

Ti_xSi_{1-x}N Schichten und ihre Herstellung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Beschichtung welche mindestens eine Schicht mit Silizium umfasst.

5

Silizium ist ein chemisches Element welches im Zusammenhang mit Hartstoffschichten manchmal dazu eingesetzt wird die Schichtspannungen zu erhöhen. Erhöht sich die Schichtspannung so führt dies in der Regel zu einer grösseren Härte der Schicht. Dies kommt beispielsweise auch in Verbindung mit Titannitrid zum Einsatz. Daraus resultieren

10 Schichten welche chemisch durch die Strukturformel Ti_xSi_{1-x}N beschrieben werden können, wobei x die in at% ausgedrückte Konzentration von Ti wenn nur die metallischen Elemente in Betracht gezogen werden ist. Bei dieser Schreibweise addieren sich die in Prozent angegebenen atomaren Konzentrationen zu 100%.

15 Solche Schichten lassen sich in sehr harter Form mittels des sogenannten kathodischen Funkenverdampfens herstellen. Dabei wird zwischen einem die metallischen Elemente liefernden Target, welches als Kathode eingesetzt wird und einer Anode ein Funken gezündet über den aus der Targetoberfläche ein Elektronenstrom hoher Dichte herausgezogen wird. Aufgrund der stark lokalisierten sehr hohen Stromdichte an der
20 Targetoberfläche wird lokal die Targetoberfläche stark erhitzt und das Material in ionisierter Form verdampft.

Das derart verdampfte und ionisierte Material wird dann mit Hilfe einer an die Substrate angelegten negativen Spannung auf die Substrate zu beschleunigt. Wird zusätzlich die
25 Beschichtungskammer ein Reaktivgas eingelassen so verbinden sich die verdampften Ionen mit dem Reaktivgas und bilden eine entsprechende Schicht auf der Substratoberfläche.

Bei diesem Verfahren kommt es jedoch häufig zu der sogenannten Droplet-Problematik: Aufgrund der plötzlichen lokalen Erhitzung auf der Targetoberfläche kommt es zu einer
30 explosionsartigen Aufschmelzung dieser durch die ganze Tropfen des Targetmaterials in die Umgebung geschleudert werden. Diese Tropfen landen teilweise auf der Substratoberfläche was in der Regel negative Auswirkungen auf die Schichteigenschaften und deren Qualität nach sich zieht. Zwar gibt es inzwischen Methoden, diese Droplets herauszufiltern. Solche Filter lassen die Beschichtungsrate allerdings sehr klein werden und es ist kaum mehr
35 möglich die Beschichtung wirtschaftlich zu betreiben.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Andererseits führt ein Siliziumanteil von grösser als 15at% sehr häufig während des Funkenverdampfens zur Beschädigung des Targets. Im Extremfall muss dann das Target nach jeder Beschichtung ausgewechselt werden, was wiederum der Wirtschaftlichkeit des Prozesses abträglich ist.

5

Diesen Problemen sieht sich der Fachmann beim konventionellen Abscheiden aus der Gasphase mittels Zerstäuben mit Magnetronunterstützung (Magnetron Sputtern) nicht ausgesetzt. Allerdings sind die von der Targetoberfläche durch Ionenbeschuss herausgeschlagenen Partikel nicht oder kaum ionisiert und lassen sich daher auch nicht mit einem an die Substrate angelegten Substratbias zu den Substraten beschleunigen. Entsprechend weisen solche auf konventionelle Art gesputterten Schichten eine relativ geringe Dichte und Härte auf.

Eine bekannte Möglichkeit, die Dichte und Härte von Sputterschichten in dem Funkenverdampfen ähnliche Bereiche zu schieben ist das sogenannte HiPIMS Verfahren. HiPIMS = High Power Impulse Magnetron Sputtering). Bei diesem Sputterverfahren wird eine Sputterkathode mit hohen Leistungspulsdichten beaufschlagt, was dazu führt, dass das von der Kathode zerstäubte Material zu einem hohen Prozentsatz ionisiert ist. Wird nun eine negative Spannung an die zu beschichtenden Werkstücke angelegt, so werden diese Ionen in Richtung Werkstücke beschleunigt, was zu sehr dichten Schichten führt.

Die Sputterkathode muss pulswise mit Leistung beaufschlagt werden, um ihr Zeit zu geben, den mit der Leistung einhergehenden Wärmeeintrag abzuführen. Beim HiPIMS Verfahren wird als Leistungsquelle daher ein Pulsgenerator benötigt. Dieser Pulsgenerator muss in der Lage sein sehr hohe Leistungspulse abzugeben, die jedoch sehr kurz sind. Die heute erhältlichen Pulsgeneratoren zeigen wenig Flexibilität, was zum Beispiel Pulshöhe und/oder Pulsdauer betrifft. Idealerweise sollte ein Rechteckpuls abgegeben werden. Zumeist ist jedoch die Leistungsabgabe innerhalb eines Pulses stark zeitabhängig, was unmittelbar Einfluss auf die Schichteigenschaften, wie zum Beispiel Härte, Haftung, Eigenspannung etc. hat. Ausserdem wird die Beschichtungsrate durch die Abweichung vom Rechteckprofil negativ beeinflusst.

Insbesondere werfen diese Schwierigkeiten Fragen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit auf.

Soweit die Erfinder wissen wurde dementsprechend auch noch nicht versucht, $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{N}$ Schichten mittels des HiPIMS Verfahrens herzustellen.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem Verfahren, demgemäss $Ti_xSi_{1-x}N$ Schichten mittels Magnetronzerstäuben bei hoher Leistung hergestellt werden können.

Erfindungsgemäss werden die Schichten mittels eines Sputterverfahrens hergestellt bei dem es zur konstant hohen Leistungsabgabe der Leistungsquelle kommt. Dabei kommen mehrere Sputterkathoden zum Einsatz. Anders als bei den konventionellen HiPIMS Verfahren wird kein Pulsgenerator eingesetzt sondern es wird zunächst lediglich eine erste Sputterkathode mit der vollen Leistung der Leistungsquelle und damit mit hoher Leistungsdichte beaufschlagt. Anschliessend wird eine zweite Sputterkathode mit den Ausgängen der Leistungsquelle verbunden. Dabei passiert zunächst wenig da die Impedanz der zweiten Sputterkathode zu diesem Zeitpunkt weitaus höher ist als die Impedanz der ersten Sputterkathode. Erst wenn die erste Sputterkathode von den Ausgängen der Leistungsquelle getrennt wird erfolgt die Leistungsabgabe im Wesentlichen über die zweite Sputterkathode. Das entsprechende Hochleistungsmagnetron-Sputterverfahren ist genauer in der WO 2013060415 beschrieben. Typischerweise wird die Leistungsquelle dabei in der Grössenordnung von 60kW gefahren. Typische Leistungen welchen die Sputterkathoden im zeitlichen Mittel ausgesetzt sind liegen grössenordnungsmässig bei 8kW.

Die Erfinder haben nun völlig überraschend herausgefunden, dass wenn ein solches Verfahren mit TiSi-Targets betrieben wird, welche einen Siliziumanteil von grösser gleich 15at% enthalten es gelingt, reproduzierbar nanokristalline Schichten mit sehr guten mechanischen Eigenschaften zu erzeugen. Besonders interessant ist, dass ab einer Si-Konzentration im Target von 15at% die Nanokristalle im Mittel eine Korngrösse von weniger als 15nm aufweisen, wie in Figur 1 dargestellt. Dass sich die Konzentrationsverhältnisse im für die Beschichtung verwendeten Target nahezu direkt in der beschichteten Schicht widerspiegeln ist in Figur 2 dargestellt. Es sei an dieser Stelle angemerkt dass, sobald ein Target mit einer gewissen Si-Konzentration gewählt wurde, sich die Korngrösse über den Stickstoffverbrauch feineinstellen lässt, wie Figur 7 zeigt.

Dass es sich hierbei um ein sehr robustes Phänomen handelt ist an Figur 3 ersichtlich. Hier wurden die Korngrössen von Schichten vermessen, welche an unterschiedlichen Positionen auf dem rotierenden Karussell beschichtet wurden. Die Messreihe mit den schwarz gefüllten kreisrunden Symbolen bezieht sich auf ein $Ti_{95}Si_5$ -Target. Die Messreihe mit den weiss gefüllten kreisrunden Symbolen bezieht sich auf ein $Ti_{90}Si_{10}$ -Target. Die Messreihe mit den schwarz gefüllten quadratischen Symbolen bezieht sich auf ein $Ti_{85}Si_{15}$ -Target. Die Messreihe mit den weiss gefüllten dreieckigen Symbolen bezieht sich auf ein $Ti_{80}Si_{20}$ -Target. Die Messreihe mit den schwarz gefüllten dreieckigen Symbolen bezieht sich auf ein

Ti₇₅Si₁₅ –Target. Offensichtlich wird die Korngrösse jeweils über die gesamte Beschichtungshöhe der Kammer eingehalten.

Die Schichten weisen dann mit zunehmendem Siliziumgehalt eine zunehmende Härte und ein abnehmendes E-Modul auf, wie in Figur 4 dargestellt. Dort sind nicht die Konzentrationsverhältnisse in den Schichten sondern die Konzentrationsverhältnisse Ti/Si in den für die Herstellung der Schichten verwendeten Targets angegeben.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Ti_xSi_{1-x}N – Schicht mit mindestens 15at%-tigem Si Anteil der metallischen Komponenten nicht direkt auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht sondern zwischen Substrat und der erfindungsgemässen Schicht eine TiAlN-Schicht als Zwischenschicht vorgesehen. Diese Zwischenschicht hat u.a. den Vorteil, dass sie zwischen dem weniger spröden Substrat und der äusserst harten und mit sehr hohen Eigenspannungen belasteten Ti_xSi_{1-x}N – Schicht hinsichtlich den Spannungs- und/oder Druckverhältnissen vermittelt. Hierdurch kommt es viel weniger zu Abplatzungen und die Schichthaftung ist entsprechend verbessert.

Figur 5 zeigt eine Serie solcher erfindungsgemässer Zweischichter, wobei für die Beschichtung der Ti_xSi_{1-x} – Schichten wiederum die bereits besprochenen unterschiedlichen Targets gemäss den Angaben in der Figur verwendet wurden. Deutlich sichtbar in der Serie sind die unterschiedlichen Strukturen der Ti_xSi_{1-x} – Schichten, die steigendem Si-Gehalt immer feiner werden. Im vorliegenden Beispiel wurde zur Herstellung der Zwischenschicht ein Target verwendet, welches 40at% Titan und 60at% Aluminium umfasst. Es wurde festgestellt, dass besonders Vorteilhaft ist wenn beide Schichten TiAlN und TiSiN eine (200) Textur aufweisen.

Es wurden solche Doppelschichten mit unterschiedlichem Si-Gehalt an Werkzeugen getestet. Die Zerspanungstests wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Werkstück Stahl DIN 1.2344 gehärtet auf 45HRC, Werkzeug Durchmesser 10mm Vollhartmetallfräser, Schnittgeschwindigkeit 220m/min, Vorschub pro Zahn 0.1mm, axiale Zustellung 10mm, radiale Zustellung 0.5mm. Dabei wurde gemessen durch wieviele Meter sich ein entsprechendes Werkzeug arbeiten kann, ohne Schaden zu nehmen. Werkzeug welches mit einer marktüblichen Schicht beschichtet ist, überlebt für etwas mehr als 200m. In etwa gleich lang überlebt Werkzeug, welches mit der oben beschriebenen Doppelschicht beschichtet ist, wobei die äussere Schicht lediglich 5% Silizium enthält. Demgegenüber zeigten die Tests dass das Werkzeug mehr als 500m überlebt wenn die äussere Schicht zumindest 15% Silizium enthält. In der Tabelle 1 sind die Verschleisswerte gemessen bei

den Werkzeugen nach 140m Schneidweg aufgelistet. Man erkennt eindeutig, dass Verschleiss bei der Beschichtung mit 30% Silizium am geringstem ist.

5 Gemäss einer weiteren, vorteilhaften Ausführungsform wird zwischen der TiAlN-Zwischenschicht und der Ti_xSi_{1-x} -Schicht eine Übergangsschicht vorgesehen, die mittels Cosputtern hergestellt wurde. Mit dem oben beschriebenen Sputterverfahren lässt sich Cosputtern in zuverlässiger Weise so durchführen, dass beispielsweise die Pulslängen für die unterschiedlichen Targets so gewählt werden, dass die Maxima der Reaktivgasverbrauchskurven in Abhängigkeit vom in der Beschichtungskammer
10 vorherrschenden Druck im Wesentlichen übereinander zu liegen kommen. Dies ist deswegen möglich, weil die Pulsdauer direkt Einfluss auf die Lage der entsprechenden Maxima hat. Dies ist für ein Beispiel in Figur 6 dargestellt, wo mit 3 unterschiedlichen Pulsdauern (0.05ms, 0.2ms und 2ms) gesputtert wurde auf diese Weise ist es möglich beide Targets bei denselben in der Kammer vorherrschenden Druck und Gasflussverhältnissen
15 optimal zu betreiben.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Übergangsschicht als Gradientenschicht verwirklicht, welche mit zunehmendem Abstand von der Substratoberfläche einen abnehmenden Anteil an TiAlN und einen zunehmenden
20 Anteil an $Ti_xSi_{1-x}N$ besitzt.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die abschliessende $Ti_xSi_{1-x}N$ -Schicht keine reine $Ti_xSi_{1-x}N$ -Schicht sondern enthält noch Anteile an TiAlN.

25 Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird für die Beschichtung ein erstes Ti_xSi_{1-x} -Target und ein zweites Ti_zSi_{1-z} Target verwendet, wobei $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq z \leq 1$ sein kann, aber $z \neq x$ ist, d.h. erstes und zweites Target sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden und $(x+z)/2 \leq 0.85$ ist, so dass sich weiterhin Schichten mit einer Si-Konzentration von $\geq 15\text{at}\%$ herstellen lassen. Im Verfahren können dann beide
30 Targets nach der oben beschriebenen Co-sputter-Methodik betrieben werden. Dies gestattet während der Beschichtung die Si-Konzentration zu variieren, d.h. einen Si-Konzentrationsverlauf zu realisieren.

Ferner haben die Erfinder festgestellt, dass überraschend hervorragende
35 Schichtperformances von erfindungsgemäss abgeschiedenen Schichten sich durch die Verwendung einer $Cr_yAl_{1-y}N$ -Schicht als Zwischenschicht erreichen lassen. Demgemäss

werden nachstehend weitere, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben, welche $\text{Cr}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$ -Schichten als Zwischenschichten umfassen.

5 Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{N}$ – Schicht mit mindestens 15at%-tigem Si Anteil der metallischen Komponenten nicht direkt auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht sondern zwischen Substrat und der erfindungsgemässen Schicht eine $\text{Cr}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$ -Schicht als Zwischenschicht vorgesehen. Dabei hat sich ein Chromanteil von 40at% und ein Aluminiumanteil von 60at% als vorteilhaft herausgestellt. Diese Zwischenschicht hat u.a. den Vorteil, dass sie zwischen dem weniger
10 spröden Substrat und der äusserst harten und mit sehr hohen Eigenspannungen belasteten $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{N}$ – Schicht hinsichtlich den Spannungs- und/oder Druckverhältnissen vermittelt. Hierdurch kommt es viel weniger zu Abplatzungen und die Schichthaftung ist entsprechend verbessert.

15 Im vorigen Abschnitt und in der folgenden Beschreibung gibt x die in at% ausgedrückte Konzentration von Ti und y die in at% ausgedrückte Konzentration an Cr an, wenn nur die metallischen Elemente in Betracht gezogen werden.

Es wurden solche Doppelschichten mit unterschiedlichem Si-Gehalt an Werkzeugen
20 getestet. Dabei wurde gemessen durch wieviele Meter sich ein entsprechendes Werkzeug arbeiten kann, ohne signifikanten Schaden zu nehmen. Die Zerspanungstests wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Werkstück Stahl DIN 1.2379 gehärtet auf 69HRC, Werkzeug Durchmesser 2mm Vollhartmetallkugelpfräser, Schnittgeschwindigkeit 110m/min, Vorschub pro Zahn 0.04mm, axiale Zustellung 0.1mm, radiale Zustellung
25 0.04mm. Werkzeug welches mit einer marktüblichen Schicht beschichtet ist, überlebt für etwas mehr als 60m. Demgegenüber überlebt Werkzeug, welches mit der oben beschriebenen Doppelschicht beschichtet ist, wobei die äussere Schicht mindestens 10% Silizium enthält, für mehr als 100m. Interessant dabei ist dass die CrAlN-Schicht relativ dünn gehalten werden sollte. Dies deutet darauf hin, dass die CrAlN Schicht im Wesentlichen die
30 Funktion einer Haftschrift übernimmt.

Gemäss einer weiteren, vorteilhaften Ausführungsform wird zwischen der CrAlN-Zwischenschicht und der $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{N}$ -Schicht eine Übergangsschicht vorgesehen, die mittels Cosputtern hergestellt wurde. Mit dem oben beschriebenen Sputterverfahren lässt sich
35 Cosputtern in zuverlässiger Weise so durchführen, dass beispielsweise die Pulslängen für die unterschiedlichen Targets so gewählt werden, dass die Maxima der Reaktivgasverbrauchkurven in Abhängigkeit vom in der Beschichtungskammer

vorherrschenden Druck im Wesentlichen übereinander zu liegen kommen. Dies ist deswegen möglich, weil die Pulsdauer direkt Einfluss auf die Lage der entsprechenden Maxima hat. Dies ist für ein Beispiel in Figur 6 dargestellt, wo mit 3 unterschiedlichen Pulsdauern (0.05ms, 0.2ms und 2ms) gesputtert wurde. Auf diese Weise ist es möglich
5 beide Targets bei denselben in der Kammer vorherrschenden Druck und Gasflussverhältnissen optimal zu betreiben.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Übergangsschicht als Gradientenschicht verwirklicht, welche mit zunehmendem Abstand
10 von der Substratoberfläche einen abnehmenden Anteil an CrAlN und einen zunehmenden Anteil an $Ti_xSi_{1-x}N$ besitzt.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die abschliessende $Ti_xSi_{1-x}N$ –Schicht keine reine $Ti_xSi_{1-x}N$ – Schicht sondern enthält noch Anteile an CrAlN.

Die Erfindung betrifft konkret dann ein Werkstück mit Beschichtung welche Beschichtung zumindest eine $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass $x \leq 0.85$ und die $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht Nanokristalle enthält und die enthaltenen Nanokristalle eine durchschnittliche Korngrösse von nicht mehr als 15nm besitzen und vorzugsweise eine
20 (200) Textur aufweist. Die Erfindung betrifft ausserdem ein Verfahren zur Beschichtung eines Werkstücks mit einer Beschichtung, die zumindest die vorgenannte $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht umfasst, wobei das für die Herstellung der $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht eingesetzte Verfahren ein Sputterverfahren ist, bei dem mindestens ein Ti_xSi_{1-x} –Target als Sputtertarget verwendet wird, wobei $x \leq 0.85$ in Atom-%, und wobei es auf der Targetoberfläche des Sputtertargets zu
25 Stromdichten von mindestens 0.2 A/cm^2 , vorzugsweise grösser 0.2 A/cm^2 kommt. Vorzugsweise ist zwischen der $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht und dem Substratkörper des Werkstücks eine Zwischenschicht vorgesehen, welche TiAlN oder CrAlN oder TiAlN und CrAlN umfasst.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform eines Verfahrens zur Beschichtung eines
30 Werkstücks gemäss der vorliegenden Erfindung, bei dem eine Übergangsschicht abgeschieden werden sollte, wird die Übergangsschicht mittels Co-Sputtern hergestellt.

Wenn es für bestimmte Anwendungen Vorteile bringt, kann die $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht gemäss der vorliegenden Erfindung noch Anteile an TiAlN oder CrAlN oder TiAlN und CrAlN.

Je nach Anwendung kann auch möglich sein, dass in den oben genannten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung statt TiAlN oder CrAlN in der Beschichtung

andere Metallnitride oder Metallnitrid-basierte Materialien verwendet werden, um gewünschte Schichteigenschaften zu erreichen.

Ansprüche:

1. Werkstück mit Beschichtung welche Beschichtung zumindest eine $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass $x \leq 0.85$ und die $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht Nanokristalle
5 enthält und die enthaltenen Nanokristalle eine durchschnittliche Korngrösse von nicht mehr als 15nm besitzen wobei x die in at% ausgedrückte Konzentration von Ti, wenn nur die metallischen Elemente in Betracht gezogen werden.
2. Werkstück nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht
10 und dem Substratkörper des Werkstücks eine Zwischenschicht mit TiAlN vorgesehen ist
3. Werkstück nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Zwischenschicht und der $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht eine Übergangsschicht vorgesehen ist, welche sowohl TiAlN als auch $Ti_xSi_{1-x}N$ enthält.
15
4. Werkstücks nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsschicht eine Gradientenschicht ist, deren Siliziumanteil mit zunehmendem Abstand von der Substratoberfläche zunimmt.
- 20 5. Werkstück nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht und dem Substratkörper des Werkstücks eine Zwischenschicht mit $Cr_yAl_{1-y}N$ vorgesehen ist, wobei y die in at% ausgedrückte Konzentration an Cr angibt, wenn nur die metallischen Elemente in Betracht gezogen werden.
- 25 6. Werkstück nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Zwischenschicht und der $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht eine Übergangsschicht vorgesehen ist, welche sowohl $Cr_yAl_{1-y}N$ als auch $Ti_xSi_{1-x}N$ enthält.
7. Werkstücks nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsschicht eine
30 Gradientenschicht ist, deren Siliziumanteil mit zunehmendem Abstand von der Substratoberfläche zunimmt.
8. Verfahren zur Beschichtung eines Werkstücks nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass für die Herstellung der $Ti_xSi_{1-x}N$ Schicht ein
35 Sputterverfahren eingesetzt wird bei dem mindestens ein ein Ti_xSi_{1-x} -Target als Sputtertarget verwendet wird, wobei $x \leq 0.85$ in Atom%, und wobei es auf der

Targetoberfläche des Sputtertargets zu Stromdichten von mindestens 0.2 A/cm^2 , vorzugsweise grösser 0.2 A/cm^2 kommt.

9. Verfahren zur Beschichtung eines Werkstücks nach einem der vorangehenden Ansprüche
5 3, 4, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsschicht mittels Co-Sputtern hergestellt wird.