



Excimerlaser zur Erzeugung superharter Kohlenstoffschichten

Beschichtungen aus diamantartigem Kohlenstoff (DLC) sind von besonderem Interesse für Anwendungen, in denen es auf Reibungsreduzierung, Abriebfestigkeit und Nutzungsdauer stark beanspruchter Produkte, wie Kraftfahrzeugmotoren oder Werkzeugmaschinen, ankommt. Herkömmliche Beschichtungstechnologien lassen sich nur in sehr begrenztem Umfang anwenden und auch dann nur für sehr dünne DLC-Schichtdicken. DLC-Beschichtungen werden deshalb bisher lediglich als optische Designschichten eingesetzt. Eine excimerlaserbasierte Methode erlaubt es, gut haftende DLC-Schichten für Verschleißanwendungen zu produzieren.



DLC-Beschichtungen für industrielle Anwendungen

Kohlenstoffschichten existieren in unterschiedlicher Form. Der superharte amorphe Kohlenstoff (ta-C), besteht zu einem großen Anteil aus sp^3 -gebundenen und zu einem kleineren Teil aus sp^2 -gebundenen Kohlenstoffatomen. Je höher der sp^3 -Bindungsanteil desto größer die Schichthärte und desto kleiner der Reibungskoeffizient der Schicht. Als superharte Schichten gelten Schichten mit einer Härte ab 50 GPa. Die Obergrenze bildet Diamant mit einer Härte von 100 GPa. Ab einer Schichthärte von 50 GPa, entsprechend einem sp^3 -Bindungsanteil von über 50 % werden DLC-Schichten zur Reibungs- und Verschleißverminderung in industriellen Anwendungen interessant.

Im Gegensatz zu den nur $0,1 \mu m$ dünnen Designschichten erfordern DLC-Verschleißschichten eine Schichtdicke im Bereich von ein bis zwei Mikrometern. Um einen hohen sp^3 -Bindungsanteil zu erhalten, muss die Schichtabscheidung gemeinhin unter hohem Energie- und Impulseintrag erfolgen, was z.B. beim Ionenstrahl- oder Magnetronspütern ab einer Schichtdicke von etwa $0,2 \mu m$ zu signifikanter Druckeigenspannung in der DLC-Schicht und damit zur leichten Delamination vom Bauteil führt.

Im Prinzip ließe sich die Druckeigenspannung durch nachträgliches Aufheizen der Schicht auf mehrere Hundert Grad abbauen. Dies ist zeitaufwendig und erfordert hochtemperaturbeständige Bauteile. Vor allem erfolgt aber bei Temperaturen oberhalb von $200^\circ C$ die Umwandlung der sp^3 -Bindungen in die graphitähnlichen sp^2 -Bindungen und damit eine vollständige Degradation der Schichthärte.



Spannungsfreie superharte Kohlenstoffschichten mit dem Excimerlaser

In einem an der Hochschule Mittweida entwickelten excimerlaser-basierten PLD-Laser-Annealing-Ansatz zur Abscheidung spannungsfreier DLC-Verschleißschichten werden hoher Temperaturen im Beschichtungsprozess vermieden. In einer Vakuumkammer erfolgt die gepulste Laserabscheidung (PLD) einer ca. $0,1 \mu\text{m}$ taC-Schicht auf dem Substrat durch die Ablation eines Graphittargets bei einer Laserwellenlänge von 248 nm . Die dabei induzierte Druckspannung wird in einem zweiten Schritt durch anschließendes Laser-Annealing bei geringem Wärmeeintrag und gleichbleibendem sp^3 -Anteil reduziert (Bild 1). Danach erfolgt die weitere PLD –Erzeugung und das Laser-Annealing bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Mit Hilfe dieses zweistufigen Excimerlaser-Beschichtungsverfahrens lassen sich gut haftende superharte DLC-Filme mit über zwei Mikrometer Schichtdicke erzeugen. Da das Substrat, welches sich mit einer zusätzlichen Ionenquelle vorreinigen lässt, auf eine Temperatur von unter 90°C geheizt wird, lassen sich auch temperaturempfindliche Substrate, wie z.B. Kunststoffe, mit diesem Verfahren beschichten.

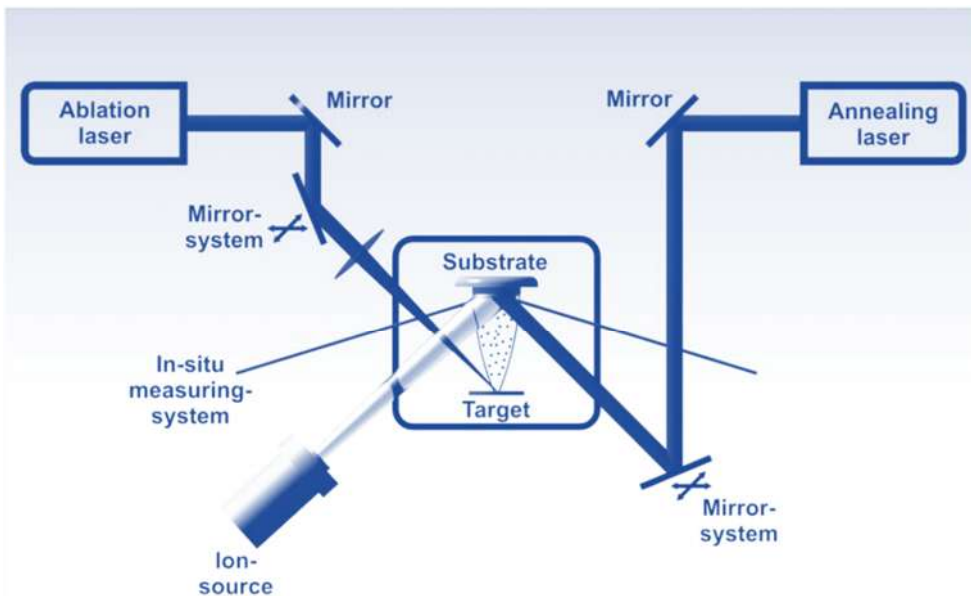


Bild 1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Erzeugung spannungsfreier superharter DLC-Schichten für tribologische Anwendungen [S. Weißmantel et al.]

Die erforderlichen Laserfluenzen für die Ablation des Graphit-Targets und für das Laser-Annealing unterscheiden sich um zwei Größenordnungen. Die auf das Substrat zufliegenden Teilchen in der PLD-Plasmafackel können durch hohe Laserfluenzen von mindestens 6 J/cm^2 auf mittlere kinetische Energien von über 30 eV gebracht werden. Diese hohen kinetischen Energien lassen sich nicht mit anderen Beschichtungsmethoden wie dem Thermischen Verdampfen oder der Ionenstrahlzerstäubung erreichen. Sie sind jedoch entscheidend für die Bildung eines hohen sp^3 -Anteils in der aufwachsenden DLC-Schicht. Bild 2 zeigt den Zusammenhang zwischen spektroskopisch gemessenem sp^3 -Anteil bzw. optischer Energiebandlücke und verwendeter PLD-Fluenz. Das sp^3 -Maximum von 85% wird bei sehr hohen Laserfluenzen im Bereich von 10 J/cm^2 bis 20 J/cm^2 erhalten.

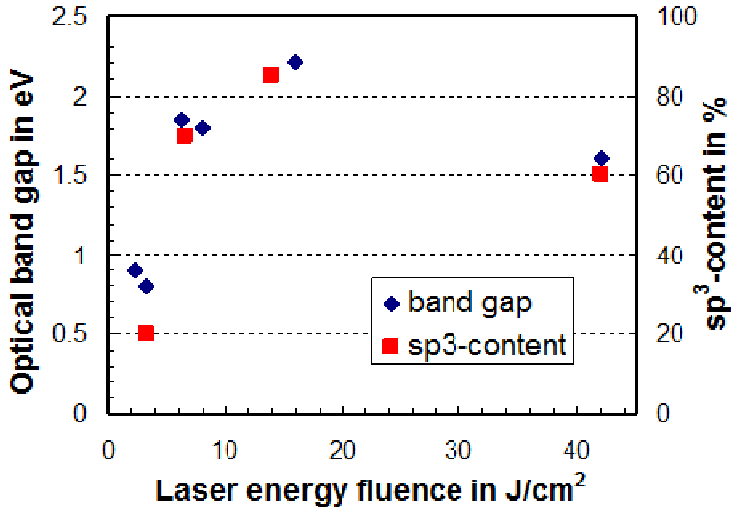


Bild 2: Fluenzabhängigkeit der optischen Energiebandlücke bestimmt über die Tauc-Methode mittels photospektrometrischer Messung im Wellenlängenbereich von 200 - 900 nm und des sp³-Anteils bestimmt über Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) [S. Weißmantel et al.]

Die optimale Fluenz der Excimerlaserpulse für das zwischenzeitliche Entspannen der Subschichten liegt bei einem deutlich kleineren Wert von 0,15 J/cm². Die Gesamtzahl der Laserpulse pro Fläche beträgt 200 Laserpulse und führt zur nahezu vollständigen Druckspannungsreduktion in der bestrahlten Subschicht mit jeweils 50 nm Schichtdicke. Bild 3 zeigt den Verlauf der verbleibenden Druckspannung während des durch alternierende Laser-Deposition (Laserfluenz 12 J/cm²) und Laser-Annealing (Laserfluenz 0,15 J/cm²) gebildeten DLC-Schichtwachstums.

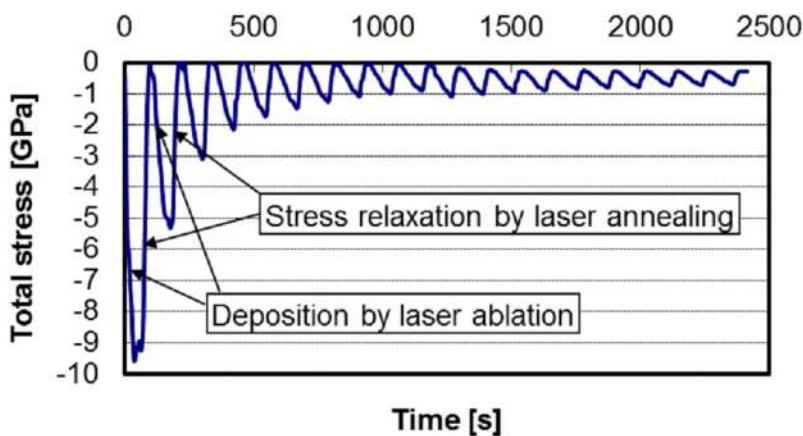


Bild 3: In-situ-Verhalten der verbleibenden Druckspannung, im Verlauf der Erzeugung einer ein Mikrometer dicken DLC-Schicht auf einem 660 µm dicken Siliziumsubstrat mit 50 nm Subschichtdicke bei Laserpulsfluenz von 150 mJ/cm².



Industrielle Aufskalierung der DLC-Beschichtung mit dem Excimerlaser

Der an der Hochschule Mittweida entwickelte excimerlaser-basierte PLD-Laser-Annealing-Ansatz zur Erzeugung spannungsfreier, mikrometerdicker DLC-Schichten ist verfügbar und liefert die geforderten, in der Tabelle zusammengefassten, physikalischen Eigenschaften. Ein potentielles Anlagendesign für die industrielle Hochraten-Beschichtung, welches von der Hochschule Mittweida konzipiert wurde, ist in Bild 4 gezeigt.

Schichtdicke auf WC und Stahl (bisher)	bis zu 5 µm
Struktur	amorph
sp ³ -Anteil	80 - 85 %
optische Energiebandlücke	1,8 - 2,2 eV
Dichte	3,1 - 3,3 g/cm ³
innere Spannungen ohne Lasertempern mit Lasertempern	8 - 12 GPa → 0 GPa
Härte	60 - 70 GPa
Elastizitätsmodul	750 - 920 GPa
Reibungskoeffizient	0,10 - 0,20
Wärmeleitfähigkeit	9,2·10 ⁻² W/cmK
Brechungsindex (sichtbarer Bereich)	2,45 - 2,55
Extinktionskoeffizient (bei 248 nm)	0,35
Absorptionskoeffizient (bei 248 nm)	1,8·10 ⁵ cm ⁻¹

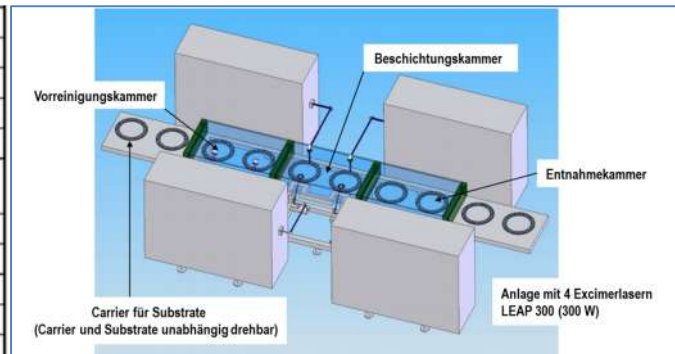


Bild 4: Anlage für die In-Line-Beschichtung auf Basis von vier Excimerlasern mit je 300 W Leistung (S. Weißmantel et al.)

Das in Bild 4 dargestellte Hochdurchsatz-Anlagenkonzept beruht auf je zwei Hochleistungs-Excimerlasern. Es werden zwei Laser für den Materialabtrag und zwei Laser für die Schichtentspannung in Verbindung mit einem In-Line-Design für die dreiteilige Beschichtungskammer verwendet. Die Durchsatzskalierung erfolgt, bei gegebenen Kammerkonzept, im Wesentlichen über die Anzahl und die Ausgangsleistung der eingesetzten Excimerlaser, welche im Bereich von 80 W bis zu 600 W kommerziell verfügbar sind.

Das Anlagenkonzept geht von kontinuierlicher DLC-Beschichtung planarer Substrate aus, welche in einem rotierenden Carrier positioniert werden. Sowohl die Vorreinigungskammer als auch die Entladekammer sind mit der Beschichtungskammer über Vakuumschleusen verbunden, so dass das Beladen bzw. die Substratentnahme ohne zwischenzeitliches Belüften vorgenommen werden kann. Das Beladen und Reinigen der Substrate kann in der gleichen Kammer durch Ionenbeschuss erfolgen. Das Beschichten und das Annealen erfolgt in der Beschichtungskammer und erfolgt gleichzeitig, um den Durchsatz zu maximieren. Die Carrier lassen sich rotieren um jedes Bauteil auszurichten und eine beliebige Anzahl von Beschichtungs- und Entspannungszyklen zu gewährleisten. Nach der DLC-Beschichtung werden die Bauteile zur Entladekammer transportiert in der nach Bedarf eine weitere Nachbearbeitung in Form von Laser-Mikrostrukturierung oder Lasermarkierung vorgenommen werden kann. Basierend auf den Labordaten, lässt sich für eine solche Hochraten-Beschichtungsanlage ein Flächendurchsatz von etwa 0.5 m² pro Stunde und 1 µm Schichtdicke errechnen.

Die Excimerlaser-Schichterzeugung in Verbindung mit automatisiertem und kontinuierlichem Substrathandling ermöglicht erstmals Herstellung gut haftender, dickerer DLC-Schichten. Damit steht der Weg offen für deren Einsatz als industrielle Schutzschichten zur Reibungs- und Verschleißminimierung im Automotive-Bereich und für diverse Werkzeugmaschinen.



Coherent Excimerlaser LEAP

Excimerlaser der LEAP Serie sind verfügbar für die Wellenlängen 248 und 308 nm und finden zunehmend ihren Einsatz in der Materialforschung sowie in industriellen PLD-Produktions-Systemen. Die LEAP Serie ist über einen großen UV-Leistungsbereich von 80 bis zu 300 W verfügbar. Das LEAP-Laserdesign ist für den Dreischichtbetrieb bei hoher Betriebsintensität ausgelegt. Der LEAP bietet stabile Performance über mehrere Betriebsjahre und eignet sich für den großflächigen, hochpräzisen Materialabtrag in der Mikrostrukturierung, genauso wie für PLD- oder Laser Lift-Off-Anwendungen.



Kundenreferenz:

Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel

Hochschule Mittweida, Fakultät Ingenieurwissenschaften, Technikumplatz 17, 09648 Mittweida