

# Herstellung Diamantähnlicher Kohlenstoffschichten (DLC, a-C:H) mittels Plasmaimpax-Verfahren

Von M. Kuhn, C. Hammerl und G. Thorwarth, AxynTeC Dünnschichttechnik GmbH, Augsburg

## 1 Einführung

Bauteile in der heutigen Antriebs- und Motortechnik unterliegen stetig wachsenden Anforderungen bei denen oft konträre Eigenschaften der zugrunde liegenden Materialien und Oberflächen gleichzeitig erzielt werden müssen. Bei konstanter Baugröße sollen dennoch Leistungssteigerung, Standzeiterhöhung, Energieeinsparung und Emissionsreduzierung möglich werden. Ähnlich ist es in der Medizintechnik. Der dauerhafte Erfolg einer Implantation von Gelenkprothesen ist vor allem abhängig von der Biokompatibilität und Langzeitstabilität des Ersatzmaterials. Bei Bewegung treten auch hier hohe tribologischen Belastungen auf, die Abrieb- und Korrosionspartikel verursachen können, die dann zu Abstoßreaktionen führen. Der steigende industrielle Bedarf an Reibungsminimierung und Verschleißschutz, führt zu der Forderung nach einer wirtschaftlichen Veredelung der Bauteile durch Beschichtungen.

Amorpher oder diamantähnlicher Kohlenstoff (*amorphous Carbon, a-C oder Diamond-like Carbon, DLC*) ist eine Materialklasse mit hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften und bietet daher die Basis für eine breite industrielle Anwendung in den genannten Märkten.

## 2 Amorpher oder diamantähnlicher Kohlenstoff

Amorpher oder diamantähnlicher Kohlenstoff setzt sich vorwiegend aus Kohlenstoff in seinen beiden Bindungsmodifikationen (Abb. 1), der graphitischen ( $sp^2$ ) und der Diamantbindung ( $sp^3$ ) zusammen. Dieses Zusammenspiel spiegelt sich auch in den Eigenschaften des Materials, die zwischen denen des Graphits und denen des Diamanten liegen, wider. Die wichtigsten Eigenschaften sind sein extrem geringer Reibwert (0,05 bis 0,2 trocken gegen Stahl) seine hohe Härte (15 bis 60 GPa), die nur noch durch die von reinem Diamant (100

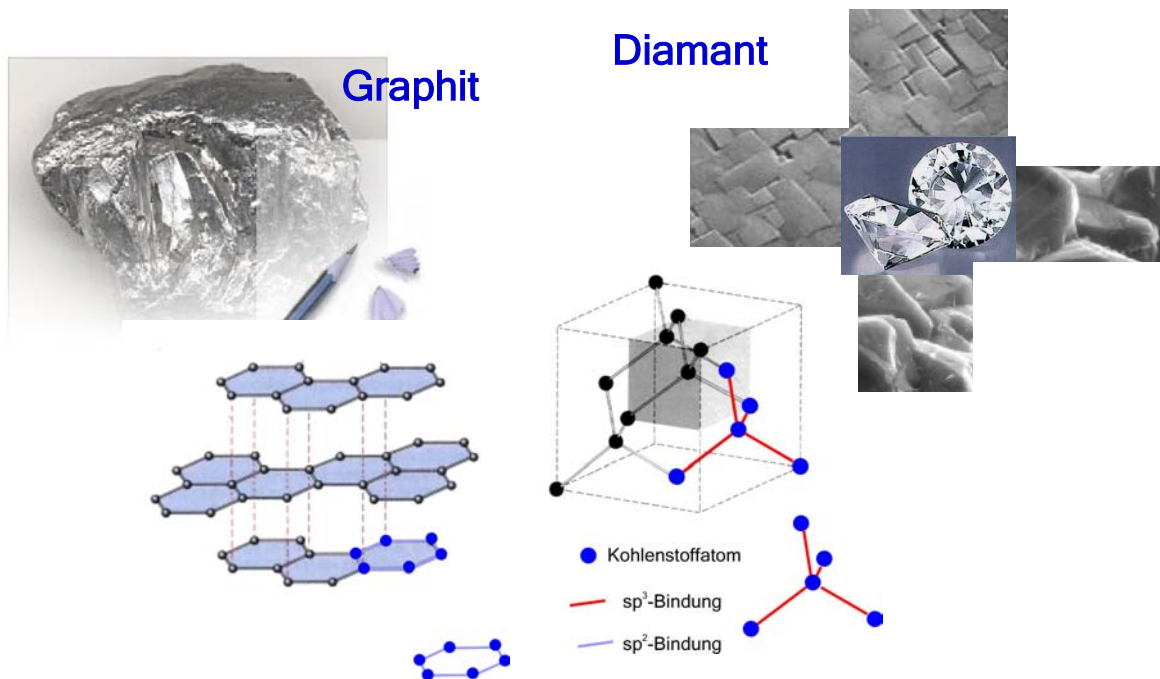


Abb. 1: Bindungstypen des Kohlenstoffs in Graphit ( $sp^2$ ) und Diamant ( $sp^3$ ) [ 1].

GPa) übertroffen wird, und seine hohe chemische Beständigkeit. Häufig ist in das Material auch noch Wasserstoff als dritter Baustein integriert. Damit ergeben sich unterschiedliche Zusammensetzungen innerhalb des Materialdiagramms  $sp^2$ - $sp^3$ -H (Abb. 2). Je nachdem ob es sich um wasserstoffhaltigen oder wasserstofffreien amorphen Kohlenstoff handelt spricht man von a-C:H bzw. a-C oder ta-C, wenn er dabei vorwiegend in tetragonal-amorpher Form vorliegt. Durch die Variation der Zusammensetzung von  $sp^2$ ,  $sp^3$ -Bindungen und H Anteil können auch die Eigenschaften in den vorher genannte Bandbreiten variieren und das Material damit für verschiedene Anwendungen optimiert werden. Beispielsweise ist in manchen Anwendungen nicht ein Maximum an Härte erforderlich, dafür aber ein Minimum an Reibung oder umgekehrt. Wichtig ist zudem die Realisierung einer guten Haftung auf den unterschiedlichsten technischen Werkstoffen.

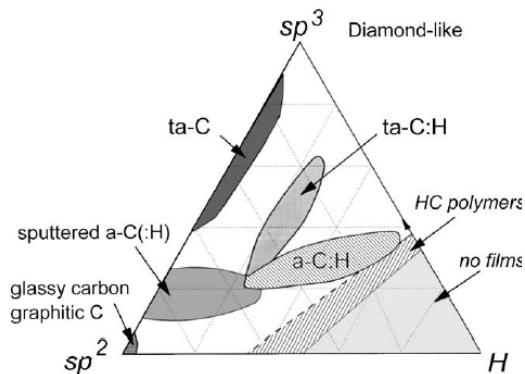


Abb. 2: Materialdiagramm [ 2] für amorphe oder diamantähnliche Kohlenstoffschichten (a-C:H).

Neben den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff ist auch eine weitere Dotierung mit anderen Elementen wie Stickstoff, Sauerstoff, Silizium oder Metallen möglich. In diesem Fall spricht man von a-C:H:X (X = N, O, Si, ...). Durch die Dotierung kann der amorphe Kohlenstoff in bestimmten Eigenschaften weiter verändert werden. Beispielsweise lässt sich durch eine Dotierung mit Stickstoff die elektrische Leitfähigkeit des a-C:H um mehrere Größenordnungen verbessern. Damit erhält man einen chemisch inerten und mechanisch stabilen Leiter, der für elektrische Anwendungen interessant ist. Durch die Dotierung mit Silizium und Sauerstoff kann einerseits die Temperaturbeständigkeit erhöht und andererseits die optische Transparenz von dem in der Regel anthrazitfarbenen Material erreicht werden und sein Einsatz auf das Gebiet der Optik ausgedehnt werden.

Für die Herstellung von amorphen Kohlenstoffbeschichtungen kommen verschiedene Verfahren der PVD- (*physical vapour deposition, physikalische Gasphasenabscheidung*) und CVD-Technik (*chemical vapour deposition, chemische Gasphasenabscheidung*) sowie daraus resultierende Hybridverfahren in Frage. Je nach Herstellungstechnik können die oben beschriebenen Zusammensetzungen realisiert und damit die Eigenschaften variiert werden. Darüber hinaus gilt es die für einen industriellen Einsatz wichtigen Voraussetzungen der wirtschaftlichen Herstellung sowie der Flexibilität hinsichtlich der zu beschichtenden Bauteilmaterialien zu erfüllen. Ein Verfahren, das sich hier besonders eignet ist das Plasmaimpax-Verfahren, eine Hybridtechnik aus Plasma-CVD und Ionenimplantation.

### 3 Plasmaimpax-Verfahren

Das Plasmaimpax-Verfahren stellt eine Kombination aus Plasma-CVD (PACVD, *plasma assisted CVD*) und Ionenimplantation dar und arbeitet mit sehr hohen Teilchenenergien, die im Maximum 30 keV erreichen können und gepulst auf die Bauteile geschossen werden. Damit ist es möglich ausschließlich oder zur Vorbehandlung von Materialien vor einer Beschichtung Ionen unter die Oberfläche in das Volumen zu bringen und dort beispielsweise eine Phasenbildung oder einen Defekteinbau zur Vorhärtung der Randschicht des Bauteils zu erreichen. In einem anschließenden Prozessschritt kann in-situ beispielsweise die Abscheidung von a-C:H-Schichten erfolgen. Aufgrund der hohen Teilchenenergien können die Beschichtungsprozesse bei niedrigen Temperaturen, bei a-C:H-Schichten beispielsweise im Bereich 200 - 250 °C, durchgeführt werden, was die zu behandelnden Bauteile schon und einen Verzug verhindert.

Die zu beschichtenden Bauteile werden nach einer Vorreinigung im Ultraschallbad chargiert in die Vakuumkammer (Batch-System) eingebracht. Nach dem Evakuieren auf einen Basisdruck von  $10^{-5}$  mbar erfolgt eine Plasmareinigung zur Entfernung von Adsorbaten auf der Oberfläche. Dazu werden Reinigungsgase wie Argon, Sauerstoff oder Wasserstoff in die Kammer eingeleitet und über eine Plasmaquelle (Radiofrequenz bei 13.56 MHz oder Mikrowelle bei 2.45 GHz) in den ionisierten Zustand gebracht. Die verschiedenen Vorreinigungsschritte sind u. a. entscheidend für eine gute Haftung der Beschichtung auf den Bauteilen. Die Anlagentechnik des Plasmaimpax-Verfahrens (Abb. 3) ermöglicht eine flexible Gestaltung und Kombination unterschiedlichster Prozesse auch in-situ. Damit können angefangen von der Plasmareinigung über eine



Abb. 3: Plasmaimpax - Beschichtungsanlage (Batch-System, offen) u. a. zur Herstellung von a-C:H-Schichten.

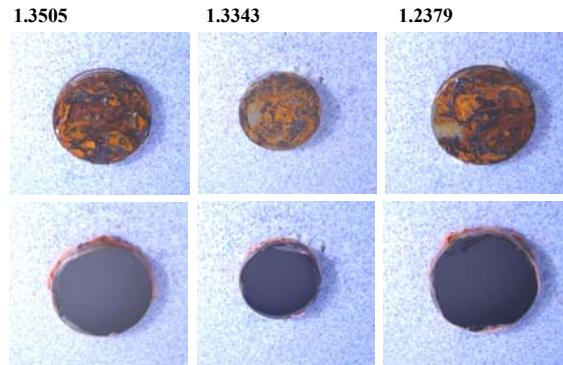


Abb. 4: Verschiedene Stahlprüfkörper (DIN-Bezeichnung) nach einem 72-h Salzsprühnebeltest [ 3]. Die a-C:H-Beschichtung (untere Bildreihe) gewährt einen hervorragenden Korrosionsschutz, während die unbeschichteten Stahlprüfkörper starke Korrosion aufweisen (obere Bildreihe).

Aktivierung oder Funktionalisierung von Oberflächen sowie einer Randschichtmodifizierung (z.B. Härtung) durch Ionenimplantation bis hin zur Schichtabscheidung unter Ionenbeschuss alle Prozesse in einer Anlage realisiert werden. Die Prozesse finden dabei in einem Druckbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mbar in reaktiven oder inerten Atmosphären statt.

#### 4 Herstellung von a-C:H-Schichten mittels Plasmaimpax-Verfahren

Bei der Abscheidung von a-C:H-Schichten (axyprotect<sup>®</sup>) mit dem Plasmaimpax-Verfahren erfolgt die Deposition der Kohlenstoffkomplexe aus der Gasphase bei gleichzeitig gepulstem Beschuss mit Ar-Ionen. Diese ionenunterstützte Abscheidung führt einerseits zu einer Komp-

rimierung des abgeschiedenen Materials, was zu einer hohen Schichtdichte führt. Die amorphe und dichte Schichtstruktur sowie die chemische Beständigkeit des Kohlenstoffs führt zu einem hervorragenden korrosionsresistenten Verhalten der a-C:H-Schicht. Dies zeigt sich im direkten Kontakt gegenüber verschiedenen Säuren und Laugen sowie im 72-h Salzsprühnebeltest [ 3]. Abb. 4 zeigt hierzu drei verschiedene Stahlprüfkörper die diesem Test unbeschichtet und a-C:H-beschichtet (axyprotect<sup>®</sup>) ausgesetzt wurden. Das Ergebnis ist eindeutig. Die Beschichtung schützt das sonst korrodierende Material.

Darüber hinaus erreicht man durch den verfahrensspezifischen Ionenbeschuss auch den Aufbau von  $sp^3$ -Bindungen, die für die Härte der Schicht zuständig sind. Mit dem Verfahren

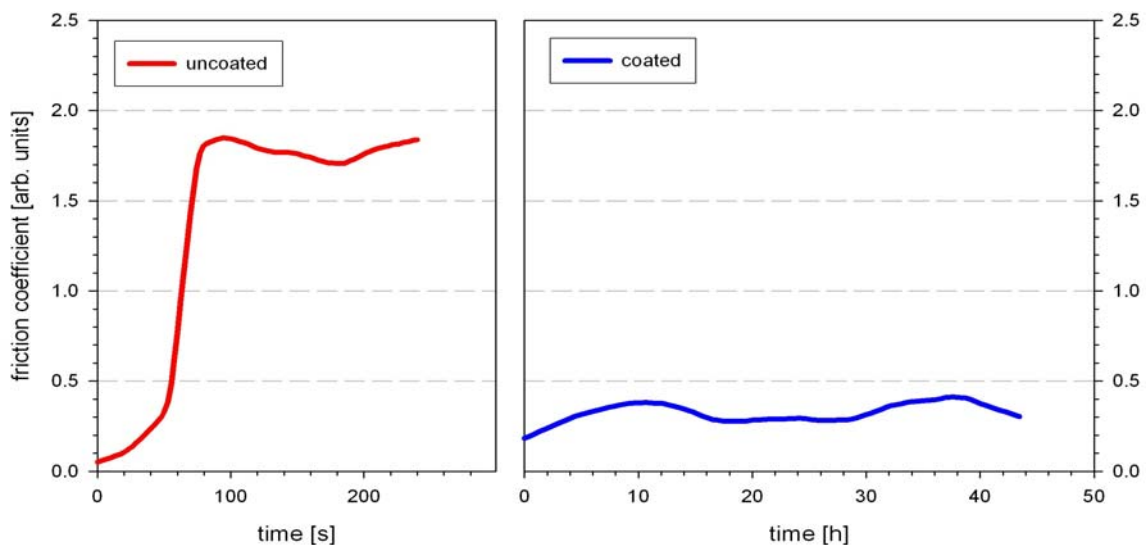


Abb. 5: Tribologische Vergleichstests eines unbeschichteten und eines a-C:H-beschichteten Prüfkörpers. Bei der Reibpaarung Stahl/Stahl ohne Beschichtung steigt der Reibwert nach wenigen Sekunden bereits auf den 4-6-fachen Wert gegenüber der Reibpaarung mit a-C:H-Schicht an. Durch die Beschichtung kann dieses niedrige Reibniveau auch über die 1.600-fache Testzeit gehalten werden (Der Reibwert ist hier in beliebigen Einheiten angegeben).

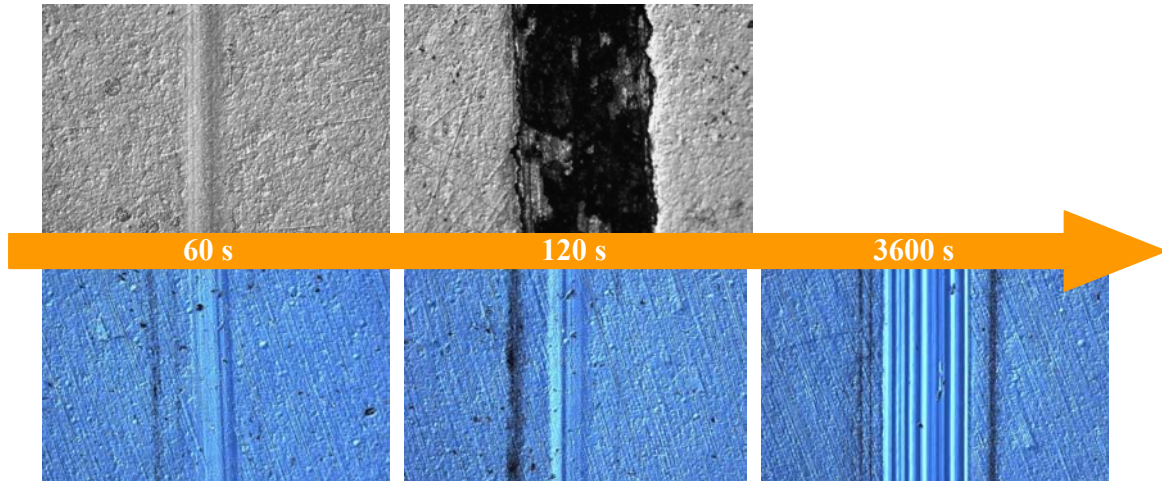


Abb. 6: Verschleißspuren auf einem unbeschichteten (oben) und einem beschichteten (unten) Prüfkörper (Stahl) nach einem Trockenlauf gegenüber einer oszillierenden Stahlkugel (100Cr6). Die unbeschichtete Oberfläche zeigt bereits nach kurzer Zeit (Zeitangabe in Sekunden) deutliche Verschleißgräben. Durch die a-C:H-Beschichtung (axyprotect®) kann selbst nach 30-facher Testzeit lediglich eine Oberflächenpolitur festgestellt werden, die im Mikroskop nur durch Verwendung des differentiellen Interferenzkontrasts (DIC) sichtbar wird.

lassen sich, wie Raman-Messungen [ 4] zeigen,  $sp^3$ -Bindungsanteile von 30 - 50 % bei einem Wasserstoffgehalt von 20 - 40 %, wie ERDA-Messungen (*elastic recoil detection analysis*) ergeben [ 4], einstellen. Damit erreicht man Schichthärten im Bereich von 15 - 30 GPa. Gleichzeitig weisen diese Schichten auch eine hohe Elastizität (E-Modul ca. 180 GPa) auf im Gegensatz zu konventionellen Hartstoffschichten wie TiN. Diese keramischen Schichten sind spröde und können darüber hinaus aufgrund ihrer kristallinen Struktur auch keinen Korrosionsschutz bieten.

Ein weiterer großer Vorteil der a-C:H-Schichten liegt neben Ihrer hohen Härte und der chemischen Resistenz in ihrem extrem geringen Reibwert. Tribologische Tests [ 5] im Kugel-Scheibe-Aufbau einer Stahl/Stahl-Reibpaarung und einer Stahl/a-C:H-Paarung zeigen, dass bei der unbeschichteten Paarung der Reibwert bereits nach wenigen Sekunden auf einen 4-6-fach höheren Wert als bei der Paarung mit Schicht (Abb. 5) ansteigt. Mit Schicht kann dieses geringe Reibwertniveau auch bei 1.600-facher Testzeit noch gehalten werden, was ein Zeichen für die aus Härte, Elastizität, chemischer Beständigkeit und Reibwert resultierende hohe Verschleißbeständigkeit ist. Betrachtet man die Oberfläche der getesteten Prüfkörper nach derartigen Dauerversuchen im Lichtmikroskop (Abb. 6) zeigt sich bei der unbeschichteten Stahloberfläche bereits nach zwei Minuten ein tiefer Graben. Mit a-C:H-Schicht kann selbst nach 30-facher Testzeit keine Veränderung der Topographie (z.B. Grabenbildung) festgestellt

werden. Die Aufnahmen im Mikroskop zeigen nur unter Verwendung eines differentiellen Interferenzkontrastes (DIC) eine leichte Polierspur im Gegensatz zur der auch im Hellfeld erkennbaren Topographieveränderung der unbeschichteten Stahloberfläche.

Die absoluten Reibwerte dieser a-C:H-Schichten (axyprotect®) liegen bei 0,05 - 0,15 und werden dabei trocken, d.h. bei nur 5 % Luftfeuchtigkeit gegen einen 100Cr6-Stahlstift mit einer Prüfkraft von bis zu 50 N gemessen. Die a-C:H-Schichten zeigen damit den niedrigsten derzeit erreichbaren Reibwert und sind daher für tribologische Anwendungen prädestiniert.

Haftungstests auf den unterschiedlichsten Materialien (Stahl, Titan, Aluminium) zeigen ein gutes (HF2) bis sehr gutes (HF1) Haftvermögen (Abb. 7).

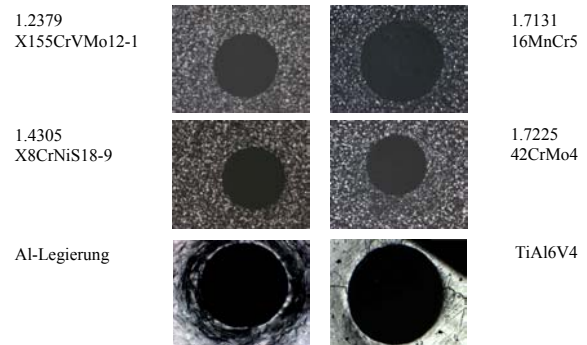


Abb. 7: Haftungstests einer a-C:H-Schicht auf unterschiedlichen Materialien zeigen ein gutes (HF2) bis sehr gutes (HF1) Haftvermögen.

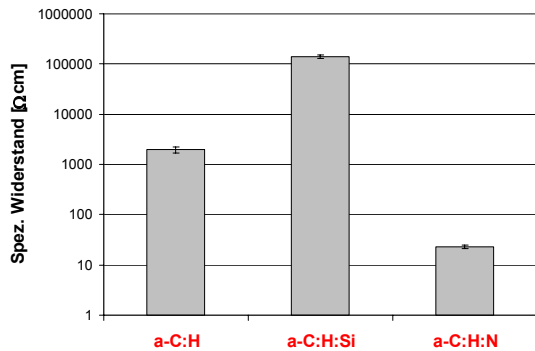


Abb. 8: Einfluss der Dotierelemente in a-C:H-Schichten auf den spezifischen Widerstand.

Die Schichten werden in der Regel mit einer Schichtdicke von 2-3  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Die zu veredelnden Bauteile können daher bis auf Endmaß gefertigt sowie geschliffen oder poliert werden. Als abschließender Fertigungsschritt erfolgt dann die a-C:H-Beschichtung. Aufwendige Nachbearbeitungsschritte entfallen. Wie bereits erwähnt, ist eine Dotierung der a-C:H-Schichten mit Elementen wie Sauerstoff, Stickstoff, Silizium oder Metallen möglich. Diese dotierten a-C:H:X-Schichten (X = O, N, Si, Ti, W, ...) haben veränderte elektrische, optische oder mechanische Eigenschaften sowie eine andere Oberflächenenergie.

Durch eine Dotierung mit Stickstoffionen über das Plasmaimpax-Verfahren kann der spezifische Widerstand einer a-C:H-Schicht (axyprotect<sup>®</sup>), der normalerweise in der Größenordnung 1.000  $\Omega\text{cm}$  liegt, auf ca. 10  $\Omega\text{cm}$  gesenkt werden. Eine Dotierung mit Silizium führt dagegen zur Erhöhung des spezifischen Widerstandes auf 100.000  $\Omega\text{cm}$  (Abb. 8). Diese Si-Dotierung führt zudem zur Erhöhung der Oberflächenenergie. Damit kann der Kontaktwinkel, den eine a-C:H-Schicht z.B. gegenüber Wasser zeigt von 60° (hydrophil) auf ca. 90-100° (hydrophob) erhöht werden.

Diese Flexibilität der Materialklasse der diamantähnlichen Kohlenstoffbeschichtungen (a-C:H) macht diese für ein breites Anwendungsfeld interessant.

## 5 Anwendungen von a-C:H-Schichten

Im Automobilbau ergeben sich zunehmend Anforderungen an die eingesetzten Materialien und Oberflächen hinsichtlich einer höheren Verschleißfestigkeit: um ein Drei-Liter-Auto noch leistungsfähiger und damit marktfähiger zu gestalten, um die strenger werdenden EU-Normen zur Schadstoffabgabe auch in Zukunft zu erfüllen oder den Flottenverbrauch der Fahrzeughersteller insgesamt und damit auch

bei höher motorisierten Fahrzeugen zu senken. Diese Herausforderungen sind nur durch modernste Materialkombinationen in Form von Verbundsystemen inklusive funktioneller Beschichtungen zu lösen.

Durch den Einsatz reibarmer Verschleißschutzschichten auf Basis des diamantähnlichen Kohlenstoffs kann eine Reibwertreduzierung bei gleichzeitiger Härtesteigerung und hoher Elastizität realisiert werden. Verzahnungen, Lager und Wellen im Getriebe- und Kupplungsbereich oder Tassenstößel, Ventilkomponenten, Nockenwellen, und Kolbenringe für Motoren können auf diese Weise verschleißfester gestaltet werden (Abb. 9). Die DLC-Beschichtungen können in Zukunft aufgrund ihrer extrem geringen Reibwerte von einer Reduzierung der Schmiermittel bis hin zum Idealfall des trocken laufenden Getriebes führen. Durch den geringeren Reibungsverlust in derartigen Systemen kommt es zudem zur Einsparung von Treibstoff. Die gleichzeitige Erhöhung der Verschleißfestigkeit der Bauteile verlängert darüber hinaus die Lebensdauer des Getriebes und des Motors.

Neben den hervorragenden mechanischen

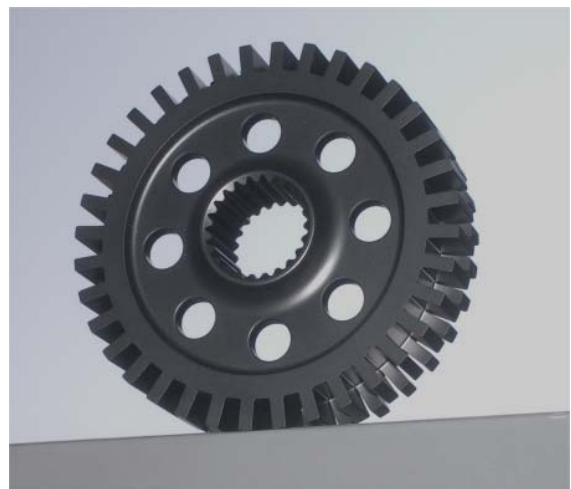


Abb. 9: Reibarmer Verschleißschutz auf Antriebskomponenten für den Maschinen- und Automobilbau durch a-C:H-Beschichtung (axyprotect<sup>®</sup>).



Abb. 10: Mit einer verschleißfesten und biokompatiblen a-C:H-Schicht (axyprotect®) versehenes Titan-Hüftimplantat.

Eigenschaften der a-C:H-Schichten ist das Material in seiner Grundzusammensetzung zudem biokompatibel, sodass es auch sämtliche Voraussetzungen für den Einsatz auf Humanimplantaten erfüllt.

In der Rekonstruktion von Gelenken ist der dauerhafte Erfolg der Implantation von Gelenkprothesen neben der anatomisch möglichst korrekten und schmerzfreien Bewegung vor allem von der Biokompatibilität und Stabilität des Ersatzmaterials abhängig. Die bei Bewegung auftretenden hohen tribologischen Belastungen können Abrieb- und Korrosionspartikel verursachen, die sich im menschlichen Gewebe ablagern und Abstoßreaktionen hervorrufen. Der Verschleiß kann dabei nicht nur im Gelenk selber sondern auch im Kontakt Implantat/Knochen bzw. Knochenzement auftreten. Verschleißtests in denen beispielsweise ein Titanstiel (Abb. 10) gegenüber Knochenzement bewegt wird, haben gezeigt, dass sich durch die a-C:H-Beschichtung (axyprotect®) die verschleißbedingte Abriebmenge insge-

samt sowie vor allem auch der Metallanteil im Abrieb um bis zu 85 % reduziert.

Damit ist diese a-C:H-Beschichtung die Basis für ein breites Anwendungsfeld in der Medizintechnik. Für einige Spezialeinsätze befindet sich das Schichtsystem zur Zeit noch in Studien bzw. in Weiterentwicklungsstufen. Für eine Vielzahl von Anwendungen auch im nichtmedizinischen Verschleißschutz, wird sie bereits heute kommerziell angeboten.

Aufgrund der Gesamtheit aller Eigenschaften der DLC-Schichten bieten diese auch in anderen Anwendungsbereichen, wie dem Maschinen- und dem Werkzeugbau, der Optik und im Konsumgüterbereich ein hohes Potential zur verbesserten Ressourcennutzung und damit zur Steigerung der Produktivität sowie zu einem nachhaltigen Umweltschutz.

Die AxynTeC Dünnschichttechnik GmbH bietet auf Basis seiner innovativen Beschichtungsverfahren von der Beratung und Entwicklung kundenspezifischer Beschichtungen bis hin zur Produktion (Lohnbeschichtung) und dem Verkauf der Anlagen- und Prozesstechnologie alles aus einer Hand an.

#### Literatur

- [ 1 ] *Abbildungen der Diamantschichten rechts oben: M. Schreck, Universität Augsburg, EP IV*
- [ 2 ] *J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281*
- [ 3 ] *Deutsche Norm DIN 50 021, Juni 1988*
- [ 4 ] *G. Thorwarth, C. Hammerl, M. Kuhn, W. Assmann, B. Schey and B. Stritzker, 4th AEPSE, Korea, 28.9.-2.10.2003*
- [ 5 ] *ehemalige DIN-Norm Kugel-Scheibe DIN 50 324*

#### Kontakt

AxynTeC Dünnschichttechnik GmbH, Am Mittleren Moos 48, D-86167 Augsburg, [www.axyntec.de](http://www.axyntec.de), [info@axyntec.de](mailto:info@axyntec.de)