

EIGENSCHAFTEN VON TETRAGONAL AMORPHEN KOHLENSTOFFSCHICHTEN, DOTIERTE UND UNDOTIERTE

¹Gerrit Jan van der Kolk¹, Ivailo Dolchinkov², Andre Hieke¹, Ton Hurkmans¹

¹Ionbond Netherlands b.v., Venlo, Niederlande, Gerry.van.der.Kolk@ionbond.com

¹Ionbond Netherlands b.v., Venlo, Niederlande, Ton.Hurkmans@ionbond.com

¹Ionbond Netherlands b.v., Venlo, Niederlande, Andre.Hieke@ionbond.com

²IHI Ionbond AG, Dulliken, Schweiz, Ivailo.Dolchinkov@ionbond.com

Abstrakt: Dieser Artikel enthält einen Überblick über die Entwicklungsaktivitäten bei IHI Ionbond zur Abscheidung von tetragonal amorphen Kohlenstoffschichten. ta-C Schichten gehören zur Schichtklasse der diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (DLC), besondere Eigenschaften der ta-C Schichten sind der hohe sp^3 Bindungsanteil und das Fehlen von Wasserstoff im Schichtverbund. Damit verbunden sind eine hohe Schichthärte und eine deutlich höhere Temperaturbeständigkeit verglichen mit wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten.

Schlüsselwörter: Diamantähnliche Kohlenstoffschichten (DLC); sp^3 Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen; Dotierter tetragonal amorpher Kohlenstoff (ta-C).

СВОЙСТВА НА ТЕТРАХЕДРАЛНИ АМОΡФНИ ВЪГЛЕРОДНИ ПОКРИТИЯ, ЛЕГИРАНИ И НЕЛЕГИРАНИ

¹Gerrit Jan van der Kolk¹, Ивайло С. Долчинков², Andre Hieke¹, Ton Hurkmans¹

¹Ionbond Netherlands b.v., Venlo, Niederlande, Gerry.van.der.Kolk@ionbond.com

¹Ionbond Netherlands b.v., Venlo, Niederlande, Ton.Hurkmans@ionbond.com

¹Ionbond Netherlands b.v., Venlo, Niederlande, Andre.Hieke@ionbond.com

²IHI Ionbond AG, Dulliken, Schweiz, Ivailo.Dolchinkov@ionbond.com

Абстракт: Тази статия съдържа преглед на дейностите на IHI Ionbond по разработка за отлагане на тетрахедрални аморфни въглеродни покрития. Те принадлежат към класа на диамантено-подобните въглеродни покрития (DLC), с високо съдържание на sp^3 връзки между въглеродните атоми и липсата на водород. Това е свързано с висока твърдост на покритието и значително по-висока устойчивост на температура в сравнение с въглеродни покрития, съдържащи водород.

Ключови думи: Диамантено-подобните въглеродни покрития (DLC); sp^3 връзки между въглеродните атоми; Легиран тетрахедрален аморфен въглерод (ta-C).

1. Einordnung von tetragonal amorphen Kohlenstoffschichten ta-C

Es ist bekannt, dass dünne Filme aus diamantähnlichem Kohlenstoff (DLC) eine hohe Härte, geringe Reibung und eine sehr hohe Verschleißbeständigkeit aufweisen.

Aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen und tribologischen Eigenschaften werden die DLC-Beschichtungen häufig in Form von Schutzschichten für hoch belastete

Automobil- und Maschinenkomponenten, sowie für Schneid- bzw. Umformwerkzeuge, biomedizinische Implantate, Komponenten in der Mikroelektronik und dekorative Anwendungen verwendet. Wasserstoffhaltige diamantähnliche Kohlenstoffschichten sind seit Mitte der Neunziger Jahre in der Industrie weit verbreitet. Eingesetzt werden DLC-Schichten in der Regel, um die Verschleißfestigkeit zu erhöhen und Reibungsverluste zu reduzieren. Typischerweise haben wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten eine Härte im Bereich von 2'000-3'500 HV bei einer maximalen Anwendungstemperatur von bis zu 300°C, was den Einsatzbereich dieses Schichtmaterials limitiert.

Bei wasserstofffreien ta-C Schichten wird in der Regel Graphit als Quellen- oder Targetmaterial eingesetzt. Herausragende Eigenschaften dieses DLC-Schichttyps sind neben einer sehr hohen Abrasivverschleißbeständigkeit und Härte (> 4.000 HV), die deutlich erhöhte Temperaturfestigkeit von bis zu 600°C im Vergleich mit wasserstoffhaltigen DLC Schichten. Unabhängig vom Abscheidungsverfahren erfordert die Filmbildung einer harten ta-C Schicht ein Plasma mit einer großen Anzahl hochenergetischer Partikel [1,2]. Die hierfür notwendigen Bedingungen können z. B. durch ein Kathodenlichtbogenabscheidungsverfahren erzeugt werden, bei denen eine Vakuumbogenentladung auf der Oberfläche einer Graphitkathode positiv geladenen Kohlenstoffionen erzeugt. Auf Grundlage dieses hochenergetischen Plasmas können wasserstofffreie ta-C-Schichten mit hohen sp^3 Bindungsanteilen auf beliebigen leitfähigen Substratoberflächen mittels eines negativen elektrischen Potentials (Biasspannung) abgeschieden werden. In den letzten zwei Jahrzehnten wurde die Abscheidungsprozess von ta-C-Schichten grundlegend analysiert, sowie Modelle zum Schichtbildungsprozess entwickelt, wie von Schultrich [3] und Robertson [4]. Basierend auf diesen Schichtbildungsmodellen ist bekannt, dass die Herstellung von harten ta-C-Schichten im Wesentlichen auf einfallende Ionen mit ausreichend hoher Primärenergie zurückzuführen ist, die in der Lage sind einige Atomlagen zu durchdringen, um so die Bildung von sp^3 Bindungsstrukturen anzuregen. Ionen mit niedrigerer Energie können die Oberfläche nicht durchdringen und bilden hauptsächlich graphitische (sp^2) Bindungsstrukturen. Die physikalischen Eigenschaften kohlenstoffbasierter Schichtsysteme hängt stark vom Verhältnis der sp^2 (graphitische) zu sp^3 (diamantartige) Bindungsstrukturen ab. Der sp^3 -Bindungsanteil kann zwischen 0 und 90 % schwanken und ist stark abhängig von den Abscheidungsverfahren, den Plasmabedingungen und der Temperatur beim Aufwachsen der Kohlenstoffschichten. Ein höherer sp^3 -Anteil führt in der Regel zu einer höheren Dichte des Kohlenstoffnetzwerkes und damit auch zu einem Anstieg der Schichthärte. Anwendungsgebiete für reine (undotierte) ta-C-Schichten sind auf Zerspanwerkzeugen aber auch auf Automobilkomponenten, wie z. B. Tassenstößeln, Kolbenringen als auch auf Bauteilen für Kraftstoffeinspritzsysteme.

Das Dotieren von DLC-Schichten mit zusätzlichem metallischen oder nichtmetallischen Elementen ist seit vielen Jahren bei wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten eine etablierte Methode, um gezielt Schichteigenschaften wie z. B. elektrische Leitfähigkeit, Temperaturfestigkeit oder Antihafteigenschaften zu erzeugen. Bei ta-C Schichten ist der Einsatz von zusätzlichen Dotierungselementen noch nicht industriell etabliert. Dabei bietet durch den gezielten Einbau von metallischen Dotierungselementen wie Wolfram, Molybdän oder Vanadium, auch bei ta-C Schichten, die Möglichkeit die elektrische Leitfähigkeit, die Korrosionseigenschaften sowie das Reibungsverhalten bei hohen Temperaturen positiv zu beeinflussen.

In diesem Artikel werden Ergebnisse von modifizierten ta-C Schichten vorgestellt, die mit dotierten Graphittargets hergestellt worden sind. Desweiteren sollen die technischen Möglichkeiten der ta-C:(X) Schichten und Limitierungen im Abscheideverfahren aufgezeigt werden.

2. Abscheideverfahren für reine und dotierte ta-C-Schichten

Die am häufigsten zum Einsatz kommenden PVD-Verfahren zur Abscheidung von ta-C-Filmen mit einem hohen sp^3 Bindungsanteil sind das Kathodenlichtbogen- und die gepulste Laserablationsabscheidung [5, 6]. Die Basistechnologie dieser beiden Abscheideverfahren ist die kathodische Lichtbogen-Plasmaverdampfung. Diese Technologie erzeugt hochenergetische Lichtbogenplasmen mit einem großen Ionenanteil, was bei den gebildeten Schichten eine hohe Dichte und hervorragende Haftungsanbindung begünstigt. Hauptnachteil des Lichtbogenplasmaverfahrens ist Erzeugung von Makropartikeln (Droplets), welche in die sich bildende Schichtstruktur eingebettet werden und damit zu einer Erhöhung der Oberflächenrauheit führen.

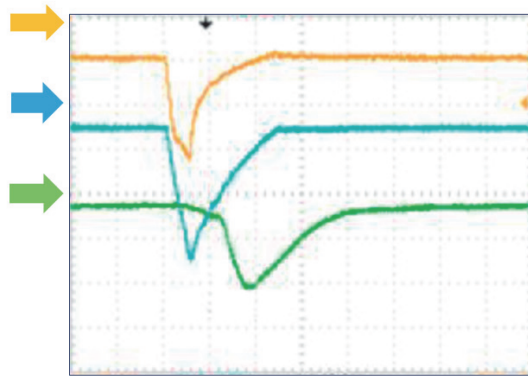


Abb. 1: Lichtbogenspannung (orange, 20V/div) und Lichtbogenstrom (blau, 100A/Div) und Biasstrom (grün, 10A/Div) auf ein Graphit Target. Zeit Achse 10 μ s/div.

Um die Größe der erzeugten Makropartikel zu minimieren wurde bei den durchgeführten Experimenten eine Kombination aus zwei Stromversorgungen verwenden. Einer konventionellen DC-Lichtbogenstromversorgung (100 A DC, Solvix) wurde eine zusätzliche Pulsstromversorgung (Arcus 600, ZPulser) überlagert. Die schnellen Spannungspulse des ZPulsers steigern die Plasmadichte Lichtbogenentladung und erhöhen den Ionenbeschuss während der Schichtabscheidung. Bei allen Versuchsreihen wurde ein DC-Lichtbogenstrom von 45 A verwendet. Ein Beispiel für die Kennlinien von Lichtbogenstrom und Lichtbogenspannung ist in *Abbildung 1* dargestellt. Insgesamt wurden für die durchgeführten Versuche sechs verschiedene Target Materialien verwendet; reines Graphit; und Graphit dotiert mit 0,5, 1, 2, 8 at% W, sowie 2 und 4 at% B. Die Targets bestanden aus Kohlenstoffpulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von 11 μ m, wobei das B- bzw W-Pulver durchschnittliche Korngrößen von 5 bzw. 10 μ m aufwies und der Aschegehalt aller Targets ca. 0,3% betrug (Hersteller Avaluxe).

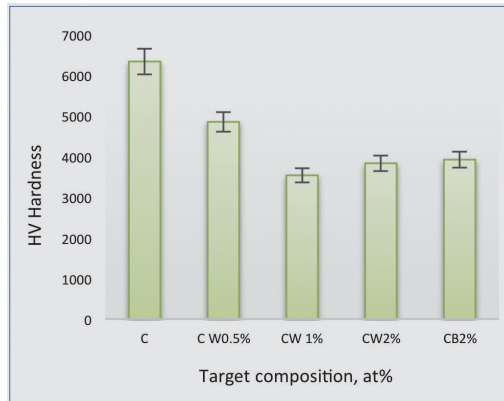


Abb. 2: Härte der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der verwendeten Target-zusammensetzung mit stationären Halterungsvorrichtungen

Abbildung 2 zeigt die Härtewerte der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von den verwendeten Target Materialien. Grundsätzlich ergeben sich für dotierte ta-C:W und ta-C:B Schichten geringere Schicht Härte- und Eigenspannungswerte verglichen mit undotierten ta-C Schichten.

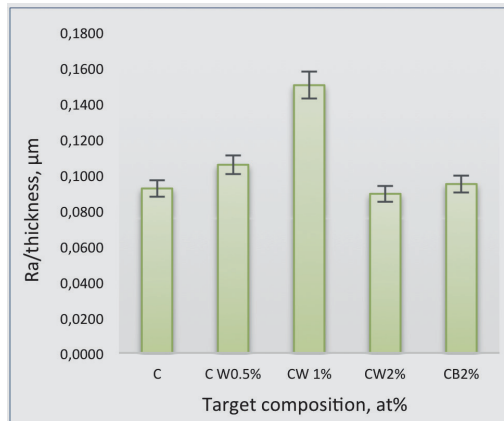


Abb. 3: Eigenrauheit der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der verwendeten Target-zusammensetzung mit stationären Halterungsvorrichtungen

In Abbildung 3 sind die Eigenrauheiten (R_a in µm, korrigiert für die Schichtdicke) der erzeugten ta-C:(X) Schichten in Abhängigkeit von der Targetzusammensetzung dargestellt.

Abbildung 4 zeigt die Schichtabscheideraten für verschiedene Targetzusammensetzungen unter Verwendung des gepulsten Kathodenlichtbogenverfahrens. Die mit 0,5% W dotierten ta-C:W-Schichten zeigt die höchste Abscheidungsrate mit 1500 nm/min. Mit Ausnahme des mit 4% Bor dotierten Kohlenstofftargets zeigen alle dotierten ta-C:(X) Schichten eine höhere Schichtabscheiderate als die undotierte ta-C Schicht. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ist ersichtlich, dass Dotierungselemente wie Wolfram und Bor im

Kohlenstofftarget mit Konzentrationen < 2 at% die Schichtabscheiderate erhöhen. Bei höheren Konzentrationen der Dotierungselemente ist die Abscheiderate vergleichbar mit dem von undotierten ta-C Schichten.

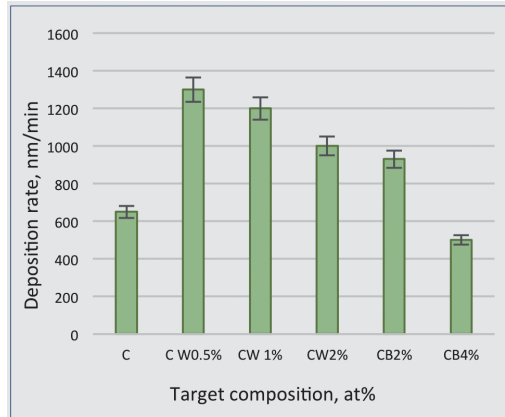


Abb. 4: Schichtabscheideraten der erzeugten Schichten in Abhängigkeit von der verwendeten Target- zusammensetzung mit stationären Halterungsvorrichtungen

3. Einfluss vom Target Oberflächen

Auf den REM Bildern in *Abbildung 5* sind die Unterschiede zwischen undotierten Graphit Targetoberflächen dargestellt, die mit einer Gleichstrom Bogenentladung (a) und einer gepulsten Bogenentladung (b) abgetragen worden sind. In beiden Fällen ergibt sich eine ähnliche Oberflächenstruktur, wobei die am Target erzeugten Kraterdurchmesser und -tiefen bei der gepulsten Bogenentladung deutlich geringer sind.

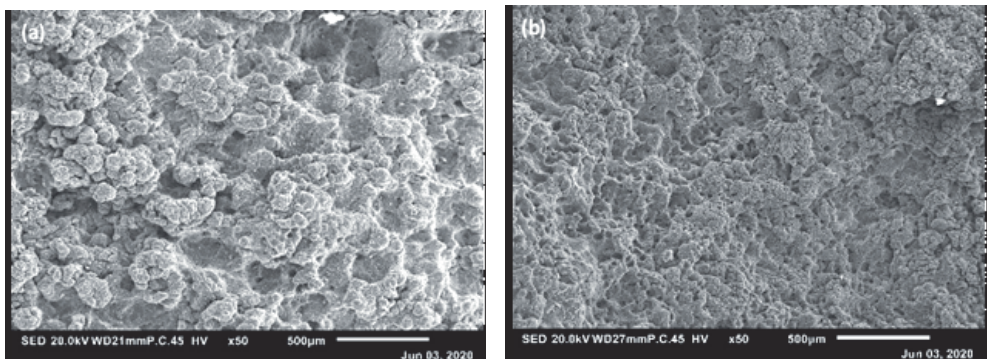


Abb. 5: REM-Aufnahme einer erodierten Graphit-Targetoberfläche nach einer Gleichstrom Bogenentladung (a) und einer gepulste Bogenentladung (b)

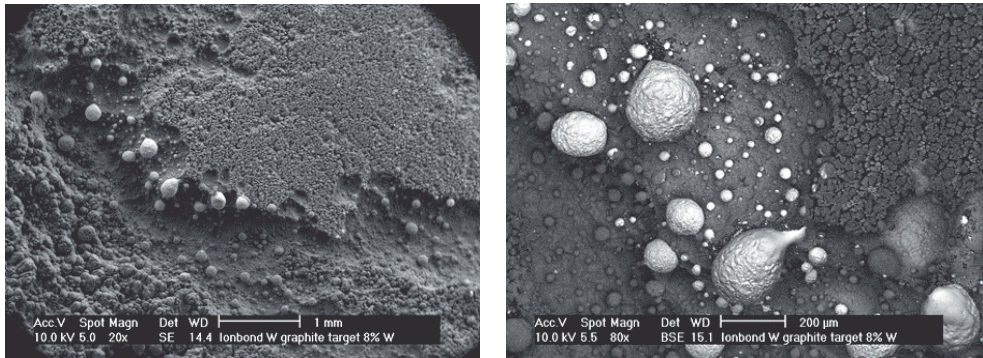


Abb. 6: REM-Aufnahme eines erodierten C-Targets dotiert mit 8 at% W nach einer gepulsten Bogenentladung

Dieser Unterschied in der Erosionsstruktur der Targetoberfläche findet sich auch in den abgeschiedenen ta-C Schichten wieder. Die mit der gepulsten Bogenentladung erzeugten ta-C Schichten weisen deutlich geringere Größen von Makropartikeln auf als Kohlenstoffschichten die mit dem Gleichstromverfahren abgeschiedenen wurden.

Die REM Bilder in *Abbildung 6* zeigen die Targetoberfläche eines mit 8 at% Wolfram dotierten Kohlenstofftargets nach dem gepulsten Lichtbogenverfahren. Auf den Bildern sind metallische Wolfram Tröpfchen mit Durchmessern von bis zu 200 µm zu erkennen, die sich durch einen Entmischungsprozess der beiden Targetelemente während des gepulsten Lichtbogenverfahrens gebildet haben. Bemerkenswert ist, dass die sich gebildeten Wolfram Tröpfchen deutlich größer sind als die ursprünglich im Targetmaterial vorhandenen Metallpartikel mit Größen von 5 bis 10 µm.

Durchgeführte EDX Untersuchungen im Bereich der größeren Wolfram Tröpfchen und in einem nicht erodierten Targetbereich zeigen, dass es lokal durch den Lichtbogen zu Entmischung des Targetmaterials kommt. Während im nicht erodierten Bereich eine gleichmäßige Verteilung der Metallpartikel im Kohlenstofftarget vorliegt, ist um die größeren Wolfram Tröpfchen eine Verarmung von Metallpartikeln in der Kohlenstoffmatrix nachweisbar.

4. TEM-Analyse von W-dotierten ta-C:W Schichten

Für die TEM-Untersuchungen wurden ta-C:W Schichten auf Si₃N₄-Membranen abgeschieden. Diese Membranen werden durch herkömmliche Si-Verarbeitungstechniken auf einem Si-Wafer hergestellt. Es entsteht eine amorphe Si₃N₄-Schicht mit einer Dicke von ~ 30 nm. Von der Rückseite des Wafers werden kleine Löcher von 200 x 200 µm chemisch geätzt, bis die oberste Si₃N₄-Schichtlage erreicht ist. Es entsteht eine frei hängende Si₃N₄-Membran von 200 x 200 µm, die ein für einen Elektronenstrahl transparentes Fenster bildet. Die zu untersuchenden ta-C:W Schichten wurden mit einer Schichtdicke von ca. 40 nm auf dieser Si₃N₄-Membran abgeschieden. Höhere Schichtdicken waren aufgrund der Eigenspannungen in den ta-C:W Schichten nicht möglich, weil dies eine Verformung oder Beschädigung der Si₃N₄-Membran zur Folge gehabt hätte. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden die erzeugten ta-C:W Schichten im Bereich der „Fensterecke“ der Si₃N₄-Membran analysiert, weil diese dort relativ störungsfrei aufwachsen.

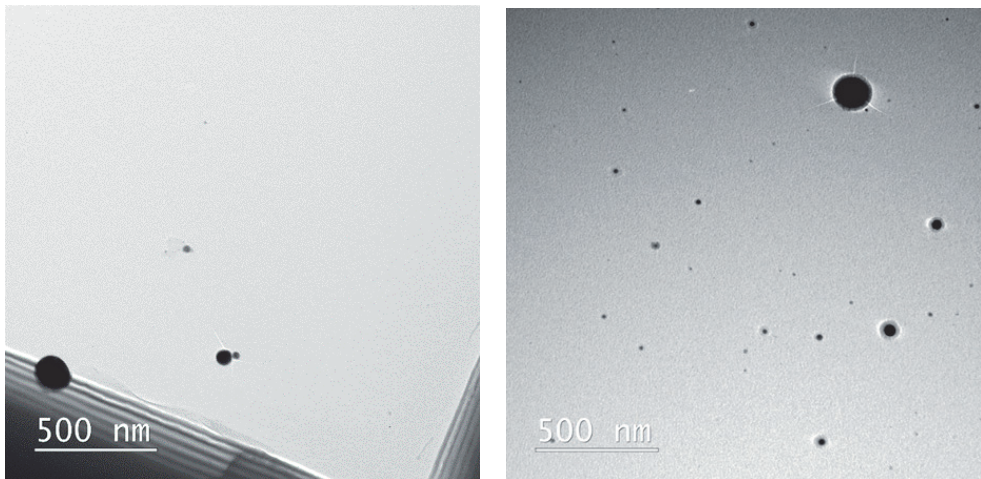


Abb. 7: TEM-Bild (Bright field) einer ~ 40 nm dotierten ta-C:W-Beschichtung auf einer 30 nm dicken Si_3N_4 Membran; links dotiert mit 2 at% und rechts mit 8 at% W

Einen Eindruck über die Qualität und Schichtzusammensetzung der abgeschiedenen ta-C:W Schichten mit 2 und 8 at% W dotierten Targets findet sich in *Abbildung 7*. In der linken Abbildung ist die „Fenstercke“ des Wafers sichtbar. Die dunklen Flecken in der Schicht wurden mit einem EDX-Zeilenscan untersucht und als Wolfram Tröpfchen identifiziert. Vermutlich teilen sich größere Wolfram Tröpfchen in kleinere Tröpfchen auf, wenn diese vom Lichtbogen auf der Targetoberfläche getroffen werden. Diese kleineren Wolfram Tröpfchen welche dann in die sich bildende Schichtstruktur eingebettet werden. Die Menge der im Schichtsystem eingebauten Wolfram Tröpfchen verringert sich bei abnehmender Konzentrationen der Dotierungselemente in Kohlenstofftarget. Selbst bei sehr niedrigen Anteilen von 0,5 -1,0 at% Wolfram im Kohlenstofftarget finden sich immer noch einige Wolfram Tröpfchen in der Kohlenstoffmatrix der ta-C Schicht.

Die hochauflösenden TEM Bilder in *Abbildung 8* sind mit einer ringförmigen Dunkelfeld-Bildgebung mit hohem Winkel (HAADF-STEM) der Proben aufgenommen worden. Die Schichtdicke der dotierten ta-C:W Schicht beträgt ungefähr 40 nm, wobei die gewählten Einstellungen am TEM eine Schichtdicke von ungefähr 20 nm auflösen. Die weißen Flecken auf den TEM Bildern weisen auf eine erhöhte Konzentration von atomar verteilten Wolfram hin. Interessant ist, das bei höheren Wolfram Konzentrationen mehr weiße Flecken vorhanden sind, die sich teilweise überlappen, der Durchmesser einzelner Wolfram Spots jedoch kaum zunimmt. Die atomar verteilten Wolframelemente neigen nicht zu größerer Clusterbildung und bleiben auf Basis der vorliegenden TEM-Bilder mit ihrer Clustergröße deutlich unter 2 nm.

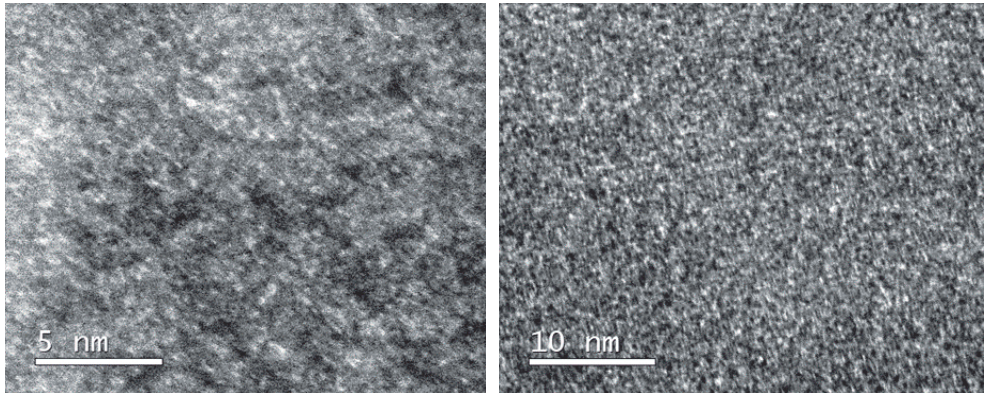


Abb. 8: HR HAADF (High Angle Annular Dark Field) TEM-Bild von ~ 40 nm dotiertem ta-C:W Schicht auf 30 nm Si₃N₄; links dotiert mit 1 at% und rechts mit 2 at% W

5. Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass die Abscheidung von ta-C:(X) Schichten unter Verwendung des gepulsten Lichtbogenverfahrens mit dotierten Targets möglich ist. Ein für die industrielle Anwendung sehr interessantes Ergebnis ist, das durch die Verwendung von Kohlenstofftargetts mit einem geringen Anteil von dotierungselementen bis zu 1 at%, die Abscheiderate der ta-C:(X) Schichten verdoppelt werden konnte. Bei höheren Dotierungsanteilen im Kohlenstofftarget kommt es beim gepulsten Lichtbogenverfahren zu einer Entmischung der Dotierungselemente im Kohlenstofftarget die sich zu größeren Tröpfchen zusammenschließen,

die umgebende Kohlenstoffmatrix zeigt in diesem Fall eine Verarmung von Dotierungselementen. Bei höheren Konzentrationen der Dotierungselemente im Kohlenstofftarget ist die Abscheiderate vergleichbar mit dem von undotierten ta-C Schichten. Bei den erzeugten ta-C:(X) Schichten konnte nachgewiesen werden, dass die Dotierungselemente entweder atomar verteilt oder als Tröpfchen in die Kohlenstoffmatrix eingebettet werden. Die atomar verteilten Dotierungselemente neigen nicht zu größerer Clusterbildung und bleiben mit ihrer Clustergröße deutlich unter 2 nm.

Literatur:

- [1] Y. Lifschitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, Subplantation Model for Film Growth from Hyperthermal Species: Application to Diamond, Physical Review Letters, Volume 62, Number 11, 13 March 1989, 1290-1293.
- [2] Y. Lifschitz, G. D. Lempert, E. Grossman, Substantiation of Subplantation Model for Diamondlike Film Growth by Atomic Force Microscopy, Physical Review Letters, Volume 72, Number 17, 25 April 1994, 2753-2756
- [3] B. Schultrich, Modeling of ta-C growth: Influence of the technological parameters, Diamond & Related Materials 20 (2011) 785-792
- [4] J. Robertson, Diamond and Related Materials. 2, (1993) 984
- [5] W. Grimm, V. Weihnacht, Properties of superhard carbon films deposited by pulsed arc process. Vacuum 85, 506-509 (2010)
- [6] B. Schultrich, H.-J. Scheibe, D. Drescher, H. Ziegele, Deposition of superhard amorphous carbon films by pulsed vacuum arc deposition, Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1097-1101