

# Für immer dickere Schichten

Excimerlaser eignen sich zur Erzeugung superharter Kohlenstoffschichten.

Ralph Delmdahl, Steffen Weißmantel und Michael Pfeifer

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 Werkzeug-Maschinen, ankommt. Herkömmliche Beschichtungstechnologien lassen sich nur sehr begrenzt anwenden und auch nur für sehr dünne DLC-Schichtdicken. DLC-Beschichtungen kommen daher bisher nur als optische Designschichten zum Einsatz. Eine excimerlaserbasierte Methode erlaubt es, gut haftende DLC-Schichten für Verschleißanwendungen zu produzieren.

**K**ohlenstoffschichten 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 ist, desto größer ist die Schichthärte und desto kleiner der Reibungskoeffizient der Schicht. Als superhart gelten Schichten mit einer



Bei vielen Anwendungen kommt es auf besondere Beschichtungen an, die beispielsweise Abriebfestigkeit bei langer Nutzungsdauer gewährleisten. Hierfür sind spezielle Beschichtungsverfahren notwendig.

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 Prozent, werden DLC-Schichten zur Reibungs- und Verschleißverminderung in industriellen Anwendungen interessant.

Im Gegensatz zu den nur 0,1  $\mu\text{m}$  dünnen Designschichten erfordern DLC-Verschleißschichten eine Dicke von ein bis zwei Mikrometern. Um einen hohen  $sp^3$ -Bindungsanteil zu erhalten, muss die Schichtabscheidung gemeinhin unter ho-

hem Energie- und Impulseintrag erfolgen, was beispielsweise beim Ionenstrahl- oder Magnetronspütern ab einer Schichtdicke von etwa 0,2  $\mu\text{m}$  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 zeitaufwändig und erfordert hochtemperaturbeständige Bauteile. Vor allem erfolgt aber bei Temperaturen oberhalb von 200 °C die Umwandlung der  $sp^3$ -Bindungen in die graphitähnlichen  $sp^2$ -Bindungen und damit eine vollständige Degradation der Schichthärte.

## Spannungsfrei und superhart

In einem an der Hochschule Mittweida entwickelten excimerlaserbasierten PLD-Laser-Annealing-Ansatz zur Abscheidung spannungsfreier DLC-Verschleißschichten lassen sich hohe Temperaturen bei der Beschichtung vermeiden. In einer Vakuumkammer erfolgt die gepulste Laser-

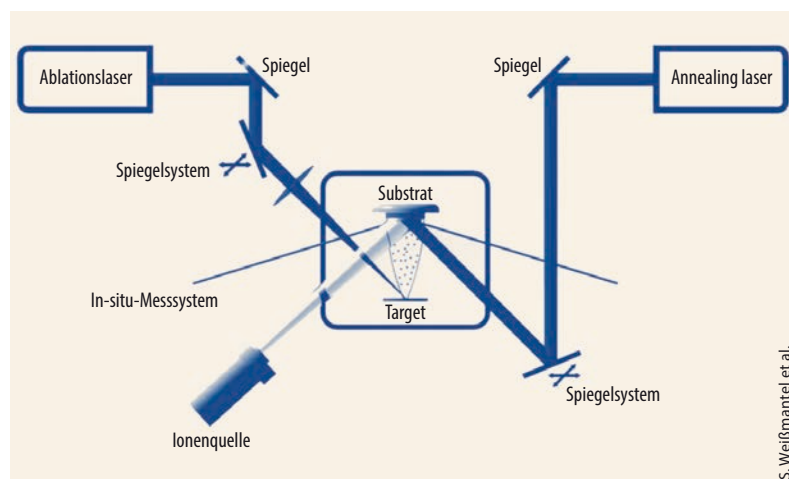
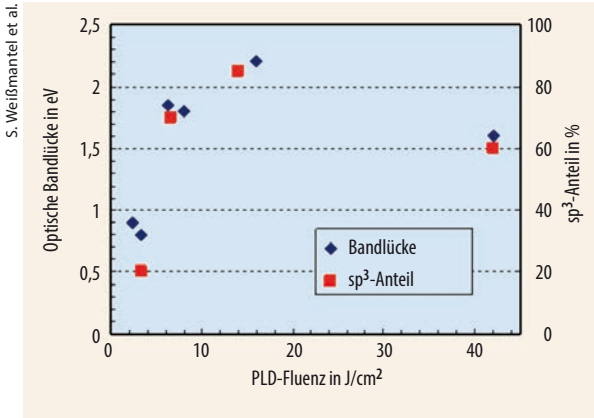


Abb. 1 Mit diesem experimentellen Aufbau lassen sich spannungsfreie superharte DLC-Schichten für tribologische Anwendungen erzeugen.

Dr. Ralph Delmdahl,  
COHERENT,  
ralph.delmdahl@  
coherent.com  
Prof. Dr. Steffen  
Weißmantel, Michael  
Pfeifer, MSc,  
Hochschule Mittweida,  
Fakultät Ingenieurwissenschaften,  
Technikumplatz 17,  
09648 Mittweida



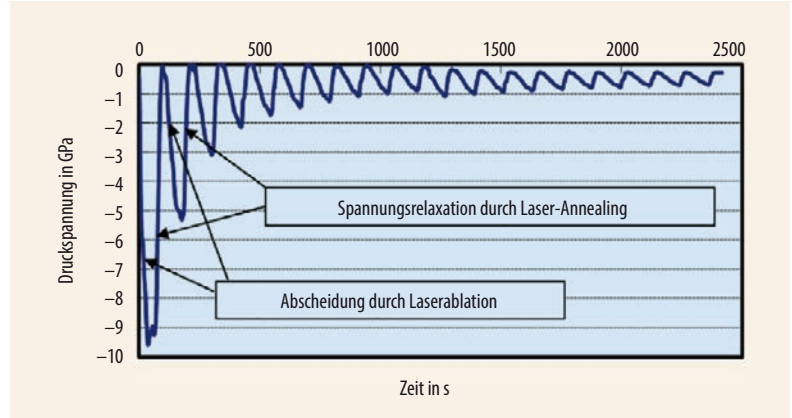
**Abb. 2** Die Fluenzabhängigkeit der optischen Energiebandlücke lässt sich über die Tauc-Methode mittels photospektrometrischer Messung im Wellenlängenbereich von 200 bis 900 nm bestimmen und der sp<sup>3</sup>-Anteil über Elektronenenergie-Verlustspektroskopie.

abscheidung (PLD) einer rund 0,1  $\mu m$  dicken taC-Schicht auf dem Substrat durch die Ablation eines Graphit-Targets 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<sup>3</sup>-Anteil reduziert (**Abb. 1**). Danach folgen die weitere PLD-Erzeugung und das Laser-Annealing, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Dieses zweistufige Excimerlaser-Beschichtungsverfahren erlaubt es, gut haftende superharte DLC-Filme mit über zwei Mikrometer Schichtdicke zu erzeugen. Da das Substrat, welches sich mit einer zusätzlichen Ionenquelle vorreinigen lässt, auf eine Temperatur von unter 90 °C geheizt wird, ist es möglich, auch temperaturempfindliche Substrate,

etwa Kunststoffe, mit diesem Verfahren zu beschichten.

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 lassen sich durch hohe Laserfluenzen von mindestens 6  $J/cm^2$  auf mittlere kinetische Energien von über 30 eV bringen. Diese hohen kinetischen Energien sind nicht mit anderen Beschichtungsmethoden wie dem Thermischen Verdampfen oder der Ionenstrahlzerstäubung zu erreichen. Sie sind jedoch entscheidend für die Bildung eines hohen sp<sup>3</sup>-Anteils in der aufwachsenden DLC-Schicht. Betrachtet man den Zusammenhang zwischen spektroskopisch gemessenem sp<sup>3</sup>-Anteil bzw. optischer Energiebandlücke und verwendeter PLD-Fluenz, stellt sich das sp<sup>3</sup>-Maximum von 85 Prozent bei sehr hohen Laserfluenzen von 10  $J/cm^2$  bis 20  $J/cm^2$  ein (**Abb. 2**).

Die optimale Fluenz der Excimerlaserpulse für das zwischenzeitliche Entspannen der Subschichten liegt bei einem deutlich kleineren Wert von 0,15  $J/cm^2$ . Die Gesamtzahl der Laserpulse pro Fläche beträgt 200 und führt zur nahezu vollständigen Druckspannungsreduktion in der bestrahlten Subschicht mit jeweils 50 nm Schichtdicke. **Abb. 3** zeigt den Verlauf der verbleibenden Druckspannung während des durch alternierende



**Abb. 3** In-situ-Verhalten der verbleibenden Druckspannung, im Verlauf der Erzeugung einer ein Mikrometer dicken DLC-Schicht auf einem 660  $\mu m$  dicken

Siliziumsubstrat mit 50 nm Subschichtdicke bei Laserpulsfluenz von 150  $mJ/cm^2$ .

Laser-Deposition (Laserfluenz 12  $J/cm^2$ ) und Laser-Annealing (Laserfluenz 0,15  $J/cm^2$ ) gebildeten DLC-Schichtwachstums.

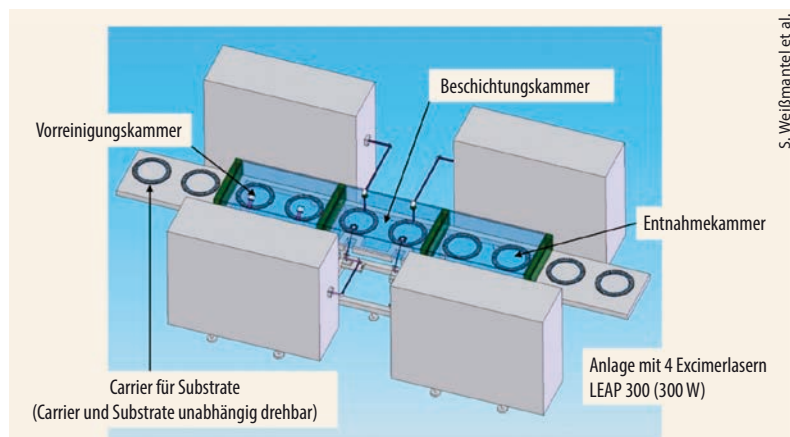
### Industrielle Aufskalierung

Der an der Hochschule Mittweida entwickelte excimerlaser-basierte Ansatz zur Erzeugung spannungsfreier, mikrometerdicker DLC-Schichten liefert die geforderten physikalischen Eigenschaften (**Tabelle**). Ein potenzielles Anlagen-design für die industrielle Hochraten-Beschichtung, welches von der Hochschule Mittweida konzipiert wurde, ist in **Abb. 4** gezeigt. Dieses Hochdurchsatz-Anlagenkonzept beruht auf je zwei Hochleistungs-Excimerlasern (**Abb. 5**). Es sind zwei Laser für den Materialabtrag und zwei Laser für die Schichtentspannung in Verbindung mit einem In-Line-Design für die dreiteilige Beschichtungskammer notwendig. Die Durchsatzskalierung erfolgt, bei gegebenem Kammerkonzept, im Wesentlichen über die Anzahl und die Ausgangsleistung der eingesetzten Excimerlaser, welche von 80 W bis etwa 600 W kommerziell verfügbar sind.

Das Anlagenkonzept geht von kontinuierlicher DLC-Beschichtung planarer Substrate aus, die in einem rotierenden Carrier positioniert sind. Sowohl die Vorreinigungskammer als auch die Entladekammer sind mit der Be-

Physikalische Eigenschaften der DLC-Schichten	
Schichtdicke auf WC und Stahl (bisher)	bis zu 5 $\mu m$
Struktur	amorph
sp <sup>3</sup> -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 – 11 GPa → 0 GPa
Härte	60 – 70 GPa
Elastizitätsmodul	750 – 920 GPa
Reibungskoeffizient	0,10 – 0,20
Wärmeleitfähigkeit	9,2 · 10 <sup>-2</sup> W/cmK
Brechungsindex (sichtbarer Bereich)	2,45 – 2,55
Extinktionskoeffizient (bei 248 nm)	0,35
Absorptionskoeffizient (bei 248 nm)	1,8 · 10 <sup>5</sup> $cm^{-1}$

**Tab. 1** Das neue Verfahren liefert die aufgeführten physikalischen Eigenschaften.



S. Weißmantel et al.

Abb. 4 Anlage für die In-Line-Beschichtung auf Basis von vier Excimerlasern mit je 300 W Leistung.

schichtungskammer über Vakuumschleusen verbunden, sodass das Beladen und die Substratentnahme ohne zwischenzeitliches Belüften möglich sind. Das Beladen und Reinigen der Substrate kann in der gleichen Kammer durch Ionenbeschuss erfolgen. Das Beschichten und das Annealen in der Beschichtungskammer 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 möglich ist. Basierend auf den Labordaten, resultiert für eine solche Hochraten-Beschichtungsanlage ein Flächendurchsatz von

etwa 0,5 m<sup>2</sup> pro Stunde und 1 µm Schichtdicke.

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

### Coherent Excimerlaser LEAP

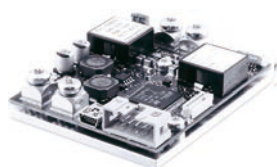
Excimerlaser der LEAP Serie sind verfügbar für die Wellenlängen 248 und 308 nm und finden zunehmend ihren Einsatz in der Materialforschung sowie in industriellen PLD-Produktions-Systemen. Die LEAP-Serie ist über einen großen UV-Leistungsbereich von 80 bis



Abb. 5 LEAP-Excimerlaser bieten eine einzigartige Kombination aus Leistung, ausgezeichneter Zuverlässigkeit und geringen Gesamtbetriebskosten.

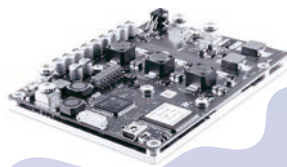
zu 300 W verfügbar. Das LEAP-Laserdesign ist für den Dreischichtbetrieb bei hoher Betriebsintensität ausgelegt. Der Laser bietet stabile Performance über mehrere Betriebsjahre und eignet sich für den großflächigen, hochpräzisen Materialabtrag in der Mikrostrukturierung, genauso wie für PLD- oder Laser Lift-Off-Anwendungen.

## TEC Controllers



- Kühlen und heizen mit Peltier-Elementen
- Genaue Temperaturregelung: 0.01°C
- Auto-tuning PID-Parameters

## Laser Diode Drivers



- Sehr stabiler Strom: <0.1% ripple
- Integrierter Signalgenerator
- CW oder Pulsbetrieb

## Kundenlösungen

**meerstetter engineering**

Member of Berndorf Group  
+41 31 712 01 01  
contact@meerstetter.ch

- Entwicklungsdienst und Zusammenarbeiten im Bereich Analog- und Digitalelektronik
- System-Integration

[www.meerstetter.ch](http://www.meerstetter.ch)