

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101175867 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200680009395. 5

(22) 申请日 2006. 01. 19

(30) 优先权数据

518/05 2005. 03. 24 CH

1289/05 2005. 08. 03 CH

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CH2006/000042 2006. 01. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/099754 DE 2006. 09. 28

(73) 专利权人 奥尔利康贸易股份公司(特吕巴赫)

地址 瑞士特吕巴赫

(72) 发明人 J·拉姆 B·维德里格 W·卡尔斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 卢江 魏军

(51) Int. Cl.

C23C 14/32(2006. 01)

H01J 37/32(2006. 01)

C23C 14/28(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1505171 A1, 2005. 02. 09, 说明书第 12-13 段、第 23-24 段.

WO 2004/059030 A2, 2004. 07. 15, 说明书第 3 页第 13 行、第 6 页第 36 行、第 8 页第 15-35 行、权利要求 1-2.

EP 0366289 A1, 1990. 05. 02, 说明书第 4 栏第 2 段 - 第 5 栏第 3 段、图 2.

DE 19902146 A1, 2000. 08. 03, 图 2-6.

Y. X. Leng et al.. Influence of oxygen pressure on the properties and biocompatibility of titanium oxide fabricated by metal plasma ion implantation and deposition. Thin Solid Films. 2002, 408-413.

审查员 王涛

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 3 页

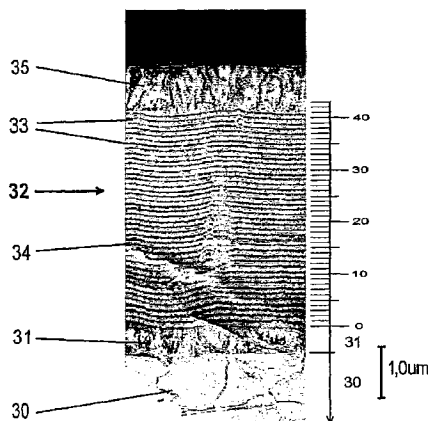
(54) 发明名称

硬材料层

(57) 摘要

本发明涉及用电弧 PVD 方法在工件 (30) 上沉积的作为功能层 (32) 的一种硬材料层, 其中该功能层主要构成为由元素周期表的副族 IV、V、VI 的过渡金属和 Al、Cr、Fe、Ni、Co、Y 中至少一种金属 (Me) 组成的电绝缘的氧化物, 并且功能层 (32) 不含有惰性气体也不含有卤素。

CN 101175867 B



1. 一种作为电弧 PVD 功能层 (32) 沉积在由金属材料制成的工件 (30) 上的硬材料层, 该功能层具有未完全反应透的聚结物, 该聚结物形成该功能层中的金属成分, 该工件是刀具、成型工件、压铸工具、冲模工具或转向刀板, 其中该功能层构成为由过渡金属 Zr, Cr, Mo 和 Al、Si、Fe、Ni、Co、Y 中至少一种金属 (Me) 组成的电绝缘的氧化物, 其中该功能层 (32) 具有含量低于 2% 的惰性气体和卤素。

2. 根据权利要求 1 所述的硬材料层, 其特征在于, 所述功能层具有不低于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的粗糙度值 Ra。

3. 如权利要求 1 所述的硬材料层, 其特征在于, 所述惰性气体在功能层 (32) 中的含量最高为 0.1%, 和 / 或卤素的含量最高为 0.5%。

4. 如权利要求 3 所述的硬材料层, 其特征在于, 所述惰性气体在功能层 (32) 中的含量最高为 0.05%, 和 / 或卤素的含量最高为 0.1%。

5. 如权利要求 3 所述的硬材料层, 其特征在于, 在功能层 (32) 中没有惰性气体和 / 或卤素。

6. 如权利要求 1 所述的硬材料层, 其特征在于, 所述功能层 (32) 的厚度在 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $12\ \mu\text{m}$ 范围内。

7. 如权利要求 6 所述的硬材料层, 其特征在于, 所述功能层 (32) 的厚度在 $1.0\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 的范围内。

8. 如权利要求 1 所述的硬材料层, 其特征在于, 所述功能层 (32) 是一种 $(\text{Al}_x\text{Me}_{1-x})_y\text{O}_z$ 形式的铝金属混合氧化物, 其中 Me 是 Cr、Mo、Zr、Fe、Co、Ni、Y 的一种, 或者 Cr、Mo、Zr、Fe、Co、Ni、Y 中的多种的混合形式。

9. 如权利要求 8 所述的硬材料层, 其特征在于, Me 是金属铬并且构成 $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_y\text{O}_z$ 的形式。

10. 如权利要求 9 所述的硬材料层, 其特征在于, 在所述功能层中金属铬的含量 $1-x$ 是 5 到 80At%, 其中 At% 是原子%。

11. 如权利要求 10 所述的硬材料层, 其特征在于, 在所述功能层中金属铬的含量 $1-x$ 是 10 到 60At%。

12. 如权利要求 1 所述的硬材料层, 其特征在于, 功能层 (32) 是 Al_2O_3 形式的化学计量的铝氧化物层。

13. 如权利要求 1 所述的硬材料层, 其特征在于, 功能层 (32) 构成最外层或者一个附加的支持层, 具有至少一个放于其上的覆盖层 (35)。

14. 如权利要求 13 所述的硬材料层, 其特征在于, 所述覆盖层 (35) 是一个磨擦减轻层。

15. 如权利要求 1 所述的硬材料层, 其特征在于, 功能层 (32) 具有高于 800°C 的温度耐受性并且所述功能层是耐受化学反应的。

16. 一种具有如权利要求 1 所述的硬材料层的工件, 其特征在于, 工件 (30) 是工具、机器部件。

17. 如权利要求 16 所述的工件, 其特征在于, 所述工件 (30) 是转向刀板。

18. 如权利要求 16 所述的工件, 其特征在于, 在功能层 (32) 和工件 (30) 之间设置另一个层, 所述另一个层构成中间层 (31), 所述中间层形成粘附层 (31), 并且包含元素周期表的副族 IV、V 和 VI 的金属和 / 或 Al、Si、Fe、Co、Ni、Co、Y 或者其混合物。

19. 如权利要求 18 所述的工件,其特征在于,中间层 (31) 的金属是与 N、C、O、B 形成化合物。

20. 如权利要求 19 所述的工件,其特征在于,中间层 (31) 的金属是与 N 形成化合物。

21. 如权利要求 18 所述的工件,其特征在于,中间层 (31) 的层厚在 0.05 至 5 μm 的范围。

22. 如权利要求 21 所述的工件,其特征在于,中间层 (31) 的层厚在 0.1 至 0.5 μm 的范围。

23. 如权利要求 16 所述的工件,其特征在于,所述硬材料层包括演化层 (34),演化从金属开始,经过氮化物和 / 或从氮化物至氮氧化物并且一直演化到氧化物。

24. 如权利要求 23 所述的工件,其特征在于,所述硬材料层包括中间层 (31)。

25. 如权利要求 16 所述的工件,其特征在于,所述硬材料层包括具有不同的材料组成的多层系统 (33),其中多个层 (33) 在其组成方面交替地重复,并且多层系统 (33) 包含至少三个层。

26. 如权利要求 25 所述的工件,其特征在于,所述多层系统的重复的层序列对交替地改变材料组成。

27. 如权利要求 26 所述的工件,其特征在于,所述多层系统的重复的层序列对从 Me_1 至 Me_2 氧化物和 / 或从一种 Me_1 氮化物到 Me_1 氧化物和 / 或从 Me_1 氮化物到 Me_2 氧化物地改变,其中 Me_1 , Me_2 分别是 Cr、Mo、Zr、Fe、Co、Ni、Y 的一种,或者 Cr、Mo、Zr、Fe、Co、Ni、Y 中的多种的混合形式。

28. 如权利要求 25 所述的工件,其特征在于,所述多层系统的重复的层序列对交替地包含 $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_y\text{N}_z$ 和 $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_y\text{O}_z$ 的材料组成,并且所述材料组成按化学计量法组成。

29. 如权利要求 28 所述的工件,其特征在于,所述材料组成是 $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})\text{N}$ 和 $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$ 。

30. 如权利要求 25 所述的工件,其特征在于,所述多层系统的重复的层序列对交替地包含 $(\text{AlZr})_x\text{N}_y$ 和 $(\text{AlZr})_x\text{O}_y$ 的材料组成,并且所述材料组成按化学计量法组成。

31. 如权利要求 25 所述的工件,其特征在于,所述材料组成是 $(\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x})\text{N}$ 和 $(\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x})_2\text{O}_3$ 。

32. 如权利要求 25 所述的工件,其特征在于,多层系统 (33) 具有至少 20 个层。

33. 如权利要求 32 所述的工件,其特征在于,多层系统 (33) 达到 500 个层。

34. 如权利要求 25 所述的工件,其特征在于,多层系统 (33) 的一个层的厚度在 0.01 至 0.5 μm 的范围中。

35. 如权利要求 34 所述的工件,其特征在于,多层系统 (33) 的一个层的厚度在 0.02 至 0.1 μm 的范围。

36. 一种用于在一个真空处理设备 (1) 中在工件 (30) 上用沉积作为功能层的一种硬材料层 (32) 进行涂层的方法,所述功能层构成为由元素周期表的副族 IV、V、VI 的过渡金属和 Al、Si、Fe、Co、Ni、Y 的至少一种金属组成的电绝缘的氧化物,并且所述层由一个电弧蒸发源 (5) 沉积,其特征在于,所述电弧蒸发源 (5) 用一个 DC 电源 (13) 运行,该 DC 电源 (13) 被叠加了脉冲电源 (16、16'),其中电弧蒸发源 (5、20) 的靶 (5'、20') 包含所述金属之一,并且所述靶 (5'、20') 在氧气环境中运行在反应模式下,使得生成不导电的氧化物

并且作为层沉积。

37. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,向真空设备 (1) 的处理空间的反应气体环境中输送惰性气体和 / 或卤素气体,其输送量少到使得在所沉积的层中形成最高 0.5% 的所述气体。

38. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,没有输送惰性气体和 / 或卤素气体。

39. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,运行两个 DC 馈电的电弧蒸发源 (5、20),其中附加地运行一个与这两个源 (5、20) 都连接的单个的脉冲电源 (16),并且按照这种方式构成一个双脉冲电弧蒸发装置 (5、20)。

40. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,所述工件由含铁、铬、钴或者镍的一种或者多种金属的合金、硬金属、陶瓷、金属陶瓷,或者立方硼氮化物构成,其中借助于 PVD 方法沉积至少一个其它层并且所述至少一个其它层之一是直接与工件 (30) 交界的粘附层 (31),其中所述层或者至少一个后续的层,即所述功能层 (32) 由 Al_2O_3 或者 $(AlMe)_2O_3$ 构成,其中 Me 包含元素周期表的副族 IV、V 或 VI 的至少一种过渡金属或硅,并且用电弧蒸发器 (5、20) 沉积至少 Al_2O_3 或者 $(AlMe)_2O_3$,其中由至少一个在表面上中毒的靶 (5、20) 在含氧的环境中蒸发 Al_2O_3 或者 $(AlMe)_2O_3$ 。

41. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,所述涂层产生不低于 $0.2 \mu m$ 的粗糙度值 Ra。

42. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,沉积至少一个其它层,所述其它层具有无铝的、含有一种或多种其它金属氧化物的氧化层,其中所述其它金属氧化物含有元素周期表的副族 IV、V 或 VI 的至少一种过渡金属或者硅。

43. 如权利要求 42 所述的方法,其特征在于,所述其它金属氧化物含有铬或者锆。

44. 如权利要求 40 所述的方法,其特征在于,所述粘附层 (31) 含有元素周期表的副族 IV、V 或 VI 的至少一种过渡金属和 / 或铝或者硅。

45. 如权利要求 40 所述的方法,其特征在于,所述粘附层 (31) 包含一个硬层,所述硬层含有元素周期表的副族 IV、V 或 VI 的至少一种过渡金属和 / 或铝或者硅的氮化物、碳化物或者硼化物,或者这些化合物的混合物。

46. 如权利要求 40 所述的方法,其特征在于,所述功能层 (32) 作为硬材料层系统沉积,其包含元素周期表的副族 IV、V 或 VI 的至少一种过渡金属和 / 或铝或者硅的氮化物、碳化物、硼化物或者氧化物的多个层 (33),或者这些化合物的混合物,其中至少直接交界的层通过其金属或非金属含量的化学计量来互相区分。

47. 如权利要求 46 所述的方法,其特征在于,所述硬材料层系统 (32) 的沉积用一个或者多个含铝铬氧化物的层 (33) 进行。

48. 如权利要求 46 所述的方法,其特征在于,在硬材料层系统 (32) 的各个层 (33) 之间的过渡在其金属含量或者非金属含量的化学计量方面连续地或者阶梯状地增加或者降低。

49. 如权利要求 46 所述的方法,其特征在于,硬材料层系统 (32) 的各个层以 0.01 至 $0.5 \mu m$ 之间的厚度沉积。

50. 如权利要求 49 所述的方法,其特征在于,硬材料层系统 (32) 的各个层以 $0.02 \mu m$ 至 $0.1 \mu m$ 之间的厚度沉积。

51. 如权利要求 47 所述的方法,其特征在于,交替地沉积含氮化物、碳化物或者硼化物

的层和含铝铬氧化物的层。

52. 如权利要求 40 所述的方法,其特征在于,粘附层 (31) 向含铝氧化物的层或者向硬材料层系统 (32) 的至少一个过渡,以及所述硬材料层系统 (32) 或含铝氧化物的层向覆盖层 (35) 的至少一个过渡在其金属含量或者非金属含量的化学计量方面连续地或者阶梯状地增加或者降低。

53. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,所述功能层构成为含铝氧化物层 $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$,其中 $0.05 < x < 0.80$ 。

54. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,所述功能层构成为含铝氧化物层 $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$,其中 $0.01 < x < 0.60$ 。

55. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,作为工件 (30) 对刀具、成型工件或者压铸工具进行沉积。

56. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,作为工件 (30) 对内燃发动机的部件或者气轮机的部件进行沉积。

硬材料层

技术领域

[0001] 本发明涉及一种如权利要求 1 的前序部分所述的作为氧化的电弧 PVD 功能层 (32) 沉积在工件 (30) 上的硬材料层, 以及如权利要求 21 的前序部分所述的一种用硬材料层对工件涂层的方法。

背景技术

[0002] 通过馈给电脉冲运行的也称为电火花阴极的电弧蒸发源长期以来为所属技术领域所公知。用电弧蒸发源可以经济地达到高的蒸发速度并且从而在涂层时达到高的沉积速度。此外, 一个这样的源的结构在技术上实现起来相对简单。所述源在典型地约 100A 或以上的电流和几伏至几十伏的电压条件下工作, 这可以用相对成本合算的直流电源实现。这样的源的一个明显的缺点在于, 在阴极斑的区域中发生非常快速变化的靶表面熔融, 由此形成熔滴, 即所谓的微滴, 然后所述熔滴被作为飞溅物甩脱并且凝结在所述工件上, 从而不期望地影响层特性。例如由此使得层结构不均匀并且劣化表面粗糙度。在对层质量高要求的情况下往往在商业上不能够采用这样产生的层。因此人们已经尝试了减轻所述问题, 其中用电源的纯脉冲运行来运行电弧蒸发源。然而到目前为止由此在飞溅物形成方面只达到有限的改善。

[0003] 采用反应气体在反应等离子中将化合物沉积在金属靶上直到现在都只限于制造导电层。在制造不导电的、也就是介电层时, 例如在采用氧作为反应气体情况下的氧化物加重了飞溅物形成的问题。在这种情况下所述过程固有的用不导电层重新覆盖所述电弧蒸发源的靶表面和反电极譬如阳极以及所述真空处理设备的其它部分, 会导致完全不稳定的特性并且甚至导致熄弧。在这种情况下必须总要重新触发电弧, 不然由此会使得完全不能够进行所述处理。

[0004] 在 EP0 666 335B1 中提出为了用电弧蒸发器沉积纯金属材料, 向所述直流电流迭加脉冲式电流以便能够由此降低 DC 基础电流, 以减少所述飞溅物形成。在此需要达 5000A 的脉冲电流, 所述脉冲电流要在 100Hz 至 50kHz 范围内的相对低的脉冲频率时用电容器放电产生。这种做法的提出是为了在用电弧蒸发源非反应地蒸发纯金属靶的情况下阻止微滴形成。然而在该文献中没有说明沉积不导电的、介电层的技术方案。

[0005] 在借助于电弧蒸发源反应涂层的情况下存在不足的反应和过程稳定性, 尤其是在制造绝缘层的情况下。与其它 PVD 过程 (例如喷溅) 相反, 借助于电弧蒸发的绝缘层到目前为止只能夠用导电靶制造。一种用高频的工作, 譬如在喷溅的情况那样, 直到现在都不成功于缺乏用高频运行大电流电源的技术。用脉冲式电源工作是一个选择。然而, 如前所说明的那样就总是要重新触发电弧, 或者要把脉冲频率选择得大到不会熄灭火花。在应用特定的材料譬如石墨时这看来是起作用的, 如在 DE3901401 中所说明的。然而要注意的是, 石墨不是绝缘体而是导电的, 即使导电性低于一般的金属。

[0006] 在靶表面氧化的情况下不能够通过机械接触和借助于 DC 电源进行再触发。在所述反应电弧蒸发中的真正的问题是在靶上和与所述阳极上或者在作为阳极接入的涂层腔

上覆盖绝缘层。这种绝缘层在其形成的过程中提高了火花放电的点火电压,导致飞溅物和飞弧的增加,这是一种以火花放电中断结束的不稳定的过程。随着所述靶的涂层而来的岛生长减少了导电的表面。一种强稀释的反应气体(例如氩/氧混合气体)可以延迟这种在所述靶上的生长,但是过程稳定性的基本问题没有得到解决。根据 US5103766 的提议,即用相应的再次触发交替地运行阴极和阳极,尽管对过程稳定性起作用,但是却导致飞溅物的增加。

[0007] 通过一种脉冲式电源譬如在反应喷溅中可能的那样的出路在一个传统电火花蒸发的情况下行不通。这是因为如果中断电源供给,辉光放电比电弧的“寿命长”。

[0008] 为了能够克服用绝缘层覆盖靶的所述问题,在制造绝缘层的反应过程中要么把反应气体入口在位置上与所述靶分隔开(于是所述过程的反应性只是在基底上的温度使得可以进行氧化/反应时才得到保证),要么采取飞溅物与电离的部分之间的分隔(所谓过滤了的电弧),并且在过滤以后向所述电离了的蒸汽添加所述反应气体。

[0009] 此外还希望可以进一步减少或缩放所述基底的热负荷以及存在在阴极火花涂层中进行低温处理的可能性。

[0010] 在 WO-03018862 中把等离子源的脉冲运行描述为一种降低基底上的热负荷的可能途径。然而在此说明的理由可能对喷溅过程的领域还成立。它对于火花蒸发不产生任何关系。

[0011] 对于硬材料涂层的应用范围,尤其是长期以来存在能够制造具有对应的硬度、附着强度并且按照所希望的磨擦特性控制的氧化硬材料的需要。在此铝氧化物,尤其是铝钨氧化物可以起重要的作用。在 PVD(物理蒸发沉积)领域中的迄今为止的现有技术多数只用于制造珈玛及阿尔法铝氧化物。多数所述方法是双磁控喷溅,这种方法在这种应用中在过程可靠性和成本方面有很大的缺点。日本专利只专注于与工具关联的层系统并且例如把电弧离子镀过程用作制造方法。人们普遍希望能够沉积阿尔法铝氧化物。然而当前的 PVD 方法却为此需要约 700°C 或者更高的基底温度以得到这种结构。一些使用者希望通过成核作用层完美地避免这种高温(TiAlN 的氧化、Al-Cr-O- 系统)。然而这不一定使得所述过程便宜和快速。当前看来不可能借助于电弧蒸发满意地制造阿尔法铝氧化物层。

[0012] 在现有技术方面归结有以下的缺点,尤其是涉及用反应过程制造氧化层:

[0013] 1. 如果在电弧蒸发器阴极或者电弧放电的阳极与带有反应气体入口的基底区域之间没有给出空间上的分隔,就不能够稳定地进行用于沉积绝缘层的过程。

[0014] 2. 没有解决飞溅物问题的基本方案:不能够完全反应透聚结物(飞溅物),其中在所述层中出现金属成分,提高了层表面的粗糙性,并且干扰层结构和化学计量的均匀性。

[0015] 3. 实现低温过程的可能性不充分,因为用高温相制造氧化物时的基底热负荷过大。

[0016] 4. 到目前为止还不能够借助于电弧蒸发制造绝缘层的平坦梯度的中间层。

[0017] 与喷溅相反的是,借助于阴极电火花的涂层实质上是一种蒸发过程。人们设想,在热的阴极斑与其边缘之间的过渡中吸引了不在原子大小范围的部分。这种聚结物作为不能够在飞溅物中反应透的聚结物而出现在基底上并且造成粗糙的层。这种飞溅物的避免和分散至目前为止不成功,甚至于对于反应涂层过程完全不成功。在此,例如在氧气环境中于电弧蒸发器源的阴极上附加地还构成薄的氧化层,所述薄氧化层导致飞溅物形成的增加。

发明内容

[0018] 本发明的任务在于克服上述现有技术的缺点。本发明的任务尤其是,用至少一个电弧蒸发源经济地沉积具有更好特性的层,其方式是:通过更较好地电离所蒸发的材料和参与所述过程的反应气体提高过程中的反应。在这种反应过程中应当显著降低所述飞溅物的频度和大小,尤其是在制造绝缘层的反应过程的情况下。此外还应当实现较好的过程控制,譬如控制蒸发速度、提高层的质量、层特性的可调节性、改善反应的均匀性以及减低所沉积的层的表面粗糙性。这些改善还在制造梯度层和/或合金的情况下有意义。在制造绝缘层的反应过程的情况下所述过程稳定性应当普遍地提高。

[0019] 尤其是应当使得能够有一种使得能够经济地沉积氧化的硬材料层,即铝氧化物层和/或铬铝氧化物层的电弧蒸发过程,所述层优选地主要具有阿尔法和/或珈玛结构。

[0020] 此外即使在所述方法的经济性较高的情况下也应当能够实现一种低温过程,所述温度优选地在 700°C 以下。此外还应当把装置以及是尤其是脉冲式运行用的功率耗费保持得很低。以上说明的任务既可以单个地出现也可以依据相应要求的使用范围以其组合出现。

[0021] 根据本发明所述任务通过权利要求 1 所述的用一种电弧蒸发 PVD 方法制造的硬材料层完成,并且通过采取权利要求 21 的在工件上制造这样一种层的方法完成。从属权利要求确定其它有利的实施方式。

[0022] 根据本发明所述任务的解决是通过:在工件上沉积一种硬材料层作为电弧 PVD 功能层,其中该功能层基本上构成为由金属 (Me) Al、Cr、Fe、Ni、Co、Zr、Mo、Y 至少之一组成的电绝缘的氧化物,并且所述功能层具有低于 2% 的惰性气体和/或卤素的含量。其中惰性气体的含量优选地低于 0.1%,尤其是低于 0.05%,或者更好地是零,和/或卤素的含量优选地低于 0.5%,尤其是低于 0.1%,或者更好地是零。这些气体应当以尽可能小的规模出现在所述层中,因此只用纯的反应气体或者没有惰性气体譬如 He、Ne、Ar 的纯反应气体混合物或者卤素气体譬如 F₂、Cl₂、Br₂、J₂ 或者含卤素的化合物譬如 CF₆ 或者类似物进行所述电弧蒸发过程。

[0023] 公知的 CVD 过程用卤素气体在约 1100°C 的不希望高温条件下沉积一个层。公知的喷溅过程在反应处理条件下也用高含量的惰性气体譬如氩运行。这样的气体在所述层中的含量应当在前述的值之下或者优选地是零。如本发明所述的脉冲电弧蒸发过程不用这样的过程气体也能够胜任。

[0024] 申请号为 CH00518/05 的在先专利申请基本上已经为解决该问题提出了一个技术方案组。该申请提出了一个第一技术方案,所述第一技术方案尤其良好地适于完全反应的靶表面并且相对于 DC 驱动的蒸发器靶来说明显减少了飞溅物的形成。在该申请中提出对所述电弧蒸发源的 DC 馈电用一个脉冲电源迭加高电流脉冲,如在图 2 中示意地示出。

[0025] 在较高的经济性的同时进一步地减少飞溅物和降低其大小通过下面的专利申请 CH01289/05 的做法达到,该专利要求 CH00518/05 的优先权并且形成其扩展。在该申请中,一种用于对工件进行表面处理的真空处理设备具有至少一个电弧蒸发源,所述至少一个电弧蒸发源包含与一个 DC 电源连接的第一电极,其中附加地设置一个与所述电弧蒸发源分开安放的第二电极,并且这两个电极都与一个脉冲电源连接。从而在这两个电极之间仅用

一个单独的脉冲电源运行一个附加的放电路段,所述脉冲电源在非常良好的过程可控制性的同时实现所参与材料的特别高的电离。

[0026] 在此所述第二电极可以是另一个电弧蒸发源、一个工件固定装置或者所述工件本身,由此在这种情况下把所述第二电极作为偏置电极运行,或者所述第二电极也可以构成蒸发钵,所述蒸发钵构成一个低电压电弧蒸发器的阳极。

[0027] 一个尤其优选的实施方式在于,这两个电极各是一个电弧蒸发源的阴极,并且这两个电弧蒸发源各直接与一个 DC 电源连接以维持保持电流,并且其中这两个阴极都与一个单独的脉冲电源连接,其连接方式是:使得所述电弧或者说这两个源的电弧放电在运行中不会熄灭。从而在该配置中只需要一个脉冲电源,因为该脉冲电源直接地接在电弧蒸发器的这两个阴极之间。除了所述过程的高电离度和良好的可控制性以外还设置了所述配置的较高的功效。在这两个电极与由此附加地产生的脉冲-放电路段之间,在该放电路段对面构成一个有负的部分和正的部分的双极脉冲,由此可以把馈入的交变电压的整个周期长度都用于所述过程。实际上不出现不被利用的脉冲间歇,并且不论是负脉冲还是正脉冲都无间断地一起用于所述过程。由此另外提高了沉积速度,而不必使用附加的昂贵的脉冲电源。这种具有两个电弧蒸发源的配置尤其适用于在采用反应气体的条件下在金属靶上沉积所述层。用这种配置甚至可以完全地放弃支持的惰性气体,譬如氩,并且可以用纯反应气体工作,甚至以令人吃惊的方式用纯氧气工作。通过由此可达到的不论是蒸发的材料还是反应气体譬如氧气的高电离度,产生具有较高质量的不导电层,所述质量几乎够得上散装材料的质量。在此所述过程进行得非常稳定,并且令人吃惊的是急剧地降低或者近乎完全避免了飞溅物形成。然而上述的优点还可以通过用其它的源作第二电极达到,譬如用一个偏置电极或者一个低压电弧蒸发钵,尽管所述有利作用不会达到用两个电弧蒸发器的配置所达到的同样的程度。

[0028] 本申请要求这两个上述的申请 CH00518/05 和 01289/05 的优先权,这两个在先申请基本上为本发明沉积不导电的氧化层的任务展示出一个第一技术方案组。在本申请中提出的发明在过程进行和应用方面形成一种扩展。因此这两个申请都是本申请的集成的组成部分。

附图说明

[0029] 下面参照附图用实施例详细地说明本发明。在附图中:

[0030] 图 1 示出对应于现有技术的一种电弧蒸发器涂层设备的一个示意图;

[0031] 图 2 示出在用迭加的大电流脉冲运行的情况下具有一个 DC 馈电的电弧蒸发源的如本发明第一配置;

[0032] 图 3 示出根据本发明的具有两个 DC 馈电的电弧蒸发源和接于其间的大电流电源的第二配置,即一种双脉冲电弧蒸发配置;

[0033] 图 4 示出根据本发明作为多重层的沉积层的横截面;

[0034] 图 5 示出根据图 4 的层放大的横截面。

具体实施方式

[0035] 图 1 中示出一个真空处理设备,所述真空处理设备具有用一个 DC 电源 13 运行一

个电弧蒸发源 5 的由现有技术公知的配置。所述设备 1 配备一个泵系统 2, 用于在所述真空处理设备 1 的腔内产生所需要的真空。所述泵系统 2 使得能够在 $< 10^{-1}$ 毫巴的压力下运行所述涂层设备 1 并且还用典型的反应气体譬如 O_2 、 N_2 、 SiH_4 、氢气等等确保运行。所述反应气体通过一个气体入口 11 放入腔 1 中并且在所述腔中对应地分布。此外还可以通过另一个气体入口放入附加的反应气体, 或者还在例如对蚀刻过程或者对沉积非反应层需要时放入惰性气体, 譬如氩气, 以单个地和 / 或混合地使用所述气体。安放在所述设备中的工件固定装置 3 起容纳和电连接在此不再示出的工件的作用, 所述工件通常用金属的材料制造, 并且用于用这样的过程沉积硬材料层。一个偏置电源 4 与工件固定装置 3 电连接, 用于在所述工件上施加基底电压或者说偏置电压。所述偏置电源 4 可以是一个 DC 或者 AC 电源或者是一种双极脉冲或者单极脉冲基底电源。通过一个过程气体入口 11 可以放入一种惰性气体或者一种反应气体, 以在所述处理腔中预先给定和控制过程压力和气体组成。

[0036] 电弧蒸发源 5 的组成部分是一个靶 5` 以及置于其下方的冷却板, 和一个安放在所述靶表面的周边区域中的火花塞 7 以及一个包围所述靶的阳极 6。用一个开关 14 可以在所述电源 13 的正极的阳极 6 的浮动运行与用确定的零电位或者接地电位的运行之间进行选择。用所述火花塞 7 例如在触发所述电弧蒸发源 5 的电弧时产生与所述阴极的短暂接触并且然后再把它拿开, 由此触发电火花。例如为此火花塞 7 通过一个限流电阻与阳极电位连接。

[0037] 如果所述过程做法需要, 所述真空处理设备 1 可以附加地配备一个附加的等离子源 9。在这种情况下, 等离子源 9 构成用热阴极产生低电源电弧的源。所述热阴极例如可以构成为安放在一个小的电离腔中的丝极, 在所述小的电离腔中用一个气体入口 8 放入一种工作气体, 例如氩气, 以产生在真空处理设备 1 的主腔中展开的低压电弧放电。一个用于构成所述低压电弧放电的阳极 15 对应定位地设置在真空设备 1 的所述腔中并且以公知的方式和方法用一个在离子源 9 的阴极和阳极 15 之间的 DC 电源运行。在需要时可以设置附加的线圈 10、10`, 例如围绕空间处理设备 1 放置的斧柄木那样 (helmholtzartig) 的配置, 用于磁聚焦或者引导所述低压电弧等离子。

[0038] 对应地根据本发明, 如图 2 所示附加地用一个脉冲大电流电源 16` 馈电也就是运行第一电弧蒸发源 5。该脉冲电源 16` 有利地直接迭加所述 DC 电源。当然必须相互电退耦地运行这两个电源, 以对其加以保护。这可以通常地用滤波器进行, 譬如用电感, 如电子领域内普通技术人员熟知的那样。对应于本发明在这样的配置中已经可以只用纯反应气体或者反应气体混合物来沉积层, 譬如氧化物、氮化物等等, 而不需要不受欢迎的支持气体成分, 譬如在 PVD 喷溅过程中的氩或者 CVD 过程中的卤素前体。尤其是因此实现了非常难于经济地达到的、以所希望的结晶形式产生不导电的纯氧化物并作为层沉积。这种反应的脉冲电弧蒸发方法在本文中称为 RPAE 方法。

[0039] 在本发明真空处理设备的另一个更好的实施方式中, 除了一个具有靶电极 5` 的第一电弧蒸发源 5 以外还设置具有第二靶电极 20` 的第一电弧蒸发源 20, 如在图 3 中所示。这两个电弧蒸发源 5、20 各用一个 DC 电源 13、13` 运行, 运行的方式是: 所述 DC 电源用一个基础电流确保维持所述电弧放电。DC 电源 13、13` 对应于当今的现有技术并且可以成本合算地实现。构成这两个电弧蒸发源 5、20 的阴极的两个电极 5`、20` 对应于本发明地各与一个脉冲电源 16 连接, 所述脉冲电源能够在这两个电极 5`、20` 上输出具有一定脉冲波形和

升降沿陡度的大脉冲电流。在图 3 所示的配置中这两个电弧蒸发源 5、20 的阳极 6 与处理设备 1 的地电位关联。由此也称为双脉冲式电弧蒸发 (DPAE)。

[0040] 还可以接地或者无接地运行所述电弧放电。在优选无接地的情况下第一 DC 电源 13 以其负极与第一电弧蒸发源 5 的阴极 5⁻ 连接, 并以其正极与第二电弧蒸发源 20 的对置的阳极连接。类似地运行第二电弧蒸发源 20 并且第二电源 13⁻ 与第一电弧蒸发源 5 的阳极的正极连接。这种对置地运行所述电弧蒸发源的阳极导致在过程中更好地电离所述材料。所述不接地的运行或者说悬浮或者浮动地运行电弧蒸发源 5、20 还可以不采用对置的阳极馈电地进行。此外还可以设置一个开关 14, 以有选择地在不接地的和接地运行之间切换, 如在图 1 中所示。

[0041] 这种“双脉冲模式”的电源必须能够覆盖不同的阻抗区域, 并且即使如此在电压上也是“硬”的。这意味着, 所述电源必须提供大的电流, 并且在此还有在很大程度上可以电压稳定地运行。这样的电源的一个例子在与前述专利申请 CH1289/05 的同一日以 CH518/05 号并列地提出了申请。

[0042] 本发明的第一且优选的应用范围是利用两个脉冲式电弧蒸发源 5、20 的阴极电火花蒸发, 如其在图 3 中所示。在该应用中阻抗在约 0.01Ω 至 1Ω 的区间内。在此还必须注意, 通常在其间“双脉冲”的所述源的阻抗是不同的。这可能由于该源由不同的材料或者合金构成、所述源的磁场不同或者所述源的材料损坏处于不同的阶段。现在所述“双脉冲模式”使得能够这样地通过调节脉冲宽度进行平衡: 使得两个源吸收相同的电流。结果在所述源上导致不同的电压。当然还可以在电流方面不对称地加载所述电源, 如果对于所述过程进行是值得追求的话, 这例如对不同材料的梯度层是这样。相应离子的阻抗越小, 电源的电压稳定性就越难于实现。因此电源对不同的输出阻抗的可切换性或者受控的可跟踪性是尤其有利的, 如果想要充分地利用其功率的全部范围的话, 所述功率范围例如也就是在 $500V/100A$ 至 $50V/1000A$ 的范围, 或者如同在并列申请 CH518/05 中实现的那样。

[0043] 这样一种双脉冲式阴极配置并且尤其是由两个电弧蒸发源构成的双脉冲式阴极配置的优点综合如下:

[0044] 1. 在陡直脉冲情况下提高的电子发射产生较大的电源 (还有基底电流) 和所述蒸发的材料和反应气体的较高的电离;

[0045] 2. 较高的电子密度还对较快速的基底表面放电起作用, 在制造绝缘层的情况下, 就是说在基底上的再充电时间比较小 (或者还只是偏压的脉冲间歇) 就足以放电所述构成的绝缘层;

[0046] 3. 在两个阴极的电弧蒸发源之间的双极运行使得能够有近于 100% 的脉冲 - 间歇比例 (占空比), 而仅用一个源的脉冲总是需要一个间歇并且因此效率不是太高;

[0047] 4. 相互对置的两个阴极火花源的双脉冲式运行把所述基底区域浸入密集的等离子体中并且提高了该区域中的反应, 也提高了反应气体的反应。事实表明还提高了基底电流;

[0048] 5. 在氧气环境中的反应处理可以在脉冲式运行中达到更高的电子发射值, 并且看来在很大程度上避免了在传统蒸发金属靶的情况下所出现的电火花区域熔融。在没有其它杂质气体或者支持气体的纯氧化反应模式的工作现在毫无问题地实现了。

[0049] 为了在以上说明的本发明的各种可能的实施方式的情况下能够达到所阐述的有

利的过程特性,所述脉冲电源 16、16` 必须满足各种条件。在双极的脉冲形成的情况下必须能够在从 10Hz 至 500kHz 范围内的一种频率下运行所述过程。由于电离性能,在此重要的是脉冲的可规定的升降沿陡度。不论是上升沿 $U_2(t_2-t_1)$ 、 $U_1/(t_6-t_5)$ 还是下降沿 $U_2(t_4-t_3)$ 、 $U_1/(t_8-t_7)$ 都应当具有在 0.02V/ns 至 2.0V/ns 的范围内的陡度,并且至少在空载运行的情况下也就是说无负荷的情况下是这样的,优选的是有负荷时也在所述范围内。视对应的负荷大小或者所施加的阻抗或者对应的设定而异,在运行时所述升降沿陡度当然起作用。在双极的图示中的脉冲宽度对 t_4 至 t_1 和 t_8 至 t_5 有利的是 $\geq 1\mu s$,其中,间歇 t_5 至 t_4 和 t_9 至 t_8 有利地可以是基本上为 0,但是在一定的前提条件下也可以 $\geq 0\mu s$ 。如果所述脉冲间歇 > 0 ,就把这种运行称为有间隙的,并且可以例如通过脉冲间隙宽度的可变的时间推移调节输入到等离子中的能量并且调节其稳定性。尤其有利是,这样地设计所述脉冲电源:使得在 1000V 的电压下可以实现达到 500A 的脉冲运行,其中,在此脉冲间歇比例(占空比)必须对应地加以考虑或者必须针对所设计的电源的可能功率匹配脉冲间歇比例(占空比)。除了所述脉冲电压的升降沿陡度以外优选地还要注意,所述脉冲电源 16 能够在至少 $1\mu s$ 的时间把电流上升到 500A。

[0050] 随着以上说明的用 DC 馈电和迭加的大电流脉冲馈电运行电弧蒸发源 (RPAE、DPAE),能够高质量地用反应气体环境从一个或者多个金属靶向一个工件 30 沉积对应的金属化合物。这尤其适于产生纯氧化层,因为该方法完全不需要附加的支持气体,譬如惰性气体,这一般是氩。从而电弧蒸发器 5、20 的等离子放电可以例如并且优选地在所希望的工作压力下于纯氧气的环境中进行,而不会不稳定放电、防碍放电或者得出不需要的结果,譬如过强的飞溅物形成或者差的层特性。还不需要如在 CVD 方法中那样必须使用卤素化合物。这首先是实现了在低的过程温度,优选地是在 500°C 以下,经济地制造高质量的耐磨损的氧化硬材料层,所述硬材料层在结果上却是耐高温的,优选地耐 $> 800^\circ\text{C}$ 的温度并且所述硬材料层化学上非常稳定,例如有高的氧化稳定性。此外为实现一种稳定的层系统应当尽可能地避免氧气随着与此关联的氧化在底部的层系统中 / 或在工件上的渗透。

[0051] 现在可以毫无困难地用元素周期表的副族 IV、V、VI 的过渡金属和 Al、Si、Fe、Co、Ni、Y 在纯氧气作为反应气体的环境中产生氧化层,其中优选 Al、Cr、Mo、Zr 以及 Fe、Co、Ni、Y。功能层应当是一种或者多种这些金属的氧化物不含气体和 / 或卤素譬如 Cl,但是至少含有低于 0.1% 或最好低于 0.05% 的惰性气体和低于 0.5% 或者最好是低于 0.1% 的卤素,以达到所述希望的层质量。

[0052] 这样的功能层 32 或者多层系统 33 (Multilayer) 尤其是作为硬材料层应当有 0.5 至 $12\mu m$ 范围,优选地 1.5 至 $5.0\mu m$ 的厚度。所述功能层可以直接沉积在工件 30 上,所述工件是一个工具、一个机器部件,优选的是一个刀具,譬如一个转向刀板。在该层与工件 30 之间还可以沉积至少一个其它层或者层系统,尤其是构成一个中间层 31,所述中间层构成一个附着层并且优选地包含元素周期表的副族 IVa、Va 和 VIa 的金属和 / 或 Al 或者 Si 或者其混合物。良好的附着特性用这些金属与 N、C、O、B 或者其混合物的化合物达到,其中所述化合物优选地包含 N。中间层 31 的层厚应当在 0.05 至 $5\mu m$ 的范围,优选地在 0.1 至 $0.5\mu m$ 的范围。功能层 32 和 / 或中间层 31 的至少一个可以有利地构成为演化层 34,由此造成各个层的特性更好的过渡。所述演化可以从金属开始,经过氮化物至氮氧化物并且一直演化到纯氧化物。也就是构成一种演化区域 34,在此相互接触的层的材料相互混合,或者

如果没有中间层的话则工件材料相互混合。

[0053] 在需要时,在功能层 32 上可以沉积另一个层或者层系统 35 作为覆盖层。一个覆盖层 35 可以沉积成为附加的减磨擦层,以进一步提高被覆盖的工件的磨擦性能。

[0054] 视要求而异上述的层或者层系统的一个或者多个层可以在它们相邻界的区域中构成为演化层 34,或者在各个层内部产生任意方式的浓度梯度。在本发明中这通过在真空设备 1 中受控制地放入反应气体实现,以调节反应电弧等离子过程所需的各气体类型和气体量。

[0055] 现在还可以毫不困难地用所希望的硬材料特性制造铝氧化物层 (Al_2O_3) 作为功能层 32,所述铝氧化物层甚至主要具有化学计量的组成。作为功能层 32 特别有利的硬材料层主要由一种 $(Al_xMe_{1-x})_yO_z$ 形式的铝金属 (Me) 混合氧化层组成,其中 Me 是 Cr、Fe、Ni、Co、Zr、Mo、Y 的一种,单个或者混合的,可以视参与材料的期望成分 x、y 和 z 而异地调节。另外特别优选的是铬作为金属 Me 构成在 $(Al_xMe_{1-x})_yO_z$ 的金属混合氧化物中,这从而构成 $(Al_xCr_{1-x})_yO_z$ 或者 $(AlCr)_yO_z$ 的形式。在此在层 5 中金属铬的成分 1-x 应当有 5-80At%,优选地是 10 到 60At% (原子%)。

[0056] 非常适于作硬材料功能层 32 的还有一种金属氮化物,尤其是铝铬氮化物 $(AlCr)_yN_z$ 或者还可以是 $(AlTi)_yN_z$ 。

[0057] 通过过程进行的有针对性的手段,现在还可以在铝氧化物和铝铬氧化物的情况下达到特别希望的阿尔法和 / 或珈玛结构。

[0058] 由于上述通过控制反应气体的输送而简单地以层组成调节层条件并且由于稳定的过程进行,第一次可以制造有任意多层的并且有任意组成以及甚至有演化的多层系统 (Multilayer) 33。在此可以用不同的材料制造多层,并且往往有利的是用交替的相同材料制造成一种夹层方式。对于硬材料功能层 32,一种材料组成周期性改变的具有重复的层序列对 33 的层系统是有利的。首先一个从 Me_1 至 Me_2 氧化物和 / 或从 Me_1 氮化物到 Me_1 氧化物和 / 或从 Me_1 氮化物到 Me_2 氧化物的结构带来在功能层或者其层系统的使用寿命和较少的开裂形成方面优良的结果。一个作为多层 33 的功能层 32 的例子示出在图 4 中并且以放大的横截面示出在图 5 中。图中示出用本发明所述的方法优选地按化学计量的材料组成制造的铝铬氮化物 $(AlCr)_xN_y$ 与铝铬氧化物 $(AlCr)_xO_y$ 交替的一种优选的材料对。在该例中所述叠层包含 42 个具有交替的材料的层对,如以上所说明的。作为多层 33 的功能层 32 的总层厚约 $4.1 \mu m$,其中一个层对也就是说两个层的厚度为 98nm。

[0059] 其它优选的材料对是用根据本发明的方法优选地按化学计量的材料组成制造的交替的铝锆氮化物 $(AlZr)_xN_z$ 与铝锆氧化物 $(AlZr)_xO_y$ 。对于作为功能层 32 的硬材料层,这在所述多层系统 33 具有至少 20 个层时是有利的,优选地达到 500 个层。在此每个层的厚度在 0.01 至 $0.5 \mu m$ 的范围中,优选地在 0.02 至 $0.1 \mu m$ 的范围。在所述层的各个相邻的区域中也可以看到提供良好的过渡性能的演化 34。

[0060] 在图 4 所示的例子中还在功能层 32、33 上沉积一个覆盖层 35 作为磨擦减轻层。所述覆盖层由钛氮化物构成并且约 $0.83 \mu m$ 厚。

[0061] 作为例子在所述功能层下方还附加地设置一个中间层 31 作为粘附层,所述粘附层约 $1.31 \mu m$ 厚并且作为 Al-Cr-N 中间层用 RPAE 沉积在工件 30 上。

[0062] 在此提出的涂层,不论是单个层还是多层系统,都应当优选具有一个不低于 $2 \mu m$

的 R_z 值和 / 或一个不低于 $0.2 \mu\text{m}$ 的 R_a 值。这些值分别在可能的表面后处理之前, 譬如在刷、照射、抛光等等之前, 直接地在所述表面上测量。从而这些值表现为纯过程决定的表面粗糙度。 R_a 理解为根据 DIN4768 的平均粗糙度。这是粗糙度轮廓 R 在整个测量段 l_m 内与平均线的所有偏离的算术平均值。 R_z 理解为根据 DIN4768 的平均粗糙深度。这是在粗糙度轮廓中五个相继的单个测量段 l_e 中单个粗糙浓度的平均值。 R_z 只取决于最高的峰与最深的谷之间的距离。通过构成平均值减少单个的峰(谷)的影响, 并且计算其中包括所述 R 轮廓的带的平均宽度。

[0063] 根据本发明所提出的涂层尤其适用于工具、刀具、变型工具、压铸工具或者冲模工具, 但是特别地适用于转向刀板。

[0064] 下面说明在采用本发明的条件下在反应的脉冲电弧蒸发涂层过程中的一种基底处理的典型流程。除了在其中实现本发明的真正的涂层过程以外, 还说明涉及所述工件的预处理和后处理的其它过程步骤。所有这些步骤都可以包括许多变例, 在一定的条件下还可以去掉、缩短或者延长或者组合一些步骤。

[0065] 在第一步骤中通常使所述基底受到湿化学清洁, 所述湿化学清洁可以视材料和以前的层而异不同地进行。

[0066] 例 1:

[0067] 描述借助于 RPAE (反应脉冲电弧蒸发) 制造 Al-Cr-O 层 32 (以及 Al-Cr-N/Al-Cr-O 多层 33) 和 Al-Cr-N 中间层 31 的典型过程流程, 用于对工件 30, 譬如刀具, 优选旋转刀板涂层。

[0068] 1. 如领域内普通技术人员所公知地预处理 (清洁等等) 工件 (30) (基底)。

[0069] 2. 在为此设置的固定装置中放入所述基底并且送入所述涂层系统中

[0070] 3. 如领域内普通技术人员所公知地借助于一个泵系统把所述涂层腔抽吸到约 1^{-4} 毫巴的压力 (前泵 / 扩散泵、前泵 / 涡流分子泵, 可以达到约 10^{-7} 毫巴的最终压力)

[0071] 4. 在氩-氢等离子或者其它的等离子处理中用加热步骤在真空中开始所述基底处理。无限制地可以用以下的参数进行这种预处理:

[0072] 低压电弧放电的等离子, 具有约 100A 的放电电流、达 200A、达 400A, 优选地把所述基底作为这种低压电弧放电的阳极接入。

[0073] 氩气流 50sccm

[0074] 氢气流 300sccm

[0075] 基底温度 500°C (部分通过等离子加热、部分通过射束加热)

[0076] 处理时间 40 分钟

[0077] 优选地在该步骤过程中在基底与地或者其它的参照电位之间设置一个电源, 利用该电源既可以用 DC (优选是正的) 也可以用脉冲式 DC (单极的、双极的) 对基底加载, 或者也可以作为 MF (中频) 或者 RF (高频) 对基底加载。

[0078] 5. 下个过程步骤是开始蚀刻。为此在灯丝与辅助阳极之间运行所述低压电弧。在基底与地之间接入一个 DC、脉冲式 DC、MF 或者 RF 电源并且优选地用负电压加载所述基底。在脉冲式电源和 MF、RF 电源的情况下还在基底上施加正电压。可以单极地或者双极地运行所述电源。在该步骤过程中典型的然而并非排它的过程参数是:

[0079] 氩气流 60sccm

- [0080] 低压电弧放电电流 150A
- [0081] 基底温度 500°C (部分通过等离子加热、部分通过射束加热)
- [0082] 处理时间 30 分钟
- [0083] 为了在制造绝缘层的情况下保证所述低压电弧放电的稳定性,要么用较热的、导电的辅助阳极 15 工作,要么在辅助阳极与地之间接入脉冲式大电流电源。
- [0084] 6. 用所述中间层开始涂层 (约 15 分钟)
- [0085] 借助于电火花蒸发覆盖 CrN 中间层 300nm (源电流 140A、Ar80sccm、N₂ 1200sccm, 具有 -80V 或者 -100V 的偏置,下降到 -60V 或者 40V。
- [0086] 所述涂层可以用也可以不用低压电弧进行。
- [0087] 7. 向功能层的过渡 (约 5 分钟)
- [0088] 在向真正的功能层过渡中把电弧源附加地与一个第二电源的单级 DC 脉冲并联地迭加,所述第二电源可以用 50kHz 运行 (图 2)。附加地以相同的方式运行一个 Al 靶,以把 AlCr 制造成层。在所述例子中以 10 μs 脉冲 /10 μs 间歇工作并且在该脉冲中产生达 150A 的电流。然后放入 200sccm 的氧气。
- [0089] 8. 返回 AlCrN 涂层
- [0090] 在氧气流稳定以后,进行 AlCrN 涂层的沉积。为此降低 N₂ 气流。这种下降进行约 10 分钟。接着把 Ar 气流下降到零 (如果不用低压电弧工作的话)。
- [0091] 9. 用功能层 32 涂层
- [0092] 用真正的功能层对基底涂层是在纯反应气体中进行的 (在这种情况下是氧气)。最重要的过程参数是:
- [0093] 氧气流 400sccm
- [0094] 基底温度 500°C
- [0095] DC 源电流 60A
- [0096] 对于所述 DC 源电流迭加一个具有脉冲频率 50kHz 和 10 μs 脉冲 /10 μs 间歇的脉冲特性的脉冲式 DC 电流 (单极的)。
- [0097] 在涂层腔中的过程压力是 9×10^{-3} 毫巴。在基底上的偏压返回到 -40。因为铝氧化物涉及绝缘层,所以采用或 DC 脉冲式或作为 MF (50kHz-350kHz) 运行的偏置电源。
- [0098] 所述涂层还可以与低压电弧同时进行。在此情况下实现反应的提高。此外在涂层过程中同时地使用所述低压电弧还有可以减少所述源的 DC 成分的优点。随着提高电弧电流还可以进一步地减少所述 DC 成分。
- [0099] 这样进行的涂层过程在多个小时期间是稳定的。所述靶 5、5` 上覆盖了薄的、光滑的氧化层。尽管所述靶表面由于氧气改变却不出现绝缘的岛,这也用点火电压的提高来表示。靶表面基本保持光滑。电弧安静地运行并且划分成许多更小的电弧。显著降低了飞溅物形成。
- [0100] 所描述的过程是一种基础的优选方式,因为它对脉冲电源的要求很低。DC 电源提供电弧的最低电流或保持电流,而脉冲式大电流电源 16、16` 用于避免飞溅物并且确保过程稳定。
- [0101] 一种产生多层 33,即上述层例的多层系统 33 的可能性现在在于,在所述层沉积的过程中降低或者完全关闭氧气气流,而通入氮气流。这可以用排它或者混合的氧气-氮气

浓度周期和非周期地进行。以此方式制造举例地用横剖面在图 4 和在图 5 中放大地示出的多层。在许多情况下该功能层 32 向外结束所述涂层,在其上没有后续的其他层。

[0102] 视应用和需要而异可以用一个或者多个覆盖层 35 “在顶部上给予”磨擦特性。以上说明的具有 TiN 顶层的 AlCrN/AlCrO 多层的例子同样地示出在图 4 中。在此情况下所述至少一个覆盖层 35 例如可以是一种磨擦降低层,其中硬材料层 32 或者所述功能层或者所述多层用作磨擦降低层的支持层。

[0103] 如果希望制造带有特别薄的含氧化物的层厚的多层功能层 33 或多层中间层时,这还可以在一个优选的过程变例中如下地进行:在氧气流的情况下把构成氧化物的靶的运行进行到直到所述靶显示第一中毒现象(电压上升,多数是在数分钟以后)并且然后分别重新切换到氮气流为止。该过程变例特别的简单并且可以用现有技术(图 1)实现,也就是说没有靶-脉冲运行地实现。然而却不能够把所述层厚与相应的要求自由匹配。

[0104] 在用两个或者多个蒸发源的双脉冲运行中实施上述例子在过程引导和经济性方面带来附加的优点。

[0105] 例 2:

[0106] 借助于 DPAE(双脉冲电弧蒸发器)用一种 Al-Cr-O 硬材料层系统 32 和 Cr-N 中间层 31 来覆盖工件 30,所述工件譬如为刀具,优选的是转向刀板。

[0107] 步骤 1 至 5(含)类似于例 1。

[0108] 6. 用所述中间层开始涂层(约 15 分钟)

[0109] 借助于电火花蒸发覆盖 AlCrN 中间层 300nm(靶材料 AlCr(50%、50%)、源电流 180A、N₂ 800sccm,具有 -180V 的双极偏压(36 μ s 负,4 μ s 正))。

[0110] 所述涂层可以用也可以不用低电压电弧进行。

[0111] 直到此点都遵循例如在图 1 中所描绘的现有技术。

[0112] 7. 向功能层 32 的过渡(约 5 分钟)

[0113] 在向真正的功能层过渡中把氮气从 800sccm 下降到约 600sccm 并且然后接入 400sccm 的氧气。现在关闭氮气流。

[0114] 8. 用功能层 32 涂层

[0115] 现在在这两个电弧蒸发器阴极 5、20 之间投入运行双极大电流电源 16,如在图 3 中所示。在所述过程中用约 50A 的时间上的正或负的均值电流工作。正的及负电压区域的脉冲宽度各为 10 μ s,在其间于 160V 的电压下各有 10 μ s 的间歇。流过所述双极脉冲电源 16 的电流峰值取决于相应的脉冲波形。流过各电弧蒸发器阴极 5、20 的 DC 电流与双极脉冲电流的峰值之间的差不得低于所述电火花蒸发器阴极 5、20 的保持电流,因为不然就会发生电弧(火花)的熄灭。

[0116] 在所述涂层的头 10 分钟中把偏压从 -180V 上升到 -60V。对于双旋转工件 30 的典型涂层速度在 3 μ m/h 与 6 μ m/h 之间。

[0117] 也就是用真正的功能层 32 对工件 30 的涂层是在纯反应气体(在该例的情况下是氧气)中进行。最重要的过程参数再次总结为:

[0118] 氧气流 400sccm

[0119] 工件温度 500 $^{\circ}$ C

[0120] DC 源电流 180A,不论是对 Al 源还是对 Cr 源。

- [0121] 在这两个阴极之间的双极脉冲式 DC 电流具有 25kHz 的频率。
- [0122] 处理压力约 9×10^{-3} 毫巴。
- [0123] 如前所说明,所述涂层还可以与低压电弧的运行同时进行。在此情况下首先在所述工件中达到反应的提高。此外在涂层过程中同时地使用所述低压电弧还有可以减少所述源的 DC 成分的优点。随着提高电弧电流还可以进一步地减少所述 DC 成分。
- [0124] 这样进行的涂层过程在多个小时过程中也是稳定的。所述靶 5、20' 上覆盖薄的、光滑的氧化层。这是所希望的并且是一个很大程度上无飞溅物且稳定的过程的前提。该覆盖用靶上电压的提高来表明。
- [0125] 用不同的层对工件涂层并且在同一条件下进行一种实际的比较检测。
- [0126] 旋转检测的检测条件：
- [0127] 作为这种检测的指标采用公知的 TiAlN 层和公知的、借助于 CVD 沉积的阿尔法铝氧化物层。在所有的检测层中都研究 $4 \mu\text{m}$ 的层厚。作为检测的材料采用不锈钢 (1. 1192)。作为旋转周期分别选取 1、2 和 4 分钟。切削速度为 350m/min, 进给 0.3mm/rev, 啮合深度 2mm。所述条件选择为在工件的刃温度很高的情况下可以达到短的检测时间。
- [0128] 研究在游离面和张紧面上的磨擦以及所处理的钢的表面粗糙度, 并且确定直到达到一定的提高的粗糙度时的时间间隔。作为磨损的定量标准确定其使用寿命。
- [0129] 结果：
- [0130] a) CVD 阿尔法铝氧化物层 (现有技术),
- [0131] 层厚 $d = 4 \mu\text{m}$ 。
- [0132] 所述工件经受住了 4 分钟的检测。然而在 SEM 中在该检测以后所述张紧面上却不再有层材料了。
- [0133] b) TiAlN 层 (现有技术), $d = 4 \mu\text{m}$ 。
- [0134] 该层在不到 2 分钟之后就表现出首次损坏并且在所述工件上提供粗糙的表面。
- [0135] 本发明：
- [0136] c) AlCrN 中间层, $d = 0.4 \mu\text{m}$
- [0137] AlCrN/AlCrO 多层, $d = 3.6 \mu\text{m}$
- [0138] TiN 顶层, $d = 0.8 \mu\text{m}$
- [0139] 寿命 4 分钟
- [0140] d) AlCrN 中间层, $d = 0.4 \mu\text{m}$
- [0141] AlCrN/AlCrO 多层, $d = 3.6 \mu\text{m}$ 。
- [0142] 3 分钟 40 秒
- [0143] e) AlCrN 中间层, $d = 0.3 \mu\text{m}$
- [0144] AlCrO 单层, $d = 2.9 \mu\text{m}$
- [0145] TiN 顶层, $d = 0.9 \mu\text{m}$
- [0146] 4 分钟
- [0147] f) AlCrN 中间层, $d = 0.35 \mu\text{m}$
- [0148] AlCrO 单层, $d = 3.5 \mu\text{m}$
- [0149] 3 分钟 20 秒
- [0150] g) ZrN 中间层, $d = 0.3 \mu\text{m}$

- [0151] ZrN/AlCrO 多层, $d = 3.8 \mu\text{m}$
- [0152] ZrN 顶层, $d = 0.5 \mu\text{m}$
- [0153] 3 分钟 10 秒
- [0154] h) ZrN 中间层, $d = 0.2 \mu\text{m}$
- [0155] ZrO/AlCrO 多层, $d = 6.4 \mu\text{m}$
- [0156] ZrN 顶层, $d = 0.8 \mu\text{m}$
- [0157] 4 分钟
- [0158] i) AlCrN 中间层, $d = 0.5 \mu\text{m}$
- [0159] AlCrO/ 阿尔法铝多层, $d = 8.2 \mu\text{m}$
- [0160] 4 分钟
- [0161] k) (Ti、AlCrN) 中间层, $d = 0.4 \mu\text{m}$
- [0162] AlCrO/TiAlCrN 多层, $d = 4.5 \mu\text{m}$
- [0163] 3 分钟 50 秒

[0164] 含有用所说明的材料制造的氧化层的层或者说多层在高的切削速度下显示出明显的磨擦。根据现有技术的导电层 (TiAlN) 在高的切削速度下在磨擦方面明显地次于如本发明所述的氧化系统。用 $(\text{AlCr})_y\text{O}_z$ 和 $(\text{AlZr})_y\text{O}_z$ 制造的如本发明所述的系统显示出与公知的用 α -铝氧化物类似的很低的磨擦,但是没有涂层过程的高温负荷或者由于工件的侵蚀化学作用引起的负荷这样的缺点。此外所述过程引导可以实质上简单地例如通过切换气体或者受控制地改变气体组分 (例如 O_2 到 N_2) 和 / 或从一个靶或者受控制地改变靶馈给的组分切换到其它地进行,而在 CVD 的情况下却需要中间冲洗以及对一个多层的层系统的单个层的温度水平的匹配。

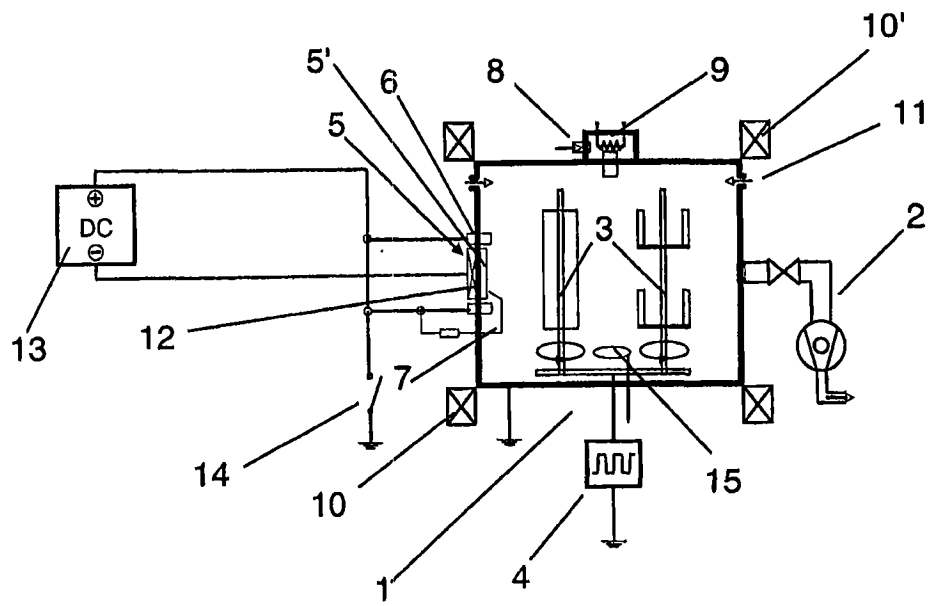


图 1

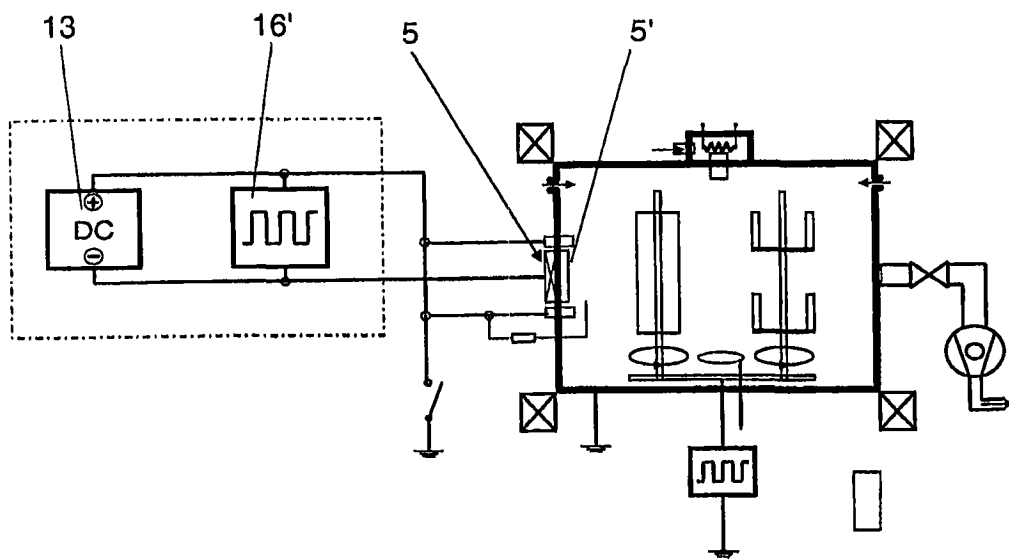


图 2

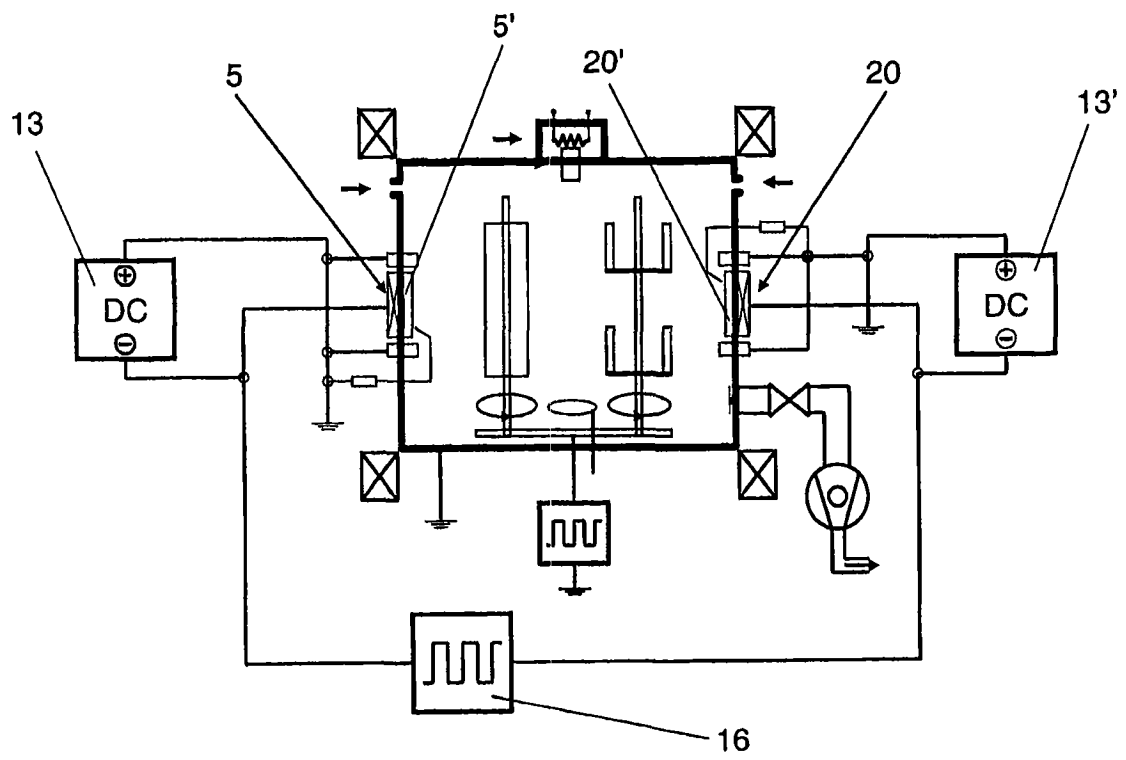


图 3

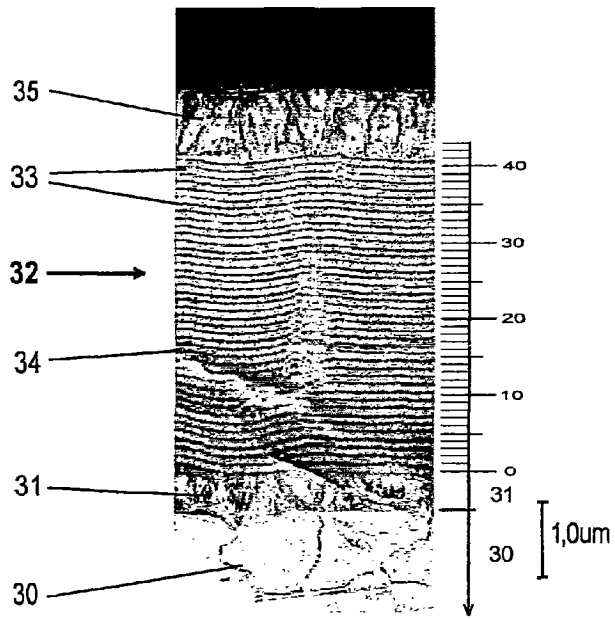


图 4

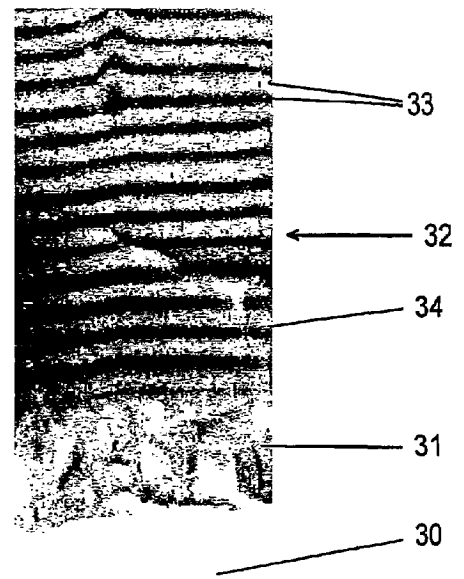


图 5