
GD-OES Untersuchungen an (Ti,Al)N_x-Hartstoffschichten mit Al/Ti-Gradienten

Olaf Zywitzki, Fred Fietzke, Thomas Modes, Richard Belau,

Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik,
Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP,
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany

Olaf.Zywitzki@fep.fraunhofer.de

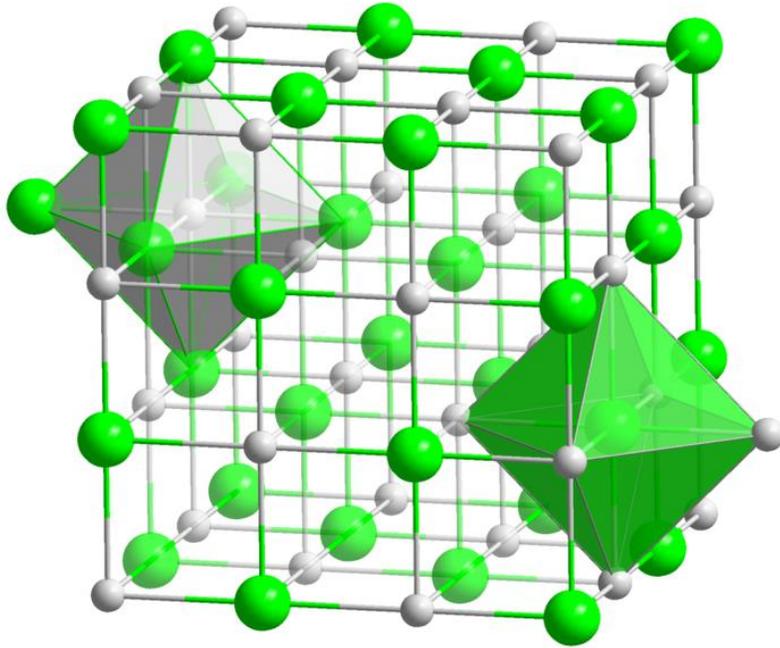
18. GDS-Anwendertreffen am 26./27.09.2019 in Freiberg

Einleitung

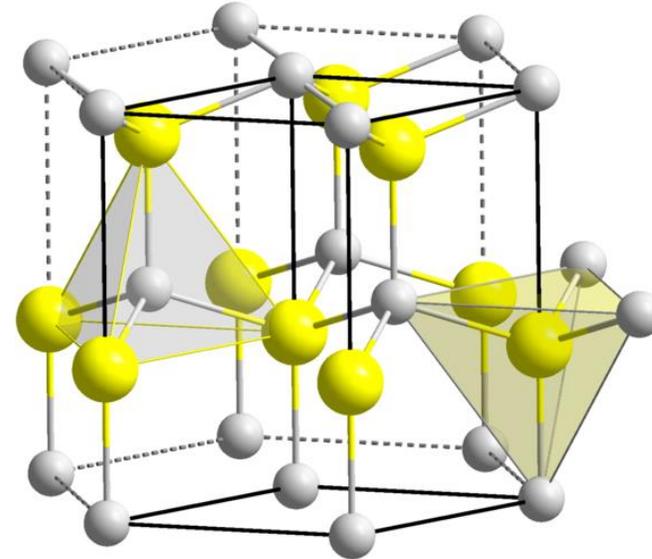


- (Ti,Al)N als harte und verschleißbeständige Schicht auf Schneidwerkzeugen bekannt seit Mitte der 1980-er Jahre
 - Ursprüngliche Zusammensetzung war Al:Ti-Verhältnis 1 : 1
 - Höhere Härte und Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu TiN
 - Im industriellen Einsatz sind heute Beschichtungen bis zu einem Al:Ti-Verhältnis von 2 : 1
- Ziel weitere Erhöhung Al/Ti-Verhältnis bei gleichzeitiger Stabilisierung der kubischen NaCl-Struktur

Struktur von (Ti,Al)N-Schichten



- Kubische NaCl-Phase
- Thermodynamisch stabil bis $Al/Ti = 2$
- Hohe Härte und Verschleißbeständigkeit



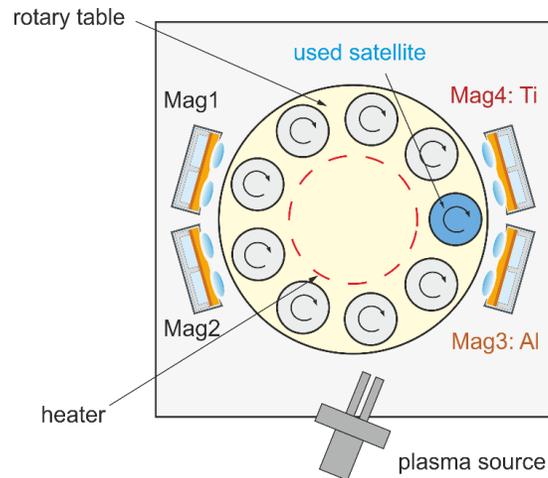
- Hexagonale Wurtzit_Phase
- Thermodynamisch stabil für $Al/Ti > 2$
- Geringere Härte und Verschleißbeständigkeit

Versuche zur Erhöhung des Al-Gehaltes in kubischer Phase durch Abscheidung eines kubischen Seedlayers

- Triebkraft für Phasenumwandlung von kubischer NaCl-Struktur in hexagonale Wurtzit-Struktur wird bestimmt durch Summe aus freier Enthalpie und Oberflächenenergie (Kristallitgröße)
- **Hypothese: Es existiert eine kritische Kristallitgröße oberhalb der die kubische Phase für höhere Aluminiumgehalte stabilisiert werden kann**
(M. Hans et al. Scientific Reports, 2017, 16096)
 - Abscheidung von (Ti,Al)N Seedlayer mit möglichst großer Kristallitgröße im thermodynamisch stabilen kubischen Bereich (Al/Ti - Gehalt konstant bei 1,7)
 - Übertragung der Kristallitgröße auf nachfolgende Deckschicht mit linearem Gradienten des Al/Ti-Verhältnisses von 1,7 bis 5

Experimentelles

Schichtabscheidung durch reaktives Puls-Magnetron-Sputtern



- Batch-Beschichtungsanlage (Volumen 1500 l)
- Dual Magnetron System 500 x 120 mm²
- Targetmaterialien für Gradientenschichten: Ti50Al50 und Al (2N5)
- Bipolarer Pulsmode
- Variation der Zusammensetzung durch Änderung des Pulsverhältnis
- Rotation eines Satelliten vor Dual Magnetron System
- Substrattemperatur 450 °C
- Substrat X5CrNi18-10

Experimentelles

GD-OES Untersuchungen



GD-Profilier 2,
Horiba Jobin Yvon

- RF Glimmentladung; 13,56 MHz
4 mm Anodendurchmesser
- Regelung Leistung und Druck konstant
(50 W; 650 Pa)

Emissionslinien

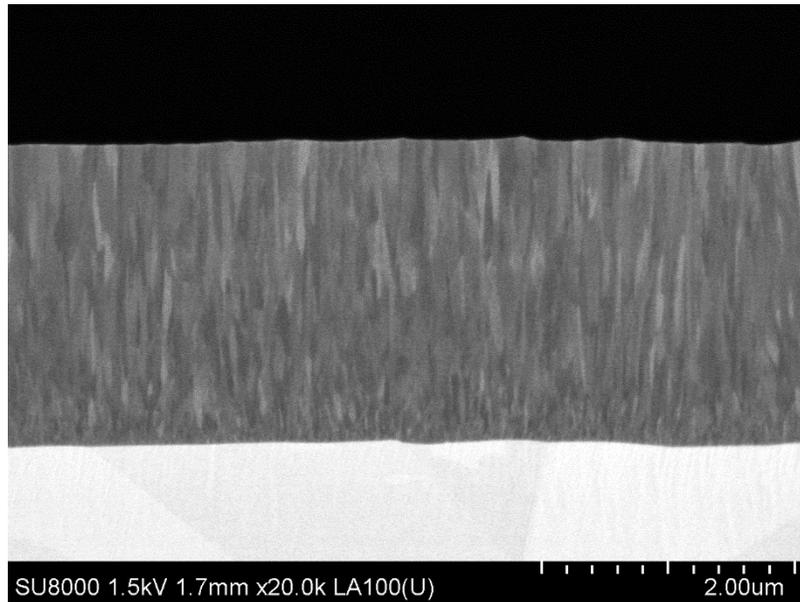
- Ti 365,35 nm; Al 396,15 nm;
N 149,26 nm

Verwendete Referenzproben

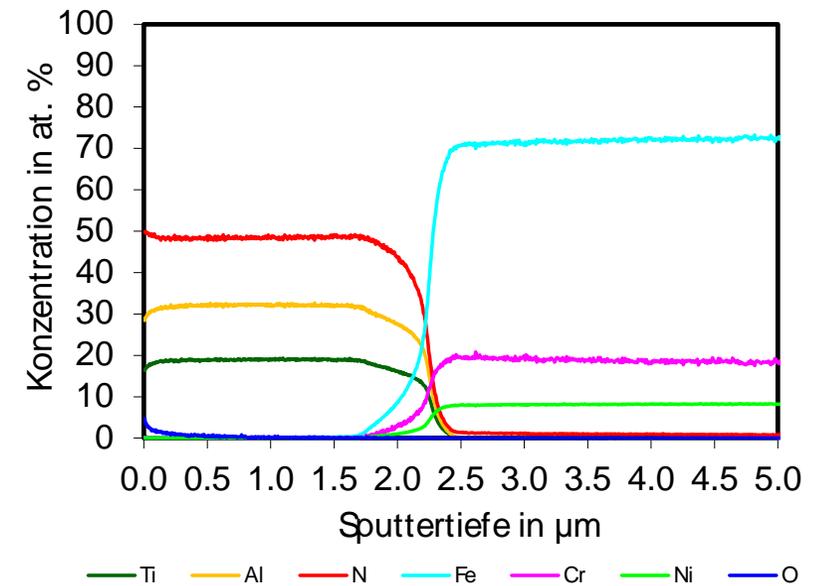
- TiN; Ti50Al48Nb2 at. %; Ti6-4
- JK8F, JK49

Ergebnisse

(Ti,Al)N_x-Schichten ohne Gradient – niedriger Al-Gehalt FE-REM und GD-OES-Tiefenprofil



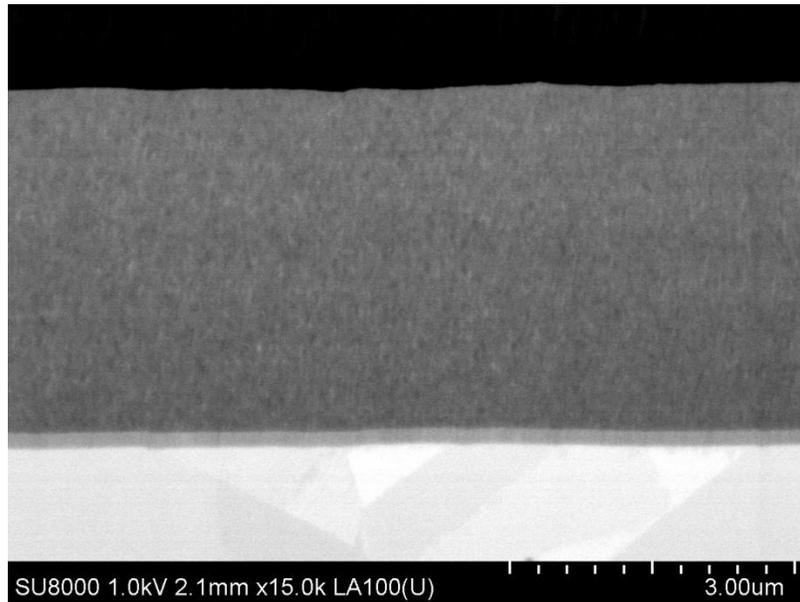
Kolumnares Gefüge mit lateraler
Kristallitgröße von 80 nm
NaCl-Struktur (XRD)



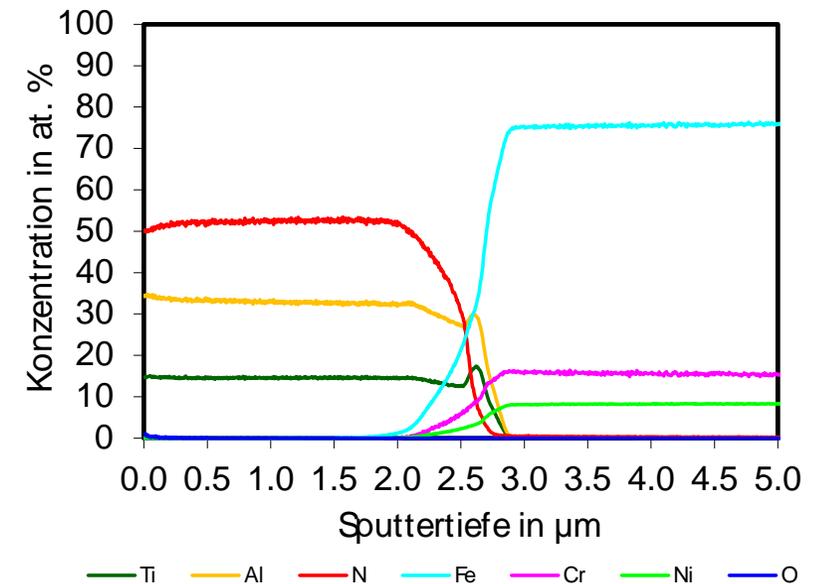
Stöchiometrische Schicht mit
Al/Ti = 1,7; ohne Gradient

Ergebnisse

(Ti,Al)N_x-Schichten ohne Gradient – hoher Al-Gehalt FE-REM und GD-OES-Tiefenprofil



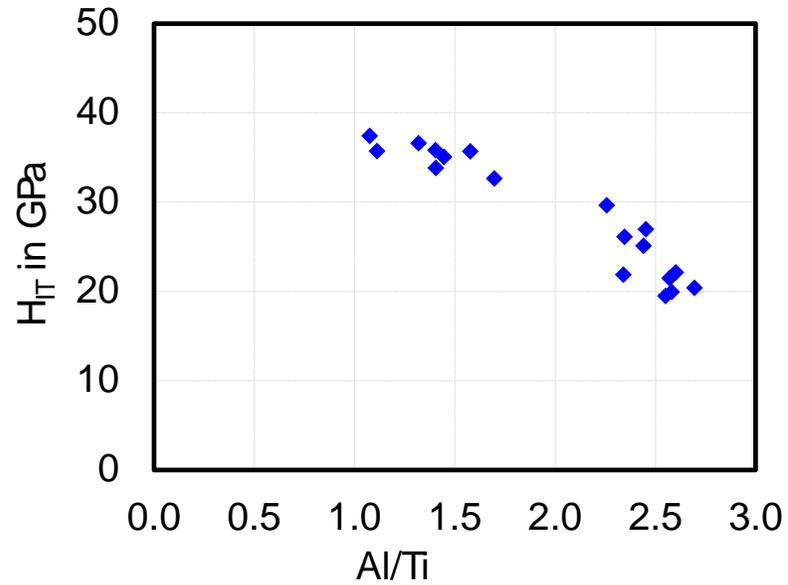
Nanokristallines Gefüge mit
Kristallitgrößen von 10 bis 20 nm
Wurtzit-Struktur (XRD)



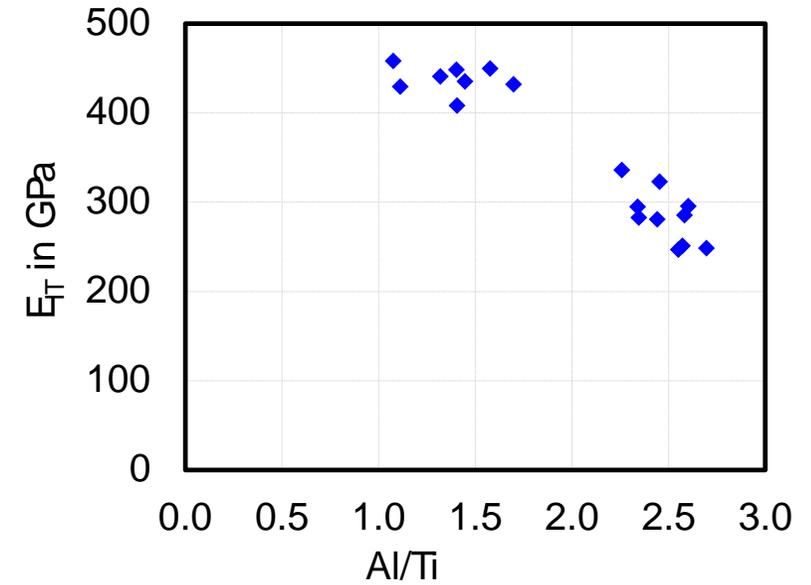
Stöchiometrische Schicht mit
Al/Ti = 2,3; ohne Gradient

Ergebnisse

(Ti,Al)N_x-Schichten ohne Gradient – Nanoindentation



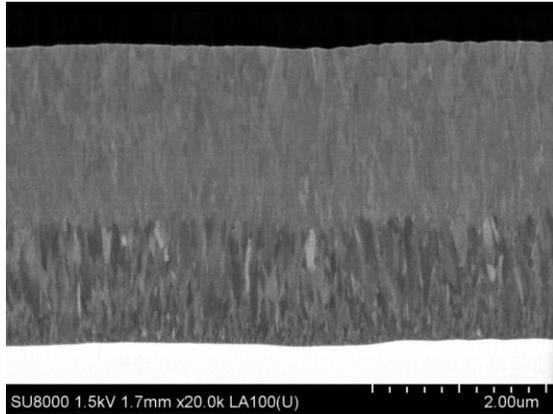
Eindringhärte H_{IT}



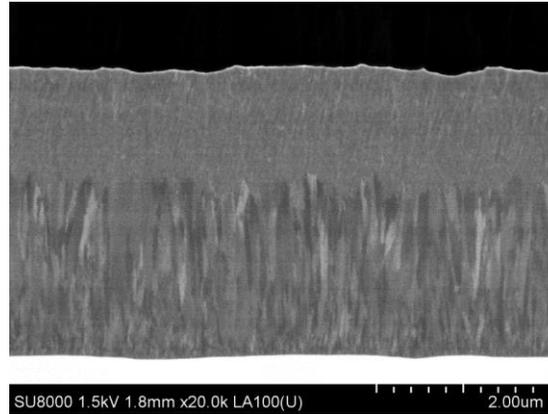
Eindringmodul E_{IT}

Ergebnisse: Gradientenschichten mit zunehmendem Al/Ti-Verhältnis

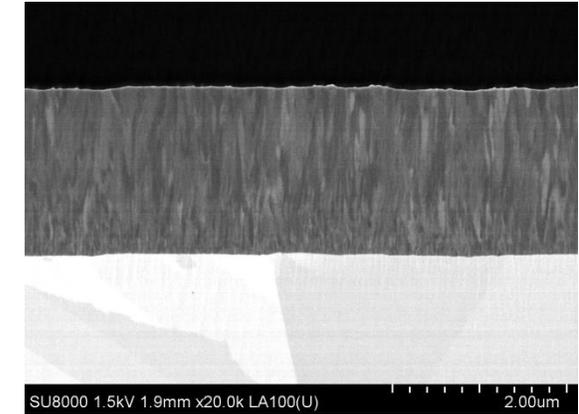
FE-REM und XRD



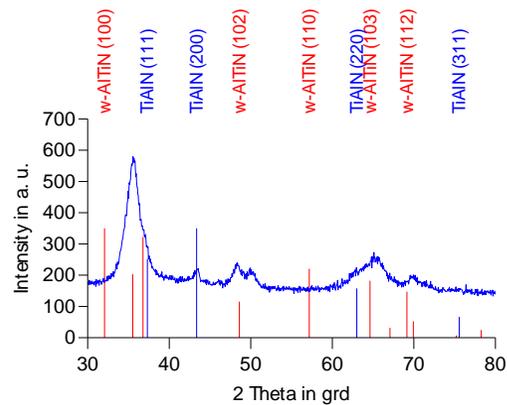
Al/Ti 1,7 – 5; -50 V Bias



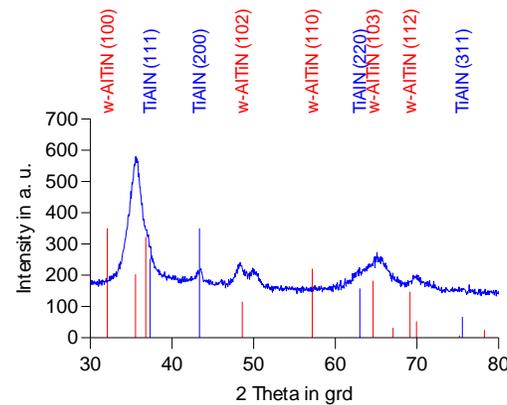
Al/Ti 1,7 – 5; -100 V Bias



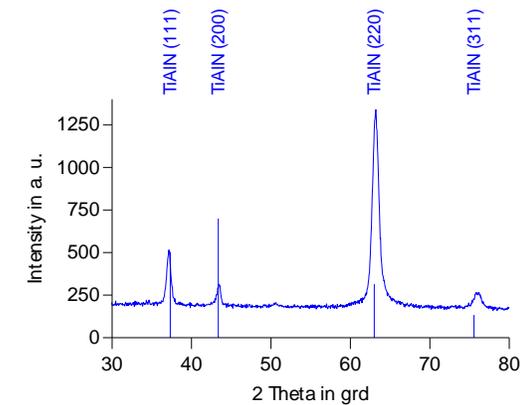
Al/Ti 1,7 – 3; -100 V Bias



h-Wurtzit und c-NaCl

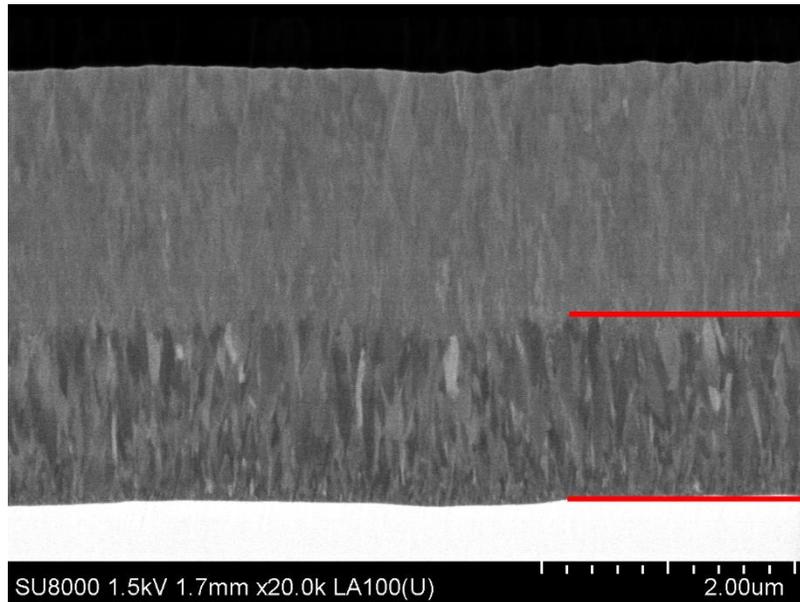


h-Wurtzit und c-NaCl

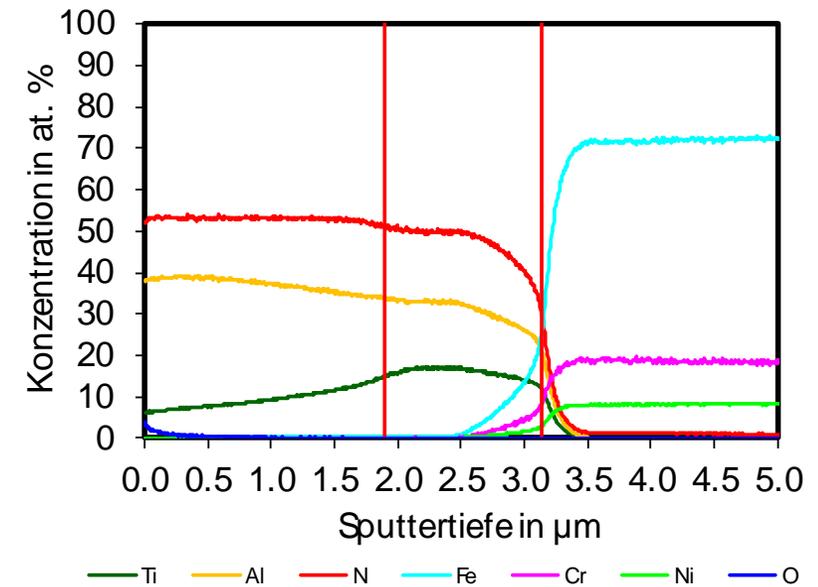


c-NaCl

Ergebnisse: Gradientenschichten mit zunehmendem Al/Ti-Verhältnis FE-REM und GD-OES



Bias - 50 V
Unterschicht: 1,4 µm
Deckschicht: 1,9 µm

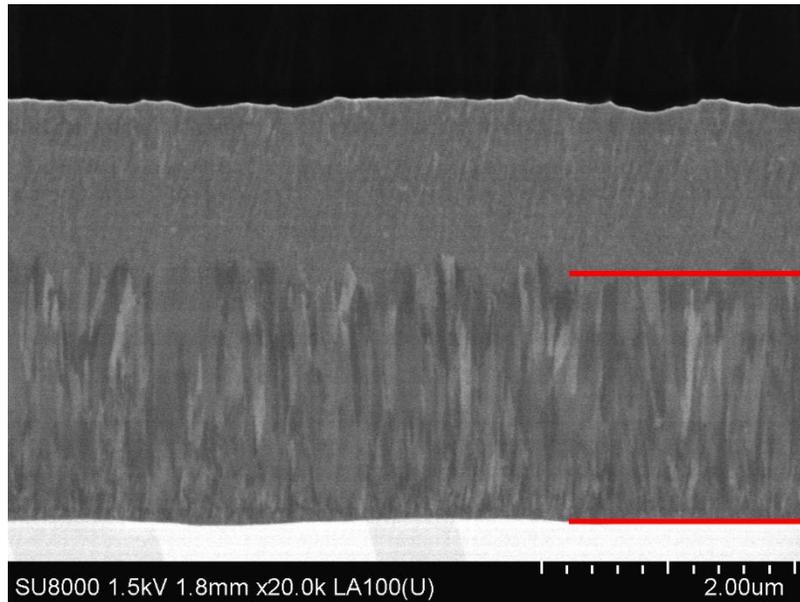


Gradient Al/Ti 1,7 - 5

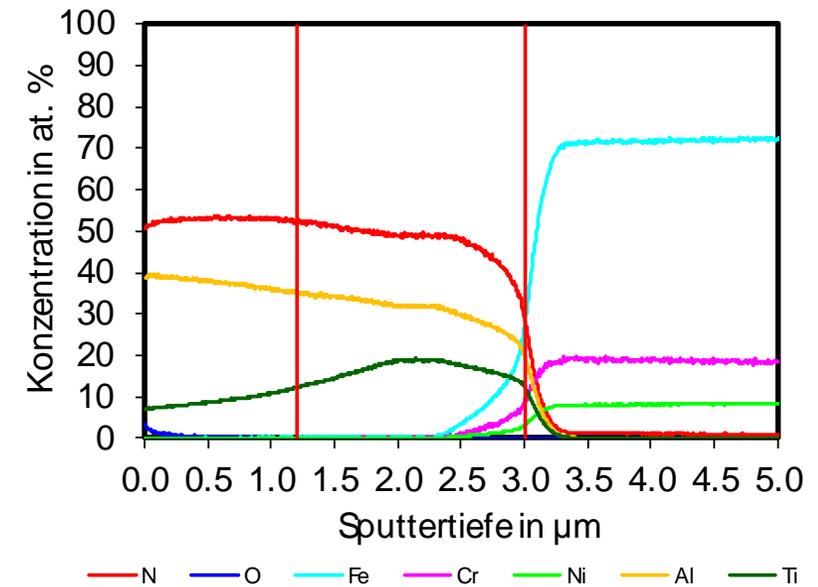
Gefügeänderung bei Al/Ti = 2,3

Ergebnisse: Gradientenschichten mit zunehmendem Al/Ti-Verhältnis

FE-REM und GD-OES



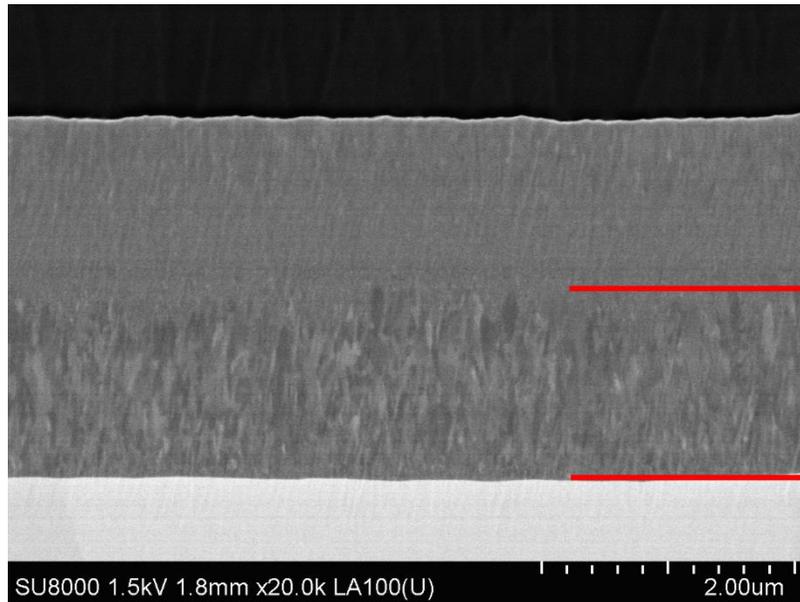
Bias – 100 V
Unterschicht: 2,0 μm
Deckschicht: 1,2 μm



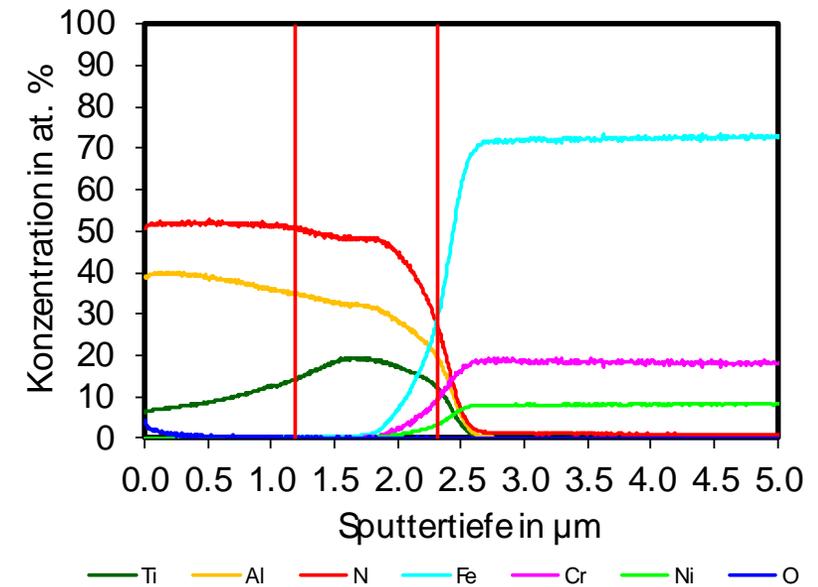
Gradient Al/Ti 1,7 - 5

Gefügeänderung bei Al/Ti = 3

Ergebnisse: Gradientenschichten mit zunehmendem Al/Ti-Verhältnis FE-REM und GD-OES



Bias – 200 V
Unterschicht: 1,2 µm
Deckschicht: 1,2 µm

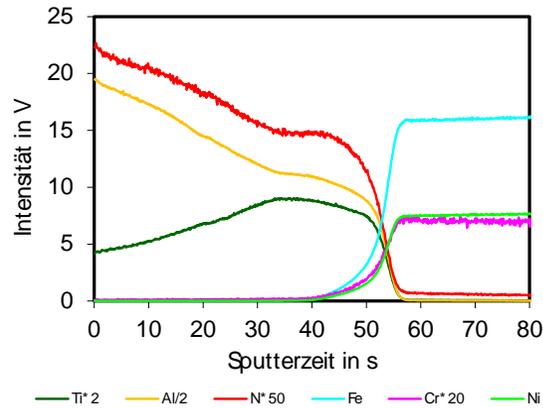


Gradient Al/Ti 1,7 - 5

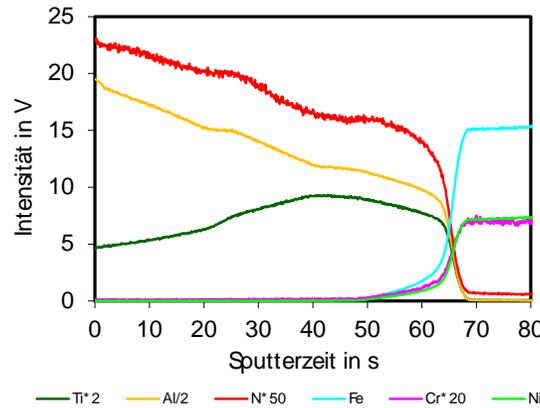
Gefügeänderung bei Al/Ti = 2,4

Ergebnisse: Gradientenschichten mit zunehmendem Al/Ti-Verhältnis

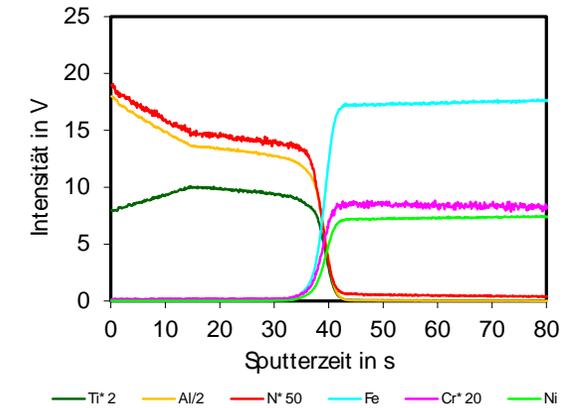
GD-OES Intensitäts-Zeit- und Sputterraten-Zeit-Profile



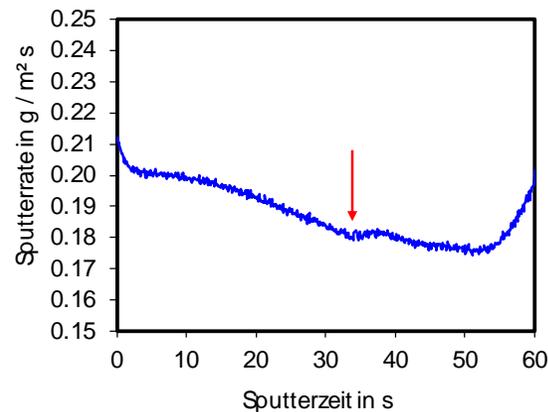
Al/Ti 1,7 – 5; -50 V Bias



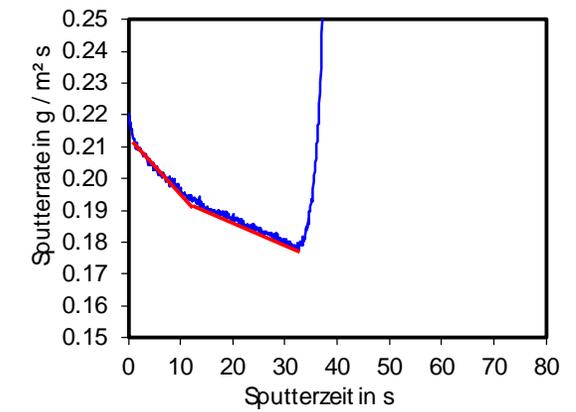
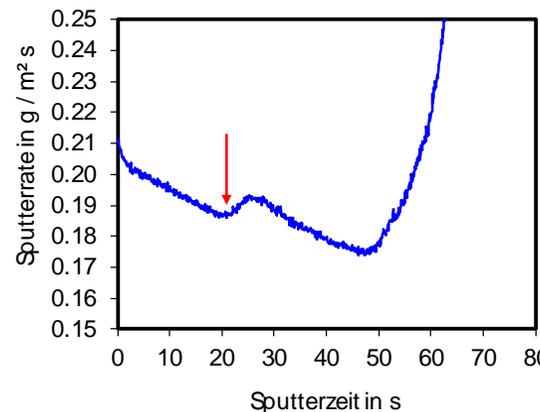
Al/Ti 1,7 – 5; -100 V Bias



Al/Ti 1,7 – 3; -100 V Bias

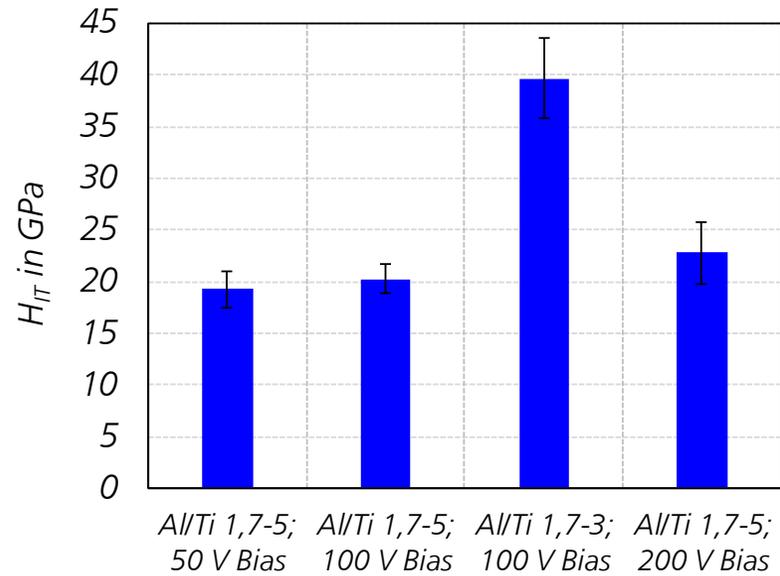


Diskontinuierliche Änderung der Sputterrate bei Phasenübergang
kubisch - hexagonal

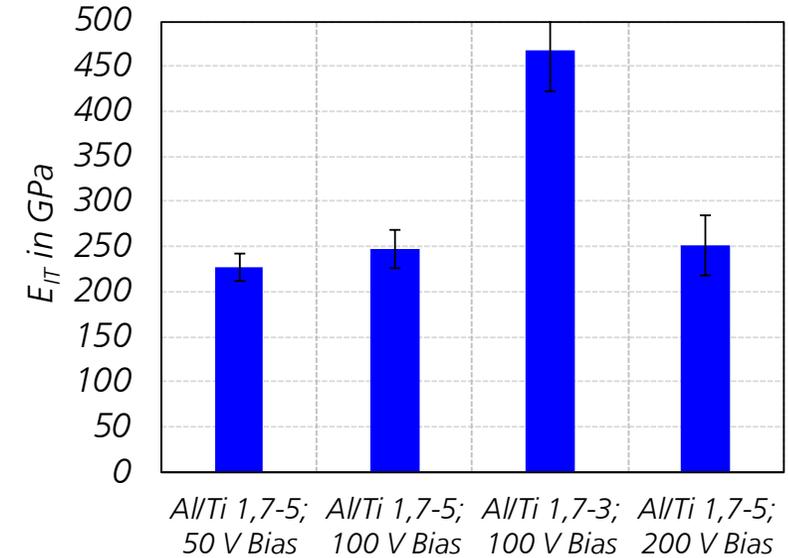


kubische NaCl-Phase
linearer Abfall Sputterrate

Ergebnisse: Bestimmung Härte und E-Modul der (Ti,Al)N_x-Gradientenschichten durch Nanoindentation



Eindringhärte H_{IT}



Eindringmodul E_{IT}

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Kubische NaCl Phase konnte mit Seedlayer und optimierter Biasspannung von 100 V bis zu einem Al/Ti Verhältnis von 3 stabilisiert werden
- Gradientenschichten mit hohem Al/Ti-Verhältnis weisen sehr hohe Härte von ca. 40 GPa und gleichzeitig hohe Oxidationsbeständigkeit auf
- GD-OES ist eine leistungsfähige Methode zur Bestimmung der Al/Ti - Gradienten in den (Ti,Al)N_x-Schichten
- Die Al/Ti Gradienten haben signifikanten Einfluss auf die Sputterrate, welche mit zunehmendem Titangehalt abnimmt
- Zusätzlich wird die Sputterrate durch den Phasenübergang von der hexagonalen Wurtzit-Phase in die kubische NaCl-Phase beeinflusst

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Gefördert aus Mitteln der Europäischen Union
und des Freistaates Sachsen
Förderkennzeichen: 100297970

