

Diamantähnliche Kohlenstoffschichten

DLC (Diamond-Like Carbon)

Prof. Dr.Dr.h.c. Jürgen Engemann
PlascoTec GmbH
Rainer-Gruenter-Str. 21
42119 Wuppertal
www.plascotec.de

Juni 2010

In der Dünnschichttechnik werden Schichtsysteme wie Titannitrid (TiN), Titanaluminiumnitrid (TiAlN), Chromcarbonitrid (CrCN) und ähnliche Elementkombinationen als klassische Hartstoffschichten bezeichnet. Insbesondere als Werkzeugbeschichtung sind sie in der Industrie etabliert.

Den klassischen Hartstoffen gegenübergestellt ist ein neuartiges, noch wenig bekanntes Schichtsystem, die diamantähnlichen Kohlenstoffschichten, kurz DLC genannt. Im Bereich der Bauteilbeschichtung, wo die Marktdurchdringung noch am Anfang steht, bietet diese neue Generation von Hartstoffschichten ein extrem hohes Anwendungspotential für die Zukunft. Dabei kombiniert DLC wie kein anderes Schichtsystem die Eigenschaftsmerkmale hohe Mikrohärtigkeit und äußerst niedriger Gleitreibungskoeffizient, der die Werte von Teflon erreicht bzw. sogar übertrifft. Aufgrund der sich daraus ergebenden mechanischen Materialeigenschaften ist DLC für den Einsatz in tribologischen Systemen geradezu prädestiniert, also überall dort, wo sich Bauteile zueinander bewegen und Reibung sowie Verschleiß entstehen.

Andere Einsatzfelder erfordern darüberhinaus zusätzliche Eigenschaften wie die Biokompatibilität und Korrosionsunterdrückung, die ebenfalls mit DLC in hervorragender Weise sicherzustellen sind.

Durch das gezielte Einbringen weiterer Bestandteile in das DLC-Schichtsystem lässt sich das Eigenschaftsspektrum noch beträchtlich erweitern. Dazu gehört die Steigerung der Hydrophobizität (Reduktion der Wasserbenetzbarkeit) oder aber auch das genaue Gegenteil, die Steigerung der Benetzbarkeit mit Wasser (Hydrophilie).

Alles in allem steht DLC für eine innovative Oberflächentechnik mit herausragenden Eigenschaften.

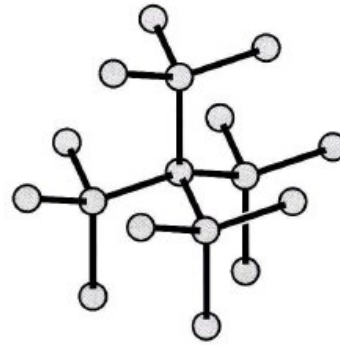
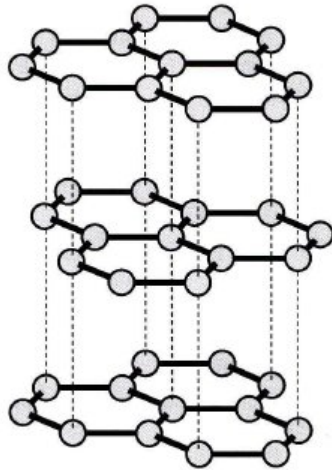


Abb. 1

Kristallgitter von Graphit

Kristallgitter von Diamant

Das Kristallgitter bestimmt die wesentlichen Materialeigenschaften, wie z.B. Härte, Elastizität und Dichte.

Beim **Graphit** ordnen sich um jedes Kohlenstoffatome drei weitere Atome an, wobei die vier Atome in einer Ebene liegen (Abb. 1, links). Es bildet sich so ein Aufbau von aus Sechsecken bestehenden Atomlagen, die aufgrund eines geringen Atomabstandes (0,142 nm) eine sehr hohe innere Festigkeit besitzen. Zwischen den Atomlagen befindet sich jedoch ein relativ großer Abstand (0,333 nm). Die Atomlagen können daher untereinander bei Einwirken von äusseren Kräften leicht verschoben werden. Diese Gleitebenen sind verantwortlich für die weiche, schmierende Wirkung von Graphit. Die dem Kristallgitter von Graphit zugehörigen Atombindungen (insgesamt jeweils 3) kennzeichnet man mit der Bezeichnung „ sp^2 “: Es liegt eine sp^2 -Hybridisierung vor.

Beim **Diamant** bildet jedes Kohlenstoffatom mit vier benachbarten Atomen eine tetraederförmige Anordnung (Abb. 1, rechts). Bei dieser räumlichen Anordnung sind alle Atomabstände gleich gering (0,154 nm). Es wirken daher sehr hohe Bindungskräfte zwischen den Atomen, und zwar in allen Raumrichtungen. Daraus resultiert die hohe Festigkeit und die extreme Härte des Diamanten. Die dem Kristallgitter von Diamant zugehörigen Atombindungen (insgesamt jeweils 4) kennzeichnet man mit der Bezeichnung „ sp^3 “: Es liegt eine sp^3 -Hybridisierung vor.

Diamantähnlicher Kohlenstoff („Diamond-Like Carbon“ DLC) besteht aus einer Mischung von sp^3 - und sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff und ist gekennzeichnet durch eine amorphe Struktur. In dieses Kohlenstoffnetzwerk können auch Fremdatome wie Wasserstoff, Silizium oder Fluor eingebaut sein. In Abb. 2 sind schematisch die Netzwerke von zwei verschiedenen amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten dargestellt.

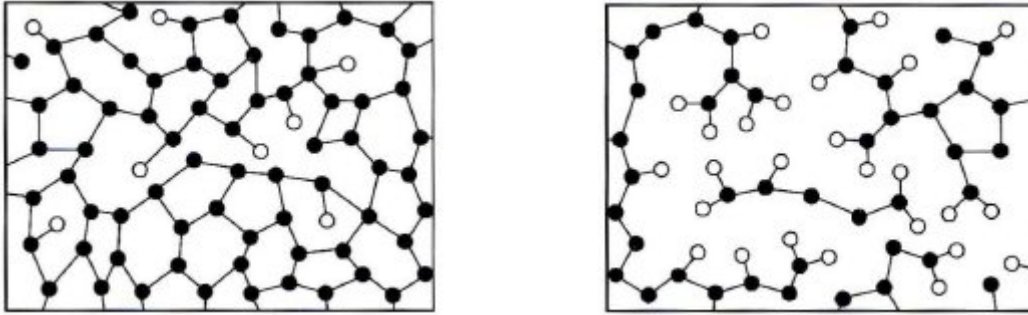


Abb. 2 Schematische Darstellung der Netzwerke von amorphen Kohlenstoffschichten (zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen Netzwerke).
 schwarz: Kohlenstoffatome
 weiß: Wasserstoffatome
 links: stark vernetzt, Wasserstoffanteil 15 At.% bis 25 at.%, harte Schicht
 rechts: gering vernetzt, Wasserstoffanteil 30 At.% bis 50 at.%, weiche Schicht
 Ein a-C:H Kohlenstoffnetzwerk der Dichte 1,7 g/cm³ enthält typisch sp² und sp³ koordinierten Kohlenstoff mit 65 bzw. 20 Prozentpunkten.

Auf dieser Basis ist eine systematische Einteilung der Kohlenstoffschichten – wie in den Richtlinien VDI 2840 „Kohlenstoffschichten: Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften dargestellt – möglich. Einer vereinfachten graphischen Darstellung dieser Zusammenhänge dient das sogenannte Kohlenstoff-Phasendiagramm (Abb. 3).

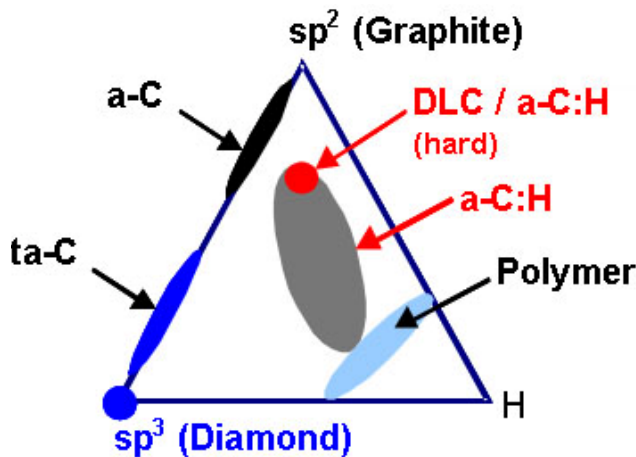


Abb. 3 Kohlenstoff-Phasendiagramm.

Das Phasendiagramm wird aufgespannt durch die Eckpunkte „sp²“, „sp³“ und „H“ deren jeweilige Mischungsverhältnisse die Schichteigenschaften festlegen.

Im Einzelnen bedeuten:

- ta-C tetraedrisch koordinierte (sp³), wasserstofffreie Kohlenstoffschicht
- a-C wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschicht
- a-C:H wasserstoffbeladene amorphe Kohlenstoffschicht

Quelle: FhG-IST, Braunschweig

Die PlascoTec – DLC-Schichtsysteme liegen in der grau markierten Zone (Abb. 3). Die genaue Positionierung hängt von dem geforderten Einsatzbereich/Belastungsprofil ab und ist wichtiger Bestandteil des PlascoTec Prozeß-Know-How.

Beschichtungsverfahren

Das technische Interesse an diamantähnlichen Kohlenstoffschichten ist begründet durch deren aussergewöhnliches, generelles Eigenschaftsprofil und den Umstand, daß die jeweiligen Schichteigenschaften in weiten Grenzen durch das Depositionsprinzip und die dabei verwendeten Abscheideparameter eingestellt werden können. In der PlascoTec GmbH wird bevorzugt das PECVD/PACVD-Verfahren eingesetzt. Dieses erfordert eine Plasmaanregung der Gasphase durch die Einkopplung von gepulster Gleichspannung („pulsed dC“), mittelfrequenter (KHz-Bereich) oder hochfrequenter (MHz-Bereich) Leistung. Aus Gründen einer maximierten Prozeßvariabilität bei unterschiedlichen Werkstückgeometrien und Beladungsdichten hat sich zudem die Einkopplung von gepulster Gleichspannung bewährt.

Abb. 4 verdeutlicht ein typisches PECVD/PACVD-Anlagenprinzip, wie es in ähnlicher Form auch bei der PlascoTec GmbH eingesetzt wird.

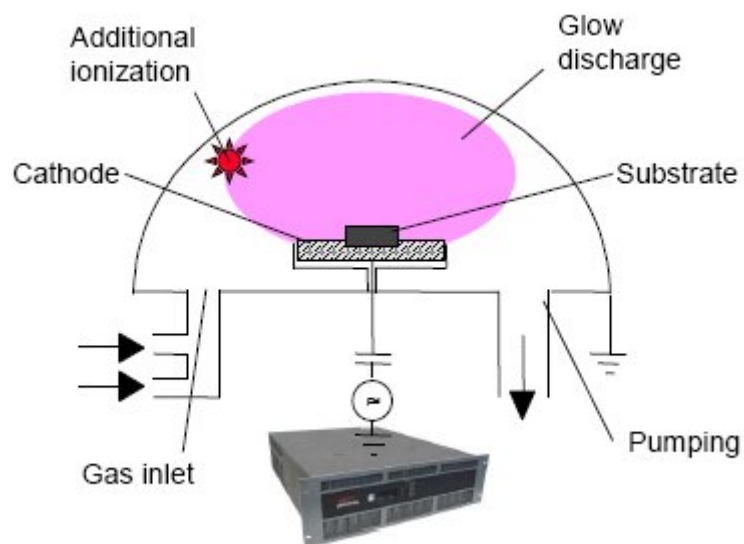


Abb. 4

Prinzipdarstellung einer PECVD/PACVD – DLC-Beschichtungsanlage
(Quelle: FhG-IST, Braunschweig)

Typische Prozeßparameter:

Substrat/Werkstück	dC-gepulst (100 ... 300 KHz)
Leistungsdichte (am Substrat)	0,1 ... 0,5 W/cm ²
Verwendete Gase	Ar, H ₂ , O ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , ...
Prozeßdruck	1 ... 100 Pa
Depositionsrate	1 ... 2 µm/h

Diese Technologie führt zu a-C:H – Schichten, in die je nach Bedarf auch Fremdatome eingebaut sein können.

Die Abscheidetemperaturen liegen typisch deutlich unter 150°C. Gefüge- und Dimensionsänderungen der zu beschichtenden Werkstoffe (metallisch, hoch- und niedrig legierte Edelstähle, ...) sind ausgeschlossen.

Schichteigenschaften

Die nachfolgend tabellarisch aufgelisteten Daten beziehen sich auf unsere DLC-Schichtsysteme PlascoDUR und PlascoSAM.

	PlascoDUR	PlascoSAM
Chemische Zusammensetzung	80 ... 85 at% Kohlenstoff 15 ... 20 at% Wasserstoff	45 ... 60 at% Kohlenstoff 15 ... 20% Wasserstoff 15 ... 20 at% Silizium 10 ... 15 at% Sauerstoff
Struktur	amorph	amorph
Abscheidetemperatur	< 150°C	< 150°C
Härte	25 ... 35 GPa	7 ... 9 GPa
Eigenspannungen	Druckeigenspannungen ca. 1 GPa	Druckeigenspannungen < 1 GPa
Reibkoeffizient trocken gegen Stahl	< 0,2	< 0,6
Abrasiveverschleiß (Al₂O₃)	etwa um den Faktor 200 niedriger verglichen mit 100Cr6 (62 HRC)	etwa um den Faktor 3 ... 4 niedriger verglichen mit 100Cr6 (62 HRC)
Oberflächenenergie	ca. 40 mN/m	ca. 24 mN/m (Wasserkontaktwinkel 95 ... 100°)
Temperaturstabilität	350 ... 400°C an Luft	450 ... 500°C an Luft
Typ. Schichtdicken	einige µm, subµm-Bereich möglich	einige µm subµm-Bereich möglich

Chemische Inertheit (Säuren, Basen, Lösungsmittel)	exzellent	exzellent
Korrosionsbeständig- keit	exzellent	exzellent
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$2 \dots 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$2 \dots 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit	ca. $10^{-2} \text{ W/cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ca. $10^{-2} \text{ W/cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Elektrischer Widerstand, spezifischer	$10^6 \dots 10^{12} \Omega \text{cm}$	$10^6 \dots 10^{12} \Omega \text{cm}$
Dielektrische Konstante	2 ... 3	2 ... 3
Elektrische Durchschlagspannung	100 ... 200 $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$	100 ... 200 $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$
Optischer Brechungsindex	2,0	1,87

Beschichtbare Werkstoffe und tolerable Bauteilgeometrien

DLC-Schichten können auf eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien aufgebracht werden, sofern diese mit dem für die Erzeugung von DLC notwendigen Vakuum kompatibel sind (Ausgasungen!). Verfahrensbedingt (PECVD) sollten alle zu beschichtenden Bauteile elektrisch leitfähig sein. Nur so kann der zum Aufbau der PlascoTec – DLC-Schichten erforderliche Beschuß der Bauteiloberflächen mit energetischen Plasmaionen sichergestellt werden. Eine Ausnahme von dieser Regel gilt für dünne isolierende Schichten (Dicke einige Millimeter), die sich mit diesem Verfahren ebenfalls beschichten lassen.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist auch noch das Aspektverhältnis bei Vertiefungen oder Bohrungen in dem zu beschichtenden Bauteil. Ist dieses Aspektverhältnis, das durch das Verhältnis von Tiefe zu Durchmesser etwa einer Bohrung definiert ist, größer als 1, ist nicht mehr mit einer gleichmäßigen Beschichtung „in die Tiefe“ zu rechnen. Dies gilt einschränkend auch, wenn die Dimensionen einer Vertiefung weniger als das 2-fache der Ausdehnung der druck- und gasabhängigen Plasmarandschicht ist.

Die aus der Plasmaphysik bekannte Plasmarandschicht umschließt die zu beschichtenden Bauteile wie eine zweite Haut und stellt so einen allseitigen Beschuß der Oberfläche von Bauteilen (auch mit komplexer Geometrie) sicher. Eine Bewegung der Bauteile im Plasma ist nicht erforderlich. Die aufwachsende und unter starken kompressiven Spannungen stehende DLC-Schicht muß auf der

Bauteiloberfläche „verankert“ werden. Die Wirksamkeit dieser Verankerung hängt ganz wesentlich von dem verwendeten Bauteil-Werkstoff und der Sauberkeit der Bauteiloberfläche ab. (Rest) Verunreinigungen mit Ölen, Fetten, Silikonen, fluorhaltigen Chemikalien, Rost, Oxiden etc. sind unbedingt zu vermeiden.

Einsatzbereiche

(Auswahl)

	PlascoDUR	PlascoSAM
Drucksensoren	X	
Hydraulik- und Pneumatik-Komponenten	X	
Ventile	X	
Dichtungen	X	
Mikromechanische Komponenten	X	
Medizintechnische Ausrüstungen	X	
Spritzgußformen		X
Siegelwerkzeuge		X
Rührarme (Mischer)		
Lebensmittelindustrie		X
Optische Sensoren (IR)		X
Farbdispenser, Inkjets		X

Glossar

<i>amorph</i>	Festkörperzustand mit regelloser Anordnung der Atome bzw. Moleküle
<i>Beschichtungstemperatur</i>	Temperatur des Bauteils während der Beschichtung
<i>chemische Gasphasenabscheidung</i>	ein Beschichtungsverfahren, bei dem Feststoffe aus einer Gasphase chemisch abgeschieden werden. Zwei oder mehrere gasförmige Komponenten umströmen das zu beschichtende Werkstück bei Beschichtungstemperaturen von 800°C bis 1050°C. Die Gaskomponenten werden unter Einbezug der Werkstückoberflächen zur Reaktion gebracht und bilden auf diesen Oberflächen fest haftende Schichten.
<i>CVD</i>	Abkürzung für englisch: „Chemical vapor deposition“ -> chemische Gasphasenabscheidung.
<i>Diamant</i>	eine kristalline Form des Kohlenstoffs. Die Atome sind sp ³ -hybridisiert.
<i>Diamond-like-carbon</i>	aus dem Englischen (diamantähnlicher Kohlenstoff), Bezeichnung für die amorphen Kohlenstoffschichten. DLC
<i>DLC</i>	Abkürzung für „Diamond-like-carbon“.
<i>Dünnschicht</i>	Beschichtung mit einer Schichtdicke von üblicherweise weniger als 20 µm.
<i>Gasphase</i>	gasförmiger Zustand, bezeichnet bei CVD- und PVD-Beschichtungsprozessen auch die gasförmigen Stoffe, die das Substrat umgeben.
<i>Kohlenstoffschicht</i>	Beschichtung, die zu einem überwiegenden Teil aus dem chemischen Element Kohlenstoff bestehen.
<i>modifiziert</i>	bezeichnet Kohlenstoffschichten, die zusätzliche nichtmetallische Elemente enthalten.
<i>PA</i>	Abkürzung für „plasma activated“ und „plasma assisted“, englische Bezeichnung für plasma-unterstützt.
<i>PE</i>	Abkürzung für „plasma enhanced“, englische Bezeichnung für plasma-unterstützt.

<i>physikalische Gasphasenabscheidung</i>	ein Beschichtungsverfahren, bei dem das Beschichtungsmaterial aus einer Schmelze (Verdampfen) oder einem Feststoff atomar in die Gasphase überführt wird.
<i>Plasma</i>	Gas, in dem ein Teil der Atome/Moleküle in Ionen (positive oder negative) und negative Elektronen zerlegt ist.
<i>Plasmapolymerschicht</i>	polymere Kohlenstoffschicht, die mehr als 40 at% Wasserstoff enthält und mit plasma-unterstützten Beschichtungsverfahren abgeschieden wird.
<i>plasma-unterstützt</i>	ergänzende Bezeichnung für Beschichtungsprozesse, die eine Anregung der Gasphase durch ein Plasma erfordern.
<i>PVD</i>	Abkürzung für englisch: „physical vapor deposition“; physikalische Gasphasenabscheidung.
<i>Sputtern</i>	auch: Aufstäuben / Zerstäuben, ein PVD-Verfahren.
<i>sp²-Hybridisierung</i>	Ausprägung der Elektronenzustände von kovalent gebundenen Festkörpern, bei denen jedes Atom mit drei weiteren angeordnet ist; die drei Atome liegen dabei in einer Ebene; <i>s</i> und <i>p</i> bezeichnen Elektronenorbitale.
<i>sp³-Hybridisierung</i>	Ausprägung der Elektronenzustände von kovalent gebundenen Festkörpern, bei denen jedes Atom mit vier weiteren in räumlicher Form tetraedrisch angeordnet ist; <i>s</i> und <i>p</i> bezeichnen Elektronenorbitale.
<i>Substrat</i>	zu beschichtendes Werkstück.
<i>tetraedrisch</i>	in Tetraederanordnung.
<i>Vakuum</i>	Gasdruck unterhalb des atmosphärischen Druckes.

Verwendete Quellen

1. PlascoTec GmbH, intern
2. VDI-Richtlinie 2840 (Nov. 2005)
„Kohlenstoffschichten: Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften“
3. Fraunhofer-Institut für Schicht- und Ionentechniken, FhG-IST, Braunschweig