INSTITUT OBERFLÄCHENTECHNIK

Lehrstuhl für Oberflächentechnik im Maschinenbau
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

OES-Datenerfassung in reaktiven HPPMS-Prozessen und Datenanalyse mittels künstlicher neuronaler Netze

Christoph Franz Robert Schulze

Februar 2025

Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 83

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

Partner im
LABORATORIUM
FÜGETECHNIK
OBERFLÄCHENTECHNIK

RWTH AACHEN UNIVERSITY

OES-Datenerfassung in reaktiven HPPMS-Prozessen und Datenanalyse mittels künstlicher neuronaler Netze

OES Data Acquisition in Reactive HPPMS Processes and Data Analysis Using Artificial Neural Networks

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

vorgelegt von

Christoph Franz Robert Schulze

Berichter/in: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin
apl. Prof. Dr. rer. nat. Rainer Dahlmann

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Oktober 2024

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 83

Christoph Franz Robert Schulze

OES-Datenerfassung in reaktiven HPPMS-Prozessen und Datenanalyse mittels künstlicher neuronaler Netze

Shaker Verlag
Düren 2025

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

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2024)

Copyright Shaker Verlag 2025
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

Print-ISBN 978-3-8440-9904-1
PDF-ISBN 978-3-8440-9896-9
ISSN 1864-0796
eISSN 2944-5736
https://doi.org/10.2370/9783844098969

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin, die mir die Möglichkeit zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an ihrem Institut bot. Ihrer stetigen Förderung ist es zu verdanken, dass ich mich während meiner Zeit am Institut für Oberflächentechnik (IOT) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen University menschlich und wissenschaftlich weiterentwickeln konnte. Weiterhin gilt mein Dank Herrn apl. Prof. Dr. rer. nat. Rainer Dahlmann für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Herrn Prof. Dr. rer nat. Constantin Häfner für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Die Ergebnisse, auf denen die vorliegende Arbeit basiert, entstanden im Rahmen des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Teilprojektes C6 „Auswirkungen von Plasmaeigenschaften auf Beschichtungseigenschaften in gepulsten Hochleistungsplasmen“ im Rahmen des transregionalen Forschungsbereiches SFB/Transregio 87 „Gepulste Hochleistungsplasmen zur Synthese nanostrukturierter Funktionsschichten“ sowie im Rahmen der durch die DFG geförderten Exzellenzstrategie des Bundes und der Länder – EXC-2023 Internet of Production – 390621612. Für die finanzielle Unterstützung seitens der DFG sei an dieser Stelle gedankt. Ebenfalls bedanken möchte ich mich beim Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) der RWTH Aachen für die durchgeführten Messungen, die zum Entstehen der vorliegenden Dissertation beigetragen haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt allen ehemaligen und aktuellen Kollegen am IOT, die mich während meiner Zeit am Institut durch fachliche Diskussionen und freundschaftliche Zusammenarbeit stets unterstützt haben. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Parisa Hassanzadegan, Jessica Borowy, Marvin Erck, Dr.-Ing. Hendrik Heinemann, Dennis Hoffmann, Julia Janowitz, Marta Miranda Marti, Dr.-Ing. Mona Naderi sowie Muhammad Tayyab. Ebenso möchte ich meinen ehemaligen Gruppenleitern Max P. Möbius, Dr.-Ing. Marco Carlet sowie Dr.-Ing. Nathan C. Kruppe danken. Auch meinen ehemaligen Oberingenieuren Dr.-Ing. Christian Kalscheuer und Dr.-Ing. Tobias Brögelmann gilt mein Dank für ihre stetige Unterstützung. Auf Seiten der technischen und administrativen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter gilt mein Dank Felix Duzick, „Siggi“ Grünhagen, Dieter Koch, Janis Künzer, Kristina Lobanhoff, Anke Lück, Thomas Offermann, Nevila Sinani, Vanessa Streitzig, Antonia Theiner, Jutta Ziemes und Uwe Werner. Lore Stalpers danke ich für

ihren unermüdlichen Einsatz beim Instandsetzen und Betrieb der PVD-Anlagen, den unzähligen fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie für die gemeinsamen Erlebnisse, auch außerhalb des Instituts. Weiterhin gilt mein Dank meinen Studienarbeitern sowie auch insbesondere meinen ehemaligen Hiwis Fabian Müller und Leon Schäfer.

Für die freundschaftliche Verbundenheit, auch über die gemeinsame Zeit am Institut hinaus, und auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich ganz besonders Dr.-Ing. Martin Engels, Dr.-Ing. Matthias Thiex sowie Dr.-Ing. Martin Welters. Neben den fachlichen Diskussionen haben durch ihre moralische Unterstützung und stets aufheiternden Worte, auch in schwierigen Phasen, in mindestens ebenso großer Weise meine Freunde Jennifer und Kai Jenkel sowie Lena und Dominik Mühlberger zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Neben den vorgenannten Personen nimmt Dr.-Ing. Nina Stachowski einen besonderen Platz im Kontext des Entstehungsprozesses dieser Arbeit, aber auch während meiner Zeit am Institut ein. Ihre stets aufmunternden Worte, ihre fachlichen Ratschläge und nicht zuletzt auch die unzähligen gemeinsamen Wanderungen und weiteren Erlebnisse außerhalb des Instituts sorgten stets dafür, dass ich auch in Phasen des Zweifelns nie den Mut verloren habe. Diese Freundschaft hat mir enorm viel Kraft gegeben.

Abschließend gilt mein aus tiefstem Herzen empfundener Dank meinen Eltern Martina und Michael Schulze. Sie haben stets an mich geglaubt, meine wissenschaftliche Neugierde gefördert und mir jederzeit den Rücken gestärkt. Ohne euch wäre diese Arbeit so nicht entstanden.

Zusammenfassung

Physical Vapour Deposition (PVD)-Prozesse finden sich in einer Vielzahl von modernen Fertigungsketten wieder. Dabei tragen sie durch den Schutz des Grundwerkstoffes zur Verlängerung der Lebensdauer von Bauteilen oder der Produktivitätssteigerung von Werkzeugen bei. Ein häufig genutztes Verfahren zur Abscheidung solcher Beschichtungen ist das Magnetronsputtern, innerhalb dessen neben dem Magnetronsputtern mit Gleichstrom (dcMS) das High Power Pulse Magnetronsputtern (HPPMS)-Verfahren zunehmend an Bedeutung gewonnen hat. Mittels des HPPMS-Verfahrens können Beschichtungen mit einer dichten Morphologie sowie einer sehr guten Verschleiß- und Oxidationsbeständigkeit abgeschieden werden. Auf diese und andere Eigenschaften haben viele Faktoren einen Einfluss, wie Kathodenparameter, Gasflüsse und die Rotation der Substrate innerhalb der Beschichtungskammer. Abweichungen in HPPMS-Prozessen, etwa durch den Verschleiß oder die Abnutzung von Komponenten wie den Targets, können zu Änderungen der Schichteigenschaften führen. Für dcMS/HPPMS-Prozesse existiert, gemäß dem aktuellen Stand der Forschung und Technik, keine Prozessüberwachung für Batchprozesse. Zur Überwachung der Prozesse eignet sich vor allem das Plasma, da dieses die zur Schichtbildung notwendigen Teilchen transportiert. Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich daher mit der Datenerfassung in HPPMS- sowie dcMS/HPPMS-Prozessen in großskaligen Batchanlagen.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Prozessüberwachung auf Basis der optischen Emissionsspektroskopie (OES) zu entwickeln. Diese ist minimalinvasiv und beeinflusst somit nicht den Beschichtungsprozess. Zunächst werden grundlegende Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas und der resultierenden Schichtchemie untersucht. Im Anschluss erfolgt die Prüfung der Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf Prozesse unter industriellen Bedingungen. Dazu zählen eine Tischrotation sowie eine aktivierte Heizung. Hierbei wird insbesondere auch untersucht, ob und durch welche OES-Intensitätsverhältnisse Rückschlüsse auf die Prozessstabilität gezogen werden können. Abschließend werden Potenziale künstlicher neuronaler Netzwerke (KNN) zur Prozessauslegung sowie zur Prozessüberwachung aufgezeigt. Hierzu findet auf Basis von Anlagendaten einer industriellen dcMS/HPPMS-Batchanlage eine Prognose von Schicht- sowie Plasmaeigenschaften statt. Diese Prognosen werden auf Basis von Versuchen validiert.

Abstract

Physical Vapour Deposition (PVD) processes can be found in a large number of modern production chains. By protecting the base material, they contribute to extending the service life of components or increasing the productivity of tools. A frequently used process for depositing such coatings is magnetron sputtering, within which the High Power Pulse Magnetron Sputtering (HPPMS) process has become increasingly important alongside with direct current Magnetron Sputtering(dcMS). The HPPMS process can be used to deposit coatings with a dense morphology and very good wear and oxidation resistance. Many factors have an influence on these and other properties, such as cathode parameters, gas flows and the rotation of the substrates within the coating chamber. Deviations in HPPMS processes, for example due to the wear or abrasion of components such as the targets, can lead to changes in the coating properties. According to the current state of research and technology, there is no process monitoring for dcMS/HPPMS batch processes. Plasma is particularly suitable for monitoring the processes, as it transports the particles required for layer formation. This dissertation therefore deals with data acquisition in HPPMS and dcMS/HPPMS processes in large-scale batch systems.

The aim of this work is to develop a process monitoring system based on optical emission spectroscopy (OES). This is minimally invasive and therefore does not influence the coating process. First, fundamental relationships between the chemical composition of the coating plasma and the resulting coating chemistry are investigated. Subsequently, the transferability of the findings to processes under industrial conditions will be tested. These include activated table rotation and activated heating. In particular, it will also be investigated whether and through which OES intensity ratios conclusions can be drawn about the process stability. Finally, the potential of artificial neural networks (ANN) for process design and process monitoring is demonstrated. For this purpose, a prediction of coating and plasma properties is made on the basis of system data from an industrial dcMS/HPPMS batch system. These predictions are validated on the basis of experiments.

Inhaltsverzeichnis

1	**Einleitung**	**1**
2	**Stand der Forschung und Technik**	**3**
2.1	Physical Vapour Deposition-Prozess	3
2.2	Sputterprozesse	4
2.3	Magnetronsputtern	6
2.3.1	Reaktives Sputtern	8
2.3.2	dcMS- und HPPMS	10
2.4	TiN, TiAlN und CrAlN	14
2.5	Plasmadiagnostik in PVD-Prozessen	15
2.6	Künstliche neuronale Netze (KNN)	23
3	**Zielsetzung**	**29**
4	**Lösungsansatz**	**32**
5	**Versuchsdurchführung und Untersuchungsmethoden**	**34**
5.1	Anlagenperipherie und Versuchsdurchführung	34
5.2	Optische Emissionsspektroskopie	38
5.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	41
5.4	Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)	42
5.5	Glimmentladungsspektrometer (GDOES)	42
5.6	Konfokale Laserscanningmikroskopie (KLM)	43
5.7	Nanoindentation (NI)	45
5.8	Röntgenbeugung (XRD)	46
5.9	Künstliche neuronale Netze (KNN)	47
6	**Korrelation von OES-Intensitätsverhältnissen mit der Schichtchemie**	**49**
6.1	TiN – Einfluss der Messposition auf Plasma- und Schichteigenschaften	49
6.2	TiAlN – OES-Analyse eines ternären Schichtsystems	61
7	**Prozessüberwachung industrieller Beschichtungsprozesse mittels OES**	**73**
7.1	OES-Untersuchungen bei Tischrotation für einen TiAlN-Prozess	73
7.2	Charakterisierung von HPPMS-Prozessen unter industriellen Bedingungen	83
8	**Einsatz von KNN in dcMS/HPPMS-Prozessen**	**97**
8.1	Beschleunigte Schichtentwicklung mittels KNN	97

8.2 Korrelation von Anlagenparametern und OES-Daten mittels KNN 106
8.3 Validierung der Prognosefähigkeit der KNN für CrAlN- und TiAlN-Prozesse 115

9 Zusammenfassung 122

10 Ausblick 124

11 Literaturverzeichnis 126

12 Anhang 137

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Diodensputterprozesses nach [RJ90] 5

Abbildung 2.2: Aufbau eines planaren Magnetrons nach [Sch01] 7

Abbildung 2.3: Vergleich zwischen der balanced a) und unbalanced b), c) Magnetronsputtern Anordnung nach [Lun20] 8

Abbildung 2.4: Hystereseverhalten nach [Ses02] 9

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der in Rot dargestellten gemittelten Leistung sowie der zeitaufgelösten Kathodenleistungen für einen dcMS- bzw. einen HPPMS-Prozess, a) sowie des zeitaufgelösten Stroms, b) und der zeitaufgelösten Spannung, c) eines HPPMS-Pulses 11

Abbildung 2.6: Partikelgeschwindigkeit der Teilchen sowie Kathodenstrom in Abhängigkeit der Gasverdünnung nach [PBK+13] 13

Abbildung 2.7: Übergang der Gitterstruktur für CrAlN und TiAlN nach [VER+21] 14

Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau der ortsaufgelösten OES-Untersuchungen nach [BBK+19] 19

Abbildung 2.9: Radial aufgelöste, substratseitige plasmadiagnostische Messungen in einem Abstand von 60 mm zur Kathode, zeitgemittelte OES-Messungen für einen HPPMS-Prozess, a) und einen dcMS/HPPMS-Prozess, b) nach [BBK+19] 19

Abbildung 2.10: OES-Prozessüberwachung in einer R2R-Anlage nach [DKT+20] 21

Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau der Anlage FHR SV470 nach [Cam17] 22

Abbildung 2.12: Eingliederung von KNN in den Oberbegriff der Datenverarbeitung nach [CCK+20] 24

Abbildung 2.13: Modell eines Neurons von McCulloch-Pitts nach [JMM96] mit x_n als Eingabewerte, w_n als Gewichte, der Weitergabe h und einem Schwellwert u zur Aktivierung sowie die Ausgabewerte y 25

Abbildung 2.14: Beispielhafter Aufbau eines KNN zur Bestimmung von Schichteigenschaften auf Basis von Prozess- und Anlagenparametern 27

Abbildung 3.1: Vorgehen zur Identifikation geeigneter Prozessfenster für die Abscheidung von maßgeschneiderten Beschichtungen in stabilen Prozessfenstern mithilfe von KNN 30

Abbildung 5.1:	CC800/9-Modell, CemeCon AG in der Aufsicht, a), in der Seitenansicht, b) sowie die Positionierung der OES-Kollimatoren in der CC800/9-HPPMS, c)	35
Abbildung 5.2:	Bestimmung der Peakleistung mittels des PLASUS EMICON SA auf Basis des Spannungsverlaufs, a) und des Stromverlaufs, b) für eine Frequenz von f = 2.000 Hz und eine Pulsdauer von t_{on} = 40 µs	36
Abbildung 5.3:	Prinzip einer OES nach [NFA+19]	38
Abbildung 5.4:	Beispiel der Peakbestimmung für die Normierung von einfach ionisiertem Titan Ti II vor der HPPMS-Kathode	41
Abbildung 5.5:	Prinzipskizze eines konfokalen Strahlengangs nach [MW15]	44
Abbildung 5.6:	Schematische Darstellung der instrumentierten Eindringprüfung, a) schematische Schnittdarstellung des Eindrucks, b) schematische Darstellung des Prüfvorgangs nach [DIN15]	46
Abbildung 5.7:	Ermittlung des QSE-Wertes anhand des dritten Quartils	48
Abbildung 6.1	Peakleistung in Abhängigkeit der Pulsdauer für f = 2.000 Hz nach [BKC+22b]	51
Abbildung 6.2:	Normalisierte Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit der Messposition nach [BKC+22b]	52
Abbildung 6.3:	Normiertes Stickstoff-zu-Metall-Verhältnis in Abhängigkeit der Pulsdauer	53
Abbildung 6.4:	REM-Querbruchaufnahmen der TiN-Beschichtungen auf WC-Co-Substraten nach [BKC+22b]	54
Abbildung 6.5:	Depositionsrate der TiN-Beschichtungen in Abhängigkeit der Pulsdauer nach [BKC+22b]	55
Abbildung 6.6:	*Ra*- und *Rz*-Werte der TiN-Schichten in Abhängigkeit der Pulsdauer t_{on} auf X42Cr13-Substraten	56
Abbildung 6.7:	Einfluss der Peakleistung auf die Teilchenbindung nach [Bob13, BJ93]	56
Abbildung 6.8:	Eindringhärte H_{IT} und Eindringmodul E_{IT} in Abhängigkeit der Pulsdauer t_{on} für die TiN-Beschichtungen auf X42Cr13-Substraten nach [BKC+22b]	57
Abbildung 6.9:	Korrelation der Plasmazusammensetzung, ermittelt mit OES, mit der mittels GDOES ermittelten Schichtchemie auf X42Cr13-Substraten nach [BKC+22b]	59

Abbildung 6.10: XRD-Spektren der TiN-Schichten für t_{on} = 40 µs und t_{on} = 200 µs sowie durch das Programm GSAS-II bestimmte relevante Peakpositionen der Phasen 60
Abbildung 6.11: Peakleistungen der TiAlN-Prozesse in Abhängigkeit der Frequenz *f* bei t_{on} = 40 µs 63
Abbildung 6.12: Ergebnisse der OES-Untersuchungen für unterschiedliche Verhältnisse der Metall- und Gasspezies vor dem Target, a), b) in der Mitte zwischen Target und Substrat, c), d) und vor dem Substrat, e), f) 64
Abbildung 6.13: Verhältnisse der angeregten und einfach ionisierten Al- zu Ti-Spezies sowie das Verhältnis von angeregten und einfach ionisierten Stickstoffspezies zu Metallspezies in Abhängigkeit der Frequenz *f* 66
Abbildung 6.14: REM-Querbruchaufnahmen der TiAlN-Beschichtungen in Abhängigkeit der Frequenz *f* auf WC-Co-Substraten 67
Abbildung 6.15: Depositionsraten der abgeschiedenen TiAlN-Schichten in Abhängigkeit der Frequenz *f* 68
Abbildung 6.16: Frequenzabhängiger arithmetischer Mittenrauwert *Ra*, a) sowie die gemittelte Rautiefe *Rz*, b) der TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten 69
Abbildung 6.17: Eindringhärte H_{IT} a) und Eindringmodul E_{IT}, b) der TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten 71
Abbildung 7.1: Al II/Ti II-Intensitätsverhältnis vor den unterschiedlichen Kathoden für eine Frequenz von *f* = 500 Hz mit angegebenen Mittelwerten *M* der Intensitätsverhältnisse vor den Kathoden 77
Abbildung 7.2: Al II/Ti II-Intensitätsverhältnis vor den unterschiedlichen Kathoden für eine Frequenz von *f* = 2.000 Hz 78
Abbildung 7.3: Ti II/Ti I-Intensitätsverhältnis vor den unterschiedlichen Kathoden für eine Frequenz von *f* = 500 Hz bzw. *f* = 2.000 Hz 79
Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen der TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten 80
Abbildung 7.5: Eindringhärte H_{IT}, a) und Eindringhärte E_{IT}, b) der TiAlN-Schichten in Abhängigkeit der Frequenz *f* auf WC-Co-Substraten 82
Abbildung 7.6: Leistungsrampen der HPPMS-Kathoden sowie der Biasspannung 85
Abbildung 7.7: Verhältnisse der Al- sowie Cr-Spezies für eine Frequenz von *f* = 500 Hz 88
Abbildung 7.8: Verhältnisse der Al- sowie Cr-Spezies für eine Frequenz von *f* = 1.400 Hz 89

Abbildung 7.9: Verhältnisse der Al- sowie Ti-Spezies für eine Frequenz von f = 500 Hz 90
Abbildung 7.10: Verhältnisse der Al- sowie Ti-Spezies für eine Frequenz von f = 1.400 Hz 91
Abbildung 7.11: REM-Aufnahmen der CrAlN- bzw. TiAlN-Schichten in Abhängigkeit der Frequenz f auf WC-Co-Substraten 93
Abbildung 7.12: Depositionsraten der CrAlN- bzw. TiAlN-Schichten 94
Abbildung 8.1: Konventionelles Vorgehen bei der Schichtentwicklung nach [BKC+22a] 97
Abbildung 8.2: Beispielhaftes KNN zur Bestimmung von *Ra*, *Rz* sowie der Schichtdicke nach [BKC+22a] 99
Abbildung 8.3: Einfluss des Trainings auf die Vorhersagegenauigkeit des KNN für die gemittelte Rautiefe *Rz* nach [BKC+22a] 101
Abbildung 8.4: Beim Training der KNN vorhergesagte Werte der TiAlCrSiN-Schichten bei Variation der Biasspannung nach [BKC+22a] 103
Abbildung 8.5: Prognose der Eigenschaften der TiAlCrSiN-Schichten für die Biasspannungen U_B = -85 V sowie U_B = -160 V nach [BKC+22a] 104
Abbildung 8.6: Messergebnisse der Schichteigenschaften von TiAlCrSiN für die Biasspannungen U_B = -85 V sowie U_B = -160 V nach [BKC+22a] 105
Abbildung 8.7: Bilanzräume des PVD-Beschichtungsprozesses nach [BKM+23] 107
Abbildung 8.8: Ergebnis der Testdaten der KNN für den LM- und GDX- Algorithmus sowie die realen Messergebnisse für das Al II/Al I- bzw. Ti II/Ti I-Verhältnis 111
Abbildung 8.9: Ergebnis der Testdaten der KNN für den LM- und GDX-Algorithmus sowie die realen Messergebnisse für das Ar II/Ar I- bzw. N_2 I/N I-Verhältnis 113
Abbildung 8.10: Prognose des KNN für TiAlN und f = 500 Hz in der Übersicht, a) sowie in der Vergrößerung, b) 116
Abbildung 8.11: Prognose des KNN für TiAlN und f = 1.400 Hz in der Übersicht, a) sowie in der Vergrößerung, b) 117
Abbildung 8.12: Prognose des KNN für CrAlN und f = 500 Hz in der Übersicht, a) sowie in der Vergrößerung, b) 119
Abbildung 8.13: Prognose des KNN für CrAlN und f = 1.400 Hz in der Übersicht, a) sowie in der Vergrößerung, b) 120

Abbildung 10.1: Grey-Box-Modell zur Prognose von Schichteigenschaften auf Basis von OES- und Anlagendaten 125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Sputterausbeute von Al, Cr und Ti in Abhängigkeit der Energie der auf das Target auftreffenden Ar-Ionen nach [Ses02]	6
Tabelle 2.2:	Erste Ionisationsenergie ausgewählter Elemente [Hay14]	18
Tabelle 3.1:	Kapitelweise Übersicht der zu beantwortenden Forschungsfragen	31
Tabelle 5.1:	Verwendete Targetkonfiguration für die Prozesse an der CC800/9-HPPMS in Abhängigkeit des Ergebniskapitels	37
Tabelle 6.1:	Prozessparameter der TiN-Untersuchungen in der CC800/9-Modell	50
Tabelle 6.2:	Für die OES-Auswertungen der TiN-Versuche verwendete Wellenlängen	50
Tabelle 6.3:	Mittels GDOES ermittelte chemische Zusammensetzung der TiN-Schichten auf X42Cr13-Substraten nach [BKC+22b]	58
Tabelle 6.4:	Prozessparameter der Untersuchungen der TiAlN-Prozesse in der CC800/9-Modell mit einem TiAl20-Target	62
Tabelle 6.5:	Zur Auswertung der OES-Daten des TiAlN Prozesses verwendete Wellenlängen geordnet nach Messposition in nm	62
Tabelle 6.6:	Chemische Zusammensetzung der TiAlN-Schichten	70
Tabelle 7.1:	Prozessparameter der TiAlN-Beschichtungen in der CC800/9-HPPMS	74
Tabelle 7.2:	Messbereich der OES für die in diesem Kapitel relevanten Metallspezies	75
Tabelle 7.3:	Peakleistung der TiAlN-Prozesse in Abhängigkeit der eingestellten Frequenz f der HPPMS-Kathoden bei t_{on} = 40 µs	76
Tabelle 7.4:	Frequenzabhängiger arithmetischer Mittenrauwert *Ra* sowie die gemittelte Rautiefe *Rz* der TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten	81
Tabelle 7.5:	Chemische Zusammensetzung der TiAlN-Schichten	81
Tabelle 7.6:	Prozessparameter der CrAlN- und TiAlN-Prozesse in der CC800/9-HPPMS für die OES-Untersuchungen sowie die Prozesse zur Schichtabscheidung	84
Tabelle 7.7:	Zur Prozessüberwachung der CrAlN bzw. TiAlN verwendete Wellenlängenbereiche der OES-Untersuchungen	86
Tabelle 7.8:	Peakleistungen der HPPMS-Kathoden für die CrAlN-Prozesse und die TiAlN-Prozesse bei t_{on} = 40 µs	87

Tabelle 7.9:	Frequenzabhängiger *Ra*- und Rz-Wert der CrAlN- und TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten	94
Tabelle 7.10:	Chemische Zusammensetzung der CrAlN-Schichten	95
Tabelle 7.11:	Chemische Zusammensetzung der TiAlN-Schichten	96
Tabelle 8.1:	Spanne der Trainingsdaten des KNN nach [BKC+22a]	100
Tabelle 8.2:	Netztopologien der zur Prognose der Kennwerte der Beschichtungen verwendeten KNN	102
Tabelle 8.3:	Eingabedaten des KNN für den TiAlN-Prozess nach [BKM+23]	108
Tabelle 8.4:	Netztopologien der unterschiedlichen Trainingsalgorithmen	110
Tabelle 8.5:	QSE-Wert für die Verhältnisse der Metall- bzw. Plasmaspezies des TiAlN-Prozesses	114
Tabelle 8.6:	Netztopologien der KNN zur Bestimmung der Ti II/Ti I- bzw. Cr II/Cr I-Verhältnisse	115
Tabelle 8.7:	MSE-Werte der TiAlN-Prozesse	118
Tabelle 8.8:	MSE-Werte der CrAlN-Prozesse	120
Tabelle 12.1:	ID's der TiN Reihe (Tabelle 6.1; Seite 50)	137
Tabelle 12.2:	ID's der statischen HPPMS TiAlN-Reihe (Tabelle 6.4; Seite 62)	137
Tabelle 12.3:	ID's der TiAlN-Reihen der dcMS/HPPMS-Prozesse mit Tischrotation während der OES-Messungen (Tabelle 7.1; Seite 74)	137
Tabelle 12.4:	ID's der CrAlN- und TiAlN-Reihen der dcMS/HPPMS-Prozesse mit Tischrotation und Heizung während der OES-Messungen (Tabelle 7.6; Seite 84)	138
Tabelle 12.5:	ID's der in Kapitel 8.1 verwendeten Beschichtungen (Tabelle 8.1; Seite 100)	138
Tabelle 12.6:	ID, unter der alle genutzten Daten sowie eine Kopie der KNN mit dem geringsten Trainingsfehler aus Kapitel 8.1 abgelegt sind (Tabelle 8.1; Seite 100)	139
Tabelle 12.7:	ID, unter der die OES-Rohdaten aus Kapitel 8.2 sowie eine Kopie der KNN abgelegt sind (Tabelle 8.3; Seite 108)	139
Tabelle 12.8:	ID's, unter denen die OES-Rohdaten aus Kapitel 7.2 sowie eine Kopie der KNN für die Metallspezies aus Kapitel 8.3 abgelegt sind	139
Tabelle 12.9:	Ätzparameter für Kapitel 7.1 (Tabelle 7.1; Seite 74)	140
Tabelle 12.10:	Ätzparameter für Kapitel 7.2 (Tabelle 7.6; Seite 84)	140

Abkürzungsverzeichnis

CCD	Charge Coupled Device
CGB	Conjugate Gradient with Powell/Beale Restarts
CGF	Fletcher-Powell Conjugate Gradient
CGP	Polak-Ribiére Conjugate Gradient
dcMS	Magnetronsputtern mit Gleichstrom
DIN	Deutsches Institut für Normung
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie
GDX	Variable Learning Rate Backpropagation
GFA	Gegenfeldanalysator
HPPMS	Hochleistungspuls Magnetronsputtern
KNN	Künstliches neuronales Netzwerk
KLM	Konfokales Laserscanningmikroskop
LM	Levenberg Marquardt
LS	Langmuirsonde
MaSp	Massenspektrometrie
MSE	Mean Squared Error
NI	Nanoindentation
OES	Optische Emissionsspektroskopie
OSS	One Step Secant
PET	Polyethylenterephthalate
PVD	Physical Vapour Deposition
QSE	Quadrierte Differenz aus Messwert und vom KNN prognostizierten Ergebnis
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RP	Resilient Backpropagation
SCG	Scaled Conjugate Gradient
XRD	Röntgenbeugung

Elemente und Verbindungen

Al	Aluminium
Al I	Angeregtes Aluminium
Al II	Einfach ionisiertes Aluminium
Ar	Argon
Ar I	Angeregtes Argon
Ar II	Einfach ionisiertes Argon
Co	Kobalt
Cr	Chrom
Cr I	Angeregtes Chrom
Cr II	Einfach ionisiertes Chrom
Cu	Kupfer
CrAlN	Chromaluminiumnitrid
NaCl	Natriumchlorid
Ti	Titan
Ti I	Angeregtes Titan
Ti II	Einfach ionisiertes Titan
Ti III	Zweifach ionisiertes Titan
TiN	Titannitrid
TiAlN	Titanaluminiumnitrid
N	Atomarer Stickstoff
N I	Angeregter atomarer Stickstoff
N II	Einfach ionisierter atomarer Stickstoff
N_2	Molekularer Stickstoff
N_2 I	Angeregter molekularer Stickstoff
N_2 II	Einfach ionisierter molekularer Stickstoff
WC	Wolframcarbid

Formelzeichen

A_P	Stopfengröße Target
c	Lichtgeschwindigkeit
d	Distanz
E	Energielevel eines Atoms
E_B	Bindungsenergie der Targetatome
E_i	Ionisationsenergie
E_I	Energie der einfallenden Ionen
E_k	Modul des Eindringkörpers
E_r	Reduzierter Modul des Eindringkontaktes
f	Frequenz der HPPMS-Kathoden
F	Frequenz
F_{NI}	Maximale Eindringkraft Nanoindentation
E_{IT}	Eindringmodul
h	Planck'sches Wirkungsquantum
H_{IT}	Eindringhärte
I	Strom
I_{Anode}	Anodenstrom
I_X	Intensität der Plasmaspezies x
$j(Ar)$	Argonfluss
$j(N_2)$	Stickstofffluss
$j(O_2)$	Sauerstofffluss
J_I	Ionenstrom
k	Boltzmannkonstante
n	Anzahl Input-Signale KNN
m_I	Masse der einfallenden Ionen
m_T	Masse der einfallenden Targetatome
M	Mittelwert eines OES-Intensitätsverhältnisses
M_T	Mittelwert aus mehreren OES-Intensitätsverhältnissen
n	Anzahl
n_a	Teilchendichte
N	Anzahl der Lernzyklen pro Netz
p	Druck

p_a	Gasdruck
P	Leistung
P_H	Heizleistung
P_P	Peakleistung der HPPMS-Kathoden
R	Depositionsrate
s	Schichtdicke
S	Sputterausbeute
t_D	Beschichtungszeit
t_H	Haltezeit bei maximaler Eindringkraft Nanoindentation
t_{on}	Pulsdauer der HPPMS-Kathoden
f_B	Pulsfrequenz Substrattisch
t_{rev}	Reverszeit Substrattisch
T	Temperatur
T_a	Gastemperatur
T_{max}	Maximale Beschichtungstemperatur
u	Schwellwert Aktivierungsfunktion KNN
U_0	Sublimationswärme
U_B	Biasspannung
V_I	Intensitätsverhältnis
x_{Al}	Aluminiumgehalt der Beschichtung
x_{Cr}	Chromgehalt der Beschichtung
x_N	Stickstoffgehalt der Beschichtung
x_{Si}	Siliziumgehalt der Beschichtung
x_{Ti}	Titangehalt der Beschichtung
α	Winkel
ν_k	Poissonzahl des Eindringkörpers
ν_s	Poissonzahl der Beschichtung
τ	Duty Cycle
κ	Emissionskoeffizient der Sekundärelektronen
θ	Winkel zum Ausdrücken der Beziehung zwischen ein- und ausfallendem Strahl bei der XRD-Messung
λ	Wellenlänge des vom Plasma emittierten Lichtes
λ_R	Wellenlänge des Röntgenstrahls

ω	Einstrahlwinkel
ω_T	Rotationsgeschwindigkeit des Tisches

Einheiten

A	Ampere
At.-%	Atomprozent
eV	Elektronenvolt
Hz	Hertz
min	Minuten
m	Meter
Pa	Pascal
rpm	Umdrehungen pro Minute
s	Sekunden
sccm	Standardkubikzentimeter
V	Volt
W	Watt
°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent

Präfixe

G	Giga	10^{9}
M	Mega	10^{6}
m	Milli	10^{-3}
µ	Mikro	10^{-6}
n	Nano	10^{-9}

1 Einleitung

Industrielle Physical Vapour Deposition (PVD)-Prozesse werden zur Beschichtung von Werkzeugen und Bauteilen eingesetzt. Diese Beschichtungen dienen dem Schutz des Grundwerkstoffs vor dem im Einsatz vorliegenden Beanspruchungskollektiv. Auf diese Weise können die Volumeneigenschaften des Werkstoffs, z. B. ein geringes Gewicht, beibehalten werden, bei gleichzeitiger Erhöhung der Produktivität oder einer Verlängerung der Lebensdauer der Werkzeuge und Bauteile. Zur Beschichtung dieser Komponenten mittels PVD werden häufig das Magnetronsputtern mit Gleichstrom (dcMS) sowie das Hochleistungspuls Magnetronsputtern (HPPMS) eingesetzt. HPPMS- bzw. dcMS/HPPMS-Beschichtungsprozesse finden, je nach Geometrie des zu beschichtenden Substrates, in Durchlaufanlagen oder großvolumigen Batchanlagen statt. Neben der hohen Anzahl an Freiheitsgraden der Prozessparameter, wie der Pulsdauer und Frequenz der HPPMS-Kathoden, der Biasspannung sowie der Leistung der Kathoden, kann ebenfalls die Rotation der Substrate sowie die Heizleistung eingestellt werden. Durch das Heizen der Substrate kann die Schichthaftung verbessert werden, während die Rotation für eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung auf den zu beschichtenden Werkzeugen und Bauteilen bei einer gleichbleibenden chemischen Zusammensetzung sorgt. Die Schichtchemie wird maßgeblich durch die Targets, die auf den Kathoden der Beschichtungsanlagen montiert sind, bestimmt. Hierdurch ist eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten der Targets möglich, da industrielle Beschichtungsanlagen in der Regel mehrere Kathoden besitzen. Durch die Vielzahl der genannten Einflussfaktoren gestaltet sich die Neuentwicklung von PVD-Schichten sowie die Überwachung von PVD-Prozessen, insbesondere von HPPMS-Prozessen, äußerst komplex. An einem PVD-Prozess ist eine Vielzahl von Komponenten beteiligt, die zum Teil einer kontinuierlichen Abnutzung unterliegen. Im Sinne einer vorausschauenden Instandhaltung ist es erforderlich, Messmethoden zu entwickeln, die eine Änderung im Beschichtungsprozess aufzeigen und eine Wartung der Anlage ermöglichen, bevor es zu längeren Stillstandzeiten der Anlage, etwa durch einen Ausfall der Kathode oder der Produktion von Fehlchargen, kommt.

„To measure is to know."

Lord Kelvin

Um eine Abnutzung bzw. Änderung im Betriebsverhalten der am Beschichtungsprozess beteiligten Elemente zu erkennen, können Plasmadiagnostiken eingesetzt werden. Diese

bestimmen intrinsische Plasmaparameter, wie beispielsweise die Intensitätsverhältnisse von ionisierten zu angeregten Teilchen von im Plasma vorhandenen Elementen. Die Intensitätsverhältnisse können genutzt werden, um Korrelationen zwischen Plasma- und Schichteigenschaften zu identifizieren. Im Forschungsumfeld werden Plasmadiagnostiken eingesetzt, um die hohe Anzahl an Freiheitsgraden in der Schichtentwicklung kontrollieren zu können. Hierdurch lässt sich die Anzahl von notwendigen Beschichtungsprozessen reduzieren. Für den Einsatz zur industriellen Prozessüberwachung werden solche Diagnostiken flächendeckend bisher ausschließlich in Durchlaufanlagen, z. B. zur Beschichtung von Gläsern und Kunststoffen, eingesetzt. Im Vergleich zu HPPMS- sowie dcMS/HPPMS-Prozessen befindet sich das Substrat bei Durchlaufanlagen jedoch relativ zu den Kathoden an einem nahezu konstanten Ort. Eine etablierte Prozessüberwachung für industrielle Batchprozesse auf Basis von Plasmadiagnostiken existiert bisher nicht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Grundlage für eine plasmadiagnostische Prozessüberwachung in Batchprozessen zu legen. Hierzu wird die optische Emissionsspektroskopie (OES) eingesetzt. Die OES stört den Beschichtungsprozess nicht, da sie das Plasma zwischen Kathode und Substrat nicht verändert. Es wird die Auswirkung der Messposition auf die Korrelation von Plasma- und Schichtchemie analysiert. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden industrielle dcMS/HPPMS- bzw. HPPMS-Prozesse untersucht. Zunächst wird der Einfluss der Tischrotation analysiert. In einem weiteren Schritt wird geprüft, inwieweit es möglich ist, anhand einer OES-Prozessüberwachung Aussagen über die Qualität der abgeschiedenen Beschichtung zu treffen. Dies legt die Grundlage für eine zukünftige vereinfachte Planung von Wartungsintervallen sowie zur Auswahl von Prozessfenstern in einem Beschichtungsprozess. Im Bereich der Prozessentwicklung können durch eine solche Prozessüberwachung einfacher stabile Prozesspunkte identifiziert werden. Hierdurch wird sichergestellt, dass es auch in Langzeitprozessen, in denen beispielsweise eine Änderung des Kathodenverhaltens auftritt, zu keiner signifikanten Prozessabweichung kommt.

Abschließend wird das Potenzial künstlicher neuronaler Netze (KNN) zur beschleunigten Schichtentwicklung aufgezeigt. Darüber hinaus wird der Einsatz von KNN zur datengetriebenen Vorhersage von OES-Intensitätsverhältnissen basierend auf Prozessparametern demonstriert. Hierdurch wird die Grundlage für eine beschleunigte Entwicklung von dcMS/HPPMS-Prozessen auf Basis der Vorhersage von KNN gelegt.

2 Stand der Forschung und Technik

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der PVD-Verfahren mit dem Fokus auf Sputterprozesse erläutert sowie eine kurze Übersicht zu den in dieser Arbeit analysierten Schichtsystemen gegeben. Nachfolgend werden Plasmadiagnostiken beschrieben, die zur Charakterisierung von Beschichtungsprozessen geeignet sind. Das Kapitel endet mit einer kurzen Übersicht zum Einsatz von maschinellem Lernen mittels künstlicher neuronaler Netzwerke.

2.1 Physical Vapour Deposition-Prozess

Die PVD-Verfahren gehören nach DIN 8580 zur fünften Hauptgruppe der Fertigungsverfahren [FF18]. Die genaue Bezeichnung lautet „Beschichten aus dem gas- oder dampfförmigen Zustand (Vakuumbeschichten)“. Zur Überführung des Schichtwerkstoffs in die Gasphase wird in der Regel das Verdampfen mittels Lichtbogen, die Verdampfung durch Elektronenstrahl oder die Kathodenzerstäubung, das sogenannten Sputtern, verwendet. Eine gute Übersicht über den PVD-Prozess und technische Plasmen wird in [RJ90, Mat10, Was12, OFA+18, Lun20] gegeben. Der PVD-Prozess kann in drei charakteristische Phasen unterteilt werden:

- Die Erzeugung der für die Schichtabscheidung notwendigen atomaren, molekularen und ionischen Spezies durch Beschuss mit Inertgasionen. Als Inertgas wird in der Regel Argon verwendet.
- Der Transport dieser Spezies zum Substrat.
- Die Kondensation auf dem Substrat.

Der Transport der Spezies findet durch ein Plasma statt. Plasmen werden in heiße Plasmen und kalte Plasmen unterteilt. Bei heißen Plasmen haben die Elektronen sowie die Partikel mit einer höheren Masse, also Ionen und Neutralteilchen, dieselbe Temperatur. Ein kaltes Plasma hingegen ist durch sehr heiße Elektronen, aber vergleichsweise kalte Ionen und Neutralteilchen charakterisiert. PVD-Prozesse finden in kalten Plasmen statt. Hierdurch wird auch die Beschichtung temperatursensitiver Werkstoffe möglich. Im Plasma finden verschiedene Elementarprozesse statt. Diese sind nachfolgend exemplarisch aufgeführt:

- Anregung $Ar + e^- \rightarrow Ar^* + e^-$
- Ionisation durch Elektronen $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$ oder $O_2 + e^- \rightarrow O_2^+ + 2e^-$
- Anlagerung eines Elektrons $O_2 + e^- \rightarrow O^-_2$
- Dissoziation $N_2 + e^- \rightarrow 2N^o + e^-$

- Penning Ionisation $Ar^* + Cu \rightarrow Ar + Cu^+ + e^-$
- Relaxation $Ar^* \rightarrow Ar + h\nu$
- Photoionisation und -anregung $O_2 + h\nu \rightarrow O + O^+ + e^-$

Für das Aufwachsen der Beschichtungen ist die Ionenenergie von Bedeutung, da mit einer Erhöhung der Ionenenergie eine Erhöhung der Adatommobilität einhergeht. Als Adatom wird ein auf der Substratoberfläche adsorbiertes Atom bezeichnet. Ein ebenfalls wichtiger Parameter im PVD-Prozess ist die mittlere freie Weglänge. Diese Weglänge ist die durchschnittliche Strecke, die ein Teilchen im Vakuum ohne eine Kollision mit anderen Teilchen zurücklegen kann. Die mittlere freie Weglänge ist dabei größer, wenn die Teilchendichte oder der Druck geringer ist. Eine Verringerung der mittleren freien Weglänge kann zu einer Verringerung der Ionisation der Metallteilchen im Plasma führen.

2.2 Sputterprozesse

Beim Impulsübertrag hochenergetischer Ionen auf einen festen Ausgangswerkstoff, der als Target bezeichnet wird und auf einer Kathode montiert ist, werden einzelne Atome, Moleküle oder Cluster herausgeschlagen. Diese lagern sich auf der umliegenden Wand der Vakuumkammer sowie dem Substrat ab. Dieser Prozess wird Sputtern genannt und wird in [RJ90, Ses02, WKA04] beschrieben. Der einfachste Fall eines Sputterprozesses ist die Glimmentladung, wie sie auch in Gasentladungslampen zu finden ist. Dabei wird eine Spannung mit einer Stärke bis zu einigen tausend Volt zwischen zwei Elektroden angelegt. Die Elektronen werden zur Anode beschleunigt und produzieren auf ihrem Weg durch den Zusammenstoß mit Atomen weitere Ionen und Elektronen (1). Die Ionen werden zur Kathode hin beschleunigt und erzeugen dort Sekundärelektronen (2). Die Sekundärelektronen erzeugen weitere Ionen, die den Verlust der Ionen an der Kathode kompensieren. Dieser Zustand wird als selbst erhaltende Entladung bezeichnet. Beim Einfall positiver Gasionen auf das Target werden neben Sekundärelektronen ebenfalls Atome des Targetwerkstoffs herausgeschlagen (3). Die zuvor genannten Prozesse dienen im Wesentlichen der selbstständigen Aufrechterhaltung der Glimmentladung. Die im Plasma stattfindenden Vorgänge sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

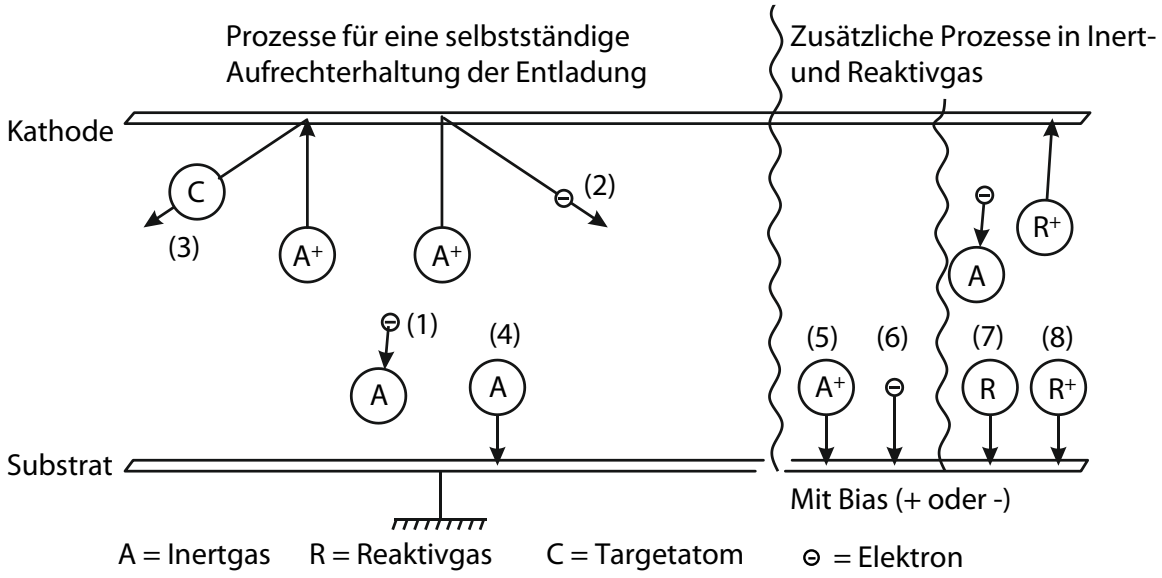


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Diodensputterprozesses nach [RJ90]

Zusätzlich zu diesen Prozessen können weitere Plasmaprozesse am Substrat stattfinden. Neben dem Beschuss des Substrates mit neutralen Inertgasatomen (4) kann es bei einer unzureichenden Erdung oder einer negativen Spannung am Substrat zu einem Beschuss mit positiven Inertgasionen kommen (5). Wird an das Substrat eine positive Spannung angelegt, so kann es zu einem Aufheizen des Substrates durch den Beschuss mit Sekundärelektronen kommen (6). Bei der Verwendung eines Reaktivgases kommt es ebenfalls zum Beschuss des Substrates mit Reaktivgasatomen (7) und –ionen (8). Der Beschuss mit Reaktivgasionen führt zu einer erhöhten Reaktionsrate zwischen den schichtbildenden Atomen und den Atomen des Reaktivgases am Substrat.

Ein Maß zur Bewertung der Effektivität des Sputterprozesses ist die Sputterausbeute. Diese ist definiert als die mittlere Anzahl von aus dem Target herausgeschlagenen Atomen pro auftreffendem Ion. Die Sputterausbeute ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- Die Sputterausbeute steigt linear mit der Energie der einfallenden Ionen an.
- Eine Änderung des Sputterwinkels vom senkrechten Beschuss der Ionen hin zu einem Winkel von beispielsweise 50° führt für die meisten Werkstoffe zu einem signifikanten Anstieg der Sputterausbeute.
- Ein Anstieg des Ionenflusses führt zu einem linearen Anstieg der gesputterten Atome.

Die Sputterausbeute S kann für einen senkrechten Einfall des Ions gemäß Gleichung (1) berechnet werden [Sig69, WKA04]. Für einen nicht senkrechten Einfall wird dieser Formel noch ein Term für den Einfallswinkel des Ions hinzugefügt.

$$S = \frac{3 \cdot \gamma}{4 \cdot \pi^2} \cdot \frac{4 \cdot m_I \cdot m_T}{(m_I + m_T)^2} \cdot E_I \cdot \frac{1}{U_0} \quad \text{mit:} \quad (1)$$

γ: Funktion der Masse der Targetatome geteilt durch die Masse der einfallenden Ionen
m_T: Masse der Targetatome
m_I: Masse der einfallenden Ionen
E_I: Energie der einfallenden Ionen
U_0: Sublimationswärme

Gleichung 1 ist gültig für $E_i < 1$ keV. Die Sputterausbeute für die im Rahmen dieser Dissertation relevanten Elemente ist in Tabelle 2.1 angegeben.

Tabelle 2.1: Sputterausbeute von Al, Cr und Ti in Abhängigkeit der Energie der auf das Target auftreffenden Ar-Ionen nach [Ses02]

Element	300 eV	500 eV	1.000 eV
Al	0,6	0,9	1,5
Cr	0,8	1,1	1,9
Ti	0,3	0,5	0,7

2.3 Magnetronsputtern

Während beim Sputtern grundsätzlich nur ein elektrisches Feld zur Lenkung der Ladungsträger verwendet wird, befinden sich beim Magnetronsputtern Magnete hinter dem Target. Gemäß den Untersuchungen in [Pen36] kann ein zusätzlich zum elektrischen Feld wirkendes Magnetfeld verwendet werden, um die von der Kathode kommenden Elektronen in der Nähe der Kathode zu halten. Diese Konfiguration bezeichnet man als Magnetronsputtern. Weitere Untersuchungen von Kay zeigten, dass ein Magnetfeld in einer dc-Entladung in einer Diodenanordnung zu einer erhöhten Ionenintensität am Target führt [Kay63]. Neuere Beschreibungen des Magnetronsputterns finden sich in [YWL+06, Gud20, Lun20, Wan22]. Wird ein elektrisches Feld mit einem magnetischen Feld kombiniert, so kann die Bewegung der Elektronen kontrolliert werden. Beim Magnetronsputtern wird der Werkstoff, der in die

Gasphase überführt werden soll, meist ein Metall oder eine Kombination aus Metallen, auf einer Kathode montiert. Die Grundplatte der Kathode ist wassergekühlt. Auf die Kathode wird der Ausgangswerkstoff, das Target, montiert. Die Beschichtungskammer oder die Kathodenhaube fungieren als Anode. Hinter dem Target werden Permanentmagnete, beispielsweise NdFeB-Magnete, installiert. Die magnetischen Feldlinien zeigen entweder aus dem Zentrum des Targets nach außen oder umgekehrt. Abbildung 2.2 zeigt den Aufbau eines planaren Magnetrons.

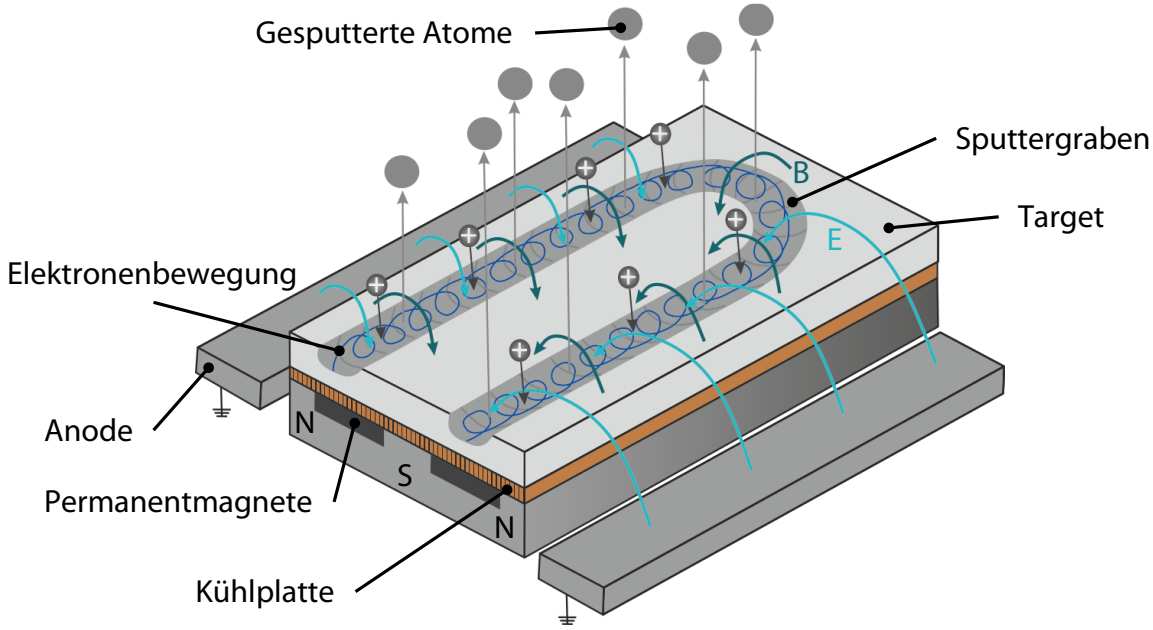


Abbildung 2.2: Aufbau eines planaren Magnetrons nach [Sch01]

Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, bewegen sich die Elektronen durch die Überlagerung eines elektrischen mit einem magnetischen Feld auf Zykloidenbahnen. Im Bereich der höchsten Elektronendichte kommt es zur Ausbildung des sogenannten Sputtergrabens. Der Abtrag des Targets findet primär im Sputtergraben und an dessen Rand statt. Möglichkeiten zur Beeinflussung der Ausbildung des Sputtergrabens stellen die Konfiguration des Magnetfeldes, die Kathodenleistung und der Kathodenstrom sowie der Arbeitsdruck dar [FSN87]. Grundsätzlich werden beim Magnetronsputtern zwei Arten unterschieden, das balanced und das unbalanced Magnetronsputtern. Beim balanced Magnetronsputtern haben alle Magnete dieselbe Stärke. Hierdurch ist die Plasmadichte in der Region des Targets am höchsten. Außerhalb dieser Region ist die Plasmadichte nur sehr gering. Beim unbalanced Magnetronsputtern ist der mittlere Magnet schwächer im Vergleich zu den beiden äußeren

Magneten. Hierdurch sind die Feldlinien derart geformt, dass sie ebenfalls weiter entfernte Regionen der Beschichtungskammer erreichen können. Auf diese Weise kann die Plasmadichte am Substrat erhöht werden und das Reaktivgas am Substrat kann angeregt werden. Das unbalanced Magnetronsputtern wird daher häufiger als das balanced Magnetron genutzt. Die Konfiguration eines balanced Magnetrons und zwei unterschiedliche Typen von unbalanced Magnetrons sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

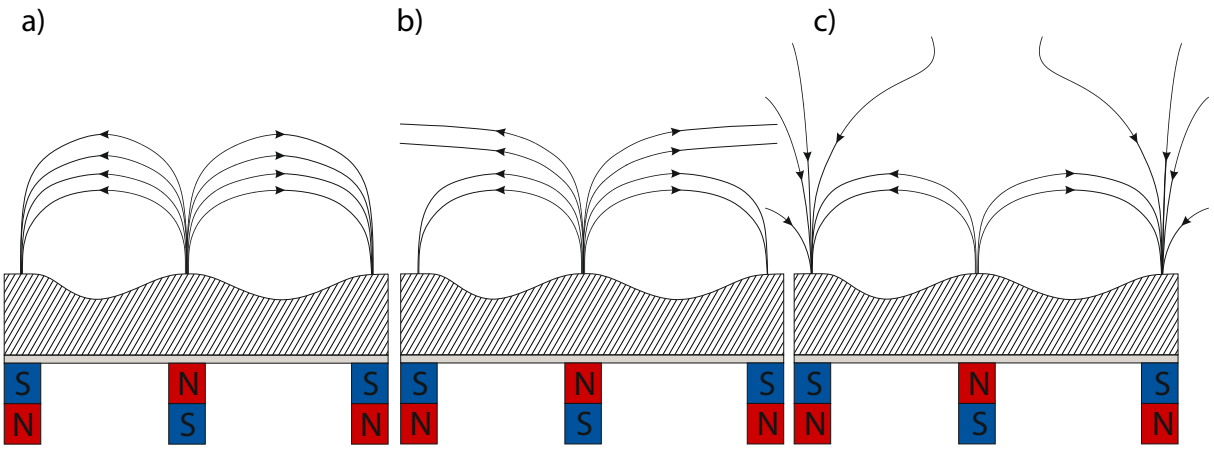


Abbildung 2.3: Vergleich zwischen der balanced a) und unbalanced b), c) Magnetronsputtern Anordnung nach [Lun20]

2.3.1 Reaktives Sputtern

Neben einem Inertgas wie Ar zum Sputtern eines metallischen Targetwerkstoffs können ebenfalls Reaktivgase wie Stickstoff oder Sauerstoff zur Abscheidung keramischer Beschichtungen verwendet werden. Neuere Beschreibungen des reaktiven Sputterns finden sich beispielsweise in [Gup+23]. Diese Prozessführung ist komplexer als die beim rein metallischen Sputtern, da das Reaktivgas nicht nur mit den abgeschiedenen Atomen reagiert, sondern ebenfalls mit dem Target. Hierdurch bilden sich auf dem Target, insbesondere im Sputtergraben, dünne Nitrid- oder Oxidschichten. Die Ausbildung dieser Reaktionsschicht setzt in der Folge mit zunehmender Ausprägung die Leitfähigkeit des Targets herab und beeinflusst somit das Sputterverhalten. Der Grad der Bedeckung des Targets hängt vom Reaktivgasfluss ab. Zunächst befindet sich das Target im metallischen Zustand und es bildet sich eine unterstöchiometrische Reaktionsschicht auf dem Target. Mit einem weiteren Anstieg des Reaktivgasflusses bildet sich eine stöchiometrische Reaktionsschicht, die sich für die vorliegende Arbeit durch ein Verhältnis von Metall Me zu Stickstoff von 1:1 auszeichnet. Für

andere Schichtsysteme wie Al_2O_3 würde sich eine Stöchiometrie durch ein Verhältnis von Al zu O von 2:3 auszeichnen. Dieser Zustand wird als Übergangsbereich bezeichnet. Mit zunehmender Schichtdicke der Reaktionsschicht kommt es zur verstärkten Bildung einer schlecht leitenden Schicht auf dem Target. Für reaktive Sputterprozesse sollte auf eine geeignete Einstellung des Reaktivgasflusses geachtet werden. Der Prozess sollte so eingestellt werden, dass sich im Übergangsbereich eine nitridische bzw. oxidische Reaktionsschicht bildet, die jedoch regelmäßig abgetragen wird und das Target nicht vollständig bedeckt. Bei einem zu hohen Reaktivgasfluss kommt es zu einem starken Abfall der Kathodenspannung. Dies geht mit einer Reduktion der Depositionsrate einher. Ist das Target nahezu vollständig oder vollständig mit einer Nitrid- oder Oxidschicht bedeckt, spricht man von einer Targetvergiftung. Verringert man den Reaktivgasfluss wieder, so kommt es zu einem Abtrag der nichtleitenden Schicht auf dem Target und die Spannung erreicht nach einer gewissen Zeit ihren Ausgangszustand. Dieser Durchlauf der Variation des Stickstoffflusses wird als Hysterese bezeichnet. Ziel in reaktiven Prozessen ist die Einstellung eines Reaktivgasflusses, der eine stöchiometrische Schichtabscheidung bei gleichzeitig maximaler Depositionsrate ermöglicht. Eine beispielhafte Hysterese für die Kathodenspannung und die Depositionsrate in Abhängigkeit des Reaktivgasflusses ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

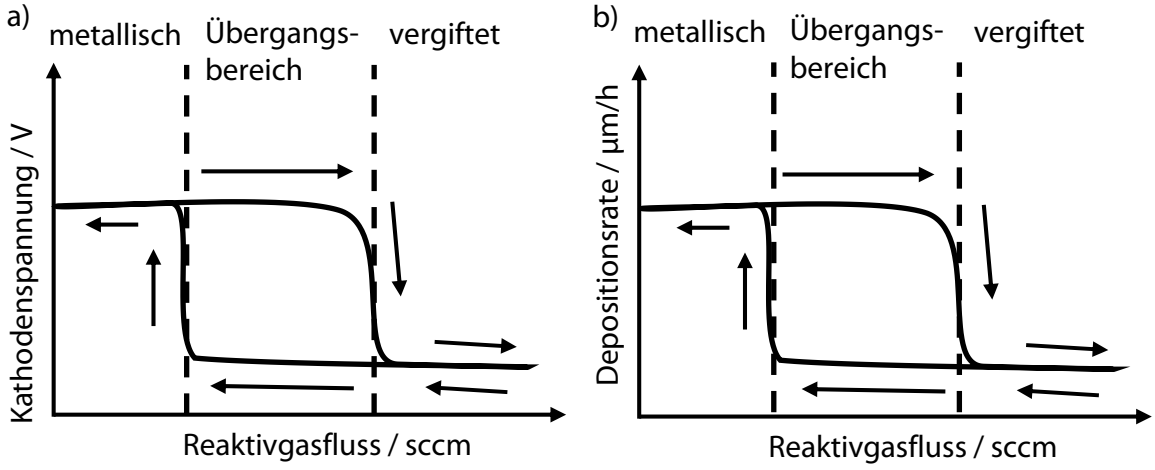


Abbildung 2.4: Hystereseverhalten nach [Ses02]

Die isolierende Schicht außerhalb des Sputtergrabens fungiert als „Kondensator“, der sich durch den Beschuss mit positiven Ionen auflädt. Dieser „Kondensator“ beinhaltet eine hohe Energie. Überschreitet die Energiedichte einen Grenzwert, so kommt es zu sogenannten

Mikroarcs. Dabei wird das Target lokal aufgeschmolzen und kleine Partikel werden in Richtung des Substrates emittiert. Dieser Zustand ist zu vermeiden, da durch ihn Defekte in der aufwachsenden Beschichtung entstehen können.

2.3.2 dcMS- und HPPMS

Beim Magnetronsputtern werden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Modi der Leistungseinbringung betrachtet. Im ersten Fall bleibt die Kathodenleistung über die Zeit konstant, dcMS, während die Leistung im zweiten Fall durch hochenergetische Einzelpulse eingebracht wird, HPPMS. Beim dcMS-Prozess besteht das Plasma vor allem aus Ionen des Arbeitsgases [Gud20]. Dennoch kann auch für die Metallatome im dcMS-Prozess ein Ionenanteil von 25 % bis 27 % erreicht werden [BBT+17]. Im Allgemeinen besitzt der dcMS eine hohe Depositionsrate. Bei der Abscheidung von nichtleitenden Beschichtungen weist der dcMS-Prozess jedoch deutliche Limitationen auf. So ist die Abscheidung von dichten und nahezu defektfreien Beschichtungen problematisch. Der dcMS-Prozess zur Abscheidung nichtleitender Beschichtungen ist dabei vor allem durch geringe Depositionsraten und das Auftreten von Arcs gekennzeichnet [KA00]. Eine weitere Begrenzung des dcMS-Prozesses besteht in der hohen Targeterwärmung infolge der kontinuierlichen Leistungseinbringung. So führen bereits moderate Leistungen zu einer hohen Erwärmung des Targets [CTD+13]. Hierdurch können insbesondere Targetwerkstoffe mit einem niedrigen Schmelzpunkt, wie Aluminium, nur mit geringen Leistungen betrieben werden.

Eine Weiterentwicklung des dcMS-Verfahrens stellt das HPPMS-Verfahren dar. Beim HPPMS-Verfahren erfolgt die Leistungseinbringung durch Pulse im µs-Bereich und geringe Frequenzen [CTS+04]. Diese liegen typischerweise im Bereich zwischen t_{on} = 40 µs und t_{on} = 200 µs bzw. f = 500 Hz und f = 4.000 Hz. Hierdurch können sehr hohe Peakleistungen des Targets erreicht werden, was zu einer hohen Ionisation des Plasmas führt [BAC+05]. Diese Peakleistungen können bis zu P_P = 1 MW betragen. Dadurch, dass der Energieeintrag nur sehr kurz stattfindet, kann das Target bis zum nächsten Puls ausreichend abkühlen und es wird eine Schädigung der Permanentmagnete oder des Targets verhindert [And17]. Die Multiplikation der Pulsdauer t_{on} mit der Frequenz f wird als Duty Cycle τ bezeichnet. Der Duty Cycle bezeichnet das Verhältnis der eingeschalteten Zeit der Kathode zur Dauer einer Periode. Der Duty Cycle lässt sich nach Gleichung 2 berechnen:

$\tau = t_{on} \cdot f$ mit: τ: Duty Cycle t_{on}: Pulsdauer f: Frequenz (2)

Abbildung 2.5 a) zeigt den Vergleich der Leistungsverteilung in einem dc- und einem HPPMS-Prozess. Die mittlere Kathodenleistung ist als rote Linie dargestellt. Aus dieser Abbildung wird für den HPPMS-Prozess ersichtlich, dass sich bei einem abnehmenden Duty Cycle, also einem größeren Abstand zwischen den Einzelpulsen und einer vergleichbaren mittleren Leistung, die Peakleistung steigern muss. Eine gesteigerte Peakleistung führt zu einer gesteigerten Ionisation und hat Einfluss auf die resultierenden Schichteigenschaften. Sie führt beispielsweise zu einer Verdichtung der Morphologie sowie einer erhöhten Eindringhärte [FSO+14]. Zur Bewertung der Ionisation sowie der Energieverteilung von Ionen im Beschichtungsprozess können Plasmadiagnostiken herangezogen werden. Diese werden in einem späteren Kapitel näher beschrieben. Die gemittelte Leistung eines Pulses wird durch die Integration der Stromkennlinie Abbildung 2.5 b) und der Spannungskennline Abbildung 2.5 c) bestimmt.

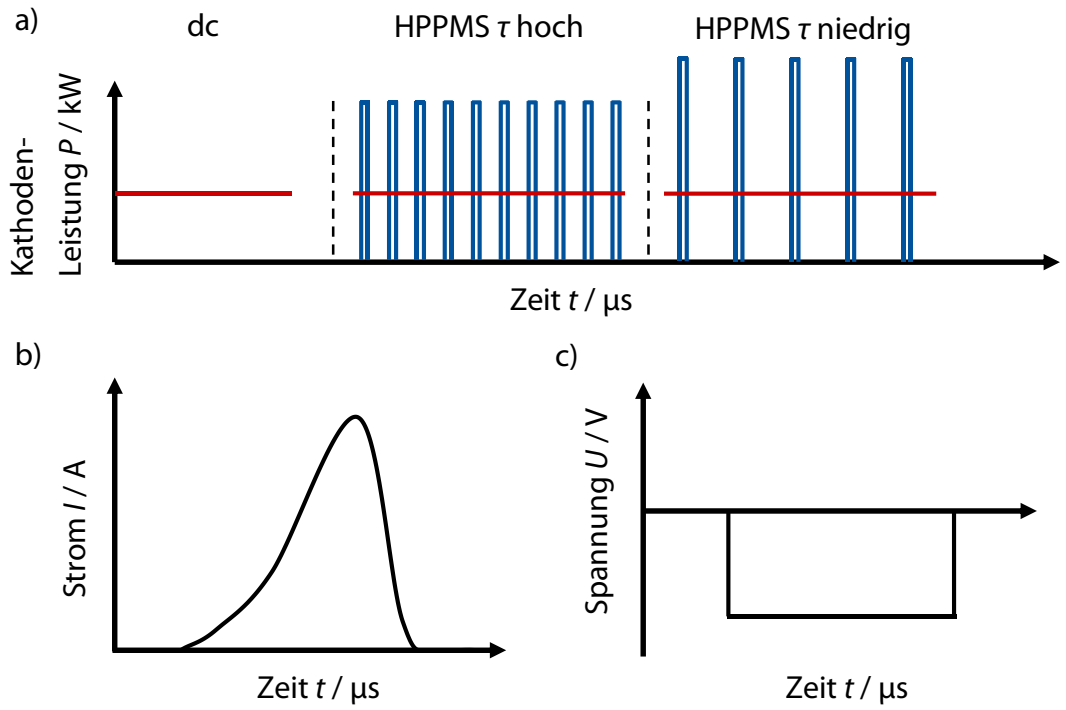


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der in Rot dargestellten gemittelten Leistung sowie der zeitaufgelösten Kathodenleistungen für einen dcMS- bzw. einen HPPMS-Prozess, a) sowie des zeitaufgelösten Stroms, b) und der zeitaufgelösten Spannung, c) eines HPPMS-Pulses

Neben dem Duty Cycle hat auch das Targetelement einen Einfluss auf die Peakleistung. Untersuchungen in [MKD17] zeigten, dass bei einer fest vorgegebenen Spannung für ein Ti-Target ein höherer Peakstrom als für ein Cr-Target erreicht wurde. Der Peakstrom eines Al-Targets lag zwischen den Peakwerten des Ti- und Cr-Targets. Daher ist bei der Verwendung eines Ti-Targets von einer höheren Peakleistung im Vergleich zu einem Cr-Target auszugehen. Ein häufig beschriebener Nachteil des HPPMS-Verfahrens ist die geringere Depositionsrate bei der Abscheidung von metallischen und schlecht leitenden Beschichtungen im Vergleich zum dcMS-Verfahren. Dies liegt im Verhältnis der kurzen Pulsdauer zur langen Zeit, in der die Kathode keine Leistung einbringt, begründet. Dem Nachteil der geringen Depositionsrate des HPPMS-Verfahrens stehen allerdings eine dichte Morphologie von HPPMS-Schichten sowie dadurch gesteigerte Kennwerte der Beschichtungen, z. B. der Eindringhärte, gegenüber. Dies ist insbesondere auf das gesteigerte Ionen/angeregten Neutralteilchen-Verhältnis der Metalle im Vergleich zum dcMS-Prozess zurückzuführen [EVG+11]. Durch die hohe Ionisation von HPPMS-Plasmen ist darüber hinaus ebenfalls die Beschichtung von 3D-Geometrien wie Werkzeugen oder Bauteilen mit Hinterschneidungen oder unterschiedlichen Aspekt-verhältnissen deutlich homogener im Vergleich zum dcMS-Verfahren [BBI+09]. Eine Möglichkeit der Erhöhung der Depositionsrate auch in HPPMS-Prozessen ist der Einsatz einer gesteigerten Kathodenanzahl sowie eine Erhöhung des Duty Cycles τ und der Kathodenleistung. Durch Hybridprozesse, bei denen der dcMS- sowie der HPPMS-Modus simultan eingesetzt werden, lassen sich die Vorteile beider Verfahren kombinieren.

Neben den zuvor beschriebenen Effekten tritt sowohl beim reaktiven als auch beim metallischen Sputtern die sogenannte Gasverdünnung in der Umgebung des Targets auf [MSO+11]. Durch den Zusammenstoß zwischen Gasteilchen sowie gesputterten Targetteilchen kommt es zu einer Aufheizung des Prozess- und Reaktivgases [LBJ+09]. Gemäß Gleichung 3 sowie dem idealen Gasgesetz folgend kommt es mit steigender Temperatur zu einer Reduktion der Gasteilchendichte vor dem Target [HA10].

$$n_a = \frac{p_a}{k \cdot T_a} \quad \text{mit: } n_a\text{: Teilchendichte} \quad p_a\text{: Gasdruck} \quad k\text{: Boltzmannkonstante} \quad T_a\text{: Gastemperatur} \tag{3}$$

Betrachtet man die Geschwindigkeitskomponente von Teilchen vor dem Target parallel zum Target, so lässt sich ebenfalls die Gasverdünnung beobachten [PBK+13]. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

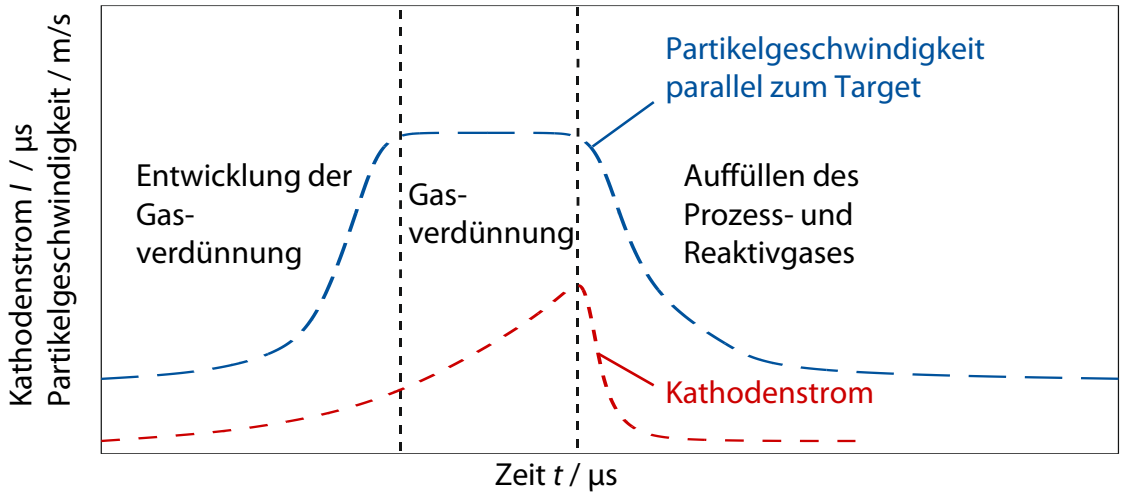


Abbildung 2.6: Partikelgeschwindigkeit der Teilchen sowie Kathodenstrom in Abhängigkeit der Gasverdünnung nach [PBK+13]

Zu Beginn des Pulses kommt es zu einer zunehmenden Anzahl von Teilchenstößen, wodurch sich das Gas aufheizt und die Gasverdünnung gemäß Gleichung 3 zunimmt. Mit zunehmender Gasverdünnung steigt die mittlere freie Weglänge der gesputterten Teilchen. Daher steigt zunächst die Geschwindigkeit der Partikel an, da diese seltener mit anderen Partikeln kollidieren. Dieser Anstieg findet bis zum Erreichen einer maximalen Geschwindigkeit statt. Danach verläuft die Geschwindigkeit konstant. Nach dem Erreichen des maximalen Kathodenstroms kommt es zum Abkühlen des Gasvolumens und einem Auffüllen der Targetregion mit Prozess- und Reaktivgas. Bei Unterschreiten einer kritischen Zeit t_{off} zwischen den einzelnen Pulsen kann das Volumen vor dem Target nicht mehr vollständig aufgefüllt werden und es kommt zu einer Sättigung der Depositionsrate [BLP13].

Zwischenfazit PVD und Sputterprozesse

Gemäß dem Stand der Forschung und Technik ist der Sputterprozess vor allem durch Atome und Ionen charakterisiert. Im Falle des HPPMS-Prozesses sind vor allem Ionen von besonderer Bedeutung, da diese im Vergleich zum dcMS-Prozess in höherer Zahl vorliegen. Für die Ionisation ist die mittlere freie Weglänge ein wichtiger Parameter. Wird diese zu gering, so sinkt

die Ionisation der Metallteilchen des Plasmas. Weiterhin ist die Auswahl geeigneter Prozesspunkte im Sputterprozess von Bedeutung, um eine Targetvergiftung zu vermeiden sowie um Effekte wie die Gasverdünnung im Beschichtungsprozess zu berücksichtigen. Um den Einfluss der Ionen und angeregter Atome auf das Beschichtungsplasmas untersuchen zu können, sind Plasmadiagnostiken notwendig. Diese werden in einem späteren Kapitel eingeführt.

2.4 TiN, TiAlN und CrAlN

Hartstoffbeschichtungen werden zum Schutz eines Bauteils oder Werkzeugs vor Verschleiß und Korrosion eingesetzt. Eines der ersten Beschichtungssysteme zu diesem Zweck war das Schichtsystem TiN, das eine B1-NaCl-Gitterstruktur [HHS+85] besitzt. TiN weist eine gute Schichthaftung auf einer Vielzahl von Substraten und eine gute Verschleiß- und Oxidationsbeständigkeit [KML87] auf. Eine Weiterentwicklung von TiN stellt das Schichtsystem TiAlN dar. Für das Schichtsystem TiAlN ist die Gitterstruktur durch den Al-Gehalt bestimmt. Für niedrige Al-Gehalte liegt TiAlN weiterhin in der B1-NaCl-Gitterstruktur vor, während es für erhöhte Al-Gehalte die Wurtzit-Gitterstruktur annimmt [AG19]. Die Ausbildung der kubischen fcc- bzw. hexagonalen hcp-Phase in Abhängigkeit des Al-Gehaltes ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

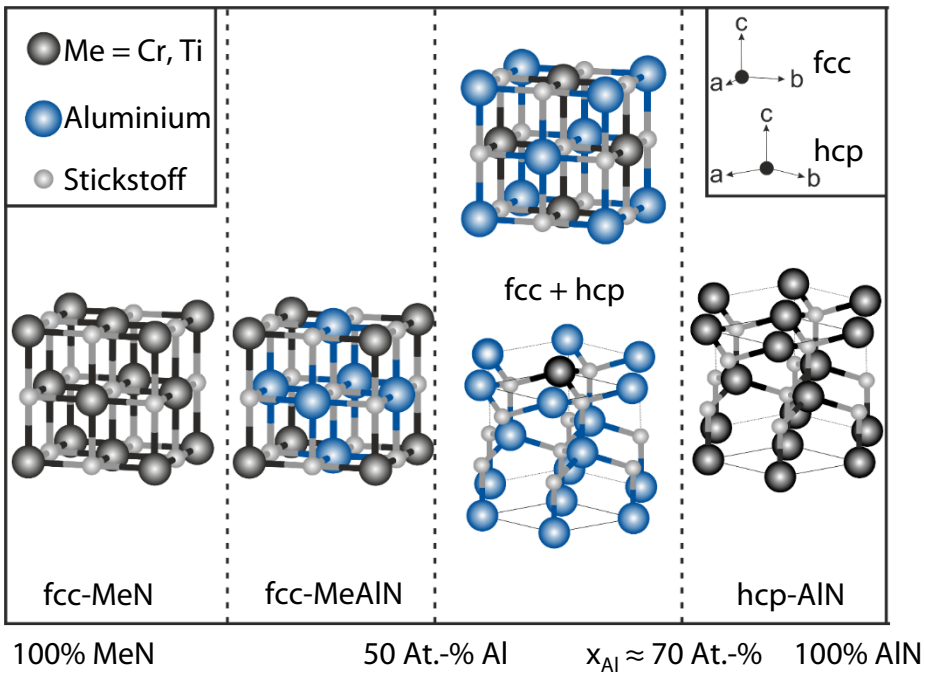


Abbildung 2.7: Übergang der Gitterstruktur für CrAlN und TiAlN nach [VER+21]

Durch das Hinzufügen von Al zum Schichtsystem TiN kann die Härte, die Korrosionsbeständigkeit sowie die Oxidationsbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen im Vergleich zu TiN gesteigert werden [DWL+12]. Das Hinzufügen von Al zum Schichtsystem TiN reduziert auch den Verschleiß bei der Zerspanung von Werkstoffen. Ein Grund hierfür ist die Bildung einer dünnen Aluminiumoxidschicht, die Diffusion behindert [KML87]. Wie TiAlN besitzt auch CrAlN in Abhängigkeit des Al-Gehaltes zwei unterschiedliche Gitterstrukturen. Die B1-NaCl-Struktur von $Cr_{1-x}Al_xN$ ändert sich ab $x \geq 0{,}7$ zu einer Wurtzit-Gitterstruktur [KKH+03]. Die Härte korreliert ebenfalls mit dem Al-Gehalt der Beschichtungen. Bis zu einem Al-Gehalt von $x = 0{,}6$ steigt die Härte an. Ab $x \geq 0{,}7$ nimmt die Härte mit zunehmendem Al-Gehalt kontinuierlich ab [KKS02].

Zwischenfazit Schichtsysteme

Für die Eigenschaften der in dieser Arbeit beschriebenen Schichtsysteme ist der Al-Gehalt von Bedeutung. Daher sollte bei einer Untersuchung des Beschichtungsplasmas neben den Prozess- und Reaktivgasspezies ebenfalls die Metallspezies untersucht werden. Insbesondere für Prozesse mit mehreren beteiligten Metallspezies Me, mit Me = Cr, Al, ist ebenfalls das Verhältnis Al/Me von besonderer Bedeutung.

2.5 Plasmadiagnostik in PVD-Prozessen

Das Magnetronsputtern basiert, wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, auf physikalischen Prozessen im Plasma. Daher werden Diagnostiken benötigt, die eine Überwachung der Plasmakennwerte ermöglichen. Durch eine Überwachung dieser Prozesse können Abhängigkeiten zwischen der Auswirkung von Anlagenparametern auf Plasmaeigenschaften identifiziert werden. Die Plasmaeigenschaften ihrerseits beeinflussen wiederum die Schichteigenschaften. Daher ist die Ermittlung von Kenngrößen für die Schichtentwicklung und eine Prozessüberwachung von großer Bedeutung. Hierfür stehen unterschiedliche Plasmadiagnostiken zur Verfügung.

Das Massenspektrometer (MaSp) wird in der Regel zur grundlegenden Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas sowie zur Bestimmung der Energieverteilung der Ionen der einzelnen Spezies verwendet. Ein Nachteil des MaSp ist, dass es invasiv ist, das heißt es stört das Beschichtungsplasma, da es für Messungen mitten ins Beschichtungsplasma fährt und somit zu einer Änderung der Plasmadynamik führt.

Messungen mittels MaSp zeigten für einen CrN-Prozess, dass das Beschichtungsplasma im dcMS-Prozess vor allem durch Ar-Ionen dominiert ist, während das Plasma im HPPMS-Prozess durch Metallionen dominiert wird [FKJ+14]. Der Anteil erhöhter Metallionen resultiert im Falle des HPPMS-Prozesses in dichteren Beschichtungen. MaSp kann ebenfalls verwendet werden, um Korrelationen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Energieverteilung der Ionen mit Kennwerten der Beschichtung, wie der Eindringhärte, zu identifizieren. Für eine Anpassung der Biasspannung zwischen U_B = 0 V und U_B = -250 V für einen HPPMS-Prozess zur Abscheidung von CrAlN-Schichten zeigte sich für U_B = -250 V ein erhöhter Anteil hochenergetischer Ionen im Vergleich zu U_B = 0 V. Hochenergetische Ionen können zu einer Schädigung des Gitters führen. Hierdurch kam es zu einer Verringerung der Eigenspannungen der Beschichtungen von σ = -850 MPa bei U_B = 0 V auf σ = -2.650 MPa bei U_B = -250 V [BBK+18b].

Eine weitere Möglichkeit, Korrelationen zwischen Plasma- und Schichteigenschaften durch Plasmadiagnostiken aufzuzeigen, ist der Einsatz des Gegenfeldanalysators (GFA). Mittels des GFA lassen sich die Ionenflussdichte sowie die mittlere Ionenenergie bestimmen. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass es wie das MaSp invasiv ist. Ortsaufgelöste Untersuchungen eines dcMS/HPPMS-Prozesses zur Abscheidung von CrAlN-Schichten zeigten, dass sowohl die mittlere Ionenenergie E_i als auch die Ionenflussdichte im Bereich der HPPMS-Kathode deutlich erhöht ist im Vergleich zur dcMS-Kathode [BBK+18a]. Bei diesen Untersuchungen waren die Kathoden nebeneinander angeordnet. Korrelationen der Morphologie mit der Ionenflussdichte und mittleren Ionenenergie zeigten dabei, dass insbesondere in den Bereichen der HPPMS-Kathoden dichte Morphologien zu beobachten waren. In diesen Bereichen konnte eine erhöhte Ionenflussdichte und mittlere Ionenenergie beobachtet werden. Im Bereich zwischen der HPPMS- und dcMS-Kathode sowie im Bereich der dcMS-Kathode war eine kolumnare Morphologie zu beobachten. Dies korrelierte mit einer geringeren Ionenflussdichte und einer geringeren mittleren Ionenenergie. Die Kolumnen waren dabei zur Kathode ausgerichtet. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass zwischen der Depositionsrate und der Ionenflussdichte ein reziproker Zusammenhang besteht. Dies kann für Sputterprozesse, wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, darauf zurückgeführt werden, dass vor allem Neutralteilchen zum Schichtwachstum beitragen.

Zur Identifikation von Zusammenhängen zwischen Plasmaeigenschaften und der Schichtdickenverteilung an 3D-Geometrien kann die Langmuirsonde (LS) genutzt werden. Mittels der LS kann die Elektronendichte und die Elektronentemperatur von PVD-Prozessen bestimmt werden. Diese Parameter können zur Bestimmung der Plasmarandschichtdicke verwendet werden. Als Plasmarandschicht wird der Übergangsbereich zu einer Wand oder einem Substrat bezeichnet. Ein Nachteil der LS ist, dass es bei Messungen in oxidischen Plasmen zu einer Oxidation der Oberfläche des Messdrahtes kommt. Hierdurch kann das Messergebnis beeinflusst werden [Wen01]. Weiterhin ist die LS ebenfalls invasiv. Untersuchungen von CrAlN in dcMS-, HPPMS-Prozessen zeigten, dass die Plasmarandschichtdicke in Sputterprozessen ein guter Parameter zur Korrelation mit der Schichtdicke auf Geometrien ist, die keine direkte Sichtlinie zur Kathode aufweisen [BBK+17]. Je niedriger in den Sputterprozessen die Plasmarandschichtdicke war, desto besser konnten die orthogonal zur Kathode orientierten Oberflächen der Substrate beschichtet werden. Für Arc-Prozesse konnte dieser Zusammenhang jedoch nicht bestätigt werden.

Die zuvor beschriebenen Diagnostiken sind jedoch alle invasiv, das heißt sie beeinflussen das Beschichtungsplasma. Dies ist für industrielle Beschichtungsprozesse unerwünscht. Eine minimalinvasive Plasmadiagnostik ist die optische Emissionsspektroskopie (OES). Die optische Emissionsspektroskopie misst das Verhältnis von angeregten Neutralteilchen zu Ionen. Angeregte Neutralteilchen entstehen durch den Stoß eines Elektrons mit einem Atom, bei dem die Energie des Elektrons nicht für eine Ionisation ausreicht, aber das Elektron genug Energie hat, ein Elektron innerhalb des Atoms auf ein höheres Energielevel zu heben. Abhängig vom Element sind unterschiedliche Energien erforderlich, um ein Element zu ionisieren. Daher werden bei niedrigen Peakleistungen in HPPMS-Prozessen bevorzugt Elemente mit einer niedrigen Ionisationsenergie ionisiert. Für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente Al, Ar, Cr, N und Ti ist die erste Ionisationsenergie in Tabelle 2.2 aufgeführt. Wichtig zu bemerken ist, dass die OES keine Plasmateilchen misst, die weder angeregt noch ionisiert sind. Daher kann die OES keine Aussage über die Gesamtheit der in der Kammer befindlichen Teilchen treffen. Für hochenergetische Prozesse, wie den HPPMS-Prozess, ist die OES aber dennoch ein geeignetes Werkzeug, da ein Großteil aller Teilchen angeregt bzw. ionisiert ist.

Tabelle 2.2: Erste Ionisationsenergie ausgewählter Elemente [Hay14]

Element	Erste Ionisationsenergie / eV
Ar	15,76
N	14,53
Ti	6,83
Cr	6,77
Al	5,99

Die Bestimmung der angeregten Teilchen sowie der ionisierten Teilchen erfolgt in der Regel qualitativ mit einer relativ kalibrierten OES. Für eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas ist eine Absolutkalibration der OES erforderlich. Da für eine Absolutkalibration jedoch alle angeschlossenen optischen Komponenten der OES einen definierten Zustand aufweisen müssen, ist dies für industrielle Beschichtungsprozesse nur schwer umsetzbar. So kann beispielsweise eine Alterung der Lichtleitfasern, die das Licht aus der Vakuumkammer zum OES-Gerät außerhalb der Kammer leiten, dazu führen, dass die Werte verfälscht werden. Weiterhin kann es durch die Beschichtung der Kollimatoren der OES, die das einfallende Licht aufnehmen, zur Beeinflussung der Messergebnisse kommen. Daher werden OES-Systeme in industriellen Prozessen in der Regel mit einer Relativkalibration verwendet. Dies bedeutet, dass Änderungen im Plasma erfasst werden, deren Beschreibung durch das OES jedoch nicht quantitativ ist. Die allgemeine Nomenklatur der OES folgt dem nachfolgenden Schema. Wird eine Plasmaspezies Y mit Y I bezeichnet, so ist sie angeregt, wird sie mit Y II bezeichnet, so ist sie einfach ionisiert. Zweifach ionisierte Plasmaspezies werden mit Y III bezeichnet, treten jedoch nur selten auf, da für die zweifache Ionisation eine hohe Energie notwendig ist. Die OES konnte bereits erfolgreich in einer großskaligen Anlage zur Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften eingesetzt werden. Hierbei wurde ein CrAlN-Prozess untersucht [BBK+19]. In Abhängigkeit des Winkels der OES vor der Kathode wurde das Verhältnis von ionisierten und angeregten neutralen Plasmaspezies untersucht. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

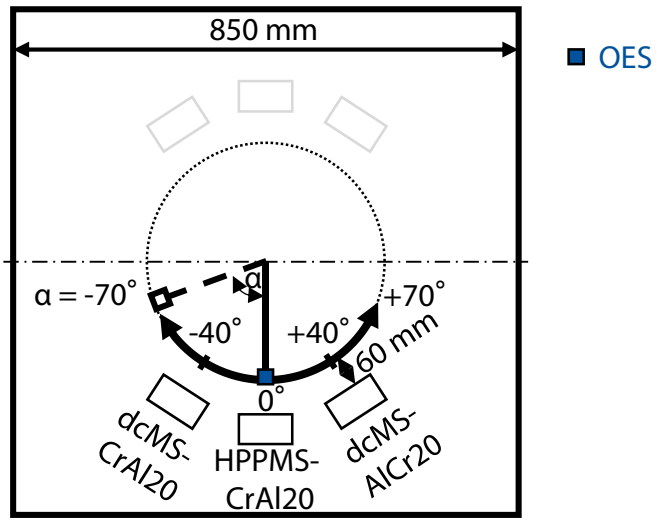


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau der ortsaufgelösten OES-Untersuchungen nach [BBK+19]

Bei diesen Untersuchungen wurde die Pulsdauer konstant gehalten und die Frequenz variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.9 dargestellt.

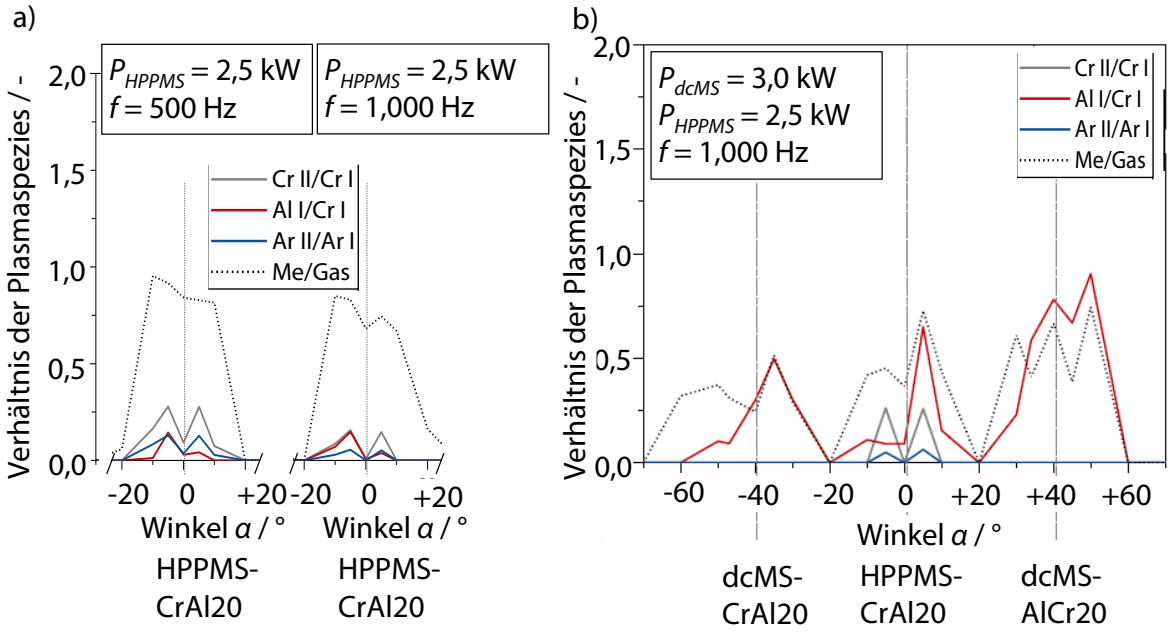


Abbildung 2.9: Radial aufgelöste, substratseitige plasmadiagnostische Messungen in einem Abstand von 60 mm zur Kathode, zeitgemittelte OES-Messungen für einen HPPMS-Prozess, a) und einen dcMS/HPPMS-Prozess, b) nach [BBK+19]

In Abbildung 2.9 a) ist zu erkennen, dass für eine Reduktion der Frequenz, also einer Reduktion des Duty Cycles τ, das Verhältnis von einfach ionisiertem Chrom, Cr II, zu angeregtem Cr, Cr I, zunimmt. Dies ist auf eine Erhöhung der Peakleistung der HPPMS-Kathode zurückzuführen. Weiterhin konnten ionisierte Spezies lediglich in einem Bereich von α ±20 ° vor der HPPMS-Kathode detektiert werden. Für einen Hybridprozess, Abbildung 2.9 b), konnten vor den dcMS-Kathoden nur angeregte Spezies detektiert werden. Das Verhältnis von angeregtem Al zu angeregtem Cr war für den Hybridprozess jedoch deutlich erhöht. Untersuchungen der Morphologie zeigten, dass diese insbesondere vor der HPPMS-Kathode sehr dicht ist. Vor den dcMS-Kathoden wird die Morphologie durch eine Abnahme des Verhältnisses von ionisierten zu angeregten Spezies zunehmend kolumnarer. In weiteren Untersuchungen wurde die Korrelation von OES-Intensitätsverhältnissen mit der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung für einen CrAlN dcMS-, dcMS/HPPMS- und HPPMS-Prozess betrachtet [BBK+16a]. Bei diesen Untersuchungen konnte eine exponentielle Korrelation zwischen dem Verhältnis von angeregten Aluminiumspezies Al I zu angeregten Chromspezies Cr I im Plasma und dem Al/Cr-Verhältnis der Beschichtung festgestellt werden. Die OES-Messungen fanden bei diesen Untersuchungen in einem Abstand von $x = 60$ mm zur Kathode statt. Neben der Korrelationsfindung zwischen Plasma- und Schichtchemie kann die OES ebenfalls eingesetzt werden, um Prozessinstabilitäten während des Beschichtungsprozesses zu identifizieren. Insbesondere beim reaktiven Sputtern können Mikroarcs auftreten, die zu einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit führen [VPC+20]. Mikroarcs werden durch das Auftreten einer erhöhten Konzentration von Ionen im Beschichtungsplasma detektiert [TVM+20].

Neben der Grundcharakterisierung von Sputterprozessen wird die OES ebenfalls zur Überwachung, Anpassung und Entwicklung von industriellen Beschichtungsprozessen im Bereich der Glas- und Kunststoffbeschichtung verwendet. Ein Beispiel hierfür ist die Beschichtung von Polyethylenterephthalate (PET) Substraten mit Indiumzinnoxid (ITO)-Schichten mittels dc-Sputtern für photovoltaische Anwendungen [DKT+20]. Die Abscheidung dieser Beschichtungen erfolgt in Rolle-zu-Rolle (R2R) Anlagen. Abbildung 2.10 stellt eine solche Abscheidung bei gleichzeitiger Prozessüberwachung mittels OES dar. Die Lichtleitfaser der OES wurde dabei so ausgerichtet, dass sie mittig zwischen die $d = 11$ cm lange Distanz zwischen Target und Substrat zeigte.

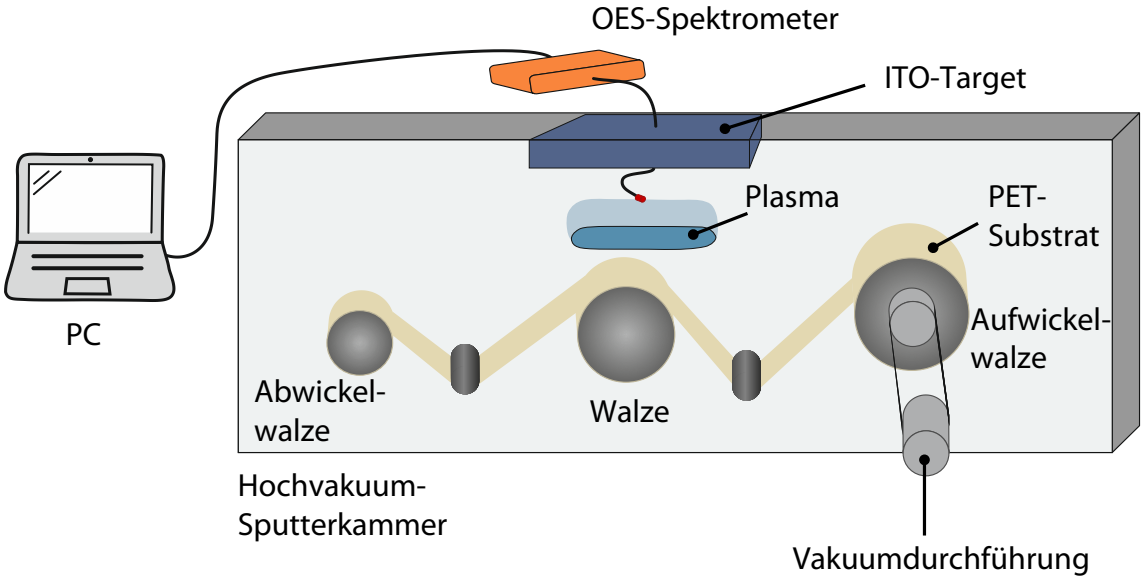


Abbildung 2.10: OES-Prozessüberwachung in einer R2R-Anlage nach [DKT+20]

Die Untersuchungen in dieser Anlage zeigten darüber hinaus, dass ein Anstieg von einfach ionisiertem Indium zu einer erhöhten Depositionsrate führte. Weiterhin konnte durch Messungen von einfach ionisiertem Indium zu unterschiedlichen Zeitpunkten beobachtet werden, dass der Sputterprozess eine Einlaufzeit von etwa $t = 20\,\text{min}$ benötigt, um Verunreinigungen auf der Targetoberfläche zu entfernen und einen stabilen Sputterprozess zu gewährleisten.

Ebenfalls wurden bereits OES-Messungen von HPPMS-Prozessen in einer industriellen In-Line-Anlage des Typs FHR SV470, FHR Anlagenbau GmbH, Ottendorf-Okrilla, Deutschland, durchgeführt. In dieser Anlage können die Substrate sowohl oszillierend als auch rotatorisch bewegt werden. Die Messungen analysierten die zeitaufgelösten Verläufe von OES-Spektren für ITO- [CBG+16] und TiO_2-Prozesse [BGR+22]. Den Aufbau der Beschichtungsanlage zeigt Abbildung 2.11.

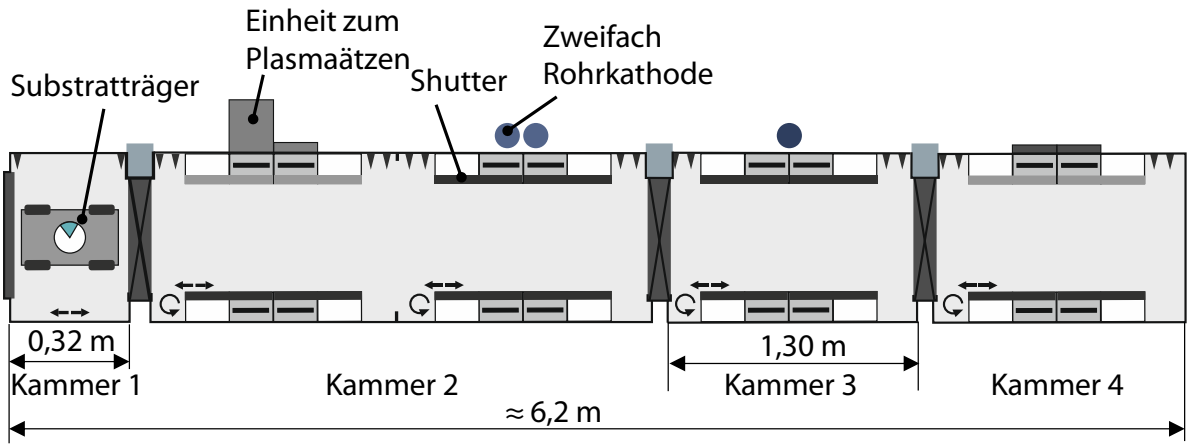


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau der Anlage FHR SV470 nach [Cam17]

In den Untersuchungen von [CBG+16] fand eine Prozessüberwachung und Regelung von ITO-Prozessen anhand der Emissionslinien von Indium und Sauerstoff statt. Während die Regelung auf die Indiumemission zu großen Emissionsschwankungen der Argon- und Sauerstofflinien führten, führte die Regelung auf die Sauerstoffemission zu konstanten Emissionen aller aufgezeichneten Plasmaspezies. Weiterhin zeigte sich, dass eine Regelung hin zu erhöhten Sauerstoffemissionen im Plasma zu einer Abnahme der Depositionsrate führte. In [BGR+22] wurde der Duty Cycle der HPPMS-Leistungsversorgung genutzt, um einen konstanten Spitzenstrom aufrechtzuerhalten. Gleichzeitig fand eine Regelung des Sauerstoffreaktivgasflusses statt. In Abhängigkeit der eingestellten Punkte der Regelung wurde unter anderem das Verhältnis von einfach ionisiertem zu angeregtem Titan untersucht. Es konnte beobachtet werden, dass eine Reduktion des Spitzenstroms erwartungsgemäß zu einer Reduktion des Ionen-zu-angeregten Neutralteilchen-Verhältnisses führt.

Untersuchungen zur Prozessüberwachung und -regelung auf einer Laboranlage wurden beispielsweise für das Schichtsystem WC/a-C:H in [CY18] durchgeführt. Hierbei wurde der C_2H_2-Prozessgasfluss in Abhängigkeit der Emissionslinie des einfach ionisierten Wolframs geregelt. Der OES-Kollimator war dabei so ausgerichtet, dass er die Plasmaemission parallel zum W-Target erfasste. Eine zusätzliche Heizung wurde nicht verwendet. Durch die Regelung konnte ein durchgängig konstanter Abscheidungsprozess erreicht werden. Durch [ESH+23] wurde untersucht, inwieweit die Plasmareinigung der Substrate durch die Aufnahme einer Wasserstoffemissionslinie mittels OES beurteilt werden kann. Hierbei zeigte sich, dass diese Linie mit steigender Zeit abnahm und somit zur Festlegung eines Startpunktes für den

Beschichtungsprozess geeignet ist, da an diesem Punkt eine ausreichende Reinigung der Substrate stattgefunden hat. Weiterhin wurde in Abhängigkeit des Stickstoffflusses die OES-Linie von angeregtem Chrom vor dem Target betrachtet. Hierbei zeigte sich, dass die OES geeignet ist, das Hystereseverhalten abzubilden.

Zwischenfazit Plasmadiagnostik

Der Stand der Forschung und Technik zur Plasmadiagnostik in PVD-Prozessen zeigt, dass vor allem die OES aufgrund der Minimalinvasivität zur Überwachung und Regelung dieser Prozesse geeignet ist. Bisherige Prozessüberwachungen und –regelungen auf Basis von OES finden sich für R2R- sowie Inline-Prozesse. Bei diesen wird zumeist jedoch nur die Prozessüberwachung an einem ortsfesten Punkt betrachtet, zumeist vor dem Target oder zwischen Target und Substrat. Für Batchanlagen wurden ebenfalls grundlegende Untersuchungen zur Prozessüberwachung und -regelung durchgeführt. Auch hier wurde jedoch nur ein ortsfester Punkt betrachtet und es wurden nur wenige Untersuchungen mit Tischrotation durchgeführt, wie sie in industriellen Batchprozessen zu finden ist. Die vorliegende Arbeit fokussiert sich daher auf die Veränderung des Plasmas zwischen Kathode und Substrat. Im Anschluss werden grundlegende Untersuchungen zur Prozessüberwachung an mehreren Punkten und Tischrotation und Heizung in einem industriellen HPPMS- sowie dcMS/HPPMS-Prozess durchgeführt. Hierdurch soll es zukünftig ermöglicht werden, Prozessabweichungen, beispielsweise durch die Abnutzung des Targets oder den Verschleiß an Anlagenkomponenten, zu erkennen und frühzeitig Wartungsintervalle, beispielsweise zum Targetwechsel oder zur Kathodenwartung, zu planen.

2.6 Künstliche neuronale Netze (KNN)

Künstliche neuronale Netze dienen, der Statistik folgend, dem Vergleich sowie der Vorhersage eines charakteristischen Verhaltens von Datenpunkten [PJ00]. KNN können dem maschinellen Lernen zugeordnet werden. Abbildung 2.12 zeigt die Eingliederung der KNN innerhalb der Datenwissenschaft. Neben KNN existieren ebenfalls weitere Algorithmen des maschinellen Lernens, wie beispielsweise die Support Vector Machine (SVM). Studien für die Abbildung von Daten mit Peakwerten in der Vorhersage von Niederschlagsverteilungen zeigten jedoch, dass beispielsweise KNN im Vergleich zur SVM besser für die Vorhersage dieser Peakwerte geeignet sind [HRK+20]. KNN konnten hierbei im Vergleich zur SVM lokale Maxima zuverlässiger abbilden. Da die vorliegende Arbeit jedoch insbesondere auch auf die Vorhersage von

Peakwerten, beispielsweise bei OES-Intensitätsverhältnissen, abzielt, werden hier KNN verwendet.

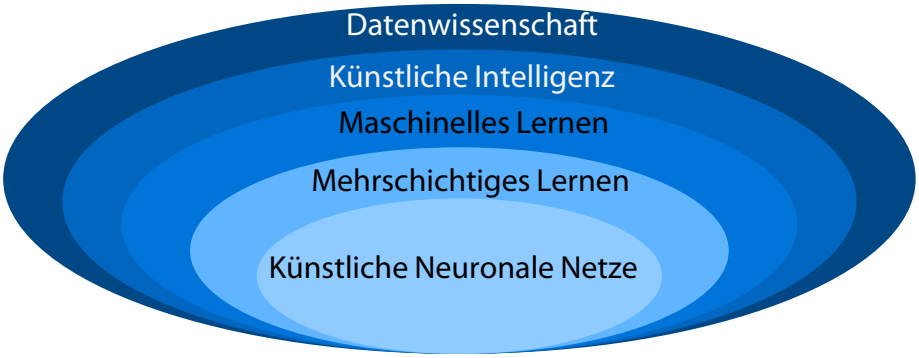


Abbildung 2.12: Eingliederung von KNN in den Oberbegriff der Datenverarbeitung nach [CCK+20]

Künstliche neuronale Netze basieren auf der Verknüpfung von Neuronen, wie es auch beim menschlichen Gehirn der Fall ist [Hop88]. Durch das Neuron wird die gewichtete Summe von n-Input Signalen berechnet. Es wird ein Output von 1 generiert für den Fall, dass die gewichtete Summe einen gewissen Schwellenwert u überschreitet [JMM96]. Andernfalls ist das Ausgabeergebnis 0. Diese Art von Funktionen werden Aktivierungsfunktionen genannt. In der Praxis kommen häufig weitere Aktivierungsfunktionen, wie die logistische oder die Tangens-Hyperbolicus Funktion (tanh), zum Einsatz [CCS+19]. Beide Funktionen können den sigmoiden Funktionen zugeordnet werden. Während die logistische Funktion Werte zwischen 0 und 1 annimmt, ist die tanh-Funktion zwischen -1 und 1 definiert. Hierdurch werden im Falle der tanh-Funktion die Daten tendenziell bei 0 zentriert, im Vergleich zu 0,5 im Falle der logistischen Funktion. Dies hat einen normalisierenden Effekt und vereinfacht das Lernen für die nächste Schicht des KNN [SPR22]. Die logistische Funktion ermöglicht das Abschneiden großer Größen und kann somit verwendet werden, um eine zu starke Antwort und ein „Überschießen“ des KNN zu verhindern, also große Ausreißer abzuschneiden [Sza21]. Weiterhin verhindert die Begrenzung dieser Funktionen, dass es nicht zur Produktion von fehlerhaften Ausgabewerten durch ein Übersteuern der Aktivität kommt. Die Überlegenheit der genannten Aktivierungsfunktionen gegenüber linearen Aktivierungsfunktionen konnte beispielsweise für die Richtung des Risswachstums einer Aluminiumlegierung gezeigt werden [GGT+15]. Der Aufbau eines Neurons, wie es von [MP43] vorgeschlagen wurde, ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die Aktivierungsfunktion ist hierbei nur beispielhaft zu verstehen.

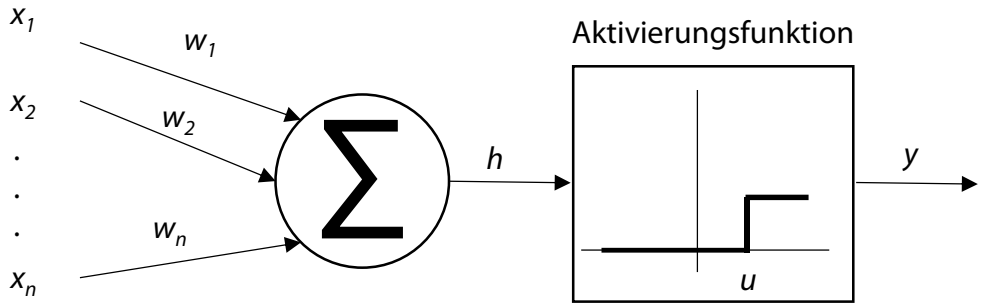


Abbildung 2.13: Modell eines Neurons von McCulloch-Pitts nach [JMM96] mit x_n als Eingabewerte, w_n als Gewichte, der Weitergabe h und einem Schwellwert u zur Aktivierung sowie die Ausgabewerte y

Durch die Kombination solcher Neuronen können beliebige arithmetische und logische Funktionen implementiert werden. Hierfür werden neben einer Eingabe- und Ausgabeschicht verschiedene Zwischenschichten verwendet, in denen die Gewichtung stattfindet. Bei den Modellen von KNN kann zwischen überwachtem und nicht überwachtem Lernen unterschieden werden [Bur93]. Beim überwachten Lernen werden die Gewichte während des Trainings bis zu einer Abbruchbedingung geändert. Dabei findet ein Abgleich zwischen Messdaten und vom KNN prognostizierten Daten statt. Beim nicht überwachten Lernen werden keine Trainingsdaten mit Zielwerten vorgegeben. Vielmehr wird das KNN genutzt, um Datengruppen zu identifizieren und sinnvolle Gruppen zu bilden. Beim überwachten Lernen kommt häufig das mehrlagige feed-forward backpropagation Modell zum Einsatz. Bei der Backpropagation analysiert der Trainingsalgorithmus jedes Gewicht des KNN, um zu verstehen, wie es zum Gesamtfehler beigetragen hat, und passt die Gewichte gegebenenfalls an. Das Training dieser KNN lässt sich gemäß [Wyt93] in zwei Phasen unterteilen. In der ersten Phase werden die Gewichte gesetzt und es wird ein Ausgabeergebnis produziert. In der zweiten Phase findet auf Basis der Differenz des Fehlers zwischen den vom KNN vorhergesagten Werten und den realen Daten eine Anpassung der Gewichte statt. Eine Bewertungsgröße für den Fehler von KNN ist der Mean squared Error (MSE). Dieser bildet den Durchschnitt aus dem Quadrat der Differenzen zwischen dem vom KNN prognostizierten Wert und den Messdaten und sollte so nah wie möglich an null sein. Insbesondere große Fehler und Ausreißer führen jedoch zu sehr hohen Werten des MSE.

Neben den feed-forward Netzen, bei denen der Signalfluss nur von der Eingangs- zur Ausgangschicht läuft, existieren ebenfalls rekurrente Netzwerke, bei denen eine Rückkopplung

der Signale in vorgelagerte Schichten stattfindet. Bei diesen Netzen besteht jedoch die Gefahr, dass bei großen Datenmengen Instabilitäten dieser Netzwerke auftreten, die zu einem gestörten Lernprozess führen [DBK+96]. Für das Training eines KNN werden drei verschiedene Datensätze benötigt [DD01]:

- Der Trainingsdatensatz wird für eine Anpassung der Gewichte während des Trainings genutzt.
- Der Validierungsdatensatz wird zur Begrenzung des Trainings benutzt. Das Training endet bei Erreichen einer definierten Abbruchbedingung. Diese Bedingung ist notwendig, um ein Auswendiglernen des Netzes zu verhindern.
- Der Testdatensatz ist unabhängig vom Training des KNN und kann als nicht beeinflusst angesehen werden.

Für das Training von KNN mittels überwachten Lernens können unterschiedliche Trainingsalgorithmen eingesetzt werden. Zu diesen gehören das Levenberg-Marquardt-Verfahren sowie das Scaled Conjugate Training [MPH15]. Vor dem Einsatz eines Algorithmus sollte geprüft werden, ob dieser für den beabsichtigten Anwendungsfall geeignet ist. So eignen sich manche Algorithmen für die Mustererkennung, während andere Algorithmen für die Approximierung von Funktionen geeignet sind [GV03].
Das generelle Vorgehen beim Einsatz von KNN gliedert sich in die folgenden Schritte [Wal19]:

- Bestimmung der zu verwendenden Daten
- Bestimmung der Eingabedaten
- Aufteilung der Daten in Trainings-, Validierungs- und Testdaten
- Definition der Netzarchitektur
- Auswahl eines Trainingsalgorithmus
- Transformation der Variablen in Eingabedaten für das KNN
- Training des KNN
- Test des Netzes

Ein vollständiges, beispielhaftes feed-forward Netz mit drei Zwischenschichten ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Hierbei dienen als Eingabedaten Parameter der Beschichtungs-anlage, wie die Biasspannung sowie die Targetelemente, z. B. Ti und Al. Als Ausgabedaten werden Plasmaeigenschaften oder Eigenschaften der Beschichtung, wie die Eindringhärte, der Eindringmodul und die Rauigkeitskennwerte, ausgegeben. Die Aktivierungsfunktion der

logistischen Funktion innerhalb des Neurons wird nur beispielhaft dargestellt, da auch andere Aktivierungsfunktionen gewählt werden können.

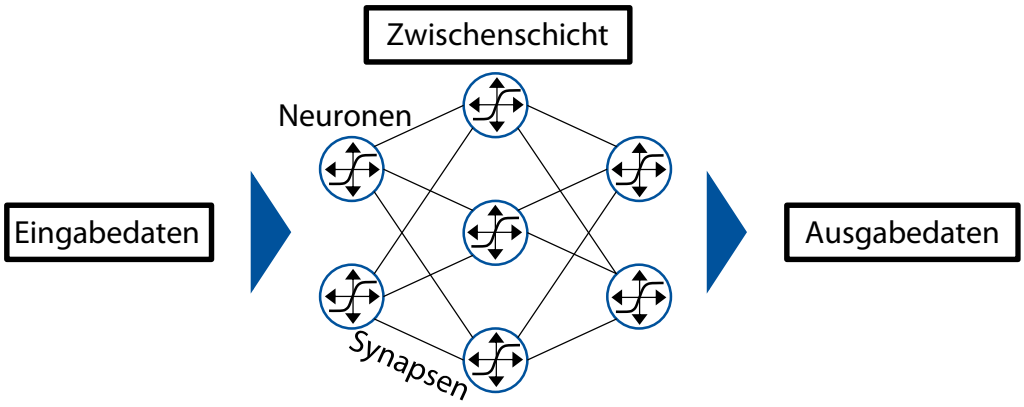


Abbildung 2.14: Beispielhafter Aufbau eines KNN zur Bestimmung von Schichteigenschaften auf Basis von Prozess- und Anlagenparametern

Für die Vorhersage von Plasma- und Schichteigenschaften stellen insbesondere KNN einen vielversprechenden Ansatz dar, da sie in der Lage sind, auch Ausreißer einer Messreihe zu erkennen. Dies ist insbesondere für plasmadiagnostische Daten erforderlich, da beispielsweise durch eine Targetvergiftung oder das Auftreten von Mikroarcs starke Abweichungen der Plasmaintensitäten auftreten können. Es wird ein feed-forward Netz gewählt, um in Kombination mit rückwärtsgerichtetem Lernen ein stabiles Training der KNN zu ermöglichen. Als Aktivierungsfunktion wird im Rahmen dieser Dissertation für die Vorhersage von Werkstoffdaten auf Basis von Daten der Beschichtungsanlage die logistische Funktion verwendet, da diese in der Lage ist, große Ausreißer abzuschneiden [Sza21]. Diese Ausreißer sind für die im Rahmen dieser Dissertation betrachteten Werkstoffdaten nicht zu erwarten und daher sollten solche Ausgaben durch das KNN unterbunden werden, um das Trainingsergebnis nicht zu verfälschen. Für das Training der KNN zur Vorhersage von Intensitätsverhältnissen von OES-Spezies des Beschichtungsplasmas wird hingegen die tanh-Funktion verwendet, da diese im Gegensatz zur logistischen Funktion von -1 bis 1 definiert ist. Hierdurch können negative OES-Intensitätsverhältnisse besser berücksichtigt werden, die messbedingt auftreten, wenn nur eine schwache Lichtemission des Plasmas stattfindet. Grund hierfür kann beispielsweise eine geringe Kathodenleistung sein.

Zwischenfazit KNN

KNN sind ein geeignetes Mittel, um Prognosen für Schicht- und Plasmaeigenschaften auf Basis von Prozessparametern zu treffen. Ein besonderes Augenmerk sollte jedoch auf den Aufbau dieser Netze gelegt werden, da beispielsweise das Training der Netze einen erheblichen Einfluss auf die Prognosefähigkeit haben kann. Abhängig vom Anwendungsfall sollte beispielsweise eine geeigneten Aktivierungsfunktion gewählt werden.

Zwischenfazit zum Stand der Forschung und Technik

Gemäß dem Stand der Forschung und Technik ist insbesondere das HPPMS-Verfahren geeignet, um Beschichtungen mit einem besonders vielversprechenden Eigenschaftsprofil für eine Vielzahl von unterschiedlichen Einsatzgebieten abzuscheiden. Die Herausforderung bei der Entwicklung von Beschichtungsprozessen und beim Betrieb von entsprechenden Beschichtungsanlagen liegt in der Identifizierung von Ursache-Wirkungszusammenhängen. Insbesondere das Beschichtungsplasma bietet hier einen Ansatzpunkt, da dieses die Ionen und Atome transportiert, die für das Schichtwachstum benötigt werden. Für die Analyse und Überwachung des Plasmas ist die OES besonders geeignet, da diese minimalinvasiv ist. Für industrielle HPPMS- bzw. dcMS/HPPMS-Batchprozesse mit mehreren Kathoden und aktivierter Heizung und Tischrotation existieren bisher jedoch noch keine etablierten Konzepte zur Überwachung dieser Prozesse. Weiterhin ist ebenfalls das Thema des maschinellen Lernens, beispielsweise durch KNN im Bereich der HPPMS-Plasmen, wenig erforscht. Dies gilt sowohl für die Prognose von Schichteigenschaften als auch für die Prognose von OES-Intensitätsverhältnissen auf Basis von Anlagenparametern. Durch ein erstes KNN können zunächst Prozessfenster zur Abscheidung von Beschichtungen mit einem definierten Eigenschaftsprofil identifiziert werden. Diese Prognose alleine berücksichtigt jedoch noch keine Unregelmäßigkeiten, wie beispielsweise Mikroarcs, die während eines HPPMS-Prozesses auftreten können. Daher wird ein weiteres KNN benötigt, das auf Basis von Anlagenparametern OES-Intensitätsverhältnisse identifizieren kann. Dies ist notwendig, da, wie im Stand der Forschung und Technik beschrieben, Mikroarcs auf Basis von erhöhter Ionisation identifiziert werden können. Somit kann vermieden werden, dass es durch ebensolche Mikroarcs zu Abweichungen vom durch das erste KNN prognostizierten Prozess kommt. Die vorliegende Dissertation adressiert die vorgenannten Themen mit dem Ziel, vorhandene Lücken zu schließen und Potentiale der OES und KNN aufzuzeigen.

3 Zielsetzung

Gemäß dem Stand der Forschung und Technik wurden dcMS- und HPPMS-Prozesse in den vergangenen Jahren und Jahrzehnten eingehend untersucht. Einerseits wurde der Einfluss von Anlagenparametern auf Schichteigenschaften ermittelt. Zum anderen wurden Plasmadiagnostiken zur Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften sowie zur Beschreibung von Ursache-Wirkungszusammenhängen verwendet. In der Glas- und Kunststoffbeschichtung ist die OES eine häufig eingesetzte Plasmadiagnostik zur Prozessüberwachung. In Batchprozessen existiert eine solche Überwachung bisher nicht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der OES-Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit der Messposition der OES. Diese werden anschließend mit der chemischen Zusammensetzung von abgeschiedenen Beschichtungen korreliert. Hierdurch soll identifiziert werden, wie die Verhältnisse von Plasmaspezies die chemische Zusammensetzung in der Beschichtung beeinflussen. Diese Erkenntnisse können vor allem im **Bereich der Entwicklung** von Beschichtungsprozessen verwendet werden, um Schichtneuentwicklungen zu beschleunigen und Vorchargen zu reduzieren.

Weiterhin wird die OES im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet, um einen industriellen HPPMS- bzw. dcMS/HPPMS-Batchprozess zu überwachen. Aus dieser Überwachung werden Intensitätsverhältnisse abgeleitet, die im **Bereich der industriellen Produktion** zur Prozessüberwachung und Automatisierung genutzt werden können. Hierdurch können Abweichungen im Beschichtungsprozess frühzeitig identifiziert werden und es kann darauf basierend ein Austausch des Targets oder eine Wartung der Beschichtungsanlage vorgenommen werden.

KNN bieten Potenziale, um Schichteigenschaften auf Basis von Anlagenparametern vorherzusagen. Dies ist besonders im **Bereich der Entwicklung** von hohem Interesse. Hierzu können mittels KNN zunächst Prozessfenster zur Abscheidung von Beschichtungen mit definierten Eigenschaften identifiziert werden. Anschließend kann durch weitere KNN prognostiziert werden, ob bei den vorhergesagten Prozessfenstern Mikroarcs auftreten, die zu einer Beeinflussung der Beschichtung führen können. Sollten durch das KNN keine Mikroarcs prognostiziert werden, kann der Prozess als prozesssicher eingestuft werden. Somit kann die Entwicklungszeit von Beschichtungsprozessen, die bisher durch eine Vielzahl von notwendigen Beschichtungsversuchen und Schichtanalysen sowie iterativen Anpassungen der Parameter des

Beschichtungsprozesses geprägt ist, enorm verkürzt werden. Das Vorgehen zur Auslegung von Beschichtungsprozessen mithilfe von KNN ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

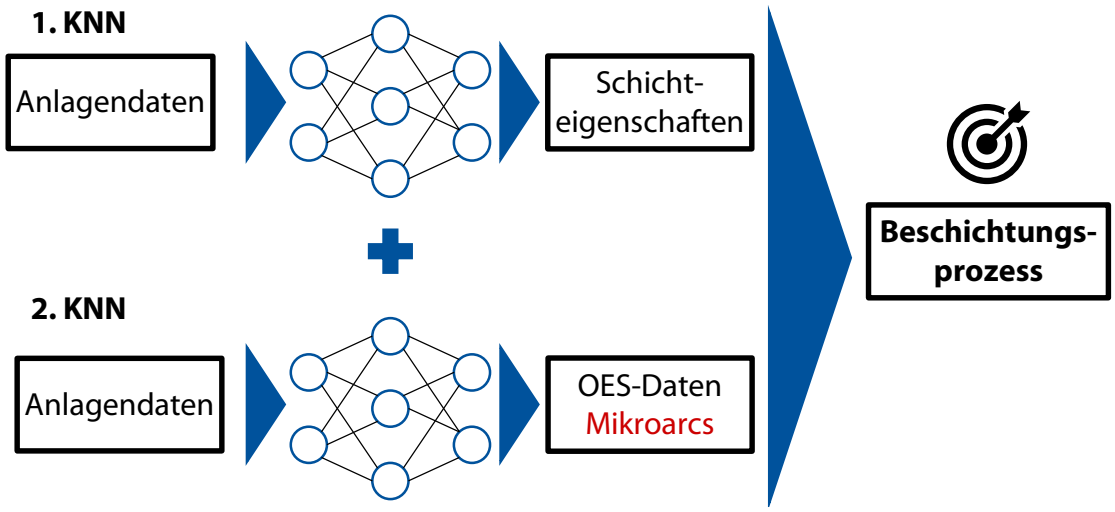


Abbildung 3.1: Vorgehen zur Identifikation geeigneter Prozessfenster für die Abscheidung von maßgeschneiderten Beschichtungen in stabilen Prozessfenstern mithilfe von KNN

Die vorliegende Arbeit wird in die zwei Bereiche OES-Datenerfassung und KNN gestützte Prozessentwicklung unterteilt. Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Hypothesen sind dabei die folgenden:

- **H1**: Die OES kann zur Korrelation von OES-Intensitätsverhältnissen mit der Schichtchemie sowie zur Prozessüberwachung und Identifikation von Mikroarcs in HPPMS-Prozessen eingesetzt werden.
- **H2**: Durch künstliche neuronale Netze können durch die Prognose von OES-Intensitätsverhältnissen und Schichteigenschaften in HPPMS- sowie dcMS/HPPMS-Prozessen Entwicklungszeiten verkürzt werden.

Die Untersuchungsergebnisse dieser Dissertation werden zur Verifizierung der Hypothesen in drei Unterkapitel aufgeteilt. Jedes dieser Unterkapitel dient der Beantwortung von zwei Forschungsfragen. Hypothese **H1** wird dabei in den Kapiteln 6 und 7 überprüft, während die Verifikation von **H2** in Kapitel 8 stattfindet. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Dissertation zu beantwortenden Forschungsfragen ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Kapitelweise Übersicht der zu beantwortenden Forschungsfragen

Kapitel	Forschungsfrage
6.1	**F1**: Wie ändert sich die chemische Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas vom Target zum Substrat und wie wirkt sich dies auf die Korrelation zur Schichtchemie aus?
6.2	**F2**: Kann für ein Schichtsystem mit mehreren Metallspezies eine Korrelation von OES-Daten und der Schichtchemie für den Metallgehalt hergestellt werden?
7.1	**F3**: Kann ein Einfluss der HPPMS-Kathode auf die chemische Zusammensetzung des Metallgehalts im Plasma und der Beschichtung in einem dcMS/HPPMS-Prozess mit Tischrotation festgestellt werden?
7.2	**F4**: Können die Verhältnisse ionisierter Metallspezies zur Detektion von Mikroarcs mittels OES genutzt werden?
8.1	**F5**: Können KNN zur Prognose von Schichteigenschaften auf Basis von Anlagendaten genutzt werden?
8.2 und 8.3	**F6**: Können KNN OES-Intensitätsverhältnisse auf Basis von Anlagendaten prognostizieren und somit Mikroarcs identifizieren?

4 Lösungsansatz

Gemäß dem Stand der Technik stellt die OES eine minimalinvasive Plasmadiagnostik dar. Daher eignet sich diese besonders für Untersuchungen in PVD-Batchprozessen sowie in PVD-Durchlaufanlagen, da eine Beeinflussung des Beschichtungsplasmas durch die Messtechnik vermieden werden soll. Wie im Stand der Technik dargestellt, wurden OES-Messungen bisher häufig nur an einer Position zwischen Target und Substrat durchgeführt. Um zu untersuchen, wie sich die chemische Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas in Abhängigkeit zum Kathodenabstand verändert, werden im Rahmen dieser Dissertation daher OES-Sensoren zunächst in unterschiedlichen Abständen zum Target montiert. Anschließend findet eine Korrelation ausgewählter Intensitätsverhältnisse des Beschichtungsplasmas mit der chemischen Zusammensetzung der Beschichtungen statt. Hierbei wird insbesondere geprüft, wie stark der Einfluss der Messposition auf die Korrelationsfähigkeit der unterschiedlichen Messpositionen ist. Diese Untersuchungen finden zunächst für einen reinen HPPMS-Prozess mit einer HPPMS-Kathode und ohne zusätzliche Rotation und Heizleistung statt. Ebenfalls wird im Rahmen dieser Untersuchungen erforscht, inwieweit der Peakwert der Leistung der HPPMS-Kathode weitere Schichtkennwerte wie die Eindringhärte beeinflusst.

Nachfolgend wird überprüft, inwieweit die gewonnen Erkenntnisse auf einen sechs Kathoden dcMS/HPPMS-Prozess mit Tischrotation übertragen werden können. Dies geschieht auf Basis der zuvor identifizierten Intensitätsverhältnisse. Da durch die Rotation Auswirkungen auf die OES-Intensitätsverhältnisse zu erwarten sind, werden OES-Langzeitmessungen mit einer Messung in kurzen Intervallen durchgeführt. Da solche OES-Langzeitmessungen enorme Datenmengen erzeugen, wird zunächst eine Prozesslänge von $t = 150$ s untersucht und die gewonnenen Daten für jeden OES-Kanal separat gemittelt, um den Einfluss der Tischrotation auf die OES-Intensitätsverhältnisse bei ansonsten konstanten Prozessbedingungen zu überprüfen. In einem weiteren Schritt wird ein reiner HPPMS-Prozess bei unterschiedlichen Frequenzen f betrachtet. Neben der Tischrotation findet dieser Prozess ebenfalls bei erhöhten Prozesstemperaturen von $T > 400$ °C statt. Hierzu werden OES-Hochtemperaturlichtleitfasern verwendet. Unter diesen Bedingungen soll geprüft werden, ob durch die OES Änderungen im Beschichtungsplasma, die einen Einfluss auf resultierende Schichteigenschaften haben, zeitaufgelöst identifiziert werden können. Gemäß dem Stand der Technik können in HPPMS-Prozessen Mikroarcs auftreten. Diese sollen mithilfe geeigneter OES-Intensitätsverhältnisse

identifiziert werden. Ebenfalls sollen Peakleistungen der HPPMS-Kathoden zur Korrelation mit weiteren Kennwerten der Beschichtung genutzt werden.

Im Anschluss an die plasmadiagnostischen Untersuchungen werden jeweils Beschichtungsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse der Schichtcharakterisierung werden mit den Ergebnissen der Plasmadiagnostiken korreliert. Als Substrate kommen im Falle der Untersuchungen des Schichtsystems TiN an der CC800/-Modell X42Cr13 sowie THM12-Hartmetalle zum Einsatz. Die THM12-Hartmetalle bestehen aus WC-Hartstoffpartikeln sowie einer Co Bindematrix. Für die Kapitel 6.1 bis Kapitel 7.2 wurden ausschließlich THM12-Hartmetalle als Substrate verwendet. Für alle Beschichtungen wurde ein wenige hundert Nanometer dicker metallischer Interlayer abgeschieden, um die Schichthaftung zu verbessern, und anschließend der Stickstoffffluss erhöht. Auf diesen Interlayer wurde die Deckschicht abgeschieden. Der Interlayer ist für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht im Fokus, da die Eigenschaften der Decklage der Beschichtungen betrachtet werden. Die angegebenen Prozessparameter in den jeweiligen Kapiteln beziehen sich daher auf die Decklage der Beschichtung. Die vollständigen Prozessparameter der Beschichtungen sind innerhalb der IOT-Datenbank unter den entsprechenden ID's abgelegt. Für die Beschichtungen an der CC800/-HPPMS wurde vor den Beschichtungen zunächst eine Heizphase und im Anschluss ein Mittelfrequenz- und Hohlkathodenätzen in Kapitel 7.1 sowie in Kapitel 7.2 ein Mittelfrequenzätzen durchgeführt. Die verwendeten Prozessparameter für das Ätzen sind im Anhang in Tabelle 12.9 sowie Tabelle 12.10 angegeben. Die ID's der Beschichtungen innerhalb der IOT-Datenbank sind im Anhang dieser Arbeit aufgelistet. Ebenfalls finden sich im Anhang der Arbeit die ID's, unter denen eine Kopie der KNN mit dem geringsten Trainingsfehler sowie die in Kapitel 8.1 verwendeten Daten und die in Kapitel 7.2, 8.2 und 8.3 genutzten OES-Rohdaten abgelegt sind. Hierdurch können die vorhandenen OES-Daten in zukünftigen Untersuchungen weitergehend ausgewertet werden.

5 Versuchsdurchführung und Untersuchungsmethoden

Gemäß dem Stand der Technik können OES-Intensitätsverhältnisse mit Schichteigenschaften wie der chemischen Zusammensetzung oder der Oberflächenrauigkeit korreliert werden. Nachfolgend wird ein theoretischer Überblick über die Versuchsdurchführung sowie die eingesetzten Methoden gegeben, die genutzt wurden, um die Hypothesen dieser Arbeit zu verifizieren. Die Beschreibungen der Schichtcharakterisierung beziehen sich auf die in Kapitel 6 und Kapitel 7 dargestellten Analysen. Neben der Beschreibung der Methoden zur Plasma- und Schichtanalyse wird ebenfalls ein Überblick über die eingesetzten KNN gegeben.

5.1 Anlagenperipherie und Versuchsdurchführung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Beschichtungsanlagen CC800/9-Modell sowie CC800/9-HPPMS, beide CemeCon AG, Würselen, Deutschland, verwendet. Die CC800/9-Modell weist Abmaße einer industriellen Beschichtungsanlage auf. Da diese Anlage zum Zwecke der Erforschung von Ursache-Wirkungszusammenhängen beschafft wurde, besitzt sie eine vereinfachte Zugänglichkeit für Plasmadiagnostiken. Um diese Zugänglichkeit zu ermöglichen, besitzt diese Anlage eine dcMS- und eine HPPMS-Kathode. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde jedoch ausschließlich die HPPMS-Kathode verwendet. Im Vergleich zur Modellanlage besitzt die CC800/9-HPPMS sechs Kathoden, zwei HPPMS- und vier dcMS-Kathoden. Für die Durchführung der OES-Untersuchungen in der CC800/9-Modell wurde der Abstand zur Mitte des Kollimators und dem Target zwischen $d = 14\,\text{mm}$ und $d = 56\,\text{mm}$ variiert. Die Kollimatoren sowie ein Substrathalter mit Dummyproben befanden sich dabei in direkter Sichtlinie. Für die Untersuchungen in der CC800/9-HPPMS betrug der Abstand zur Mitte des Kollimators $d = 56\,\text{mm}$. Für die Untersuchungen in Kapitel 7.1 waren gemäß Abbildung 5.1 vor allen Kathoden OES-Kollimatoren positioniert. Für die Untersuchungen in Kapitel 7.2 waren nur vor der HPPMS_1- und HPPMS_2-Kathode OES-Kollimatoren positioniert, da die weiteren Kathoden nicht genutzt wurden. Der schematische Aufbau der beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsanlagen sowie die Positionierung der OES-Kollimatoren ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

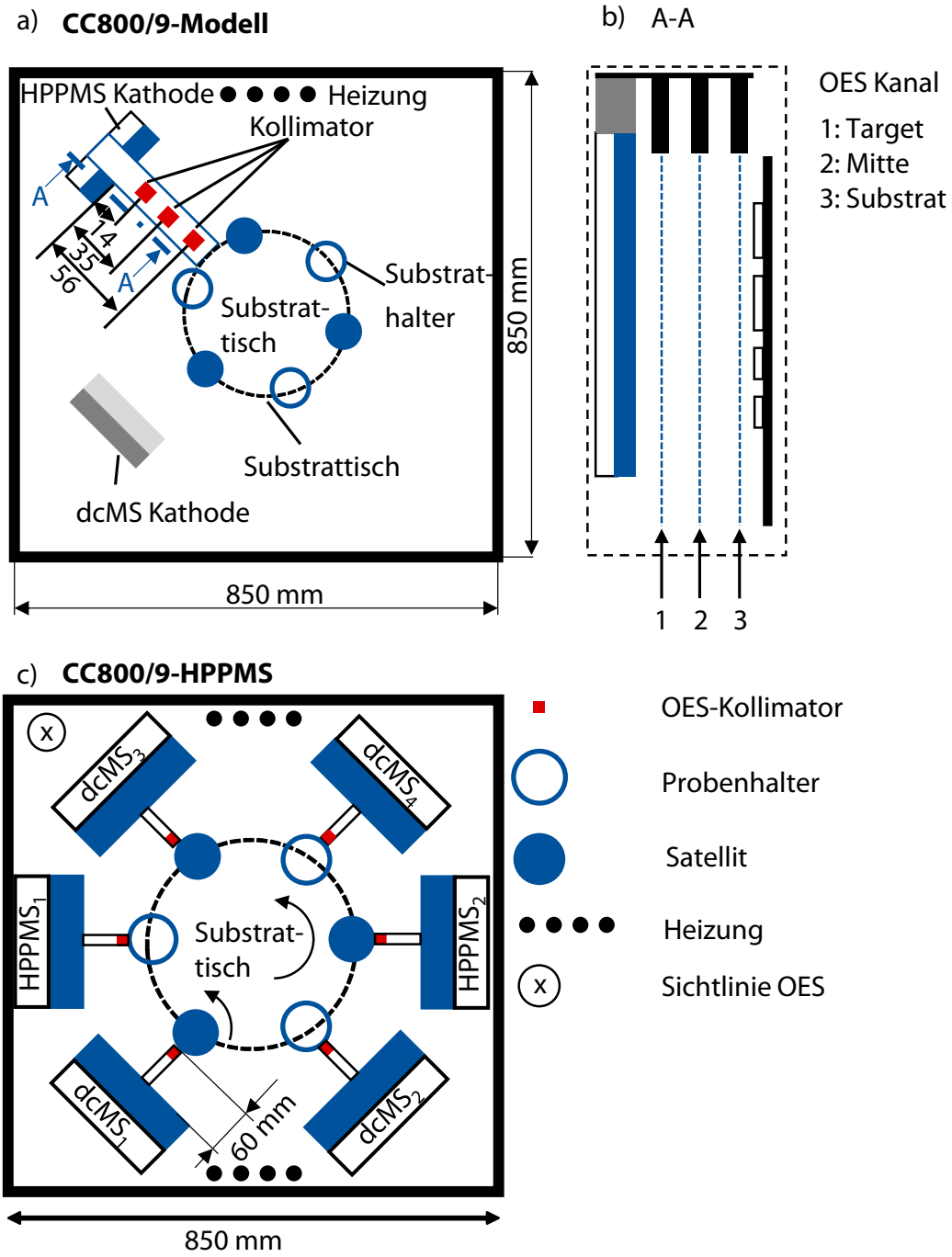


Abbildung 5.1: CC800/9-Modell, CemeCon AG in der Aufsicht, a), in der Seitenansicht, b) sowie die Positionierung der OES-Kollimatoren in der CC800/9-HPPMS, c)

Zur Berechnung der Peakleistungen der HPPMS-Kathoden wurde ein integriertes Modul der CC800/9-Beschichtungsanlagen zur Aufnahme von Peakstrom und maximaler Spannung verwendet. In Kapitel 6.1 kam es zu einer fehlerhaften Ausgabe durch die Beschichtungsanlage, daher wurde die Peakleistung in diesem Kapitel mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten

OES-Systems PLASUS EMICON SA bestimmt. Hierzu werden Ausgänge zur Abnahme von Strom und Spannung der HPPMS-Leistungsversorgung mit den Eingängen eines in der OES integrierten HIPIMS-Moduls verbunden. Die Bestimmung der Peakleistung mittels des PLASUS EMICON SA erfolgte gemäß Abbildung 5.2. Die Position, an der die Bestimmung der Peakleistung durch Multiplikation von Strom und Spannung erfolgt, ist in dieser Abbildung rot markiert. Eine vergleichende Messung zwischen den durch den Peakwertanalysator der HPPMS-Anlage und den mittels des HIPIMS-Moduls der OES ermittelten Werten zeigte jedoch Abweichungen, sodass diese Werte nicht unmittelbar miteinander verglichen werden können. Weiterhin wurde bei den Messungen der Peakleistung in Kapitel 6.2 festgestellt, dass sich zwar der Peakstrom in Abhängigkeit der Frequenz änderte, die gemessene Peakspannung jedoch für alle Frequenzen gleich war. Daher sollten diese Werte qualitativ und nicht quantitativ betrachtet werden.

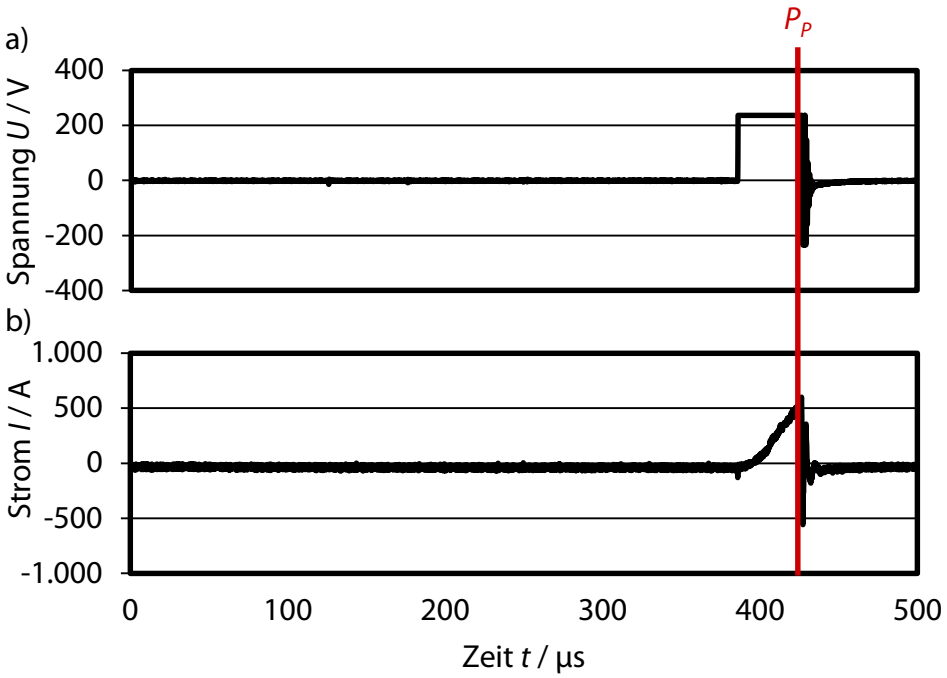


Abbildung 5.2: Bestimmung der Peakleistung mittels des PLASUS EMICON SA auf Basis des Spannungsverlaufs, a) und des Stromverlaufs, b) für eine Frequenz von f = 2.000 Hz und eine Pulsdauer von t_{on} = 40 µs

Zur Ermittlung der Beschichtungstemperaturen während der Schichtabscheidung wurde das am IOT entwickelte Temperaturmesssystem InsiTemp eingesetzt. Dieses folgt der Rotation der Substrate und ermöglicht somit anwendungsnahe Messungen der Beschichtungstemperaturen.

Für die Prozesse wurden jeweils Temperaturmessungen während der Schichtabscheidung mit der niedrigsten und höchsten Pulsdauer und Frequenz der jeweiligen Versuchsreihen durchgeführt.

Die OES-Untersuchungen sowie die Schichtcharakterisierung in der CC800/9-Modell erfolgten zunächst für das Schichtsystem TiN. Dieser Prozess wurde gewählt, da an der Schichtabscheidung nur eine geringe Anzahl chemischer Elemente beteiligt ist. Dadurch ist eine gute Korrelation zwischen dem Stickstoff-zu-Metall-Verhältnis für das Beschichtungsplasma und dem entsprechenden Verhältnis in der Beschichtung möglich. In einem weiteren Schritt werden diese Untersuchungen auf das Schichtsystem TiAlN erweitert. Durch die Beteiligung eines weiteren metallischen Elementes, das durch die Targets zur Verfügung gestellt wird, verändert sich die chemische Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas. Daher liegt der Fokus vor allem auf der Vorhersagegenauigkeit des Metallanteils im Plasma und der damit verbundenen Auswirkung auf unterschiedliche Kennwerte der Beschichtung. Für die weiteren Kapitel wurde ebenfalls das Schichtsystem TiAlN bzw. CrAlN betrachtet.

Für die Untersuchungen des Schichtsystems TiN an der CC800/9-Modell wurde ein reines Ti-Target verwendet, während für das Schichtsystem TiAlN ein TiAl20-Target, also ein Target mit 20 Al-Stopfen, verwendet wurde. Die Targetbelegung der Prozesse an der CC800/9-HPPMS in Kapitel 7.1, 7.2 sowie 8.2 kann Tabelle 5.1 entnommen werden. Das in der Targetbezeichnung erstgenannte Element ist jeweils das Hauptelement des Targets, während die Zahl hinter dem Zweitelement die Anzahl der Stopfen im Erstelement angibt. Die Stopfengröße beträgt dabei $A_P = \pi \cdot (7{,}5\ \mathrm{mm})^2$.

Tabelle 5.1: Verwendete Targetkonfiguration für die Prozesse an der CC800/9-HPPMS in Abhängigkeit des Ergebniskapitels

Targetposition	$dcMS_1$	$dcMS_2$	$dcMS_3$	$dcMS_4$	$HPPMS_1$	$HPPMS_2$
Kapitel 7.1 TiAlN	Ti	TiAl48	Ti	Al	TiAl48	Ti
Kapitel 7.2 TiAlN	-	-	-	-	TiAl48	TiAl48
Kapitel 7.2 CrAlN	-	-	-	-	AlCr30	CrAl20
Kapitel 8.2 TiAlN	Al	TiAl48	Ti	Al	TiAl48	Ti
Kapitel 8.3 TiAlN	-	-	-	-	TiAl48	TiAl48
Kapitel 8.3 CrAlN	-	-	-	-	AlCr30	CrAl20

5.2 Optische Emissionsspektroskopie

Eine OES wird zur Aufnahme des vom Plasma emittierten Lichtes genutzt. Eine grundlegende Beschreibung des Funktionsprinzips findet sich in [Böh06]. Dabei fällt das Licht zunächst in einen Kollimator und wird über Lichtleitfasern zum Bildsensor geführt. Dort fällt das Licht zunächst durch einen Einfallsspalt und trifft für die im Falle dieser Arbeit verwendeten Komponenten in einem Winkel zwischen $\alpha = 1°$ und $\alpha = 2°$ auf den Kollimator. Dort wird es durch eine Kollimatorlinse gebündelt und durch eine Lichtleitfaser zu einem Transmissionsgitter transportiert, an dem es in seine einzelnen optischen Bestandteile aufgeteilt wird. Die einzelnen Strahlen werden mittels eines Fokussierspiegels auf einen Bildsensor, der mit einem Charged Coupled Device (CCD)-Array ausgerüstet ist, geleitet. Dort wird das einfallende Licht in elektrische Signale umgewandelt. Die OES wird im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um zu prüfen, welche **OES-Intensitätsverhältnisse** mit welchen Elementen der **chemischen Zusammensetzung der Beschichtungen** korreliert werden können. Die Prinzipskizze einer OES ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

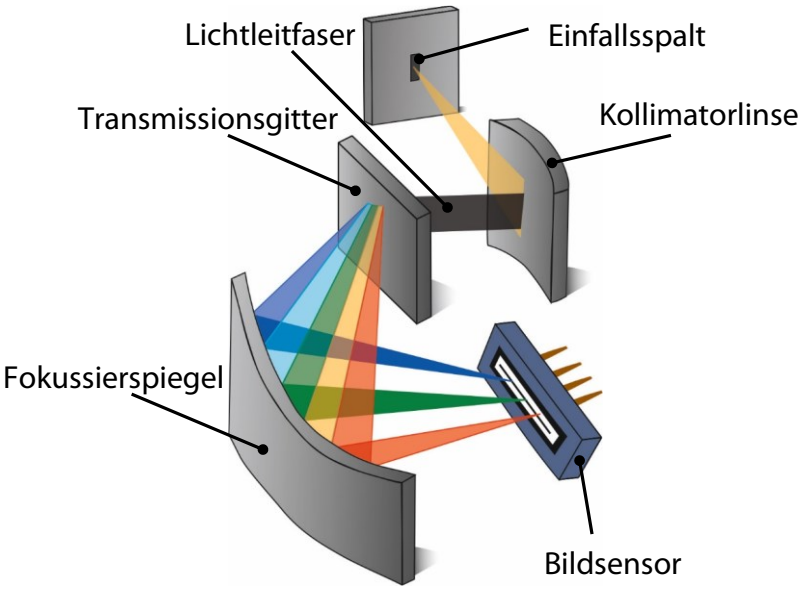


Abbildung 5.3: Prinzip einer OES nach [NFA+19]

Zur Auswertung der im Plasma befindlichen Elemente und Anregungszustände wird der Zusammenhang zwischen der detektierten Wellenlänge und der Energie verschiedener Zustände der Elektronen ausgenutzt. Dieser Zusammenhang ist gemäß Gleichung 4 gegeben:

$$E=\frac{h\cdot c}{\lambda}$$ (4)

mit: E: Energielevel des Atoms h: Plank'sches Wirkungsquantum c: Lichtgeschwindigkeit λ: Wellenlänge

Die so ermittelten Energielevel der Atome und Ionen lassen sich mithilfe von Datenbanken diskreten Elementen und Übergängen zuordnen. Auf diese Weise kann die chemische Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas und der Anregungs- bzw. Ionisationszustand ermittelt werden. Zur Bestimmung der angeregten und ionisierten Teilchen wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm SPECLINE, PLASUS GmbH, Mering, Deutschland, verwendet.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete OES ist ein EMICON SA, PLASUS GmbH, Mering, Deutschland. Mit diesem Emissionsspektrometer lassen sich Wellenlängen im Bereich von 200 nm ≤ λ ≤ 1.100 nm detektieren. Die spektrale Auflösung beträgt dabei $\Delta\lambda$ = 1,5 nm. Darüber hinaus ermöglicht das verwendete Spektrometer die simultane Messung an bis zu 6 unterschiedlichen Kammerpositionen. Ein wichtiger Parameter während der Aufnahme der OES-Messsignale ist die Integrationszeit. Diese Zeit gibt die Dauer an, über die das emittierte Licht im Plasma gesammelt wird, das heißt, je höher die Integrationszeit, desto stärker das Messsignal. Für die Untersuchungen in Kapitel 6.1 wurde pro Kanal die Integrationszeit konstant gehalten. In Kapitel 6.1 wurden teils unterschiedliche Integrationszeiten gewählt. Zur Vergleichbarkeit wurde eine Korrektur der Prozesspunkte pro Kanal auf die höchste Integrationszeit durchgeführt. Für f = 500 Hz am Target wurde diese beispielsweise zu t = 1 ms gewählt, da es ansonsten zu einem Übersteuern des Signals kam. Für die Frequenzen ab f = 1.100 Hz wurde eine Integrationszeit von t = 3 ms verwendet. Um nun eine Vergleichbarkeit der Spektren am Target zu gewährleisten, fand somit eine Multiplikation mit dem Faktor 3/1 der detektierten Intensität bei f = 500 Hz statt. Analog wurde bei weiteren Abweichungen der Integrationszeiten an einem Kanal verfahren.

Ab Kapitel 7.1 war dieses Vorgehen nicht mehr nötig, da sich bei einer Division von zwei Intensitäten dieser Faktor herauskürzt und der Wert der Integrationszeit während der zeitaufgelösten Messungen konstant blieb. Die Wellenlänge der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Plasmaspezies weisen, bedingt durch Magnetfelder, teils Abweichungen zu den Literaturwerten auf [DRR15]. Daher wurde das lokale Maximum der vom OES detektierten Intensität in einem Bereich von $\Delta\lambda$ = 1,5 nm in der Nähe der Literaturwerte verwendet. Da das

Emissionsspektrum eines Elementes mehrere Emissionslinien aufweist, wird für jedes Element jeweils eine Emissionsline ausgewählt. Die Auswahl der ausgewerteten Einzellinien wurde auf Basis der relativen Linienintensitäten, die durch die SPECLINE-Software ausgegeben wurden, ausgewählt. Diese wiederum hängen von der Oszillatorstärke ab, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung beim Übergang zwischen Energieniveaus von Molekülen oder Atomen ist. Es wurde hierbei darauf geachtet, dass ein möglichst hoher Wert erreicht wurde. Um diese hohen Werte zu erreichen, wurden insbesondere in Kapitel 6.2 unterschiedliche Wellenlängen der Einzelspezies gewählt, da die Addition von Al zum Plasma teils zu Verschiebungen der Werte führte. Die Wahl unterschiedlicher Wellenlängen ist jedoch unproblematisch, da bei der Abnahme der Emissionslinie einer Spezies des Emissionsspektrums die anderen Linien ebenfalls abnehmen [BKS15]. Somit ändern sich bei der Auswertung die Verhältnisse nicht. Da in Kapitel 7.1 und 7.2 eine kontinuierliche Überwachung des Plasmas stattfand, mussten in der Software Integrationsgrenzen angegeben werden. Diese Grenzen wurden so gewählt, dass in ihnen der Emissionspeak der jeweiligen Spezies, der eine gewisse Breite aufweist, eingeschlossen wird. Der Peak wurde ebenfalls auf Basis der relativen Linienintensität ausgewählt.

Zur Auswertung der OES-Einzelspektren wurde jeweils die maximale Intensität einer Plasmaspezies in einer Messreihe bestimmt. Die weiteren Intensitäten dieser Spezies wurden auf diesen Peak normiert. In Abbildung 5.4 sind die Spektren direkt vor der HPPMS-Kathode der CC800/9-Modell für die Untersuchung eines TiN-Prozesses dargestellt. Für t_{on} = 40 µs zeigt sich der höchste Wert der Messreihe für einfach ionisierte Titanspezies Ti II. Die weiteren Intensitäten der Messreihe wurden daher auf diesen Peak normiert. Dies geschah für das dargestellte Beispiel durch die Division der Intensitäten, $I_{Ti\,II}$ (t_{on} = 80 µs) / $I_{Ti\,II}$ (t_{on} = 40 µs). Das Vorgehen für die weiteren Spezies war analog dazu, das heißt, es wurde immer auf die maximale Intensität pro untersuchter Spezies innerhalb einer Messreihe normiert. Eine Normierung ist vorteilhaft, um die Entwicklung von Intensitäten und Intensitätsverhältnissen qualitativ beurteilen zu können.

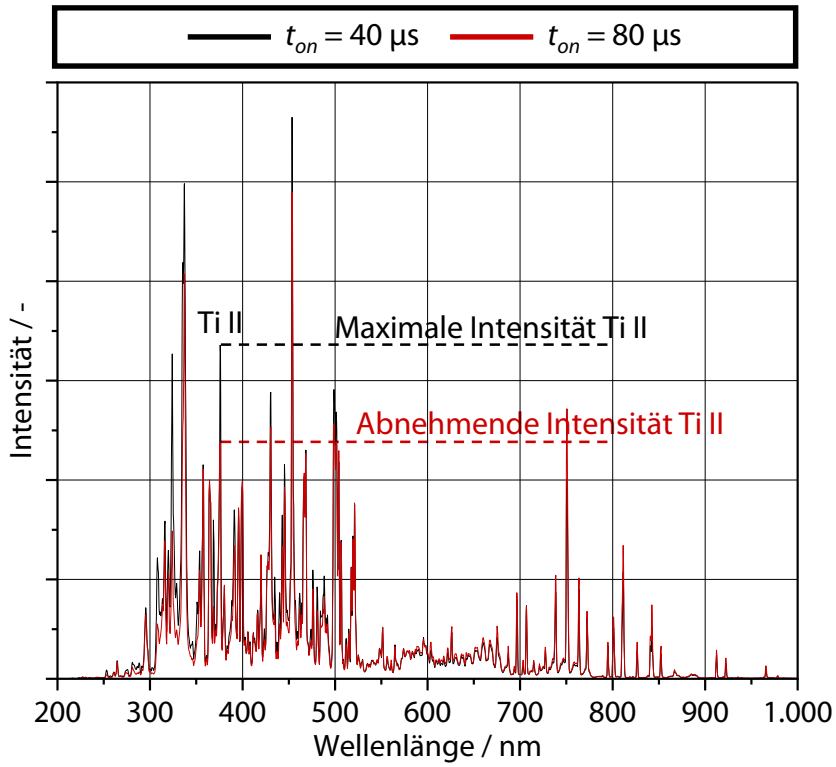


Abbildung 5.4: Beispiel der Peakbestimmung für die Normierung von einfach ionisiertem Titan Ti II vor der HPPMS-Kathode

5.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das REM wird verwendet, um die Beschichtungen in einem sogenannten Querbruch zu analysieren. Dabei wird die zu untersuchende Probe zunächst angetrennt, sodass nur noch ein dünner Steg verbleibt. Dieser Steg besteht aus einem Rest des Grundwerkstoffs sowie der Beschichtung. Anschließend wird die Probe in flüssigem Stickstoff abgekühlt und durch äußere Krafteinwirkung am Steg gebrochen. Im Anschluss wird die Bruchfläche analysiert. Für die Analyse mittels REM wird zunächst ein Elektronenstrahl in einer Elektronenquelle erzeugt [Arn18]. Durch die Spulen wird der Elektronenstrahl so gelenkt, dass er einen spezifischen Bereich abrastert. Beim Auftreffen auf der Probenoberfläche werden Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (BSE) erzeugt. Das REM-Bild wird durch die Aufnahme der SE und BSE mithilfe geeigneter Elektronenstromdetektoren erzeugt. Der Kontrast des REM-Bildes wird durch lokal unterschiedliche SE- und BSE-Ausbeuten erzeugt [MZ19]. Fällt der Primärelektronenstrahl auf eine Erhöhung, werden vermehrt SE vom Detektor detektiert und das Bild erscheint heller. Fällt der Primärelektronenstrahl auf eine Kavität, werden weniger SE vom Detektor aufgenommen und das Bild erscheint dunkler. Neben den SE tragen ebenfalls die BSE zum Materialkontrast bei. Bereiche mit einer geringeren Ordnungszahl erscheinen

dunkler, während Elemente mit einer höheren Ordnungszahl heller erscheinen [SBT+04]. Die REM-Untersuchungen erfolgten am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GfE) der RWTH Aachen University. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete REM trägt die Bezeichnung Zeiss DSM 982 Gemini, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland. Die Aufnahmen der Morphologie der Beschichtungen werden in den hier dargestellten Untersuchungsreihen verwendet, um zu prüfen, ob diese durch Plasma- oder Anlagenkennwerte prognostiziert werden kann.

5.4 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)

Mithilfe der ESMA können quantitative Analysen der chemischen Zusammensetzung an Festkörpern durchgeführt werden. Grundlegende Erläuterungen zur Funktionsweise der ESMA finden sich in [Ale97] sowie [BR17]. Detektierbar sind Elemente der Ordnungszahlen 5 (Bor) bis 92 (Uran). Die Genauigkeit liegt dabei im Bereich zwischen 1 bis 5 %. Bei der ESMA wird die zu untersuchende Probe mit Primärelektronen beschossen, die aus einem kernnahen Energieniveau der Probe ein Elektron herausschlagen. Der Platz des Elektrons wird durch ein Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt. Dabei wird die freiwerdende Energie als elektromagnetische Strahlung ausgesendet. Die Analyse der Strahlung erfolgt mittels Spektrometerkristallen anhand des Reflexionswinkels und wird gemäß dem Moesley'schen Gesetz einem Element zugeordnet.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ESMA handelt es sich um ein JEOL JXA-8530F, JEOL Ltd., Japan. Dieses System verfügt über fünf wellenlängendispersive Spektrometer sowie Multilayerkristalle zum Nachweis weicher Röntgenstrahlung. Die ESMA-Untersuchungen erfolgten am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GfE) der RWTH Aachen University. Die ESMA wird für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Messreihen zur Korrelation von **OES-Intensitätsverhältnissen** sowie der **chemischen Zusammensetzung der Beschichtungen** verwendet.

5.5 Glimmentladungsspektrometer (GDOES)

Das GDOES kombiniert das Prinzip des Sputterns mit der OES. Zwischen zwei Elektroden wird eine Glimmentladung aufrechterhalten. Als Arbeitsgas wird typischerweise Ar verwendet. Beim Zünden der Entladung wird Argon ionisiert. Durch das elektrische Feld werden die Ar-Ionen

auf das Substrat beschleunigt. Durch die hohe Energie der auftreffenden Ionen werden Atome der zu untersuchenden Probe ausgeschlagen und direkt in die Gasphase überführt. Diese Atome werden durch Stöße mit hochenergetischen Elektronen und anderen Spezies angeregt. Beim Rückfall der Elektronen aus dem angeregten Zustand auf ein niedrigeres Energieniveau wird Strahlung emittiert. Die Wellenlängen der Photonen sind charakteristisch für die emittierende Spezies und werden von einem Gitterspektrometer ausgewertet. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten GDOES handelt es sich um ein JY 5000 RF, Jobin Yvon Horiba GmbH, Frankreich. Das Spektrometerfenster des Gerätes wird mit Stickstoff gespült, um ebenfalls im UV-Bereich messen zu können. Vor jeder Messreihe wurde das Spektrometer auf die $\lambda = 386\,\text{nm}$ Linie des Eisens zentriert. Als Zentrierprobe wurde eine Probe aus X38CrMoV5-1 verwendet. Die GDOES wird für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung in Kapitel 6.1 verwendet, da für die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen TiN-Schichten eine genaue Messung mittels ESMA nicht möglich war. Die Proben zeigten keinen signifikanten Unterschied im N-Gehalt. Weiterhin zeigte die Messung eines Standard TiN des GfE zu hohe Werte für Stickstoff. Daher wurden zur Einordnung der chemischen Zusammensetzung ergänzende Untersuchungen mittels Röntgenbeugung (XRD) durchgeführt. Die GDOES dient ebenso wie die ESMA zur Korrelation von **OES-Intensitätsverhältnissen** mit der **chemischen Zusammensetzung der Beschichtungen**.

5.6 Konfokale Laserscanningmikroskopie (KLM)

Die KLM wird zur Erstellung von Aufnahmen der Oberflächen sowie zur Auswertung der Topographie verwendet. Erläuterungen zur KLM finden sich in [MW15], [Bor16] und [Sch21]. Als Lichtquelle dient hierbei ein Laser. Bei der konfokalen Mikroskopie werden zwei Lochblenden verwendet. Die erste Lochblende schwächt die Intensität des Anregungslichtes stark ab, sobald es sich außerhalb der Fokusebene befindet. Durch die zweite Blende werden Fluoreszenzsignale dieser Bereiche geblockt.

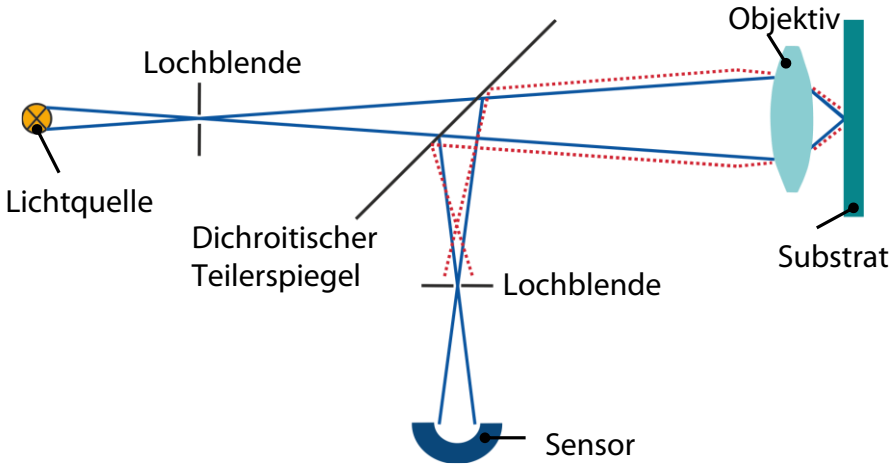


Abbildung 5.5: Prinzipskizze eines konfokalen Strahlengangs nach [MW15]

Konfokale Laserscanningmikroskope beleuchten somit nicht die gesamte Probe, sondern lediglich kleine Bereiche von dieser. Hierdurch können Höhenauflösungen von 5 nm bis 10 nm erreicht werden. Das im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendete KLM war ein Keyence VK-X210 der Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland. Die Oberfläche der im Rahmen dieser Dissertation analysierten Proben wurden in Einzelaufnahmen mit dem 50x-Objektiv des KLM aufgenommen. Zur statistischen Absicherung wurden jeweils 21 Einzellinien betrachtet. Weiterhin wurde die Rauigkeit von Referenzproben vor der Beschichtung vermessen. Die Rauigkeit der Referenz-Stahlprobe betrug $Ra = 0{,}01 \pm 0{,}00$ µm und $Rz = 0{,}28 \pm 0{,}12$ µm. Die Rauigkeit der Referenz-Hartmetallprobe betrug $Ra = 0{,}01 \pm 0{,}00$ µm sowie $Rz = 0{,}17 \pm 0{,}10$ µm. Gemäß dem Stand der Forschung und Technik kann ein Zusammenhang zwischen einer erhöhten Ionenkonzentration im Plasma sowie einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit hergestellt werden. Zur Bewertung der Oberflächenrauigkeit werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit der arithmetische Mittenrauwert *Ra* und die gemittelte Rautiefe *Rz* herangezogen. Der *Ra*-Wert bestimmt dabei die gemittelte Abweichung des Profils von der mittleren Linie einer Bezugsstrecke. Durch den *Ra*-Wert werden somit alle Berge und Täler des Rauheitsprofils gemittelt und einzelne Ausreißer eliminiert. Zur Bestimmung des *Rz*-Wertes wird das Rauheitsprofil in fünf Einzelmessstrecken aufgeteilt und der Mittelwert aus dem Abstand des höchsten und niedrigsten Punktes jeder Einzelmessstrecke gebildet. Somit haben Ausreißer einen deutlich größeren Effekt im Vergleich zum *Ra*-Wert. Daher wird im Rahmen der vorliegenden Dissertation geprüft, inwieweit **OES-Intensitätsverhältnisse** mit der **Oberflächenrauigkeit** von Beschichtungen korreliert werden können.

5.7 Nanoindentation (NI)

Durch die Aufnahme und Auswertung der Belastungs- und Entlastungskurve des NI beim Kontakt der Messspitze mit der Beschichtung können Kennwerte wie H_{IT} und E_{IT} ermittelt werden, ohne eine optische Auswertung vornehmen zu müssen. Eindringkörper für die vorliegende Arbeit diente ein Berkovich-Diamant. Das Verfahren ist in der DIN EN ISO 14577-1 „Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter“ genormt. Die Eindringhärte lässt sich gemäß Gleichung 5 bestimmen [DIN15]:

$$H_{IT} = \frac{F_{NI}}{A_p(h_c)} \quad \text{mit: } A_p\,(h_c)\text{: Projizierte Kontaktfläche des Eindringkörpers beim Abstand } h_c \text{ von der Spitze}; \; F_{NI}\text{: Maximale Prüfkraft} \tag{5}$$

Unter Zuhilfenahme weiterer Kenngrößen der Beschichtung und des Eindringkörpers lässt sich ebenfalls der Eindringmodul bestimmen. Die Bestimmung erfolgt gemäß Gleichung 6:

$$E_{IT} = \frac{1\text{-}(\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r}\text{-}\frac{1\text{-}(\nu_k)^2}{E_k}} \quad \text{mit: } E_r\text{: Reduzierter Modul des Eindringkontaktes}; \; E_k\text{: Modul des Eindringkörpers}; \; \nu_k\text{: Poissonzahl des Eindringkörpers}; \; \nu_s\text{: Poissonzahl der Beschichtung} \tag{6}$$

Für die Poissonzahl wird für keramische Beschichtungen in ausreichender Näherung ein Wert von $\nu_s = 0{,}25$ verwendet. Abbildung 5.6 zeigt die schematische Abbildung des Prüfvorgangs. In Abbildung 5.6 a) bezeichnet (a) die Oberfläche des verbleibenden plastischen Eindrucks in einer Probe mit „perfektem plastischen Verhalten“, (b) die Oberfläche des Eindrucks bei maximaler Eindringtiefe und Prüfkraft, h_p die bleibende Eindringtiefe nach Rücknahme der Prüfkraft, h_c die Tiefe des Kontakts des Eindringkörpers mit der Probe bei F_{NI} und h_{max} die maximale Eindringtiefe bei F_{NI}. In Abbildung 5.6 b) bezeichnet zusätzlich zu den genannten Größen h_r den Schnittpunkt der Tangente c an die Kurve b bei F_{NI} mit der Achse der Eindringtiefe. Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurde ein TriboIndenter TI950, Bruker Corporation, Billerica, USA, verwendet. Alle Proben dieser Arbeit wurden ohne vorherige Präparation untersucht. Es wurden für jede Messreihe mindestens 20 Messpunkte berücksichtigt. Für die Messungen der TiN-Schichten wurde eine maximale Eindringkraft von

F_{NI} = 6 mN verwendet, für alle weiteren Messungen eine maximale Eindringkraft von F_{NI} = 8mN. Trotz unterschiedlicher Eindringkräfte ist jedoch kein signifikanter Einfluss auf das Messergebnis zu erwarten. Die Haltezeit bei maximaler Eindringkraft betrug stets t_H = 3 s. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wird geprüft, welches OES-Intensitätsverhältnis oder welcher Anlagenkennwert eine Korrelation zur Eindringhärte H_{IT} aufweist.

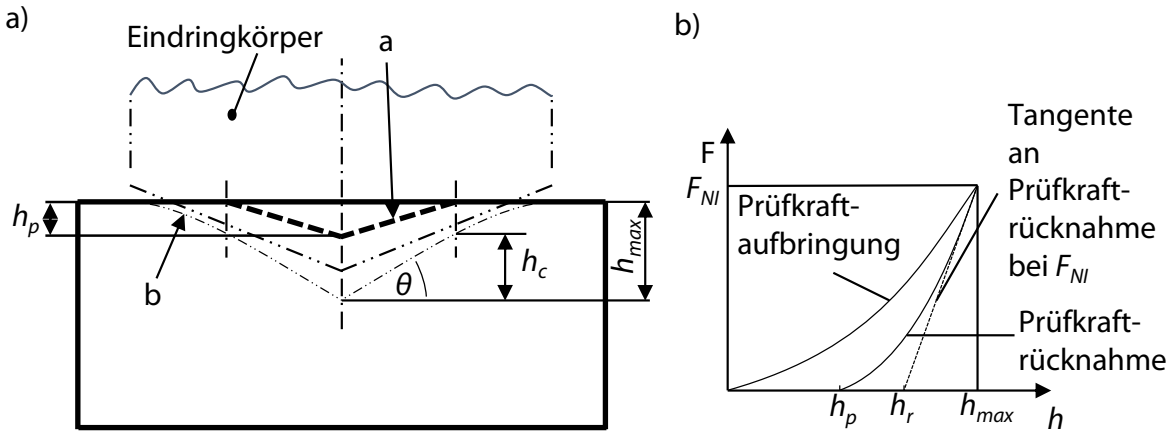


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der instrumentierten Eindringprüfung, a) schematische Schnittdarstellung des Eindrucks, b) schematische Darstellung des Prüfvorgangs nach [DIN15]

5.8 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung (XRD) wird zur Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen genutzt, um Phasen sowie deren kristallografische Orientierung in Werkstoffen zu identifizieren. Eine grundlegende Erklärung zum Funktionsprinzips eines XRD findet sich in [MZ19]. Ausgehend von einer Röntgenröhre wird Strahlung auf eine Probe emittiert. Die Strahlung wird bei Erfüllung der Bragg'schen Gleichung von der Probe reflektiert und trifft auf einen Detektor. Der Detektor wandelt die Röntgenquanten in elektrische Impulse um. Durch Vergleich der Intensitäten mit Werten aus Datenbanken lassen sich die im Werkstoff vorhandenen Phasen identifizieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung mittels XRD das Gerät XRD 3000, GE Inspection Technologies GmbH, Hürth, Deutschland, verwendet. Der Einstrahlwinkel betrug ω = 3°. Durch diese Messungen wurden die Phasenzusammensetzungen der TiN-Schichten ermittelt. Hierdurch wurden die mittels GDOES ermittelten chemischen Zusammensetzungen validiert, da für TiN sowohl die TiN- als auch, bei höheren Ti-Gehalten, die Ti_2N-Phase vorliegen kann. Sollte die Ti_2N-Phase vorliegen, weist

dies auf einen erhöhten Titangehalt der Beschichtung hin. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme wurde mit der Open Source-Software GSAS-II durchgeführt. Eine Beschreibung des Programms findet sich in [TD13]. Für die Auswertung werden initial die Datenbankeinträge potenziell vorhandener Kristallstrukturen in das Programm importiert. Für die vorliegende Arbeit wurde die ICSD-Datenbank des FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH verwendet. GSAS-II ermöglicht die Auswertung der gemessenen XRD-Spektren mittels der Rietveld-Methode. Anhand der Parameter Mikrodehnung, Korngröße, Gitterkonstanten, Textur und Phasenanteil wird das Datenbankspektrum der entsprechenden Phase an das gemessene Intensitätsspektrum angepasst. Die Datenbankspektren werden häufig an Pulvern gemessen und sind somit nicht unmittelbar auf PVD-Schichten übertragbar. Daher kommt es zu einer Verschiebung der Datenbankeinträge der Phasen gegenüber der durch GSAS-II bestimmten Phasenlage des XRD-Spektrums.

5.9 Künstliche neuronale Netze (KNN)

Das KNN wurde mit dem Programm MATLAB, der MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, USA, aufgebaut. Dieses zeichnet sich durch einen hohen Freiheitsgrad an einstellbaren Hyperparametern, das heißt Parameter, die zur Konfiguration des KNN genutzt werden können, aus. Im Rahmen dieser Dissertation wurden gemäß dem Stand der Forschung und Technik zwei unterschiedliche Aktivierungsfunktionen genutzt. Für den kleineren Datensatz aus Kapitel 8.1 kam die logistische Funktion zum Einsatz. Für die Netze in Kapitel 8.2 und 8.3 wurde die tanh-Funktion verwendet. Eine Überanpassung der Netze wurde dadurch verhindert, dass jedes Netz nur fünfmal trainiert wurde.

Für das Training wurden in Kapitel 8.1 insgesamt 78 unterschiedliche Topologien eingesetzt. Die Anzahl der Zwischenschichten variierte dabei zwischen zwei und vier. Die Anzahl der Neuronen pro Zwischenschicht wurde zwischen vier und vierzehn gewählt. Für das Training in Kapitel 8.2 und 8.3 wurden insgesamt 57 unterschiedliche Topologien mit einer variierenden Anzahl von drei bzw. vier Zwischenschichten verwendet. Die Anzahl der Neuronen pro Zwischenschicht variierte hierbei ebenfalls zwischen vier und vierzehn. Für das Training in Kapitel 8.1 wurde der Resilient Backpropagation (RP)-Algorithmus genutzt, in Kapitel 8.2 wurde der Trainingsalgorithmus zur Prognose von OES-Intensitätsverhältnissen variiert. In Kapitel 8.3 wurde der gemäß Kapitel 8.2 vielversprechendste Algorithmus gewählt. Eine Beschreibung der genutzten Algorithmen findet sich in dem entsprechenden Kapitel. Für den

Validierungsdatensatz wurden in Kapitel 8.1 zwei Datensätze bzw. in Kapitel 8.2 und Kapitel 8.3 jeweils etwa 10 % des Gesamtdatensatzes verwendet. Der Fehler des KNN wurde in Anlehnung an den MSE in Kapitel 8.2 bewertet. Hierzu wurde zunächst gemäß Abbildung 5.7 das Quadrat der Differenz aus dem Messwert und dem durch das KNN prognostizierten Wert für jeden Testdatensatz genommen. Anschließend wurde das dritte Quartil aller so ermittelten Werte für ein Intensitätsverhältnis bestimmt.

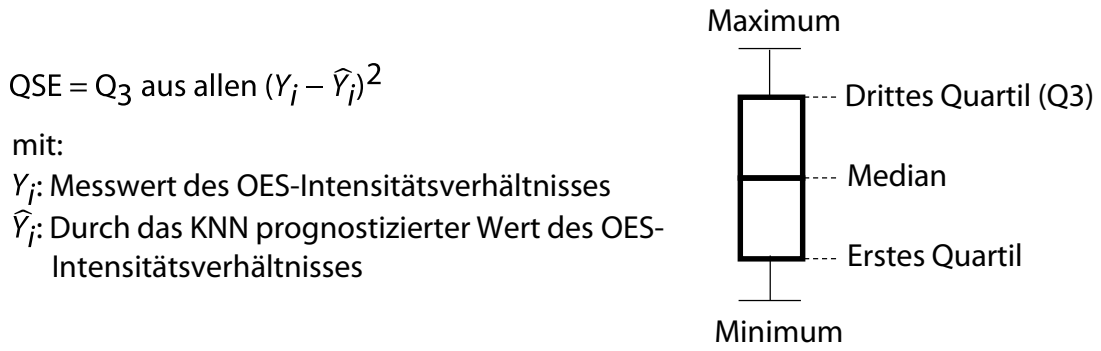


Abbildung 5.7: Ermittlung des QSE-Wertes anhand des dritten Quartils

Dieses Vorgehen wurde gewählt, da es für die Testdatensätze einzelne sehr extreme Ausreißer gab, die zu einer Verfälschung der allgemeinen Aussage über das Lernverhalten in Abhängigkeit vom Trainingsalgorithmus geführt hätten. In Kapitel 8.3 wurde der MSE verwendet, da in diesen Datensätzen keine extremen Ausreißer vorhanden waren. Mittels der KNN soll geprüft werden, ob auf Basis von Anlagenparametern eine Vorhersage von Schichteigenschaften, wie dem arithmetischen Mittenrauwert, möglich ist. Weiterhin wurde geprüft, ob auf Basis von Anlagenparametern die Intensitätsverhältnisse vorhergesagt werden können, die in den Kapiteln der plasmadiagnostischen Untersuchungen als relevant identifiziert wurden.

6 Korrelation von OES-Intensitätsverhältnissen mit der Schichtchemie

In den nachfolgenden Abschnitten werden gemäß **F1** OES-Intensitätsverhältnisse ermittelt, die für die Korrelation von OES-Daten mit der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung geeignet sind. Dies geschieht zunächst für das binäre Schichtsystem TiN. Gemäß **F2** erfolgen anschließend Untersuchungen für das ternäre Schichtsystem TiAlN, um insbesondere die Korrelation von OES-Intensitätsverhältnissen mit dem Metallgehalt der Beschichtung zu untersuchen. Bei den OES-Daten wird insbesondere die Änderung in Abhängigkeit der Messposition betrachtet. Für die Untersuchungen dienten folgende drei Messpositionen:

- Vor dem Target
- Mittlerer Abstand zwischen Target und Substrat, nachfolgend Mitte genannt
- Vor dem Substrat

6.1 TiN – Einfluss der Messposition auf Plasma- und Schichteigenschaften

Die Position zur Erfassung von intrinsischen Plasmakennwerten ist, wie im Stand der Forschung und Technik beschrieben, für industrielle Batchprozesse bisher nicht etabliert. Ein wichtiger Einflussfaktor für die Korrelation zwischen OES-Intensitätsverhältnissen und der Schichtchemie ist die Messposition der OES. Die dargestellten Ergebnisse wurden zum Großteil in [BKC+22b] veröffentlicht.

Prozessparameter und OES-Spektrallinien

Die Prozessparameter für die plasmadiagnostischen Untersuchungen sowie die Schichtabscheidung sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Durch die Variation der Pulsdauer verändert sich der Duty Cycle. Die Auswirkungen dieser Änderungen auf die Peakleistung der HPPMS-Kathode sollen nachfolgend untersucht werden. Weiterhin ist zu prüfen, ob es hierdurch ebenfalls zu einer Änderung der OES-Intensitätsverhältnisse des Beschichtungsplasmas kommt.

Tabelle 6.1: Prozessparameter der TiN-Untersuchungen in der CC800/9-Modell

Prozessparameter	Einheit	OES	Beschichtung
Prozess- und Reaktivgas	-	Ar & N_2	Ar & N_2
Rotationsgeschwindigkeit des Tisches ω_T	rpm	0	0
Heizleistung während Beschichtung P_H	W	0	3.000
Maximale Beschichtungstemperatur T_{max}	°C	k. A.	340 ± 5
Pulsdauer HPPMS-Kathode t_{on}	µs	40; 80; 120; 160; 200	
Frequenz HPPMS-Kathode f	Hz	2.000	2.000
HPPMS-Kathodenleistung P	W	2.500	2.500
Argonfluss $j(Ar)$	sccm	200	200
Stickstoffffluss $j(N_2)$	sccm	druckgeregelt	druckgeregelt
Druck p	mPa	500	500
Biasspannung U_B	V	-100	-100
Beschichtungszeit t_D	min	-	81
Duty Cycle τ	-	0,08 – 0,4	0,08 – 0,4

Das Anlagensetup ist in Kapitel 4 beschrieben. Die Wellenlängen, die zur Auswertung der OES-Messungen verwendet wurden, sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Für die OES-Auswertungen der TiN-Versuche verwendete Wellenlängen

	Ti I	Ti II	Ti III	Ar I	Ar II	N I	N II	N_2 I
Wellenlänge λ / nm	430,45	375,93	453,32	811,53	380,32	738,50	420,00	337,13

Peakleistung und plasmadiagnostische Untersuchungen

Eine typische Größe zur Charakterisierung von HPPMS-Prozessen ist die Peakleistung. Diese ergibt sich in Abhängigkeit des Duty Cycle. Je niedriger der Duty Cycle, desto höher fällt die Peakleistung aus, da mehr Energie pro Puls eingebracht werden muss, um eine konstante mittlere Leistung der Kathode zu erreichen. Diese ist in Abbildung 6.1 für das Parameterfeld der TiN-Untersuchungen dargestellt.

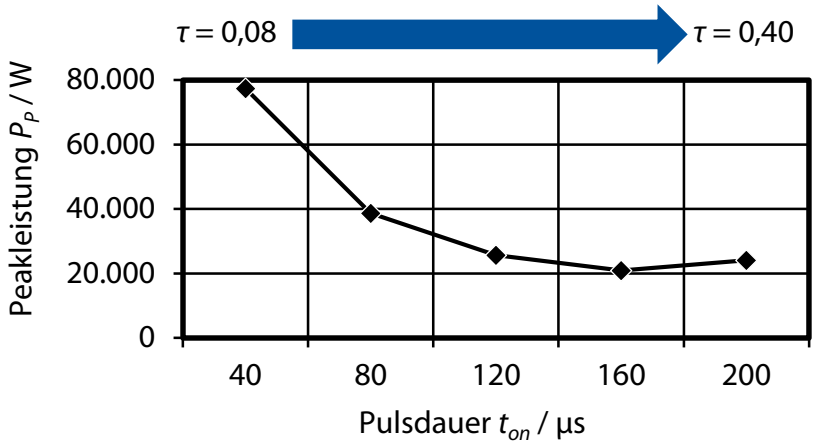


Abbildung 6.1 Peakleistung in Abhängigkeit der Pulsdauer für f = 2.000 Hz nach [BKC+22b]

Es ist ein Abfall der Peakleistung mit ansteigender Pulsdauer zu erkennen. Der Abfall der Peakleistung wird mit zunehmender Pulsdauer degressiver. Einzige Ausnahme ist die Peakleistung bei t_{on} = 200 µs. Dort steigt der Wert der Peakleistung wieder an. Dieses Verhalten bedarf weiterer Forschung, da auch für diesen Wert ein Abfall der Peakleistung zu erwarten war. Die Peakleistung ist jedoch ein extrinsischer Prozessparameter. Zur Bestimmung von intrinsischen Prozessparametern, wie der chemischen Zusammensetzung des Plasmas, wurden OES-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der normierten Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit der Pulsdauer sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Für das Verhältnis von Ar II/Ar I ist für alle Messpositionen ein Abfall des Verhältnisses mit steigender Pulsdauer zu beobachten. Dies ist auf einen Anstieg des Duty Cycles und damit einen Abfall der Peakleistung zurückzuführen. Mit steigendem Duty Cycle steigt die An-Zeit der Kathode, wodurch mehr Wärme ins Plasma eingebracht wird. Dies führt nach Gleichung (3) zu einem Abfall der Teilchendichte. Gleichzeitig findet ein Anstieg des Verhältnisses von N II/N I statt. Dies liegt in der Gasverdünnung begründet. Es werden zunächst die verbleibenden N I-Spezies ionisiert, wodurch der N II-Anteil steigt. Parallel können durch die verlängerte Pulsdauer und damit verkürzte Pausenzeit durch den gesteigerten Duty Cycle weniger N I-Spezies nachströmen. Je länger die Pulsdauer ist, desto weniger Zeit steht für ein Auffüllen des Prozess- und Reaktivgases im Kathodenbereich zur Verfügung. Das Verhältnis N_2 I/N I weist eine signifikante Veränderung zwischen Kathode und Substrat auf. Während an der Kathode eine deutliche Abnahme dieses Verhältnis beobachtet werden kann, verhält es sich vor dem Substrat annähernd konstant. Sollte dieses Verhältnis für die Korrelation der Stickstoffspezies im

Beschichtungsplasma mit dem Stickstoffanteil der Beschichtung relevant sein, so ist für die Beschichtung ein annähernd konstantes Verhältnis N/Ti-Verhältnis zu erwarten. Sollte das Verhältnis N II/N I für den Stickstoffgehalt von Relevanz sein, so ist ein leichter Anstieg des Stickstoffgehalts der Beschichtung zu erwarten.

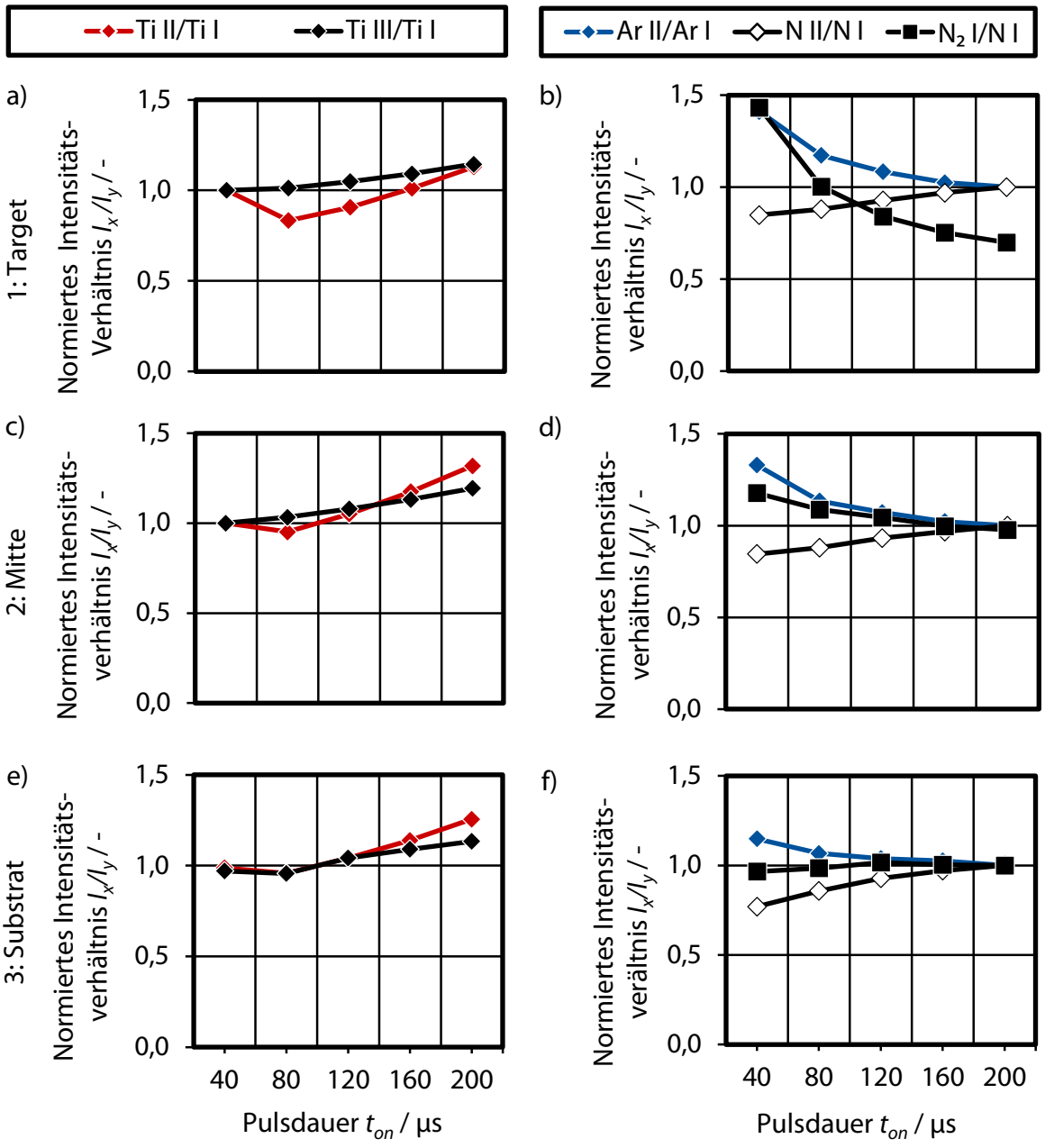


Abbildung 6.2: Normalisierte Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit der Messposition nach [BKC+22b]

Bei Betrachtung der Intensitätsverhältnisse der Metallspezies fällt auf, dass das Verhältnis Ti III/Ti I für alle Positionen mit ansteigender Pulsdauer ansteigt. Das Verhältnis von Ti II/Ti I ist im Bereich des Targets etwas geringer im Vergleich zu den übrigen Positionen. Dies liegt zum einen daran, dass im Bereich des Targets die höchste Dichte an angeregten Metallatomen existiert. Zum anderen sind die Ionen in diesem Bereich hochenergetisch, was die Wahrscheinlichkeit für eine Mehrfachionisation erhöht. Daher werden weniger angeregte Metallatome einfach ionisiert. Auch an der Substratposition nimmt das Verhältnis Ti II/Ti I mit steigender Pulsdauer zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Dichte der Metallatome abnimmt. Somit steigt die mittlere freie Weglänge und ebenso die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation.

Als weiterer Plasmakennwert wurde das Verhältnis der Stickstoff-zu-Metallspezies, bestehend aus dem Quotienten (N_2 I + N I + N II) / (Ti I + Ti II + Ti III), gebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Für alle Messpositionen ist mit steigender Pulsdauer ein Anstieg des Stickstoff-zu-Metallverhältnisses zu erkennen. Dies kann auf eine verringerte Sputterrate aufgrund der sinkenden Peakleistung mit ansteigender Pulsdauer zurückgeführt werden. Am Substrat ist dieser Effekt am schwächsten ausgeprägt, da die Plasmaspezies auf dem Weg von der Kathode zum Substrat einer erhöhten Stoßwahrscheinlichkeit unterliegen, die für Gas- und Metallspezies ähnlich hoch ist.

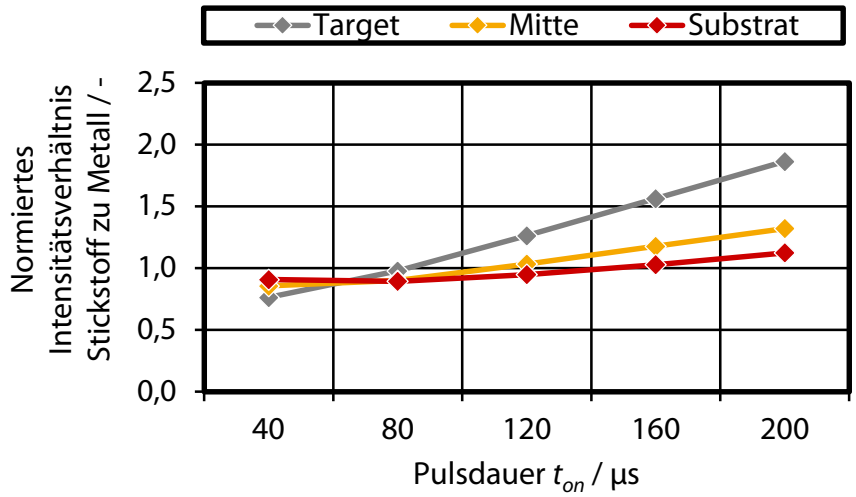


Abbildung 6.3: Normiertes Stickstoff-zu-Metall-Verhältnis in Abhängigkeit der Pulsdauer

Schichtcharakterisierung

Im Anschluss an die plasmadiagnostischen Untersuchungen wurden Beschichtungen bei unterschiedlichen Pulsdauern abgeschieden und charakterisiert. Die Ergebnisse der REM-Untersuchungen sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

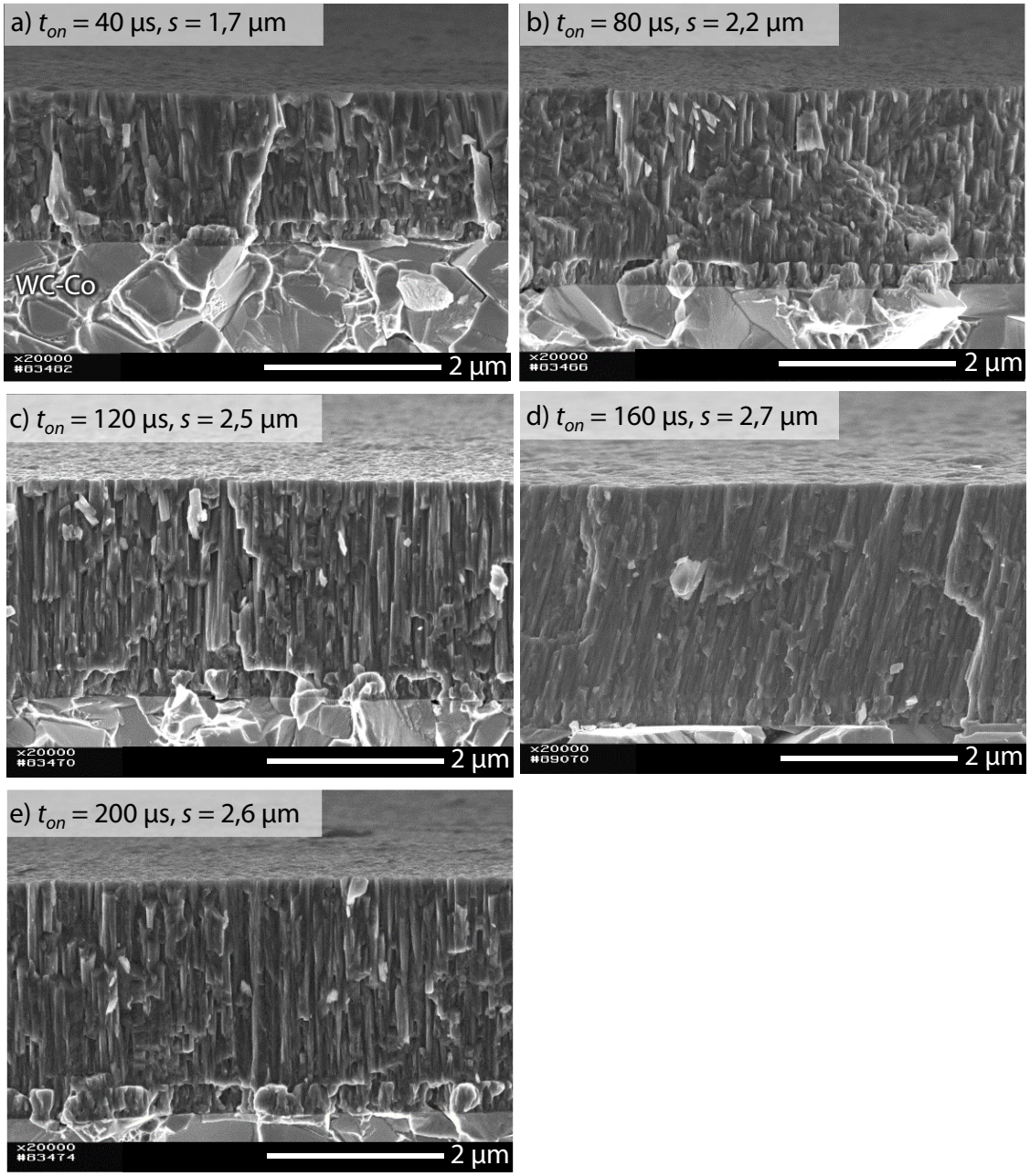


Abbildung 6.4: REM-Querbruchaufnahmen der TiN-Beschichtungen auf WC-Co-Substraten nach [BKC+22b]

Es ist zu erkennen, dass mit einem Anstieg der Pulsdauer eine Erhöhung der Schichtdicke *s* einhergeht. Dies liegt darin begründet, dass die Kathode länger eingeschaltet ist, was die Depositionsrate ebenfalls erhöht. Gleichzeitig ist der Übergang einer feinkolumnaren Morphologie Abbildung 6.4 a), b) zu einer grobkolumnaren Morphologie Abbildung 6.4 c), d), e) zu erkennen. Dies korreliert mit der Abnahme der Peakleistung, die von t_{on} = 40 µs auf t_{on} = 120 µs stark abfällt und zwischen t_{on} =120 µs und t_{on} = 200 µs nahezu konstant bleibt.

Die Schichtdicke nimmt mit steigender Pulsdauer zu, was im steigendem Duty Cycle begründet liegt, wodurch sich der HPPMS-Prozess einem dcMS-Prozess annähert. In Abbildung 6.5 sind die Depositionsraten der unterschiedlichen Beschichtungsprozesse dargestellt. Mit zunehmender Pulsdauer wird der Verlauf der Depositionsrate degressiver. Der höchste Anstieg ist zwischen t_{on} = 40 µs und t_{on} = 80 µs zu erkennen. Der generelle Verlauf ergibt sich daraus, dass mit steigender Pulsdauer mehr Targetatome und Ionen generiert werden, die zur Schichtbildung beitragen. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Depositionsrate für eine ansteigende Pulsdauer zunimmt, was mit dem beobachteten Abfall der Peakleistung korreliert. Dies kann auf eine Annäherung an den dcMS-Prozess mit steigender Pulsdauer zurückgeführt werden.

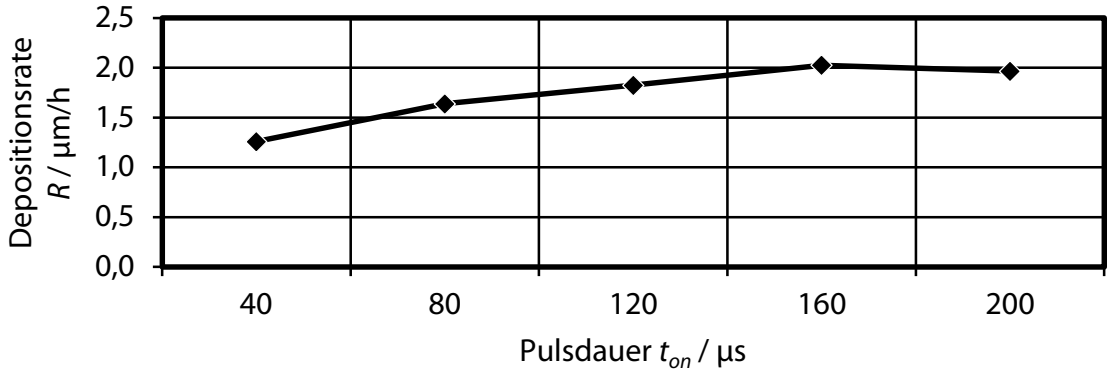


Abbildung 6.5: Depositionsrate der TiN-Beschichtungen in Abhängigkeit der Pulsdauer nach [BKC+22b]

Abbildung 6.6 stellt die *Ra*- und *Rz*-Werte der TiN-Schichten dar. Für den *Ra*-Wert ist mit steigender Pulsdauer ein Anstieg des arithmetischen Mittenrauwertes ab t_{on} =80 µs erkennbar. Der geringe Anstieg ist durch die abnehmende Peakleistung erklärbar. Für die gemittelte Rautiefe, Abbildung 6.6 b), ist nahezu keine Änderung zu erkennen.

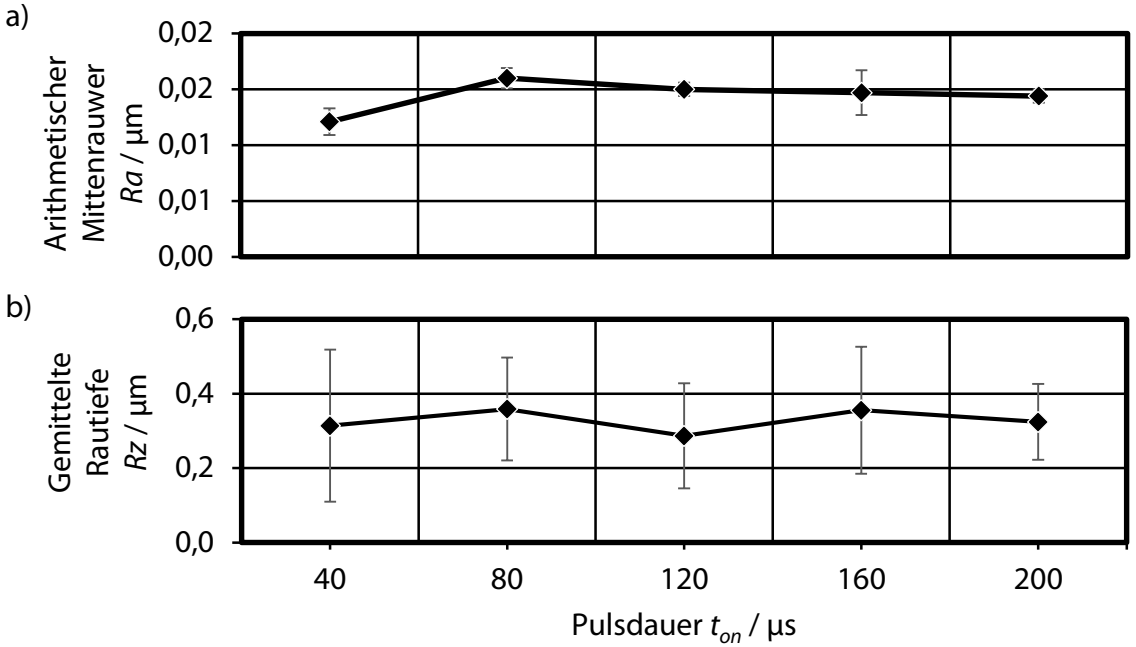


Abbildung 6.6: *Ra*- und *Rz*-Werte der TiN-Schichten in Abhängigkeit der Pulsdauer t_{on} auf X42Cr13-Substraten

Dies resultiert daraus, dass für hohe Peakleistungen, wie sie bei einer Frequenz von $f = 500$ Hz auftreten, das Gesamtprofil der Oberfläche glatter wird. Der *Rz*-Wert bleibt nahezu konstant, da es auch in der insgesamt deutlich glatteren Oberfläche bei $f = 500$ Hz verbleibende Rauheitsspitzen und Täler gibt, die durch den *Rz*-Wert deutlich stärker gewichtet werden. Der Einfluss der Peakleistung auf die Teilchenbindung ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Mit zunehmender Peakleistung werden energetische Spitzen abgetragen und schlecht absorbierte Teilchen erhalten Energie, um an eine energetisch günstigere Position zu wechseln. Hierdurch werden die Beschichtungen glatter und dichter, jedoch sinkt die Depositionsrate.

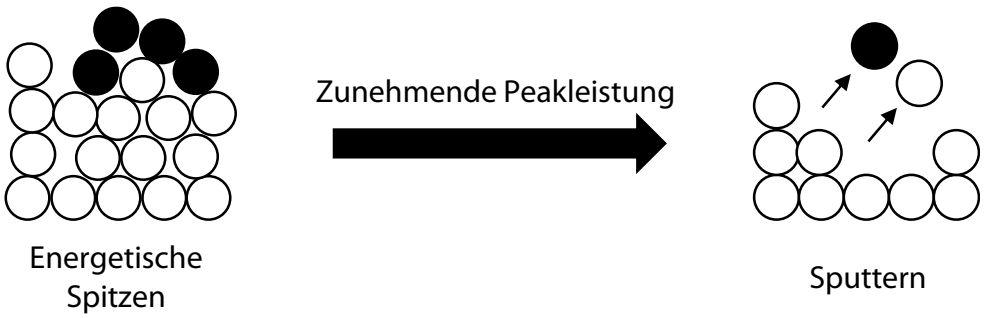


Abbildung 6.7: Einfluss der Peakleistung auf die Teilchenbindung nach [Bob13, BJ93]

Neben der Morphologie und Depositionsrate beeinflusst die Pulsdauer ebenfalls weitere Kenngrößen der Beschichtungen, wie die Eindringhärte und den Eindringmodul. Diese sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Eindringmodul der TiN-Schichten weist ein weitestgehend konstantes Verhalten auf. Die Eindringhärte zeigt für eine steigende Pulsdauer eine fallende Tendenz. Da gemäß Abbildung 6.1 die Peakleistung mit zunehmender Pulsdauer abfällt, ist auch eine schwächere Ionisation zu erwarten. Gemäß Abbildung 6.2 steigt das Ionisationsverhältnis von Ti-Ionen zu angeregtem Ti jedoch. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Gesamtzahl an Ionen mit abnehmender Peakleistung abnimmt. Dies wurde bereits in [BBB+16] mittels GFA-Messungen nachgewiesen. Eine Erhöhung der Peakleistung führte zu einem erhöhten Anteil hochenergetischer Ionen sowie erhöhten Ionenflussdichten. Dies wird jedoch nicht durch die OES erfasst, da die OES qualitativ, nicht jedoch quantitativ misst. Folglich ist anzunehmen, dass die Peakleistung für eine Korrelation mit der Eindringhärte geeignet ist, da sowohl Peakleistung als auch Eindringhärte mit sinkender Pulsdauer zunehmen.

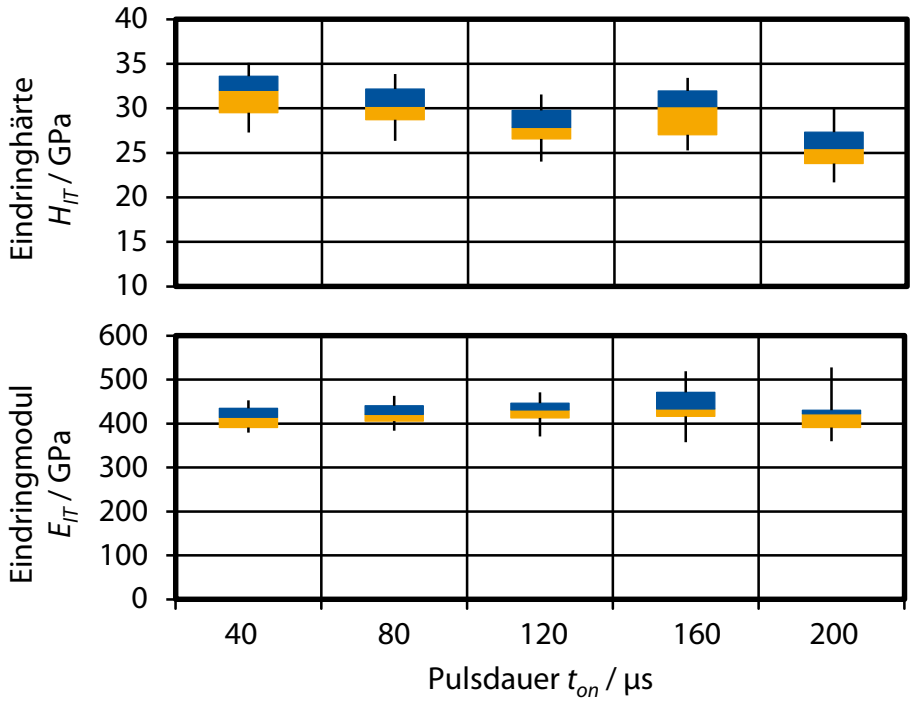


Abbildung 6.8: Eindringhärte H_{IT} und Eindringmodul E_{IT} in Abhängigkeit der Pulsdauer t_{on} für die TiN-Beschichtungen auf X42Cr13-Substraten nach [BKC+22b]

In Tabelle 6.3 sind die chemischen Zusammensetzungen der TiN-Schichten angegeben. Hierbei zeigt sich eine leichte Erhöhung des N-Gehalts der Beschichtung mit steigender Pulsdauer t_{on}. Dies steht in guter Übereinstimmung für das in Abbildung 6.2 f) beobachtete Verhalten des N II/N I-Verhältnisses, das ebenfalls einen leichten Anstieg mit steigender Pulsdauer aufweist. Auf Basis der chemischen Zusammensetzung kann insgesamt festgehalten werden, dass der Stickstoffffluss im Prozess zur stöchiometrischen Abscheidung von TiN zu gering war und daher mutmaßlich Ti_2N-Schichten vorliegen.

Tabelle 6.3: Mittels GDOES ermittelte chemische Zusammensetzung der TiN-Schichten auf X42Cr13-Substraten nach [BKC+22b]

Pulsdauer t_{on} / µs	Ti-Gehalt x_{Ti} / At.-%	N-Gehalt x_N / At.-%
40	68,1	31,9
80	65,0	35,0
120	63,8	36,2
160	71,4	28,6
200	62,2	37,8

Zur Korrelation der OES-Ergebnisse mit der chemischen Zusammensetzung der Beschichtungen wird die Chemie der abgeschiedenen Beschichtungen aus Tabelle 6.3 in Kombination mit den OES-Ergebnissen aus Abbildung 6.3 der Positionen Target, Mitte und Substrat in Abbildung 6.9 dargestellt. Sowohl die Plasmazusammensetzung als auch die Schichtchemie zeigen eine Zunahme des Stickstoff-zu-Metallverhältnisses mit zunehmender Pulsdauer. Für die substratseitigen OES-Messungen ist dieses Verhalten am schwächsten ausgeprägt und korreliert daher am besten mit der Schichtchemie. Aus den OES-Ergebnissen nach Abbildung 6.2 war dieser Anstieg für die Messposition am Target und in der Mitte nicht direkt zu erwarten, da hier mit zunehmender Pulsdauer eine Zunahme der ionisierten Metallspezies zu beobachten war. Eine mögliche Erklärung für das dennoch nahezu konstante Verhältnis von N/Me in der Schicht könnte darin liegen, dass die hochenergetischen Ti-Ionen zu einem Resputtern statt zu einer Schichtabscheidung führen und es daher zu keiner Erhöhung des Metallanteils in der Beschichtung kommt. Beim Vergleich der mittels GDOES gemessenen chemischen Zusammensetzung und der mittels OES gemessenen chemischen

Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas fällt auf, dass die Abweichung über alle Pulsdauern hinweg für die substratseitigen Messungen am geringsten ausfällt.

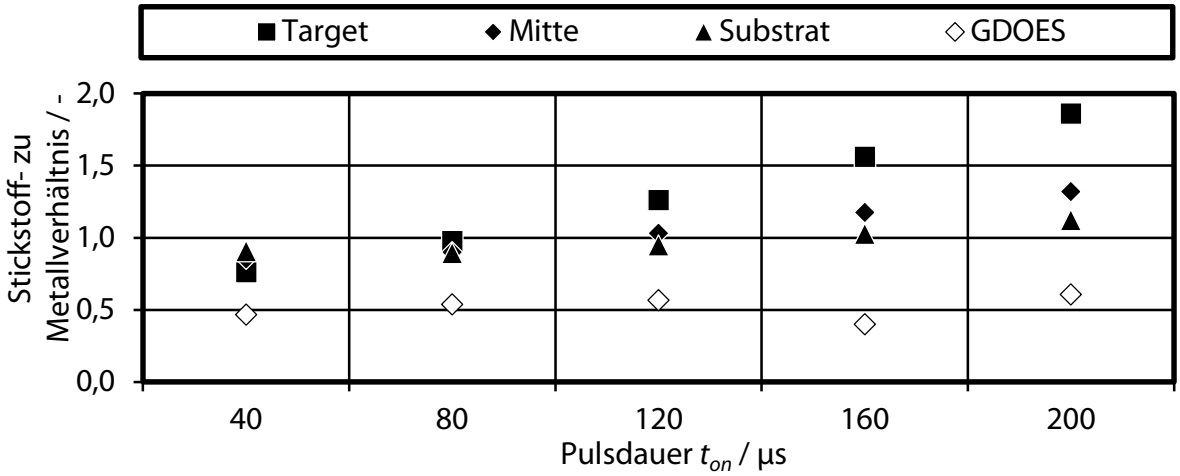


Abbildung 6.9: Korrelation der Plasmazusammensetzung, ermittelt mit OES, mit der mittels GDOES ermittelten Schichtchemie auf X42Cr13-Substraten nach [BKC+22b]

Die Eindringhärte ist für TiN-Schichten insgesamt sehr hoch. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung wurde daher ergänzend mittels XRD geprüft, ob in den Beschichtungen die harte Ti_2N-Phase enthalten ist. Die hohe Härte dieser Phase wurde bereits in [Pet92] beschrieben. Das Vorhandensein der Ti_2N-Phase konnte durch die XRD-Messungen, die in Abbildung 6.10 dargestellt sind, bestätigt werden, da neben der TiN-Phase ausgeprägte Ti_2N-Peaks identifiziert wurden. Die Messungen erfolgten an den Proben, die mit einer Pulsdauer von t_{on} = 40 µs und t_{on} = 200 µs abgeschieden wurden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Phasenlagen des XRD-Spektrums dargestellt, sondern nur die Peaks, die in unmittelbarer Nähe der detektierten Peaks liegen. In der Abbildung sind ebenfalls die ICSD Datenbankcodes der identifizierten Phasen dargestellt. Da die Ti_2N-Phase dominiert, werden die Schichten dieser Untersuchungsreihe nachfolgend als Ti_2N-Schichten bezeichnet.

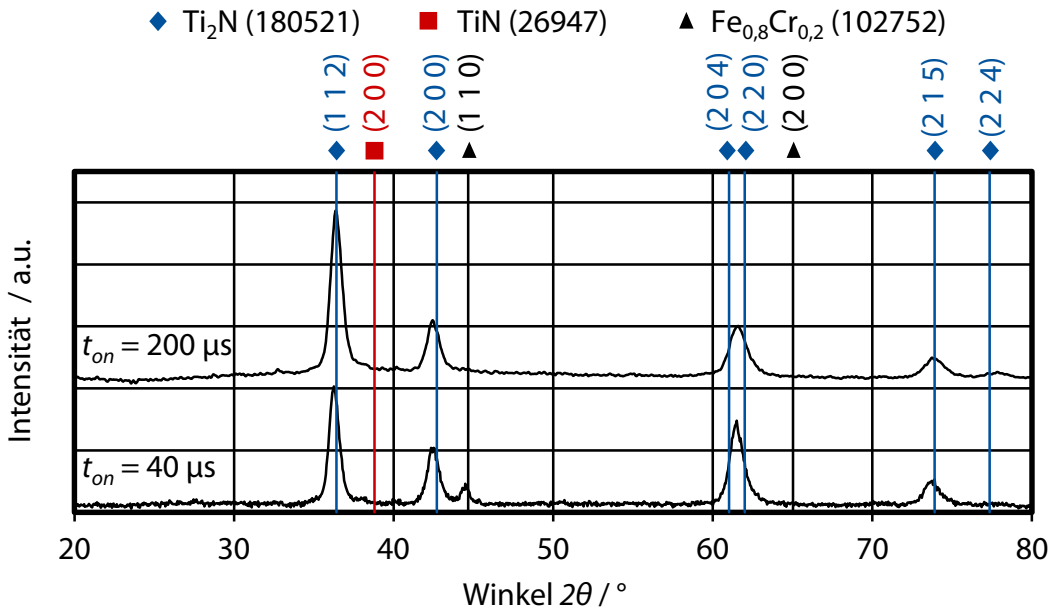


Abbildung 6.10: XRD-Spektren der TiN-Schichten für t_{on} = 40 µs und t_{on} = 200 µs sowie durch das Programm GSAS-II bestimmte relevante Peakpositionen der Phasen

Da alle Schichten ein ähnliches Verhalten der Eindringhärte zeigten, ist von einer ähnlichen Phasenzusammensetzung auszugehen. Für das Substrat konnte kein exakt übereinstimmender Datenbankeintrag für X42Cr13 gefunden werden, daher wurde ein Datenbankeintrag der Verbindung $Fe_{0,8}Cr_{0,2}$ gewählt.

Zwischenfazit

Es sollte gemäß **F1** untersucht werden, wie sich die chemische Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas vom Target zum Substrat ändert und wie sich dies auf die Korrelation zur Schichtchemie auswirkt. Die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen konnten für **F1** zeigen, dass es zwischen der HPPMS-Kathode und dem Substrat zu einer Änderung der OES-Intensitätsverhältnisse kommt. Für die Korrelation des Stickstoff-zu-Metallverhältnisses der Beschichtung mit dem mittels OES ermittelten normierten Stickstoff-zu-Metallspezies-Verhältnisses zeigte sich die beste Korrelation für substratseitige OES-Messungen. Dies bestätigt, dass OES-Messungen zur Korrelation von Plasma- und Schichtchemie an der Substratposition erfolgen sollten. Für die Korrelation des Stickstoffgehalts der Beschichtungen mit den OES-Daten eignet sich am besten das N II/N I-Verhältnis. Auch das Stickstoff-zu-Metallverhältnis im Plasma, gemessen an der Substratposition, eignet sich zur Korrelation mit

dem Stickstoff-zu-Metallverhältnis der Beschichtung. Diese Verhältnisse stiegen ebenso wie der Stickstoffgehalt der Beschichtungen mit ansteigender Pulsdauer an. Die einzige Ausnahme bildet hierbei die Beschichtung, die bei einer Pulsdauer von t_{on} = 160 µs abgeschieden wurde. Dies könnte in einer Prozessabweichung begründet sein. Die Peakleistung der HPPMS-Kathode sinkt mit einem steigenden Duty Cycle. Dieses Absinken kann mit einer zunehmend grobkolumnareren Struktur sowie einer sinkenden Eindringhärte korreliert werden. Da in den dargestellten Untersuchungen mit TiN ein Schichtsystem unter Beteiligung nur eines Metalls durchgeführt wurde, wird nachfolgend das Schichtsystem TiAlN untersucht, um zu untersuchen, welche Intensitätsverhältnisse zur Vorhersage der Metallverhältnisse in HPPMS-Prozessen geeignet sind. Die Peakleistung weist eine Korrelation zur Morphologie der Beschichtung sowie zur Eindringhärte auf.

6.2 TiAlN – OES-Analyse eines ternären Schichtsystems

In den Untersuchungen im Rahmen dieses Kapitels wird dem Schichtsystem Ti_2N das Element Al hinzugefügt, da industriell eingesetzte Schichtsysteme in der Regel ebenfalls mehrere Metalle beinhalten. Fortfolgend wird die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus Kapitel 6.1 hinsichtlich des Einflusses der Peakleistung der HPPMS-Kathode auf Morphologie und Eindringhärte sowie des N II/N I-Intensitätsverhältnisses auf den N-Gehalt der Beschichtungen überprüft. Durch die Beteiligung eines weiteren Metalls verändert sich die chemische Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas. Daher liegt der Fokus vor allem auf der Vorhersagegenauigkeit für den Metallanteil des Plasmas und der damit verbundenen Auswirkung auf unterschiedliche Kennwerte der Beschichtung. Da sich in Kapitel 6.1 das OES-Intensitätsverhältnis N II/N I als vielversprechend für die Korrelation mit dem N-Gehalt der Beschichtungen erwies, wird dieses Verhältnis in diesem Kapitel weiter betrachtet.

Prozessparameter und OES-Spektrallinien

Die Prozessparameter sind Tabelle 6.4 dargestellt. Die Pulsdauer wurde zu t_{on} = 40 µs gewählt, da hierbei in Kapitel 6.1 die höchste Peakleistung beobachtet wurde. Um die Auswirkungen der Frequenz auf die OES-Intensitäten und die Peakleistung zu untersuchen, wurde die Frequenz im Bereich f = 500 Hz bis f = 2.000 Hz mit Δf = 300 Hz variiert. Die Beschichtungszeit wurde angepasst, da mit einer sinkenden Frequenz die Depositionsrate abnimmt.

Tabelle 6.4: Prozessparameter der Untersuchungen der TiAlN-Prozesse in der CC800/9-Modell mit einem TiAl20-Target

Prozessparameter	Einheit	OES	Beschichtung
Prozess- und Reaktivgas	-	Ar & N_2	Ar & N_2
Rotationsgeschwindigkeit des Tisches ω_T	rpm	0	0
Heizleistung während Beschichtung P_H	W	0	3.000
Maximale Beschichtungstemperatur T_{max}	°C	k. A.	320 ± 5
Pulsdauer HPPMS-Kathode t_{on}	µs	40	40
Frequenz HPPMS-Kathode f	Hz	500; 800; 1.100; 1.400; 1.700; 2.000	
HPPMS-Kathodenleistung P	W	2.500	2.500
Argonfluss $j(Ar)$	sccm	200	200
Stickstofffluss $j(N_2)$	sccm	druckgeregelt	
Druck p	mPa	500	500
Biasspannung U_B	V	-100	-100
Beschichtungszeit t_D	min	-	169; 150; 132; 113; 95; 85
Duty Cycle τ		0,02; 0,03; 0,04; 0,06; 0,07; 0,08	

Der Aufbau innerhalb der Beschichtungsanlage erfolgte analog zu Kapitel 6.1. Die zur Auswertung der OES-Daten verwendeten Wellenlängen sind geordnet nach Kanal (K) in Tabelle 6.5 dargestellt. Die Messungen erfolgten am Target (T), in der Mitte (M) sowie am Substrat (S). Eine Detektion von zweifach ionisiertem Titan war für diese Untersuchungen nicht möglich. Daher ist dies nicht in Tabelle 6.5 aufgeführt.

Tabelle 6.5: Zur Auswertung der OES-Daten des TiAlN Prozesses verwendete Wellenlängen geordnet nach Messposition in nm

K	Ti I	Ti II	Al I	Al II	Ar I	Ar II	N I	N II	N_2 I	N_2 II
T	336,79	323,23	308,22	794,4	842,46	597,60	518,97	442,72	506,01	353,83
M	453,32	337,28	309,27	636,25	794,82	357,66	772,72	420,00	750,39	353,83
S	430,59	521,15	396,15	706,37	794,82	375,35	801,03	453,04	506,01	353,83

Peakleistung und plasmadiagnostische Untersuchungen

Für das Schichtsystem TiAlN wurden zunächst die Peakleistungen in Abhängigkeit der Frequenz untersucht. Es ist zu erkennen, dass die Peakleistung mit ansteigender Frequenz und somit abnehmendem Duty Cycle kontinuierlich abnimmt. Die Änderung der Peakleistung ist im Vergleich zu Kapitel 6.1 ausgeprägter, da sich bei niedrigen Duty Cyclen eine Änderung der Pulsparameter stärker auf die Peakleistung auswirkt. Eine mögliche Begründung für die Verschiebung bei $f = 2.000$ Hz im Vergleich zum Ti_2N-Prozess können die unterschiedlichen Messmethoden der Peakwerte von Strom- und Spannung der Einzelpulse sein. Die Peakleistung wurde in diesem Kapitel mittels eines in die OES integrierten HIPIMS-Moduls ermittelt und nicht durch die Anlagenkennwerte.

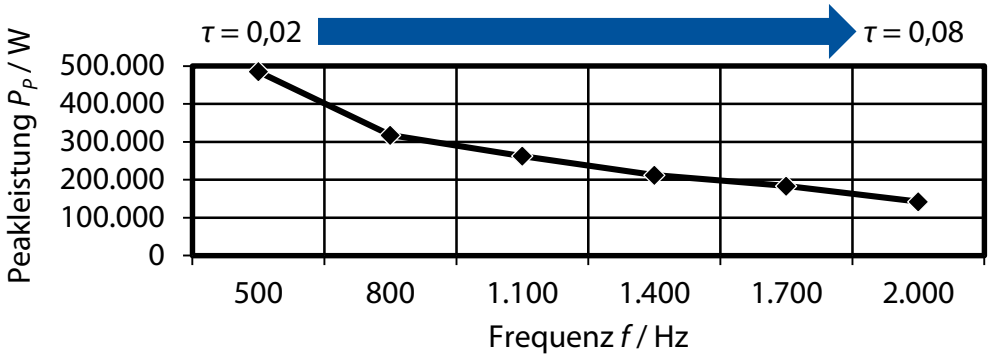


Abbildung 6.11: Peakleistungen der TiAlN-Prozesse in Abhängigkeit der Frequenz f bei $t_{on} = 40$ µs

Weiterhin wurden OES-Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Mit steigender Frequenz und somit steigendem Duty Cycle ist direkt vor dem Target, Abbildung 6.12 a), ein Anstieg des Al II/Al I-Verhältnis und ein Abfall des Ti II/Ti I-Verhältnis zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, das Aluminium eine niedrigere erste Ionisationsenergie von $E_i = 5{,}99$ eV im Vergleich zu Titan $E_i = 6{,}83$ eV besitzt. Da, wie in Kapitel 6.1 beobachtet, mit steigendem Duty Cycle die Peakleistung am Target abnimmt, sinkt damit auch die Energie, die in das Plasma eingebracht wird. Somit wird mit zunehmendem Duty Cycle zunehmend bevorzugt angeregtes Aluminium ionisiert.

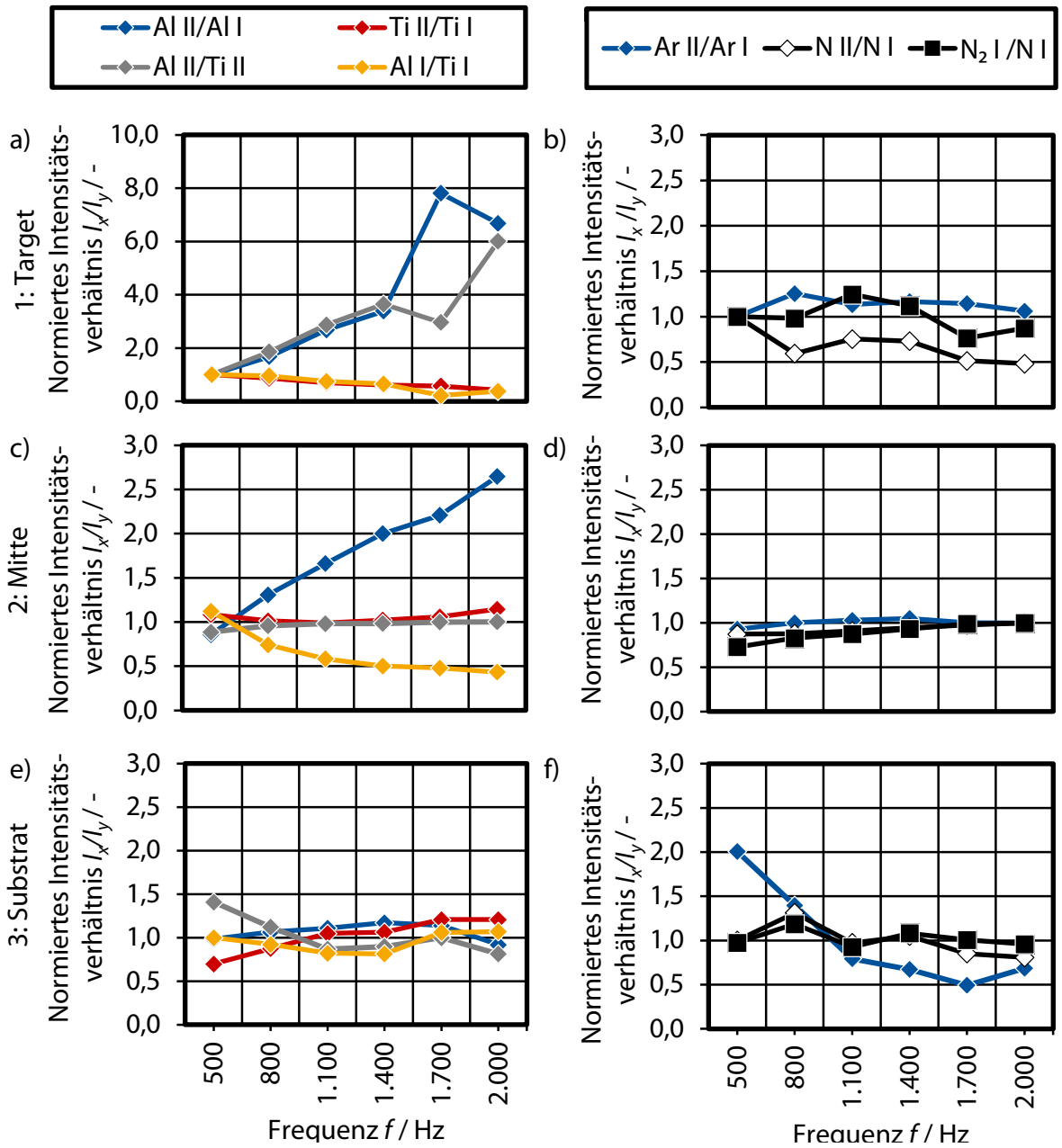


Abbildung 6.12: Ergebnisse der OES-Untersuchungen für unterschiedliche Verhältnisse der Metall- und Gasspezies vor dem Target, a), b) in der Mitte zwischen Target und Substrat, c), d) und vor dem Substrat, e), f)

Dies schlägt sich auch im Verhältnis Al II/Ti II nieder, das ebenfalls mit ansteigender Frequenz ansteigt. Der Abfall des Al II/Ti II-Verhältnisses bei gleichzeitigem Anstieg des Al II/Al I-Verhältnisses ist durch den Abfall der normierten Al II-Intensität an diesem Punkt zu begründen. Das Verhältnis Al II/ Al I steigt dennoch, da die normierte Intensität von Al I einen stärkeren Abfall zeigt im Vergleich zu Al II.

Insgesamt ist zu beobachten, dass das Al II/Al I- sowie das Al II/Ti II-Verhältnis stark erhöhte Werte von bis zu $I_x/I_y \approx 8{,}0$ am Target im Vergleich zur Mitte zwischen Target und Substrat sowie am Substrat aufweist. Für den Bereich zwischen Target und Substrat bleiben die Verhältnisse weitestgehend konstant. Einzig für Al II/Al I ist ebenfalls eine deutlich ansteigende Tendenz zu erkennen. Dies kann auf die unterschiedliche Kinetik der Ti- und Al-Ionen und Atome zurückgeführt werden. Während die Energie der neu erzeugten Ti-Ionen nicht ausreicht, um den Bereich des Targets zu verlassen, findet die Ionisation von Al in größerer Entfernung zum Target statt, und die neutralen Al-Atome können die Targetregion verlassen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits in [HSK23] gemacht. Direkt vor dem Substrat, Abbildung 6.12 e), ist eine Umkehr der Ionisationsverhältnisse der Metallspezies zu beobachten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit sinkender Peakleistung weniger Titan in Kathodennähe ionisiert wird und daher den Kathodenbereich verlassen kann. Hierdurch findet die Ionisation des Titans ebenfalls erst in Substratnähe statt. In der Folge fällt das Verhältnis Al II/Ti II ab. Für das Verhältnis von angeregtem Al zu angeregtem Ti, Al I/Ti I, ist an der Kathode sowie vor dem Substrat eine fallende Tendenz mit einer steigenden Frequenz zu erkennen. Vor dem Substrat ist kein systematisches Verhalten des Al I/Ti I-Verhältnisses zu beobachten. Für die Verhältnisse der Gasspezies sind im Bereich der Kathode sowie in der Mitte zwischen Kathode und Substrat keine signifikanten Änderungen zu identifizieren. Lediglich im Bereich vor dem Substrat ist ein signifikanter Abfall des Ar II/Ar I-Verhältnisses mit steigender Frequenz zu erkennen. Dies steht in guter Korrelation zu der Beobachtung, dass im Bereich des Substrates kein vergleichbar starker Anstieg für das Verhältnis von Al II/Al I stattfindet wie im Bereich des Targets sowie zwischen Target und Substrat. Dies resultiert aus einer abnehmenden Elektronendichte mit zunehmendem Abstand vom Target. Für das N II/N I-Verhältnis, das für das Schichtsystem Ti_2N ein guter Indikator für den N-Gehalt der Beschichtungen war, fällt auf, dass dies im Bereich des Substrates mit einer Ausnahme zwischen $f = 1.700$ Hz und $f = 2.000$ Hz keinen durchgehenden Abfall bzw. Anstieg zeigt. Im Bereich der Kathode zeigt das N II/N I-Verhältnis ein abfallendes Verhalten, während es zwischen Target und Substrat einen leichten Anstieg aufweist. Daher ist, gemäß den Beobachtungen aus Kapitel 6.1, von einem annähernd identischen Stickstoffgehalt aller Beschichtungen auszugehen.

Abbildung 6.13 stellt das Verhältnis der angeregten und einfach ionisierten Al- zu Ti-Spezies sowie das Verhältnis der angeregten und einfach ionisierten Stickstoffspezies zu angeregten und einfach ionisierten Metallspezies dar. Für das Al/Ti-Verhältnis im Plasma ist am Target sowie

in der Mitte zwischen Target und Substrat keine signifikante Änderung mit steigender Frequenz zu erkennen. Einzig vor dem Substrat ist ein Abfall des Al/Ti-Verhältnisses mit steigender Frequenz im Plasma zu erkennen. Lediglich f = 1.700 Hz stellt einen Ausreißer dieses Trends dar. Dieser kann auf einen Anstieg des normierten Al I-Verhältnisses bei diesen Frequenzen zurückgeführt werden. Das N/Me-Verhältnis des Plasmas zeigt am Target und in der Mitte zwischen Target und Substrat ein ansteigendes Verhalten, während das Verhältnis am Substrat bis auf geringere Schwankungen nahezu keine systematische Tendenz aufweist.

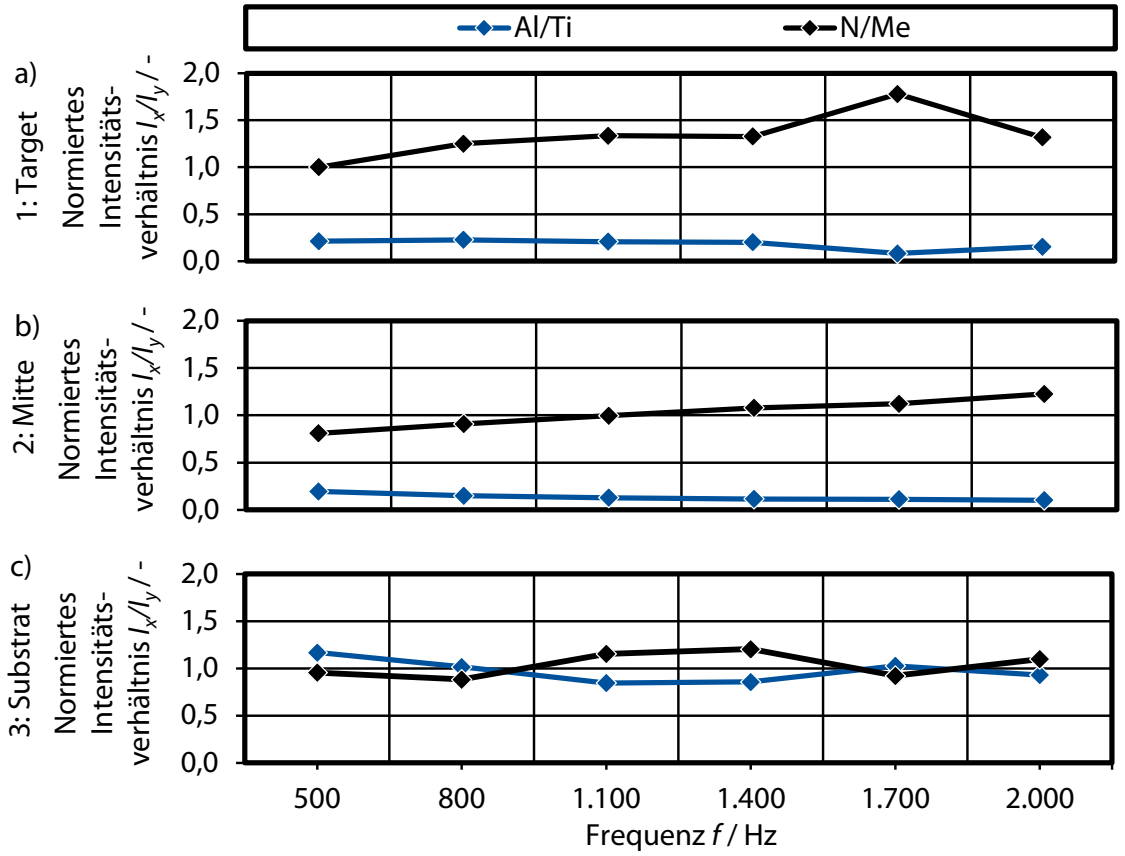


Abbildung 6.13: Verhältnisse der angeregten und einfach ionisierten Al- zu Ti-Spezies sowie das Verhältnis von angeregten und einfach ionisierten Stickstoffspezies zu Metallspezies in Abhängigkeit der Frequenz f

Schichtcharakterisierung

Im Anschluss an die plasmadiagnostischen Auswertungen fand eine Charakterisierung der abgeschiedenen Beschichtungen statt. Abbildung 6.14 zeigt die Bilder der REM-Untersuchungen.

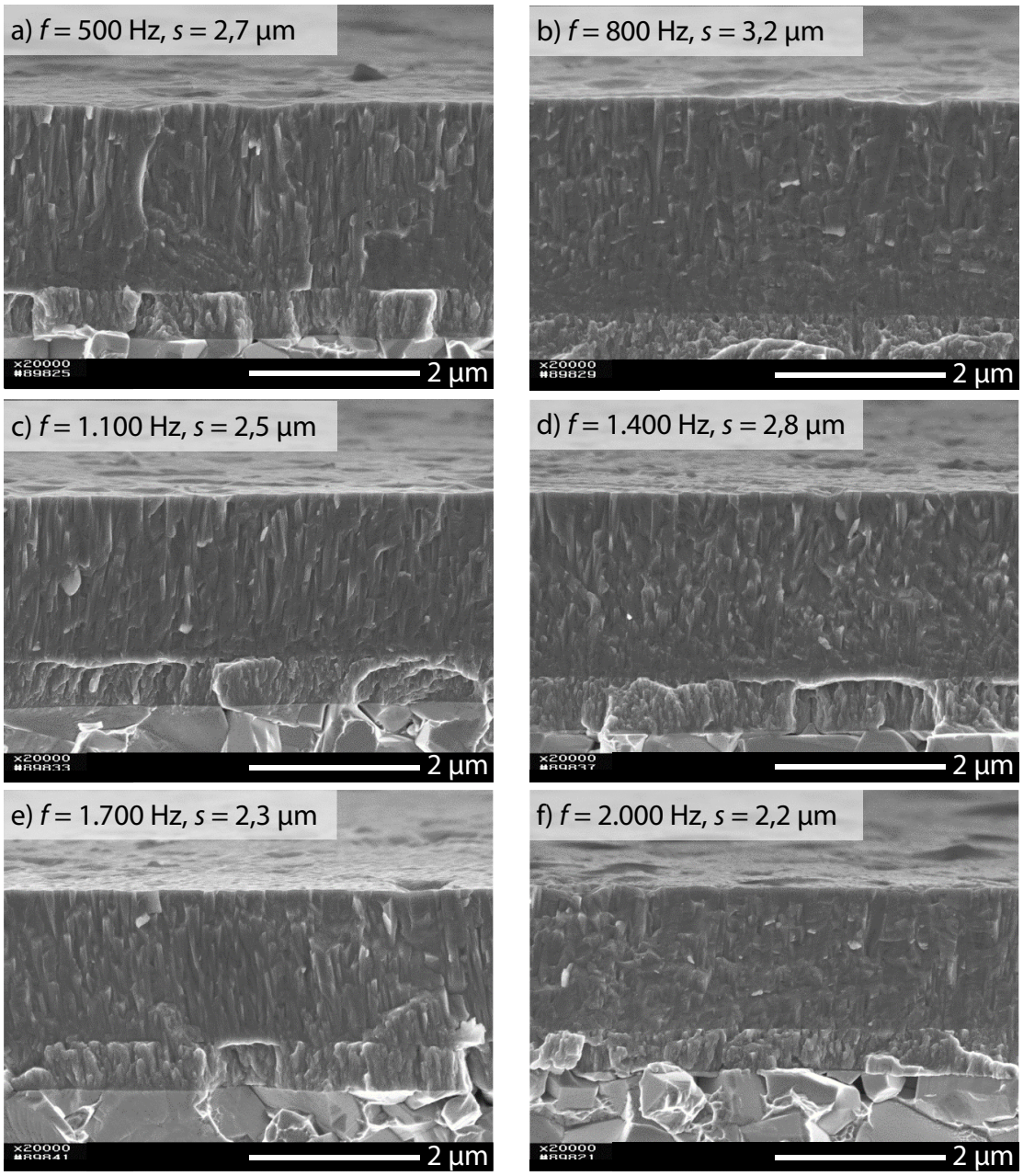


Abbildung 6.14: REM-Querbruchaufnahmen der TiAlN-Beschichtungen in Abhängigkeit der Frequenz *f* auf WC-Co-Substraten

Die REM-Bilder zeigen keine signifikante Änderung der Morphologie mit einer Abnahme der Peakleistung. Um die Morphologie quantifizierbar zu beschreiben und nicht auf subjektive Betrachtungen zurückgreifen zu müssen, könnte künftig die Dichte der Beschichtungen bestimmt und mit der Peakleistung korreliert werden. Durch die Korrelation der Beschichtungszeit mit der Schichtdicke wurden ebenfalls die Depositionsraten der Beschichtungen bestimmt. Die Depositionsraten sind in Abbildung 6.15 dargestellt.

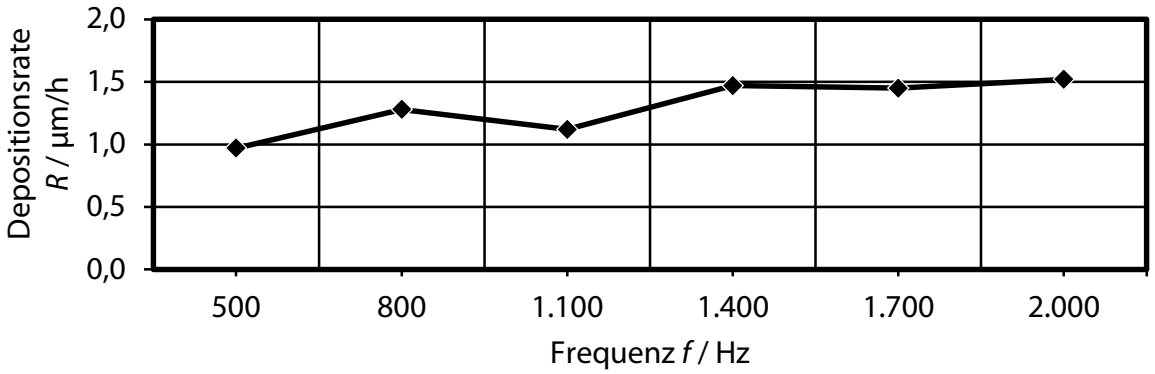


Abbildung 6.15: Depositionsraten der abgeschiedenen TiAlN-Schichten in Abhängigkeit der Frequenz f

Mit ansteigender Frequenz nimmt auch die Depositionsrate degressiv zu. Dies kann durch die sinkende Peakleistung und damit durch eine Annäherung an den dcMS-Prozess erklärt werden. Zunächst erfolgt ein Anstieg der Depositionsrate zwischen $f = 500$ Hz und $f = 1.400$ Hz. Zwischen $f = 1.400$ Hz und $f = 2.000$ Hz bleibt die Depositionsrate weitestgehend konstant. Neben der Analyse der Morphologie und Depositionsrate wurden ebenfalls der arithmetische Mittenrauwert sowie die gemittelte Rautiefe untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Wie in Kapitel 6.1 dargestellt, hat die Peakleistung einen starken Einfluss auf die Rauigkeit der Beschichtung und insbesondere den Ra-Wert. Die Rauigkeit ihrerseits ist ein wichtiger Faktor beim Einsatz von PVD-Schichten. So werden zur Abformung optischer Komponenten PVD-Schichten mit geringer Rauigkeit benötigt, um Defekte zu vermeiden. In der Zerspanung führen PVD-Schichten mit einer hohen Rauigkeit zu geringeren Oberflächengüten der bearbeiteten Werkstoffe.

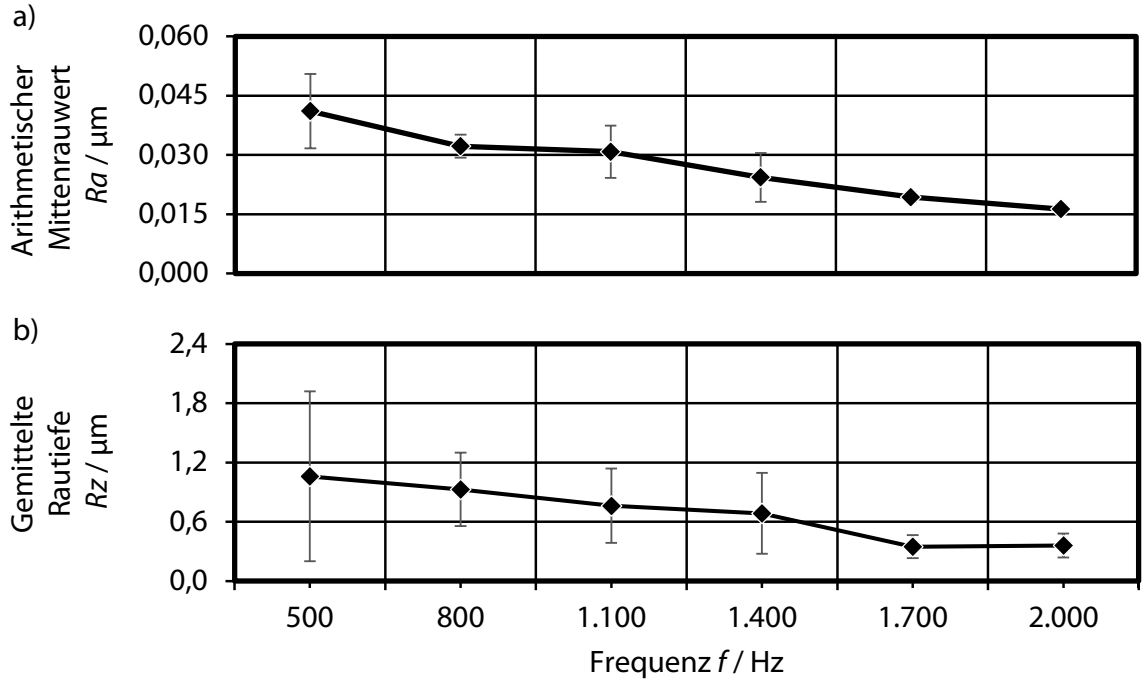


Abbildung 6.16: Frequenzabhängiger arithmetischer Mittenrauwert *Ra*, a) sowie die gemittelte Rautiefe *Rz*, b) der TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten

Es zeigt sich, im Gegensatz zu den Ti_2N-Schichten aus Kapitel 6.1, ein Abfall des *Ra*-Wertes mit fallender Peakleistung. Eine Erklärung für den Unterschied zu den Rauigkeitswerten der Ti_2N-Schichten könnte das Al II/Ti II-Verhältnis sein. Während am Substrat für niedrigere Frequenzen das Al II/Ti II-Verhältnis hoch ist, fällt es zu $f = 2.000$ Hz ab. Hierdurch kommt es zu einem zunehmenden Beschuss mit schwereren Ti-Ionen, die zu einer Einglättung der Beschichtung beitragen. Daher scheint der Effekt des Substratbeschusses mit schweren Ti-Ionen den Effekt der zunehmenden Rauigkeit durch eine sinkende Peakleistung zu überlagern. Der *Rz*-Wert ist im Rahmen der Standardabweichung für alle Beschichtungen vergleichbar. Um zu untersuchen, inwieweit die Verhältnisse der Plasmaspezies vor dem Substrat auf die Schichtchemie übertragbar sind, wurden Untersuchungen mittels ESMA durchgeführt. Tabelle 6.6 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle 6.6: Chemische Zusammensetzung der TiAlN-Schichten

Frequenz f / Hz	Ti-Gehalt x_{Ti} / At.-%	Al-Gehalt x_{Al} / At.-%	N-Gehalt x_N / At.-%	Me-Gehalt
500	26,2	19,5	54,3	$(Ti_{57}Al_{43})N$
800	27,2	18,8	54,0	$(Ti_{59}Al_{41})N$
1.100	27,6	17,9	54,5	$(Ti_{61}Al_{39})N$
1.400	29,3	17,3	53,4	$(Ti_{63}Al_{37})N$
1.700	29,3	17,1	53,6	$(Ti_{63}Al_{37})N$
2.000	28,9	16,9	54,2	$(Ti_{63}Al_{37})N$

Vergleicht man die OES-Untersuchungen aus Abbildung 6.13 mit der Schichtchemie, so zeigt das OES-Intensitätsverhältnis Al/Ti im Beschichtungsplasma für die Substratposition eine gute Korrelation zur Schichtchemie. Sowohl im Beschichtungsplasma als auch in der Beschichtung ist ein Anstieg des Al-Gehalts mit einem Anstieg der Peakleistung zu beobachten. Gemäß Abbildung 6.12 wird dieses Verhältnis primär vom Al II/Ti II-Verhältnis beeinflusst, da in Abbildung 6.12 e) das Al I/Ti I-Verhältnis für eine Frequenz von $f = 1.700$ sowie $f = 2.000$ ansteigt, was für die Schichtchemie nicht der Fall ist. Für das Al/Ti-Verhältnis im Plasma zeigt sich ebenfalls, dass dies nur bedingt für die Prognose des Al/Ti-Verhältnisses der Beschichtung geeignet ist. Dies lässt darauf schließen, dass für eine Korrelation der Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas mit der Schichtchemie vor allem die ionisierten Metallspezies von Relevanz sind, da eine Überlagerung mit den angeregten Metallspezies zu einer Änderung des Trends führt. Für die Schichtchemie zeigt sich, wie für das Al II/Ti II-Verhältnis, ein Abfall des Aluminium-zu-Titanverhältnisses mit zunehmender Frequenz. Analog zu den OES-Untersuchungen ist zunächst ein sichtbarer Abfall zwischen $f = 500$ Hz und $f = 1.100$ Hz erkennbar. Zwischen $f = 1.400$ Hz und $f = 2.000$ Hz bleibt das Verhältnis der Schichtchemie x_{Al}/x_{Ti} annähernd konstant. Die Ursache ist der hohe Titananteil des TiAl20-Targets. Obwohl Aluminium eine geringere Ionisationsenergie hat, überwiegt ab einer Frequenz von f = 1.400 Hz der Einfluss der erhöhten Anzahl von Titanspezies im Plasma. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch die reduzierte Peakleistung weniger Titan im Kathodenbereich ionisiert wird. Dadurch können die neutralen Titanspezies den Kathodenbereich verlassen und zum Substrat gelangen, wo sie vermehrt zur Schichtbildung beitragen. Bezogen auf den Stickstoffgehalt der Beschichtung lässt sich kein klarer Trend identifizieren. Hier ist, wie es analog zum N II/N I-Verhältnis in Abbildung 6.12 f) zu erwarten war, keine klare Tendenz zu

erkennen. Dies wurde ebenfalls durch Abbildung 6.13 c) bestätigt. Auch hier zeigte sich für das Verhältnis von Stickstoff zu Metall an der Substratposition im Beschichtungsplasma ein annähernd konstantes Verhalten und damit keine klare Tendenz.

Es wurde ebenfalls der Einfluss der Peakleistung auf die Eindringhärte untersucht. Gemäß Abbildung 6.17 nimmt die Eindringhärte mit zunehmender Frequenz und somit auch abnehmender Peakleistung ab. Dies ist auf die höhere Ionisation bei höheren Peakleistungen zurückzuführen. Für den Eindringmodul ist mit zunehmender Frequenz nur eine leichte Abnahme zu beobachten.

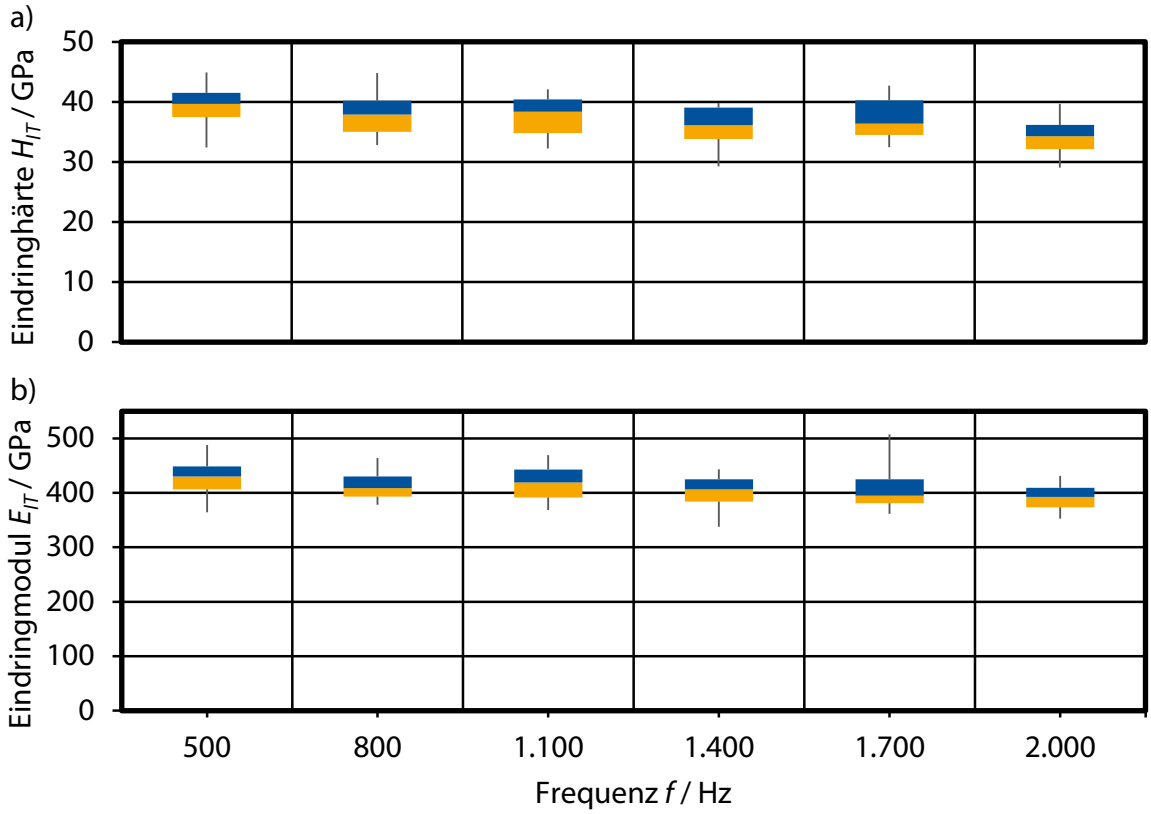


Abbildung 6.17: Eindringhärte H_{IT} a) und Eindringmodul E_{IT}, b) der TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten

Zwischenfazit

In diesem Kapitel sollte gemäß **F2** geprüft werden, ob für ein Schichtsystem mit mehreren Metallspezies eine Korrelation von OES-Daten und der Schichtchemie für den Metallgehalt hergestellt werden kann. In Ergänzung zu den Erkenntnissen aus Kapitel 6.1 konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass auch für Schichtsysteme mit mehreren beteiligten chemischen Elementen das Verhältnis von N II/N I im Plasma an der Substratposition als Indikator für die Entwicklung des Stickstoffgehalts der Beschichtung in Abhängigkeit der Frequenz genutzt werden kann. Weiterhin kann das Stickstoff-zu-Metallverhältnis im Beschichtungsplasma mit dem Stickstoffgehalt der Beschichtungen korreliert werden. Eine weitere Erkenntnis gemäß **F2** ist, dass für die Vorhersage des Al/Ti-Verhältnisses der TiAlN-Schichten in reinen HPPMS-Prozessen das Verhältnis von einfach ionisiertem Al zu einfach ionisierten Ti geeignet ist. Die Substratposition zur Messung der OES-Intensitätsverhältnisse zeigte auch in diesem Kapitel die beste Korrelation zur Schichtchemie. Die Peakleistung hingegen ist ein guter Indikator für die Depositionsrate sowie die Eindringhärte. Trotz einer Abnahme der Peakleistung zeigten die TiAlN-Schichten einen abnehmenden Ra-Wert. Dies ist auf eine Überlagerung des Effektes der Peakleistung mit dem Einfluss von schweren Ti-Ionen, die zur Schichtbildung beitragen, zurückzuführen. Daher sollten für die Korrelation der Peakleistung mit der Rauigkeit ebenfalls entsprechende OES-Verhältnisse herangezogen werden. Für die Korrelation der Peakleistung mit der Morphologie der Beschichtungen sollte zukünftig die Dichte der Beschichtungen bestimmt werden, da eine subjektive Korrelation mit REM-Aufnahmen nicht ausreichend ist.

7 Prozessüberwachung industrieller Beschichtungsprozesse mittels OES

Die bisherigen Untersuchungen fanden auf der Anlage CC800/9-Modell statt. Hierbei wurde jedoch ausschließlich mit einer HPPMS-Kathode ohne Rotation gearbeitet. Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist es daher zu überprüfen, ob es auf Basis der kontinuierlichen Aufnahmen von OES-Intensitäten und der Bildung von OES-Intensitätsverhältnissen möglich ist, Rückschlüsse auf Schichteigenschaften in industriellen dcMS/HPPMS zu ziehen. Die Überprüfung ist charakterisiert durch die Hinzunahme einer Tischrotation und die simultane Verwendung mehrerer Kathoden, wie sie in industriellen Batchprozessen üblich ist. In einem weiteren Schritt wird eine Erhöhung der Prozesstemperatur vorgenommen. Zum einen soll in Anlehnung an Kapitel 6.2 und gemäß **F3** das Al II/Ti II-Verhältnis des Plasmas mit dem x_{Al}/x_{Ti}-Verhältnis der Beschichtung für einen dcMS/HPPMS-Prozess korreliert werden. Die Untersuchungen in Kapitel 6.2 für einen TiAlN-Prozess ergaben keinen signifikanten Einfluss der Frequenz auf das OES-Intensitätsverhältnis N II/N I bzw. das Verhältnis von Stickstoff-zu-Metallspezies. Dieses Verhältnis weist eine gute Korrelation zum Stickstoffgehalt der Beschichtung auf. Daher wird auch in diesem Kapitel kein signifikanter Einfluss der Frequenz auf den Stickstoffgehalt der Beschichtungen erwartet und im Rahmen der folgenden Untersuchungen der Fokus auf die Metallspezies gelegt. Weiterhin kann es gemäß dem Stand der Technik insbesondere in hochenergetischen HPPMS-Plasmen zu Mikroarcs kommen. Diese sorgen unter anderem für eine reduzierte Oberflächengüte. Gemäß **F4** sollen durch ein OES-Prozessmonitoring Mikroarcs identifiziert werden. Im Weiteren soll geprüft werden, ob den Mikroarcs einer Änderung der Oberflächengüte zugeordnet werden können.

7.1 OES-Untersuchungen bei Tischrotation für einen TiAlN-Prozess

Die im Folgenden präsentierten Untersuchungen unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten zu den ersten beiden Untersuchungsreihen. Durch die Erhöhung der beteiligten Kathodenanzahl erhöht sich die Komplexität des Beschichtungsprozesses deutlich. Zum anderen wird eine Tischrotation verwendet. Diese nachfolgend dargestellten Untersuchungen fanden in der industriellen Beschichtungsanlage CemeCon CC800/9-HPPMS statt. In der dargestellten Untersuchungsreihe wurden die OES-Untersuchungen zunächst über einen Zeitraum von $t \approx 150\,\mathrm{s}$ durchgeführt. Die Zeit der OES-Untersuchung wurde zunächst begrenzt, da diese Art der zeitaufgelösten Untersuchung, wie bereits im Lösungsansatz beschrieben, enorme Datenmengen erzeugt und zunächst die Sinnhaftigkeit einer zeitaufgelösten OES-Messung geprüft werden sollte. Anhand dieser Untersuchungen sollten OES-

Intensitätsverhältnisse identifiziert werden, die sich für eine OES-Prozessüberwachung unter industriellen Bedingungen zur Beurteilung der Prozessstabilität eignen.

Prozessparameter und OES-Spektrallinien

Die OES-Messungen wurden bei den maximalen Kathodenleistungen gemäß Tabelle 7.1 durchgeführt. Die Schichtabscheidung fand unter Anwendung einer Zweifachrotation der Substrate statt. Für die Beschichtung sind die maximalen Kathodenleistungen zur Abscheidung der Deckschicht angegeben. Das Rampen der Kathoden auf diese Leistungen fand in ΔP = 500 W-Schritten alle t = 10 s statt und wird daher hier nicht dargestellt.

Tabelle 7.1: Prozessparameter der TiAlN-Beschichtungen in der CC800/9-HPPMS

Prozessparameter	Einheit	OES	Beschichtung
Prozess- und Reaktivgas	-	Ar & N_2	Ar & N_2
Rotationsgeschwindigkeit des Tisches ω_T	rpm	1	1
Heizleistung während Beschichtung P_H	W	0	4.000
Maximale Beschichtungstemperatur T_{max}	°C	k. A.	485 ± 5
Pulsdauer HPPMS-Kathoden t_{on}	µs	40	40
Frequenz der HPPMS-Kathoden f	Hz	500; 2.000	500; 2.000
$HPPMS_1$-Kathodenleistung P_{HPPMS1}	W	4.000	4.000
$HPPMS_2$-Kathodenleistung P_{HPPMS2}	W	6.000	6.000
$dcMS_{1,3,4}$-Kathodenleistung $P_{dcMS1,3,4}$	W	5.000	5.000
$dcMS_2$-Kathodenleistung P_{dcMS2}	W	3.000	3.000
Argonfluss $j(Ar)$	sccm	200	200
Stickstoffffluss $j(N_2)$	sccm	druckgeregelt	
Druck p	mPa	540	540
Biasspannung U_B	V	-70	-70
Beschichtungszeit t_D	min	-	81; 76
Duty Cycle τ		0,02; 0,08	0,02; 0,08

Das Anlagensetup einschließlich der Rotationsrichtung der Substrate für die nachfolgenden Untersuchungen ist in Kapitel 4 dargestellt. Für den Prozess werden drei unterschiedliche Zusammensetzungen der Targets verwendet. Die Kollimatoren der OES wurden mit speziell

gefertigten Blechen so positioniert, dass ihre Sichtlinie unmittelbar vor den Substraten lag. Um eine Beschädigung der Lichtleitfasern des OES zu vermeiden, wurde die Beschichtungstemperatur während der plasmadiagnostischen Messungen zu $P_H = 0$ W gewählt. Ein OES-Monitoring mit aktivierter Heizleistung war zum Zeitpunkt der Untersuchungen für die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse nicht möglich, da noch keine Hochtemperaturlichtleitfasern zur Verfügung standen. Die zur Auswertung der OES-Daten verwendeten Wellenlängen sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Tabelle 7.2: Messbereich der OES für die in diesem Kapitel relevanten Metallspezies

Plasmaspezies	Messbereich / nm
Ti I	452 - 454
Ti II	335 - 339
Al I	394 - 397
Al II	762 - 765

Es sind Wellenlängenbereiche angegeben, da die Software des PLASUS EMICON SA für zeitaufgelöste Untersuchungen von Prozessen auf Wellenlängenbereiche und nicht auf Einzelintensitäten zurückgreift. Der Wellenlängenbereich wurde so gewählt, dass der gemäß Kapitel 5.2 gewählte Peak für das jeweilige Element in diesem Bereich enthalten ist. Die OES-Messungen wurden nach den Rampen im Bereich des konstanten Leistungsbereichs der Kathoden durchgeführt.

Peakleistung und plasmadiagnostische Untersuchungen

Tabelle 7.3 zeigt den Einfluss der Frequenz auf die Peakleistung der beiden HPPMS-Kathoden. Die Peakleistung der $HPPMS_2$-Kathode ist höher im Vergleich zur $HPPMS_1$-Kathode, da die eingestellte mittlere Leistung höher ist. Mit steigender Frequenz ist eine Abnahme der Peakleistung zu erkennen. Jedoch findet mit zunehmender Frequenz eine Annäherung der Peakleistungen der beiden HPPMS-Kathoden statt. Dies hängt, wie in Abbildung 2.5 im Stand der Technik dargestellt, damit zusammen, dass sich mit steigender Frequenz die Anzahl der Einzelpulse erhöht und die Peakhöhe abnimmt. Auffällig für die Peakleistungen ist die erhöhte Standardabweichung bei $f = 500$ Hz. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit keine Erklärung gefunden. Dieser Effekt könnte jedoch das Auftreten von Mikroarcs begünstigen.

Tabelle 7.3: Peakleistung der TiAlN-Prozesse in Abhängigkeit der eingestellten Frequenz f der HPPMS-Kathoden bei t_{on} = 40 µs

Frequenz f / Hz	Peakleistung HPPMS$_1$ P_P / W	Peakleistung HPPMS$_2$ P_P / W
500	410.615 ± 43.317	730.360 ± 12.244
2.000	136.654 ± 1.505	212.481 ± 2.777

Abbildung 7.1 stellt das Al II/Ti II-Verhältnis für eine Frequenz von f = 500 Hz dar. Für das Al II/Ti II-Verhältnis ist für alle Kathoden ein annähernd konstantes Verhalten des Al II/Ti II-Intensitätsverhältnisses zu beobachten. Einzig vor der dcMS$_3$-Kathode sind stärkere Schwankungen des Intensitätsverhältnisses erkennbar. Ebenso sind lokale Maxima der Kurve erkennbar, die aus dem Vorbeikommen der Satelliten vor den Kathoden resultieren. Diese weisen eine höhere Oberfläche im Vergleich zu den Probenhaltern auf und ziehen daher mehr Ionen an. Da drei Satelliten auf dem Substrattisch montiert waren und die Rotationsgeschwindigkeit ω_T = 1 rpm betrug, sind drei lokale Maxima pro Minute erkennbar. Da auch vor den Kathoden, auf denen nur Ti-Targets montiert waren, Al-Ionen detektiert wurden, ist davon auszugehen, dass sich Al-Ionen und Al-Atome in die Targetregionen benachbarter Targets bewegen. Das stark erhöhte Al II/Ti II-Intensitätsverhältnis vor der dcMS$_3$-Kathode könnte daraus resultieren, dass sich Al-Ionen von der HPPMS$_1$-Kathode, auf der ein TiAl48-Target montiert war, herüber bewegen. Dies steht ebenfalls in guter Korrelation zu den Beobachtungen von [HSK23]. Gemäß diesen Beobachtungen kann für die vorliegenden Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass Al die Targetregion verlassen kann und erst in einiger Entfernung zum Target ionisiert wird. Al-Atome bewegen sich von der HPPMS$_1$-Kathode herüber zur dcMS$_3$-Kathode und werden dort ionisiert. Da auf der dcMS$_3$-Kathode ein Ti-Target montiert war und Ti eine höhere erste Ionisationsenergie als Aluminium hat, werden die Al-Atome, die sich herüberbewegt haben, bevorzugt ionisiert. Unter Berücksichtigung des Duty Cycles von D = 0,02 der HPPMS-Kathoden ergibt sich ein über alle Kathoden gemitteltes Al II/Ti II-Verhältnis von $M_T \approx$ 1,53.

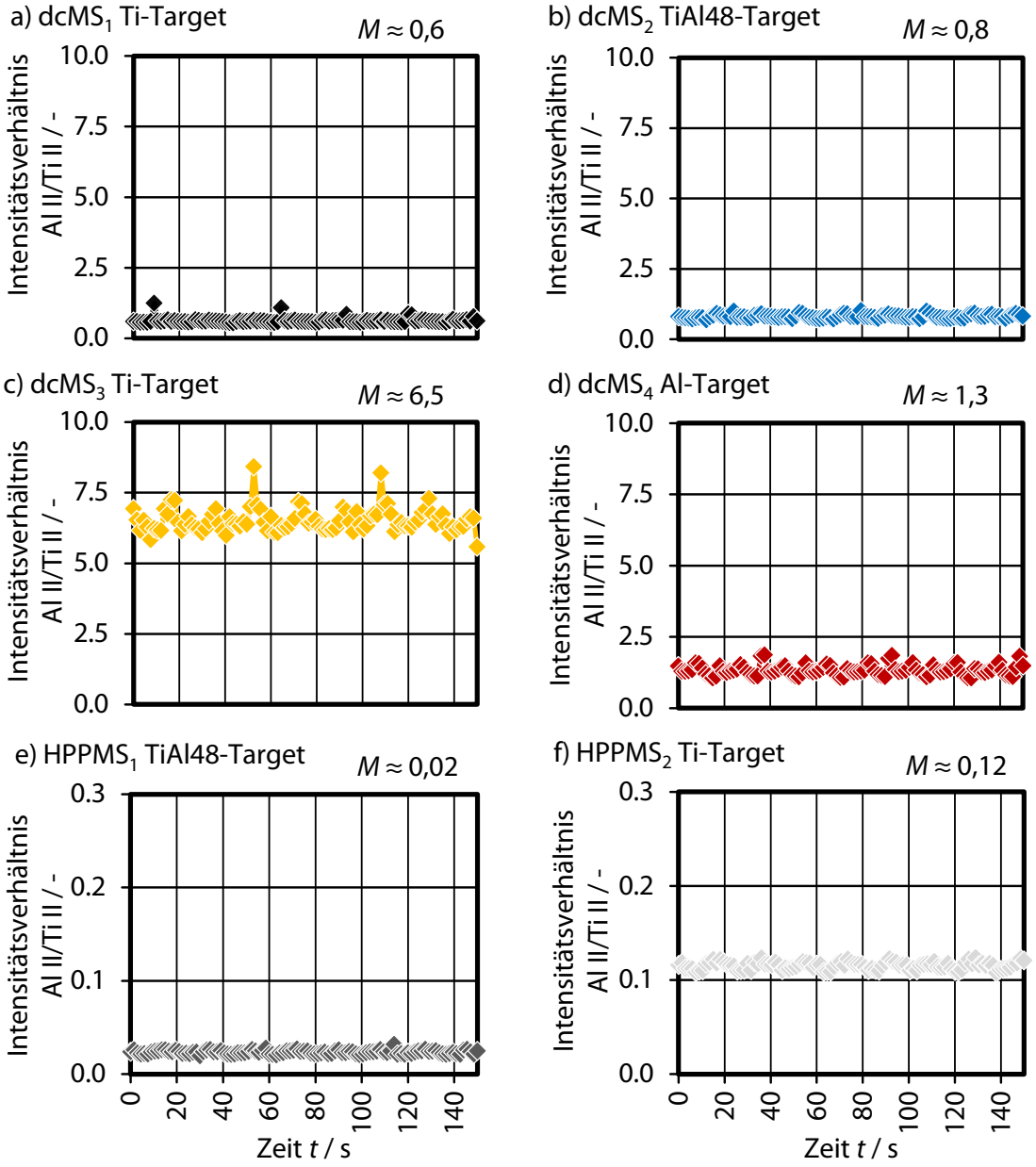


Abbildung 7.1: Al II/Ti II-Intensitätsverhältnis vor den unterschiedlichen Kathoden für eine Frequenz von f = 500 Hz mit angegebenen Mittelwerten M der Intensitätsverhältnisse vor den Kathoden

Abbildung 7.2 stellt das Al II/Ti II-Verhältnis für eine Pulsfrequenz von f = 2.000 Hz dar. Die Verläufe des Intensitätsverhältnisses ähneln den Verläufen aus Abbildung 7.1. Einzig vor den HPPMS-Kathoden ist eine Erhöhung des Intensitätsverhältnisses im Vergleich zu einer Frequenz von f = 500 Hz zu erkennen. In Kapitel 6.2 war ein umgekehrtes Verhalten beobachtet worden.

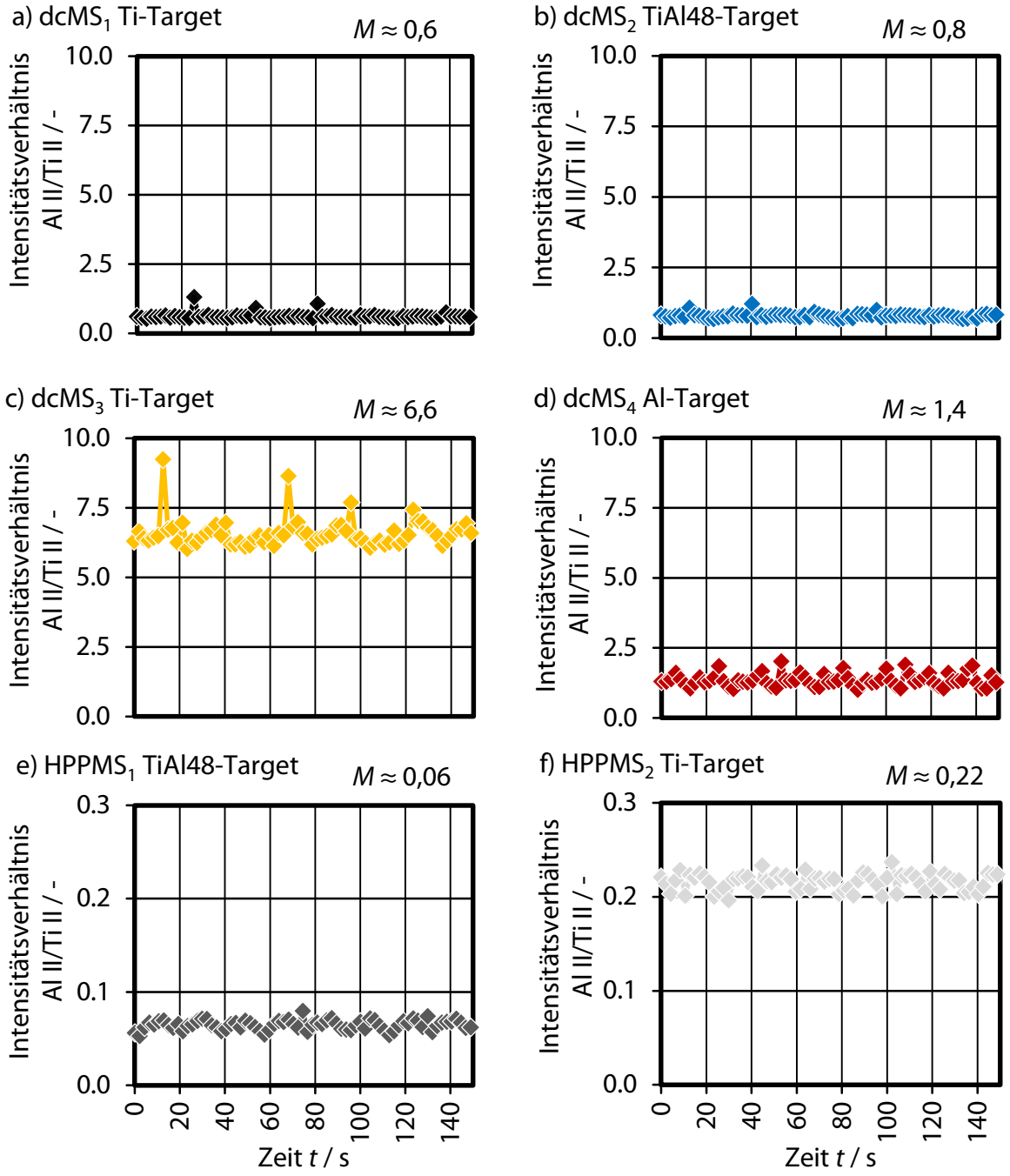


Abbildung 7.2: Al II/Ti II-Intensitätsverhältnis vor den unterschiedlichen Kathoden für eine Frequenz von $f = 2.000$ Hz

Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, dass durch das dcMS-Plasma Elektronen an der HPPMS-Kathode zur Verfügung gestellt werden. Hierdurch findet im Vergleich zu einem reinen HPPMS-Prozess auch bei höheren Frequenzen noch eine erhöhte Ionisation von Titan statt, was dazu führt, dass weniger Titan das Substrat erreicht. Zukünftige Untersuchungen

mittels einer Multipolresonanzsonde (MRP) könnten den Einfluss der Elektronenverteilung in dcMS/HPPMS-Prozessen untersuchen. Der Mittelwert des Al II/Ti II-Verhältnisses aller Kathoden erhöht sich im Vergleich zu einer Frequenz von $f = 500$ Hz der HPPMS-Kathoden nur leicht auf $M_T \approx 1{,}57$ für $f = 2.000$ Hz. Daher ist keine signifikante Änderung der chemischen Zusammensetzung mit einer Abnahme der Peakleistung der HPPMS-Kathoden zu erwarten.

Abbildung 7.3 stellt das Ti II/Ti I-Verhältnis dar. Das Al II/Al I-Verhältnis ist hier nicht dargestellt, da es überwiegend keine signifikanten Unterschiede im zeitlichen Verlauf für $f = 500$ Hz und $f = 2.000$ Hz zeigte. Einzig vor der $dcMS_4$- und $HPPMS_1$-Kathode konnte für das Ti II/Ti I-Intensitätsverhältnis ein auffälliges Verhalten beobachtet werden

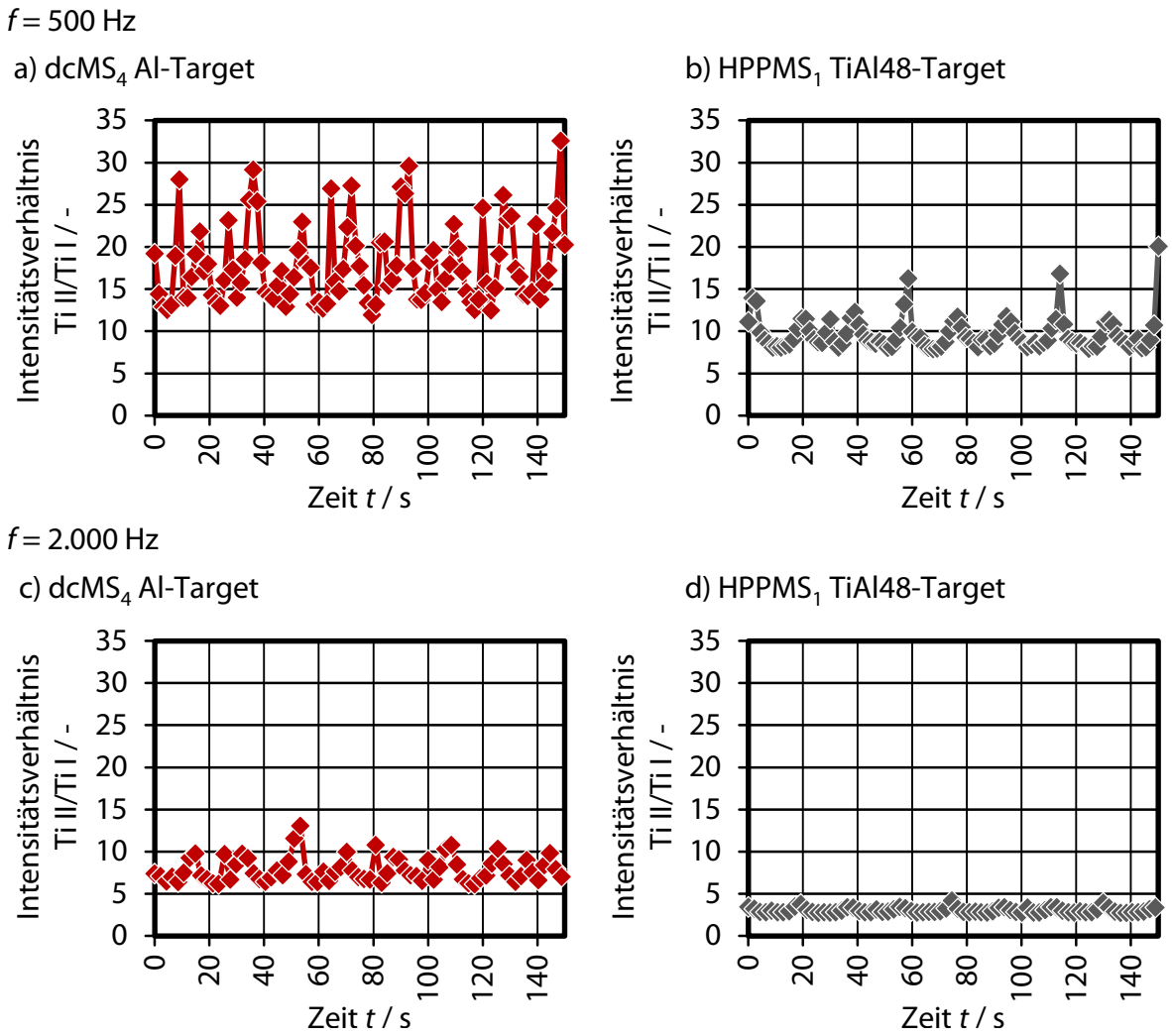


Abbildung 7.3: Ti II/Ti I-Intensitätsverhältnis vor den unterschiedlichen Kathoden für eine Frequenz von $f = 500$ Hz bzw. $f = 2.000$ Hz

Für das Al II/Al I-Verhältnis konnten für diese Kathoden keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Bei einer Frequenz von $f = 500$ Hz, Abbildung 7.3 a) und b), sind vermehrt Schwankungen des Ti II/Ti I-Verhältnisses zu beobachten. Die Peaks dieser Schwankungen weisen Werte auf, die signifikant vom Mittelwert abweichen. Dieses Verhalten könnte auf Mikroarcs zurückzuführen sein. Daher sollte in weiteren Untersuchungen das Langzeitverhalten des Ti II/Ti I-Verhältnisses betrachtet werden, um zu beobachten, ob die überhöhten Ti II/Ti I-Verhältnisse für eine hohe Peakleistung eine singuläre Erscheinung sind oder systematisch auftreten.

Schichtcharakterisierung

Abbildung 7.4 zeigt die REM-Querbruchaufnahmen der Beschichtungen. Die Schichtdicke zeigt keine Zunahme mit steigender Pulsfrequenz. Dies kann auf den dominanten Einfluss der dcMS-Kathoden zurückgeführt werden. Diese verfügen über einen wesentlich größeren Einfluss auf die Depositionsrate, da die Duty Cycle der HPPMS-Kathoden vergleichsweise gering sind. Auch für die Morphologie zeigt sich kein signifikanter Einfluss der Peakleistung der HPPMS-Kathoden.

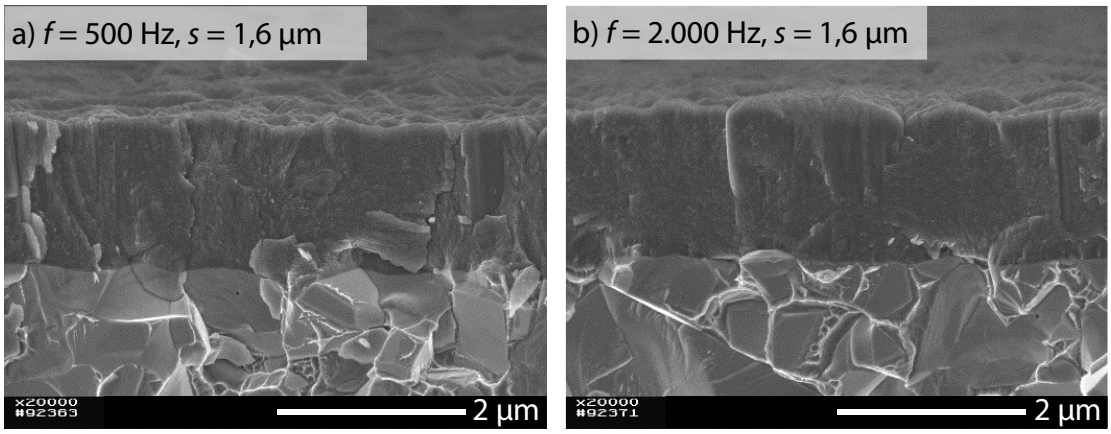


Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen der TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten

Tabelle 7.4 stellt den *Ra*- und *Rz*-Wert in Abhängigkeit der Frequenz dar. Es ist zu erkennen, dass die Beschichtung, die mit einer Frequenz von $f = 2.000$ Hz abgeschieden wurde, eine geringere Rauigkeit aufweist. Eine mögliche Begründung hierfür liegt darin, dass für eine Frequenz $f = 500$ Hz gemäß Abbildung 7.3 überhöhte Ti II/Ti I-Verhältnisse auftraten, was auf

das Auftreten von Mikroarcs hindeuten könnte. Hierdurch kommt es zu einer Schädigung der Beschichtungen und einer Zunahme der Rauigkeit.

Tabelle 7.4: Frequenzabhängiger arithmetischer Mittenrauwert *Ra* sowie die gemittelte Rautiefe *Rz* der TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten

Frequenz f / Hz	Arithmetischer Mittenrauwert *Ra* / µm	Gemittelte Rautiefe *Rz* / µm
500	0,08 ± 0,01	1,29 ± 1,01
2.000	0,06 ± 0,00	1,01 ± 0,29

In Tabelle 7.5 ist die chemische Zusammensetzung der TiAlN-Schichten dargestellt. Das Metall-zu-Stickstoffverhältnis lässt erkennen, dass beide Beschichtungen leicht überstöchiometrisch sind. Für beide Beschichtungen ist ein Verhältnis von $x_{Al}/x_{Ti} < 1$ zu beobachten. Insgesamt lässt sich kein signifikanter Einfluss der Frequenz auf die chemische Zusammensetzung erkennen. Da die dcMS-Kathoden den größten Beitrag zur Depositionsrate des Beschichtungsprozesses leisten, war auf Basis der OES-Ergebnisse keine signifikante Änderung der chemischen Zusammensetzung der Beschichtungen zu erwarten. Ebenfalls war der Wert M_T des Intensitätsverhältnisses Al II/Ti II nahezu konstant, was auf eine untergeordnete Rolle der HPPMS-Kathoden auf die chemische Zusammensetzung in einem dcMS/HPPMS-Prozess hindeutet.

Tabelle 7.5: Chemische Zusammensetzung der TiAlN-Schichten

Frequenz f / Hz	Ti-Gehalt x_{Ti} / At.-%	Al-Gehalt x_{Al} / At.-%	N-Gehalt x_N/ At.-%	Me-Gehalt
500	26,1	21,1	52,8	$(Ti_{55}Al_{45})N$
2.000	27,1	20,0	52,9	$(Ti_{57}Al_{43})N$

Abbildung 7.5 stellt die Eindringhärte und den Eindringmodul in Abhängigkeit der Frequenz dar. Für die Eindringhärte ist ein Anstieg von $H_{IT} \approx 19$ GPa für $f = 500$ Hz auf $H_{IT} \approx 22$ GPa für $f = 2.000$ Hz zu erkennen. Dies steht zunächst im Widerspruch zu den Ergebnissen der Peakleistungen, die für eine zunehmende Frequenz abnehmen. Daher wäre für einen geringeren Duty Cycle bei $f = 500$ Hz eine höhere Eindringhärte erwartet worden. Etwas ähnliches war für einen HPPMS-Prozess ebenfalls in [LDZ+22] beobachtet worden. Die

vorliegenden Ergebnisse lassen sich aber vielmehr durch die Zunahme des Duty Cycles erklären. Im Vergleich zu $f = 500$ Hz ist der Duty Cycle bei $f = 2.000$ Hz viermal höher. Dabei nimmt die HPPMS-Kathode bei $f = 2.000$ Hz aufgrund des höheren zeitlichen Anteils einen größeren Einfluss auf die Beschichtung als bei $f = 500$ Hz. Die erhöhte Anzahl an Ionen, die auch noch bei $f = 2.000$ Hz gebildet werden, führt somit zu einer Erhöhung der Eindringhärte. Der Eindringmodul weist ebenfalls für $f = 2.000$ Hz einen höheren Wert im Vergleich zu $f = 500$ Hz auf.

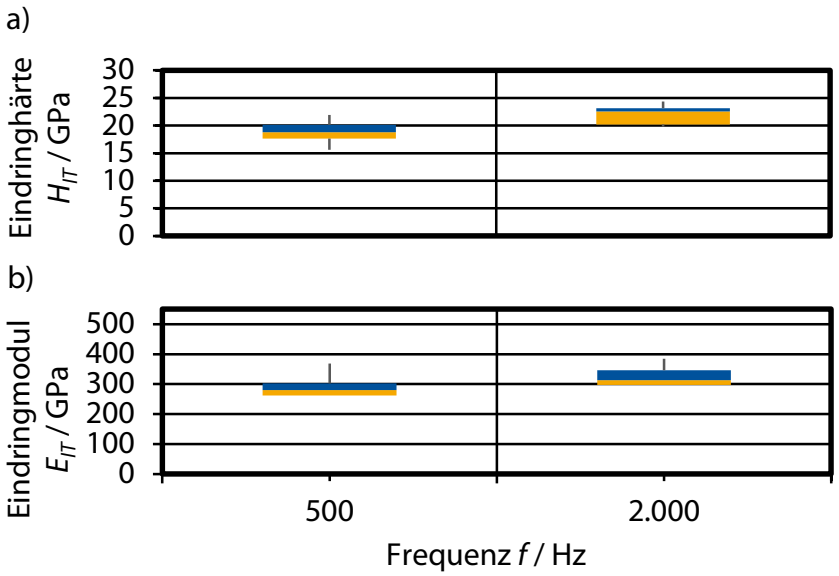


Abbildung 7.5: Eindringhärte H_{IT}, a) und Eindringhärte E_{IT}, b) der TiAlN-Schichten in Abhängigkeit der Frequenz f auf WC-Co-Substraten

Zwischenfazit

Die Forschungsfrage **F3** dieses Kapitels war, ob ein Einfluss der HPPMS-Kathode auf die chemische Zusammensetzung der Metallgehalte im Plasma und der Beschichtung in einem dcMS/HPPMS-Prozess mit Tischrotation festgestellt werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass weder das Verhältnis Al II/Ti II noch die resultierende chemische Zusammensetzung der Beschichtungen maßgeblich durch die HPPMS-Kathoden beeinflusst wird. Dies konnte gezeigt werden, da auch bei einer signifikanten Steigerung der Peakleistung der HPPMS-Kathoden keine deutliche Erhöhung des Al-Gehalts, wie in Kapitel 7.1 für einen reinen HPPMS-Prozess gezeigt, nachgewiesen werden konnte. Die OES-Ergebnisse der über alle Kathoden gemittelten Al II/Ti II-Verhältnisse zeigten ebenfalls keine signifikante Änderung mit einer Erhöhung der Peakleistung. Es zeigte sich jedoch im Vergleich zu Kapitel 6.1 eine Zunahme der Rauigkeit der

Beschichtung mit zunehmender Peakleistung. Der Einfluss von schweren Ti-Ionen, die wie in Kapitel 6.2 zu einer Glättung der Beschichtung trotz abnehmender Peakleistung beitragen können, kann ausgeschlossen werden, da das Ti II/Ti I-Verhältnis für eine höhere Peakleistung von $f = 500$ Hz ebenfalls höher war. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass das Ti II/Ti I-Verhältnis für $f = 500$ Hz erhöht ist. Dies könnte auf Mikroarcs zurückzuführen sein und wird nachfolgend eingehender untersucht. Der Einfluss der HPPMS-Kathode in dcMS/HPPMS-Prozessen mit einem hohen dcMS-Anteil kann insgesamt als gering eingestuft werden, da ebenfalls keine Erhöhung der Eindringhärte mit steigender Peakleistung beobachtet werden konnte.

7.2 Charakterisierung von HPPMS-Prozessen unter industriellen Bedingungen

Nach dem Einsatz des OES-Systems bei Tischrotation in der industriellen Beschichtungsanlage CC800/9-HPPMS werden nachfolgend Untersuchungen für CrAlN- und TiAlN-Prozesse dargestellt. Diese Prozesse wurde im reinen HPPMS-Modus durchgeführt. Das OES-Intensitätsverhältnis Ti II/Ti I zeigte in Kapitel 7.1 für eine Frequenz der HPPMS-Kathoden von $f = 500$ Hz lokal überhöhte Intensitätsverhältnisse. Gleichzeitig konnte eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche festgestellt werden, was nicht zu erwarten war, da eigentlich eine Glättung der Schichten mit einer geringeren Frequenz und somit höheren Peakleistung der HPPMS-Kathoden stattfinden sollte. Eine Begründung für das beobachtete Verhalten kann in dem Auftreten von Mikroarcs liegen. Daher sollen die nachfolgenden Untersuchungen adressieren, ob insbesondere die OES-Intensitätsverhältnisse Ti II/Ti I sowie Cr II/Cr I zur Identifikation von Mikroarcs genutzt werden können. Weiterhin soll der Einfluss von Mikroarcs auf die Rauigkeitskennwerte der Beschichtungen bestimmt werden. Die OES-Messungen erfolgen bei erhöhter Temperatur von $T > 400$ °C. Dies wurde durch neuartige Lichtleitfasern ermöglicht. Hierdurch wird erstmalig eine Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften unter industriellen Bedingungen eines Batchprozesses ermöglicht. Die Beschichtungen erfolgten jeweils bei zwei unterschiedlichen Frequenzen *f*. Hierdurch soll einerseits die Peakleistung der HPPMS-Kathoden variiert werden und andererseits der Einfluss unterschiedlicher Frequenzen auf die OES-Intensitätsverhältnisse der Metallspezies untersucht werden.

Anlagensetup und Prozessparameter

Im Vergleich zu Kapitel 7.1 wurden die OES-Untersuchungen sowie die Schichtabscheidung lediglich unter Verwendung der beiden HPPMS-Kathoden in der Anlage CC800/9-HPPMS durchgeführt. Die Untersuchungen fanden unter Verwendung einer Zweifachrotation statt. Für den CrAlN-Prozess wurde auf der $HPPMS_1$-Kathode ein AlCr30-Target und auf der $HPPMS_2$-Kathode ein CrAl20-Target verwendet. Für den TiAlN-Prozess wurden sowohl auf der $HPPMS_1$-Kathode als auch auf der $HPPMS_2$-Kathode ein TiAl48-Target verwendet.

Die verwendeten Prozessparameter für die CrAlN- bzw. TiAlN-Schichten sind in Tabelle 7.6 dargestellt. Abgesehen vom Prozessdruck waren alle Beschichtungsparameter für die unterschiedlichen Schichtvarianten identisch. Der Prozessdruck für den CrAlN-Prozess war höher als für den TiAlN-Prozess, da Cr ein weniger stark ausgeprägtes Hystereseverhalten beim reaktiven Sputtern aufweist. Eine vergleichbare Beobachtung wurde bereits in [MDP+21] gemacht. Die Rotationsgeschwindigkeit lag bei $\omega_T \approx 2{,}6$ rpm.

Tabelle 7.6: Prozessparameter der CrAlN- und TiAlN-Prozesse in der CC800/9-HPPMS für die OES-Untersuchungen sowie die Prozesse zur Schichtabscheidung

Prozessparameter	Einheit	OES	Beschichtung
Prozess- und Reaktivgas		Ar & N_2	Ar & N_2
Heizleistung während Beschichtung P_H	W	6.000	6.000
Maximale Beschichtungstemperatur T_{max}	°C	460 ± 10	460 ± 10
Pulsdauer HPPMS Kathoden t_{on}	µs	40	40
Frequenz HPPMS f	Hz	500 | 1.400	500 | 1.400
$HPPMS_1$-Kathodenleistung P_{HPPMS1}	W	500 – 5.000	500 – 5.000
$HPPMS_2$-Kathodenleistung P_{HPPMS2}	W	500 – 5.000	500 – 5.000
Argonfluss $j(Ar)$	sccm	200	200
Stickstofffluss $j(N_2)$	sccm	druckgeregelt	druckgeregelt
Druck p	mPa	570 (CrAlN) | 480 (TiAlN)	
Biasspannung U_B	V	-80 - -100	-80 - -100
Beschichtungszeit t_D	min	-	196
Duty Cycle τ		0,02 – 0,06	0,02 – 0,06

In Abbildung 7.6 sind die Rampen der HPPMS-Kathoden sowie der Biasspannung dargestellt. Insbesondere das Einschalten der $HPPMS_1$ nach $t = 1.070$ s sowie das Herunterfahren der $HPPMS_2$-Kathode von $P = 5.000$ W auf $P = 2.200$ W in der Zeit von $t = 2.100$ s bis $t = 3.690$ s sind für das Verständnis der späteren OES-Darstellungen von besonderer Relevanz. Die $HPPMS_2$-Kathode wurde zunächst mit einer hohen Leistung betrieben, um im Falle des CrAlN-Prozesses die Anbindung der Beschichtung zum Substrat mit einem möglichst hohen Cr-Gehalt zu realisieren. Anschließend wurde die $HPPMS_1$-Kathode hoch- und die $HPPMS_2$-Kathode runtergefahren, um einen hohen Al-Gehalt der Decklage zu erreichen. Die Biasspannung wurde für $t = 3.770$ s auf $U_B = -80$ V eingestellt und nachfolgend auf $U_B = -100$ V gerampt. Für den TiAlN-Prozess wurden trotz gleicher Targetkonfiguration analoge Rampen gewählt, um eine Vergleichbarkeit der Prozesse herzustellen.

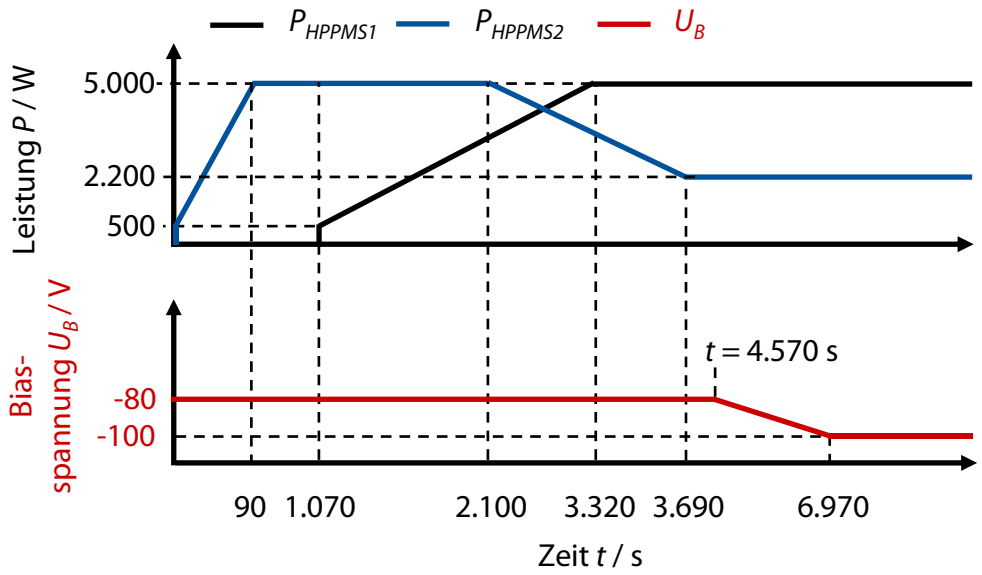


Abbildung 7.6: Leistungsrampen der HPPMS-Kathoden sowie der Biasspannung

Die plasmadiagnostischen Untersuchungen wurden mittels OES durchgeführt. Die untersuchten Wellenlängenbereiche für die OES-Langzeitüberwachung über die Gesamtdauer eines Beschichtungsprozesses sind in Tabelle 7.7 dargestellt. Die OES-Werte wurden mit einer zeitlichen Auflösung von $\Delta t = 2$ s aufgenommen. Zur Ermittlung der Werte wurde über die dargestellten Wellenlängenbereiche integriert.

Tabelle 7.7: Zur Prozessüberwachung der CrAlN bzw. TiAlN verwendete Wellenlängenbereiche der OES-Untersuchungen

Plasmaspezies	Messbereich / nm
Ti I	452 - 454
Ti II	335 - 339
Cr I	519 - 522
Cr II	301 - 304
Al I	394 - 397
Al II	762 - 765

Peakleistungen und plasmadiagnostische Untersuchungen

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln wurden für die untersuchten Prozesse ebenfalls die Peakleistungen aufgenommen. Dabei war zu prüfen, ob die Peakleistungen der HPPMS-Kathoden Einfluss auf die OES-Intensitätsverhältnisse haben. Diese sind für die CrAlN- und TiAlN-Prozesse in Tabelle 7.8 dargestellt. Bei beiden Prozessen sind die Peakleistungen an der $HPPMS_1$-Kathode höher, was auf die höhere Leistung von P_{HPPMS1} = 5.000 W im Vergleich zu von P_{HPPMS2} = 2.200 W für den Großteil der Beschichtungszeit zurückgeführt werden kann. Für eine Erklärung der insgesamt höheren Peakleistungen der TiAlN-Prozesse im Vergleich zu den CrAlN-Prozessen sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Eine mögliche Ursache könnte in der Variation des Kammerdrucks liegen. Die Studienlage in der Literatur ist hierzu allerdings nicht eindeutig. Während in [BF12] für das Sputtern eines Ti-Targets mit steigendem Druck eine Verringerung des Peakstroms beobachtet werden konnte, wurde in [LBJ+09] für das Sputtern eines Cr-Targets mit steigendem Druck ein Anstieg des Peakstroms beobachtet. Ebenfalls ist, wie im Stand der Forschung und Technik beschrieben, ein Einfluss der Targetelemente auf den Peakstrom möglich. Demnach ist für Ti ein höherer Peakstrom als für Cr zu erwarten. Zur Untersuchung dieser Effekte sollten weitere Untersuchungen, beispielsweise mit gleicher Targetkonfiguration und unterschiedlichem Kammerdruck, durchgeführt werden.

Tabelle 7.8: Peakleistungen der HPPMS-Kathoden für die CrAlN-Prozesse und die TiAlN-Prozesse bei t_{on} = 40 µs

Frequenz f / Hz	Peakleistung HPPMS$_1$ P_P / W		Peakleistung HPPMS$_2$ P_P / W	
	CrAlN	TiAlN	CrAlN	TiAlN
500	462.593 ± 5.525	625.577 ± 18.026	213.193 ± 1.309	283.732± 2.231
1.400	164.927 ± 1.335	198.862 ± 1.478	84.832 ± 376	98.697 ± 674

Nachfolgend werden die OES-Messungen über den Zeitraum einer gesamten Beschichtungsphase bei erhöhter Beschichtungstemperatur und Tischrotation gezeigt. Zunächst werden die Ergebnisse der OES-Untersuchungen für CrAlN und nachfolgend für TiAlN präsentiert. Bei der Darstellung der Verhältnisse von ionisierten zu angeregten neutralen Spezies werden hier die Verhältnisse der Metallspezies dargestellt. Diese Auswahl wurde getroffen, da aufgrund der niedrigeren ersten Ionisationsenergie der Metallspezies ein größerer Effekt auf eine Änderung der Verhältnisse von Al II/Al I sowie Cr II/Cr I und Ti II/Ti I im Vergleich zum Verhältnis Ar II/Ar I erwartet wird. In diesen Untersuchungen soll das Auftreten von Mikroarcs untersucht werden. Ein Punkt des OES-Intensitätsverhältnisses wird als Mikroarc gewertet, wenn das Verhältnis in etwa das 1,5-fache des Durchschnittswertes des unbeeinflussten Prozesses nach den Leistungsrampen übersteigt. In den nachfolgend dargestellten Abbildungen ist der y-Achsenabschnitt so gewählt, dass die Großzahl der Datenpunkte dargestellt wird. Insbesondere für den Bereich der anfänglichen Rampe für die CrAlN- und TiAlN-Prozesse ergaben sich an der HPPMS$_1$-Kathode bis $t \approx 1.400$ s jedoch zum Teil stark erhöhte bzw. negative Intensitätsverhältnisse, die als Messartefakte gewertet und daher nicht vollständig dargestellt werden. Da es sich hierbei um ein Einlaufverhalten handelt, wurden diese Datenpunkte nicht als Mikroarcs gewertet. Im Vergleich zu Abbildung 7.6 können sich leichte Verschiebungen der Zeiten ergeben, da die OES-Messungen mit einem leichten Versatz zum Prozess gestartet wurden. Abbildung 7.7 stellt den zeitlichen Verlauf der Intensitätsverhältnisse zwischen einfach ionisierten und angeregten neutralen Metallspezies für eine Frequenz der HPPMS-Kathoden von f = 500 Hz dar.

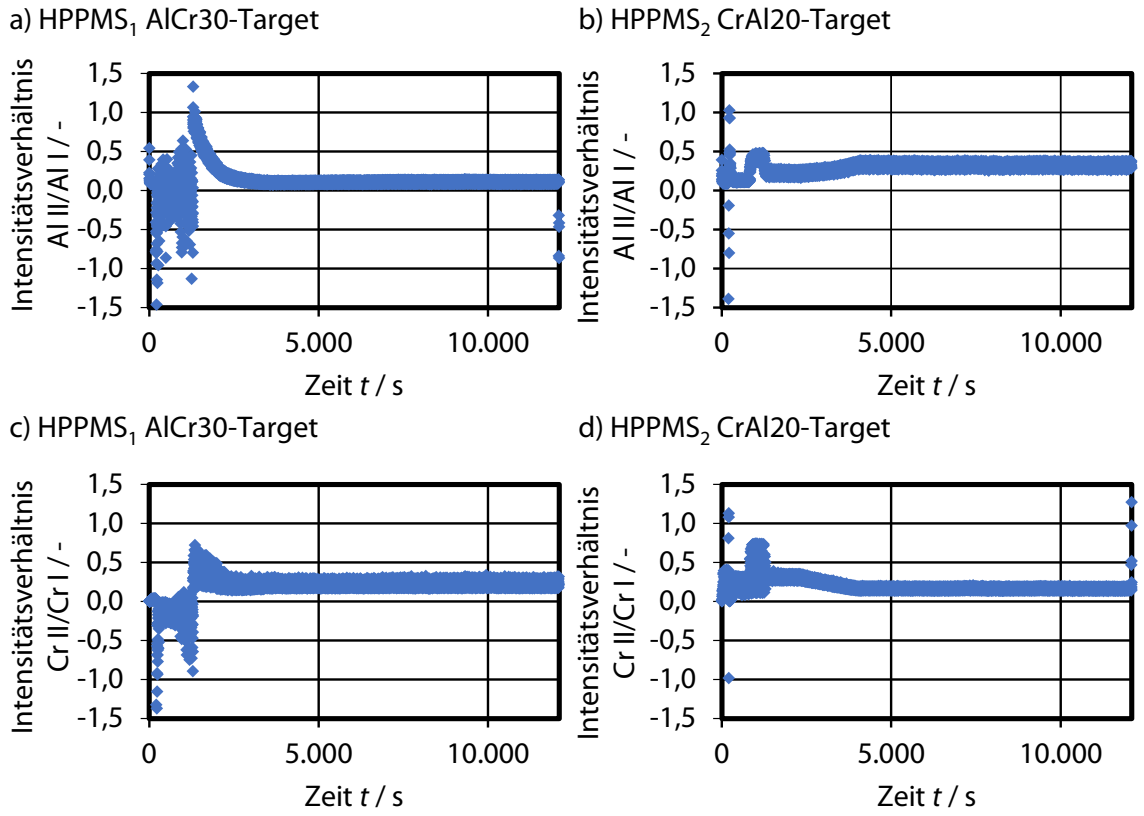


Abbildung 7.7: Verhältnisse der Al- sowie Cr-Spezies für eine Frequenz von $f = 500$ Hz

Zunächst wurde die $HPPMS_2$-Kathode eingeschaltet und auf eine Leistung von $P = 5.000$ W hochgefahren. Nach einer Zeit von $t = 1.070$ s wurde die $HPPMS_1$-Kathode eingeschaltet und auf $P = 5.000$ W hochgefahren sowie die $HPPMS_2$-Kathode auf $P = 2.200$ W heruntergefahren. Der Zeitpunkt, zu dem nur die $HPPMS_2$-Kathode in Betrieb ist, ist durch eine weite Streuung der Datenpunkte aufgrund des Hochfahrens der Kathode gekennzeichnet. Die Abbildungen Abbildung 7.7 a) und Abbildung 7.7 c) zeigen für die $HPPMS_1$-Kathode negative Intensitätsverhältnisse, da in diesem Bereich der Kammer zunächst zu wenig Strahlung emittiert wurde. Für die $HPPMS_2$-Kathode sind negative Intensitätsverhältnisse zu erkennen, da die OES-Aufzeichnung vor dem Start der Kathoden gestartet wurde und somit zu Beginn keine Strahlung durch den Betrieb der Kathode emittiert wurde. Nach dem Einschalten der $HPPMS_1$-Kathode ist zunächst ein starker Anstieg der einfach ionisierten zu angeregten neutralen Metallspezies zu erkennen. Der Abfall der Intensitätsverhältnisse ist durch eine zunehmende Erhöhung der Plasmadichte in Folge des Hochfahrens der Kathodenleistung zu erklären. Hierdurch finden vermehrt Stöße statt, wodurch die Teilchen Energie verlieren und der Anteil hochenergetischer Teilchen, die zur Ionisation beitragen, sinkt. Hierdurch kommt

es zu einer Reduktion der hochenergetischen Stöße und somit der Ionisation. An der HPPMS$_2$-Kathode, Abbildung 7.7 b), zeigt sich eine Erhöhung des Al II/Al I-Verhältnisses, obwohl auf dieser Kathode ein CrAl20-Target, also ein Target mit erhöhtem Chromanteil, montiert war. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit sinkender Leistung die Energie der meisten Teilchen nicht mehr ausreicht, um Chrom zu ionisieren, wodurch das Cr II/Cr I-Verhältnis absinkt, Abbildung 7.7 d). Da Aluminium eine geringere erste Ionisationsenergie im Vergleich zu Chrom aufweist, ist für das Al II/Al I-Verhältnis an der HPPMS$_2$-Kathode ein Anstieg zu erkennen. Abbildung 7.8 zeigt die Ergebnisse der Verhältnisse der Al- und Cr-Spezies für eine Frequenz von $f = 1.400$ Hz. Für Abbildung 7.8 c) ist das Maximum der y-Achse bei Cr II/Cr I = 10 festgelegt, da zu Beginn des Prozesses Artefakte durch Fehlinterpretationen der OES auftraten.

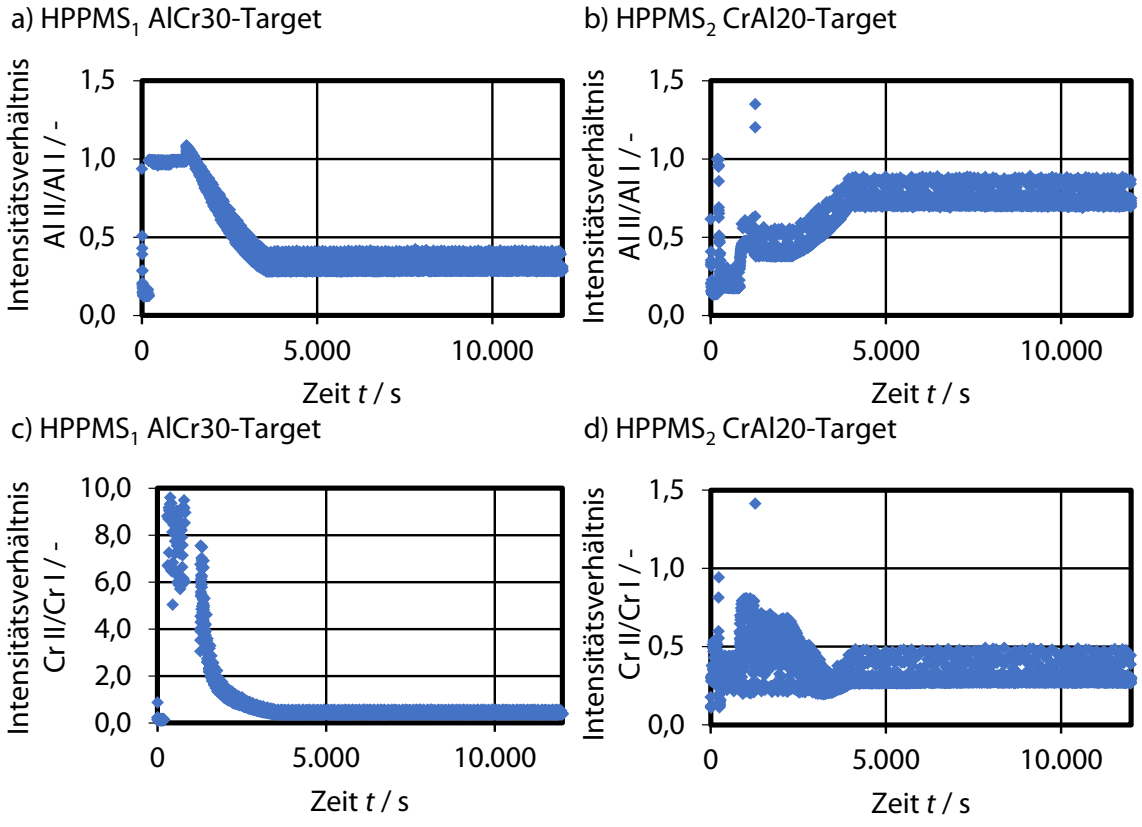


Abbildung 7.8: Verhältnisse der Al- sowie Cr-Spezies für eine Frequenz von $f = 1.400$ Hz

Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Frequenz zu keiner systematischen Änderung der Intensitätsverläufe für Cr II/Cr I sowie Al II/Al I führt. Einzig das Einlaufverhalten für

Cr II/Cr I ändert sich an der HPPMS$_1$-Kathode, verhält sich während des Prozesses jedoch ähnlich wie bei einer Frequenz von $f = 500$ Hz. Das Fehlen der negativen Intensitätsverhältnisse kann auf die erhöhte An-Zeit der HPPMS$_2$-Kathode in Folge der gesteigerten Frequenz zurückgeführt werden. Hierdurch ergibt sich eine gesteigerte Emission des Lichts. Für die Al II/Al I- sowie Cr II/Cr I-Intensitätsverhältnisse sind keine auffallenden Unregelmäßigkeiten in Form von deutlich überhöhten OES-Intensitätsverhältnissen während der konstanten Kathodenleistungen zu beobachten. Dies deutet auf einen kontinuierlichen Beschichtungsprozess ohne Mikroarcs hin. Abbildung 7.9 stellt die Intensitätsverhältnisse der Metallspezies für einen TiAlN-Prozess bei einer Frequenz von $f = 500$ Hz dar. Die Kathodenrampen waren analog zum CrAlN-Prozess programmiert.

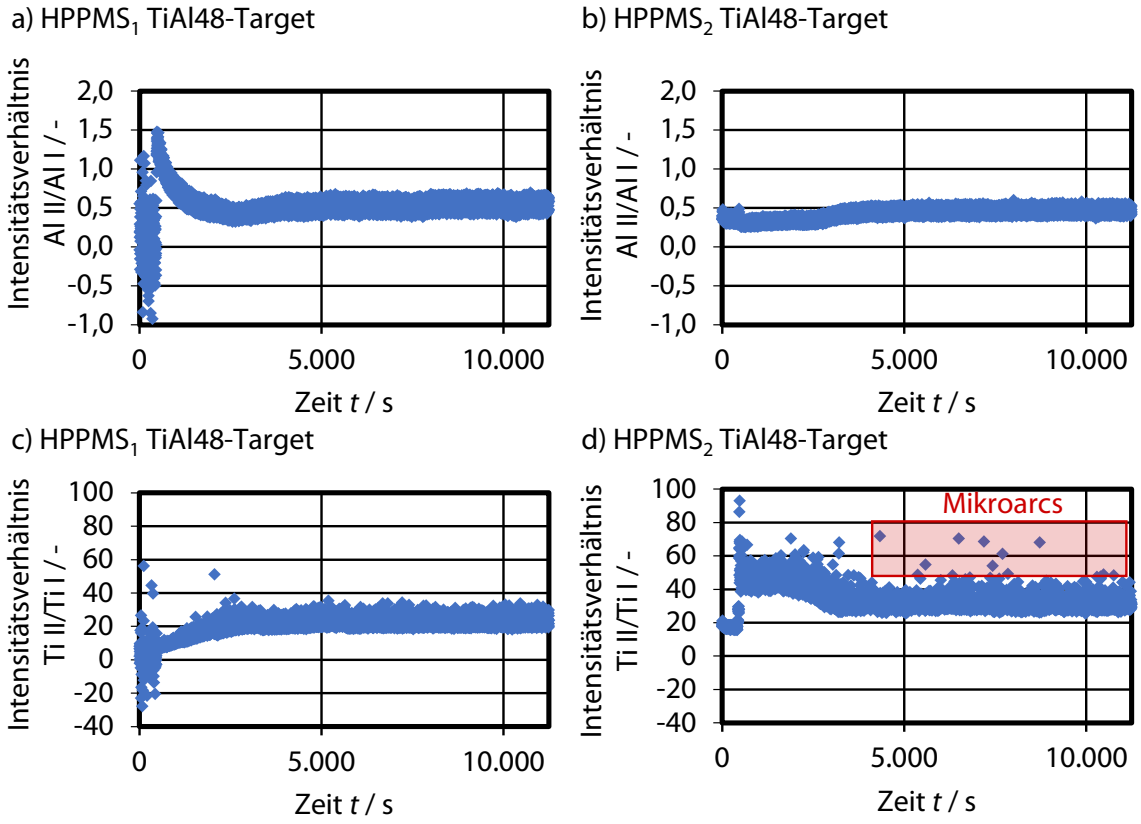


Abbildung 7.9: Verhältnisse der Al- sowie Ti-Spezies für eine Frequenz von $f = 500$ Hz

Die Erklärungen zum Verlauf der HPPMS$_2$-Kathode für das Verhältnis Al II/Al I sind analog zu den Beobachtungen aus Abbildung 7.7. Für das Verhältnis Ti II/Ti I an der HPPMS$_1$-Kathode fällt auf, dass dieses im Gegensatz zum Cr II/Cr I-Verhältnis nicht abfällt. Insbesondere für die HPPMS$_2$-Kathode ist das Auftreten von partiell stark erhöhten

Verhältnissen von einfach ionisiertem Titan zu angeregtem Titan Ti II/Ti I zu erkennen. Dieser Effekt weist auf Mikroarcs hin, da das Auftreten dieser Überhöhungen zeitlich unregelmäßig auftritt. Die auftretenden Mikroarcs können zu Defekten beim Schichtwachstum führen. Die Mikroarcs sind in Abbildung 7.9 beispielhaft rot markiert. Der rote Kasten in Abbildung 7.9 d) markiert den Bereich, in dem die Werte des Ti II/Ti I-Verhältnisses als Prozessabweichung in Form eines Mikroarcs identifiziert werden können. Diese Abweichungen können auf eine zunehmende Vergiftung des Targets, das auf der HPPMS-Kathode montiert war, zurückgeführt werden. Diese Vergiftung liegt darin begründet, dass die $HPPMS_2$-Kathode mit einer geringeren Leistung von $P = 2.200$ W im Vergleich zur $HPPMS_1$-Kathode mit einer Leistung von $P = 5.000$ W betrieben wurde. Dieses Verhalten kann für Sputterprozesse auf einen höheren Anteil von Metallatomen bei höheren Leistungen und somit einem erhöhten Gasverbrauch zurückgeführt werden. Somit wird bei höheren Leistungen mehr Reaktivgas benötigt, bis es zu Vergiftungserscheinungen des Targets kommt. Untersuchungen hierzu finden sich in [SFZ+16]. Abbildung 7.10 zeigt die Ergebnisse der OES-Messungen für eine Frequenz der HPPMS-Kathoden von $f = 1.400$ Hz.

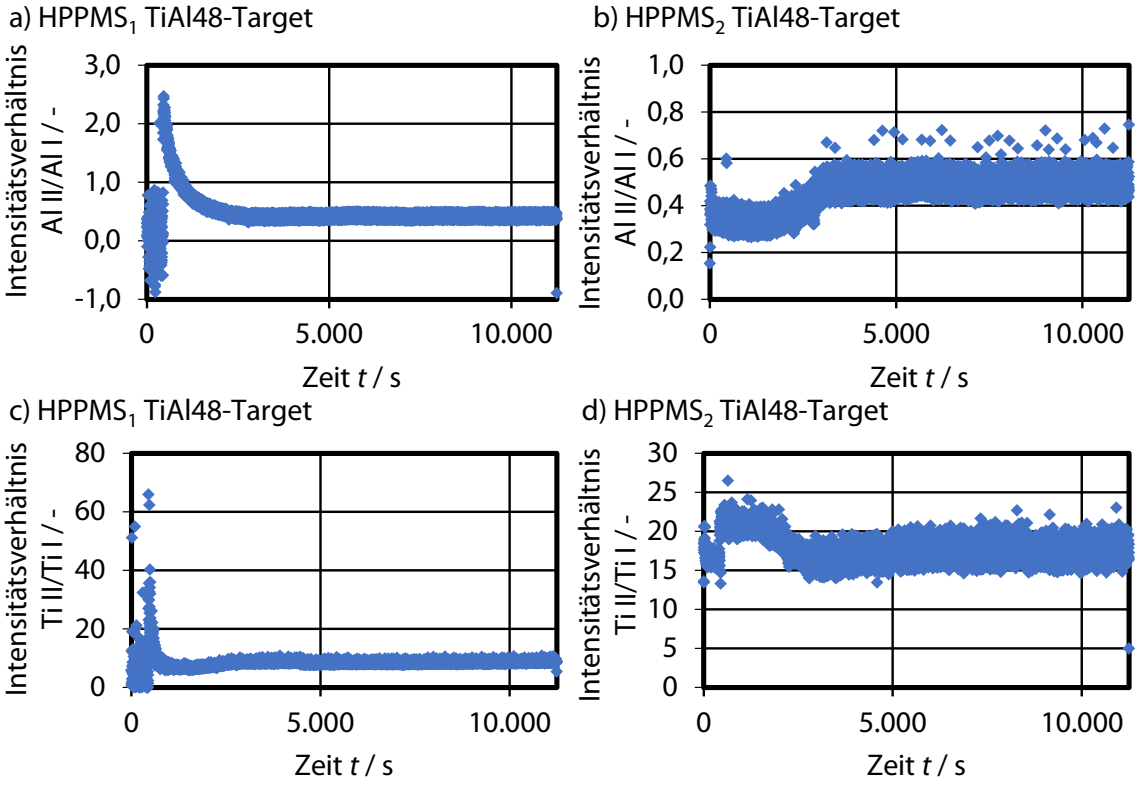


Abbildung 7.10: Verhältnisse der Al- sowie Ti-Spezies für eine Frequenz von $f = 1.400$ Hz

An der $HPPMS_1$-Kathode, Abbildung 7.10 c), ist im Vergleich zur Frequenz von f = 500 Hz kein signifikanter Anstieg des Ti II/Ti I-Verhältnisses zu erkennen. Weiterhin findet sich im Vergleich zu Abbildung 7.9 d) keine partielle Überhöhung des Ti II/Ti I-Verhältnisses an der $HPPMS_2$-Kathode. Dort sind somit keine Mikroarcs zu beobachten. Dies kann auf ein deutlich schwächeres Vergiftungsverhalten durch die erhöhte Frequenz und den damit erhöhten Duty Cycle zurückgeführt werden. Ein schwächer ausgeprägtes Hystereseverhalten für einen erhöhten Duty Cycle konnte ebenfalls in [SKG+13] beobachtet werden. An der $HPPMS_2$-Kathode sind für das Verhältnis Al II/Al I ebenfalls partiell leichte Erhöhungen des Intensitätsverhältnisses zu erkennen. Diese fallen im Vergleich zu Abbildung 7.9 d) jedoch deutlich geringer aus und übersteigen nicht signifikant, wie in Abbildung 7.9 d), das 1,5-fache des Durchschnittswertes bei konstanten Leistungen des Beschichtungsprozesseses. Dies lässt auf eine deutlich stabilere Prozessführung bei f = 1.400 Hz schließen.

Schichtcharakterisierung

Abbildung 7.11 zeigt die REM-Aufnahmen der CrAlN- und TiAlN-Schichten. Es ist für beide Schichtsysteme keine signifikante optische Änderung der Morphologie zu erkennen. Daher sollte, wie bereits in Kapitel 6.2 empfohlen, künftig auf eine quantitative bestimmbare Größe zur Beurteilung der Korrelation zwischen Peakleistung und Morphologie zurückgegriffen werden.

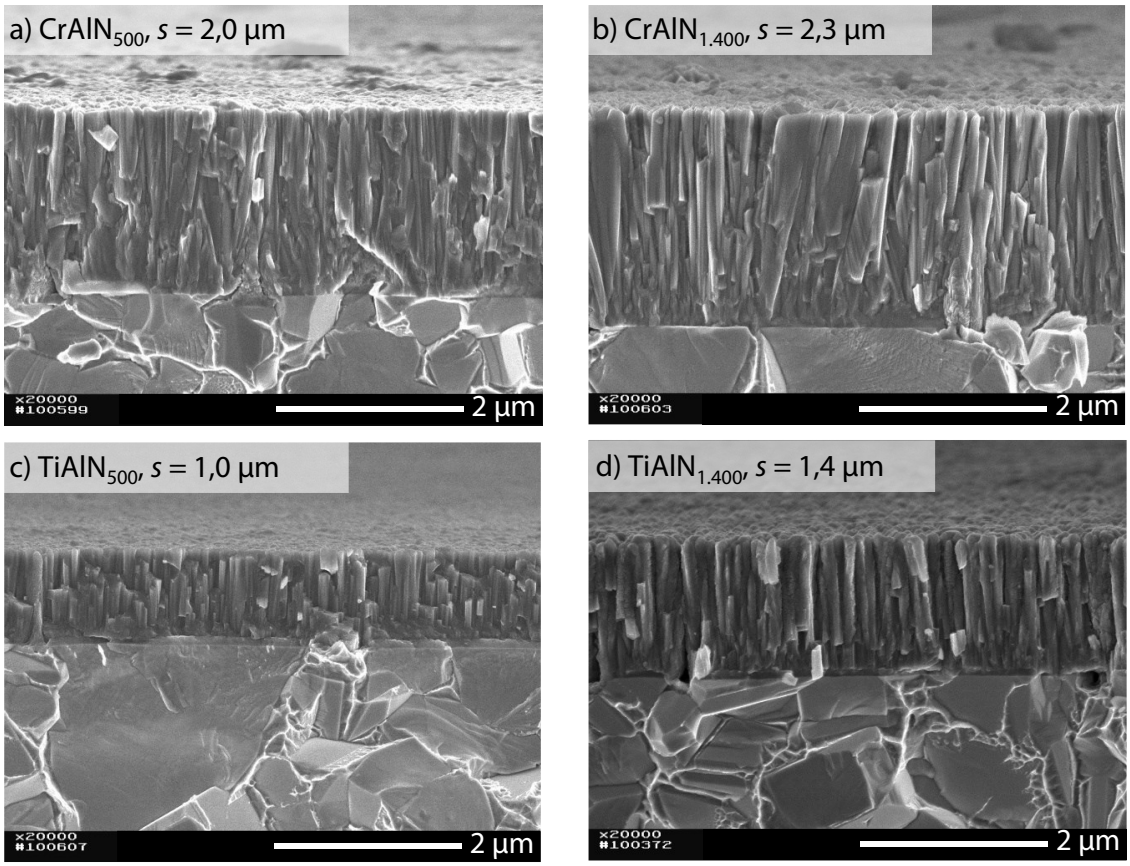


Abbildung 7.11: REM-Aufnahmen der CrAlN- bzw. TiAlN-Schichten in Abhängigkeit der Frequenz *f* auf WC-Co-Substraten

Neben der Morphologie der Beschichtungen wurde ebenfalls die Depositionsrate in Abhängigkeit des Schichtsystems sowie der Frequenz analysiert, Abbildung 7.12. Die deutlich reduzierte Depositionsrate im Falle der TiAlN-Schichten ist in guter Übereinstimmung mit der in Tabelle 2.1, Seite 6, aufgeführten Sputterausbeute. Diese ist für den Beschuss von Ti mit Ar-Ionen deutlich reduziert im Vergleich zum Beschuss von Cr mit Ar-Ionen. In Abhängigkeit der Frequenz weisen beide Schichtsysteme ein analoges Verhalten auf. Die Mikroarcs des TiAlN-Prozesses bei $f = 500$ Hz haben somit keine signifikante Auswirkung auf die Depositionsrate.

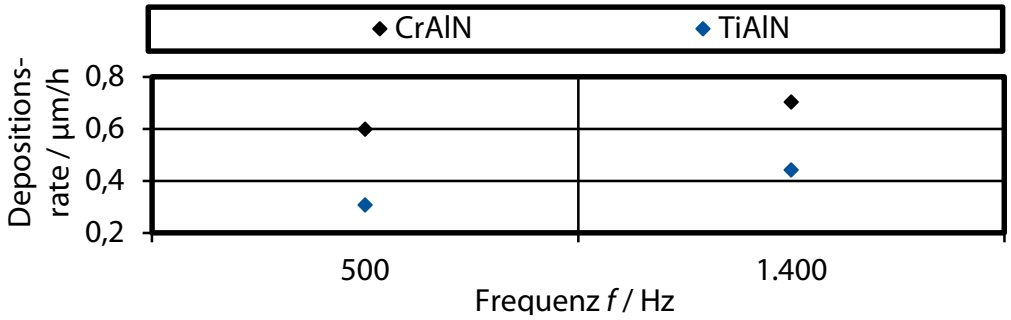


Abbildung 7.12: Depositionsraten der CrAlN- bzw. TiAlN-Schichten

Das Auftreten von Mikroarcs, wie sie für den TiAlN-Prozess für eine Frequenz $f = 500$ Hz beobachtet werden konnten, kann gemäß dem Stand der Technik mit einer Abnahme der Oberflächengüte der Beschichtungen in Verbindung gebracht werden. Daher wurden sowohl der *Ra*- als auch der *Rz*-Wert für die abgeschiedenen CrAlN- und TiAlN-Schichten untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 7.9 dargestellt.

Tabelle 7.9: Frequenzabhängiger *Ra*- und Rz-Wert der CrAlN- und TiAlN-Schichten auf WC-Co-Substraten

Frequenz f / Hz	Arithmetischer Mittenrauwert *Ra* / µm		Gemittelte Rautiefe *Rz* / µm	
	CrAlN	TiAlN	CrAlN	TiAlN
500	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,01	0,73 ± 0,44	1,13 ± 0,81
1.400	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,75 ± 0,26	0,86 ± 0,18

Für den *Ra*-Wert ist zu erkennen, dass mit einer steigenden Frequenz der arithmetische Mittenrauwert zunimmt. Die Erklärung hierfür ist analog zu Kapitel 6.1. Der in Kapitel 6.2 beobachtete Effekt der Einglättung der Beschichtungen durch den Beschuss mit schweren Ti- bzw. Cr-Teilchen ist in dieser Untersuchungsreihe nicht zu erkennen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass abgesehen von dem CrAl20-Target nur Targets mit einem erhöhten Al-Gehalt eingesetzt wurden und dass dieser Effekt durch die Tischrotation abgeschwächt wurde. Für das Schichtsystem CrAlN bleibt die gemittelte Rautiefe bei der Änderung der Frequenz in einer ähnlichen Größenordnung. Für das Schichtsystem TiAlN hingegen ist für eine Verringerung der Frequenz von $f = 1.400$ Hz auf $f = 500$ Hz ein deutlicher Anstieg der gemittelten Rautiefe infolge der Mikroarcs zu erkennen. Während der *Rz*-Wert für CrAlN und

TiAlN und $f = 1.400$ Hz in einer vergleichbaren Größenordnung liegt, ist der *Rz*-Wert für TiAlN und $f = 500$ Hz im Vergleich zu CrAlN deutlich erhöht. Auch die Standardabweichung ist für diesen Wert höher im Vergleich zu CrAlN. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung zu den mehrfach beobachteten lokalen Überhöhungen des Ti II/Ti I-Verhältnisses bei $f = 500$ Hz. Die Erhöhung der Ionisation deutet also auf das Auftreten von Mikroarcs hin, die zu einer Verschlechterung der Oberfläche der Beschichtungen führen.

Abschließend wurde die chemische Zusammensetzung der Beschichtung untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen für das Schichtsystem CrAlN sind in Tabelle 7.10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit einer Erhöhung der Frequenz keine signifikante Änderung des x_{Al}/x_{Cr}-Verhältnisses zu erkennen ist. Dies war aus den OES-Messungen zu erwarten, da frequenzunabhängig sowohl das Al II/Al I-Verhältnis als auch das Cr II/Cr I-Verhältnis in einer ähnlichen Größenordnung lagen.

Tabelle 7.10: Chemische Zusammensetzung der CrAlN-Schichten

Frequenz f / Hz	Cr-Gehalt x_{Cr} / At.-%	Al-Gehalt x_{Al} / At.-%	N-Gehalt x_N / At.-%	Me-Gehalt
500	23,2	26,6	50,2	$(Cr_{46}Al_{54})N$
1.400	24,2	25,7	50,1	$(Cr_{48}Al_{52})N$

Für die TiAlN-Prozesse ist die chemische Zusammensetzung in Tabelle 7.11 dargestellt. Hier bleibt das x_{Al}/x_{Ti}-Verhältnis mit steigender Frequenz ebenfalls nahezu konstant. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Sputterausbeute von Al gemäß Kapitel 2.2 nahezu doppelt so hoch wie für Ti ist. Da gemäß den OES-Messungen das Al II/Al I-Verhältnis für beide Frequenzen nahezu konstant bleibt, bleibt auch die chemische Zusammensetzung nahezu konstant. Weiterhin sind beide Beschichtungen leicht überstöchiometrisch, was neben der verminderten Sputterausbeute für Ti im Vergleich zu Cr ebenfalls die geringere Depositionsrate für die TiAlN-Prozesse erklären kann. Es ist davon auszugehen, dass es für diese Prozesse im Vergleich zu den CrAlN-Prozessen zu einer stärkeren Reaktionsschichtbildung auf dem Target kam, was zu einem erhöhten Stickstoffgehalt der Beschichtung führt. Eine Untersuchung der Eindringhärte und des Eindringmoduls fand nicht statt, da die TiAlN, die bei $f = 500$ Hz abgeschieden wurde, nur eine geringe Schichtdicke von $s = 1$ µm aufwies und eine Untersuchung mittels NI daher nicht erfolgte. Dies liegt darin begründet, dass bei einer so

geringen Sichtdicke bei einer Beanspruchung der Beschichtung durch den Diamanten des Indenters ein Einfluss des Substrates nicht ausgeschlossen werden kann. Auf Basis der Kapitel 6.1 und 6.2 ist aber mit einem Anstieg des Duty Cycles auch für die in diesem Kapitel charakterisierten Beschichtungen ein Abfall der Eindringhärte zu erwarten. Es kann ebenfalls von einem Abfall der Eindringhärte ausgegangen werden, da mit einer steigenden Frequenz gemäß Tabelle 7.8 ein Abfall der Peakleistung zu beobachten war.

Tabelle 7.11: Chemische Zusammensetzung der TiAlN-Schichten

Frequenz f / Hz	Ti-Gehalt x_{Ti} / At.-%	Al-Gehalt x_{Al} / At.-%	N-Gehalt x_N / At.-%	Me-Gehalt
500	13,1	32,2	54,7	$(Ti_{29}Al_{71})N$
1.400	15,0	31,0	54,0	$(Ti_{33}Al_{67})N$

Zwischenfazit

In der vorliegenden Untersuchungsreihe wurde ein vollständiger HPPMS-Prozess unter industriellen Bedingungen, das heißt mit Tischrotation sowie erhöhter Heizleistung, untersucht. Ziel war es, entsprechend **F4** die Frage zu beantworten, ob die Verhältnisse ionisierter Metallspezies zur Detektion von Mikroarcs mittels OES genutzt werden können. Die wesentlichen Erkenntnisse sind für **F4** die folgenden:

- Die erhöhte Peakleistung im TiAlN-Prozess im Vergleich zum CrAlN-Prozess führt für den TiAlN-Prozess zu einer erhöhten Ionisation.
- Für das Schichtsystem TiAlN treten bei einem niedrigen Duty Cycle Mikroarcs auf. Diese können durch ein erhöhtes Ti II/Ti I-Verhältnis im Plasma identifiziert werden.
- Das Auftreten von Mikroarcs bedingt eine reduzierte Oberflächenqualität der Beschichtungen. Insbesondere der *Rz*-Wert ist im Vergleich zu einem HPPMS-Prozess ohne Mikroarcs deutlich erhöht.

Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass eine OES-Prozessüberwachung zur Identifikation von Mikroarcs in HPPMS-Prozessen geeignet ist. Mittels einer solchen Überwachung können im **Bereich der Forschung** künftig stabile Prozessfenster zur Schichtabscheidung identifiziert werden. Im **Bereich der Produktion** kann die OES-Überwachung genutzt werden, um Prozessabweichungen, etwa durch wartungsbedürftige Kathoden, zu identifizieren.

8 Einsatz von KNN in dcMS/HPPMS-Prozessen

In den nachfolgenden Kapiteln wird der Einsatz von KNN in PVD-Prozessen demonstriert. Hierbei werden zunächst Potenziale aufgezeigt, wie KNN gemäß **F5** zu einer Verkürzung von Entwicklungszeiten von PVD-Schichten beitragen können. In einem weiteren Schritt wird gemäß **F6** untersucht, wie KNN eingesetzt werden können, um die Prozessführung in PVD-Prozessen auf Basis einer OES-Überwachung zu verbessern.

8.1 Beschleunigte Schichtentwicklung mittels KNN

Die Entwicklung von PVD-Prozessen ist aufwendig und von einer Vielzahl von Beschichtungsversuchen während der Schichtentwicklung geprägt. Zu den Freiheitsgraden der Schichtentwicklung zählen beispielsweise Leistungen und Pulsparameter von HPPMS-Kathoden, der Druck in der Beschichtungskammer, die unterschiedlichen Prozess- und Reaktivgasflüsse sowie die Biasspannung. Da die Ursache-Wirkungszusammenhänge zwischen den Parametern der Beschichtungsanlage sowie Kennwerten des Plasmas und der Beschichtung noch nicht vollständig verstanden sind, ist die Auswirkung der Änderung von einem der vorgenannten Anlagenparametern schwer abzuschätzen. Daher sind zur Schichtentwicklung eine Vielzahl von Iterationen notwendig, Abbildung 8.1. Bei diesen Iterationen werden kontinuierlich Prozessparameter angepasst, Beschichtungen abgeschieden und analysiert. Dies geht mit einem hohen Einsatz von Energie sowie weiterer Ressourcen, wie Targetwerkstoffen, Substraten etc., einher.

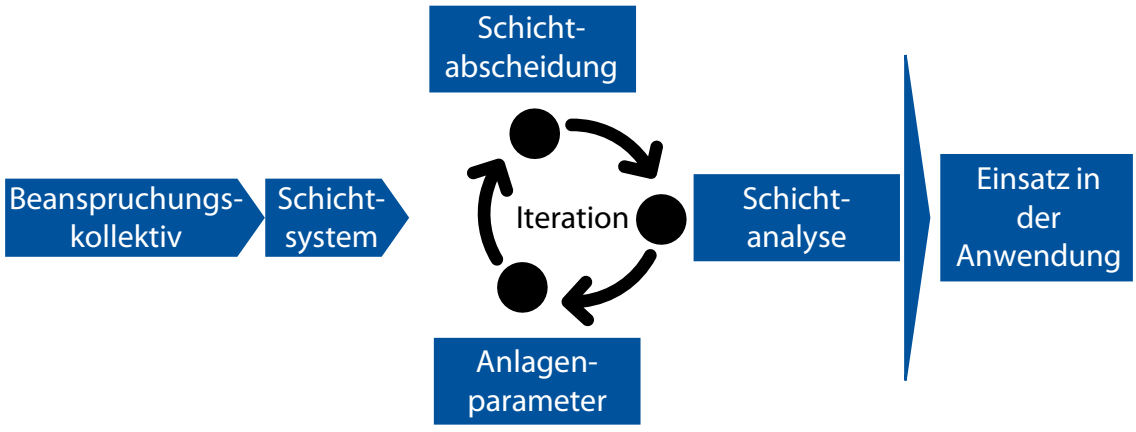


Abbildung 8.1: Konventionelles Vorgehen bei der Schichtentwicklung nach [BKC+22a]

Zur Vermeidung dieser Iterationen und somit zur Ersparnis von Zeit, Personalkapazität sowie Werkstoffen können KNN eingesetzt werden. Im nachfolgenden Kapitel wird exemplarisch ein Ansatz zur gezielten Anpassung der gemittelten Rautiefe präsentiert. Ziel ist dabei die Entwicklung einer TiAlCrSiN-Schicht für Zerspanwerkzeuge mit einem Wert von $Rz \leq 1$, um eine ausreichende Oberflächengüte der in der Zerspanung bearbeiteten Werkstücke zu gewährleisten. Gleichzeitig sollte die chemische Zusammensetzung der Metallgehalte der Beschichtungen für das Schichtsystem TiAlCrSiN unverändert bleiben. Dieses Kapitel beruht auf den Ergebnissen, die in [BKC+22a] publiziert wurden.

Hyperparameter und Eingabedaten des KNN

Wie im Stand der Forschung und Technik beschrieben, ist ein KNN durch unterschiedliche Hyperparameter charakterisiert. In der vorliegenden Untersuchungsreihe wurde der Hyperparameter der Topologie variiert, während für alle Netze als Aktivierungsfunktion die logistische Funktion verwendet wurde. Da bei der Anwendung von KNN häufig das überwachte Lernen zum Einsatz kommt, wurde für das Training der Resilient Backpropagation Algorithmus verwendet. Es wurden insgesamt 78 unterschiedliche Topologien mit zwei bis vier Zwischenschichten verwendet. Für das Training des KNN wurden Parameter aus 32 unterschiedlichen Beschichtungsprozessen, die am IOT vorhanden waren, eingesetzt. Die in diesen Prozessen abgeschiedenen Schichtsysteme enthielten die Elemente Ti, Al, Cr, V, Si, O und N. Insgesamt wurden drei verschiedene Netze verwendet. Ein Netz wurde zur Vorhersage von *Ra*, *Rz* sowie der Schichtdicke *s* verwendet, ein Netz zur Bestimmung der Eindringhärte sowie des Eindringmoduls und ein Netz zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung. Eine schematische Darstellung für das Netz zur Bestimmung von *Ra*, *Rz* sowie der Schichtdicke *s* findet sich in Abbildung 8.2.

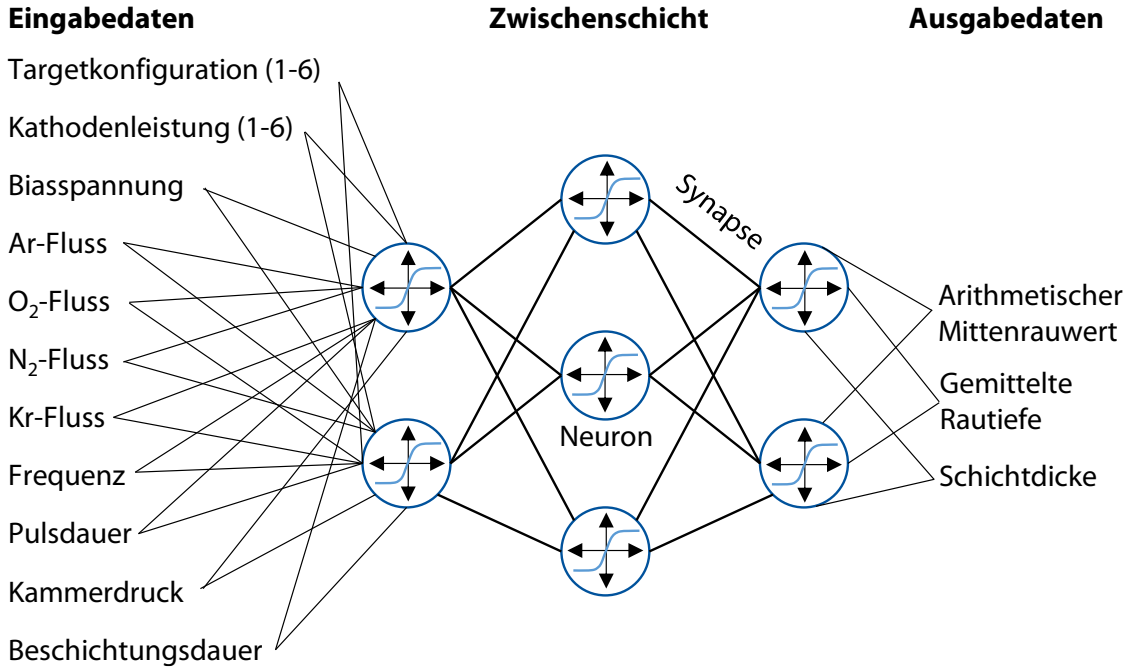


Abbildung 8.2: Beispielhaftes KNN zur Bestimmung von *Ra*, *Rz* sowie der Schichtdicke nach [BKC+22a]

Die Spanne der Prozessparameter der für das Training verwendeten Beschichtungen ist in Tabelle 8.1 dargestellt. Alle Beschichtungen wurden in der CC800/9-HPPMS abgeschieden. Für die Schichtentwicklung wurde auf Bestandsdaten des IOT zurückgegriffen. Die für das Training verwendeten Schichtsysteme waren CrAlN, CrAlON, CrAlVN, TiAlN, TiAlON, TiAlCrSiN sowie TiAlCrSiON. Die den Schichtsystemen zugeordneten ID's der IOT-Datenbank befinden sich in Tabelle 12.5 im Anhang dieser Arbeit.

Tabelle 8.1: Spanne der Trainingsdaten des KNN nach [BKC+22a]

Prozessparameter	Einheit	Eingabedaten
Beschichtungszeit t_D	s	4.200 – 14.400
Kammerdruck p	mPa	480 – 560
Argonfluss $j(Ar)$	sccm	150 – 210
Stickstofffluss $j(N_2)$	sccm	29 – 120
Sauerstofffluss $j(O_2)$	sccm	0 – 35
Targetelemente	-	Ti, Al, Cr, Si, V
Leistung HPPMS-Kathoden $P_{HPPMS1,2}$	W	0 - 5.000
Frequenz HPPMS-Kathoden f	Hz	500 - 2.000
Pulsdauer HPPMS-Kathoden t_{on}	µs	40
Leistung dcMS-Kathoden $P_{dcMS1,2,3,4}$	W	0 - 5.000
Biasspannung U_B	V	-70 - -160

Ergebnisse des KNN

Um den Einfluss der Topologie auf das Trainingsergebnis zu visualisieren, ist in Abbildung 8.3 der Vergleich der Trainingsergebnisse eines KNN, das mit drei bzw. mit vier Zwischenschichten trainiert wurde, dargestellt. Dabei wurden 21 Eingabedaten, unterschiedliche Neuronenanzahlen in den Zwischenschichten sowie drei Ausgabedaten verwendet. Die Nomenklatur 21-4-6-6-3 steht für ein KNN mit 21 Eingabedaten, drei Zwischenschichten mit 4, 6 und 6 Neuronen sowie 3 Ausgabedaten. Für alle Trainingsdaten wurde überwachtes Lernen mittels Resilient Backpropagation sowie die logistische Aktivierungsfunktion genutzt. Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung von vier Zwischenschichten eine Verbesserung bei der Abbildung der Nichtlinearitäten der gemittelten Rautiefe eintritt. Für die Bereiche mit geringer gemittelter Rautiefe ist in beiden Fällen eine gute Vorhersagegenauigkeit gegeben. Eine Topologie mit vier Zwischenschichten scheint daher im vorliegenden Fall am geeignetsten für die Prognose der gemittelten Rautiefe zu sein. Die in Abbildung 8.3 dargestellten Trainingsdaten weisen keinen systematischen Verlauf der gemittelten Rautiefe auf. Sie sind vielmehr durch starke Nichtlinearitäten geprägt.

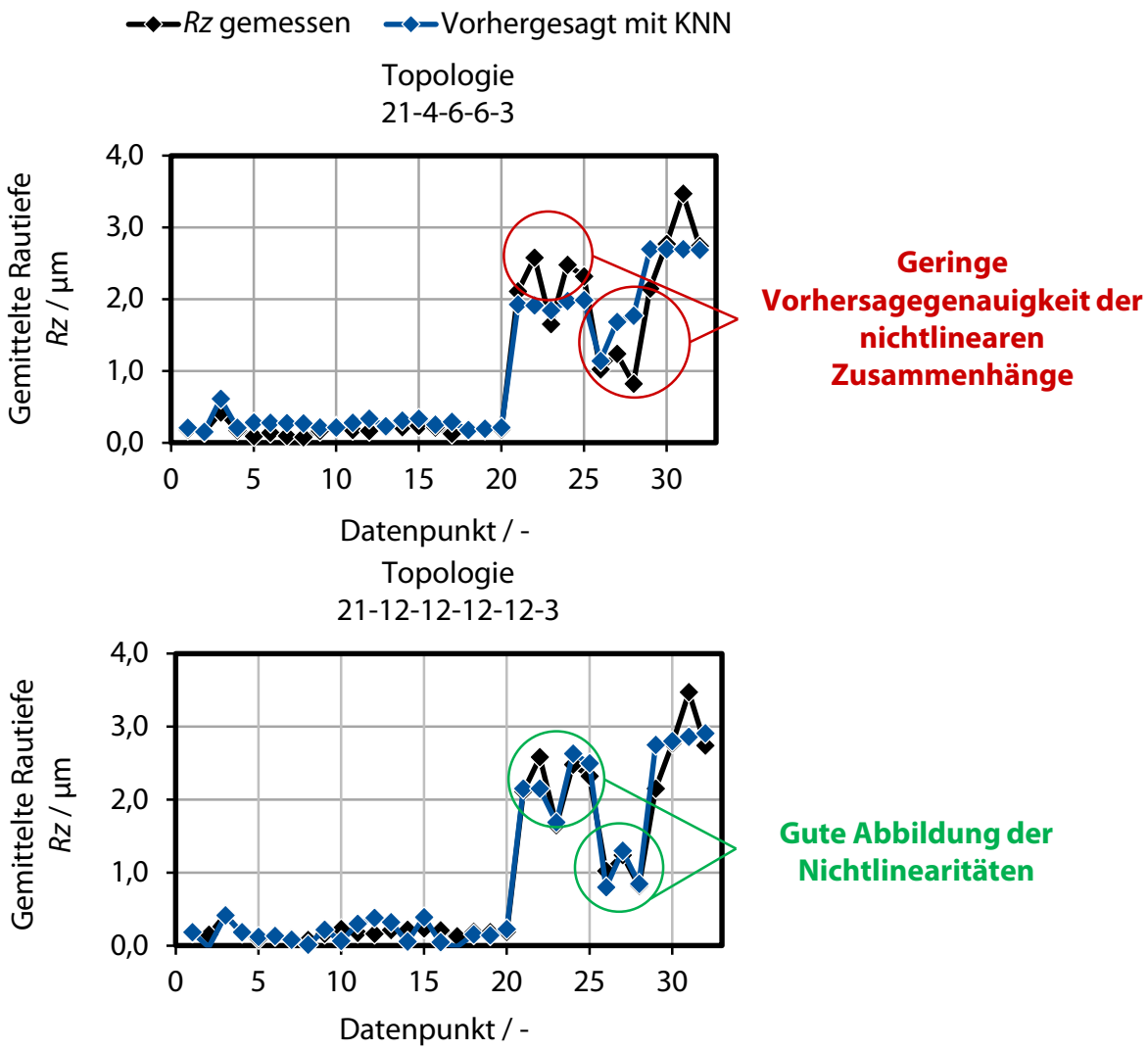


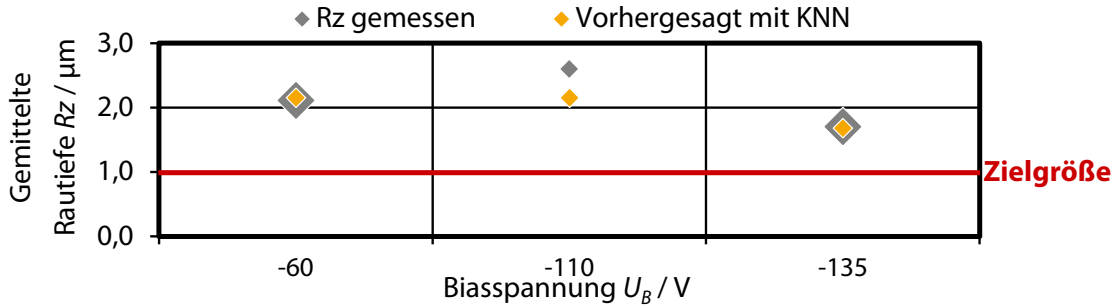
Abbildung 8.3: Einfluss des Trainings auf die Vorhersagegenauigkeit des KNN für die gemittelte Rautiefe *Rz* nach [BKC+22a]

In Tabelle 8.2 sind die zur Prognose der Kennwerte der Beschichtungen eingesetzten Netztopologien dargestellt. Diese wurden durch das Matlab-Programm auf Basis des geringsten Trainingsfehlers ausgewählt. Es ist zu erkennen, dass für die bestmögliche Prognose der mechanischen Kennwerte sowie der Kennwerte der Rauigkeit und Schichtdicke Netze mit vier Zwischenschichten ausgewählt wurden, während für die Prognose der Metallgehalte ein Netz mit drei Zwischenschichten ausgewählt wurde. Dies verdeutlicht, dass es wichtig ist, unterschiedliche Topologien zu testen, da je nach Anwendungsfall eine unterschiedliche Anzahl an Zwischenschichten und Neuronen benötigt wird.

Tabelle 8.2: Netztopologien der zur Prognose der Kennwerte der Beschichtungen verwendeten KNN

Kennwerte der Beschichtung	Netztopologie
H_{IT} und E_{IT}	21-14-14-14-14-2
Ra, *Rz* und *s*	21-12-12-12-12-3
Metallgehalte	21-8-6-6-5

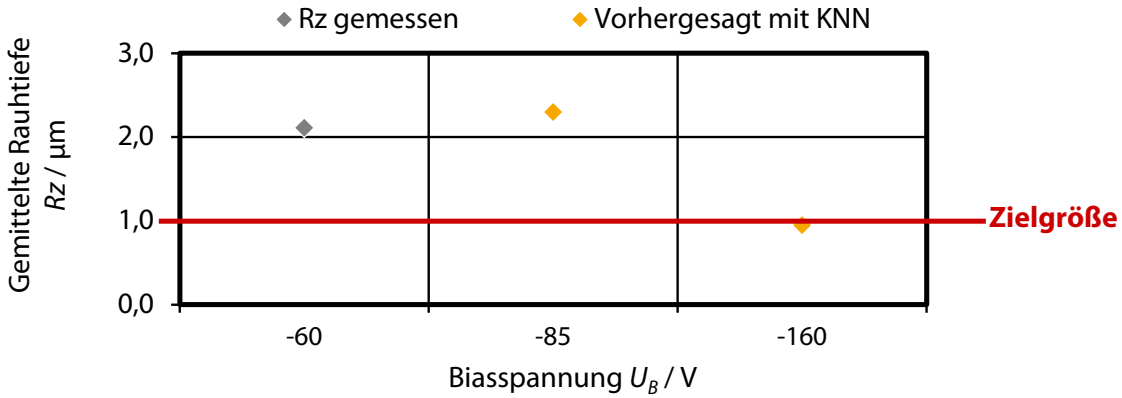
In den eingangs erwähnten 32 zum Training verwendeten Beschichtungen waren drei TiAlCrSiN-Schichten enthalten, die sich lediglich in der Biasspannung bei ansonsten gleichen Prozessparametern unterschieden. Dies sind somit Beschichtungen, die im Zielschichtsystem abgeschieden wurden. Die verwendeten Biasspannungen dieser Beschichtungsprozesse waren U_B = -60 V, U_B = -110 V sowie U_B = -135 V. Wie in Abbildung 8.4 dargestellt, zeigten sowohl die Messungen als auch die im Training des KNN vorhergesagten Werte einen *Rz* Wert von $Rz \geq 1$. Aus der dargestellten Abbildung ist ebenfalls zu erkennen, dass neben den Werten der Rauigkeit ebenfalls die Schichtdicke, die Eindringhärte, der Eindringmodul sowie die chemische Zusammensetzung der Beschichtungen vom KNN mit einer guten Vorhersagegenauigkeit prognostiziert wurden. Das Fazit der dargestellten Daten ist allerdings, dass die verwendeten Parameter nicht zur Erreichung des geforderten Zielwertes führten. Für die Erreichung des Zielwertes wurden dem KNN, neben den weiteren Werten aus den TiAlCrSiN-Prozessen, zwei Werte der Biasspannung vorgegeben, auf deren Basis es die Kennwerte der Beschichtungen prognostizieren sollte. Dem KNN wurde eine Biasspannung, neben den weiterhin konstant gehaltenen Anlagenparametern von U_B = -85 V sowie U_B = -160 V, vorgegeben. Diese Biasspannungen wurden ausgewählt, da die vorhandenen Daten ein nichtlineares Verhalten aufwiesen. Zunächst steigt der *Rz*-Wert zwischen U_B = -60 V und U_B = -110 V an und fällt dann zwischen U_B = -110 V und U_B = -135 V ab. Daher sollte zunächst durch das KNN prognostiziert werden, ob ein Zwischenwert für die Erreichung von $Rz \leq 1$ geeignet ist oder ob eine weitere Erhöhung der Biasspannung zu einer weiteren Verringerung der gemittelten Rautiefe beiträgt.



U_B / V	-60	-60	-110	-110	-135	-135
Ursprung	Messung	KNN	Messung	KNN	Messung	KNN
Schicht-dicke / µm	2,0	2,0	2,0	1,9	1,7	1,9
***Ra* / µm**	0,075	0,074	0,064	0,071	0,060	0,065
***Rz* / µm**	2,1	2,15	2,6	2,15	1,7	1,68
H_{IT} / GPa]	21,6	22,5	26,7	27,85	31,2	27,98
E_{IT} / GPa]	374,1	330,3	346,5	336,5	389,6	333,5
x_{Ti} / At.-%	43,2	45,54	44,4	46,5	46,8	46,3
x_{Al} / At.-%	39,9	37,4	39,4	39,3	36,0	40,2
x_{Cr} / At.-%	10,1	10,4	9,8	9,5	10,1	9,5
x_{Si} / At.-%	6,8	6,9	6,4	6,2	7,1	6

Abbildung 8.4: Beim Training der KNN vorhergesagte Werte der TiAlCrSiN-Schichten bei Variation der Biasspannung nach [BKC+22a]

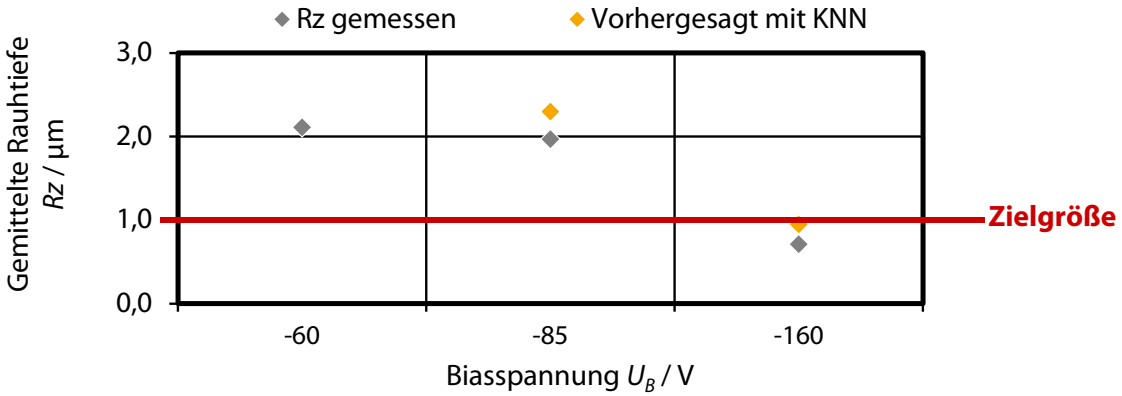
Häufig findet sich bei Erhöhung der Biasspannung zunächst ein lokales Minimum der Rautiefe, bevor es bei einer weiteren Erhöhung der Biasspannung zu einer Erhöhung von *Rz* kommt [BBK+16b]. Im Anschluss an die Vorhersage des KNN wurden Messungen für die abgeschiedenen Beschichtungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Prognose des KNN sind in Abbildung 8.5 dargestellt.



U_B / V	-60	-85	-160
Ursprung	Messung	KNN	KNN
Schicht-dicke / µm	2,0	2,0	2,1
***Ra* / µm**	0,075	0,076	0,059
***Rz* / µm**	2,1	2,3	0,9
H_{IT} / GPa	21,6	26,3	27,2
E_{IT} / GPa	374,1	335,8	327,6
x_{Ti} / At.-%	43,2	46,4	46,4
x_{Al} / At.-%	39,9	38,3	41,8
x_{Cr} / At.-%	10,1	9,8	8,9
x_{Si} / At.-%	6,8	6,5	5,8

Abbildung 8.5: Prognose der Eigenschaften der TiAlCrSiN-Schichten für die Biasspannungen U_B = -85 V sowie U_B = -160 V nach [BKC+22a]

Für eine Biasspannung von U_B = -85 V wurde durch das KNN keine signifikante Änderung des *Rz*-Wertes prognostiziert. Der Wert lag bei etwa dem Doppelten des Zielwertes. Für eine Biasspannung von U_B = -160 V wurde durch das KNN ein Erreichen des Zielwertes prognostiziert. Ebenfalls zeigte die Vorhersage des KNN eine annähernd gleichbleibende chemische Zusammensetzung für die Biasspannungen U_B = -60 V und U_B = -160 V. Für die Eindringhärte konnte gemäß dem KNN sogar ein Anstieg erwartet werden. Um die Prognose des KNN zu verifizieren, wurden Beschichtungen, die bei den beiden Biasspannungen abgeschieden wurden, untersucht, Abbildung 8.6. Die Ergebnisse der Schichtanalyse bestätigten die Prognose des KNN. Es konnte für U_B =-160 V ein Abfall des *Rz*-Wertes auf *Rz* = 0,7 µm beobachtet werden. Gleichzeitig blieb die chemische Zusammensetzung der Metallgehalte konstant. Für die Eindringhärte konnte ein Anstieg der Werte durch NI-Messung ebenfalls verifiziert werden.



U_B / V	-60	-85	-85	-160	-160
Ursprung	Messung	KNN	Messung	KNN	Messung
Schicht-dicke / µm	2,0	2,0	2,0	2,1	2,2
***Ra* / µm**	0,075	0,076	0,066	0,059	0,055
***Rz* / µm**	2,1	2,3	2,0	0,9	0,7
H_{IT} / GPa	21,6	26,3	24,3	27,2	25,7
E_{IT} / GPa	374,1	335,8	314,5	327,6	329,3
x_{Ti} / At.-%	43,2	46,4	43,8	46,4	46,4
x_{Al} / At.-%	39,9	38,3	39,2	41,8	39,3
x_{Cr} / At.-%	10,1	9,8	10,3	8,9	9,2
x_{Si} / At.-%	6,8	6,5	6,7	5,8	5,1

Abbildung 8.6: Messergebnisse der Schichteigenschaften von TiAlCrSiN für die Biasspannungen U_B = -85 V sowie U_B = -160 V nach [BKC+22a]

Die dargestellte Untersuchungsreihe zum Einsatz von KNN in der Schichtentwicklung zeigt das enorme Potenzial für eine Verkürzung von etablierten Schichtentwicklungsprozessen. Während aktuelle Schichtentwicklungen vor allem durch zahlreiche Iterationen geprägt sind, kann eine Schichtentwicklung mittels KNN im Vergleich zu Abbildung 8.1 verkürzt werden. Durch den Einsatz von KNN können iterative Schichtabscheidungen, -analysen und Anpassungen der Prozessparameter reduziert werden. Anstelle dessen können KNN genutzt werden, um Prozessparameter auf Basis von angestrebten Schichteigenschaften auszuwählen. Als weiteres mögliches Einsatzgebiet der KNN bietet sich die Ermittlung der Dichte von Beschichtungen oder die Bestimmung weiterer Eigenschaften wie der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit an.

Durch die Verwendung von Bestandsdaten können aufwendige und teure PVD-Prozesse zur Schichtentwicklung vermieden werden. Hierdurch lassen sich Zeit und Material- sowie Energieverbrauch und damit letztlich auch die Entwicklungskosten reduzieren, da Prozesse nicht mehrfach gefahren werden müssen. Auch hinsichtlich der Nachhaltigkeit ist der Einsatz von KNN erfolgversprechend. Wie in der Zielsetzung dieser Arbeit beschrieben, kommt es jedoch bei bestimmten Kombinationen der Parameter der Beschichtungsanlage zum Auftreten von Mikroarcs. Daher sollte ein weiteres KNN verwendet werden, um zu prüfen, ob die gewählten Parameter für einen störungsfreien Beschichtungsprozess geeignet sind.

Zwischenfazit

Ziel dieses Kapitels war die Beantwortung der Forschungsfrage **F5**, ob KNN zur Prognose von Schichteigenschaften auf Basis von Anlagendaten genutzt werden können. Die wesentlichen Erkenntnisse dieses Kapitels für **F5** sind:

- KNN eignen sich zur Vorhersage unterschiedlichster Ausgabeparameter wie der Schichtdicke, der Rauigkeit, der Eindringhärte, dem Eindringmoduls sowie der chemischen Zusammensetzung.
- Am Beispiel des KNN zur Bestimmung der Rauigkeit und Schichtdicke konnte gezeigt werden, dass es wichtig ist, eine Vielzahl von Topologien zu trainieren, da die Topologie einen großen Einfluss auf die Prognosefähigkeit des KNN hat.
- Durch Ausnutzung von Bestandsdaten ist eine effizientere Schichtentwicklung in HPPMS-Prozessen möglich.

8.2 Korrelation von Anlagenparametern und OES-Daten mittels KNN

Um eine Reproduzierbarkeit von Beschichtungen zu gewährleisten, reicht es nicht aus, nur die Prozessparameter und die Kennwerte der Beschichtung zu betrachten. Wie in den OES-Untersuchungen in Kapitel 7.2 gezeigt, haben die OES-Intensitätsverhältnisse, insbesondere der HPPMS-Kathoden, einen großen Einfluss auf Eigenschaften der Beschichtung, wie die gemittelte Rautiefe. Daher ist es neben der generellen Vorhersage von Schichteigenschaften auf Basis von Prozessparametern ebenfalls wichtig, den Beschichtungsprozess in seinen drei Teilbereichen Prozessparameter, Plasmaeigenschaften sowie Schichteigenschaften zu erfassen. Für eine zuverlässige Prognose von Plasma- und Schichteigenschaften ist die Unterteilung in zwei Bilanzräume notwendig. Die Grenzen sind in Abbildung 8.7 dargestellt.

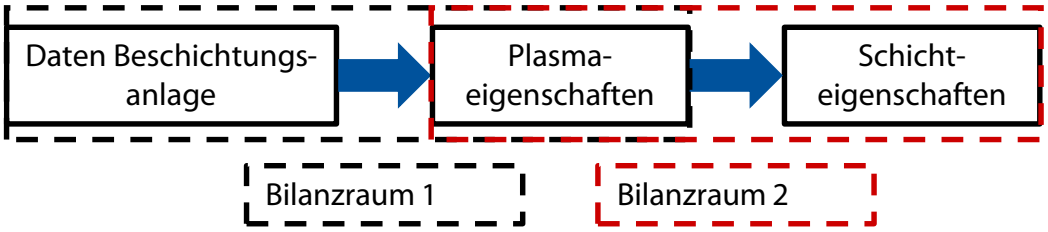


Abbildung 8.7: Bilanzräume des PVD-Beschichtungsprozesses nach [BKM+23]

Durch die Betrachtung beider Bilanzräume können sowohl Prozessparameter zur Einstellung gewünschter Schichteigenschaften prognostiziert werden als auch der Beschichtungsprozess zuverlässig überwacht werden, um das Auftreten von Prozessabweichungen, wie Mikroarcs, frühzeitig zu detektieren. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden auszugsweise in [BKM+23] publiziert. Im folgenden Kapitel wird für einen Prozess zur Synthese von TiAlN die Anwendung eines KNN für den Bilanzraum 1 dargestellt. Das Schichtsystem TiAlN wurde gewählt, da für dieses Bestandsdaten am IOT vorhanden waren, die für eine entsprechende Korrelation genutzt werden konnten.

Anlagensetup und Prozessparameter

Für den in diesem Kapitel betrachteten Beschichtungsprozess wurde die industrielle Beschichtungsanlage CC800/9-HPPMS verwendet. Es wurden ein am IOT vorhandener Sechs-Kathoden-Prozess untersucht, wobei vor jeder Kathode substratseitig ein OES-Kollimator montiert war. Der vollständige Aufbau sowie die Targetkonfiguration ist in Kapitel 4 beschrieben. Die Eingabedaten für das KNN sind in Tabelle 8.3 dargestellt. Analog zu Kapitel 7.1 sind die Kathodenrampen hier nicht dargestellt. Das Hochfahren der Kathoden geschah allerdings ebenfalls, wie in Kapitel 7.1, in einem sehr kurzen Zeitraum. Daher sind in der Tabelle nur die maximalen Leistungen aufgelistet.

Tabelle 8.3: Eingabedaten des KNN für den TiAlN-Prozess nach [BKM+23]

Prozessparameter	Einheit	Wert
Pulsdauer HPPMS Kathode t_{on}	µs	40
Frequenz HPPMS f	Hz	1.000
$HPPMS_1$-Kathodenleistung P_{HPPMS1}	W	4.000
$HPPMS_2$-Kathodenleistung P_{HPPMS2}	W	6.000
$dcMS_1$-Kathodenleistung P_{dcMS1}	W	5.000
$dcMS_2$-Kathodenleistung P_{dcMS2}	W	3.000
$dcMS_3$-Kathodenleistung P_{dcMS3}	W	5.000
$dcMS_4$-Kathodenleistung P_{dcMS4}	W	5.000
Argonfluss $j(Ar)$	sccm	200
Stickstoffffluss $j(N_2)$	sccm	druckgeregelt
Druck p	mPa	540
Biasspannung U_B	V	-70

Hyperparameter und Eingabedaten des KNN

Für das Training wurde als Aktivierungsfunktion die tanh-Funktion verwendet. In der vorgestellten Untersuchungsreihe sollte der Einfluss des Trainingsalgorithmus auf das Training des KNN ermittelt werden. In vergangenen Studien, wie in [ZA17], konnte bereits für kardiologische Anwendungsfälle gezeigt werden, dass sich die Trainingszeit je nach verwendetem Algorithmus deutlich verlängert. Ebenfalls kann durch den Trainingsalgorithmus die Genauigkeit der Prognose des KNN beeinflusst werden. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden folgende Algorithmen verwendet:

- Levenberg Marquart (LM)
- Resilient Backpropagation (RP)
- BFGS Quasi-Newton (BFG)
- Scaled Conjugate Gradient (SCG)
- Conjugate Gradient with Powell/Beale Restarts (CGB)
- Fletcher-Powell Conjugate Gradient (CGF)
- Polak-Ribiére Conjugate Gradient (CGP)
- One Step Secant (OSS)
- Variable Learning Rate Backpropagation (GDX)

Als Eingabedaten für das KNN wurden die Parameter der Beschichtungsanlage sowie die Position der OES-Kollimatoren, also vor welcher Kathode gemessen wurde, verwendet. Ein Trainingsdatensatz bestand dabei neben den übergeordneten Kennwerten Argon- und Stickstoffffluss, Kammerdruck sowie Strom und Spannung des Substrattisches zusätzlich aus den Kennwerten einer Kathode, also dem Strom und der Spannung, und dem montierten Target sowie der Position des OES-Kollimators und den zugeordneten OES-Intensitätsverhältnissen. Die folgenden Daten wurden als Eingabedaten verwendet:

- Argonfluss $j(Ar)$ / sccm
- Stickstoffffluss $j(N_2)$ / sccm
- Druck der Beschichtungskammer p / mPa
- dcMS- bzw. HPPMS-Kathodenstrom I / A
- dcMS- bzw. HPPMS-Kathodenspannung U / V
- Strom des Substrattisches I_B / A
- Spannung des Substrattisches U_B / V
- Die Targetbelegung / -
- Position des OES-Kollimators in der Beschichtungskammer / -

Beim Einsatz von KNN ist es wichtig zu verhindern, dass das Netz durch zu häufiges Trainieren die Daten „auswendig lernt“. Aus diesem Grund wurde die Anzahl der Lernzyklen pro KNN auf $N = 5$ limitiert. Für den TiAlN-Prozess wurden die OES-Daten in einem zeitlichen Abstand von Δt =1,5 s aufgenommen, während die Daten der Beschichtungsanlage in einem zeitlichen Abstand von $\Delta t = 2$ s aufgenommen wurden. Die Begrenzung der OES-Messzeit ist notwendig, um ein Übersteuern des gemessenen Signals zu verhindern. Um eine identische Anzahl an OES-Messpunkten und Datenpunkten der Beschichtungsanlage zu erhalten, wurden die Datenpunkte der Beschichtungsanlage interpoliert. Insgesamt konnte auf mehr als 10.000 Datenpunkte pro Intensitätsverhältnis zurückgegriffen werden. Es wurden insgesamt 57 unterschiedliche Topologien für das Training verwendet. Diese beinhalteten drei bzw. vier Zwischenschichten. Das KNN wählte pro Lernalgorithmus das Netz mit dem geringsten Fehler bezogen auf die Trainingsdaten aus. Nachfolgend fand die Prognose des KNN für die Validierungsdatensätze statt. Die ausgewählten Netztopologien mit der Zuordnung zu den jeweiligen Trainingsalgorithmen sind in Tabelle 8.4 dargestellt. Es ist kein systematisches Verhalten hinsichtlich der Anzahl der Zwischenschichten zu erkennen, da durch das Programm sowohl Netze mit drei als auch vier Zwischenschichten ausgewählt wurden.

Tabelle 8.4: Netztopologien der unterschiedlichen Trainingsalgorithmen

Algorithmus	Netztopologie
LM	9-12-10-8-4
BFG	9-12-12-8-4
OSS	9-6-4-4-4
CGF	9-12-12-12-12-4
SCG	9-10-8-10-8-4
CGB	9-8-8-10-4
CGP	9-10-8-10-8-4
GDX	9-7-5-3-5-4
RP	9-4-4-4-4

Ergebnisse TiAlN

Das Training aller Verhältnisse der Plasmaspezies wurde in einem gemeinsamen Netz durchgeführt. Diese Methode wurde gewählt, um die Trainingszeiten möglichst kurz zu halten. Abbildung 8.8 zeigt das Ergebnis für die Verhältnisse der Metallspezies im Plasma. Vor allem das Ti II/Ti I OES-Intensitätsverhältnis ist gemäß Kapitel 7.2 zur Identifikation von Mikroarcs geeignet und daher von besonderem Interesse. Es werden in dieser Abbildung die Ergebnisse der Validierungsdaten des LM- sowie des GDX-Algorithmus dargestellt. Diese Algorithmen wurden für die Darstellung ausgewählt, da der LM-Algorithmus vergleichsweise geringe QSE Werte von 0,87 für das Al II/Al I-Verhältnis bzw. 225,61 für das Ti II/Ti I-Verhältnis aufwies, während die QSE-Werte des GDX-Algorithmus vor allem für das Ti II/Ti I-Verhältnis deutlich höher im Vergleich zum LM-Algorithmus waren. Die Vergrößerungen gelten jeweils für die gesamte Anzahl der Daten, allerdings nur für einen ausgewählten y-Achsenabschnitt. Für das Al II/Al I-Verhältnis, Abbildung 8.8 a), ist eine Streuung der Messergebnisse, vor allem zwischen 0 und 5, zu erkennen. Diese Streuung wird durch die mit beiden Algorithmen trainierten KNN gut abgebildet. Hierdurch ist ein geringer QSE-Wert für das Al II/Al I-Verhältnis zu erwarten.

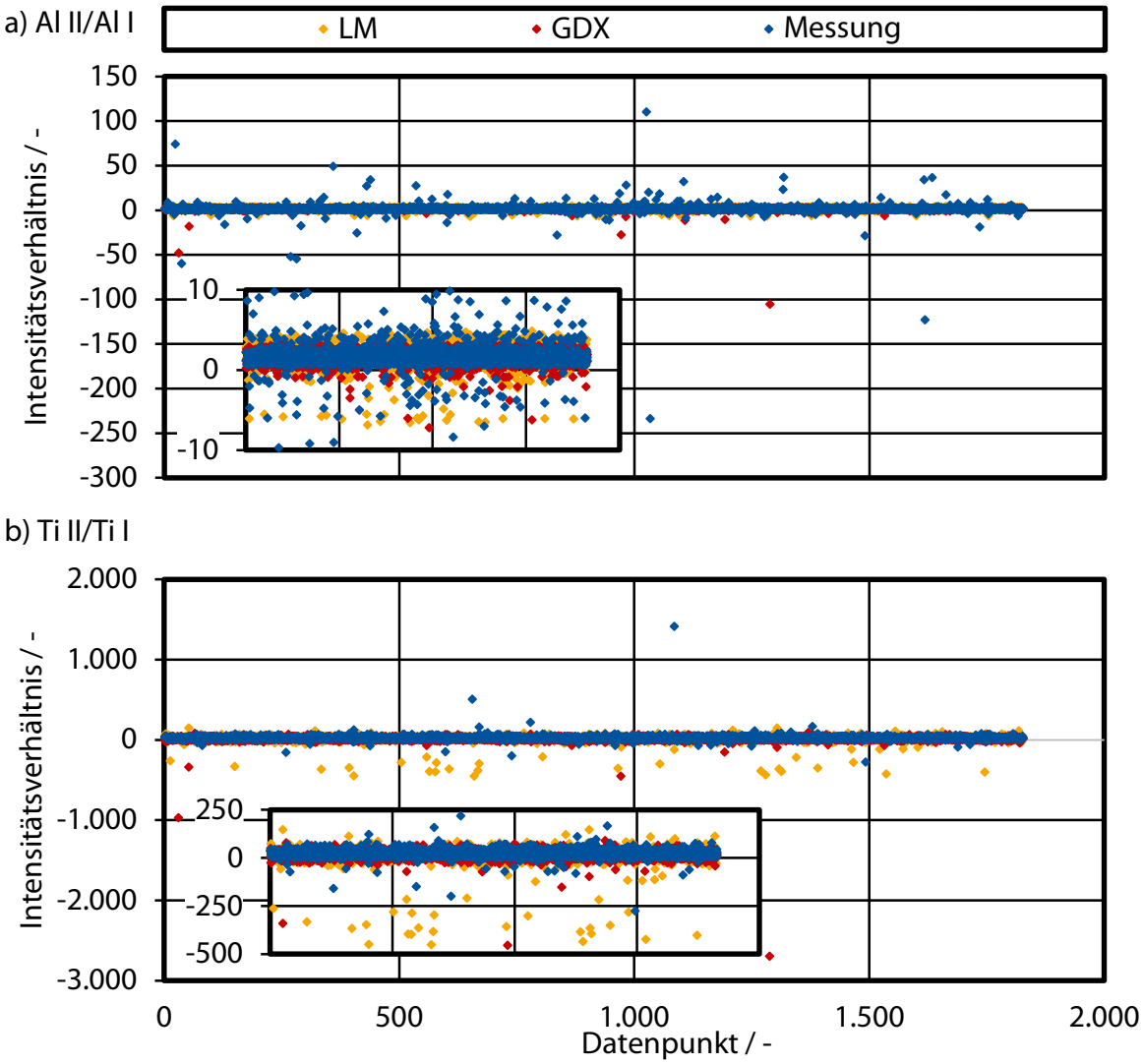


Abbildung 8.8: Ergebnis der Testdaten der KNN für den LM- und GDX- Algorithmus sowie die realen Messergebnisse für das Al II/Al I- bzw. Ti II/Ti I-Verhältnis

Für das Ti II/Ti I-Verhältnis, Abbildung 8.8 b), im Plasma ist zu erkennen, dass ebenfalls eine Streuung existiert. Der Großteil der Datenpunkte verteilt sich allerding auf einen größeren Bereich zwischen $V_I = 0$ und $V_I \approx 50$. Diese Streuung wird für weite Bereiche ebenfalls durch das KNN gut abgedeckt. Vereinzelt kommt es allerdings zu Fehlinterpretationen durch das KNN. Diese äußern sich durch die Darstellung stark negativer Intensitätsverhältnisse von bis zu $V_I \approx$ -500, was deutlich negativer ist als für Abbildung 8.8 a). Negative Intensitätsverhältnisse ergeben sich während der Messungen vor allem für Bereiche der Kammer, in denen keine Kathode aktiv ist. Derartige Datenpunkte waren in den Trainingsdaten vereinzelt vorhanden. Durch die Trainingsalgorithmen wird jedoch eine deutlich höhere Anzahl dieser Werte

prognostiziert, als tatsächlich vorhanden waren. Hierdurch fällt der QSE-Wert für das Ti II/Ti I-Verhältnis mit QSE > 100 deutlich höher als für das Al II/Al I-Verhältnis mit QSE < 5 aus. Während die Vorhersage des Al II/Al I-Verhältnisses bereits gut durch das mittels des LM-Algorithmus trainierten Netzes abgebildet wird, ist der QSE-Wert für das Ti II/Ti I-Verhältnis noch recht hoch. Insbesondere für die Vorhersage von Mikroarcs mittels KNN sollten jedoch auch für das Verhältnis von Ti II/Ti I Möglichkeiten einer Verbesserung der Prognosefähigkeit der KNN gesucht werden.

Neben der Prognose der Metallverhältnisse im Beschichtungsprozess wurde das KNN ebenfalls bezüglich der Verhältnisse des Prozess- bzw. Reaktivgases trainiert. Abbildung 8.9 a) stellt das Verhältnis Ar II/Ar I dar. Die Messwerte weisen eine deutlich geringere Schwankung auf als die Plasmakennwerte der Metallspezies. Die Werte schwanken um ein Verhältnis von ≈ 1. Es ist zu erkennen, dass diese Schwankungen durch beide Trainingsalgorithmen sehr gut abgebildet werden. Für das Reaktivgasverhältnis N_2 I/N I, Abbildung 8.9 b), ist ebenfalls eine geringe Schwankung des gemessenen Intensitätsverhältnisses zu erkennen. Insbesondere für den GDX-Trainingsalgorithmus zeigt sich jedoch eine starke Abweichung von den Messdaten, während diese Abweichung für den LM-Algorithmus deutlich geringer ausfällt. Daher ist für das N_2 I/N I Verhältnis ein höherer QSE-Wert im Vergleich zum Ar II/Ar I-Verhältnis zu erwarten.

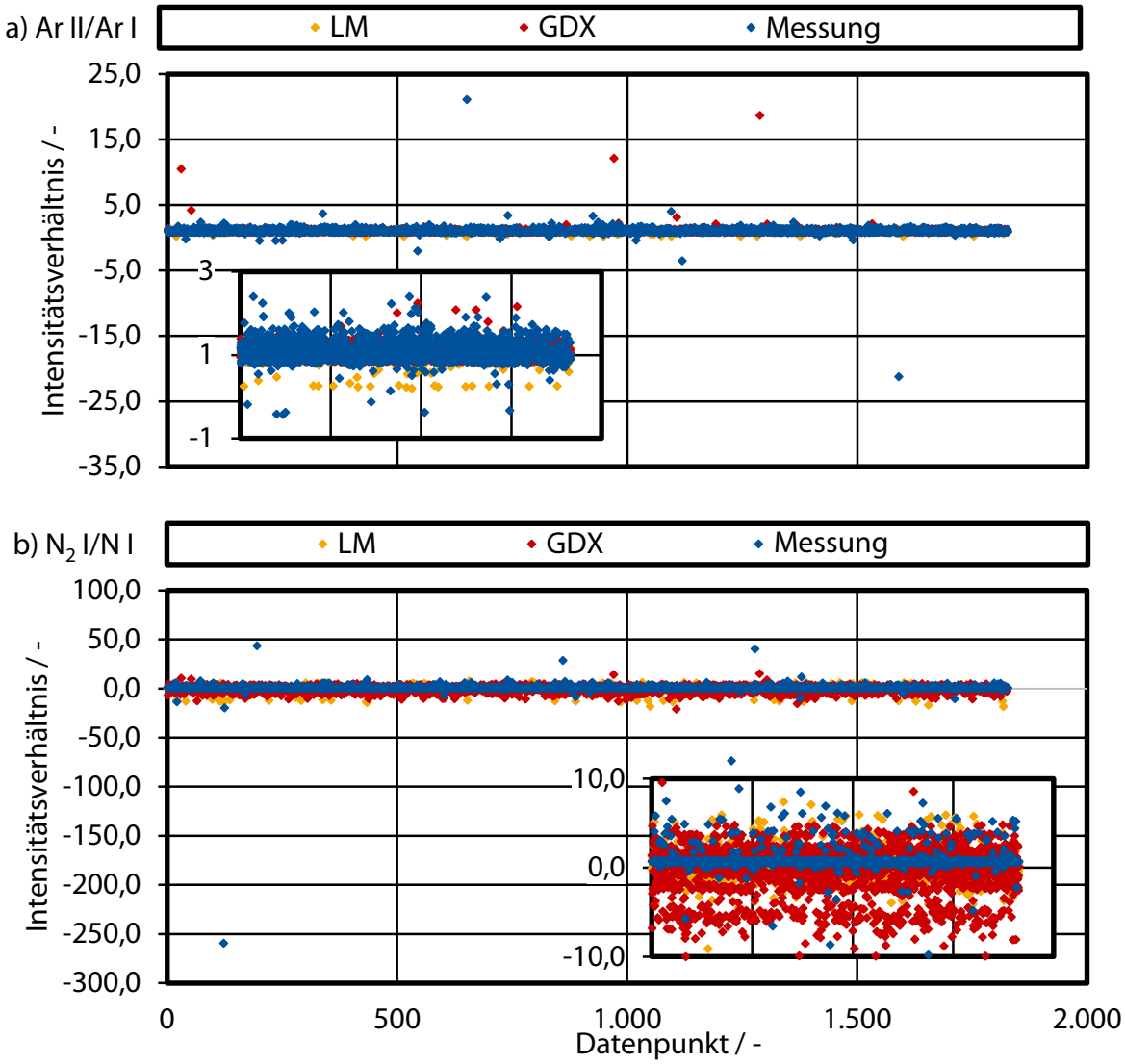


Abbildung 8.9: Ergebnis der Testdaten der KNN für den LM- und GDX-Algorithmus sowie die realen Messergebnisse für das Ar II/Ar I- bzw. N_2 I/N I-Verhältnis

Tabelle 8.5 stellt die QSE-Werte der Testdaten des KNN für die unterschiedlichen Trainingsalgorithmen dar. Der RP-Algorithmus weist, verglichen mit den anderen Algorithmen, den höchsten QSE-Wert für alle Intensitätsverhältnisse auf. Im Vergleich zu Kapitel 8.1 war dieses Ergebnis nicht zu erwarten, da der RP-Algorithmus dort gute Ergebnisse erzielte. Hieran zeigt es sich, wie wichtig die Evaluation des Trainingsalgorithmus für unterschiedliche Anwendungsfälle ist. Der LM-, der BFG- und der OSS-Algorithmus weisen hingegen geringe QSE-Wert für alle Intensitätsverhältnisse auf. Der QSE-Wert des OSS-Algorithmus fällt für das Verhältnis N_2 I/N I für alle betrachteten Algorithmen am geringsten

aus. Auf Basis der Ergebnisse für das Schichtsystem TiAlN ist der LM-Algorithmus beim Training von KNN zu bevorzugen, da er sowohl für die Prognose von Metall- als auch Gasspezies deutlich reduzierte QSE-Werte im Vergleich zu anderen Lernalgorithmen aufweist. Weiterhin weist er eine geringe Rechenzeit auf, was ihn für die recheneffiziente Korrelation von Anlagenparametern und Plasmaintensitätsverhältnissen qualifiziert.

Tabelle 8.5: QSE-Wert für die Verhältnisse der Metall- bzw. Plasmaspezies des TiAlN-Prozesses

Verhältnis	Al II/Al I	Ti II/Ti I	Ar II/Ar I	N_2 I/N I
LM	**0,87**	**225,61**	**0,04**	**1,24**
BFG	0,77	331,71	0,05	0,23
OSS	1,06	332,69	0,05	0,03
CGF	1,23	445,69	0,05	1,13
SCG	1,05	444,77	0,05	0,31
CGB	2,69	557,16	0,05	1,90
CGP	4,88	531,39	0,06	4,35
GDX	2,38	1120,41	0,55	9,82
RP	344,34	11976,51	1,71	1405,94

Zwischenfazit

In diesem Kapitel sollte gemäß **F6** untersucht werden, inwieweit OES-Intensitätsverhältnisse durch KNN unter Nutzung von Anlagendaten vorhergesagt werden können. Hierzu wurde der Einfluss des Lernalgorithmus auf die Prognosefähigkeit von KNN für einen TiAlN-Prozess untersucht. Die wesentlichen Erkenntnisse sind die folgenden:

- Bei einem Training von Metall- und Gasspezies in einem gemeinsamen KNN werden die Gasspezies besser vorhergesagt.
- Die Wahl des Trainingsalgorithmus kann die Prognosefähigkeit sehr stark beeinflussen.
- Der LM-Algorithmus zeigt aufgrund seiner geringen Rechenzeit sowie seiner guten Prognosefähigkeit hohes Potenzial für die Prognose von OES-Verhältnissen auf Basis von Anlagenparametern und damit verbunden die Identifikation von Prozessabweichungen wie Mikroarcs.

- Es sollten Möglichkeiten zur Verbesserung der Prognosefähigkeit der KNN, insbesondere für das Ti II/Ti I-Verhältnis, evaluiert werden.

8.3 Validierung der Prognosefähigkeit der KNN für CrAlN- und TiAlN-Prozesse

Da in Kapitel 8.2 festgestellt wurde, dass insbesondere die Prognose des Ti II/Ti I-Verhältnisses Verbesserungspotential aufweist, stellt das folgende Kapitel einen möglichen Ansatz zur Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit dar. Dieser Ansatz beruht auf der Aufteilung der OES-Intensitätsverhältnisse für die Metall- und Gasspezies, das heißt, dem Training zweier separater KNN. In diesem Kapitel wird nur das Ti II/Ti I- bzw. Cr II/Cr I-Intensitätsverhältnis betrachtet, da das Ti II/Ti I-Intensitätsverhältnis in Kapitel 8.2 sehr große QSE-Werte aufwies und daher das höchste Verbesserungspotential aufweist. Aufbauend auf den Ergebnissen von Kapitel 8.2 wurden die Daten aus Kapitel 7.2 verwendet, um die Prognosefähigkeit des LM-Algorithmus für OES-Kennwerte und ein separates Training von Gas- und Metallspezies zu testen. Der LM-Algorithmus wurde verwendet, da er in Kapitel 8.2 das höchste Vorhersagepotential aufwies. Als Eingabeparameter des KNN dienten für die CrAlN-Prozesse dieselben Parameter wie in Kapitel 8.2. Für das Schichtsystem TiAlN wurde die Targetbelegung nicht mit einbezogen, da auf beiden Kathoden das gleiche Target montiert war. Insbesondere die Vorhersagegenauigkeit für das Verhältnis Ti II/Ti I wies jedoch für die zuvor beschriebenen Prozesses sehr große Werte des QSE auf. Um eine Übertragbarkeit der Prognosefähigkeit des KNN auch auf weitere Schichtsysteme zu prüfen, werden ebenfalls die Daten der CrAlN-Prozesse aus Kapitel 7.2 für das Cr II/Cr I-Verhältnis mitberücksichtigt. Da sich bei den vorliegenden Messdaten jedoch keine so extremen Ausreißer wie in Kapitel 8.2 ergaben, wurde in diesen Untersuchungen der MSE-Wert verwendet. Um zu validieren, ob der Effekt der verringerten MSE-Werte tatsächlich aus einer Trennung von Metall- und Gasdaten resultiert, wurden Prognosen durch das KNN für die TiAlN-Prozesse aus Kapitel 7.2 durchgeführt. Die Netztopologien der verwendeten KNN sind in Tabelle 8.6 dargestellt.

Tabelle 8.6: Netztopologien der KNN zur Bestimmung der Ti II/Ti I- bzw. Cr II/Cr I-Verhältnisse

Frequenz f / Hz	CrAlN	TiAlN
500	9-12-12-8-2	8-10-8-10-2
1.400	9-12-8-12-2	8-8-12-12-2

Die Ergebnisse für $f = 500$ Hz sind in Abbildung 8.10 dargestellt. In Abbildung 8.10 sind zwei separate Niveaus des Ti II/Ti I-Verhältnisses zu erkennen. Dies resultiert daraus, dass dem KNN zum Training neben den Daten der $HPPMS_2$-Kathode, Abbildung 7.9 d), ebenfalls Daten der $HPPMS_1$-Kathode, Abbildung 7.9 c), zur Verfügung gestellt wurden. Da für die $HPPMS_1$-Kathode der Durchschnittswert des Ti II/Ti I-Verhältnisses im Vergleich zur $HPPMS_2$-Kathode geringer ist, führt dies zu niedrigeren Prognosewerten für das Ti II/Ti I-Verhältnis durch das KNN. Die Unterschiede der Intensitätsverhältnisse resultieren aus den unterschiedlichen Leistungen der Kathoden, die für den Großteil des Prozesses im Falle der $HPPMS_1$-Kathode bei $P = 5.000$ W bzw. für die $HPPMS_2$-Kathode bei $P = 2.200$ W lagen. Daher wurde der Schwellwert des Auftretens von Mikroarcs auf das etwa 1,5-fache des Mittelwertes der Mittelwerte aus dem Ti II/Ti I-Verhältnis der $HPPMS_1$- und $HPPMS_2$-Kathode auf $V_I \approx 43$ im Vergleich zu $V_I \approx 47$, Abbildung 7.9 d), vermindert. Die Streuung der Datenpunkte um die beiden Niveaus wird von dem KNN erfasst und abgebildet.

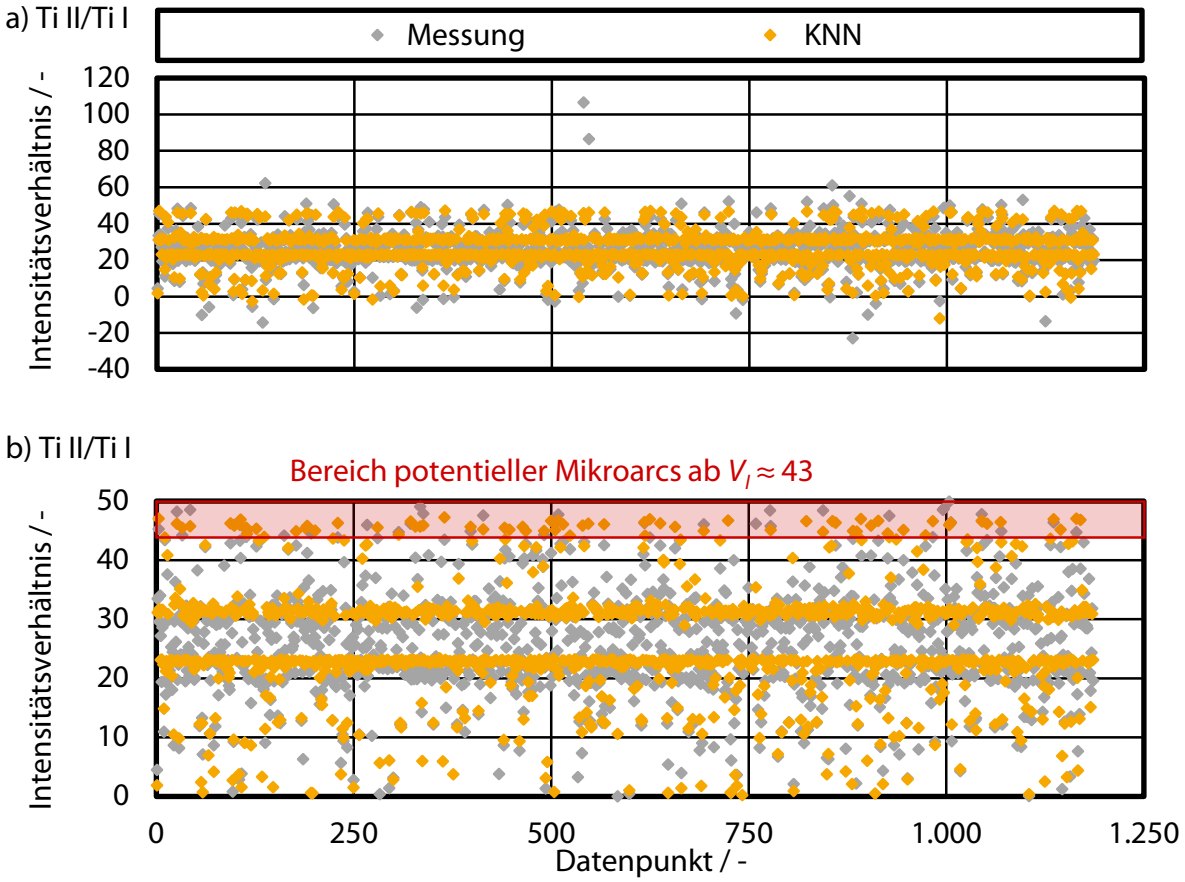


Abbildung 8.10: Prognose des KNN für TiAlN und $f = 500$ Hz in der Übersicht, a) sowie in der Vergrößerung, b)

Das vermehrte Auftreten erhöhter Intensitätsverhältnisse in Abbildung 8.10 resultiert daraus, dass für das KNN auch Daten des erhöhten Ti II/Ti I-Verhältnisses, Abbildung 7.9 d), zu Prozessbeginn verwendet wurden. Da auch diese erhöhten Intensitätsverhältnisse bereits gut vom KNN erkannt werden, bietet es ein hohes Potential zur Identifikation von Mikroarcs. Abbildung 8.11 stellt die Prognose der OES-Daten des TiAlN-Prozesses für f = 1.400 Hz dar. Es sind ebenfalls zwei unterschiedliche Niveaus der Datenpunkte erkennbar. Diese Niveaus werden ebenfalls vom KNN identifiziert. In der Übersicht der Daten, Abbildung 8.11 a), sind vereinzelt Ausreißer zu erkennen, die mit dem Hochfahren der Kathodenleistung korrelieren.

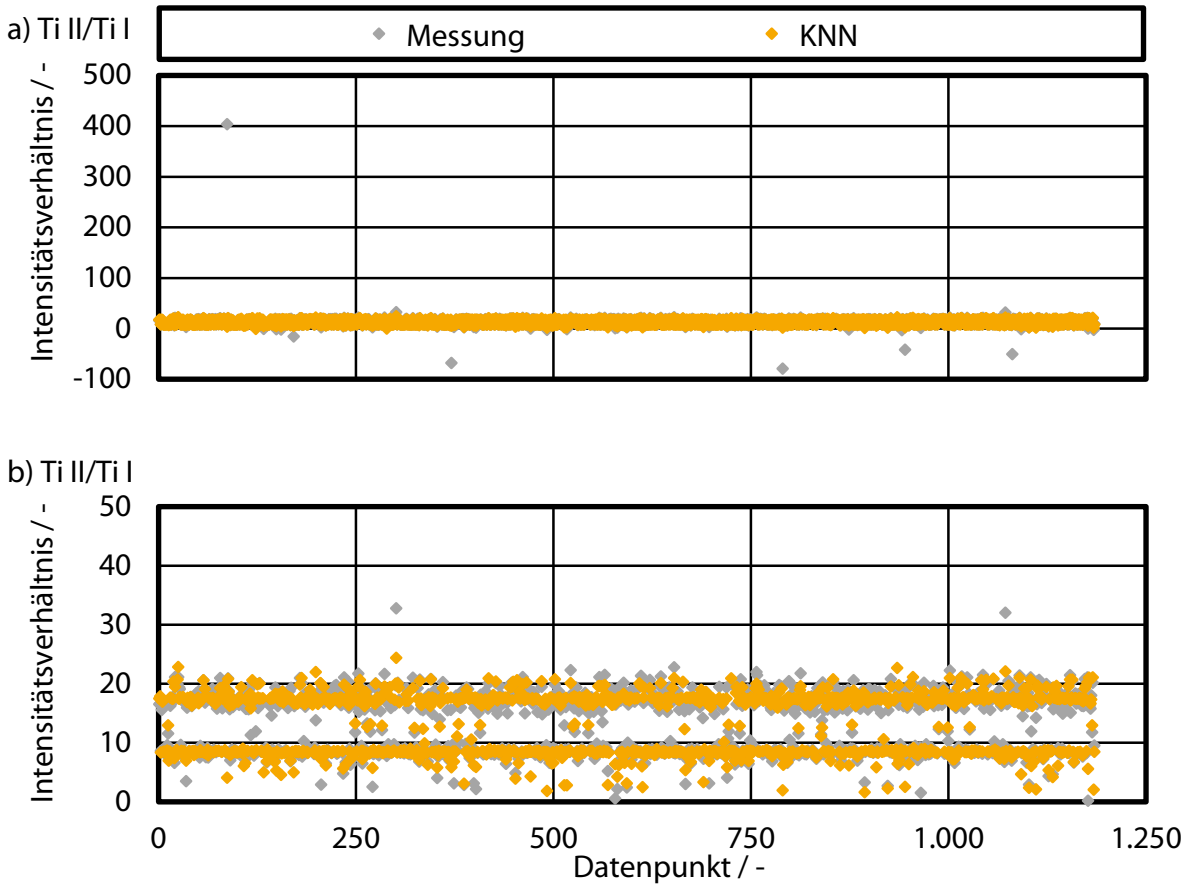


Abbildung 8.11: Prognose des KNN für TiAlN und f = 1.400 Hz in der Übersicht, a) sowie in der Vergrößerung, b)

Tabelle 8.7 fasst die MSE-Werte des Ti II/Ti I-Verhältnisses zusammen. Es ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß der MSE-Wert für f = 1.400 Hz höher ausfällt als für f = 500 Hz. Dennoch konnte für die TiAlN-Prozesse durch die Trennung von Metall- und Gasdaten beim Training des KNN eine Reduktion des MSE-Wertes, verglichen mit den QSE-Werten in Tabelle 8.5,

erreicht werden, insbesondere für eine Frequenz von $f = 500$ Hz, bei der gemäß Kapitel 7.2 vermehrt Mikroarcs auftraten.

Tabelle 8.7: MSE-Werte der TiAlN-Prozesse

Verhältnis	$f = 500$ Hz	$f = 1.400$ Hz
Ti II/Ti I	23,55	153,27

Abbildung 8.12 stellt die Prognose der Cr II/Cr I Daten für den in Kapitel 7.2 beschriebenen CrAlN Prozess bei $f = 500$ Hz dar. Es ist zu erkennen, dass das KNN eine sehr gute Prognose der OES-Verhältnisse trifft. Weiterhin sind in Abbildung 8.12 b) zwei separate Niveaus des Cr II/Cr I-Verhältnisses zu identifizieren, an denen sich die Messpunkte akkumulieren. Diese resultieren neben den Leistungsunterschieden der HPPMS-Kathoden auch aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der auf den Kathoden montierten Targets. Auf Basis der dargestellten Werte ist ein niedriger MSE-Wert zu erwarten.

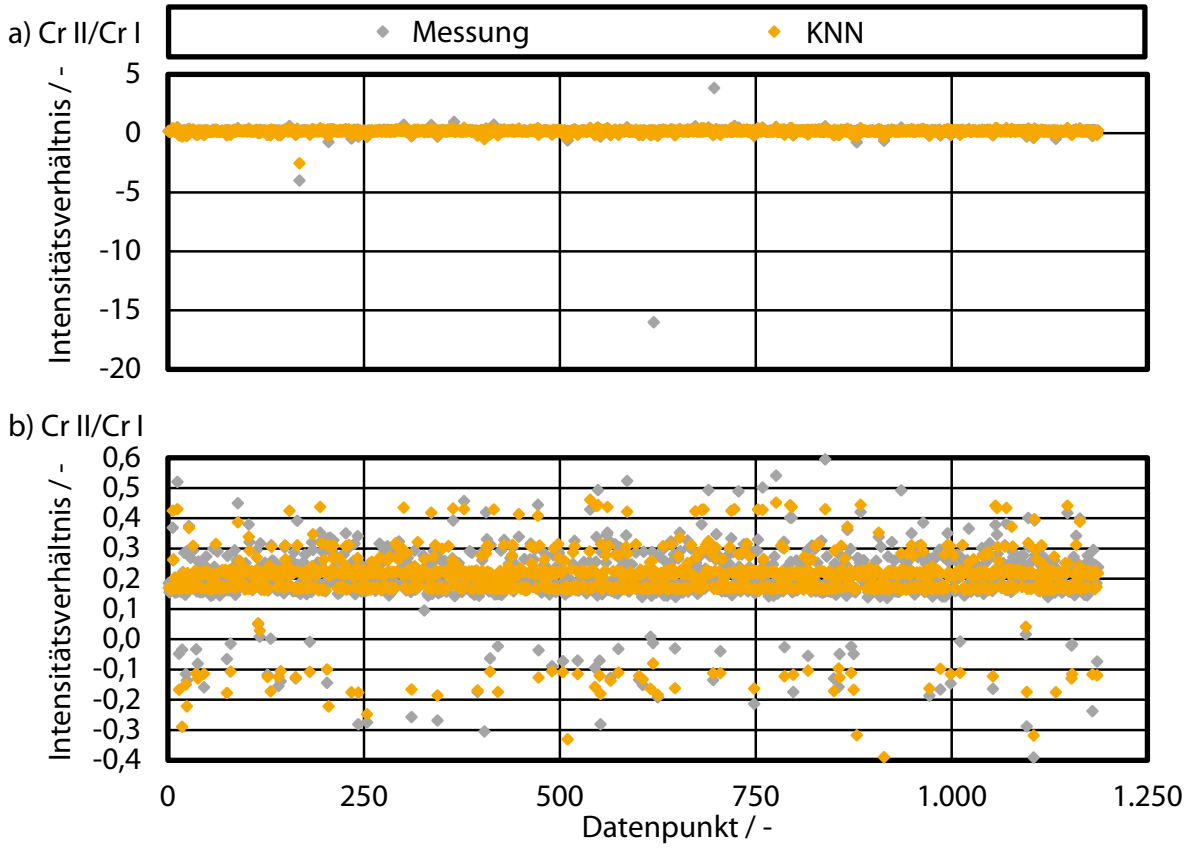


Abbildung 8.12: Prognose des KNN für CrAlN und $f = 500$ Hz in der Übersicht, a) sowie in der Vergrößerung, b)

Abbildung 8.13 stellt die Prognose des KNN für den CrAlN-Prozess und $f = 1.400$ Hz dar. Es ist zu erkennen, dass vermehrt „Ausreißer“ in den Messdaten zu erkennen sind. Diese resultieren aus dem Prozessschritt, in dem zunächst nur die HPPMS$_2$ Kathode eingeschaltet war bzw. die Leistungen beider Kathoden schrittweise erhöht wurden. Da der Großteil der Trainingsdaten aus dem stabilen Prozess ohne Rampenwerte stammt, kann das KNN diese Ausreißer nicht vollständig prognostizieren. Ebenfalls sind im Vergleich zu Abbildung 8.12 keine zwei unterschiedlichen Niveaus erkennbar. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei einem Anstieg der Frequenz die Peakleistung abnimmt. Da bei dem CrAlN ein AlCr30- und ein CrAl20-Target verwendet wurden, kommt es für eine höhere Peakleistung zu einer vermehrten Ionisation von Chrom. Dies wirkt sich vor allem an dem Target mit einem höheren Chromanteil deutlicher aus. Sinkt die Peakleistung, kommt es zu einer vermehrten Ionisation des Aluminiums, da dieses eine niedrigere erste Ionisationsenergie im Vergleich zum Chrom besitzt. Insgesamt ist ein größerer MSE-Wert im Vergleich zur Frequenz $f = 500$ Hz zu erwarten.

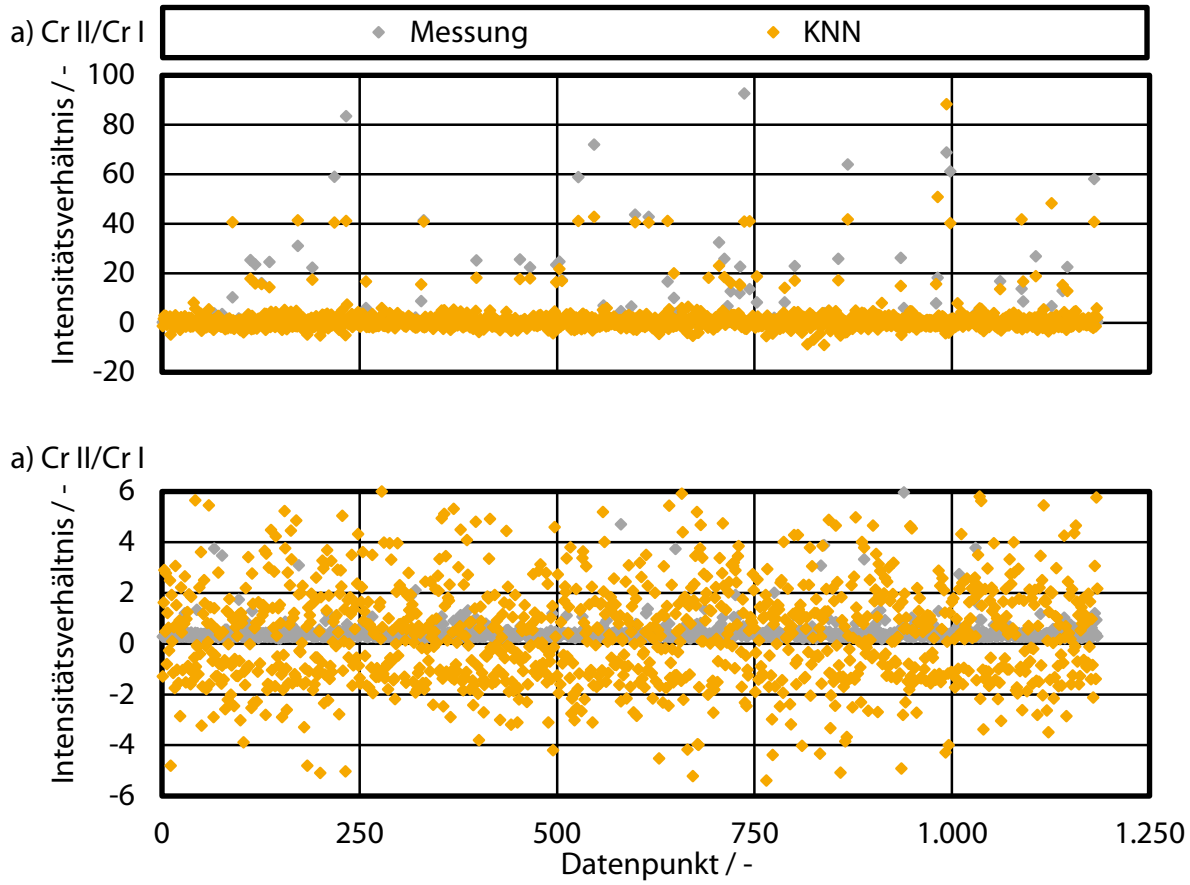


Abbildung 8.13: Prognose des KNN für CrAlN und f = 1.400 Hz in der Übersicht, a) sowie in der Vergrößerung, b)

Tabelle 8.8 stellt die MSE-Werte des Cr II/Cr I-Verhältnisses dar. Der MSE-Wert für das Cr II/Cr I-Verhältnis ist noch einmal geringer als für den TiAlN-Prozess. Somit weist das KNN auch für CrAlN-Prozesse ein hohes Potential zur Identifikation von Mikroarcs und somit einer Identifikation von Prozessabweichungen auf.

Tabelle 8.8: MSE-Werte der CrAlN-Prozesse

Verhältnis	f = 500 Hz	f = 1.400 Hz
Cr II/Cr I	0,24	17,17

Zwischenfazit

Nach Forschungsfrage **F6** sollte untersucht werden, ob KNN OES Intensitätsverhältnisse auf Basis von Anlagendaten prognostizieren und somit Mikroarcs identifizieren können. Die

Prognose konnte bereits in Kapitel 8.2 validiert werden. Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 8.2 konnte gezeigt werden, dass eine Trennung der Verhältnisse von Metall- und Gasspezies zu einer Verbesserung der Prognosefähigkeit des KNN führt. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass der LM-Algorithmus auch für das Schichtsystem CrAlN eine sehr gute Prognosefähigkeit bietet. Vor dem Training eines KNN sollte somit immer darauf geachtet werden, Datensätze sinnvoll zu unterteilen. Für das Schichtsystem TiAlN zeigte das KNN insbesondere für eine Frequenz von $f = 500$ Hz hohes Potential, Mikroarcs zu identifizieren. In Kombination mit den Erkenntnissen aus Kapitel 8.1 können zunächst auf Basis von Zieleigenschaften der Beschichtungen mithilfe von KNN Prozessfenster prognostiziert werden. Anschließend können diese Prozessfenster zunächst ohne zu beschichtende Bauteile oder Werkzeuge über definierte Zeitfenster abgefahren werden. In einem weiteren Schritt können KNN, wie sie in Kapitel 8.2 und 8.3 entwickelt wurden, verwendet werden, um zu prüfen, ob die Gefahr des Auftretens von Mikroarcs besteht. Mikroarcs können für das Schichtsystem TiAlN, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt, vor allem durch die Prognose des Ti II/Ti I-Verhältnisses vorhergesagt werden. Somit können Entwicklungsprozesse künftig beschleunigt werden und es müssen keine Referenzproben beschichtet und anschließend aufwendigen Analysen unterzogen werden, um Prozessfenster zu identifizieren, die frei von Mikroarcs sind.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden Erkenntnisse gesammelt, um die Entwicklungszeiten von Beschichtungsprozessen zu verkürzen und Zusammenhänge zwischen Anlagenparametern und OES-Intensitätsverhältnissen zu identifizieren. Weiterhin wurden Erkenntnisse zur Identifikation von Mikroarcs gesammelt. Hierzu erfolgten umfangreiche OES-Untersuchungen für die Schichtsysteme Ti_2N, TiAlN sowie CrAlN. Die ermittelten OES-Intensitätsverhältnisse wurden anschließend mit den Kennwerten der Beschichtung, insbesondere der chemischen Zusammensetzung und den Rauigkeitskennwerten, korreliert. Weiterhin zeigten die durchgeführten Untersuchungen Zusammenhänge zwischen der Peakleistung in HPPMS-Prozessen sowie der Depositionsrate und Eindringhärte auf.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der OES-Messposition auf die gemessenen Intensitätsverhältnisse für das Schichtsystem Ti_2N untersucht. Die OES-Intensitätsverhältnisse der einzelnen Messpositionen wurden anschließend mit der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Beschichtungen verglichen. Es konnte festgestellt werden, dass das Stickstoffverhältnis in der Beschichtung eine gute Korrelation zum N II/N I-Verhältnis des Plasmas zeigt. Bezüglich der Peakleistung konnte festgestellt werden, dass ein Absinken der Peakleistung zu einer zunehmenden Kolumnenbildung der Beschichtung und einer Abnahme der Eindringhärte führt. Für das Schichtsystem TiAlN wurde geprüft, inwieweit eine Übertragbarkeit der Untersuchungen des Schichtsystems Ti_2N gegeben ist. Hierbei konnte beobachtet werden, dass der N-Gehalt der Beschichtungen ebenfalls mit dem N II/N I-Verhältnis des Plasmas korreliert. Ein Zusammenhang zwischen der Peakleistung und der Depositionsrate sowie der Eindringhärte wurde ebenfalls identifiziert. Die optische Auswertung der Morphologie zur Korrelation mit der Peakleistung war für diese Untersuchungen nicht ausreichend. Daher sollten in zukünftigen Untersuchungen weitere Kennwerte wie die Dichte der Beschichtungen herangezogen werden. Eine weitergehende Erkenntnis dieser Untersuchung war, dass für eine Vorhersage des Al-Gehalts der Beschichtung das Verhältnis von Al II/Ti II ein guter Indikator ist, da bei einem Absinken des Al II/Ti II-Verhältnisses ebenfalls der Al-Gehalt der Beschichtung sinkt.

In weiteren OES-Untersuchungen wurden substratseitige OES-Messungen für einen dcMS/HPPMS-Prozess sowie einen HPPMS-Prozess in einer industriellen Beschichtungs-anlage durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation erfolgten erstmalig Messungen

für einen Batchprozess unter industriellen Bedingungen wie einer Tischrotation, Kapitel 7.1, sowie einer zusätzlich aktivierten Kammerheizung, Kapitel 7.2. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere eine Überwachung des Verhältnisses der einfach ionisierten zu den angeregten Metallspezies sinnvoll ist. Ein vermehrtes Auftreten von überhöhten Verhältnissen, insbesondere von Ti II/Ti I, führte zu erhöhten Rauheitswerten der Beschichtungen. Bezüglich der Morphologie und Eindringhärte war festzustellen, dass für reine HPPMS-Prozesse die Peakleistung ein geeigneter Parameter zur Prognose ist, während für dcMS/HPPMS-Prozesse vor allem der HPPMS-Anteil einen entscheidenden Anteil hat. Die Hypothese H1 konnte somit verifiziert werden, da einerseits das N II/N I-Verhältnis Auskunft über den N-Gehalt der Beschichtung gibt sowie das Al II/Ti II-Verhältnis über das Al/Ti-Verhältnis der Beschichtung. Das Ti II/Ti I-Verhältnis konnte erfolgreich zur Identifikation von Mikroarcs im Beschichtungsprozess genutzt werden. Hierdurch lassen sich Prozessabweichungen durch den Verschleiß von Anlagenkomponenten künftig frühzeitig erkennen und Wartungsintervalle besser planen.

Auf Basis von KNN fand eine Vorhersage von Schichteigenschaften basierend auf Bestandsdaten des Instituts für Oberflächentechnik (IOT) statt. Hierbei zeigte sich, dass das KNN das Erreichen eines Zielwertes für die gemittelte Rautiefe für gegebene Prozessparameter korrekt vorhersagen konnte. Ebenfalls wurden KNN eingesetzt, um Daten der Beschichtungsanlage, wie die Kathodenspannung und den Kathodenstrom, mit OES-Daten zu korrelieren. Als OES-Daten wurden hierbei vor allem die OES-Intensitätsverhältnisse verwendet, die in den Kapiteln 6.1 bis 7.2 eine Korrelation zur Schichtchemie sowie zur Rauigkeit der Beschichtung aufwiesen. Hierbei zeigte sich, dass KNN große Potenziale aufweisen, um Kenngrößen des Beschichtungsplasmas korrekt vorherzusagen. Insbesondere die Trennung von Metall- und Gasspezies ergab eine Verbesserung bei der Prognose des KNN. Weiterhin zeigte der LM-Algorithmus großes Potenzial, da er bei kurzen Berechnungszeiten gute Prognosen ermöglicht. Insgesamt konnte somit auch die Hypothese H2 bestätigt werden. Künftig können KNN somit einen Beitrag zur Prognose von Prozessfenstern leisten, die einen Beschichtungsprozess ohne signifikante Abweichungen, wie beispielsweise Mikroarcs, sicherstellen. Gemäß den dargestellten Erkenntnissen kann somit die Kombination unterschiedlicher KNN dazu beitragen, zunächst Prozessfenster zur Abscheidung von Beschichtungen mit definierten Eigenschaftsprofilen zu identifizieren und diese Prozessfenster anschließend auf das Auftreten von Mikroarcs zu überprüfen.

10 Ausblick

Die vorliegende Arbeit unterstreicht das enorme Potenzial der industriellen Prozessüberwachung mittels Plasmadiagnostik. Auf Basis der vorliegenden Daten konnten bereits erste Korrelationen zwischen dem Beschichtungsplasma sowie den resultierenden Kennwerten der Beschichtungen aufgezeigt werden. Bisher erfolgte die Bewertung der Anzahl der Ionen und Neutralteilchen im Plasma jedoch lediglich auf qualitativer Basis. Für eine quantitative Bewertung empfiehlt sich die Kombination mit weiteren Plasmadiagnostiken. Ein hohes Potenzial weist die Multipolresonanzsonde (MRP) auf. Diese ist, wie die OES, in einer minimalinvasiven Ausführung erhältlich und für den Einsatz in reaktiven Plasmen geeignet. Durch die MRP ist die Bestimmung der Elektronendichte und Elektronentemperatur möglich. Durch Kenntnis der Elektronendichte ist es in Kombination mit den OES-Ergebnissen möglich, eine quantitative Bewertung des Plasmas vorzunehmen. Auf diese Weise können online quantitative Bewertungen der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungsplasmas vorgenommen werden und Prognosen für die chemische Zusammensetzung der Beschichtungen getroffen werden. Weiterhin können OES-Daten zukünftig daraufhin untersucht werden, ob der Einfluss der Targetabnutzung auf die chemische Veränderung im Plasma gemessen werden kann.

Die gewonnen Erkenntnisse können genutzt werden, um eine Prozessregelung auf Basis einer OES- bzw. kombinierten OES- und MRP-Prozessüberwachung aufzubauen. Hierdurch können beispielsweise Mikroarcs frühzeitig erkannt und die Parameter der Beschichtungsanlage angepasst werden. Weiterhin kann zukünftig untersucht werden, ob der Einfluss der Targetabnutzung auf die chemische Veränderung im Plasma gemessen werden kann.

Der Einsatz von künstlicher Intelligenz erschließt zwei weitere große Themenfelder. Durch die Kombination von Methoden der künstlichen Intelligenz mit einer Datenbank können Entwicklungsprozesse für Hartstoffschichten zukünftig enorm beschleunigt werden. Dies ist möglich, da die Anzahl der notwendigen Vorversuche stark reduziert werden kann, da beispielsweise ein KNN eine direkte Vorhersage der Schichteigenschaften auf Basis der Prozessparameter treffen kann. Ein weiteres mögliches Szenario wäre die Vorhersage von einzustellenden Anlagenparametern in Abhängigkeit der gewünschten Schichteigenschaften. Die Prognose von OES-Daten auf Basis von Anlagenkennwerten könnte zukünftig genutzt werden, um für unbekannte Anlagenparametersätze in Schichtentwicklungen eine Vorhersage

über Prozessinstabilitäten wie Mikroarcs zu treffen. Durch die Kombination von KNN zur Prozessentwicklung mit online OES-Messungen zur Prozessüberwachung lassen sich Schichtentwicklungen künftig deutlich beschleunigen.

Ein weiterer Ansatz für datengetriebene Prozesse, der zukünftig betrachtet werden sollte, ist insbesondere der Einsatz von Grey-Box-Modellen wie Physics-Informed Neural Networks. Diese berücksichtigen im Gegensatz zu reinen Black-Box-Modellen auch die zugrunde liegenden physikalischen Wirkmechanismen des betrachteten Systems. Ebenfalls stellt die Kombination von Black-Box-Modellen, wie den Methoden maschinellen Lernens mit Simulationen einen erfolgversprechenden Ansatz zur Schaffung von Grey-Box-Modellen dar. Im Bereich der Oberflächentechnik ist hierbei das SPP 2402 zu nennen. Innerhalb des SPP 2402 werden Grey-Box-Modelle zur Prognose des Verschleißes von beschichteten Werkzeugen in der Zerspanung entwickelt. Bei der Anwendung von Grey-Box-Modellen in PVD-Beschichtungsprozesse sollte, wie in Abbildung 8.7, Seite 107, dargestellt, eine übergreifende Betrachtung und eine Verknüpfung der beiden Bilanzräume stattfinden, um eine noch effizientere Schichtentwicklung zu ermöglichen. Ein beispielhaftes Grey-Box-Modell ist in Abbildung 10.1 dargestellt. Auf Basis von bestehenden Anlagendaten können mittels eines KNN OES-Intensitätsverhältnisse prognostiziert und gemeinsam mit einer Simulation der Beschichtungskammer zur Prognose von Schichteigenschaften genutzt werden. Dies OES-Daten dienen dabei, neben weiteren Anlagendaten, als Randbedingungen für die Simulation.

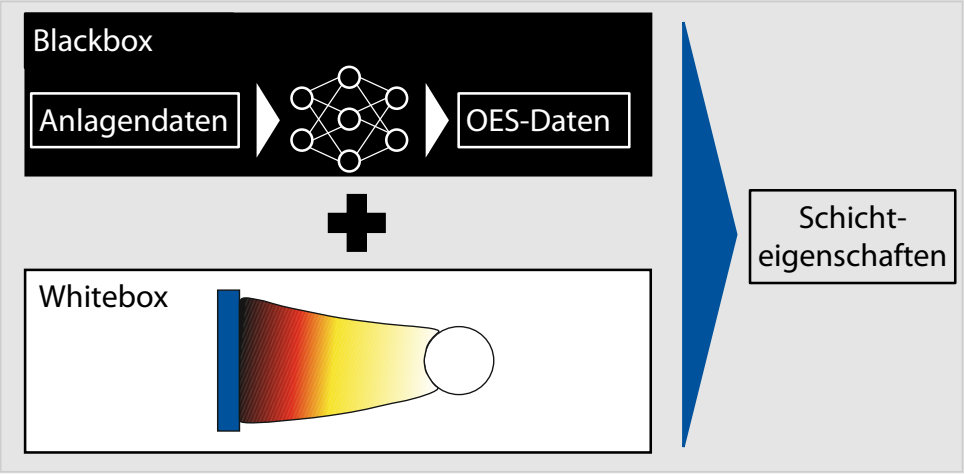


Abbildung 10.1: Grey-Box-Modell zur Prognose von Schichteigenschaften auf Basis von OES- und Anlagendaten

11 Literaturverzeichnis

[AG19] H. Anousha, E. Ghareshabani, Growth and characterization of TiAlN nanoparticles using low-energy plasma focus device, Journal of Theoretical and Applied Physics 13 **3** (2019), 231–235, DOI: 10.1007/s40094-019-0337-0

[Ale97] H. Alexander, Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie, Wiesbaden: Springer Vieweg. in Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 1997, ISBN 9783663122968

[And17] A. Anders, Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS), Journal of Applied Physics 121 **17** (2017), DOI: 10.1063/1.4978350

[Arn18] B. Arnold, Versteckt in einem Rasterelektronenmikroskop, Von Rubinen und Implantaten (2018), 97–98, DOI: 10.1007/978-3-662-56027-3_28

[BAC+05] J. Böhlmark, J. Alami, C. Christou, A. P. Ehiasarian, U. Helmersson, Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering, Journal of Vacuum Science & Technology A 23 **1** (2005), 18–22, DOI: 10.1116/1.1818135

[BBB+16] K. Bobzin, T. Brögelmann, R. H. Brugnara, N. C. Kruppe, S. Chromy, Influence of HPPMS pulse parameters on the reactive gas N2 and on the properties of (Cr, Al)N coatings, Surface and Coatings Technology 293 (2016), 28–34, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.072

[BBI+09] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, J. Alami, R. Cremer, Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology, Journal of Materials Processing Technology 209 **1** (2009), 165–170, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.01.035

[BBK+16a] K. Bobzin, T. Brögelmann, N. C. Kruppe, M. Engels, Influence of dcMS and HPPMS in a dcMS/HPPMS hybrid process on plasma and coating properties, Thin Solid Films 620 (2016), 188–196, DOI: 10.1016/j.tsf.2016.07.079

[BBK+16b] K. Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer, M. Engels, Synthesis of a-C coatings by HPPMS using Ar, Ne and He as process gases, Surface and Coatings Technology 308 (2016), 80–89, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.099

[BBK+17] K. Bobzin, T. Brögelmann, N. C. Kruppe, M. Engels, Correlation of the Debye sheath thickness and (Cr,Al)N coating properties for HPPMS, dcMS, CAE and

PCAE processes, Surface and Coatings Technology 332 (2017), 233–241, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.091

[BBK+18a] K. Bobzin, T. Brögelmann, N. C. Kruppe, M. Engels, Space-resolved plasma diagnostics in a hybrid (Cr,Al)N process, Journal of Vacuum Science & Technology A 36 **3** (2018), DOI: 10.1116/1.5020151

[BBK+18b] K. Bobzin, T. Brögelmann, N. C. Kruppe, M. Engels, Investigations on the substrate bias influence on reactive HPPMS plasmas, Thin Solid Films 663 (2018), 62–72, DOI: 10.1016/j.tsf.2018.07.048

[BBK+19] K. Bobzin, T. Brögelmann, N. C. Kruppe, M. Engels, Influence of HPPMS on Hybrid dcMS/HPPMS (Cr,Al)N Processes, Surface and Coatings Technology 358 (2019), 57–66, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.11.032

[BBT+17] K. Bobzin, N. Bagcivan, S. Theiß, R. Brugnara, N. Bibinov, P. Awakowicz, Characterization of DC magnetron plasma in Ar/Kr/N 2 mixture during deposition of (Cr,Al)N coating, Journal of Physics D: Applied Physics 50 **7** (2017), 75203, DOI: 10.1088/1361-6463/aa4ea2

[BF12] M. Balzer, M. Fenker, Investigations on tailoring the deposition conditions in HIPIMS by varying the pulse durations and the argon partial pressure, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 39 **1** (2012), 12002, DOI: 10.1088/1757-899X/39/1/012002

[BGR+22] R. Bandorf, H. Gerdes, J. Rieke, T. Schütte, Optical Emission Spectroscopy Monitoring and Active Control of Metallic and Reactive HIPIMS Processes, in: 65th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, 2022, ISBN 978-1-878068-42-2

[BJ93] Bernd Rother, Jörg Vetter, Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoffschichten, Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1993, ISBN 3527309543

[BKC+22a] K. Bobzin, C. Kalscheuer, M. Carlet, C. Schulze, Schneller und günstiger zum Ziel, Magazin für Oberflächentechnik mo 76 **1-2** (2022), 32–35

[BKC+22b] K. Bobzin, C. Kalscheuer, M. Carlet, C. Schulze, From cathode to substrate: Plasma diagnostics on high power pulsed magnetron sputtering deposition of

titanium nitride, Thin Solid Films 755 (2022), 139331, DOI: 10.1016/j.tsf.2022.139331

[BKM+23] K. Bobzin, C. Kalscheuer, M. P. Möbius, C. Schulze, Prediction of OES intensity ratios based on coating unit data in HPPMS processes by ANN, Journal of Physics D: Applied Physics 56 **36** (2023), 364001, DOI: 10.1088/1361-6463/acd793

[BKS15] N. Britun, S. Konstantinidis, R. Snyders, An Overview on Time-Resolved Optical Analysis of HiPIMS Discharge, Plasma Processes and Polymers 12 **9** (2015), 1010–1027, DOI: 10.1002/ppap.201500051

[BLP13] P. M. Barker, E. Lewin, J. Patscheider, Modified high power impulse magnetron sputtering process for increased deposition rate of titanium, Journal of Vacuum Science & Technology A 31 **6** (2013), DOI: 10.1116/1.4819296

[Bob13] K. Bobzin, Oberflächentechnik für den Maschinenbau, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1. Auflage, 2013, ISBN 9783527681495

[Böh06] J. Böhlmark, Fundamentals of high power impulse magnetron sputtering: Linköping University, Dissertation, 2006, ISBN 9185523968

[Bor16] R. T. Borlinghaus, Konfokale Mikroskopie in Weiß, Optische Schnitte in allen Farben, Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2016, ISBN 9783662493595

[BR17] J. Bauch, R. Rosenkranz, Physikalische Werkstoffdiagnostik, Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker, Berlin: Springer Vieweg, 2017, ISBN 9783662539521

[Bur93] L. I. Burke, An Unsupervised Neural Network Approach To Tool Wear Identification, IIE Transactions 25 **1** (1993), 16–25, DOI: 10.1080/07408179308964262

[Cam17] F. de Campos Carreri, Investigation of industrially-suited processes for deposition of oxide thin films by high power impulse magnetron sputtering, Dissertation, Stuttgart: Fraunhofer Verlag, 2017, ISBN 9783839612873

[CBG+16] F. de Campos Carreri, R. Bandorf, H. Gerdes, M. Vergöhl, G. Bräuer, Efficient Process Control and Monitoring for HIPIMS Applied to Deposition of ITO Films, in: C. M. Lampert 59th Annual Technical Conference proceedings, May 9-13,

2016, Indianapolis, Indiana, Materials Park, Ohio: Society of Vacuum Coaters, 2016, ISBN 9781878068361

[CCK+20] R. Y. Choi, A. S. Coyner, J. Kalpathy-Cramer, M. F. Chiang, J. P. Campbell, Introduction to Machine Learning, Neural Networks, and Deep Learning, Translational Vision Science & Technology 9 **2** (2020), 14, DOI: 10.1167/tvst.9.2.14

[CCS+19] M. Chen, U. Challita, W. Saad, C. Yin, M. Debbah, Artificial Neural Networks-Based Machine Learning for Wireless Networks: A Tutorial, IEEE Communications Surveys & Tutorials 21 **4** (2019), 3039–3071, DOI: 10.1109/COMST.2019.2926625

[CTD+13] P.-A. Cormier, A.-L. Thomann, V. Dolique, A. Balhamri, R. Dussart, N. Semmar, T. Lecas, P. Brault, R. Snyders, S. Konstantinidis, IR emission from the target during plasma magnetron sputter deposition, Thin Solid Films 545 (2013), 44–49, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.07.025

[CTS+04] D. J. Christie, F. Tomasel, W. D. Sproul, D. C. Carter, Power supply with arc handling for high peak power magnetron sputtering, Journal of Vacuum Science & Technology A 22 **4** (2004), 1415–1419, DOI: 10.1116/1.1688365

[CY18] C.-L. Chang, F.-C. Yang, Synthesis and characteristics of nc-WC/a-C:H thin films deposited via a reactive HIPIMS process using optical emission spectrometry feedback control, Surface and Coatings Technology 350 (2018), 1120–1127, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.006

[DBK+96] G. Dematos, M. S. Boyd, B. Kermanshahi, N. Kohzadi, I. Kaastra, Feedforward versus recurrent neural networks for forecasting monthly japanese yen exchange rates, Financial Engineering and the Japanese Markets 3 **1** (1996), 59–75, DOI: 10.1007/BF00868008

[DD01] J. E. Dayhoff, J. M. DeLeo, Artificial neural networks, Cancer 91 **S8** (2001), 1615–1635, DOI: 10.1002/1097-0142(20010415)91:8

[DIN15] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. **EN ISO 14577-1:2015,** Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2015

[DKT+20] Y. Demirhan, H. Koseoglu, F. Turkoglu, Z. Uyanik, M. Ozdemir, G. Aygun, L. Ozyuzer, The controllable deposition of large area roll-to-roll sputtered ito thin films for photovoltaic applications, Renewable Energy 146 (2020), 1549–1559, DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.038

[DRR15] D. M. Devia, L. V. Rodriguez-Restrepo, E. Restrepo-Parra, Methods Employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: a Review, Ingeniería y Ciencia 11 **21** (2015), 239–267, DOI: 10.17230/ingciencia.11.21.12

[DWL+12] J. Deng, F. Wu, Y. Lian, Y. Xing, S. Li, Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 35 (2012), 10–16, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.03.002

[ESH+23] A. P. Ehiasarian, A. A. Sugumaran, P. E. Hovsepian, C. Davies, P. Hatto, Real-time monitoring of plasma synthesis of functional materials by high power impulse magnetron sputtering and other PVD processes: towards a physics-constrained digital twin, Journal of Physics D: Applied Physics 56 **3** (2023), 35302, DOI: 10.1088/1361-6463/aca25a

[EVG+11] A. P. Ehiasarian, A. Vetushka, Y. A. Gonzalvo, G. Sáfrán, L. Székely, P. B. Barna, Influence of high power impulse magnetron sputtering plasma ionization on the microstructure of TiN thin films, Journal of Applied Physics 109 **10** (2011), 104314, DOI: 10.1063/1.3579443

[FF18] R. Förster, A. Förster, Einführung in die Fertigungstechnik, Lehrbuch für Studenten ohne Vorpraktikum, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1. Aufl. 2018, 2018, ISBN 9783662547021

[FKJ+14] A. Ferrec, J. Keraudy, S. Jacq, F. Schuster, P.-Y. Jouan, M. A. Djouadi, Correlation between mass-spectrometer measurements and thin film characteristics using dcMS and HiPIMS discharges, Surface and Coatings Technology 250 (2014), 52–56, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.030

[FSN87] T. Fukami, F. Shintani, M. Naoe, Observations on the operation of a planar magnetron sputtering system by target erosion patterns, Thin Solid Films 151 **3** (1987), 373–381, DOI: 10.1016/0040-6090(87)90136-2

[FSO+14] F. Ferreira, R. Serra, J. C. Oliveira, A. Cavaleiro, Effect of peak target power on the properties of Cr thin films sputtered by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode, Surface and Coatings Technology 258 (2014), 249–256, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.09.020

[GGT+15] D. Gope, P. C. Gope, A. Thakur, A. Yadav, Application of artificial neural network for predicting crack growth direction in multiple cracks geometry, Applied Soft Computing 30 (2015), 514–528, DOI: 10.1016/j.asoc.2015.02.003

[Gud20] J. T. Gudmundsson, Physics and technology of magnetron sputtering discharges, Plasma Sources Science and Technology 29 **11** (2020), 113001, DOI: 10.1088/1361-6595/abb7bd

[Gup+23] Gupta, R. K. et al., Advanced ceramic coatings, Fundamentals, manufacturing, and classification, Amsterdam: Elsevier, 2023, ISBN 9780323996594

[GV03] V. G. Gudise, G. K. Venayagamoorthy, Comparison of particle swarm optimization and backpropagation as training algorithms for neural networks, in: Proceedings of the 2003 IEEE Swarm Intelligence Symposium, SIS '03 April 24-26, 2003, University Place Hotel, Indianapolis, Indiana, USA, Piscataway, N.J: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2003, 110–117, ISBN 0-7803-7914-4

[HA10] D. Horwat, A. Anders, Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges, Journal of Applied Physics 108 **12** (2010), 123306, DOI: 10.1063/1.3525986

[Hay14] W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, FL: CRC Press, 95, 2014, ISBN 9780429170195

[HHS+85] L. Hultman, H. Hentzell, J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, U. Helmersson, Initial growth of TiN on different phases of high speed steel, Thin Solid Films 124 **2** (1985), 163–170, DOI: 10.1016/0040-6090(85)90259-7

[Hop88] J. J. Hopfield, Artificial neural networks, IEEE Circuits and Devices Magazine 4 **5** (1988), 3–10, DOI: 10.1109/101.8118

[HRK+20] Z. Hassan, S. Z. Rosdi, A. N. Kamarudzaman, M. Abdul Rahim, Z. M. Ghazaly, Comparison of Artificial Neural Network and Support Vector Machine for Long-

Term Runoff Simulation, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 476 **1** (2020), 12119, DOI: 10.1088/1755-1315/476/1/012119

[HSK23] J. Held, V. Schulz-von der Gathen, A. von Keudell, Ionization of sputtered material in high power impulse magnetron sputtering plasmas—comparison of titanium, chromium and aluminum, Plasma Sources Science and Technology 32 **6** (2023), 65006, DOI: 10.1088/1361-6595/acd8eb

[JMM96] A. K. Jain, J. Mao, K. M. Mohiuddin, Artificial neural networks: a tutorial, Computer 29 **3** (1996), 31–44, DOI: 10.1109/2.485891

[KA00] P. Kelly, R. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, Vacuum 56 **3** (2000), 159–172, DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X

[Kay63] E. Kay, Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth, Journal of Applied Physics 34 **4** (1963), 760–768, DOI: 10.1063/1.1729530

[KKH+03] A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa, T. Suzuki, Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films, Surface and Coatings Technology 169-170 (2003), 367–370, DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00040-9

[KKS02] M. Kawate, A. Kimura, T. Suzuki, Microhardness and lattice parameter of Cr1−xAlxN films, Journal of Vacuum Science & Technology A 20 **2** (2002), 569–571, DOI: 10.1116/1.1448510

[KML87] O. Knotek, W. D. Münz, T. Leyendecker, Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum, Journal of Vacuum Science & Technology A 5 **4** (1987), 2173–2179, DOI: 10.1116/1.574948

[LBJ+09] D. Lundin, N. Brenning, D. Jädernäs, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, M. A. Raadu, U. Helmersson, Transition between the discharge regimes of high power impulse magnetron sputtering and conventional direct current magnetron sputtering, Plasma Sources Science and Technology 18 **4** (2009), 45008, DOI: 10.1088/0963-0252/18/4/045008

[LDZ+22] Y. Liu, J. C. Ding, B. R. Zhang, J. J. Chen, C. R. Tang, R. Y. Zhu, J. Zheng, Effect of duty cycle on microstructure and mechanical properties of AlCrN coatings

deposited by HiPIMS, Vacuum 205 (2022), 111409, DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111409

[Lun20] D. Lundin, High power impulse magnetron sputtering, Fundamentals, technologies, challenges and applications, Amsterdam, Netherlands, Oxford, England, Cambridge, Massachusetts: Elsevier, 2020, ISBN 0-12-812455-5

[Mat10] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Norwich: William Andrew, 2nd ed., 2010, ISBN 9780815520382

[MDP+21] P. Mareš, M. Dubau, J. Polášek, T. Mates, T. Kozák, J. Vyskočil, High deposition rate films prepared by reactive HiPIMS, Vacuum 191 (2021), 110329, DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110329

[MKD17] F. Moens, S. Konstantinidis, D. Depla, The Target Material Influence on the Current Pulse during High Power Pulsed Magnetron Sputtering, Frontiers in Physics 5 (2017), DOI: 10.3389/fphy.2017.00051

[MP43] W. S. McCulloch, W. Pitts, A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity, The bulletin of mathematical biophysics 5 **4** (1943), 115–133, DOI: 10.1007/BF02478259

[MPH15] S. Mishra, R. Prusty, P. K. Hota, Analysis of Levenberg-Marquardt and Scaled Conjugate gradient training algorithms for artificial neural network based LS and MMSE estimated channel equalizers, in: Proceedings, 2015 International Conference on Man and Machine Interfacing (MAMI), 17-19 December 2015, Bhubaneswar, Odisha, India, Piscataway, NJ: IEEE, 2015, 1–7, ISBN 978-1-5090-0225-2

[MSO+11] F. Magnus, O. B. Sveinsson, S. Olafsson, J. T. Gudmundsson, Current-voltage-time characteristics of the reactive Ar/N2 high power impulse magnetron sputtering discharge, Journal of Applied Physics 110 **8** (2011), DOI: 10.1063/1.3653233

[MW15] Mulisch, M.; Welsch, U., Romeis - Mikroskopische Technik, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 19. Aufl. 2015, 2015, ISBN 9783642551901

[MZ19] E. Macherauch, H.-W. Zoch, Praktikum in Werkstoffkunde, 100 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik, Wiesbaden: Springer Vieweg, 13., überarbeitete und erweiterte Auflage, 2019, ISBN 9783658253745

[NFA+19] M. Nehir, C. Frank, S. Aßmann, E. P. Achterberg, Improving Optical Measurements: Non-Linearity Compensation of Compact Charge-Coupled Device (CCD) Spectrometers, Sensors 19 **12** (2019), 2833, DOI: 10.3390/s19122833

[OFA+18] J. C. Oliveira, F. Ferreira, A. Anders, A. Cavaleiro, Reduced atomic shadowing in HiPIMS: Role of the thermalized metal ions, Applied Surface Science 433 (2018), 934–944, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.133

[PBK+13] M. Palmucci, N. Britun, S. Konstantinidis, R. Snyders, Rarefaction windows in a high-power impulse magnetron sputtering plasma, Journal of Applied Physics 114 **11** (2013), DOI: 10.1063/1.4821514

[Pen36] F. M. Penning, Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld, Physica 3 **9** (1936), 873–894, DOI: 10.1016/S0031-8914(36)80313-9

[Pet92] R.-J. Peters, Beschichten mit Hartstoffen, Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1992, ISBN 9783642958267

[PJ00] Philip J. Drew, John R.T. Monson, Artificial neural networks, Surgery 127 **1** (2000), 3–11, DOI: 10.1067/msy.2000.102173

[RJ90] K. Reichelt, X. Jiang, The preparation of thin films by physical vapour deposition methods, Thin Solid Films 191 **1** (1990), 91–126, DOI: 10.1016/0040-6090(90)90277-K

[SBT+04] S. Sahu, S. Badger, N. Thaulow, R. J. Lee, Determination of water–cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy, Cement and Concrete Composites 26 **8** (2004), 987–992, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.032

[Sch01] M. Schulze, Physikalische Vorgänge in gepulsten Magnetronentladungen: Otto von Guericke Universität Magdeburg, Dissertation, 2001

[Sch21] J. Schlegel, Die Welt des Stahls, Zur Geschichte, Herstellung und Verwendung Eines Basiswerkstoffes, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2021, ISBN 9783658339166

[Ses02] K. Seshan, Handbook of thin film deposition techniques principles, methods, equipment and applications, Boca Raton, FL: CRC Press, an imprint of Taylor and Francis, 2nd ed., 2002, ISBN 0-429-07674-6

[SFZ+16] C. Saringer, R. Franz, K. Zorn, C. Mitterer, Effect of discharge power on target poisoning and coating properties in reactive magnetron sputter deposition of TiN, Journal of Vacuum Science & Technology A 34 **4** (2016), DOI: 10.1116/1.4954949

[Sig69] P. Sigmund, Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, Physical Review 184 **2** (1969), 383–416, DOI: 10.1103/PhysRev.184.383

[SKG+13] A. Surpi, T. Kubart, D. Giordani, M. Tosello, G. Mattei, M. Colasuonno, A. Patelli, HiPIMS deposition of TiOx in an industrial-scale apparatus: Effects of target size and deposition geometry on hysteresis, Surface and Coatings Technology 235 (2013), 714–719, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.08.053

[SPR22] V. Srivastava, A. Prakash, A. Rawat, To Predict Frictional Pressure-Drop of Turbulent Flow of Water Through a Uniform Cross-Section Pipe Using an Artificial Neural Network, in: Recent Advances in Applied Mechanics, Springer, Singapore, 2022, 397–412, ISBN

[Sza21] T. Szandała, Review and Comparison of Commonly Used Activation Functions for Deep Neural Networks, Bio-inspired Neurocomputing 903 (2021), 203–224, DOI: 10.1007/978-981-15-5495-7_11

[TD13] B. H. Toby, R. B. von Dreele, GSAS-II the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, Journal of Applied Crystallography 46 **2** (2013), 544–549, DOI: 10.1107/S0021889813003531

[TVM+20] V. Tiron, I.-L. Velicu, T. Matei, D. Cristea, L. Cunha, G. Stoian, Ultra-Short Pulse HiPIMS: A Strategy to Suppress Arcing during Reactive Deposition of SiO2 Thin Films with Enhanced Mechanical and Optical Properties, Coatings 10 **7** (2020), 633, DOI: 10.3390/coatings10070633

[VER+21] J. Vetter, A. O. Eriksson, A. Reiter, V. Derflinger, W. Kalss, Quo Vadis: AlCr-Based Coatings in Industrial Applications, Coatings 11 **3** (2021), 344, DOI: 10.3390/coatings11030344

[VPC+20] C. Vitelaru, A. C. Parau, L. R. Constantin, A. E. Kiss, A. Vladescu, A. Sobetkii, T. Kubart, A Strategy for Alleviating Micro Arcing during HiPIMS Deposition of DLC Coatings, Materials 13 **5** (2020), 1038, DOI: 10.3390/ma13051038

[Wal19] S. Walczak, Artificial Neural Networks, in: M. Khosrowpour Advanced methodologies and technologies in artificial intelligence, computer simulation, and human-computer interaction, Hershey, Pennsylvania: IGI Global, 2019, 40–53, ISBN 9781522573685

[Wan22] F. Wang, Modern Ion Plating Technology, Fundamentals and Applications, San Diego: Elsevier, 2022, ISBN 9780323908344

[Was12] Wasa, K., Handbook of sputter deposition technology, Fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials, and MEMS, Amsterdam: Elsevier, 2nd ed., 2012, ISBN 9781437734843

[Wen01] A. E. Wendt, Passive external radio frequency filter for Langmuir probes, Review of Scientific Instruments 72 **7** (2001), 2926–2930, DOI: 10.1063/1.1376139

[WKA04] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin film materials technology, Sputtering of compound materials, Norwich, NY: William Andrew Pub, 2004, ISBN 9780815514831

[Wyt93] B. J. Wythoff, Backpropagation neural networks: A tutorial, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 18 **2** (1993), 115–155, DOI: 10.1016/0169-7439(93)80052-J

[YWL+06] Yu Xiang, Wang Chengbiao, Liu Yang, Yu Deyang, Xing Tingyan, Recent Developments in Magnetron Sputtering, Plasma Science and Technology 8 **3** (2006), 337, DOI: 10.1088/1009-0630/8/3/20

[ZA17] Zafer CÖMERT, Adnan KOCAMAZ, A Study of Artificial Neural Network Training Algorithms for Classification of Cardiotocography Signals, Bitlis Eren University Journal of Science and Technology 7 **2** (2017), 93–103, DOI: 10.17678/beuscitech.338085

12 Anhang

Tabelle 12.1: ID's der TiN Reihe (Tabelle 6.1; Seite 50)

Pulsdauer t_{on} / µs	ID
40	3418
80	3461
120	3673
160	3460
200	3674

Tabelle 12.2: ID's der statischen HPPMS TiAlN-Reihe (Tabelle 6.4; Seite 62)

Frequenz f / Hz	ID
500	3812
800	3815
1.100	3821
1.400	3824
1.700	3826
2.000	3809

Tabelle 12.3: ID's der TiAlN-Reihen der dcMS/HPPMS-Prozesse mit Tischrotation während der OES-Messungen (Tabelle 7.1; Seite 74)

Frequenz f / Hz	ID
500	4032
2.000	4034

Tabelle 12.4: ID's der CrAlN- und TiAlN-Reihen der dcMS/HPPMS-Prozesse mit Tischrotation und Heizung während der OES-Messungen (Tabelle 7.6; Seite 84)

Frequenz *f* / Hz	ID CrAlN	ID TiAlN
500	4706	4708
1.400	4707	4709

Tabelle 12.5: ID's der in Kapitel 8.1 verwendeten Beschichtungen (Tabelle 8.1; Seite 100)

Schichtsystem	ID	Schichtsystem	ID
CrAlN	3855	TiAlCrSiN	3773
CrAlN	4118	TiAlCrSiN	3774
CrAlVN	3785	TiAlCrSiN	3788
CrAlVN	3856	TiAlCrSiN	3859
CrAlVN	3857	TiAlCrSiN	3861
CrAlON	4103	TiAlCrSiN	3955
CrAlON	4114	TiAlCrSiN	3956
CrAlON	4115	TiAlCrSiN	3974
TiAlN	3706	TiAlCrSiN	3976
TiAlON	3700	TiAlCrSiN	3977
TiAlON	3702	TiAlCrSiN	4012
TiAlON	3705	TiAlCrSiN	4013
AlTiCrSiN	3518	TiAlCrSiN	4110
TiAlCrSiN	3519	TiAlCrSiN	4117
TiAlCrSiN	3617	TiAlCrSiN	4122
TiAlCrSiN	3626	TiAlCrSiON	3633
TiAlCrSiN	3772	TiAlCrSiON	3634

Tabelle 12.6: ID, unter der alle genutzten Daten sowie eine Kopie der KNN mit dem geringsten Trainingsfehler aus Kapitel 8.1 abgelegt sind (Tabelle 8.1; Seite 100)

Kapitel	ID
8.1	5165

Tabelle 12.7: ID, unter der die OES-Rohdaten aus Kapitel 8.2 sowie eine Kopie der KNN abgelegt sind (Tabelle 8.3; Seite 108)

Kapitel	ID
8.2	5164

Tabelle 12.8: ID's, unter denen die OES-Rohdaten aus Kapitel 7.2 sowie eine Kopie der KNN für die Metallspezies aus Kapitel 8.3 abgelegt sind

Frequenz f / Hz	ID CrAlN	ID TiAlN
500	5162	5160
1.400	5163	5161

Tabelle 12.9: Ätzparameter für Kapitel 7.1 (Tabelle 7.1; Seite 74)

Allgemeine Parameter	Einheit	Wert
Heizleistung P_H	W	8.000
Rotationsgeschwindigkeit des Tisches ω_T	rpm	1
Parameter Mittelfrequenzätzen		
Argonfluss j_A	sccm	150
Prozessdruck p	mPa	350
Spannung Substrattisch U_B	V	-650
Pulsfrequenz Substrattisch f_B	Hz	240
Reverszeit Substrattisch t_{rev}	ns	1.600
Prozesszeit t	s	1.810
Parameter Hohlkathodenätzen		
Argonfluss j(Ar)	sccm	120
Kryptonfluss j(Kr)	sccm	100
Spannung Substrattisch U_B	V	-150
Anodenstom I_{Anode}	A	20
Prozesszeit t	s	3.610

Tabelle 12.10: Ätzparameter für Kapitel 7.2 (Tabelle 7.6; Seite 84)

Allgemeine Parameter	Einheit	Wert
Heizleistung P_H	W	6.000
Rotationsgeschwindigkeit des Tisches ω_T	rpm	1
Parameter Mittelfrequenzätzen		
Argonfluss j(Ar)	sccm	150
Prozessdruck p	mPa	350
Spannung Substrattisch U_B	V	-650
Pulsfrequenz Substrattisch f_B	Hz	240
Reverszeit Substrattisch t_{rev}	ns	1.600
Prozesszeit t	s	3.610

In der Schriftenreihe Oberflächentechnik des Instituts für Oberflächentechnik der RWTH Aachen sind bisher erschienen:

Band 1: Seemann, Klaus: Vorhersage von Prozess- und Schichtcharakteristiken beim atmosphärischen Plasmaspritzen mittels statistischer Modelle und neuronaler Netze

Band 2: Parco, Maria: Thermische Beschichtung von Leichtbaulegierungen aus Magnesium zum Verschleiß- und Korrosionsschutz

Band 3: Bobzin, K. (Hrsg.): Oberflächentechnik Jahrbuch 2004/2005

Band 4: Bobzin, K. (Hrsg.): 1. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2006

Band 5: Nickel, Reimo: Die beschichtungsprozessabhängige Materialmodellierung von EB-PVD- und APS-Wärmedämmschichten

Band 6: Ernst, Felix: Qualitätskontrolle auf Basis optischer Prozessdiagnostik und neuronaler Netze beim Thermischen Spritzen

Band 7: Maes, Michel: Gepulste Abscheidung von (Cr,Al)N PVD-Niedertemperaturschichtsystemen für Hochleistungsbauteile

Band 8: Bobzin, K. (Hrsg.): 2. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2007

Band 9: Hurevich, Vitalii: Einfluss einer Verschleißschutzschicht bei Skalierung des Bohrprozesses in den Mikrobereich

Band 10: Zwick, Jochen: Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Pulver für das Thermische Spritzen

Band 11: Comenares de Piñero, Carmen Leonor: Entwicklung nanostrukturierter PVD-Schichtsysteme für Zerspanung und Kaltumformung durch Einsatz der Pulstechnologie

Band 12: Bobzin, K. (Hrsg.): 3. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2008

Band 13: Bagcivan, Nazlim: Entwicklung von EB-PVD-Wärmedämmschichten auf Lanthanzirkonatbasis und gesputterten Oxidationsschutzschichten für den Einsatz auf intermetallischen Ni-Basislegierungen

Band 14: Richardt, Katharina: Eigenschaften und Potentiale Atmosphärischer Plasmaspritzsysteme

Band 15: Bobzin, K. (Hrsg.): 4. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2009

Band 16: Meeß, Rudolf: Entwicklung von Mikrowälzführungen

Band 17: Bobzin, K. (Hrsg.): 5. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2010

Band 18: Immich, Heinrich Philipp: Maßgeschneiderte oxidische und nitridische PVD-Werkstoffverbunde für metallische Werkzeuge in der Stahlformgebung

Band 19: Rojas Yoris,Yelena: Entwicklung von Lotwerkstoffen zum Vakuumlöten von Nickel- und Titanaluminiden

Band 20: Stephan Bolz: Abscheidung nanostrukturierter Verschleißschutzschichten für Zerspanwerkzeuge mittels Kathodenzerstäubung

Band 21: Daniel Parkot: Simulative und plasmadiagnostische Untersuchungen des Magnetron Sputterns

Band 22: Stefania Ferrara: Entwicklung von Weichaktivloten und Transient-Liquid-Phase-Lotsystemen für Mikrolötverbindungen im Bereich der Medizin und Luft- und Raumfahrt

Band 23: Bobzin, K. (Hrsg.): 6. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2011

Band 24: Nils Kopp: Reactive Air Brazing

Band 25: Mara Ewering: Synthese, thermische Stabilität und tribologisches Verhalten nanokristalliner gamma-Al2O3-Schichten für die Zerspanung

Band 26: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 7. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2012

Band 27: Konstantinos-Dionysios Bouzakis, Kirsten Bobzin, Berend Denkena, Marion Merklein (Eds.): Proceedings of the 10th International Conference The "A" Coatings 2013

Band 28: Thomas Warda: Thermisch gespritzte eisenbasierte Feinstpulverschicht-systeme für Verschleiß- und Korrosionsschutzanwendungen

Band 29: Sebastian Theiß: Analyse gepulster Hochleistungsplasmen zur Entwicklung neuartiger PVD-Beschichtungen für die Kunststoffverarbeitung

Band 30: Marcel Pascal Schäfer: Modellierung, Simulation und Optimierung von kerosinbetriebenen HVOF-Beschichtungssystemen

Band 31: Sabrina Michelle Puidokas: Design of Highly Stressed Brazed Joints

Band 32: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 8. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2013

Band 33: Hasan Koray Yilmaz: Untersuchung der Einflussgrößen auf das Reibverhalten von Kohlenstoffschichten in geschmierten Tribosystemen

Band 34: Raphael Weiß: Entwicklung und Untersuchung mehrlagiger PVD-Kohlenstoff-schichten als Schutz vor tribologischer und korrosiver Beanspruchung

Band 35: Ivica Petković: Modellierung und Simulation als Werkzeug zur Verbesserung des APS-Prozesses mittels Mehrlichtbogen-Plasmagenerator

Band 36: Markus Brühl: Elektromagnetische Eigenschaften von thermisch gespritzten ferromagnetischen Schichten

Band 37: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 9. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2014

Band 38: Tobias Münstermann: Synthese, Charakterisierung und Qualifizierung von MSIP-Edelmetallbeschichtungen für das Präzisionsblankpressen von Glas

Band 39: Marc-Manuel Matz: Lichtbogendrahtspritzen zur Armierung der ersten Kolbennut für moderne Verbrennungsmotoren

Band 40: Thomas Schläfer: Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit von thermisch gespritzten Zylinderlaufbahnen

Band 41: Baycan Yildirim: Mehrlagige EB-PVD-Wärmedämmschichten auf Basis von Seltenerdoxiden

Band 42: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 10. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2015

Band 43: Ricardo Henrique Brugnara: Hochtemperaturaktive HPPMS-Verschleißschutzschichten durch Bildung reibmindernder Magnéli-Phasen im System (Cr,Al,X)N

Band 44: Mehmet Öte: Understanding Multi-Arc Plasma Spraying

Band 45: Martin Hilaire Djoufack: Tribological Evaluation of Hydrogenated a-C:H and Hydrogen-free ta-C Diamond-like Carbon Coatings in Diesel Lubricated Model Tests

Band 46: Leander Schramm: Development of a Robust Cylinder Bore Coating Process and Investigation of Different Feedstock Materials

Band 47: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 11. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2016

Band 48: Tobias Brögelmann: Reibungsreduzierung durch gradierte diamantähnliche Kohlenstoffschichten a-C:H:Zr und a-C:H:Ti in EHD-Kontakten des Automobilantriebsstrangs

Band 49: Christiane Schulz: Thermisch gespritzte ZnMgAl-Schichten als Korrosionsschutz in chloridhaltiger Atmosphäre

Band 50: Thomas Frederik Linke: Entwicklung eines thermisch gespritzten Oxidationsschutzsystems zur Erhöhung der Lebensdauer von γ-Titanaluminiden

Band 51: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 12. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2017

Band 52: Serhan Bastürk: Oxidische und sulfidische HPPMS-Beschichtungen für den Einsatz in der Zerspan- und Umformtechnik

Band 53: Stefanie Wiesner: Einfluss der Ag-Basislote auf das Alterungsverhalten reaktiv gelöteter Verbunde aus Keramik und Metall

Band 54: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 13. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2018

Band 55: Mostafa Arghavani: Elastic-Plastic Deformation and Cracking Behavior of Thin Hard Chromium-Based Coatings

Band 56: Martin Gottfried Engels: Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften bei der reaktiven Plasmasynthese von Hartstoffschichten

Band 57: Xifang Liao: Metallisierung von Kunststoffbauteilen mittels In-Mold-Metal-Spraying

Band 58: Martin Andreas Knoch: Korrosionsverhalten thermisch gespritzter ZnAl15-Korrosionsschutzschichten

Band 59: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 14. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2019

Band 60: Nathan C. Kruppe: Entwicklung hybrider PVD-Prozesse zur Abscheidung nanostrukturierter, oxinitridischer Hartstoffschichten

Band 61: Jan Sommer: HVAF-gespritzte FeCr25B5-Beschichtungen für den Verschleiß- und Korrosionsschutz

Band 62: Tiancheng Liang: Schichtentwicklung zum Oxidationsschutz von Titanaluminiden mittels HS-PVD

Band 63: Christian Kalscheuer: Entwicklung triboaktiver (Cr,Al,X)N-Beschichtungen für den Einsatz auf Maschinenelementen

Band 64: Matthias Thiex: Wechselwirkungen zwischen gradierten diamantähnlichen Kohlenstoffschichten und additivierten Schmierstoffen

Band 65: Tim Denis Stefan Königstein: Eisenbasierte, teilamorphe Hochleistungsbeschichtungen

Band 66: Mona Naderi: Nitride and Oxynitride High Performance PVD Hard Coatings with Laser-processed Surfaces

Band 67: Martin Welters: Potenzial der High-Speed Physical Vapour Deposition Technologie zur Abscheidung oxidischer Werkzeugbeschichtungen

Band 68: Leonid Gerdt: Beschichtungen für das Druckgießen von stoffschlüssigen Hybridbauteilen aus Aluminiumguss und Stahlblech

Band 69: Wolfgang Maximilian Wietheger: Maßgeschneiderte Gleitlagerbeschichtungen für hochbelastete Lagerstellen durch Thermisches Spritzen

Band 70: Ilkin Alkhasli: Multiscale Modelling of Plasma Spraying

Band 71: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 15. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2021

Band 72: Julian Hebing: Ti-Impfen von Ni-Basisloten zur Steigerung der Präzision im Lötgut

Band 73: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 16. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2022

Band 74: Seyed Ruhollah Dokhanchi: Towards Digital Shadow in Plasma Spraying

Band 75: Marco Carlet: Potentiale oxinitridischer PVD-Hartstoffschichten für Zerspanwerkzeuge

Band 76: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 17. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium

Band 77: Andreas Schacht: Thermisch gespritzte Heizschichten für das Kunststoffspritzgießen

Band 78: Hendrik Heinemann: Plasmaspritzen mit einem kaskadierten Einzellichtbogen

Band 79: Marvin Schulz: Metallisch dichtende Beschichtungen im Armaturenbau

Band 80: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 18. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium

Band 81: Elisa Olesch: Methodik zur Bewertung und Entwicklung plasmagespritzter Schichten zur elektrischen Isolation

Band 82: Nina Isabell Inge Stachowski: Triboaktive Beschichtungen aus CrAlVN und CrAlMoN für den Einsatz in der Drehbearbeitung von TiAl6V4

Band 83: Christoph Franz Robert Schulze: OES-Datenerfassung in reaktiven HPPMS-Prozessen und Datenanalyse mittels künstlicher neuronaler Netze