die ohne Substratvorspannung abgeschieden wurden. 191
Tab. 8: Übersicht über Zerstäubungsmodi, Gas- und Kathodenkonfiguration und Messwerte der in dieser Arbeit vorgestellten BCN-Schichten, die mit Substratvorspannung abgeschieden wurden. 192

LITERATURVERZEICHNIS

[1] K. Reif, *Grundlagen des Dieselmotors,* Dieselmotor-Management im Überblick: Springer-Verlag, 2014.

[2] A. Grill, V. Patel und B. Meyerson, *Optical and tribological properties of heat-treated diamond-like carbon,* J. Mater. Res. Vol.5 I.11, 1990, pp. 2531-2537.

[3] Z. Jiaqi, J. H., H. Xiao, M. Songhe, J. Zechun und Y. a. K. C. Jin, *A comparative Raman study of thermal stability of amorphous diamond films deposited with different substrate bias,* Scripta Mater. 55, 2006, pp. 1167-1170.

[4] J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon,* Mater. Sci. Eng., R 37, 2002, pp. 129-281.

[5] W. D. Sproul, *Physical vapor deposition tool coatings,* Surf. Coat. Technol. 81, 1996, pp. 1-7.

[6] G. Gassner, P. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer und M. Kathrein, *A new low friction concept for high temperatures: Lubricious oxide formation on sputtered VN coatings,* Tribol. Lett. Vol. 17, 2004, pp. 751-756.

[7] G. Gassner, P. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer und M. Kathrein, *Magnéli phase formation of PVD Mo–N and W–N coatings,* Surf. Coat. Technol. Vol 201, 2006, pp. 3335-3341.

[8] G. Fox-Rabinovich, J. Endrino, B. Beake, M. Aguirre, S. Veldhuis, D. Quinto, C. Bauer, A. Kovalev und A. Gray, *Effect of temperature of annealing below 900 °C on structure, properties and tool life of an AlTiN coating under various cutting conditions,* Surf. Coat. Technol. 202, 2008, pp. 2985-2992.

[9] M. N. Gardos, *Magnéli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part I. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile (TinO2n-1),* Tribol. Lett. 8, 2000, pp. 65-78.

[10] W. Ni, Y.-T. Cheng, A. M. Weiner und T. A. Perry, *Tribological behavior of diamond-like-carbon (DLC) coatings against aluminum alloys at elevated temperatures,* Surf. Coat. Technol. 201, 2006, pp. 3229-3234.

[11] T. Kubart, T. Polcar, L. Kopecký, R. Nováka und D. Nováková, *Temperature dependence of tribological properties of MoS2 and MoSe2 coatings,* Surf. Coat. Technol. 193, 2005, pp. 230-233.

[12] D. Hofmann, S. Kunkel, K. Bewilogua und R. Wittorf, *From DLC to Si-DLC based layer systems with optimized properties for tribological applications,* Surf. Coat. Technol. 215, 2013, pp. 357-363.

[13] S. Carmargo Jr., R. Santos, A. Baia Neto, R. Carius und F. Finger, *Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated diamond-like a-C:H films,* Thin Solid Films Vol. 332, 1998, pp. 130-135.

[14] R. Gago, I. Jiménez, I. García und J. Albella, *Growth and characterisation of boron–carbon–nitrogen coatings obtained by ion beam assisted evaporation,* Vacuum 64, 2002, pp. 199-204.

[15] I. Caretti, I. Jiménez und J. Albella, *BCN films with controlled composition obtained by the interaction between molecular beams of B and C with nitrogen ion beams,* Diamond & Relat. Mater. 12, 2003, pp. 1079-1083.

[16] I. Caretti, J. Albella und I. Jiménez, *Tribological study of amorphous BC4N coatings,* Diamond & Relat. Mater. 16, 2007, pp. 63-73.

[17] I. Caretti, R. Torres, R. Gago, A. Landa-Cánovas und I. Jiménez, *Effect of Carbon Incorporation on the Microstructure of BCxN (x=0.25, 1, and 4) Ternary Solid Solutions Studied by Transmission Electron Microscopy,* Chem. Mater. 22(6), 2010, pp. 1949-1951.

[18] P. Pesch, S. Sattel, S. Woestmann und S. Ulrich, *New multifunctional PVD-coating in the material system Cr–BCN–Si for steel sheet forming,* Surf. Coat. Technol. 200, 2005, pp. 1065-1070.

[19] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, J. Alami und R. Cremer, *Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering technology,* J. Mater. Pro. Tech. 209, 2009, pp. 165-170.

[20] K. Wiesemann, *A Short Introduction to Plasma Physics,* Cern Yellow Report CERN-2013-007, 2013, pp. 85-122.

[21] F. F. Chen, Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, Los Angeles: Springer, 2015.

[22] H. Frey und H. R. Khan, Handbook of Thin-Film Technology, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.

[23] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications, 1998.

[24] K. S. Harsha, Principles of Vapor Deposition of Thin Films, USA: Elsevier, 2006.

[25] G. Kienel und K. Röll, Vakuumbeschichtung: Verfahren und Anlagen, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.

[26] D. Hänel, Molekulare Gasdynamik: Einführung in die kinetische Theorie der Gase und Lattice-Boltzmann-Methoden, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.

[27] S. M. George, *Atomic Layer Deposition: An Overview,* Chem. Rev. 110, 2010, pp. 111-131.

[28] R. W. Johnson, A. Hultqvist und S. F. Bent, *A brief Review of Atomic Layer Deposition: From Fundamentals to Applications,* Mater. Today, Vol. 17, No. 5, 2014, pp. 236-246.

[29] I. Safi, *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review,* Surf. Coat. Technol. 127, 2000, pp. 203-219.

[30] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. Nam und J. Han, *Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trend,* Thin Solid Films 475, 2005, pp. 208-218.

[31] J. T. Gudmundsson, *Ionized physical vapor deposition: Magnetron sputtering discharges,* Journal of Physics: Conference Series 100, 2008, p. 082002.

[32] J. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin und U. Helmersson, *High power impulse magnetron sputtering discharge,* J. Vac. Sci. Technol. A 30, 2012, p. 030801.

[33] A. Piel, Plasma Physics: An Introduction to Laboratory, Space and Fusion Plasmas, Heidelberg: Springer, 2010.

[34] K. Seshan, Handbook of Thin Film Deposition Processes and Technologies 2nd Edition, USA: Noyes Publications, 2002.

[35] P. Kelly und R. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,* Vacuum 56, 2000, pp. 159-172.

[36] W. Zheng, E. Broitman, N. Hellgren, K. Xing, I. Ivanov, H. Sjöström, L. Hultman und J.-E. Sundgren, *Reactive magnetron sputtering of CNx thin films at different substrate bias,* Thin Solid Films 308-309, 1997, pp. 223-227.

[37] M. Gioti und S. Logothetidis, *The effect of substrate bias in amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and monitored by in-situ spectroscopic ellipsometry,* Diamond & Relat. Mater. 7, 1998, pp. 444-448.

[38] A. Aronson, D. Chen und W. Class, *Preparation of titanium nitride by a pulsed d.c. magnetron reactive deposition techniques using the moving mode of deposition,* Thin Solid Films 72, 1980.

[39] A. Spencer, R. Howson und R. Lewin, *Pressure stability in reactive magnetron sputtering,* Thin Solid Films 158, 1988, pp. 141-149 .

[40] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson und I. Petrov, *A novel magnetron sputterin technique utilizing very high target power densities,* Surf. Coat. Technol. 122, 1999, pp. 290-293.

[41] K. Sarakinos, J. Alami und S. Konstantinidis, *High power impulse magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art,* Surf. Coat. Technol. 204, 2010, pp. 1661-1684.

[42] E. Broitmann und L. Hultman, *Adhesion improvement of carbon-based coatings trough a high ionization deposition technique,* J. Phys.: Conf. Ser. 370, 2012, p. 012009.

[43] A. Anders, „Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol. 205,* pp. S1-S9, 2011.

[44] A. Anders, *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,* Thin Solid Films 518, 2010, pp. 4087-4090.

[45] C. Davis, *A simple model for the formation of compressive stress in thin films,* Thin Solid Films 226, 1993, pp. 30-34.

[46] Y. Lifshitz, S. Kasi, J. Rabalais und W. Eckstein, *Subplantation model for film growth from hyperthermal species,* Physical Review B Vol. 41, 1990.

[47] J. Robertson, *The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C" H,* Diamond & Relat. Mater. 3, 1994, pp. 361-368.

[48] S. Kadlec, C. Quaeyhaegens, G. Knuyt und L. Stals, *Energy-resolved mass spectrometry and Monte Carlo simulation of atomic transport in magnetron sputtering,* Surf. Coat. Technol. 97, 1997, pp. 633-641.

[49] C. Huo, M. A. Raadu, D. Lundin, J. T. Gudmundsson, A. Anders und N. Brenning, *Gas rarefaction and the time evolution of long high-power impulse magnetron sputtering pulses,* Plasma Sources Sci. Technol. 21, 2012, p. 045004.

[50] A. Palmero, H. Rudolph und F. Habraken, *Study of the gas rarefaction phenomenon in a magnetron sputtering system,* Thin Solid Films 515, 2006, pp. 631-653.

[51] D. W. Hoffman, *A sputtering wind,* Journal of Vacuum Science & Technology A Vol.3 I.3, 1985, pp. 561-566.

[52] A. Anders, „Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics,“ *J. Vac. Sci. Technol. A 28,* p. 783, 2010.

[53] J. Alami, K. Sarakinos, G. Mark und M. Wuttig, *On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge,* Appl. Phys. Lett. 89, 2006, p. 154104.

[54] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark und A. P. Ehiasarian, *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications,* Thin Solid Films 513, 2006, pp. 1-24.

[55] J. Musil, J. Vlcek und P. Zeman, *Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000°C,* Advances in Applied Ceramics 107, 2008, pp. 148-154.

[56] Z. Peng, H. Miao, L. Qi, S. Y. und C. Liu, *Hard and wear-resistant titanium nitride coatings for cemented carbide cutting tools by pulsed high energy density plasma,* Acta Mater. 51, 2003, pp. 3085-3094.

[57] H. Prengel, W. Pfouts und A. Santhanam, *State of the art in hard coatings for carbide cutting tools,* Surf. Coat. Technol. 102, 1998, pp. 183-190.

[58] B. Warcholinski, A. Gilewicz, Z. Kuklinski und P. Myslinski, *Arc-evaporated CrN, CrN and CrCN coatings,* Vacuum 83, 2009, pp. 715-718.

[59] P. Jindal, A. Santhanam, U. Schleinkofer und A. Shuster, *Performance of PVD TiN, TiCN, and TiAlN coated cemented carbide tools in turning,* Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 17, 1999, pp. 163-170.

[60] G. Fox-Rabinovich, B. Beake, J. Endrino, S. Veldhuis, R. Parkinson, L. Shuster und M. Migranov, *Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings,* Surf. Coat. Technol. 200, 2006, pp. 5738-5742.

[61] S. V. Prasad und J. S. Zabinski, *Tribology of tungsten disulphide (WS2): characterization of wear-induced transfer films,* J. Mater. Sci. Lett. 12, 1993, pp. 1413-1415.

[62] N. Renevier, J. H. V. Fox, J. Witts, T. Allen und D. Teer, *Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS2-based coatings,* Surf. Coat. Technol. 142-144, 2001, pp. 67-77.

[63] R. Amaro, R. Martins, J. Seabra, N. Renevier und D. Teer, *Molybdenum disulphide/titanium low friction coating for gears application,* Tribology International 38, 2005, pp. 423-434.

[64] W. Song, J. Deng, P. Yan, Z. Wu, Z. Hui, J. Zhao und X. Ai, *Influence of Negative Bias Voltage on the Mechanical and Tribological Properties of MoS2/Zr Composite Films,* Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition 26(3), 2011, pp. 412-416 .

[65] I. Allam, *Solid lubricants for applications at elevated temperatures,* J. Mater. Sci. 26, 1991, pp. 3977-3984.

[66] E. Riedel und H.-J. Meyer, Allgemeine und anorganische Chemie, Berlin: De Gruyter, 2013 (11. Auflage).

[67] V. D. I. e. V., *VDI-Richtlinie 2840,* Düsseldorf: Beuth Verlag, 2012.

[68] C. Donnet und A. Erdemir, Tribology of Diamond-Like Carbon Films, New York: Springer, 2008.

[69] A. Grill, *Diamond-like carbon: state of the art,* Diamond & Relat. Mater. 8, 1999, pp. 428-434.

[70] J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill und T. LeMogne, *Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films,* Surf. Coat. Technol. 146-147, 2001, pp. 286-291.

[71] W. J. Wang, T. Wang und B. Chen, *Hydrogen release from diamondlike carbon films due to thermal annealing in vacuum,* Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 117, 1996, pp. 140-144.

[72] H. Holleck und M. Stüber, „Stoffverbund und Verfahren zu dessen Herstellung“. DE Patent DE19625329A1, 08 01 1998.

[73] S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki und S. Yamaoka, *Characterizations of several cubic phases directly transformed from the graphitic BC2N,* Mater. Sci. Eng., A 209, 1996, pp. 26-29.

[74] C. Popov, K. Saito, K. Yamamoto, A. Ouchi, T. Nakamura, Y. Ohana und Y. Koga, *Synthesis of nitrogen-rich B-C-N materials from melamine and boron trichloride,* J. Mater. Sci. 33, 1998, pp. 1281-1286.

[75] R. Riedel, *Materials harder than diamond?,* Adv. Mater., 1992, pp. 759-761.

[76] M. Mattesini und S. F. Matar, *First-principles characterisation of new ternary heterodiamond BC2N phases,* Comput. Mater. Sci. 20(1), 2001, pp. 107-119.

[77] V. Tomashik, Boron-Carbon-Nitrogen, Landolt-Börnstein: Springer Materials, 2009.

[78] S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki und S. Yamaoka, *Segregative Crystallization of Several Diamond-Like Phases from the Graphitic BC2N without an Additive at 7.7 GPa,* Chem. Mater. 6, 1994, pp. 2246-2251.

[79] T. Lundstrom und Y. G. Andreev, *Superhard boron-rich borides and studies of the B-C-N system,* Mater. Sci. Eng., A 209, 1996, pp. 16-22.

[80] S. Ulrich, H. Ehrhardt, T. Theel, J. Schwan, S. Westermeyr, M. Scheib, P. Becker, H. Oechsner, G. Dollinger und A. Bergmaier, *Phase separation in magnetron sputtered superhard BCN thin films,* Diamond & Relat. Mater. 7, 1998, pp. 839-844.

[81] G. Puyoo, F. Teyssandier, R. Pailler, C. Labrugère und G. Chollon, *Boron carbonitride coatings synthesized by LPCVD, structure and properties,* Carbon 122, 2017, pp. 19-46.

[82] V. Todi und K. Sundaram, *Effect of Substrate Temperature on Optical Properties of BCN Thin Films,* ECS Solid State Lett. 14, 2011, pp. 49-50.

[83] V. Todi, B. Shantheyanda, R. Todi, K. Sundaram und K. Coffey, *Optical characterization of BCN films deposited at various N2/Ar gas flow ratios by RF magnetron sputtering,* Mater. Sci. Eng. B 176, 2011, pp. 878-882.

[84] A. Prakash und K. Sundaram, *Deposition and XPS studies of dual sputtered BCN thin films,* Diam. Relat. Mater.Diam. Relat. Mater. 64, 2016, pp. 80-88.

[85] A. Prakash und K. Sundaram, *Studies on Electrical Properties of RF Sputtered Deposited Boron Carbon Nitride Thin Films,* ECS J. Solid State Sci. Technol. 4, 2015, pp. 25-29.

[86] S. Bhat, S. Lauterbach, D. Dzivenko, C. Lathe, L. Bayarjargal, M. Schwarz, H.-J. Kleebe, E. Kroke, B. Winkler und R. Riedel, *High-pressure high-temperature behavior of polymer derived amorphous B-C-N,* J. Phys.: Conf. Ser. 500, 2014, p. 182004.

[87] S. Stöckel, K. Weise, D. Dietrich, T. Thamm, M. Braun, R. Cremer, D. Neuschütz und G. Marx, *Influence of composition and structure on the mechanical properties of BCN coatings deposited by thermal CVD,* Thin Solid Films 420-421, 2002, pp. 465-471.

[88] H. Ahn, K. Klimek und K.-T. Rie, *BCN coatings by RF PACVD at low temperature,* Surf. Coat. Technol. 174-175, 2003, pp. 1225-1228.

[89] S. Stöckel, K. Weise, T. Thamm, K.-U. Körner, D. Dietrich und G. Marx, *Comparative investigations of structure and properties of BCN coatings deposited*

by thermal and plasma-enhanced CVD, Anal. Bioanal. Chem. 375, 2003, pp. 884-890.

[90] V. Linss, I. Hermann, N. Schwarzer, U. Kreissig und F. Richter, *Mechanical properties of thin films in the ternary triangle B-C-N,* Surf. Coat. Technol. 163-164, 2003, pp. 220-226.

[91] M. Krause, L. Bedel, A. Taupeau, U. Kreissig, F. Munnik, G. Abrasonis, A. Kolitsch, G. Radnoczi, Z. Czigány und A. Vanhulsel, *Structural and mechanical characterization of BCxNy thin films deposited by pulsed reactive magnetron sputtering,* Thin Solid Films 518, 2009, pp. 77-83.

[92] l. Hultman, *Thermal stability of nitride thin films,* Vacuum 57, 2000, pp. 1-30.

[93] R. Gago, I. Jiménez und J. Albella, *Boron-carbon-nitrogen compounds grown by ion beam assisted evaporation,* Thin Solid Films 373, 2000, pp. 277-281.

[94] R. Gago, I. Jiménez, T. Sajavaara, E. Rauhala und J. M. Albella, *X-ray absorption studies of cubic boron-carbon-nitrogen films grown by ion beam assisted deposition,* Diamond & Relat. Mater. 10, 2001, pp. 1165-1169.

[95] I. Caretti und I. Jiménez, *Influence of carbon content and nitrogen vancancies on the bonding structure and mechnaical performance of graphite-like BCxN thin films,* J. Appl. Phys. 112, 2012, p. 063525.

[96] I. Caretti, J. M. Albella und I. Jiménez, *Friction and wear of amorphous BCN coatings under different atmospheres,* Diamond & Relat. Mater. 16, 2007, pp. 1445-1449.

[97] E. Martínez, A. Lousa und J. Esteve, „Micromechanical and tribological properties of BCN thin films near the B4C composition deposited by r.f. magnetron sputtering,“ *Diamond & Relat. Mater. 10,* pp. 1892-1986, 2001.

[98] S. Ulrich, H. Holleck, H. Leiste, L. Niederberger, E. Nold, K. Sell, M. Stüber, J. Ye, C. Ziebert, P. Pesch und S. Sattel, *Nano-scale, multi-functional coatings in the material system B–C–N–H,* Surf. Coat. Technol. 200, 2005, pp. 7-13.

[99] X. Chen, Z. Wang, S. Ma, V. Ji und P. K. Chu, *Microstructure and tribological properties of ternary BCN thin films with different carbon contents,* Diamond & Relat. Mater. 19, 2010, pp. 1225-1229.

[100] M. Keunecke, K. Bewilogua, E. Wiemann, K. Weigel, R. Wittorf und H. Thomsen, *Boron containing combination tool coatings - characterization and application tests,* Thin Solid Films 494, 2006, pp. 58-62.

[101] G. Straffelini, Friction and Wear: Methodologies for Design and Control, Cham: Springer-Verlag, 2015.

[102] M. Scherge und S. Gorb, Biological Micro- and Nanotribology, Berlin Heidelberg: Springer, 2001.

[103] K. Holmberg und A. Matthews, Coatings Tribology, Amsterdam: Elsevier, 1994.

[104] P. Henry, M.-J. Pac, C. Rousselot und M.-H. Tuilier, *Wear mechanisms of titanium and aluminium nitride coatings: A microtribological approach,* Surf. Coat. Technol. 223, 2013, pp. 79-86.

[105] Y. Liu, A. Erdemir und E. Meletis, *An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings,* Surf. Coat. Technol. 86-87, 1996, pp. 564-568.

[106] B. Racine, M. Benlahsen, K. Zellama, M. Zarrabian, J. P. Villain, G. Turban und A. Grosman, *Hydrogen stability in diamond-like carbon films during wear tests,* Appl. Phys. Lett. 75, 1999, p. 3479.

[107] L. C. Feldman und J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, New York: North Holland, 1986.

[108] N. Schwarzer und L. Geidel, *Automated analysing of thin film nanoindentation data using the concept of the effectively shaped indenter,* Surf. Coat. Technol. 201, 2006, pp. 4377-4383.

[109] W. Oliver und G. Pharr, *Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,* J. Mater. Res. Vol. 7 I. 6, 1992, pp. 1564-1580.

[110] W. C. Oliver und G. M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,* J. Mater. Res Vol. 19 I. 1, 2004, pp. 3-20.

[111] G. Stoney, *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis,* Proc. R. Soc. London Ser. A 82, 1909, pp. 172-175.

[112] N. Stojilovic, *Why Can't We See Hydrogen in X-ray Photoelectron Spectroscopy?,* J. Chem. Educ. 98, 2012, pp. 1331-1332.

[113] A. B. Christie und J. M. Walls, Methods of surface analysis - Techniques and Applications - Chapter 5, Cambridge: University Press, 1989.

[114] S. Hofmann, Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Matrials Science, Berlin-Heidelberg: Springer, 2013.

[115] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. Sobol und K. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Indentification and Interpretation of XPS Data, Physical Electronics Division: Perkin-Elmer, 1993.

[116] S. Ulrich, A. Kratzsch, H. Leiste, S. M., P. Schloßmacher, H. Holleck, J. Binder, D. Schild, S. Westermeyer, P. Becker und H. Oechsner, *Variation of carbon concentration, ion energy, and ion current density of magnetron-sputtered boron carbonitride films,* Surf. Coat. Technol. 116-119, 1999, pp. 742-750.

[117] T. Thamm, D. Wett, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, R. Szargan, G. Marx und W. Goedel, *Investigations on PECVD boron carbonitride layers by means of ERDA, XPS and nano-indentation measurements,* Microchim. Acta 156, 2007, pp. 53-56.

[118] J. A. Soares und M. Sardela, Practical Materials Characterization, New York: Springer, 2014.

[119] A. C. Ferrari und J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,* Phys. Rev. B Vol. 61 No. 20, 2000, pp. 95-107.

[120] F. Magnus, O. B. Sveinsson, S. Olafsson und a. T. Gudmundsson, *Current-voltage-time characteristics of the reactive Ar/N2 high power impulse magnetron sputtering discharge,* J. Appl. Phys. 110, 2011, p. 083306.

[121] A. Anders, J. Andersson und E. A., *High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering,* J. Appl. Phys. 102, 2007, p. 113303.

[122] M. Palmucci, N. Britun, S. Konstantinidis und R. Snyders, *Rarefaction windows in a high-power impulse magnetron sputtering plasma,* J. Appl. Phys. 114, 2013, p. 113302.

[123] A. Anders, J. Capek, M. Hála und L. Martinu, *The 'recycling trap': a generalized explanation of discharge runaway in high-power impulse magnetron sputtering,* J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 2012, p. 012003.

[124] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader und a. N. A. T. (2015), *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online],* National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2016.

[125] R. Pothiraja, N. Bibinov, P. Awakowicz und V. P. (Ed.), *Plasma-Chemical Kinetics of Film Deposition in Argon-Methane and Argon-Acetylene Mixtures Under Atmospheric Pressure Conditions,* Chemical Kinetics: InTech, 2012.

[126] E. Lewin, D. Loch, A. Montagne, A. P. Ehiasarian und J. Patscheider, *Comparison of Al–Si–N nanocomposite coatings deposited by HIPIMS and DC magnetron sputtering,* Surf. Coat. Technol. 232, 2013, pp. 680-689.

[127] P. E. Hovsepian, A. A. Sugumaran, Y. Purandare, D. A. Loch und A. P. Ehiasarian, *Effect of the degree of high power impulse magnetron sputtering utilisation on the structure and properties of TiN films,* Thin solid films 562, 2014, pp. 132-139.

[128] I. Caretti, I. Jiménez, R. Gago, D. Cáceres, B. Abendroth und J. Albella, *Tribological properties of ternary BCN films with controlled composition and bonding structure,* Diamond & Relat. Mater. 13, 2004, pp. 1532-1537.

[129] E. Bengu, M. F. Genisel, O. Gulseren und R. Ovali, *Theoretical and spectroscopic investifations on the structure and bonding in B-C-N thin films,* Thin Solid Films 518, 2009, pp. 1459-1464.

[130] J. G. Buijnsters, R. Gago, I. Jiménez, M. Camero, F. Agulló-Rueda und C. Gómez-Aleixandre, *Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, Raman, and x-ray absorption near edge spectroscopies,* J. Appl. Phys 105, 2009, p. 093510.

[131] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen und K. Holmberg, *Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC-coatings,* Wear 249, 2001, pp. 260-266.

[132] W.-J. Wu und M.-H. Hon, *Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon,* Surf. Coat. Technol. 111, 1999, pp. 134-140.

[133] H. Ito, K. Yamamoto und M. Masuko, *Thermal stability of UBM sputtered DLC coatings with various hydrogen contents,* Thin Solid Films 517, 2008, pp. 1115-1119.

[134] K. Bobzin, T. Brögelmann, R. Brugnara, N. Kruppe und S. Chromy, *Influence of HPPMS pulse parameters on the reactive gas N2 and on the properties of (Cr, Al)N coatings,* Surf. Coat. Technol. 293, 2016, pp. 28-34.

[135] G. Greczynski, J. Jensen und L. Hultman, *CrNx Films Prepared by DC Magnetron Sputtering and High-Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Comparative Study,* IEEE Trans. Plasma Sci. 38, 2010, pp. 3046-3056.

[136] Z. X. Cao, L. M. Liu und H. Oechsner, *Plasma assisted deposition of nanocrystalline BCN thin films and property characterization,* J. Vac. Sci. Technol. B 20(6), 2002, pp. 2275-2280.

[137] J. F. Sullivan, Technical Physics, USA: Wiley, 1988.

[138] R. Feynman, The Pleasure of Finding Things Out: The Best Short Works of Richard P. Feynman, USA: Basic Books, 2005.

[139] T. Hirte, R. Feuerfeil, V. Perez-Solorzano, T. Wagner und M. Scherge, *Influence of composition on the wear properties of boron carbonitride (BCN) coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering,* Surf. Coat. Technol. 284, 2015, pp. 94-100.

[140] E. Kurmaev, A. Ezhov, S. Shamin, V. Cherkashenko, Y. Andreev und T. Lundström', *X-Ray Emission Spectra and Structural Models of BCN Materials,* J. Alloys Compd. 248, 1997, pp. 86-89.

[141] J. Martan und P. Benes, *Thermal properties of cutting tool coatings at high temperatures,* Thermochim. Acta 539, 2012, pp. 51-55.

[142] T. Ono, T. Kawamura, K. Ishii und Y. Yamamura, *Sputtering yield formula for B4C irradiated with monoenergetic ions ar normal incidence,* J. Nucl. Mater. 232, 1996, pp. 52-58.

[143] J. Robertson, *Deposition mechanisms for promoting sp3 bonding in diamond-like carbon,* Diamond & Relat. Mater. 2, 1993, pp. 984-989.

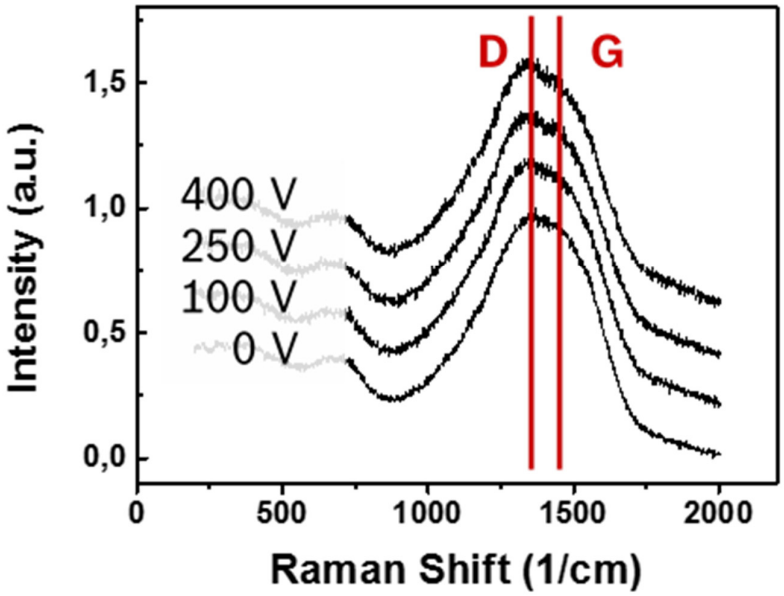
Tab. 7: Übersicht über Zerstäubungsmodi, Gas- und Kathodenkonfiguration und Messwerte der in dieser Arbeit vorgestellten BCN-Schichten, die ohne Substratvorspannung abgeschieden wurden.

Modus	Target/Gas-Konfiguration	N_2 im Gas	C_2H_2 im Gas	BCN Position Substrathalter	B	C	N	Rate	Mikrohärte Hu_{pl}	Rauheit S_a	Reibkoeffizient Mikrotribologie	Reibkoeffizient SRV4 trocken	Reibkoeffizient SRV4 Diesel	Steigung Raman-Basislinie
					(normiert auf 100 at%)									
		[%]	[%]	[°]	[at%]	[at%]	[at%]	[nm/min]	[GPa]	[µm]	geg. Rubin	geg. 100 Cr6	geg. 100Cr6	
HiPIMS	B_4C	5	0	135	64,6	13,1	22,3	4,72	27,35	0,019	0,691	0,8		
HiPIMS	B_4C	1	0	135	79,1	14,8	6,2	3,89	30,24	0,016	0,960	0,8		
HiPIMS	B_4C	2	0	135	73,4	14,6	12,1	3,95	28,43	0,018	0,960	0,8		
HiPIMS	B_4C	0	0	135	83,9	15,6	0,5	3,73	28,00	0,019	0,486			
DC gepulst	B_4C	1	0	135	73,8	16,6	9,6	3,06	18,08	0,021	0,384			
DC gepulst	B_4C	0,5	0	135	78,4	16,6	5,0	3,33	21,70	0,018	0,122			
DC gepulst	B_4C	0	0	135	82,7	15,9	1,4	3,00	28,54	0,024	0,768			
DC gepulst	B_4C	2,5	0	135	65,8	13,2	21,0	3,74	17,01	0,028	1,029	0,95	0,2	
HiPIMS	B_4C+C	2	0	180	44,0	42,6	13,4	4,29	14,32	0,019	0,194	0,3	0,2	
HiPIMS	B_4C+C	5	0	180	38,7	35,8	25,5	6,16	10,67	0,025	0,213			
HiPIMS	B_4C+C	2	0	180	47,5	40,5	12,1	4,45	14,45	0,025	0,135		0,2	
HiPIMS	B_4C+C	2	0	225	21,1	66,8	12,2	5,18	10,35	0,026	0,143		0,2	
HiPIMS	B_4C+C	0	0	180	52,0	48,0	0,0	5,28	15,83	0,021		0,35	0,2	
HiPIMS	B_4C+C	5	0	135	65,6	23,3	11,1	4,52	21,58	0,02	0,111			
HiPIMS	B_4C+C	8,2	0	225	16,1	60,6	23,3	7,50	18,83	0,021	0,139			
HiPIMS	B_4C+C	5,1	0	225	19,5	57,2	23,3	7,22	18,85	0,024	0,139			
DC gepulst	B_4C+C	2,5	0	180	38,9	43,8	17,3	5,15	9,76	0,022	0,168			
DC gepulst	B_4C+C	1	0	180	46,6	45,6	7,8	3,96	11,68	0,019	0,136	0,3	0,2	
DC gepulst	B_4C+C	1	0	225	19,3	71,7	8,9	6,79	7,55	0,028	0,163			
DC gepulst	B_4C+C	0	0	180	48,1	51,1	0,8	5,00	12,51	0,021	0,232			
DC gepulst	B_4C+C	1	0	135	65,1	26,6	8,2	5,28	18,10	0,019	0,158			
DC gepulst	B_4C+C	2,5	0	135	16,5	66,2	17,3	7,73	9,43	0,022	0,128			
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	2	10	135	18,4	77,3	4,3	11,29	5,92	0,027	0,201	0,35		11,77
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	2	5	135	33,8	57,7	8,5	6,03	11,14	0,023	0,205			
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	5	5	135	31,2	52,9	15,9	7,07	8,60	0,029	0,337			4,13
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	5	10	135	14,6	75,1	10,3	11,72	5,24	0,051	0,186			9,83
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	5	2,5	135	40,7	35,5	23,9	6,00	12,34	0,025	0,152			
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	2	2,5	135	46,7	39,4	13,9	5,08	16,10	0,075	0,118			
DC gepulst	$B_4C+C_2H_2$	1	5	135	33,7	61,6	4,8	6,85	5,23	0,046	0,586			30,55
DC gepulst	$B_4C+C_2H_2$	2,5	5	135	30,3	57,8	11,9	7,32	6,14	0,035	0,839		0,15	111,10
DC gepulst	$B_4C+C_2H_2$	1	2,5	135	45,6	47,5	6,9	5,20	9,66	0,024	0,135			
DC gepulst	$B_4C+C_2H_2$	1	2,5	135	47,9	43,5	8,6	4,76	12,86	0,024	0,136			

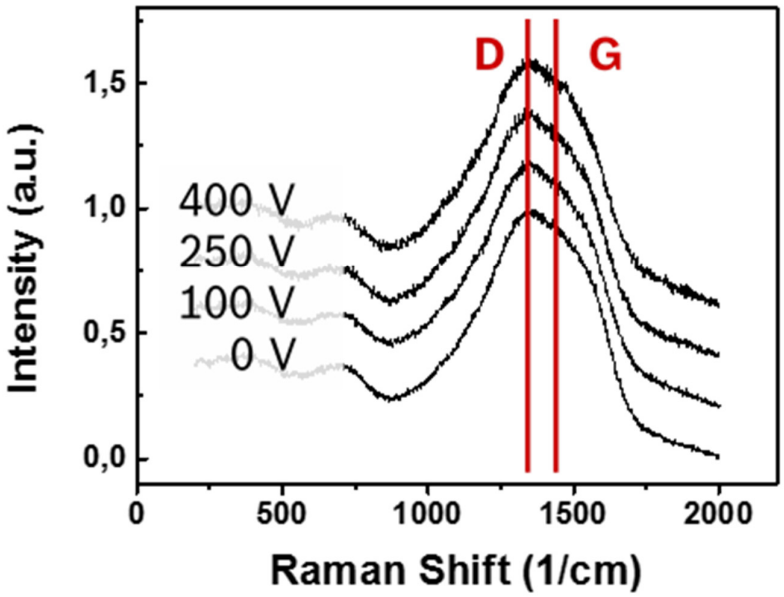
Tab. 8: Übersicht über Zerstäubungsmodi, Gas- und Kathodenkonfiguration und Messwerte der in dieser Arbeit vorgestellten BCN-Schichten, die mit Substratvorspannung abgeschieden wurden.

Modus	Target/Gas-Konfiguration	Substrat-vorspannung	B	C	N	Mikrohärte Hu_{Pl}	Reibkoeffizient Mikrotribologie	Reibkoeffizient Mikrotribologie	Gegenkörper-verschleiß 100Cr6	neg. intr. Schicht-eigenspannung
			(normiert auf 100 at%)							
		[V]	[at%]	[at%]	[at%]	[GPa]	geg. Rubin	geg. 100Cr6	[mm³]	[GPa]
HiPIMS	B_4C+C	0	15,5	65,3	19,3	11,00	0,304	0,412	0,2	0,2843
HiPIMS	B_4C+C	-100	19,6	63,6	16,8	17,80	0,127	0,179	5,3	2,2573
HiPIMS	B_4C+C	-250	18,1	64,6	17,3	21,30	0,127	0,198	10,0	1,2548
HiPIMS	B_4C+C	-400	20,3	61,5	18,1	21,20	0,127	0,417	14,9	1,7238
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	0	23,5	58,1	18,4	8,20	0,351	0,266	0,1	0,2629
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	-100	21,3	62,3	16,4	14,70	0,205	0,217	0,1	0,8761
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	-250	20,0	64,7	15,3	21,10	0,140	0,241	1,9	1,8132
HiPIMS	$B_4C+C_2H_2$	-400	20,7	65,4	13,9	19,60	0,156	0,234	2,0	1,5071
DC	B_4C+C	0	14,0	71,1	14,9	8,30	0,234	0,309	0,8	0,1254
DC	B_4C+C	-100	13,8	69,8	16,4	9,80	0,157	0,279	0,8	0,3471
DC	B_4C+C	-250	16,3	68,0	15,8	11,20	0,143	0,472	4,5	0,5291
DC	B_4C+C	-400	15,1	70,5	14,4	10,80	0,153	0,248	2,5	0,4070
DC	$B_4C+C_2H_2$	0	24,9	56,2	19,0	3,80	0,426	0,365	0,4	0,2284
DC	$B_4C+C_2H_2$	-100	17,0	66,9	16,2	15,30	0,227	0,159	3,0	2,8472
DC	$B_4C+C_2H_2$	-250	15,7	69,4	14,8	20,70	0,211	0,185	2,2	2,1270
DC	$B_4C+C_2H_2$	-400	15,0	71,5	13,6	21,70	0,153	0,264	1,8	1,5670

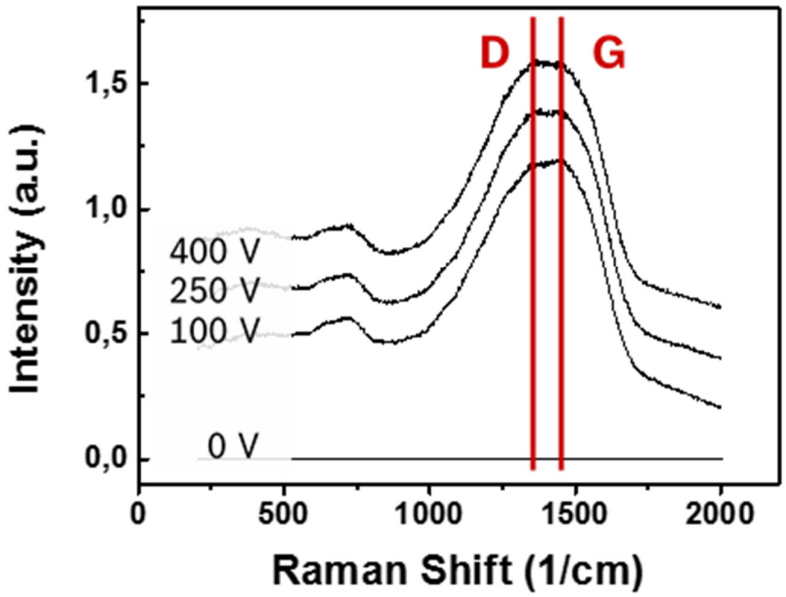
Raman-Spektren unterschiedlicher BC_4N-Varianten



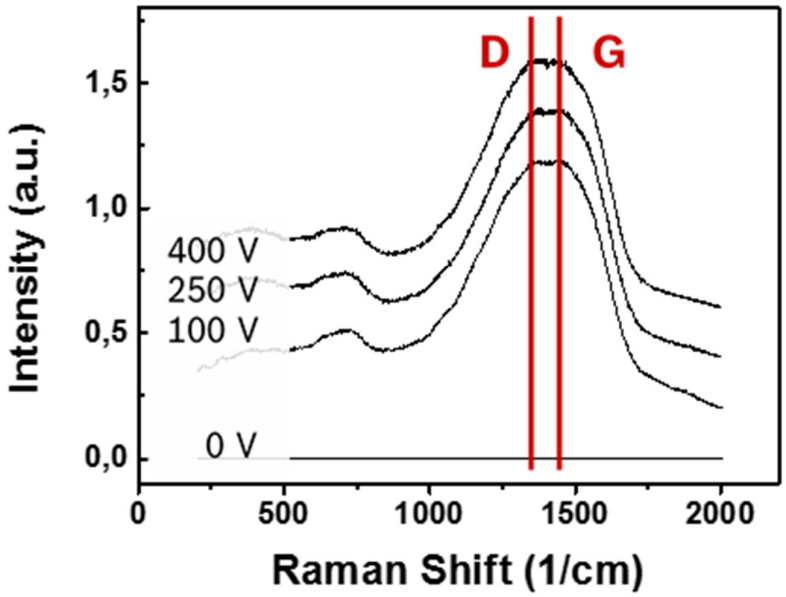
Anhang 1: Raman-Spektren von mit gepulstem Gleichstrom gesputterten BC_4N mit Graphit in Abhängigkeit der Substratvorspannung.



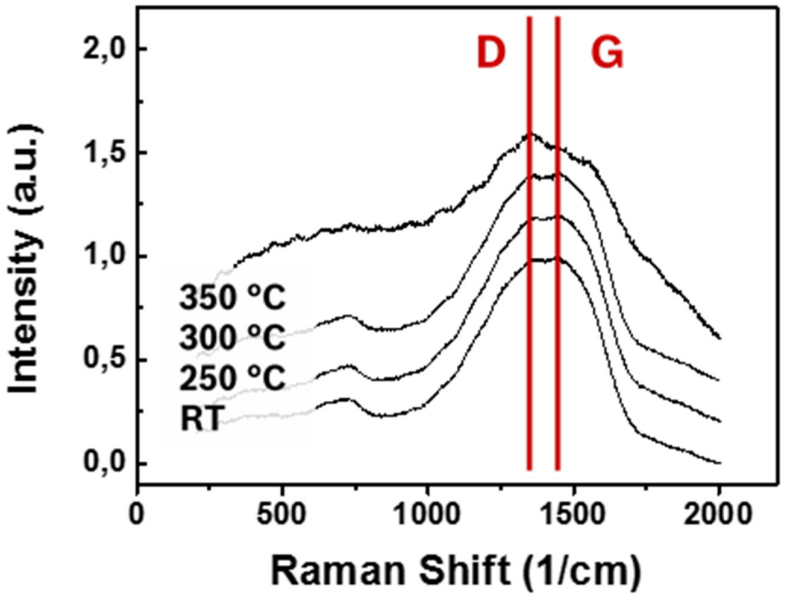
Anhang 2: Raman-Spektren von HiPIMS-gesputtertem BC_4N mit Graphit in Abhängigkeit der Substratvorspannung.



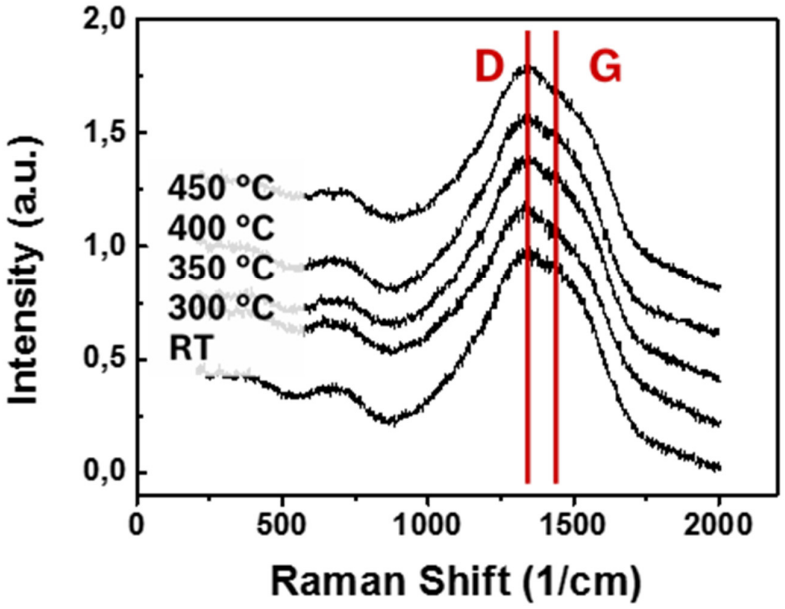
Anhang 3: Raman-Spektren von mit gepulstem Gleichstrom gesputterten BC_4N mit Acetylen in Abhängigkeit der Substratvorspannung.



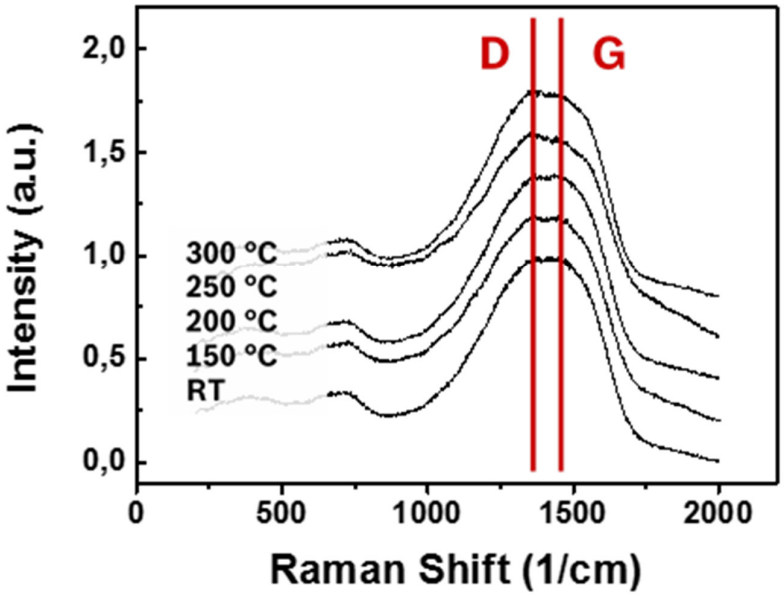
Anhang 4: Raman-Spektren von HiPIMS-gesputtertem BC_4N mit Acetylen in Abhängigkeit der Substratvorspannung.



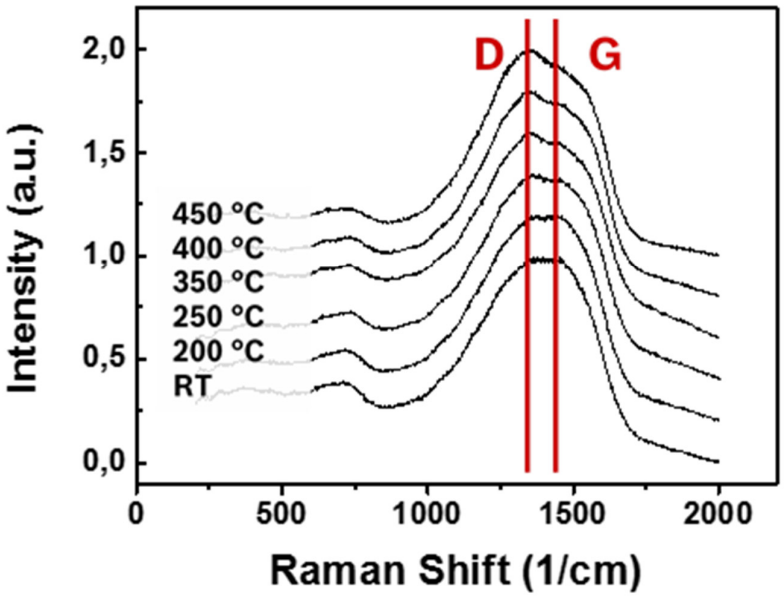
Anhang 5: Raman-Spektren von mit gepulstem Gleichstrom gesputterten BC_4N mit Graphit in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur.



Anhang 6: Raman-Spektren von HiPIMS-gesputtertem BC_4N mit Graphit in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur.



Anhang 7: Raman-Spektren von mit gepulstem Gleichstrom-gesputterten BC_4N mit Acetylen in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur.



Anhang 8: Raman-Spektren von HiPIMS-gesputtertem BC_4N mit Acetylen in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur.