

Schlussbericht

zum FuE-Vorhaben, FKZ-Nr. 50 RT 0203,

im Rahmen des FIRST Chance-Programms des DLR im Auftrag des BMBF
Bearbeitungszeitraum vom 01.04.2002 bis 30.09.2004

Maßgeschneiderte Beschichtungen von Innenflächen mittels PLD

Institutsleiter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Eckhard Beyer

Projektleiter:

Dipl.-Phys. Peter Gawlitza

Telefon: 0351/ 2583 431

Telefax: 0351/ 2583 314

E-mail: peter.gawlitza@iws.fraunhofer.de

Mitarbeiter:

Dipl.-Phys. T. Böttger

Dr. rer. nat. S. Braun

Dipl.-Ing. K. Jacob

Dipl.-Ing. M. Leonhardt

Dr. rer. nat. B. Schöneich

Dipl.-Ing. H. Schulz

Fraunhofer-Institut

Werkstoff- und Strahltechnik

Winterbergstraße 28

D-01277 Dresden

März 2005

Inhalt

1	Zusammenfassung	5
2	Aufgabenstellung	10
3	Einleitung/Motivation	11
4	Methodisches zur Schichtcharakterisierung	13
4.1	Verfahren zur Schichtdickenbestimmung	13
4.1.1	Röntgenreflektometrie (XRR)	13
4.1.2	Optische Interferometrie	14
4.1.3	Tastschnittmessungen	16
4.2	Schicht-Eigenspannungsbestimmung mittels Biegebalken-Methode	16
4.3	Bestimmung des E-Modul mittels Laser-Akustik	21
4.4	Bestimmung des sp ² - und sp ³ -Gehalts von DLC-Schichten mittels Raman-Spektroskopie	23
4.5	Bestimmung optischer Konstanten mit spektraler Ellipsometrie	24
4.6	Charakterisierung des Reibverhaltens (Tribotest)	24
5	Erweiterung und Charakterisierung der Anlagenhardware	25
5.1	Charakterisierung des Verdampfungs-Lasers HAAS LAY1000M	25
5.2	Laseransteuerung zur Synchronisierung der Laser HAAS LAY1000M und Continuum NY82S-10	28
5.3	Optikaufbau der PLD-Innenbeschichtungsanlage	30
6	Weiterentwicklung des Designs der ZrO₂-Wärmedämmschichten	37
6.1	Eigenspannungen an WDS hergestellt mit µs-PLD	37
6.2	Eigenspannungen an WDS hergestellt mit ns-PLD	40
6.3	Wärmedämmschichten hergestellt mit kombinierter µs- und ns-PLD	41
6.3.1	Prozessfotos	41
6.3.2	Übersicht Beschichtungen	44
6.3.3	Reduktion der Eigenspannungen durch alternierenden Betrieb von Laserverdampfung und –ablation	45

6.3.4	Reduktion der Eigenspannungen durch synchronen Laserbetrieb	46
6.4	Schichtmorphologie / Partikelbildung	48
7	Entwicklung von Schichtsystemen zum Verschleißschutz	52
7.1	Einleitung	52
7.2	Vorarbeiten – C/C-Multischichten für Röntgenoptiken	54
7.3	Übersicht über die Experimente zur DLC-Abscheidung	56
7.4	Eigenschaften von mittels ns-PLD abgeschiedenen Kohlenstoffschichten	58
7.4.1	Schichteigenspannungen	58
7.4.2	E-Modul	59
7.4.3	Dichte	61
7.4.4	Verhältnis von sp ² - und sp ³ -Bindungsanteil	62
7.4.5	Optische Konstanten n(λ) und k(λ)	63
7.4.6	Reibverhalten (Tribotest)	66
7.4.7	Eigenschaften von DLC-Schichten mit Dicken größer 0,5 μm	68
7.4.8	Schichtabscheidungen mit λ = 355 nm (Nd:YAG-Laser, 3 rd harmonic)	74
7.4.9	Schichtabscheidungen mit λ = 193 nm (ArF-Laser)	77
7.5	Abscheidung von Kohlenstoffschichten mit Laser-Verdampfung	77
7.5.1	Übersicht Beschichtungen	78
7.5.2	Charakterisierungsergebnisse	80
7.6	Abscheidung von Kohlenstoffschichten mit synchronisierter ns- und μs-PLD	83
7.6.1	Übersicht Beschichtungen	83
7.6.2	Charakterisierungsergebnisse	84
7.7	Untersuchungen zum Ablations- und Verdampfungsverhalten von Al ₂ O ₃ und TiC	87
7.7.1	Charakterisierungsergebnisse an Al ₂ O ₃ -Schichten	88
7.7.2	Charakterisierungsergebnisse an TiC-Schichten	88
8	Ergebnisse der Schichtabscheidung von Edelstahl und Hartmetallen	89
8.1	Allgemeines	89
8.2	Eigenspannungsuntersuchungen	91
8.3	Strukturuntersuchungen von V2A-Schichten auf Kunststoff	92
9	Beschichtungen für industrielle Anwendungen	94
9.1	ZrO ₂ -Wärmedämmschichten für Sensoren	95
9.2	Wärmedämmung und Verschleißschutz für Strangpresswerkzeuge	98
9.3	Anwendung von DLC als Schutzschichten für EUV-Optiken	99

9.4	Abscheidung von DLC auf mechanische Spannelemente	103
9.5	Abscheidung von V2A auf Kunststoff	104
9.6	V2A-Beschichtungen in PVC-Kunststoffrohren mit kleinem Innendurchmesser	105
9.7	Ag- und Cu-Beschichtungen in flexiblen PE-Rohren	106
10	Literatur	108
11	Veröffentlichungen und Vorträge	110

1 Zusammenfassung

Inhalt der hier beschriebenen Arbeiten war die Überführung des speziell für die Aufbringung von Wärmedämmschichten (WDS) auf die Innenwände von Triebwerksbrennkammern entwickelten Beschichtungsverfahrens der Puls-Laser-Deposition (PLD) auf „terrestrische“ Einsatzgebiete des Wärmedämm- und Verschleißschutzes.

Arbeitsschwerpunkte des Vorhabens waren sowohl grundlegende Untersuchungen des Verhaltens gängiger Materialien dieser Anwendungsgebiete unter den Prozessbedingungen der PLD-Innenbeschichtung, als auch die Umsetzung der Beschichtungskonzepte an realen Bauteilen mit komplexen Strukturen, um exemplarisch die Leistungsfähigkeit des Verfahrens demonstrieren zu können.

Zur Weiterentwicklung der vorgesehenen Schichtsysteme speziell hinsichtlich der Gefügeeigenschaften durch simultane Kombination der Laserablation (Verdampfung unter Plasmabildung) und Laserverdampfung (thermische Verdampfung) sind hardwaretechnische Erweiterungen der PLD-Innenbeschichtungsanlage eingeführt worden. Dies betraf sowohl den Bau einer Ansteuerung zur Lasersynchronisation als auch den Aufbau einer Optikeinheit (Einkoppelfenster, Fokussierungslinsen, ggf. Schutzgläser gegen Bedampfung), die beide Laser gleichzeitig auf das Target führen kann. Kapitel 5 dieses Berichtes gibt einen Überblick über die verwendete Beschichtungsanlage und die technischen Erweiterungen für die Projektbearbeitung.

Aus den Erfahrungen der WDS-Entwicklung für Raketenbrennkammern ist bekannt, dass sich die Schichthaftungseigenschaften bei variierenden Bedingungen der Laserverdampfung empfindlich ändern können. Dieses Verhalten wird durch verschiedene Wachstumsbedingungen bei den jeweiligen Energieeinträgen verursacht, welche u. a. auch mehr oder weniger starke Schichteigenspannungen induzieren.

Ein zentraler Punkt der hier vorgestellten Arbeiten sowohl für Wärmedämmschichten als auch für die Systeme des Verschleißschutzes, war demnach die Untersuchung der wesentlichen Einflussfaktoren auf die Schichteigenspannungen sowie deren Reduktionsmöglichkeiten durch geeignete Verfahrenkombination von Ablation und Verdampfung. Im Rahmen von Eigenspannungsuntersuchungen ist die Biegebalkenmethode in der Variante mit röntgenografischer Vermessung von Netzebenen des einkristallinen Materials des Biegebalkens weiterentwickelt und seine Genauigkeit verbessert worden.

Die in Kapitel 4 näher beschriebene Methode weist einen typischen Fehler von deutlich unter 5 % auf, was im Vergleich zu Standardverfahren (z. B. Vermessung der Ablenkung eines Laserstrahls) eine Verbesserung darstellt (Fehler typischerweise im Bereich 5-10 %).

Im Fokus der Untersuchungen der ZrO₂-Wärmedämmschichten (Kapitel 6 dieses Berichtes) lag die gezielte Eliminierung der Schichteigenspannungen sowie die Untersuchung des Schichtgefüges der dabei entstehenden WDS. Durch Kombination der Zugspannung erzeugenden Laserverdampfung mit der für Druckspannungen verantwortlichen Laserablation konnten nahezu spannungsfreie ZrO₂-Schichten bis zu Dicken von 20 µm auf polierte Si-Wafer abgeschieden werden, wobei sowohl alternierende Einzelschichten als auch synchron deponierte Mischschichten erzeugt wurden. Im Vergleich zum bisherigen Vorgehen stellt diese Dicke eine Steigerung um fast eine Größenordnung dar.

Die Kombination von beiden Beschichtungsvarianten der Laserverdampfung und Laserablation mit den zugehörigen Zug- und Druckeigenspannungen ermöglicht folglich den Aufbau eines Mischgefüges oder auch von Multischichtstrukturen mit effektiv sehr geringen Eigenspannungen. Ebenso können auf diese Weise gezielt Spannungsgradienten in die Schicht eingebaut werden, um z. B. während des realen Bauteileinsatzes auftretenden thermo-mechanischen Belastungen entgegenzuwirken.

Im synchronen Betrieb beider Laser wurde weiterhin eine starke Veränderung der Dropletcharakteristik hin zu mehr und kleineren Mikropartikeln festgestellt. Gleichzeitig wird die bei der Verdampfung beobachtete Aufrauung der Targetoberfläche abgeschwächt, da der Ablationslaser offenbar glättend wirkt. Bei gleichzeitiger Pulsauslösung und Fokussierung in einen Punkt auf dem Target wurde eine Wechselwirkung beider Beschichtungsprozesse beobachtet. Als Ursache wird hier die Absorption des VerdampfungsLasers im Ablationsplasma gesehen, wodurch die Verdampfung abgeschwächt und das Plasma stärker aufgeheizt wird.

Untersuchungen zu den Beschichtungsmöglichkeiten mit dem kombinierten PLD-Verfahren für Systeme des Verschleißschutzes wurden für diamantähnlichen, wasserstofffreien Kohlenstoff (DLC, speziell ta-C), Al₂O₃ und TiC durchgeführt (Kapitel 7 dieses Berichtes).

Aufbauend auf Erfahrungen aus früheren Projekten zur Abscheidung des ta-C mittels PLD [2] und mit dem Bewusstsein, dass häufig hohe Härte und hohe Eigenspannungen unmittelbar miteinander verknüpfte Schichteigenschaften sind, wurde in diesem Projekt schwerpunktmäßig die Übertragung der DLC-Abscheidung auf die Innenbeschichtung von Komponenten, sowie die Reduktion der Schichteigenspannungen bearbeitet.

Dabei wurden wichtige Eigenschaften von Hartstoff- und Verschleißschutzsystemen, wie Dichte, E-Modul, Eigenspannungen und tribologische Kennwerte in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen charakterisiert.

Die Schichthärte der erzeugten Kohlenstoffschichten wurde indirekt durch Bestimmung des E-Moduls ermittelt. Die gefundenen Höchstwerte des E-Moduls lagen im Bereich von 500 GPa, was etwas geringer ist als bei DLC-Beschichtungen auf Außenkonturen, z. B. mit standardmäßig eingesetzten Bogentechnologien (500 .. 600 GPa). Der Einsatz von Laserwellenlängen im UV-Bereich (z. B. ArF-Laser 193 nm) gestattet ohne weiteres die Abscheidung noch härterer DLC-Schichten. Entsprechende Tests sind durchgeführt worden und erbrachten bei vergleichsweise geringen Laser-Leistungsdichten E-Moduli von knapp 700 GPa.

Die Absolutwerte der Schichteigenspannungen der mittels Laserablation abgeschiedenen Schichten betragen 0,5 bis etwa 2,0 GPa (Druckspannungen), was am unteren Rand des Spektrums konventioneller DLC-Schichten liegt. Als Ursache der bei steigender Leistungsdichte sich erhöhenden Druckspannungen müssen die hohen Teilchenenergien während des PLD-Prozesses angesehen werden, die andererseits aber auch zur Bildung eines hohen sp³-Anteils der Kohlenstoffbindungen notwendig sind.

Die rotierende Substratanordnung erzeugt durch den sich ständig ändernden Auftreffwinkel der C-Teilchen weiterhin eine Art Kohlenstoff/Kohlenstoff-Multischicht mit alternierenden Bereichen höherer und geringerer Dichte (nachweisbar mit XRR). Diese Multischicht-Struktur ist auch für die relativ moderaten Beträge der Eigenspannungen verantwortlich.

An den mittels Laserverdampfung aufgebrauchten Kohlenstoffschichten wurden dagegen Zugspannungen im Bereich bis etwa 700 MPa ermittelt, die aufgrund der raschen Abkühlung des Dampfes auf der relativ kalten Substratoberfläche entstehen. Prinzipiell erscheint damit der Einbau verdampfter Zwischenschichten bzw. die simultane Abscheidung mit Verdampfung und Ablation als Mittel der Eigenspannungsreduzierung als geeignet. Als wesentlicher, vor allem technologischer Gesichtspunkt bei der Laser-Verdampfung von Kohlenstoff musste die gleichzeitige Bedampfung der Fokussieroptik erkannt werden. Diese Beschichtung wirkt bereits ab einigen zehn Nanometern Schichtdicke für die 1064 nm Wellenlänge des VerdampfungsLasers stark absorbierend und erschwert damit eine stabile Langzeitverdampfung.

Die synchronisierte Laserablation und -verdampfung von Kohlenstoff senkt die Eigenspannungen der Schichten zwar, die Werte des E-Moduls und damit der Schichthärte fallen dabei aber stärker als bei den entsprechend bei geringerer Leistungsdichte geführten Versuchen reiner ns-PLD.

Da die Verdampfungsrate von Kohlenstoff für die in der Innenbeschichtungsanlage vertretbaren Pulsenergien sehr gering ist, andererseits die „konventionelle“ PLD wegen der ausgezeichneten Absorption des Laserlichtes gerade für Kohlenstoff bei moderaten Leistungsdichten sehr hohe Beschichtungsraten aufweist, bringt auch unter dem Aspekt der Ratensteigerung die Kombination beider Verfahren keinen größeren Vorteil. In Anbetracht der doch erheblichen technologischen Schwierigkeiten für den rein thermischen Verdampfungsprozess hinsichtlich Stabilisierung der Verdampfungsrate und Bedampfungsschutz für die Fokussieroptik erscheint die Verfahrenskombination von ns- und μ s-PLD für den Anwendungsfall der DLC-Beschichtung nur eingeschränkt geeignet.

Vielversprechender sollte hier der Multischichtansatz mit alternierenden C-Schichten verschiedener Härte und Dichte sein, wie er mit reiner ns-PLD abscheidbar ist und beispielsweise auch für technische Hartstoffsysteme (z. B. W/WC) heute schon mit anderen PVD-Verfahren industriell hergestellt wird.

Zum Kohlenstoff vergleichbare Ergebnisse des Ablations- und Verdampfungsverhaltens wurden für TiC gefunden. Auch hier bereitet die Verdampfung technologische Schwierigkeiten, sodass sie nur bedingt zur Reduktion der an diesem System gefundenen sehr hohen Druckeigenspannungen eingesetzt werden kann.

Für die Al_2O_3 -Beschichtungen lässt sich wiederum ein dem ZrO_2 ähnliches Verhalten bei den verschiedenen Versuchsbedingungen der Ablation und Verdampfung feststellen. Die klassische ns-PLD erzeugt Schichten mit moderaten Druckspannungen (ca. -300 MPa), die Laserverdampfung ist mit einer beträchtlichen Ratensteigerung und leichten Zugspannungen (ca. 200 MPa) verbunden. Eine gleichzeitige Kombination des Ablations- und Verdampfungsverfahrens in Analogie zu den Experimenten an ZrO_2 sollte hier den gewünschten Erfolg von nahezu spannungsfreien Schichten erbringen können. Diese Schichten weisen u. a. auch eine hohe optische Qualität auf.

Aufgrund industrieller Anfragen während der Projektlaufzeit wurden die Untersuchungen des PLD-Beschichtungsverfahrens auf metallische Schutzschichtsysteme ausgeweitet (Hartmetalle, Edelstähle).

Aufgrund geringer Absorption und hoher Wärmeleitung der metallischen Targets ergibt sich allerdings bei der Laserverdampfung eine sehr schwache Wechselwirkung des Lasers mit dem zu verdampfenden Material. Daher wurden nur mit konventioneller PLD Schichten mit einigen Mikrometern Dicke abgeschieden und hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert (Kapitel 8 dieses Berichtes).

Parallel zu den methodischen und eher grundlegenden Arbeiten zur Entwicklung von Wärmedämm- und Verschleißschutzschichten wurden im Projektzeitraum eine Reihe von industriell interessierenden Beschichtungsproblemen bearbeitet, die, soweit für die Veröffentlichung geeignet, in Kapitel 9 vorgestellt werden. Die Anfragen dazu ergaben sich durch laufende Kontakte und z. B. nach Vorträgen und Veröffentlichungen zur hier beschriebenen Thematik.

Beschichtungsanwendungen waren u. a.:

- ZrO₂-Wärmedämmschichten für Sensoren
- Wärmedämmung und Verschleißschutz für Strangpresswerkzeuge
- DLC als Schutzschicht für EUV-Optiken
- DLC zum Verschleißschutz für mechanische Spannelemente
- Abscheidung von V2A auf Kunststoff
- V2A-Beschichtungen in PVC-Kunststoffrohren mit kleinem Innendurchmesser
- Ag- und Cu-Beschichtungen in flexiblen PE-Rohren.

Die Anwendungsgebiete der hergestellten Innenbeschichtungen für industrielle Anwendungen umfassten sowohl Wärmedämmung, als auch Verschleiß- und Korrosionsschutz. Weitere Aspekte der Schichtentwicklung waren dabei durch geforderte elektrische, optische oder chemische Eigenschaften gegeben.

Die thematische Bandbreite der Industrieanfragen unterstreicht den Bedarf an hochwertigen Innenbeschichtungen verschiedenster Materialien, die mit konventionellen Verfahren z. T. nicht oder nur sehr eingeschränkt realisierbar sind. Das hier untersuchte Verfahren der PLD-Innenbeschichtung mit den während des Projektes gewonnenen Erfahrungen stellt daher eine interessante Alternative zum Stand der Technik dar.

2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung des Projektes „Maßgeschneiderte Beschichtungen von Innenflächen mittels PLD“ bestand in der Überführung des zur Abscheidung von Wärmedämmschichten in Raketenbrennkammern entwickelten PLD-Innenbeschichtungsverfahrens in andere Einsatzgebiete aus dem Nicht-Raumfahrtbereich.

Dabei sollte vor allem das bisher entwickelte Wärmedämmschichtsystem auf Basis von ZrO_2 für die Anwendung in Bauteilen mit hoher Wärmestrombelastung (z. B. Motorenteile, Turbinenteile wie in Turboladern, Auspuffanlagen) genutzt werden und ergänzend dazu die Entwicklung von Schichtsystemen zum Verschleißschutz am Beispiel der Hartstoffbeschichtungen Al_2O_3 , TiC und ta-C erfolgen.

Im Vordergrund des Interesses stand vor allem die Verfahrensentwicklung der kombinierten ns- und μ s-PLD (Laserablation und Laserverdampfung) für die Innenbeschichtungen von Bauteilen. Die Kombination aus Plasmaprozess und rein thermischer Verdampfung stellt für die Systeme des Wärmedämm- und Verschleißschutzes auf schlecht zugänglichen Innenflächen eine neue Herangehensweise und technologische Herausforderung dar.

Da die im Vorfeld entwickelte Beschichtungstechnologie speziell auf die Anwendung in der Raumfahrt zugeschnitten war, wo die exakte Einhaltung der extremen Anforderungen hinsichtlich Wärmedämmung und Versagenssicherheit im Mittelpunkt stand, Fragen der Wirtschaftlichkeit dagegen eine untergeordnete Rolle spielten, konnten konkrete Anfragen der Industrie aus dem Nicht-Raumfahrtbereich bisher nicht sinnvoll aufgegriffen werden. Durch Entwicklung von Demonstratoren und Machbarkeitsuntersuchungen sollte daher diese neue Technologie zur industriellen Einsatzreife gebracht und das Interesse zukünftiger Anwender gewonnen werden.

Wichtiger Bestandteil des Vorhabens war die Umsetzung der untersuchten Schichtsysteme für Modellbeschichtungen an realen Bauteilen mit komplexen Strukturen, um exemplarisch die Leistungsfähigkeit des Verfahrens demonstrieren zu können. Parallel war die Verkürzung der Beschichtungszeiten, welche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich bestimmen, auf für den industriellen Einsatz interessante Werte anzustreben.

3 Einleitung/Motivation

Die für das hier zu untersuchende neue Verfahren der kombinierten PLD-Schichtabscheidung interessanten Anwendungsfelder liegen naturgemäß auf den Gebieten, auf denen die etablierten Beschichtungsverfahren an ihre Einsatzgrenzen stoßen.

Insbesondere die Innenbeschichtung kleiner Durchmesser, der Einsatz temperaturempfindlicher Substratmaterialien und die Erzeugung sehr glatter Oberflächen zählen zu den Stärken des Verfahrens, mit denen seine Nachteile (z. B. geringe Beschichtungsrate) ausgeglichen werden können [1]. Eine weitere günstige Eigenschaft, speziell für die Synthese diamantartiger Kohlenstoffschichten, ist der große Anteil von Teilchen mit hohen kinetischen Energien im schichtbildenden Plasma. Diese werden für die Ausbildung der sp³-ähnlichen Bindungen in der DLC-Schicht benötigt. [2, 3]

Eine Prinzipskizze des PLD-Innenbeschichtungsprozesses zeigt Bild 3.1.

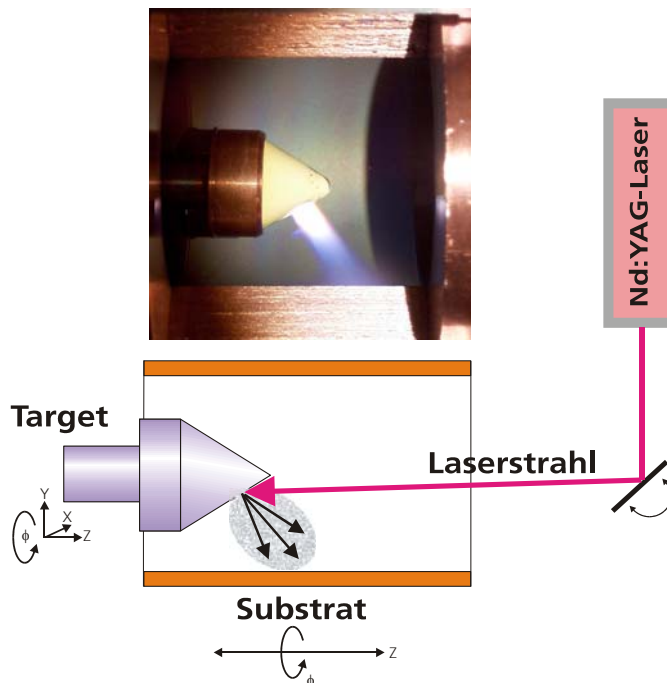


Bild 3.1: Prinzipskizze der Innenbeschichtung mittels PLD mit Prozessfoto (Bild oben). Im Prozessfoto ist eine ZrO₂-Ablation (ns-PLD) abgebildet. Zur Veranschaulichung wurde ein aufgeschnittener Modellzylinder benutzt.

Industriell relevante Beschichtungsverfahren für Wärmedämmschichten auf ZrO_2 -Basis sind das thermische Spritzen und die Elektronenstrahlverdampfung. Mit diesen können bis zu mehrere 100 μm dicke WDS in industriell vertretbaren Zeiten aufgebracht werden. Substratmaterialien sind vorwiegend in Turbinen- und Triebwerksbau relevante hochtemperaturfeste NiCr-Legierungen (z. B. Inconel[®]), im Motorenbau aber auch Stähle und Leichtmetalllegierungen. In [4] werden Arbeiten vorgestellt, die das Thema Wärmedämmschichten auf ZrO_2 -Basis mit Verschleißschutzschichten kombinieren. Hier wurde mittels Elektronenstrahlverdampfung zunächst die ZrO_2 -Wärmedämmschicht aufgebracht und danach über einen Materialgradienten zu einer Al_2O_3 -Deckschicht übergegangen. Durch die Verwendung dieses hochtemperaturfesten Hartstoffs soll der abrasive Verschleiß der WDS bei Abwendung in Gasturbinen verringert werden. Dieses Konzept erscheint auch für die Anwendung bei dem kombinierten PLD-Verfahren interessant und realisierbar.

Beschichtungssysteme aus Hartstoffen, wie die hier zu untersuchenden Materialien Al_2O_3 , TiC und ta-C werden in vielen Bereichen der Industrie als Verschleißschutz und/oder zur Verbesserung von tribologischen Eigenschaften entsprechender Bauteile eingesetzt. Etablierte Beschichtungsverfahren für Verschleißschutzschichten sind u. a. thermisches Spritzen (z. B. Plasma, HVOF) oder plasmagestützte PVD- und CVD-Verfahren wie z. B. Magnetron-Sputtern oder Mikrowellen-CVD.

Je nach Anwendungsfall ergeben sich zu favorisierende Verfahren und Stoffsysteme, um die geforderten Oberflächeneigenschaften wie Härte, Reibungswiderstand oder Temperaturstabilität zu gewährleisten. So lassen sich z. B. mittels thermischen Spritzen sehr vielfältige Hartstoffkombinationen auch bis zu größeren Dicken aufbringen, die Oberflächenrauigkeiten sind aufgrund der Beschichtungspartikelgröße jedoch relativ hoch, was oft zu schlechten Gleiteigenschaften führt.

Die für diese Zwecke vorwiegend eingesetzten kohlenstoffhaltigen Beschichtungen werden meist über plasmagestützte PVD-Verfahren aufgebracht und zeichnen sich durch hohe Härte- und geringe Reibwerte aus. Nachteilig sind hier oft hohe Eigenspannungen der Schichten und damit hohe Delaminationsneigung bzw. nur geringe mögliche Beschichtungsdicken. [5, 6]

Als potentielle Anwendung für das PLD-Verfahren mit seinen weiter oben schon angegebenen Vorteilen kommt daher im Bereich Motorenbau die Innenbeschichtung von Zylinderbohrungen oder Turboladern in Frage (Verschleißschutz in Kombination mit Wärmedämmung), weiterhin auch die verschleißmindernde Innenbeschichtung von Rohren und Leitsystemen der Kunststoff- oder metallverarbeitenden Industrie.

Interessierende Substratwerkstoffe sind vor allem Stähle (Edelstahl, Werkzeugstahl, gehärtete Stähle) sowie Aluminium und Titan-Legierungen (speziell im Motorenbau).

4 Methodisches zur Schichtcharakterisierung

4.1 Verfahren zur Schichtdickenbestimmung

4.1.1 Röntgenreflektometrie (XRR)

Häufigste in diesem Projekt verwendete Methode zur Schichtdickenbestimmung war die Röntgenreflektometrie. Mit dieser können in einem Dickenbereich von ca. 1...200 nm (bei periodischem Aufbau auch höher) Schichten und Schichtsysteme einfach hinsichtlich Dicke, Dichte und Interface- und Oberflächenrauigkeit charakterisiert werden. Voraussetzung dafür sind jedoch polierte Substratoberflächen mit typischen Rauigkeiten unterhalb oder um 1 nm (σ_{rms}). Die hier zu charakterisierenden Schichten wurden daher auf ebenen und hochpolierten Silizium Testsubstraten abgeschieden, die auf den Innenflächen der interessierenden Probengeometrien befestigt waren.

Die zur Schichteigenspannungsbestimmung verwendete Methode der Krümmungsmessung von beschichteten und unbeschichteten Proben (siehe 4.2) verwendet ebenfalls diese Si-Substrate, womit die Schichtdicke daher direkt am gekrümmten Si-Streifen ermittelt werden kann.

Bild 4.1 zeigt ein typisches Röntgenreflektogramm und die zugehörige Simulation am Beispiel einer etwa 110 nm dicken ZrO_2 -Schicht (IR490), die mit konventioneller ns-PLD abgeschieden wurde.

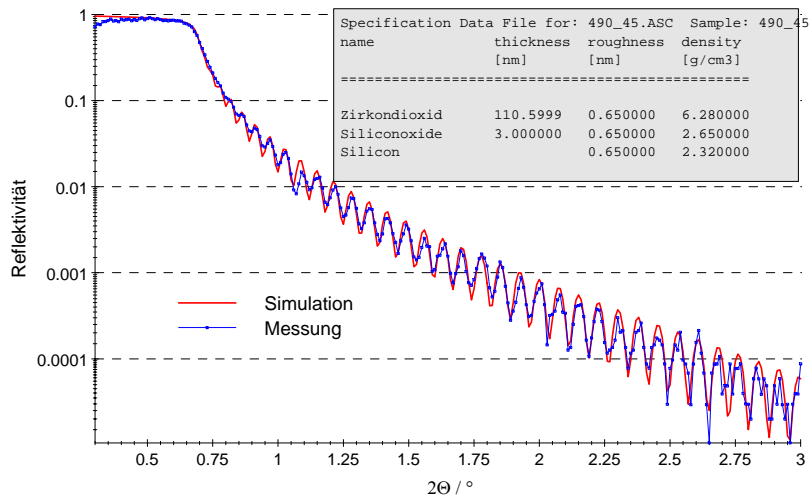


Bild 4.1: Röntgenreflektogramm einer ZrO_2 -beschichteten Si-Probe (IR490) mit Simulation des Schichtaufbaus und Anpassungsergebnissen.

4.1.2 Optische Interferometrie

Für optisch transparente Beschichtungen mit bekanntem Brechungsindex (hier z. B. ZrO_2 oder Al_2O_3) kann speziell bei größeren, der XRR nicht mehr zugänglichen Schichtdicken auf die einfache Methode der Auswertung der Interferenzmuster zurückgegriffen werden. Diese farbigen Muster ergeben sich bei Betrachtung der Probenoberfläche mit weißem Licht. Die Homogenität dieser Muster erlaubt zunächst eine Einschätzung des Dickenverlaufs der Beschichtung, bei Kenntnis des zugehörigen Brechungsindex n auch der Dicke selbst.

In Bild 4.2 sind fotografische Aufnahmen ausgewählter, mit ZrO_2 beschichteter Si-Streifen abgebildet. Für die Streifen 7 und 8 mit größeren Dicken ($d > 2 \mu m$) sind bereits kleine Dickenschwankungen im Prozentbereich durch die verschiedenen Interferenzfarben auflösbar. Ebenfalls sind Bereiche abnehmender Dicke an den Probenenden erkennbar.

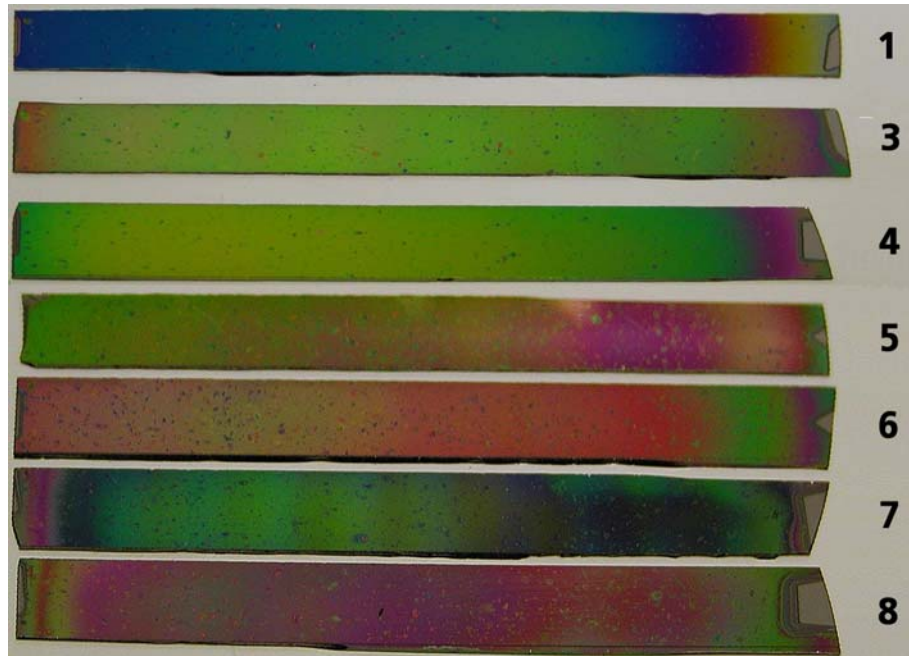


Bild 4.2: Fotografische Aufnahme ausgewählter Si-Streifen nach der Beschichtung mit ZrO_2 . Aus den Interferenzfarben und Farbordnungen lassen sich die Schichtdickenverteilungen bestimmen.

Eine einfachere quantitative Dickenanalyse ermöglicht die Verwendung monochromatischen Lichts. Hier kann durch Auszählen der Auslöschungsordnungen die Schichtdicke mit

$$d = \frac{\left(m - \frac{1}{2}\right)\lambda}{2 \cdot n}, \quad (m = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

bestimmt werden.

λ ist die verwendete Wellenlänge, hier 539 nm (standardisierter Filter am Lichtmikroskop OPTIPHOT), n der Brechungsindex der Schicht und m die Ordnung der jeweiligen Auslöschung.

Einen Vergleich einer monochromatischen und „weißen“ Aufnahme an einer Modellprobe mit stark inhomogener Dickenverteilung zeigt Bild 4.3.



Bild 4.3: Fotografische Aufnahme einer Modellprobe mit stark inhomogener ZrO_2 -Verteilung. Der eingefügte s/w-Streifen stellt die Aufnahmen mittels monochromatischem Lichtmikroskop dar. Anhand der Anzahl der Interferenzordnungen (8 Auslöschungen) lässt sich die Schichtdicke im Verteilungsmaximum mit ca. $1,1 \mu m$ abschätzen.

4.1.3 Tastschnittmessungen

Als dritte Methode der Schichtdickenbestimmung speziell für dicke, nicht transparente Schichten (hier z. B. Kohlenstoff, oder V2A) wurden standardisierte Tastschnittmessungen an Beschichtungskanten verwendet. Weiterhin eignen sich diese Messungen auch zur Abschätzung des Brechungsindex optisch transparenter Schichten (z. B. $n \approx 2$ für ZrO_2 -Bulkmaterial) indem die unter 4.1.2 beschriebenen Interferenzmuster mit den hier gefundenen Dicken verglichen werden. Eine solche Gegenüberstellung des monochromatischen Interferenzmusters einer ZrO_2 -Beschichtungen mit dem Tastschnittprofil zeigt Bild 4.4.

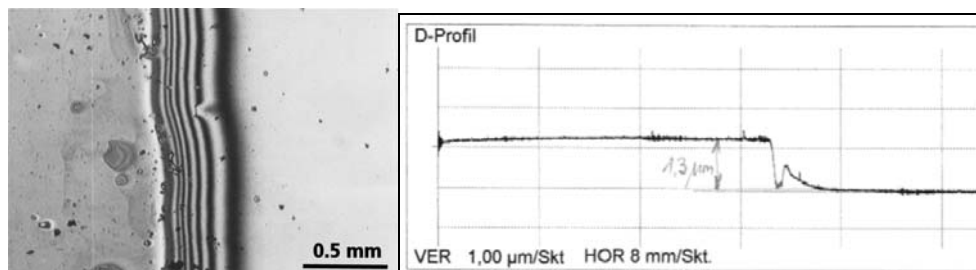


Bild 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahme (mit $\lambda = 539 \text{ nm}$, 9 Auslöschungsordnungen) und Tastschnittprofil der Beschichtungskante einer ZrO_2 -Beschichtung.

4.2 Schicht-Eigenspannungsbestimmung mittels Biegebalken-Methode

Zur Bestimmung der Eigenspannungen der aufgetragenen Beschichtungen wurde die Biegebalkenmethode angewendet. Hierbei wird die Krümmung eines dünnen Streifens (auch komplette Wafer sind üblich) eines Materials mit bekannten elastischen Eigenschaften (meist Silizium) mit und ohne Beschichtung vermessen. Aus der Krümmungsänderung lässt sich dann auf die Eigenspannung der aufgetragenen Schicht schließen.

Unter der Voraussetzung, dass die Beschichtungsdicke d_c sehr viel kleiner als die Substratdicke d_{sub} ist, sowie die Spannungsverteilung in der Schicht konstant und im Substrat linear mit der Dicke verläuft, kann die Schichteigenspannung mit Hilfe der Stoney-Gleichung [7] leicht ermittelt werden:

$$\sigma_c = \left(\frac{E_{sub}}{1 - \nu_{sub}} \right) \frac{d_{sub}^2}{6 \cdot d_c} \left(\frac{1}{R_{nach}} - \frac{1}{R_{vor}} \right). \quad (2)$$

R_{nach} und R_{vor} bezeichnen die Krümmungsradien des Streifens vor und nach der Beschichtung, $\left(\frac{E_{sub}}{1 - \nu_{sub}} \right)$ ist der Biaxialmodul des Substrates.

Für das hier verwendete [100]-orientierte Silizium beträgt dieser Wert 180,5 GPa [8].

Zur Bestimmung der Krümmungsradien sind verschiedene Messverfahren üblich: die direkte Abtastung der Oberflächekontur (mechanische Profilometrie) wird ebenso angewandt wie optische Methoden (z. B. Vermessung der Ablenkung eines reflektierten Laserstrahls).

Bei der mechanischen Profilometrie (Tastschnittverfahren) lässt sich die Radienbestimmung weiter vereinfachen, indem die Länge des Substrates L und die Stärke der Durchbiegung δ benutzt werden (mit $L \gg \delta$):

$$R = \frac{L^2}{8 \cdot \delta} \quad (3)$$

Für die Bestimmung großer Radien ($R > 100$ m) und damit kleiner Durchbiegung aufgrund geringer Eigenspannungen ist damit eine bestimmte Mindest-Streifenlänge notwendig, um mit der durch das mechanische Profilometer vorgegebenen Messauflösung (typisch einige 0,01 μm) noch innerhalb gewisser Fehlergrenzen sichere Aussagen zu gewährleisten.

Um diesen Umstand zu umgehen, auch in Anbetracht der für das zu untersuchende Verfahren der Innenbeschichtung meist rotationssymmetrischer Bauteile ungünstigen Probengeometrie, wurde ein röntgenoptisches Messverfahren verwendet, welches sehr präzise den Oberflächenwinkel an einem Messort direkt bestimmen kann und im Folgenden beschrieben wird.

Krümmungsmessung mittels Röntgendiffraktometrie

Dieses Verfahren beruht auf der Vermessung eines Substratreflexes (Si-(400), $2\Theta = 69,11^\circ$ bei Verwendung von Cu-K α -Strahlung) mittels Röntgenbeugung an den verschiedenen Orten längs des Si-Streifens. Dabei wird die entsprechende Netzebene mittels eines Rocking-Scans bezüglich einfallendem und reflektiertem Strahl ausgerichtet.

Typische Peakbreiten dieser Scans werden durch die verwendete Röntgenoptik (Siemens Diffraktometer D8 mit Doppel-Göbelspiegel-Anordnung [9]) mit ca. $0,02^\circ$ (Θ) vorgegeben. Die Peaklagen können durch Parabelfit oder Schwerpunktsauswertung jedoch bis auf $0,0001$ Grad genau bestimmt werden.

Aus dem Anstieg der gefundenen Winkellagen Θ über dem Messort x lässt sich dann unmittelbar auf den Radius der Probe (lokal an diesem Messort x) schließen:

$$\frac{1}{R(x)} = \frac{d\Theta(x)}{dx} \quad (\text{für } x \ll R) \quad (4)$$

Für einen Radius von $R = 100$ m würde dies eine Winkelverschiebung von ca. $0,0057^\circ$ pro Zentimeter bedeuten. Mit der o. a. Genauigkeit der Peaklagenbestimmung sind folglich auch größere Radien noch sicher auswertbar.

In Bild 4.5 sind exemplarisch drei Rocking-Scans einer beschichteten Probe sowie die gefundenen Peaklagen dargestellt. Zur Sicherung der angestrebten Messgenauigkeit mussten jedoch noch weitere Einflüsse wie Gerätefunktion und Präzision und Reproduzierbarkeit des Auflegens der Probe untersucht werden.

Die Gerätefunktion, d.h. der Einfluss des längs der x-Achse verschiebbaren Probenstischs und der Probenaufgabe selber, wurde durch die Messung von mehreren Streifen jeweils auf der Vorder- und Rückseite ermittelt. Die Differenz beider Messungen ist die tatsächliche Krümmung, das Mittel beider stellt die Gerätefunktion dar. Einen nicht zu vernachlässigenden Anteil dieser Gerätefunktion bildet dabei die Biegung der Probe durch die eigene Gewichtskraft. Daher sind die Untersuchungen mit definierten 2-Punkt-Auflagen für die Streifenproben durchgeführt worden. In Bild 4.6 sind die ermittelten Gerätefunktionen dargestellt, die durch die Vermessung eines unbeschichteten Streifens auf der Vorder- und Rückseite und anschließender Mittelung entstanden sind.

Es ist ein Verlauf mit charakteristischen Maxima und Minima des Anstiegs für alle Auflageabstände erkenntlich, der im Wesentlichen von der Bewegung des Probenstückes hervorgerufen wird. Dem überlagert ist die aus der Schwerkraft des Streifens resultierende Durchbiegung. Der Anstieg ist naturgemäß beim größten Auflagenabstand am geringsten, d. h. die Probe ist zusätzlich zur Messtisch-Gerätefunktion stärker „durchhängend“.

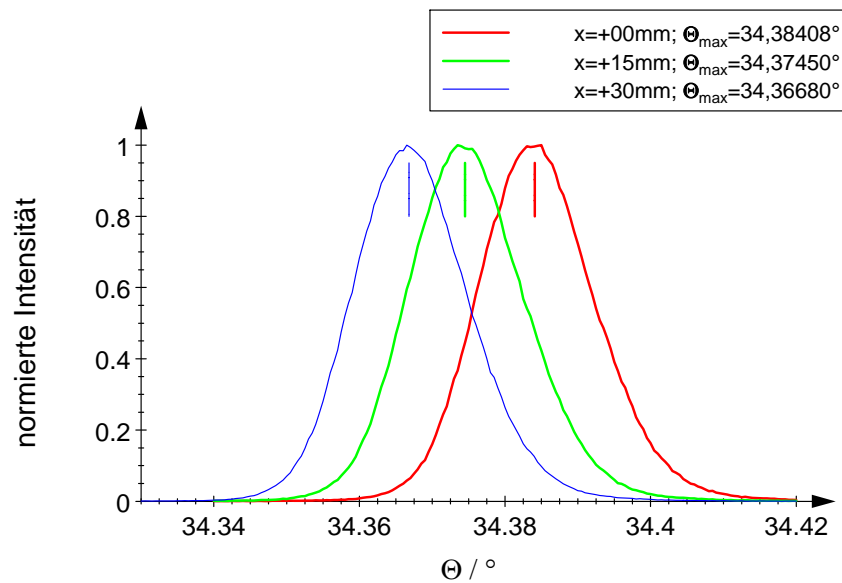


Bild 4.5: Ausgewählte Rocking-Messkurven der Probe IR428 nach der Beschichtung mit eingetragenen Peaklagen

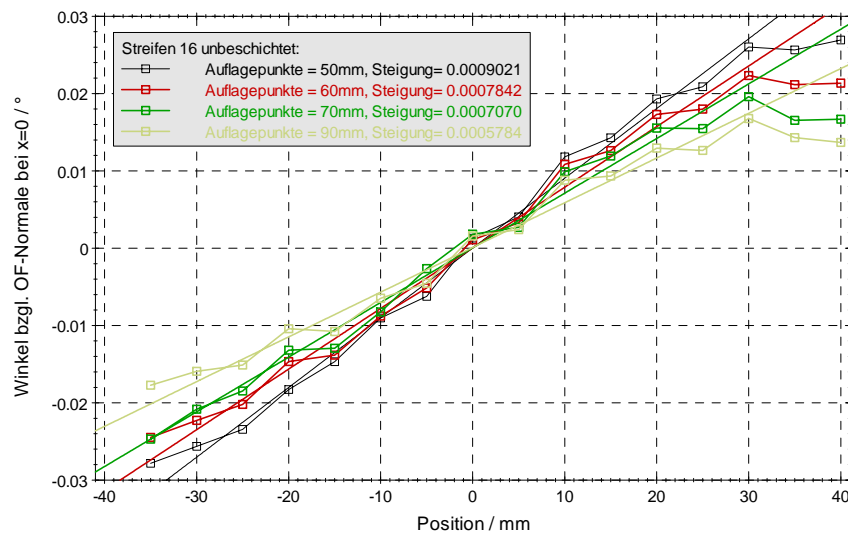


Bild 4.6: Gerätefunktion des Probenstisches und eines Si-Streifens auf der 2-Punkt-Auflage, bestimmt durch Mittelung von Vorder- und Rückseitenmessung des unbeschichteten Si-Streifens. Der Anstieg ist für den Auflagenabstand von 90 mm am kleinsten, d. h. die Probe ist am meisten konkav (d. h. durchhängend).

Durch Einführung der 2-Punktauflage und Vermessung der Streifenbiegung vor und nach Beschichtungsexperimenten konsequent an den gleichen Auflagepunkten konnte der Fehler bei der Bestimmung des Krümmungsradius etwa halbiert werden (typisch 1..2 %, für schwache Krümmungen, d.h. $R > 200\text{m}$ bis ca. 5 %). Insbesondere gilt dies bei schwach gekrümmten Streifen oder solchen mit Vorzeichenwechsel der Krümmungsrichtung durch die Beschichtung.

Bild 4.7 zeigt am Beispiel einer 200 nm dicken Kohlenstoff-Beschichtung die gemessenen Winkellagen sowie den nahezu idealen linearen Verlauf der Differenz zwischen den Messungen des beschichteten und unbeschichteten Zustandes. In diesem Beispiel war der Fehler der Anstiegs- und damit der Radiusbestimmung kleiner 0,5 %.

Die eingeführten Verbesserungen ließen auch für kürzere Teststreifen, wie sie bei typischen Probengeometrien der Innenbeschichtung interessant werden, noch aussagekräftige Eigenspannungsmessungen zu.

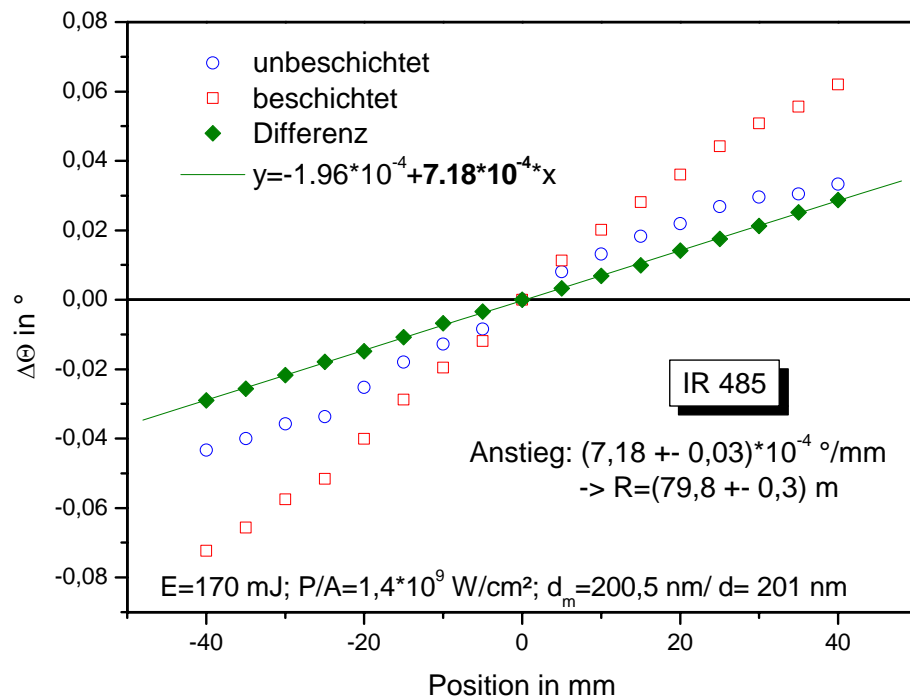


Bild 4.7:

Krümmungsmesskurven der Probe IR485 vor und nach der Beschichtung mit 200 nm Kohlenstoff. Aus der Differenz beider Messungen ergibt sich ein effektiver Krümmungsradius von 79,8 m mit einem Fehler von weniger als einem Prozent. Gut erkennbar ist, dass durch die Differenzbildung die Gerätefunktion eliminiert wird und eine nahezu idealer linearer Verlauf der Streifen-Biegung messbar ist.

4.3 Bestimmung des E-Modul mittels Laser-Akustik

Um Aussagen zur Schichthärte der Kohlenstoffschichten treffen zu können, sind normalerweise bei den hier vorliegenden relativ dünnen Schichten äußerst aufwendige Nano-Indenterversuche notwendig. Auch die Auswertung dieser Eindrücke ist eher kompliziert und fehleranfällig.

Einen relativ schnellen Zugang zu den elastischen Eigenschaften bietet dagegen die Bestimmung des E-Moduls. Aufgrund von Erfahrungen an anderen (dickeren) Schichten (u. a. Kohlenstoff) sind Härte und E-Modul streng aneinander gekoppelt, sodass sich zumindest Relativaussagen zwischen den verschiedenen Schichten und im Vergleich z. B. zum Diamant gewinnen lassen.

Das am IWS entwickelte Verfahren der E-Modul-Bestimmung mittels Laser-Akustik bietet einen sehr einfachen, schnellen und zerstörungsfreien Zugang zu diesen mechanischen Schichteigenschaften. Das Prinzip sowie die Messanordnung des Prüfplatzes „LaWave“ zeigt Bild 4.8.

Mittels eines Stickstoff-Lasers (Pulslänge: 0,5 ns, Pulsenergie: 400 µJ) wird eine akustische Oberflächenwelle initiiert. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Welle ist bei homogenen Materialien nur von E-Modul und Dichte abhängig:

$$c = \frac{0.87 + 1.12\nu}{1 + \nu} \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}}, \quad (\nu \text{ Poissonzahl}) \quad (5)$$

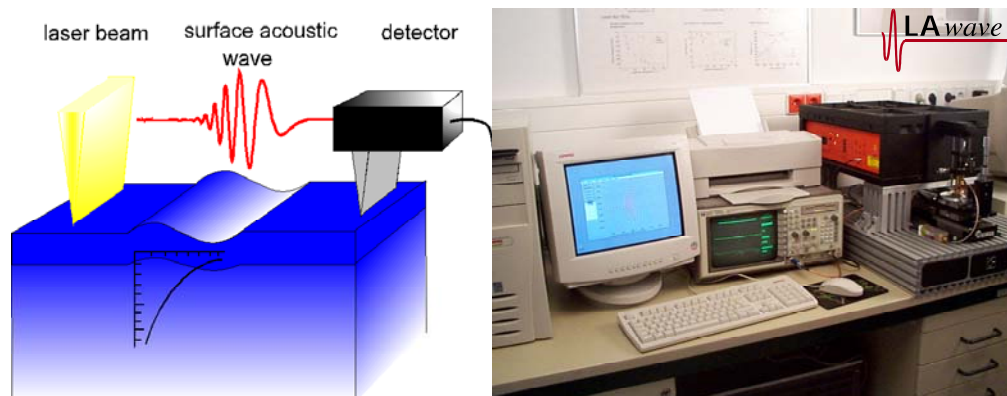


Bild 4.8: Messprinzip der E-Modul-Bestimmung mittels Laser-Akustik (links) und Prüfplatz „LaWave“ am IWS Dresden.

Befindet sich auf der Oberfläche nun eine Schicht, werden deren mechanische Kennwerte die Ausbreitung der akustischen Welle je nach Eindringtiefe der Oberflächenwelle dominieren oder nur schwach beeinflussen. Da die Eindringtiefe frequenzabhängig ist, kann mittels Fourier-Analyse der am Sensor empfangenen Signale die Laufzeit der einzelnen Frequenzen bestimmt und daraus der Schichteinfluss ermittelt werden. Mittels einer Best-Fit-Routine wird nun das optimale Schichtgefüge (Dicke, E-Modul, Dichte) gefunden. Die Präzision des Verfahrens steigt natürlich, wenn wie in diesem Fall Dicke und Dichte der Beschichtung bereits bekannt sind (z. B. gemessen mit XRR). Bild 4.9 zeigt eine typische Messkurve des „LaWave“-Gerätes samt zugehöriger Simulation am Beispiel einer Diamantschicht.

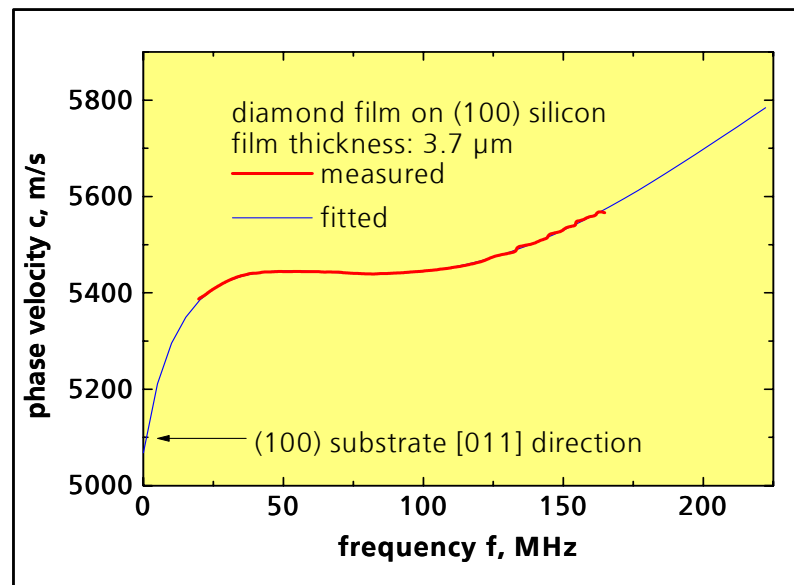


Bild 4.9: Typische Messkurve und zugehörige Simulation des Laser-Akustik-Prüfplatzes „LaWave“ am Beispiel einer Diamantbeschichtung.

4.4 Bestimmung des sp²- und sp³-Gehalts von DLC-Schichten mittels Raman-Spektroskopie

Eine indirekte Aussage zum sp²/sp³-Gehalt der diamantartigen Kohlenstoffschichten liefert die Raman-Spektroskopie. Dabei wird das Schwingungsspektrum ν_s der Beschichtung durch Anregung mit sichtbarem (oder UV-) Licht und entsprechender Detektion der durch Wechselwirkung mit der Schichtoberfläche aufgeprägten Frequenzverschiebung bestimmt. Graphit und Diamant liefern charakteristische Spektren mit denen durch Vergleich der entsprechenden Peakintensitäten eine Aussage zur Struktur der amorphen Kohlenstoffschicht möglich ist (Bild 4.10).

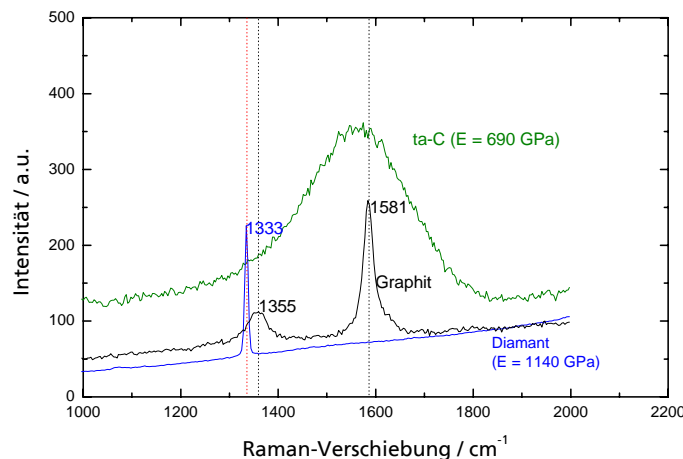


Bild 4.10:

Raman-Spektren von Diamant, Graphit und einer amorphen, superharten Kohlenstoffschicht im Vergleich. Die durch die sp³- bzw. sp²-Bindungstypen erzeugten charakteristischen Peaks werden bei der amorphen Struktur stark verbreitert und überlagern sich gegenseitig.

Da die Empfindlichkeit zum Nachweis der sp²-Peaks (D-Peak $\approx 1355 \text{ cm}^{-1}$ und G-Peak $\approx 1581 \text{ cm}^{-1}$) ein Vielfaches der des Diamant-Peaks ist, eignet sich die Methode zumindest bei Verwendung von sichtbarem Licht nicht zum direkten Nachweis des sp³-Gehaltes. Allerdings können durch Aussagen zum Verhältnis der sp²-Peaks indirekte Schlüsse auf den sp³-Gehalt gezogen werden. Dabei ist der sp³-Gehalt um so höher:

- je kleiner das Intensitätsverhältnis F_D / F_G der sp²-Peaks
- je kleiner die Wellenzahlen ν_D und ν_G
- je geringer die Breite $\Delta\nu_D$ des D-Peaks
- je größer die Breite $\Delta\nu_G$ des G-Peaks

4.5 Bestimmung optischer Konstanten mit spektraler Ellipsometrie

Mittels spektraler Ellipsometrie wurden die optischen Konstanten $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ der Kohlenstoff-Schichten bestimmt. Zur qualitativen Einschätzung der Beschichtungen können die Werte mit denen des Diamant verglichen werden: $n_{\text{Diamant}}(630 \text{ nm}) = 2,41$; $k_{\text{Diamant}}(630 \text{ nm}) < 0,01$. Bei höherem Graphitanteil wird sich dabei insbesondere die Absorption (Extinktionskoeffizient k) erhöhen.

Bei Variation des Einfallswinkels können die optischen Konstanten auch tiefe aufgelöst ermittelt bzw. zur Schichtdickenbestimmung benutzt werden. Das Ergebnis wird dabei durch sukzessive Anpassung eines Schichtmodells (charakterisiert durch d , $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$) und der zugehörigen Simulation an die gemessenen Daten gewonnen.

4.6 Charakterisierung des Reibverhaltens (Tribotest)

Zur Einschätzung des tribologischen Verhaltens der abgeschiedenen Kohlenstoff-Beschichtungen wurden Reibtests durchgeführt. Hierbei bewegt sich eine Stahlkugel oszillierend auf der Beschichtung. Durch Analyse des Reibweges und der auftretenden Kräfte kann der Reibungskoeffizient im Zeitverlauf untersucht werden. Das Prinzip und die Eckdaten dieser Tests zeigt Bild 4.11.

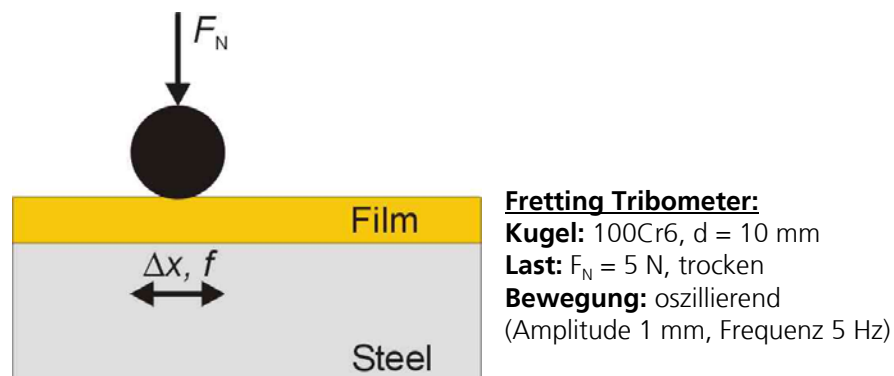


Bild 4.11: Prinzipdarstellung und charakteristische Versuchsdaten für die durchgeführten Tribotests.

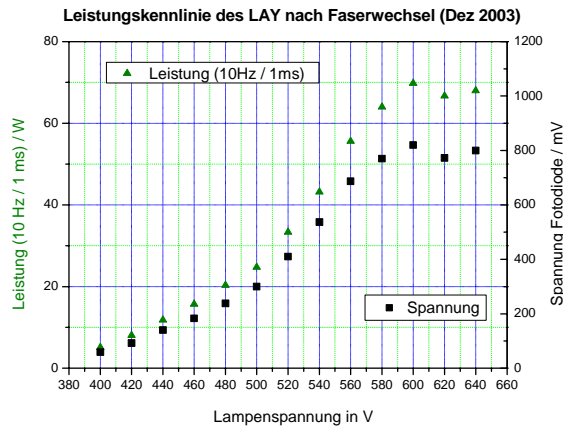
5 Erweiterung und Charakterisierung der Anlagenhardware

Zur Weiterentwicklung der im Projekt vorgesehenen Schichtsysteme speziell hinsichtlich der Optimierung von Gefügeeigenschaften durch simultane Kombination der Laser-Ablation und Laser-Verdampfung machten sich hardwaretechnische Erweiterungen der PLD-Innenbeschichtungsanlage notwendig. Dies betraf sowohl den Bau einer Laseransteuerung zur Lasersynchronisation als auch den Aufbau einer Optikeinheit (Einkoppelfenster, Fokussierungslinsen, ggf. Schutzgläser gegen Bedampfung), die beide Laser gleichzeitig auf das Target führen kann. Weiterhin wurde der in seiner Leistungskennlinie nicht lineare Verdampfungslaser hinsichtlich Pulsform und Pulsenergie am Ausgang der verwendeten 60 m Lichtleitfaser genauer charakterisiert. Alle genannten Arbeiten werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

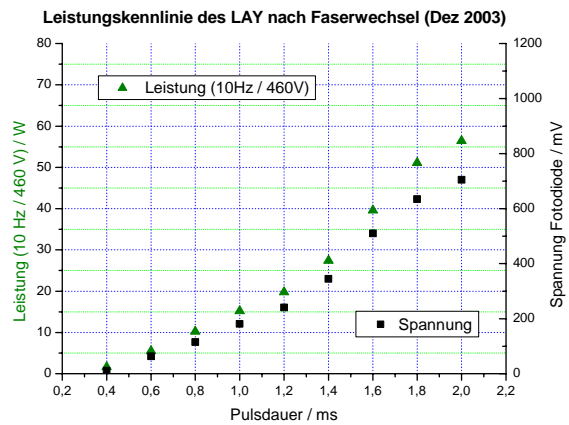
5.1 Charakterisierung des Verdampfungs-Lasers HAAS LAY1000M

Die wesentlichen Parameter des VerdampfungsLasers zur Einstellung bestimmter Pulsenergien sind die Ladespannung U_L sowie die Pulslänge τ , die in gewissen Grenzen frei wählbar sind. Zur Kontrolle des Energieeintrages in den Beschichtungsprozess (speziell Targetaufheizung) kann weiterhin die Pulsfolgefrequenz f variiert werden.

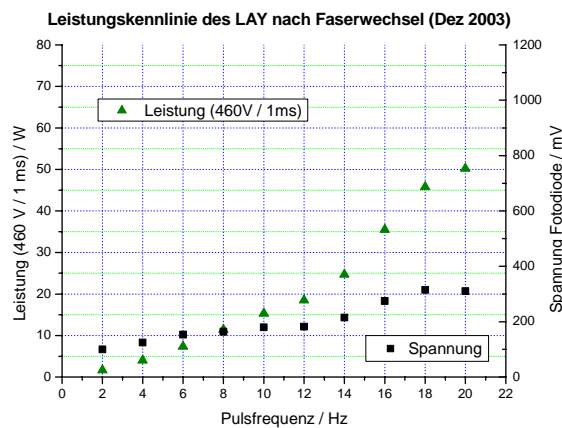
Die Bilder 5.1 a) bis c) zeigen die Laserkennlinien in Abhängigkeit von U_L , τ und f jeweils charakterisiert hinter der 60 m-Lichtleitfaser (zeitlich integrierender thermischer Messkopf direkt vor der Beschichtungsanlage) und am Laserausgang mit der laserinternen Fotodiode (Spannungssignal proportional zur Einzelpulsenergie).



a)



b)



c)

Bild 5.1 a) - c): Leistungskennlinien des VerdampfungsLasers HAAS LAY1000M.

Bild 5.2 zeigt den typischen Energieverlauf der Einzelpulsmesswerte (interne Fotodiode) bei einem Beschichtungsexperiment mit Pulsenergien von ca. 1,5 J, wie sie üblicherweise bei Abscheidungen von Kohlenstoff- oder ZrO_2 -Wärmedämmschichten benutzt worden sind.

Die Energiestabilität von Puls zu Puls beträgt demnach etwa 2 – 3 %, die über 10 Pulse gemittelte Laserleistung besitzt eine Schwankungsbreite von ca. 1 %. Die lineare Abhängigkeit der Gesamtleistung nach der Lichtleitfaser von den Dioden-Spannungswerten ist in Bild 5.3 dargestellt.

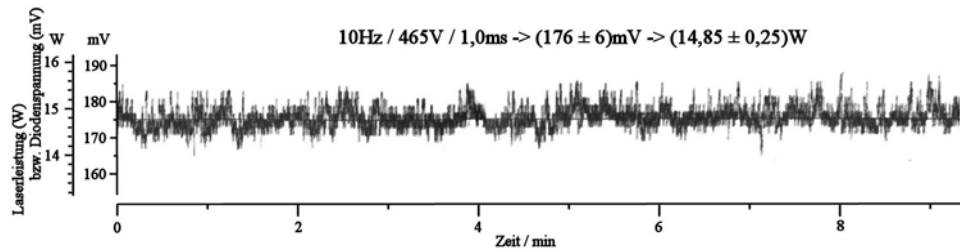


Bild 5.2: Zeitliche Stabilität der Pulsenergie (proportional zur Diodenspannung) des Verdampfungslasers HAAS LAY1000M während eines typischen Beschichtungsexperimentes.

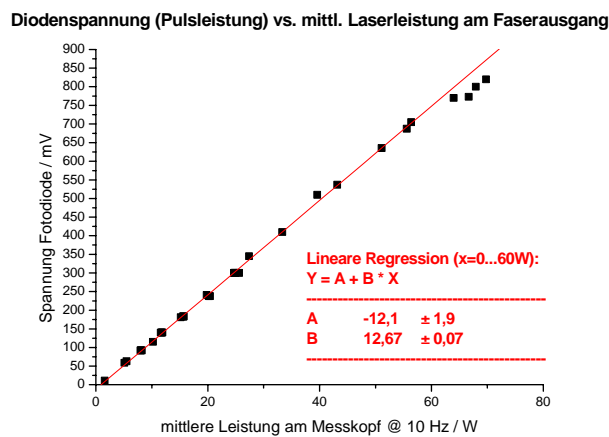


Bild 5.3: Relation zwischen Einzelpulsenergie (Signal der laserinternen Fotodiode) und am Faserausgang gemessener integraler (mittlerer) Laserleistung.

In den Bildern 5.4 sind typische zeitliche Verläufe der Laserpulse für einige charakteristische Kennwerte abgebildet. Diese Signale wurden am Streulicht des Lasers mittels einer schnellen Fotodiode aufgenommen.

Speziell für kurze Pulslängen $\tau \leq 1$ ms wird deutlich, dass sich der Laserpuls beim Abschalten noch nicht in der Sättigung befindet, was die überproportional geringen Leistungen im Vergleich zu längeren Pulsdauern erklärt.

Weiterhin weist der Laser einen nichtlinearen Leistungsverlauf über der Pulsfrequenz auf, d. h. bei gleichen Pulsparametern werden für verschiedene Frequenzen z. T. stark voneinander abweichende Einzelpulsenergien erzeugt.

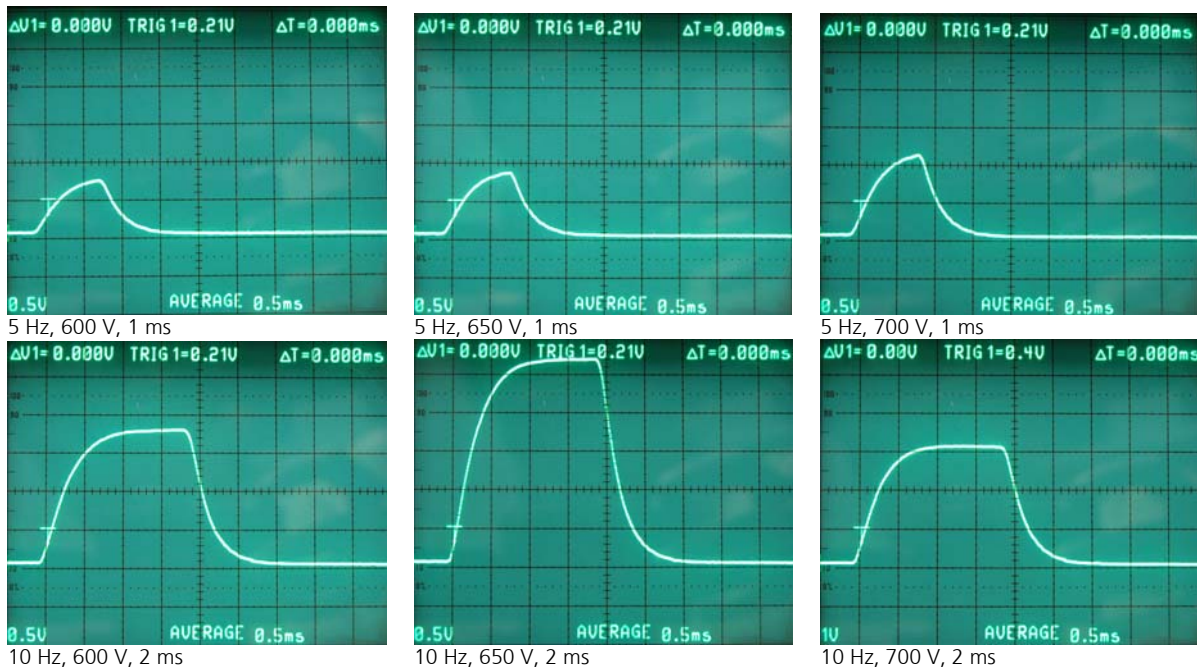


Bild 5.4: Pulsverläufe des Verdampfungslasers HAAS LAY1000M bei verschiedenen Pulsweiten, Frequenzen und Ladespannungen. Die Signale wurden am Streulicht mittels einer schnellen Fotodiode aufgenommen.

5.2 Laseransteuerung zur Synchronisierung der Laser HAAS LAY1000M und Continuum NY82S-10

In Zusammenarbeit mit der Fa. ProlaTec, einer kleinen Elektronik-Firma aus dem Raum Dresden, wurde eine Laseransteuerung für die Synchronisation der beiden benutzten Nd:YAG-Laser konzipiert und gebaut. Neben einer Reihe von zu verknüpfenden Steuer- und Kontrollsignalen beider Laser galt es vor allem, die Impulsauslösung in vorgebarbarer Frequenz und untereinander wählbarer Zeitverschiebung zu programmieren. Eine möglichst flexible Handhabung mit variablen Einstellmöglichkeiten dieses Zeitregimes sollte dabei mit einem relativ einfachen, kompakten Aufbau realisiert werden. Bild 5.5 zeigt das fertige Gerät, welches auf der Basis eines programmierbaren Mikrocontrollers arbeitet. Die Steuersoftware ist damit leicht modifizierbar und über eine Schnittstelle jederzeit auf das Gerät überspielbar.

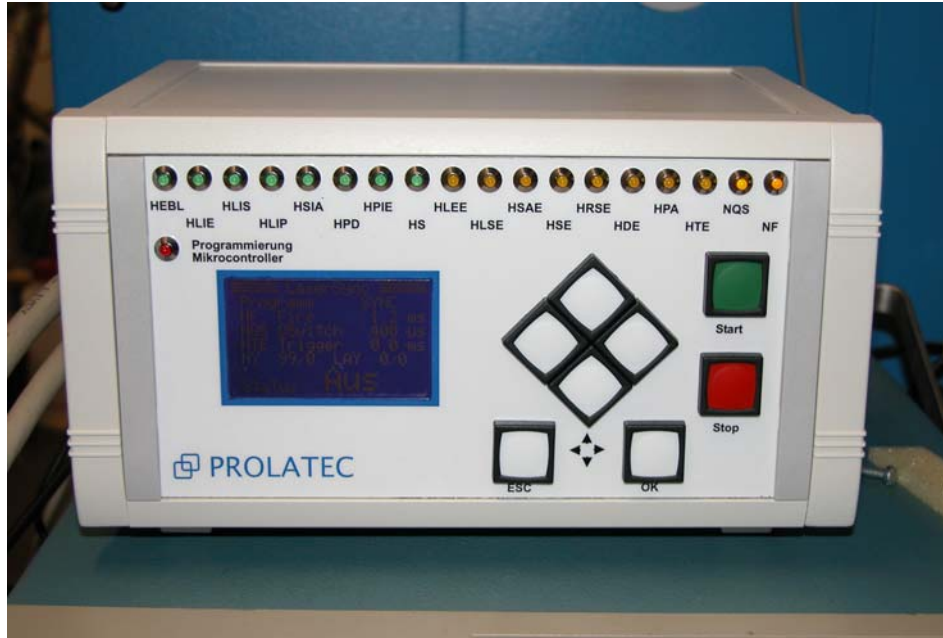


Bild 5.5: Steuergerät zur Synchronisation der Laser Continuum NY82S-10 (ns-PLD) und Haas LAY1000M (μ s-PLD).

Die Laseransteuerung erlaubt die Verschiebung der Laserpulse von LAY (Verdampfungslaser der μ s-PLD) und NY (Ablationslaser der ns-PLD) in einem Bereich von ± 10 ms gegeneinander mit einer Einstellgenauigkeit von 0,1 ms. Für die typischen Impulslängen des Verdampfungslasers im Bereich von 0,5...2 ms ist diese Genauigkeit ausreichend. Der NY-Laserpuls (typische Länge ca. 8 ns) kann damit vor, während oder nach dem Verdampfungspuls ausgelöst werden.

Der Grundtakt beider Laser ist durch die vorgegebene Frequenz der NY-Blitzlampen von 10 Hz festgelegt. Eine Unterdrückung von Pulsen innerhalb dieser Frequenz (Frequenzteilung) ist für beide Laser möglich, ebenso eine Voranschaltung von einem oder mehreren Offset-Taktzyklen (je 100 ms). Damit ist auch ein asynchroner Betrieb möglich, bei dem beide Laser mit z. B. 5 Hz arbeiten und die Pulse wechselweise im Abstand von 100 ms ausgelöst werden. Eine besondere Anforderung stellte noch der Q-Switch-Ansteuerimpuls des NY-Lasers dar, der bei externer Triggerung ebenso wie der Blitzlampenpuls mit vorgegeben werden muss. Je nach gewünschter Pulsenergie und -stabilität muss dieser Impuls mit μ s-Präzision in einem Zeitfenster von 0...500 μ s nach dem Blitzlampenpuls ausgegeben werden. Dieser Einstellbereich wird mit einer Auflösung von 1 μ s durch das Steuergerät ermöglicht.

In den Bildern 5.6 bis 5.9 sind verschiedenen programmierte Pulsfolgen beider Laser dargestellt. Die Signale wurden mittels Streulichtmessungen mit Fotodioden aufgenommen und am Oszillografen dargestellt.

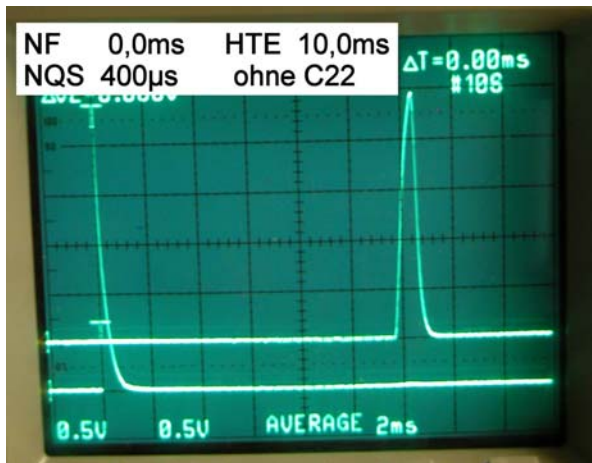


Bild 5.6

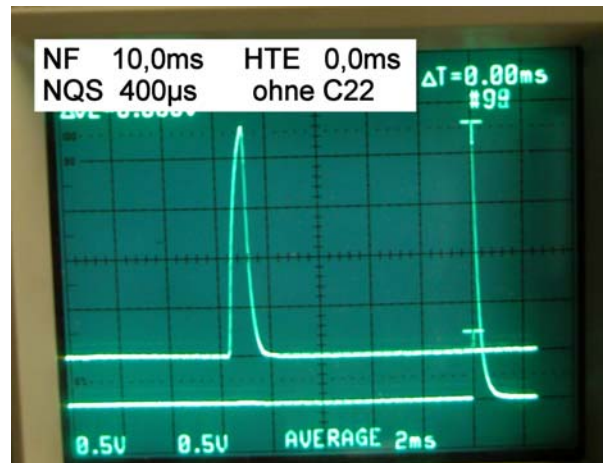


Bild 5.7

Bilder 5.6, 5.7: Mittels Streulichtmessungen mit Fotodioden aufgenommene Pulsfolgen des LAY- und NY-Lasers. In beiden Bildern stellt die obere Kurve den LAY-Impuls dar (Pulslänge ca. 1 ms), die untere den relativ dazu verschobenen NY-Impuls. Die wahre Breite des NY-Impulses (ca. 8 ns) wird hier nicht korrekt wiedergegeben, da die typische Entladezeit der Fotodiode wesentlich länger ist.

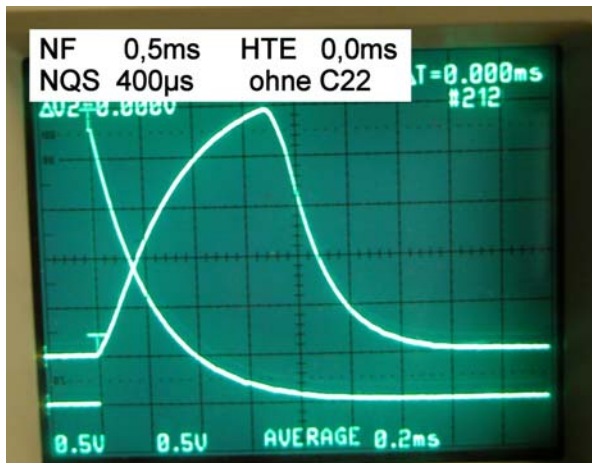


Bild 5.8

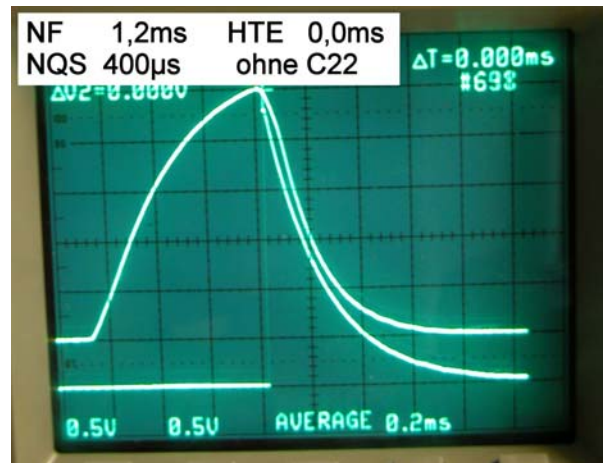


Bild 5.9

Bilder 5.8, 5.9: Mittels Streulichtmessungen mit Fotodioden aufgenommene Pulsfolgen des LAY- und NY-Lasers. In beiden Bildern stellt die obere Kurve den LAY-Impuls dar (Pulslänge ca. 1 ms), die untere den relativ dazu verschobenen NY-Impuls. Die wahre Breite des NY-Impulses (ca. 8 ns) wird hier nicht korrekt wiedergegeben, da die typische Entladezeit der Fotodiode wesentlich länger ist. Die Lage des NY-Impulses wurde einmal zu Beginn des LAY-Impulses gewählt (Bild 5.8), zum anderen in dessen Maximum (Bild 5.9).

5.3 Optikaufbau der PLD-Innenbeschichtungsanlage

In der bis zum Projektbeginn benutzten Konfiguration (Bild 5.10) konnten beide PLD-Modi nur wechselweise benutzt werden. Das heißt, zwischen zwei

Abscheidearten war ein Wechsel der Fokussierungslinsen und der Ein- bzw. Ausbau eines zusätzlichen Einkoppelspiegels für den NY82S-10 (ns-PLD) notwendig.

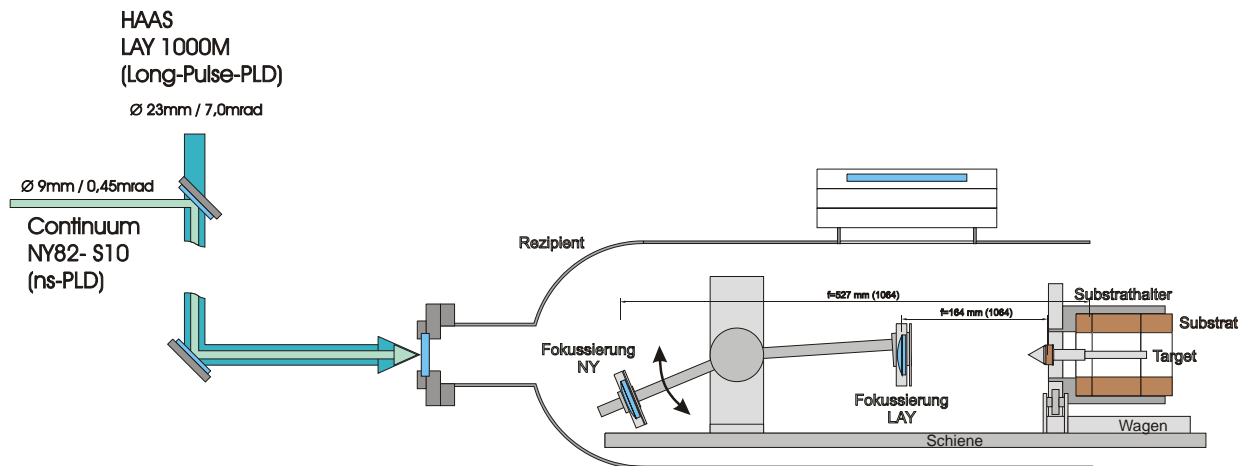


Bild 5.10: Prinzipskizze des Aufbaus und der Laserstrahlführung der PLD-Innenbeschichtungsanlage vor Projektbeginn; NY- (für ns-PLD) und LAY-Laser (für Verdampfung) wurden alternativ betrieben. Dabei wurden die jeweils benötigten Fokussierungslinsen in den Strahlengang geschwenkt und für den NY ein zusätzlicher Einkoppelspiegel montiert.

Wichtigster Grund für die Verwendung verschiedener Fokussierungsoptiken ist die sehr hohe Divergenz des 1kW-Hochleistungslasers (HAAS LAY1000M) für die Laser-Verdampfung. Bei einem Durchmesser von etwa 10 mm hat der Rohstrahl dieses Lasers eine Divergenz von ca. 16 mrad. Zur Fokussierung dieses Strahls auf Taillenquerschnitte unter 1 mm sind demnach Optiken mit Brennweiten unter 60 mm notwendig.

Um diesen für die Innenbeschichtung sehr kurzen Abstand von Linse und Target (eingeschränkte Bewegungsfreiheit des Substrates, starke Bedampfung der Linse) etwas zu vergrößern, besitzt die Einkopplung des Lasers über ein Lichtleitkabel noch eine zusätzliche Strahlaufweitung auf 23 mm. Dies ermöglicht den Einsatz einer Linsenbrennweite von 165 mm, was jedoch im Vergleich zu den Standard-Längen der konventionellen PLD (500...1000 mm, bei Strahldivergenzen $< 0,5$ mrad) immer noch sehr wenig ist, aber im vorliegenden Fall zunächst als notwendig hingenommen werden muss.

Prinzipiell waren zwei Lösungsansätze zur simultanen PLD-Abscheidung denkbar:

- Verwendung einer gemeinsamen Fokussierungsoptik (Brennweite im Bereich 10..20 cm) und Einkopplung der Laser auf einer gemeinsamen

Achse (Bild 5.11).

Bei Verwendung verschiedener Laserwellenlängen für Verdampfung und Ablation (z. B. 1064 nm des LAY und 355 nm als höhere harmonische Frequenz des KurzpulsLasers) ist die Einkopplung durch einen dichroidischen Spiegel problemlos. Sollen identische Wellenlängen benutzt werden, ermöglicht ein minimaler Versatz der optischen Achsen um ca. 1° die Strahltrennung (bzw. Vereinigung) durch einen kleinen Einkoppelspiegel etwa 1 m vor dem Eintrittsfenster (Bild 5.13).

Nachteil dieser Variante ist, dass kaum Variationsmöglichkeiten der Fokussierung für die ns-PLD bestehen, da aufgrund der schlechten Divergenz des LAY-Strahls immer in Fokussnähe gearbeitet werden muss. Überlegungen zur optimalen Auslegung von Linsenbrennweite und Arbeitsabstand folgen im anschließenden Abschnitt.

Vorteil gegenüber der folgenden, zweiten Variante ist der geringe Platzbedarf, da Strahl und Fokussierungslinse auf der optischen Achse bleiben und damit auch die Beschichtung langer Innenrohre möglich ist.

- Verwendung separater Fokussierungen und Strahlengänge für Verdampfung und Ablation unter dem minimal möglichen Verkippungswinkel gegeneinander (Bild 5.12, 5.14).
Der Vorteil dieser Variante ist vor allem die Unabhängigkeit in der Wahl der Fokussierungsbedingungen für Verdampfungs- und Ablationslaser. Nachteilig gegenüber Variante 1 ist die Erschwerung oder Verhinderung von Beschichtungen langer Innenrohre, da hier Laserstrahl und Fokuslinse durch den schrägen Strahleinfall wesentlich mehr Platz einnehmen.
In Bild 5.15 ist die neu gebaute mechanische Stelleinrichtung des notwendigen Ablenkspiegels und der Fokussierungslinse abgebildet.

Im Projektverlauf wurden beide Varianten aufgebaut und getestet.

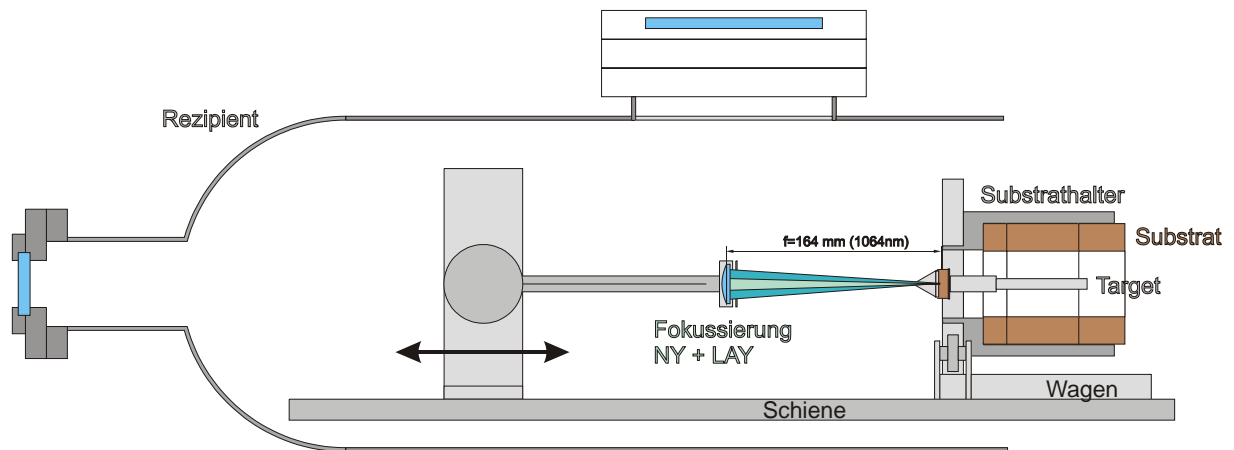


Bild 5.11: Prinzipskizze der geplanten Laserstrahlführung bei Nutzung einer gemeinsamen Fokussierungslinse; NY- (für ns-PLD) und LAY-Laser (für Verdampfung) können simultan betrieben werden. Die Trennung bzw. Einkopplung beider Laser erfolgt durch einen minimalen Versatz der Strahlquellen etwa 1m vor dem Eintrittsfenster (Verkipfung der optischen Achsen um ca. 1°).

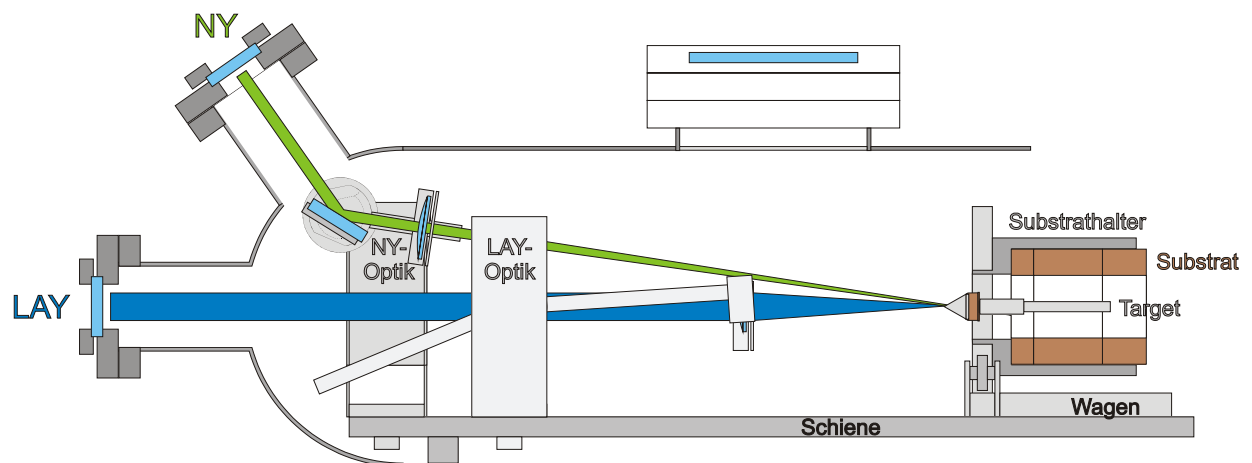


Bild 5.12: Prinzipskizze der Strahleinkopplung von LAY- und NY-Laser durch zwei getrennte optische Wege. Vorteil ist die voneinander unabhängige Spotführung und Fokussierbarkeit. Nachteil ist der erhöhte Platzbedarf im Inneren des zu beschichtenden Bauteils.

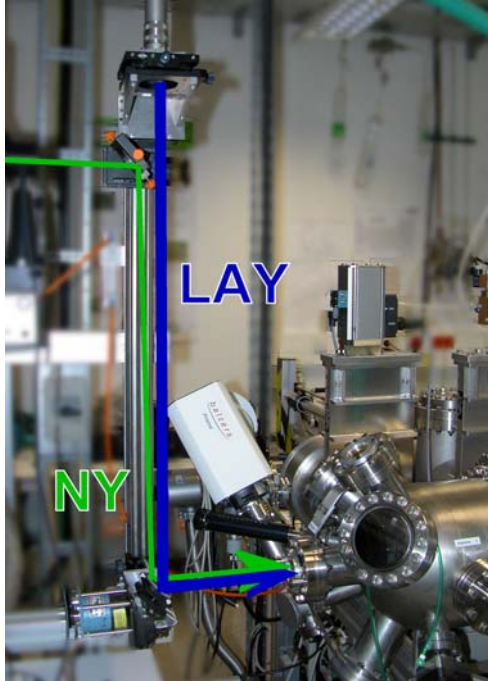


Bild 5.13

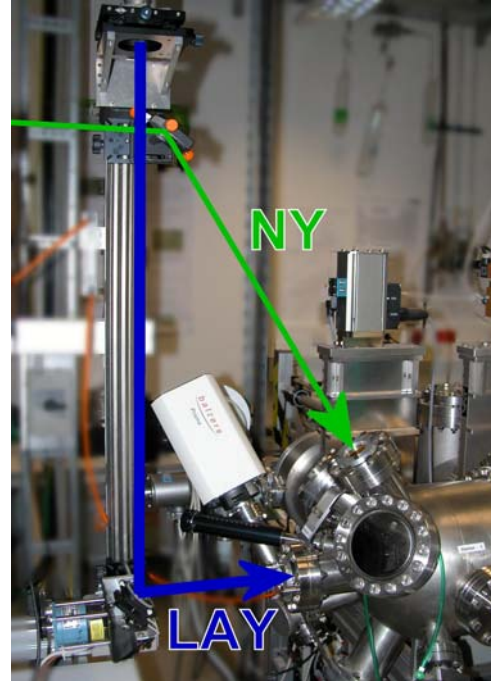


Bild 5.14

Bilder 5.13, 5.14:

Fotografische Aufnahmen der äußeren optischen Komponenten zur Strahleinkopplung von LAY- und NY-Laser in die Innenbeschichtungsanlage.

Bild 5.13: gemeinsame Einkopplung auf der Anlagenachse; Bild 5.14: über separate optische Wege;

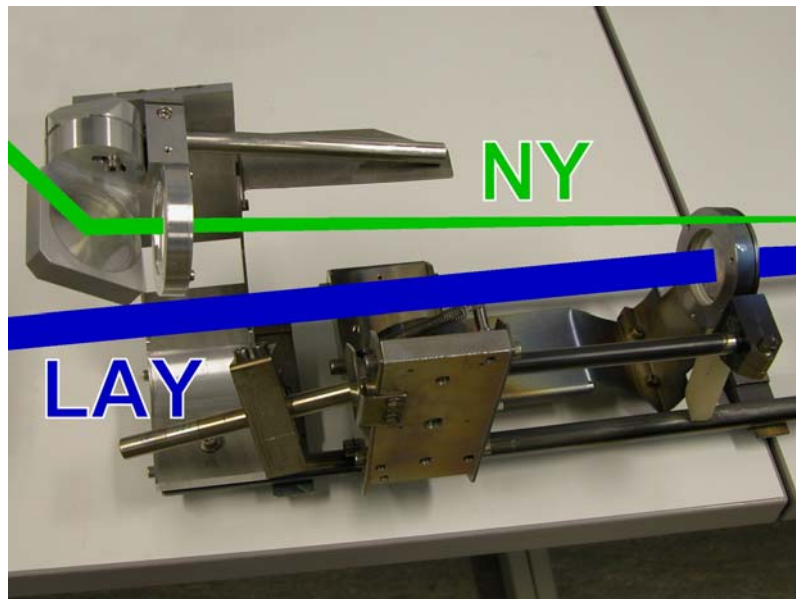


Bild 5.15:

Fotografische Aufnahme der inneren Linsenschwenkvorrichtungen zur separaten Strahleinkopplung von LAY- und NY-Laser in die Innenbeschichtungsanlage (vgl. Bild 5.12).

Experimente mit gemeinsamer Fokussierungslinse für ns- und μ s-PLD

Bei Experimenten mit gemeinsamer Fokussierungslinse galt es zunächst Brennweite und Arbeitsabstand und die damit verknüpften Spotdurchmesser der Laser auf dem Target festzulegen. Hintergrund dieser Problematik ist dabei die relativ hohe Divergenz θ des Verdampfungslasers (16 mrad bei $d = 10$ mm Strahlquerschnitt am Laserausgang). Das sog. Strahlparameterprodukt $\theta \cdot d$ bleibt auch bei der Verwendung weiterer optischer Elemente (Faser, Linsen) erhalten und bestimmt letztendlich zusammen mit der Brennweite der Fokussierungslinse den minimal erzielbaren Strahldurchmesser im Fokuspunkt.

Alle bisherigen Experimente der Laserverdampfung wurden mit einer kurzbrennweitigen Linse ($f = 155$ mm @ 1064 nm) bei einer Targetlage etwa im Fokuspunkt durchgeführt. Damit ergab sich ein Strahltaillendurchmesser von ca. 1,13 mm, bzw. bei einer Pulsenergie von 1,5 J und 1 ms Pulsdauer eine typische Leistungsdichte von ca. 7×10^4 W/cm² auf der Targetoberfläche. Entfernt man sich mit dem Auftreffpunkt von der Strahltaille wird der Laserspot rasch größer, so erhält man bei einem Abstand von 10 mm schon eine um den Faktor 2,5 größere Spotfläche. (vgl. Bild 5.16)

Bei Verwendung der genannten geometrischen Randbedingungen wird andererseits der Laserstrahl des gütegeschalteten Ablationslasers wegen seiner geringen Divergenz ($\theta = 0,45$ mrad bei $d = 9$ mm) auf einen Taillendurchmesser von nur 70 μ m fokussiert, was unter Beibehaltung einer typischen Pulsenergie ($E \approx 500$ mJ) wegen der extrem hohen Leistungsdichte zur Zerstörung der Targetoberfläche führen würde (Löcherbildung, erhöhter Partikelabtrag). Weiterhin sind unter diesen Bedingungen die kinetischen Energien der Plasmabestandteile vollkommen verschieden zu den bisherigen Verhältnissen. Um dies zu verhindern, musste bezüglich der Targetlage (Abstand des Auftreffpunktes vom Fokuspunkt) ein Kompromiss gefunden werden.

Bild 5.16 zeigt die theoretischen Verläufe von Strahldurchmesser und Spotfläche in Abhängigkeit des Spotabstandes vom Fokuspunkt für beide Laser im Vergleich zu den Bedingungen bei Verwendung der bisherigen Ablationslinse ($f = 508$ mm @ 1064 nm). Typische Abstände vom Fokuspunkt für die ns-PLD lagen bisher bei 30...70 mm, welche Spotdurchmessern von 0,6...1,3 mm entsprechen.

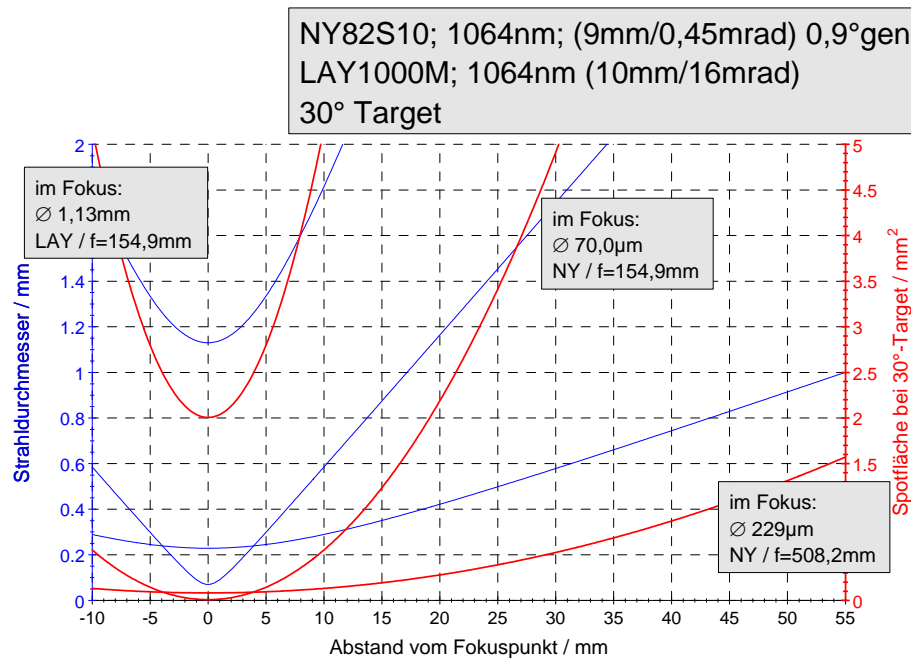


Bild 5.16: Theoretische Verläufe von Strahldurchmesser (blau) und Spotfläche (rot) in Abhängigkeit des Spotabstandes vom Fokuspunkt für den LAY- und den NY-Laser. Die gezeichneten Kurvenpaare (oben links und Mitte) entsprechen der Fokussierungslinse mit $f = 155 \text{ mm}$ (LAY und NY im kombinierten Regime) sowie der Linse mit $f = 508 \text{ mm}$ (unten rechts), wie sie bisher zur ns-PLD verwendet wurde.

Um ähnliche Plasmabedingungen der ns-PLD zu erhalten wurde nun versucht, für den Ablationslaser eine vergleichbare Spotgröße (ca. 1 mm^2) einzustellen. Dies ist für die kurzbrennweitige Linse bei etwa 13 mm Abstand zum Fokuspunkt gegeben. Für diesen Abstand würde sich der Spotdurchmesser des LAY-Strahls auf etwa $1,6 \text{ mm}$ vergrößern.

Wie die in den Kapiteln 6 und 7 beschriebenen Ergebnisse zeigen, muss damit zur Aufrechterhaltung einer ausreichenden Verdampfungsrate die Pulsenergie des LAY entsprechend erhöht werden.

6 Weiterentwicklung des Designs der ZrO₂-Wärmedämmschichten

Aus den Erfahrungen der WDS-Entwicklung für Raketenbrennkammern ist bekannt, dass sich die Schichthaftungseigenschaften bei variierenden Bedingungen der Laserverdampfung empfindlich ändern können. Es wurde vermutet, dass dieses Verhalten durch verschiedene Wachstumsbedingungen bei den jeweiligen Energieeinträgen verursacht wird, welche mehr oder weniger starke Schichteigenspannungen induzieren. Die Weiterentwicklung der ZrO₂-Wärmedämmschichten konzentrierte sich daher auf die Bestimmung der wesentlichen Einflussfaktoren auf die Schichteigenspannungen, sowie deren Reduktionsmöglichkeiten durch geeignete Verfahrenkombination von Ablation und Verdampfung.

Die folgenden Abschnitte beschreiben zunächst die Eigenspannungsuntersuchungen an Beschichtungen jeweils einer Abscheideart allein, Kapitel 6.3. befasst sich dann mit der Kombination beider Laser und dem erzielbaren Schichteigenschaften.

6.1 Eigenspannungen an WDS hergestellt mit μ s-PLD

Aus den bisherigen Erfahrungen mit aufgedampften Wärmedämmschichten sind die Änderung des Abstandes Target – Beschichtungsoberfläche und die Änderung der Fokussierung des Lasers als kritische Einflussfaktoren auf die Schichthaftung beobachtet worden.

Bei einer ersten Probenserie (IR401-IR428) wurde demzufolge zum einen die Fokussierung (Abstand Fokuslinse – Target) variiert, zum anderen auch der Abstand von Target und Substrat untersucht. Bei den Proben IR595 bis IR607 wurde dann bei konstanter Fokussierung die Pulsenergie und der Target-Substrat-Abstand variiert. Ab IR631 sind die Fokussierungsbedingungen z. T. stark verändert (größerer Spot, andere Linse), da hier bereits der alternierende Betrieb mit dem NY-Laser und der zugehörigen Optik (vgl. Kap. 5) zum Einsatz kam. In Tabelle 6.1 sind die experimentellen Randbedingungen sowie die Ergebnisse der Schichtdicken- und Eigenspannungsmessungen zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Probenserie zur Bestimmung der Schichteigenspannungen an mittels μ s-PLD hergestellten ZrO_2 -WDS; Die Beschichtungsrate bezieht sich auf eine beschichtete Innenfläche mit \varnothing , 50 mm und einer Länge von 130 mm.

IR	Wellenlänge	Freq.	Puls-Energie	Leistungs-dichte	Linse	Dicke	Eigen-span-nung	Beschichtungsrate	Spotfläche	Target-Substrat-Abstand
	nm	Hz	mJ	10^4 W/cm ²	f(mm)	μ m	MPa	10^{-3} μ m min ⁻¹	mm ²	mm
401	1064	10	1500	2,7	155	0,90	95	23,7	5,6	13
402	1064	10	1500	2,7	155	0,60	58	23,2	5,6	19
403	1064	10	1500	1,5	155	0,22	31	5,8	10,1	19
421	1064	10	1500	2,7	155	1,27	61	26,9	5,6	13
422	1064	10	1500	1,8	155	0,97	70	16,0	8,2	13
425	1064	10	1500	4,2	155	2,47	73	40,8	3,4	13
426	1064	10	1500	4,2	155	2,02	83	33,3	3,4	13
428	1064	10	1500	4,2	155	2,62	63	43,2	3,4	13
595	1064	10	1500	7,3	155	2,1	276	35,0	2,1	19
596	1064	10	1520	7,4	155	1,8	273	30,7	2,1	19
597	1064	10	1530	7,4	155	3,85	138	64,3	2,1	25
598	1064	10	1530	7,4	155	2,75	233	45,9	2,1	13
599	1064	11,2	2600	12,6	155	3,3	205	110,2	2,1	13
600	1064	10	2550	12,4	155	1,2	295	120,3	2,1	13
601	1064	10	2600	12,6	155	1,1	310	110,2	2,1	19
602	1064	10	2550	12,4	155	1,1	322	110,2	2,1	25
605	1064	10	1000	4,9	155	0,88	151	8,0	2,1	19
606	1064	10	1000	4,9	155	1,62	203	16,2	2,1	25
607	1064	10	1000	4,9	155	1,37	165	13,8	2,1	13
631	1064	10	3000	3,9	155	1,28	156	29,9	7,6	19
639	1064	10	2450	4,1	251	4,3	183	86,8	5,9	19
640	1064	10	2000	3,6	251	3,5	217	70,6	5,6	19

Diskussion der Ergebnisse

Die mittels μ s-PLD hergestellten ZrO_2 -Beschichtungen weisen durchweg Zugspannungen auf. Als Ursache hierfür kann der thermische Missfit zwischen wachsender Schicht und Substrat angesehen werden. Bei dem hier vorliegenden Prozess bleibt das Silizium-Substrat relativ kalt, da effektiv eine Leistung von nur wenigen Watt (ca. 10...25 W mittlere Laserleistung) im Verdampfungs- und Beschichtungsprozess umgesetzt wird. Das Schichtmaterial kondensiert aus der heißen Dampfphase an der Oberfläche und erfährt dabei eine rasche Abkühlung, wodurch sich poröses, durch Abschattungen und Wachstumssäulen gekennzeichnetes Gefüge bildet und sich moderate Zugspannungen einstellen.

Dieses Verhalten ist für den Einsatzfall der Beschichtungen als WDS mit anzunehmender starker Erwärmung der Schichtoberfläche und dabei entstehenden Druckspannungen als vorteilhaft anzusehen.

Bei der Variation des Abstandes von Fokusslinse und Target, d. h. Veränderung der Laserspotfläche auf dem Target, konnte eine deutliche Veränderung der Beschichtungsrate festgestellt werden (Bild 6.1). Bei höherer Fokussierung (Abstand nahe der Linsen-Brennweite) wird wesentlich mehr Material verdampft als bei niedrigeren Werten, was durch einen erhöhten Dampfdruck bei höheren Oberflächentemperaturen des Targets erklärbar ist. Ein Einfluss des Abstandes Target – Substratoberfläche auf die Beschichtungsrate wurde nicht gefunden. Der Verdampfungsprozess am Target und die Ausbreitung des Dampfstromes erfolgt in erster Näherung unabhängig von der Substratlage. Größere Schwankungen der Beschichtungsrate bei einer Spotfläche von 2,1 mm² sind auf verschiedene Rasterverteilungen auf dem Target zurückzuführen. Hier wurden die mit 10 Hz auftreffenden Laserspots unterschiedlich dicht nebeneinander gesetzt womit die lokale Temperatur und damit der Dampfdruck offenbar ebenfalls beeinflusst werden.

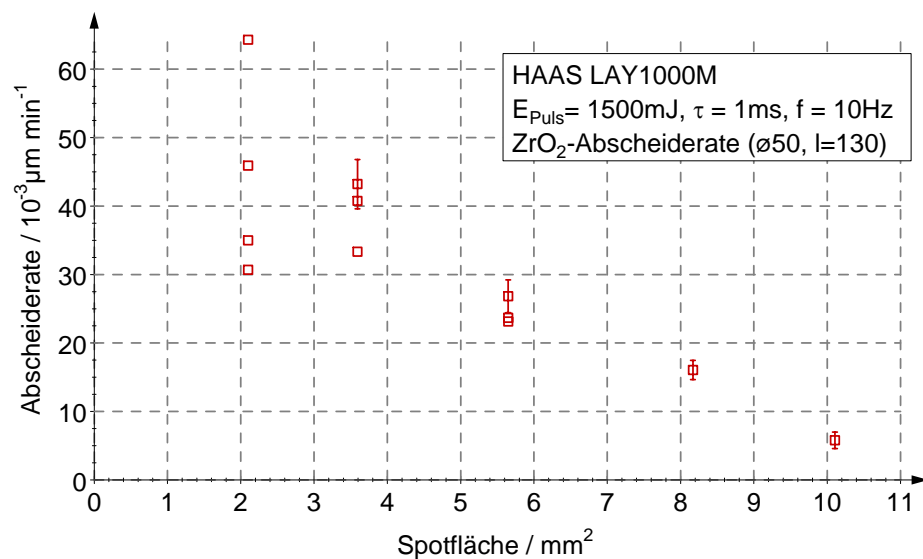


Bild 6.1: Beschichtungsrate der ZrO₂-Beschichtung mittels μ s-PLD in Abhängigkeit der Laserfokussierung bei einer Pulsenergie von 1500 mJ, 1 ms Pulslänge und 10 Hz Pulsfrequenz;

Eine eindeutige Abhängigkeit der Eigenspannungen dieser ersten Beschichtungsreihe von den Fokussierungsbedingungen und dem Target-Substrat-Abstand konnte nicht gefunden werden. Allgemein waren die gefundenen Zugspannungen mit <100 MPa relativ gering. In den Versuchen IR595-607 wurde der Einfluss der Prozessparameter Target-Substrat-Abstand und Pulsenergie sowie der Schichtdicke auf den Eigenspannungszustand für Einzelschichten untersucht.

Die mittels Biegebalkenmethode ermittelten Eigenspannungen lagen wegen der höheren Energien bzw. stärkeren Fokussierung im Vergleich zur ersten Probenserie jetzt im Bereich von 140...320 MPa (Zug), wobei zum einen höhere Pulsenergien und höherer Target-Substrat-Abstand jeweils zur Erhöhung der Zugspannungen führten, andererseits aber auch dickere Schichten (charakterisiert mittels optischer Interferometrie) eine Spannungserniedrigung aufwiesen. Letzteres könnte durch die erhöhte Prozess- und Substrattemperatur erklärbar sein, die sich durch den längeren Beschichtungsprozess einstellt. Aber auch dickenabhängige Schichtwachstums- und Relaxationsvorgänge selber könnten dafür verantwortlich sein. Wie bereits aus früheren Arbeiten bekannt, beginnen die rein verdampften ZrO₂-Schichten ab Schichtdicken von ca. 3-4 µm von der polierten Si-Wafer-Oberfläche abzuplatzen.

6.2 Eigenspannungen an WDS hergestellt mit ns-PLD

In den in Tabelle 6.2 aufgelisteten Versuchen wurde die Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Leistungsdichte (~ Pulsenergie) des Ablationslasers und von der verwendeten Optikgeometrie bestimmt. Druckspannungen im Bereich von -600...-1600 MPa wurden gefunden, wobei die höheren Spannungen bei den hohen Leistungsdichten (4,8 bzw. 7,2 GW/cm²) auftreten. Die Einzelschichtdicken (bestimmt mit Röntgenreflektometrie XRR) lagen im Bereich von 66...220 nm.

Tabelle 6.2: Probenserie zur Bestimmung der Schichteigenspannungen an mittels ns-PLD hergestellten ZrO₂-WDS; Die Beschichtungsrate bezieht sich auf eine beschichtete Innenfläche mit ø, 50 mm und einer Länge von 130 mm.

IR	Wellenlänge	Freq.	Puls-Energie	Leistungs-dichte	Linse	Dicke	Eigen-span-nung	Beschich-tungsrate	Target-Substrat-Abstand	Berm.
	Nm	Hz	mJ	10 ⁹ W/cm ²	f(mm)	µm	MPa	10 ⁻³ µm min ⁻¹	mm	
490	1064	10	200	1,8	521	0,110	-722	1,75	25	
608	1064	10	200	1,2	521	0,218	-1120	2,16	25	
609	1064	10	400	2,4	521	0,140	-970	3,11	25	
610	1064	10	400	4,8	521	0,145	-1570	2,26	25	
611	1064	10	100	0,6	521	0,120	-570	0,87	25	
612	1064	10	200	2,4	521	0,146	-1270	1,59	25	
613	1064	10	600	7,2	521	0,128	-1440	2,85	25	
629	1064	10	550	7,3	155	0,145	-732	3,28	19	Linse mit LAY
632	1064	10	550	7,3	155	0,131	-728	2,96	19	Linse mit LAY
641	1064	10	600	3,9	521	0,066	-731	2,15	19	8°Strahlweg

Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Versuche ab IR629 ein, da hier die in Kapitel 5 vorgestellten Strahlwege zur gemeinsamen Einkopplung von LAY und NY verwendet wurden. Dies hat weitere Einflussfaktoren auf die Eigenspannungen zur Folge: die in IR629 und IR632 benutzte Linse hat eine erheblich kürzere Brennweite, wodurch die Fokussierung des NY empfindlicher auf Schwankungen der Oberflächenlage reagiert. Weiterhin können hier Bedampfungseffekte der jetzt relativ nahen Linse die transmittierte Pulsenergie beeinflussen. Nicht zuletzt ist bei diesen Versuchen der Target-Substrat-Abstand verringert worden, was das Schichtwachstum und die Eigenspannungen beeinflussen kann. Die Summe aller genannten Faktoren liefert die in Tabelle 6.2 gefundenen relativ geringen Zugspannungen von etwa -700 MPa bei gemeinsamer Nutzung der kurzbrennweitigen Linse (IR629, IR632 im Vergleich zu IR613).

6.3 Wärmedämmschichten hergestellt mit kombinierter μ s- und ns-PLD

Aufgrund der in Kapitel 6.1 und 6.2 beschriebenen Vorversuche, bei denen für die beiden PLD-Verfahren Eigenspannungen mit gegensätzlichen Vorzeichen gefunden wurden, bestand nun die Hoffnung durch geeignete Kombination von μ s- und ns-PLD spannungsfreie Wärmedämmschichten abzuscheiden. Dazu wurden sowohl Wechselschichten durch alternierenden Betrieb der Laser erzeugt, als auch durch Synchronbetrieb beide Wachstumsarten parallel initiiert, wobei beide in Kapitel 5 vorgestellten Optikanordnungen verwendet worden sind.

6.3.1 Prozessfotos

Die Bilder 6.2 bis 6.7 zeigen fotografische Aufnahmen eines ZrO_2 -Targets bei Laserbeschuss unter verschiedenen Bedingungen. Deutlich erkennbar ist der qualitative Unterschied zwischen Laserablation und -verdampfung: ein helles Glühen des Laserspots (indirekt ersichtlich durch eine relativ helle Beleuchtung der Rezipienteneinbauten) verbunden mit dem Wegschleudern von Partikeln für die Verdampfung (nur LAY), andererseits ein intensiv bläuliches Plasmaleuchten bei der Ablation (nur NY). Bei Kombination von LAY und NY sind beide Leuchterscheinungen gleichzeitig sichtbar.

Weiterhin beeinflusst die zeitliche Abfolge der Pulse offenbar sehr stark die Partikelbildung während des Prozesses (Bilder 6.5-6.8). Wird der NY-Puls vor dem LAY ausgelöst, treten sehr wenige Partikel auf, erfolgt der Puls genau synchron zum Verdampfungspuls werden sehr viele glühende Partikel weggeschleudert. Etwas geringer, wenn auch noch deutlich sichtbar ist dieser Effekt bei der zeitlichen Verzögerung des NY-Pulses um ca. 9 ms.

Ausschlaggebend für dieses Verhalten ist der Oberflächenzustand des Targets zum Zeitpunkt des Auftreffens des NY-Pulses. Ein schmelzflüssiges bzw. noch

extrem aufgeheiztes Targetgebiet befördert das Herausschleudern von Partikeln sehr stark.

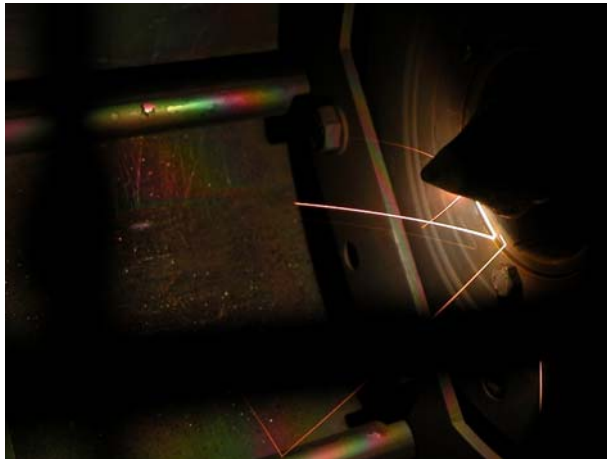


Bild 6.2



Bild 6.3

Bilder 6.2, 6.3: Fotografische Aufnahmen eines ZrO_2 -Targets bei Laserbeschuss nur mit dem Verdampfungslaser (LAY). Die Targetlage wurde mit 13 mm vor dem Fokuspunkt ($f=155\text{mm}$) eingestellt, wie sie dann auch für die synchronisierte Betriebsweise benutzt wurde. weitere Laserparameter: 3 J/Puls, 1 ms Pulslänge, 10 Hz; Die Belichtungszeit betrug 1/16 s wodurch jeweils genau ein Laserpuls aufgenommen wurde. In Bild 6.2 erkennt man wegfliegende glühende Partikel, wie sie typischerweise unter den bisherigen Prozessparametern bei der μs -PLD entstehen.



Bild 6.4

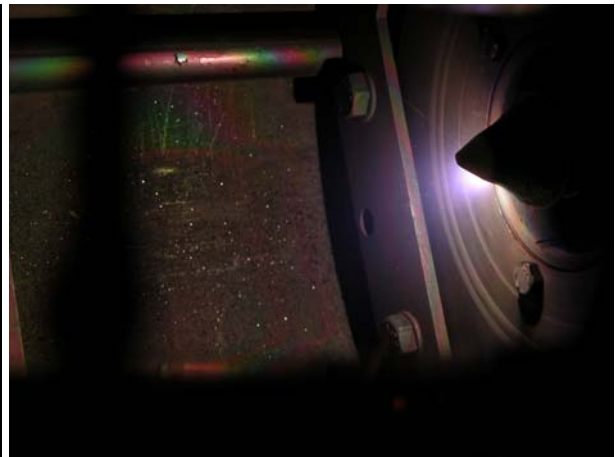


Bild 6.5

Bilder 6.4, 6.5: Fotografische Aufnahmen eines ZrO_2 -Targets bei Laserbeschuss nur mit dem Ablationslaser (NY, Bild 6.4) und mit beiden Lasern (synchronisiert, NY-Puls 11,2 ms vor LAY-Puls, Bild 6.5). weitere Laserparameter NY: 550 mJ/Puls, 8 ns Pulslänge, 10 Hz; LAY: 3 J/Puls, 1 ms Pulslänge, 10 Hz; Die Belichtungszeit betrug 1/16 s wodurch jeweils genau ein Laserpuls (pro Laser) aufgenommen wurde. Bild 6.5 zeigt bemerkenswerter Weise kaum wegfliegende glühende Mikropartikel.

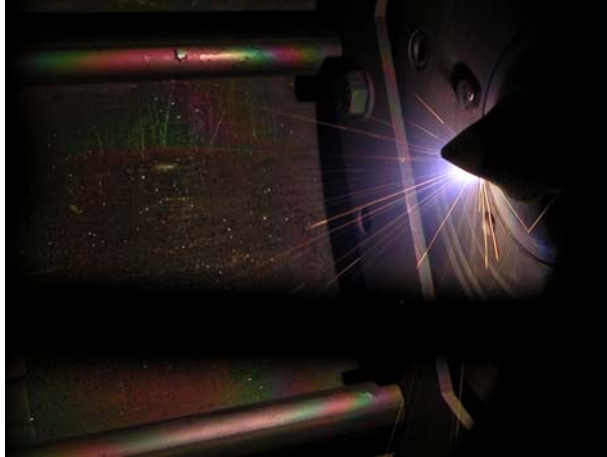


Bild 6.6

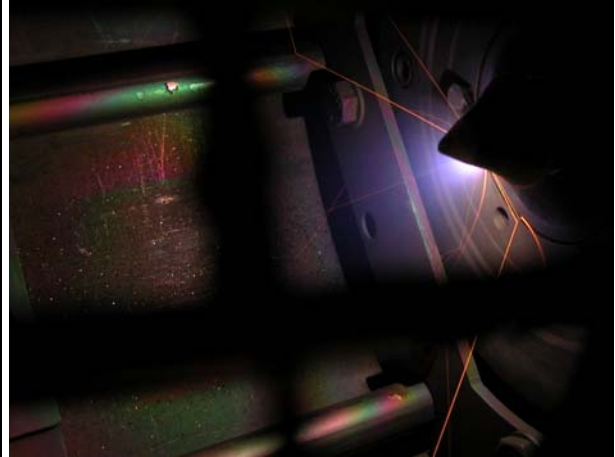


Bild 6.7

Bilder 6.6, 6.7:

Fotografische Aufnahmen eines ZrO_2 -Targets bei Laserbeschuss mit beiden Lasern (synchronisiert, Bild 6.6 NY-Puls im Maximum des LAY-Pulses, Bild 6.7 NY-Puls ca. 8,8 ms nach LAY). weitere Laserparameter NY: 550 mJ/Puls, 8 ns Pulslänge, 10 Hz; LAY: 3 J/Puls, 1 ms Pulslänge, 10 Hz; Die Belichtungszeit betrug 1/16 s wodurch jeweils genau ein Laserpuls (pro Laser) aufgenommen wurde. Bild 6.6 zeigt eine deutlich erhöhte Partikelemission.

Unabhängig von der zeitlichen Lage des NY-Pulses unterscheidet sich der Oberflächenzustand des ZrO_2 -Targets im Vergleich zu den Experimenten mit reiner Laserverdampfung relativ stark (Bild 6.8). Die Oberfläche erscheint wesentlich weniger rau, wodurch eher kleinere, dafür aber zahlreichere Mikropartikel entstehen. Dies wird auch durch die mikroskopischen Aufnahmen der Oberflächen beschichteter Proben bestätigt (vgl. Kap. 6.3.5).



Bild 6.8:

Fotografische Aufnahme eines ZrO_2 -Targets nach dem Laserbeschuss mit beiden Lasern (synchronisiert). Die Oberfläche erscheint glasartig glänzend und im Vergleich zu Targetoberflächen nach reiner Laserverdampfung relativ glatt.

6.3.2 Übersicht Beschichtungen

Eine Übersicht über die durchgeführten Beschichtungen sowie über die wichtigsten Laser- und Schichtparameter zeigt Tabelle 6.3. IR617-IR627 sind Beschichtungen mit Multischichtstruktur, ab IR633 wurden Beschichtungen unter Verwendung des synchronen Laserbetriebs abgeschlossen, wobei bis IR638 die Anordnung mit gemeinsamer Fokussierungslinse, danach dann die getrennten Strahlwege für LAY und NY verwendet wurden.

Tabelle 6.3: Übersicht über Laser- und Schichtparameter der abgeschiedenen ZrO₂-Wärmedämmschichten. Die Beschichtungsrate bezieht sich auf eine beschichtete Innenfläche mit ø, 50 mm und einer Länge von 130 mm.

IR	Wellenlänge	Freq.	Puls-Energie	Leistungsdichte	Linse	Dicke	Eigen-spannung	Beschichtungsrate	Bemerkungen
	nm	Hz	mJ	NY: 10 ⁹ LAY: 10 ⁴ W/cm ²	f(mm)	µm	MPa	10 ⁻³ µm min ⁻¹	
598	1064	10	LAY: 1530	7,4	155	2,75	233	45,9	
617-618	1064	10	NY: 600 LAY: 1530	NY: 7,2 LAY: 7,4	521 155	5,15	35		Weiterbeschichtung v. IR598 LAY/NY/LAY Wechselschicht
620-622	1064	10	NY: 600 LAY: 1500	NY: 7,2 LAY: 7,3	521 155	10,3	35		LAY/NY Wechselschicht mit 5 Einzelschichten
623-627	1064	10	NY: 600 LAY: 1500	NY: 7,2 LAY: 7,3	521 155	21,0	20		LAY/NY Wechselschicht mit 29 Einzelschichten
633	1064	10	NY: 550 LAY: 3000	NY: 7,3 LAY: 3,9	155	0,88	-192	20,5	NY/LAY parallel; eine Linse; dt=0,0ms
634	1064	10	NY: 550 LAY: 3000	NY: 7,3 LAY: 3,9	155	1,75	45	40,9	NY/LAY parallel; eine Linse; LAY 8,8ms vor NY
635	1064	10	NY: 550 LAY: 3000	NY: 7,3 LAY: 3,9	155	1,57	44	36,6	NY/LAY parallel; eine Linse; NY 11,2ms vor LAY
636	1064	10	NY: 550 LAY: 2500	NY: 7,3 LAY: 3,3	155	0,545	-440	12,7	NY/LAY parallel; eine Linse; dt=0,0ms
637	1064	10	NY: 550 LAY: 2750	NY: 7,3 LAY: 3,6	155	0,680	-323	15,9	NY/LAY parallel; eine Linse; dt=0,0ms
638	1064	10	NY: 550 LAY: 2900	NY: 7,3 LAY: 3,8	155	1,05	-314	16,3	NY/LAY parallel; eine Linse; dt=0,0ms
642	1064	10	NY: 600 LAY: 2000	NY: 3,9 LAY: 3,6	521 251	3,0	176	60,6	NY/LAY parallel; 2 Linsen; dt=0,0ms
643	1064	10	NY: 600 LAY: 2000	NY: 3,9 LAY: 3,6	521 251	3,3	107	66,6	NY/LAY parallel; 2 Linsen; LAY 8,8ms vor NY
644	1064	10	NY: 600 LAY: 2000	NY: 3,9 LAY: 3,6	521 251	3,6	123	72,7	NY/LAY parallel; 2 Linsen; NY 11,2ms vor LAY

6.3.3 Reduktion der Eigenspannungen durch alternierenden Betrieb von Laserverdampfung und -ablation

In den Versuchen IR617 bis 627 sind Stapel alternierender verdampfter und ablatierter ZrO_2 -Schichten mit Gesamtdicken von $5\ \mu\text{m}$ bis über $20\ \mu\text{m}$ abgeschieden worden, ohne dass es zu Schichtablösungen von Si-Substrat kam. Dies stellt eine beträchtliche Steigerung der abscheidbaren Schichtdicke dar. Die (mittlere) Eigenspannung dieser Multischichten liegt bei wenigen 10 MPa, wobei sowohl Druck- als auch Zugspannungen auftreten können. Die Probe IR627 ($21\ \mu\text{m}$ Schichtdicke) ist in Bild 6.9 dargestellt (unmittelbar nach der Beschichtung und nach Teilung für Charakterisierungen).

Zwischenzeitliche Spannungsmessungen ergaben einen wechselnden Verlauf von Druck- und Zugspannungen, je nach letztem Beschichtungsschritt. (Bild 6.10). Damit lässt sich sehr präzise die Spannungsfreiheit erzeugen bzw. für bestimmte Anwendungen auch eine gewünschte „Vorspannung“ einstellen (z. B. zum Abfangen thermisch induzierter Spannungen beim späteren Einsatz).

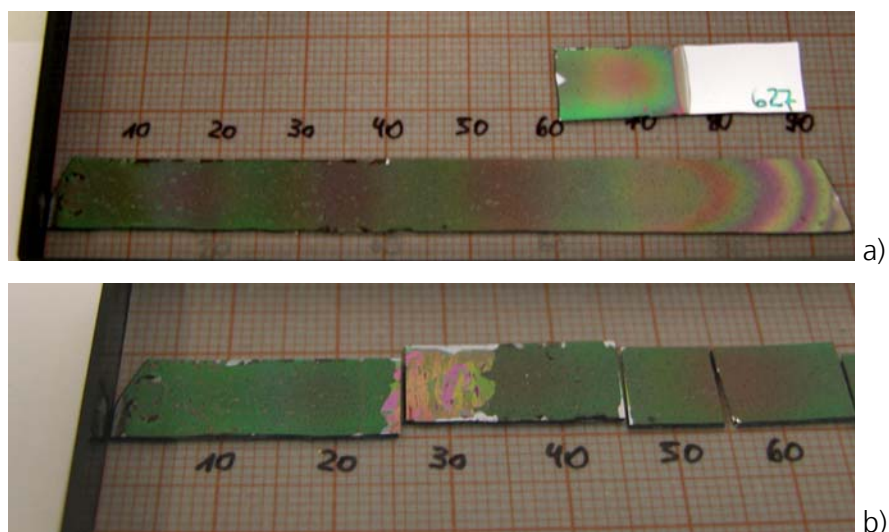


Bild 6.9:

Fotografische Aufnahmen der beschichteten Si-Waferstreifen nach dem Versuch IR627.

Die Gesamtschichtdicke liegt bei $21\ \mu\text{m}$ (gemessen an einer Abbruchkante mit Tastschnittgerät), wobei die Beschichtung aus 29 Einzelschichten besteht (ns-/ μs -PLD abwechselnd).

Bild a) zeigt den Zustand direkt nach dem Ausbau, Bild b) nach Probenteilung (für Charakterisierungen). Der kurze Waferstreifen in a) ist nur im letzten μs -PLD-Zyklus beschichtet worden und war z. T. abgedeckt (für Kantenvermessung).

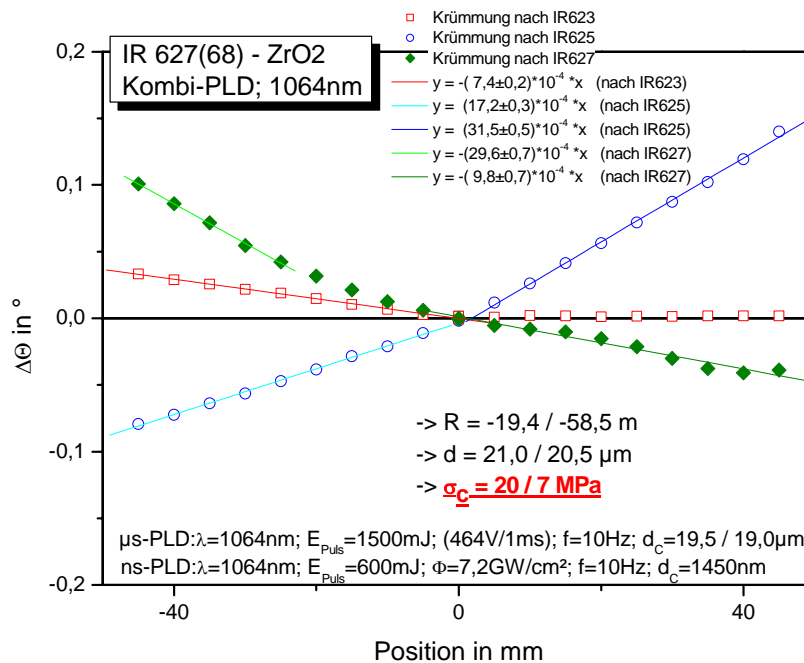


Bild 6.10: Krümmungsmesskurven der Probe IR627 mit mehreren Zwischenmessungen während der Aufbringung der Wechselschicht (ns-/μs-PLD alternierend). Die grünen Messpunkte stellen den Endzustand dar: aus dem negativen Anstieg ergeben sich (über das gesamte Schichtsystem gemittelte) Spannungen von 20 MPa im vorderen und ca. 7 MPa im hinteren Bereich. Die blauen und roten Messkurven stellen Zwischenzustände dar: rot: Zugspannungen nach erstem Verdampfungsschritt mit ca. 550 nm Schichtdicke, rechter Bereich war abgedeckt -> spannungsfrei), blau: Druckspannungen bei ca. halber Schichtdicke (≈ 10 μm).

6.3.4 Reduktion der Eigenspannungen durch synchronen Laserbetrieb

Nach den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Beschichtungsexperimenten mit alternierenden Einzelschichten der ns- und μs-PLD wurden im Folgenden dann Versuche mit synchronisiertem Laserbetrieb durchgeführt.

Dabei kamen beide im Kapitel 5 beschriebene Aufbauten der Strahleinkopplung zum Einsatz.

Dazu mussten zunächst wieder Einzelschichten beider Abscheidemodi hergestellt werden (siehe Kap. 6.1 und 6.2, ab IR629), da sich die Fokussierungsbedingungen wegen anderer Geometrien und Linsen (d. h. andere Spotflächen, Leistungsdichten, Pulsenergien) im Vergleich zu den bisherigen Experimenten verändert hatten.

So bewirkt der in Kapitel 5 schon beschriebene stark vergrößerte Laserspot des LAY bei Verwendung einer gemeinsamen Linse ein anderes Verdampfungsverhalten bei der μ s-PLD. Bei Pulsenergien von 2 J und kleiner konnten hier kaum messbare Verdampfungsraten festgestellt werden. Die Aufheizung des Laserspots während des Pulses reicht bei der verringerten Leistungsdichte folglich nicht mehr aus, um die Verdampfung effektiv durchzuführen. Von einer weiteren Erhöhung der Pulsenergie > 3 J zur Steigerung der Leistungsdichte wurde jedoch abgesehen, da die mittlere Prozesstemperatur (Substrat, Target, Halter) bereits deutlich erhöht war und eine entsprechende Kühlung im derzeitigen Anlagenaufbau nicht vorgesehen ist.

Bei Verwendung des separierten Strahlenweges konnte wiederum im Fokus der jetzt längerbrennweitigen Linse gearbeitet werden, wodurch auch bei Pulsenergien von 2 J und darunter sehr hohe Verdampfungsraten erreicht wurden.

Als Ergebnis der Versuche IR633 - IR635 (gemeinsame Fokussierungslinse) kann festgehalten werden, dass sich sowohl Beschichtungsrate als auch Eigenspannungszustand in Abhängigkeit der zeitlichen Abfolge der Pulse stark verändern. Während sich bei maximaler Verschiebung der Pulse zueinander (sowohl bei NY 11,2 ms vor LAY als auch 8,8 ms nach LAY) relativ geringe Eigenspannungen einstellen (ca. 45 MPa Zug), entstehen bei gleichzeitiger Pulsauslösung (NY-Puls im Maximum des Verdampfungspulses) höhere Druckspannungen (-190 MPa) verbunden mit einer 40...50 % geringeren Beschichtungsrate.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei maximaler Pulsverschiebung die Vorgänge Verdampfung und Ablation samt dem zugehörigen Schichtwachstum unabhängig voneinander ablaufen. Sowohl Beschichtungsrate als auch Eigenspannungszustand entsprechen in etwa den erwarteten Werten einer ns- μ s-Wechselschicht mit den entsprechenden Einzelwerten von Schichtdicke und Eigenspannung. Die leicht erhöhte Beschichtungsrate für Versuch IR634 (NY 8,8 ms nach LAY) könnte auf eine erhöhte Ablationsrate durch das Vorheizen des Targets durch den Verdampfungsvorgang zurückzuführen sein.

Bei gleichzeitiger Pulsauslösung scheint der Verdampfungsvorgang gestört zu werden. Die erheblich reduzierte Beschichtungsrate und die Verringerung des Zugspannungsanteils in der wachsenden Schicht sind Indizien dafür. Als mögliche Ursache kommen die Absorption des LAY-Strahls in der sich vor dem Target ausbildenden Plasmawolke der ns-PLD aber auch der vermehrte Partikelaustritt durch den NY-Beschuss der Schmelze in Betracht.

Der Trend zu erhöhten Zugspannungen bei Verringerung der Beschichtungsrate wurde in den Versuchen IR636 - IR638 bei abnehmender LAY-Intensität bestätigt und stützt damit obige Interpretation der Ergebnisse.

Für die Versuche IR642 – IR644 (separierter Strahlenweg) ist dieser Effekt nicht oder nur sehr schwach beobachtbar. Zwar ist die Beschichtungsrate für die gleichzeitige Pulsauslösung auch am geringsten, es wird jedoch keine Reduktion der Zugspannungen mehr beobachtet. Einerseits erzeugt die bei dieser Versuchsreihe verwendete halbierte Leistungsdichte der ns-PLD eine geringere Plasmadichte und damit geringere Absorption des LAY-Pulses, andererseits ist die jetzige Verdampfungsrate des LAY von vornherein wesentlich höher. Ein weiterer Grund kann eine leichte Verschiebung der Laserspots zueinander sein, die jetzt unabhängig voneinander auf der Targetoberfläche positioniert wurden.

Die in den Versuchen gefundenen Werte für die Eigenspannungen und Beschichtungsraten entsprechen etwa den Erwartungswerten bei voneinander unabhängigen Prozessen. Aus den Versuchen IR640 (μ s-PLD) und IR641 (ns-PLD) würden etwa eine mittlere Eigenspannung von 190 MPa (Zug) bei einer Rate von $73 \cdot 10^{-3} \mu\text{m min}^{-1}$ folgen.

Aus den Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass sich bei entsprechender Wahl der Fokussierungsbedingungen auch hier spannungsfreie Wärmedämmschichten abscheiden lassen, die durch gleichzeitige Verdampfung und Ablation aufgebaut werden.

Ebenso können auf diese Weise gezielt Spannungsgradienten in die Schicht eingebaut werden, um z. B. während des Einsatzes auftretenden thermischen Spannungen entgegenzuwirken.

6.4 Schichtmorphologie / Partikelbildung

Ein wesentlicher Unterschied in der Morphologie der abgeschiedenen ZrO_2 -Schichten bei Verwendung des synchronisierten Laserbetriebs im Vergleich zu den bisherigen Wärmedämmschichten besteht in der Belegung mit Partikeln (Bilder 6.11 bis 6.13).

Während beim normalen Verdampfungsprozess eher große (bis zu 100 μm), unregelmäßig geformte Partikel aus dem Target ausgeschleudert und z. T. in die wachsende Schicht mit eingebaut werden, sind es jetzt vermehrt kleine (meist nur einige μm), z. T. auch schmelzflüssige, runde Droplets. Ursache dafür ist zum einen die glattere Oberfläche des Targets (vgl. Kapitel 6.3.1, Bild 6.8), die durch den NY-Beschuss entsteht, andererseits im Fall der gleichzeitigen Pulsauslösung das Zerstäuben der durch den Verdampfungslaser erzeugten Schmelze durch den NY-Puls.

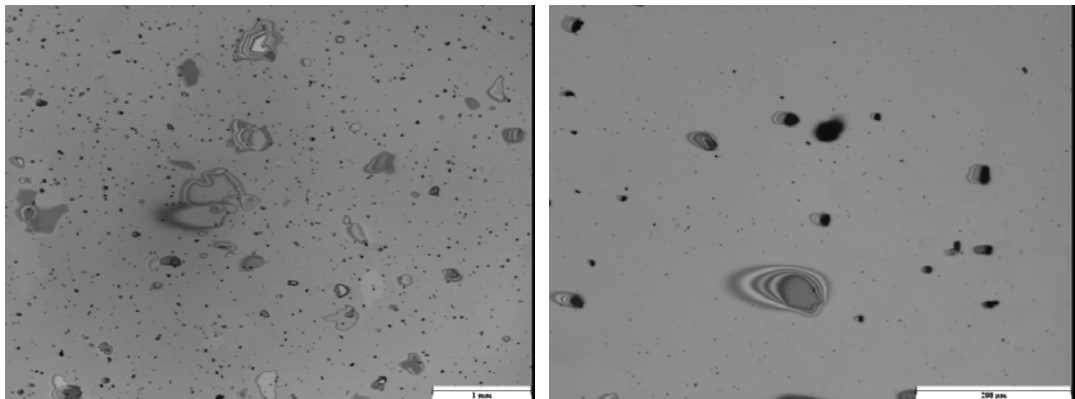


Bild 6.11: Mikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche der ZrO_2 -Schicht bei ausschließlicher Verwendung des Verdampfungslasers (Versuch IR631, Schichtdicke ca. 1,3 μm). Typisch sind bis zu 100 μm große, unregelmäßig geformte Partikel, die aus dem Target ausgeschleudert werden.

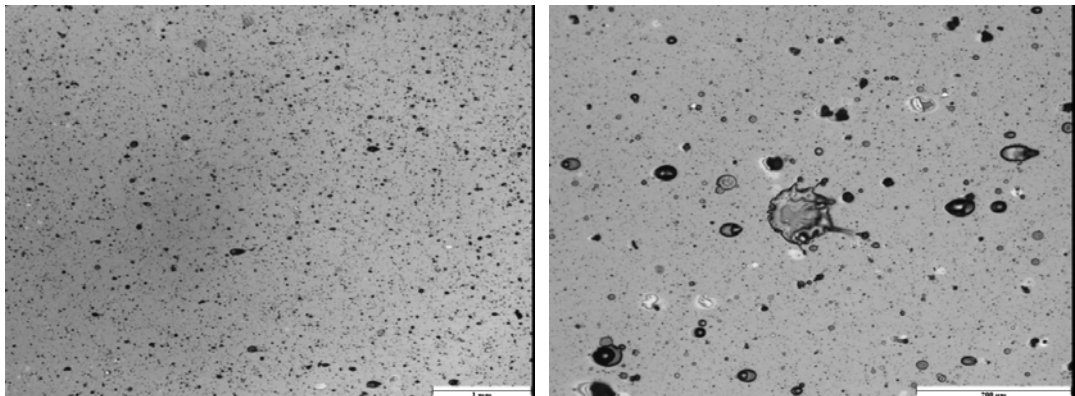


Bild 6.12: Mikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche der ZrO_2 -Schicht bei Nutzung der synchronisierten Laser und gleichzeitiger Pulsauslösung (NY im Maximum des LAY-Pulses, Versuch IR633, Schichtdicke ca. 0,9 μm). Typisch sind sehr viele, wenige μm große runde Partikel, z.T. auch schmelzflüssige Droplets, die aus dem Target ausgeschleudert werden.

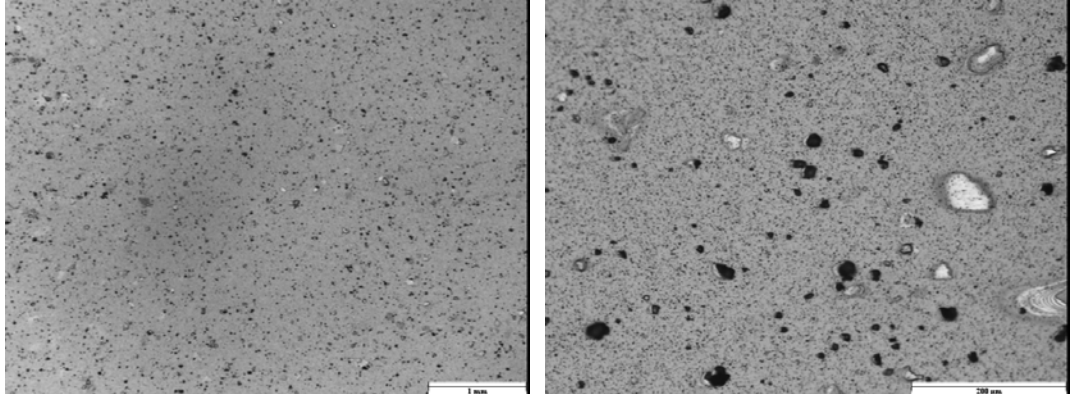


Bild 6.13: Mikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche der ZrO_2 -Schicht bei Nutzung der synchronisierten Laser und versetzter Pulsauslösung (NY 8,8 ms nach LAY-Puls, Versuch IR634, Schichtdicke ca. 1,75 μm). Typisch sind sehr viele, wenige μm große runde Partikel, jedoch kaum schmelzflüssige Droplets, die aus dem Target herausgeschleudert werden.

Es werden somit weniger makroskopische Teilchen auf der Schicht abgelagert (die z. T. Abschattungen für die weitere Beschichtung erzeugen), sondern wesentlich mehr Mikropartikel. Inwiefern dieser Zustand für die Anwendung günstiger ist, muss sicher von Fall zu Fall untersucht werden. Geht man davon aus, dass größere Partikel leichter aus dem Verbund herausgelöst werden können und dabei entsprechend Schädigungen der verbleibenden Schicht erzeugen, sind kleinere, wenn auch vermehrt auftretende Mikropartikel vorzuziehen.

In den Bildern 6.14 bis 6.16 sind REM-Aufnahmen von mittels Tape abgenommenen Schichtproben von IR627 (alternierender Betrieb von μs - und ns-PLD, 21 μm ZrO_2 spannungsfrei auf Si-Wafer) dargestellt. Auch in der alternierenden Abscheidevariante bleibt die Targetoberfläche glatt und es werden verstärkt kleinere Partikel in die Schicht eingebaut, die jedoch kaum Abschattungen erzeugen. Bemerkenswert ist die im Vergleich zu früheren WDS sehr glatte Oberflächenmorphologie und die sich in den nachträglich erzeugten Bruchkanten deutlich abzeichnende Lamellenstruktur der Beschichtung (Entstehung aufgrund von Mehrfachdurchläufen).

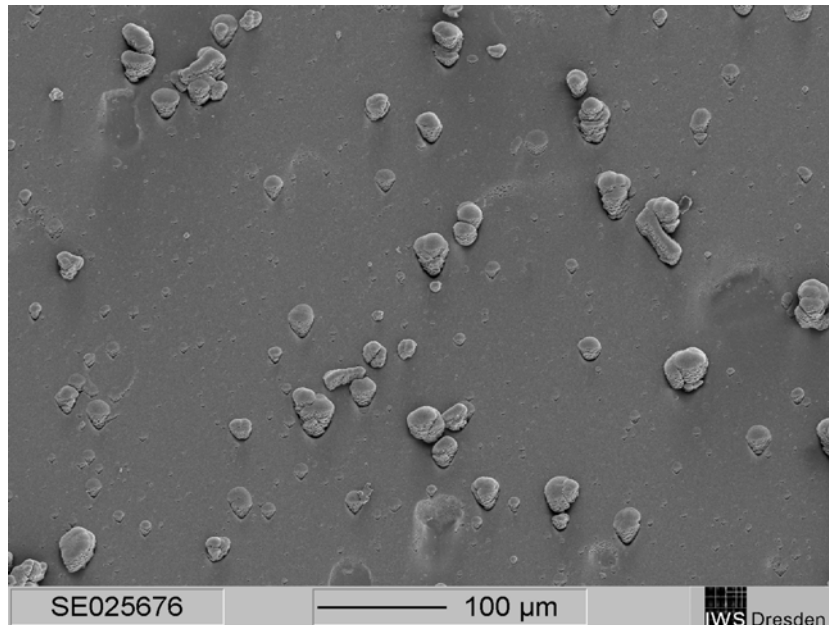


Bild 6.14: REM-Aufnahme der Probenoberfläche der ZrO_2 -Schicht IR627 (alternierender Betrieb von μ s- und ns-PLD, $21 \mu m$ ZrO_2 spannungsfrei auf Si-Wafer); Erkennbar sind $10...20 \mu m$ große, in den Schichtverbund eingebaute Partikel die leichte Abschattungen des Beschichtungsstroms erzeugen (im Bild jeweils unterhalb).

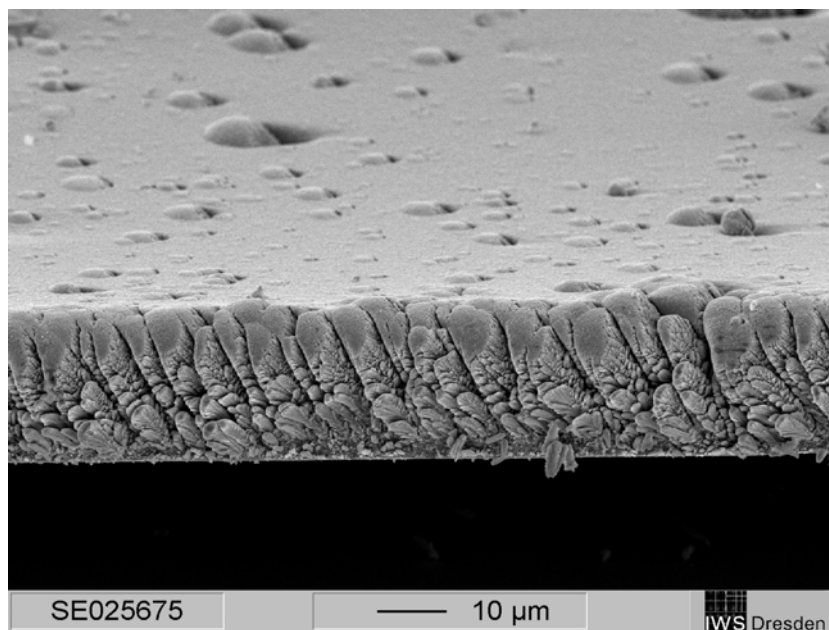


Bild 6.15: REM-Aufnahme der Probenkante der ZrO_2 -Schicht IR627 (alternierender Betrieb von μ s- und ns-PLD, $21 \mu m$ ZrO_2 spannungsfrei auf Si-Wafer); Auffällig ist die sehr glatte Schichtoberfläche, in die viele kleine ($< 5 \mu m$) Partikel eingeschlossen sind. An der Kante sieht man die für Verdampfungsprozesse typische „Blumenkohlstruktur“ in abgeschatteten Bereichen.

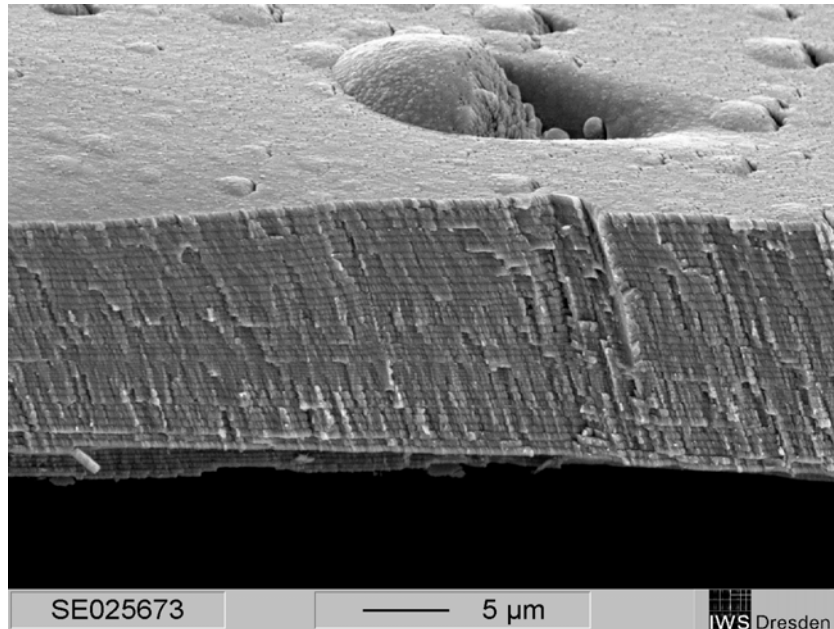


Bild 6.16: REM-Aufnahme einer nachträglich erzeugten Probenkante der ZrO₂-Schicht IR627 (alternierender Betrieb von μ s- und ns-PLD, 21 μ m ZrO₂ spannungsfrei auf Si-Wafer); Die lamellenartige Struktur der WDS entsteht durch Mehrfachdurchläufe (Verdampfung und Ablation) bei der Abscheidung. Durch diese Lamellen lässt sich auch ein effektives Risshandling einstellen. (siehe z. B. [1])

7 Entwicklung von Schichtsystemen zum Verschleißschutz

7.1 Einleitung

Verschleißschutzschichten zeichnen sich im Allgemeinen durch eine hohe Härte (für reibungsmindernde Schichten gilt dies allerdings nicht notwendig) und Standfestigkeit aus. Je nach Art des Verschleißes vor dem sie schützen sollen (z. B. Abrasion, Adhäsion, Ermüdung, Reibung allgemein), müssen ihre Eigenschaften verschiedenen Anforderungen genügen. Aus diesem Grund wird es nicht möglich sein, die Verschleißschutzschicht zu entwickeln oder ein bestimmtes Materialsystem als das beste herauszuarbeiten.

Aufbauend auf Erfahrungen aus früheren Projekten zur Abscheidung von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (DLC) mittels PLD [2] und mit dem Bewusstsein, dass häufig hohe Härte und hohe Eigenspannungen unmittelbar verknüpfte Schichteigenschaften sind, wurde in diesem Projekt die Übertragung der DLC-Abscheidung auf die Innenbeschichtung von Komponenten, sowie die Reduktion der Schichteigenschaften durch Kombination von Laserablation und –verdampfung des Kohlenstoffs untersucht.

Weitere untersuchte Beschichtungen zum Verschleißschutz waren Al_2O_3 und TiC. Hier erfolgten in erster Linie Machbarkeitsuntersuchungen, in denen das Spannungsverhalten von rein verdampften und rein ablatierten Schichten charakterisiert wurde.

Aus der Bearbeitung früherer Projekte zur Synthese von DLC ist bekannt, dass mit der konventionellen PLD (Laserablation) sehr hohe E-Moduli der Beschichtungen ($E > 700 \text{ GPa}$) und Materialdichten nahe dem Wert für Diamant (bis zu $3,3 \text{ gcm}^{-3}$; $\rho_{\text{Diamant}} = 3,54 \text{ gcm}^{-3}$; $\rho_{\text{Graphit}} = 2,23 \text{ gcm}^{-3}$) erzeugt werden können (Bild 7.1).

Untersucht wurden damals mehrere Laser-Wellenlängen (193 nm ... 10,6 μm) und -leistungsdichten ($10^8 \dots 10^{11} \text{ Wcm}^{-2}$). Die Beschichtungen mit den „diamantähnlichsten“ Eigenschaften hinsichtlich Härte, E-Modul, Dichte und Extinktionskoeffizient wurden mit dem ArF-Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) erzielt. Diese Schichten wiesen sehr hohe Eigenspannungen auf, wodurch sich die maximal mögliche Schichtdicke auf 150 nm beschränkte. Weiterhin wurde eine Beschichtungsrate von 0,5 $\mu\text{m/h}$ bei einer beschichteten Fläche von einigen cm^2 gefunden, welche im Vergleich zu anderen Verfahren sehr gering ist. Um in industriell interessante Bereiche der Beschichtungsrate zu gelangen sind Weiterentwicklungen unumgänglich.

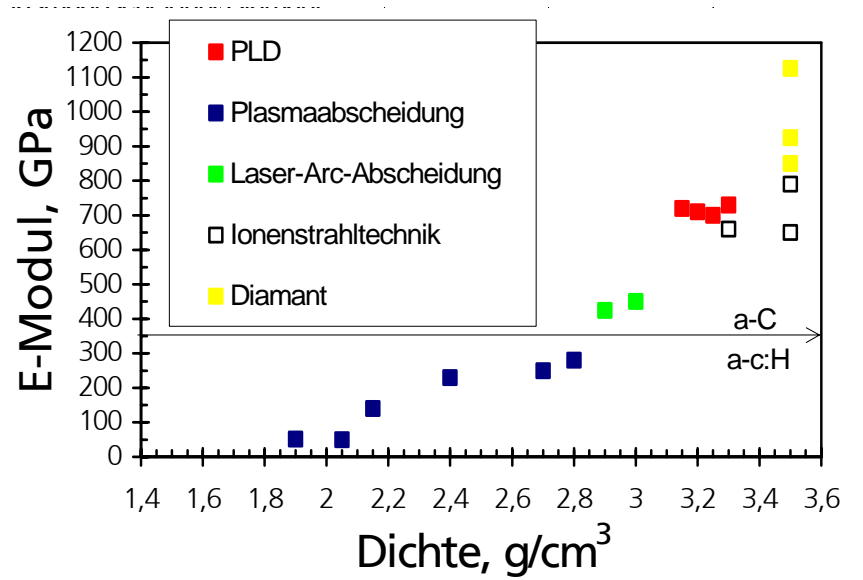


Bild 7.1: Vergleich der Schichteigenschaften $E = f(\rho)$ von DLC-Schichten für mehrere materialtypische Beschichtungsverfahren, entnommen aus [2].

7.2 Vorarbeiten – C/C-Multischichten für Röntgenoptiken

Ein möglicher Ansatz zur Verringerung der Schichteigenspannungen ist ein Multischicht-Aufbau mit Einzelschichten verschiedener Kohlenstoff-Konfigurationen. Dadurch können Eigenspannungen abgebaut und Haftfestigkeiten durch eingebaute Gleitmöglichkeiten bei nur leicht geringerer Härte (senkrecht zur Schichtoberfläche) gewährleistet werden. In Projekten zur Entwicklung von Röntgenoptiken auf C/C-Multischichtbasis sind Kohlenstoff-Einzelschichten und -Mehrfachschichten mit periodisch variierender Dichte mit PLD bereits hergestellt worden. [10]

Dazu wurde ein gütegeschalteter Nd:YAG-Festkörperlaser sowohl bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ als auch bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ benutzt. Für die Bestimmung des unter diesen Bedingungen maximal möglichen Dichtebereichs der abgeschiedenen Kohlenstoffschichten ist die auf das Target treffende Laser-Leistungsdichte zwischen ca. $5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ und $2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ variiert worden. Dichte und Rauigkeit der Schichten wurde in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen mittels Röntgenreflektometrie charakterisiert.

Wesentliche, für die hier angestrebte Verwendung der C-Schichten relevante Ergebnisse sind:

- Für C-Einzelschichten ergeben sich Materialdichten von minimal $\rho_C = 2,12 \text{ gcm}^{-3}$ für die geringe und maximal $\rho_C = 2,66 \text{ gcm}^{-3}$ für die hohe Laser-Leistungsdichte. Dabei sind die Unterschiede zwischen den verwendeten Wellenlängen $\lambda = 1064/355 \text{ nm}$ nur gering.
- Für C/C-Multischichtsysteme mit Periodendicken zwischen $d_{C/C} = 1,1 \text{ nm}$ und $d_{C/C} = 17,2 \text{ nm}$ bei Periodenzahlen bis zu $N = 500$ wurde der maximal erreichbare Dichtekontrast mit $0,2..0,3 \text{ gcm}^{-3}$ gefunden (Bild 7.2). Die Interfacerauhigkeiten zwischen den C-Schichten sind sehr gering und liegen bei etwa $\sigma_R = 0,2 \text{ nm}$.

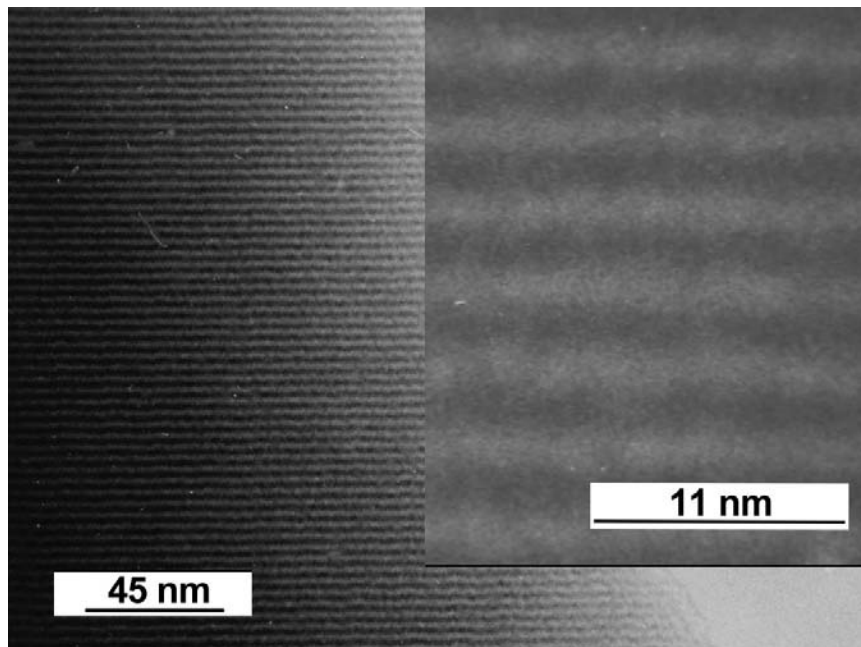


Bild 7.2: TEM-Querschnittsaufnahme einer C/C-Multischicht (PL-307) mit $d=3,78 \text{ nm}$ und $N=100$ als Überblick und in höherer Vergrößerung (rechts oben), entnommen aus [10].

Die Untersuchungen der mittels ns-PLD hergestellten Kohlenstoffschichten zeigten, dass unter den gewählten Bedingungen die erzielbaren Kohlenstoff-Dichten noch weit unterhalb des Wertes für Diamant liegen. Der entsprechende Anteil an sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoff-Bindungen sollte daher entsprechend gering sein und lässt geringe Härte- und E-Modul-Beträge erwarten.

Die mit den hier beschriebenen Experimenten abgeschiedenen Schichten sind deutlich spannungsärmer als die in [2] und konnten problemlos bis zu Dicken von $d = 500 \text{ nm}$ haftfest aufgebracht werden.

Zur weiteren Erhöhung der erzielbaren Kohlenstoffdichte ist im hier vorliegenden Projekt nun die Leistungsdichte des Ablationslasers erhöht worden. Ebenso wurden Abscheidungen bei kürzeren Wellenlängen (ArF-Laser mit $\lambda = 193 \text{ nm}$) zu Demonstrationszwecken auf Außenkonturen durchgeführt, derzeit ist aber die apparatetechnische Realisierung für die Innenbeschichtungsanlage nicht möglich. Ziel der weiteren Arbeiten war es somit, das Optimum bezüglich der sich gegenseitig beeinflussenden Größen von Härte und Haftfestigkeit zu erreichen.

7.3 Übersicht über die Experimente zur DLC-Abscheidung

Zur Untersuchung der Möglichkeiten des kombinierten PLD-Verfahrens zur Abscheidung diamantähnlicher Kohlenstoffschichten auf Innengeometrien wurden zunächst Versuche mit konventioneller ns-PLD durchgeführt, um die erzielbaren Schichtdicken, Beschichtungsraten und vor allem mechanischen Eigenschaften (Härte, E-Modul, tribologische Kennwerte) der klassischen Variante mit der konkret vorhandenen Innenbeschichtungsanlage zu testen.

Analog zum Vorgehen bei der Schichtabscheidung der Wärmedämmschichten sind diese grundlegenden Untersuchungen wieder auf beschichteten Silizium-Streifen erfolgt, welche während der Beschichtung auf der Innenfläche eines zylindrischen Probenhalters befestigt waren.



Bild 7.3:

Graphit-Targets für die Innenbeschichtung mit verschiedenen Geometrien, z.T. mit Rasterspuren des Ablations- oder VerdampfungsLasers. Das hinterste Target ist in einem Cu-Targethalter der Beschichtungsanlage eingespannt.

In den Bildern 7.3 bis 7.5 sind die verwendeten Graphit-Targets verschiedener Geometrie sowie die bei verschiedenen Laser-Parametern beschichteten Testproben (Si-Streifen) dargestellt.

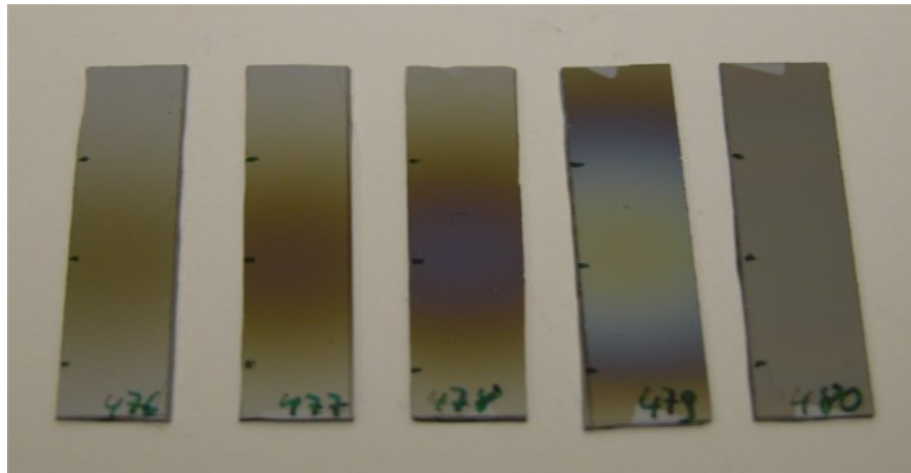


Bild 7.4: Testproben (polierte 35mm-Si-Streifen) mit C-Beschichtungen zur Charakterisierung der Schichtdickenverteilung, Dichte und Oberflächenrauigkeit bei verschiedenen Laser-Parametern mittels Röntgenreflektometrie (XRR).



Bild 7.5: Testproben (polierte 95mm-Si-Streifen) mit bei verschiedenen Laser-Parametern homogen aufgetragenen C-Beschichtungen zur Charakterisierung der Schichteigenspannungen mittels Biegebalkenmethode.

Diese ersten Beschichtungen wurden zum größten Teil bei der Grundwellenlänge des Nd:YAG-Lasers (1064 nm) durchgeführt. Ergänzend dazu sind einige Experimente bei der dritten harmonischen Oberwelle ($\lambda = 355 \text{ nm}$) und mit einem ArF-Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) gelaufen.

Die Ergebnisse der Schichtabscheidung mit ns-PLD werden im folgenden Kapitel 7.4 vorgestellt.

Bei den Experimenten zur Laserverdampfung von Kohlenstoff mittels μ s-PLD, welche in Kapitel 7.5 beschrieben werden, mussten zunächst Probleme der Reproduzierbarkeit der Beschichtungsraten gelöst werden. Im Unterschied zu den Verdampfungsexperimenten der ZrO_2 -Wärmedämmschichten spielt jetzt die Bedampfung der Fokussierungsoptik und die dadurch stark zunehmende Absorption des LAY-Lasers eine wichtige Rolle.

Abschließende Experimente mit der synchronisierter Laserablation und -verdampfung von Kohlenstoff werden in Kapitel 7.6 vorgestellt.

7.4 Eigenschaften von mittels ns-PLD abgeschiedenen Kohlenstoffschichten

7.4.1 Schichteigenspannungen

Bild 7.6 fasst die für die verschiedenen Proben ermittelten Eigenspannungen der Versuche bei der Grundwellenlänge des Ablationslasers zusammen. Es ergibt sich eine klare Abhängigkeit dieser Spannungen von der verwendeten Laser-Leistungsdichte, wohingegen bei Versuchen mit gleicher Leistungsdichte, aber verschiedenen Pulsenergien kein eindeutiger Trend gefunden wurde.

Die Absolutwerte betragen 0,5 bis 2,0 GPa (Druckspannungen), was am unteren Rand des möglichen Spektrums für DLC-Schichten bei industrielle eingesetzten PVD-Techniken liegt.

Als Ursache der bei steigender Leistungsdichte sich erhöhenden Druckspannungen müssen die hohen Teilchenenergien während des PLD-Prozesses angesehen werden, die andererseits aber auch zur Bildung eines hohen sp^3 -Anteils der Kohlenstoffbindungen notwendig sind.

Die rotierende Substratanordnung erzeugt durch den sich ständig ändernden Auftreffwinkel der C-Teilchen weiterhin eine Art Kohlenstoff/Kohlenstoff-Multischicht mit alternierenden Bereichen höherer und geringerer Dichte (nachweisbar mit XRR). Diese Multischicht-Struktur könnte auch für die relativ moderaten Beträge der Eigenspannungen verantwortlich sein.

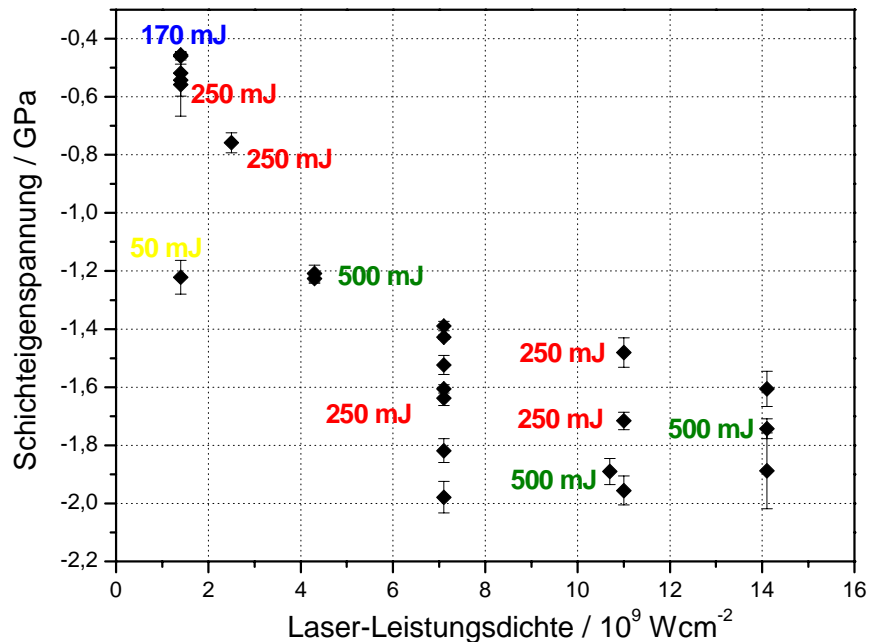


Bild 7.6: Eigenspannungen der mittels ns-PLD ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) aufgetragenen C-Beschichtungen in Abhängigkeit von der Laser-Leistungsdichte. Die Beschichtungen weisen wegen der hohen Teilchenenergien beim PLD-Prozess durchweg Druckspannungen auf, die mit steigender Leistungsdichte zunehmen.

7.4.2 E-Modul

Der E-Modul wurde für alle Beschichtungen mit dem in Kapitel 4.3 vorgestellten Verfahren der Laser-Akustik ermittelt. In Bild 7.7 sind die gefundenen Werte des E-Moduls für die Kohlenstoff-Beschichtungen zusammengefasst (hellgrüne Punkte, rechte Ordinate). Man erkennt ähnlich zum Verlauf der Schichteigenspannungen (Bild 7.6) eine klare Abhängigkeit von der Laser-Leistungsdichte. Ebenfalls in diesem Diagramm ist die auf 500 mJ Pulsenergie normierte Beschichtungsrate der Versuche eingetragen (linke Ordinate). Eine Erhöhung der Leistungsdichte führt demnach zu einer starken Verringerung der Beschichtungsrate, was zum einen eine geringere Ablationsrate (bei gleichzeitig höheren Teilchenenergien) zum anderen aber auch eine höhere Sputterrate auf der wachsenden Schicht als Ursache hat.

In Bild 7.8 ist der Zusammenhang zwischen Schichteigenspannungen und E-Modul-Werten dargestellt, die, wie in den Bildern 7.6 und 7.7 ersichtlich, eine sehr ähnliche Abhängigkeit von der Laser-Leistungsdichte aufweisen. Erkennbar ist eine relativ eindeutige Korrelation beider Schichteigenschaften.

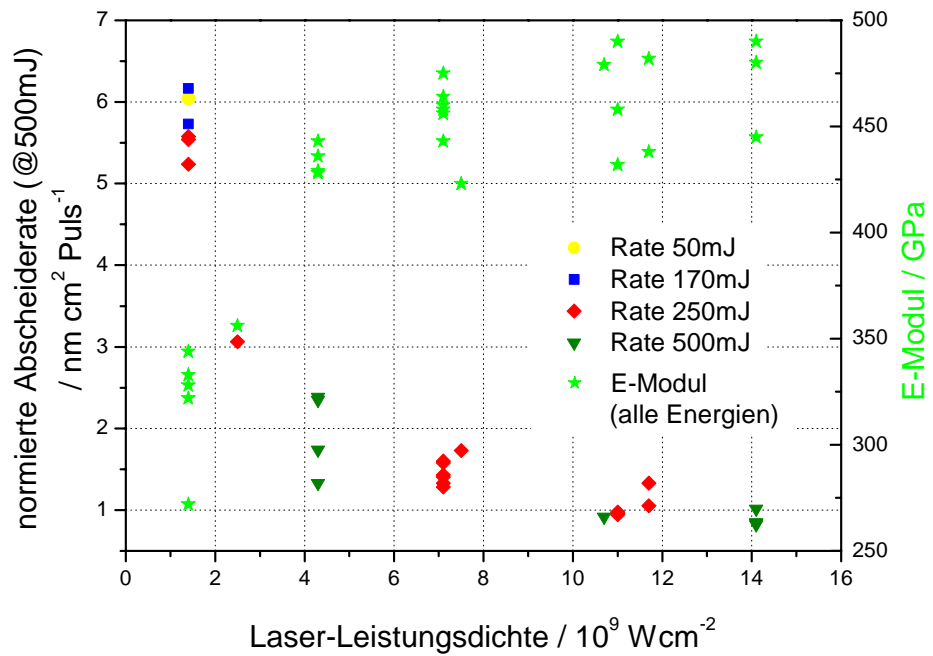


Bild 7.7: Abhängigkeit von E-Modul (hellgrüne Punkte, rechte Ordinate) und Beschichtungsrate (übrige Farben, linke Ordinate) der Kohlenstoff-Beschichtungen von der verwendeten Laser-Leistungsdichte.

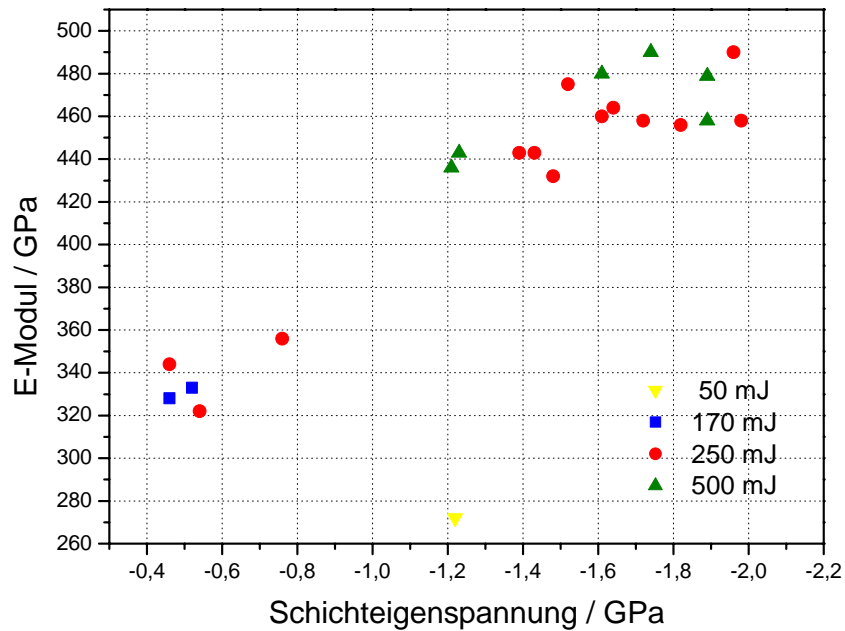


Bild 7.8: Zusammenhang zwischen E-Modul und Schichteigenspannungen der Kohlenstoff-Beschichtungen.

7.4.3 Dichte

Für die abgeschiedenen Kohlenstoff-Schichten mit Dicken bis zu 200 nm bzw. bei periodischem Aufbau bis zu einigen hundert Nanometern lässt sich die Schichtdicke und die Dichte relativ einfach und präzise mittels Röntgenreflektometrie (XRR) bestimmen.

Bild 7.9 stellt die erzielten mittleren Schichtdichten in Abhängigkeit von der verwendeten Laser-Leistungsdichte dar. Das Spektrum reicht dabei von 2,1 bis 2,9 g/cm³, was gut mit bekannten Ergebnissen der Multischichtherstellung von C/C-Schichten mittels PLD auf ebenen Substraten übereinstimmt. Die erzielten Dichten liegen demnach zwischen den Werten von Graphit (2,2 g/cm³) und Diamant (3,5 g/cm³). Auffällig ist wieder die starke Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs der Dichte mit dem der Schichteigenspannung und des E-Moduls jeweils in Abhängigkeit von der Laser-Leistungsdichte.

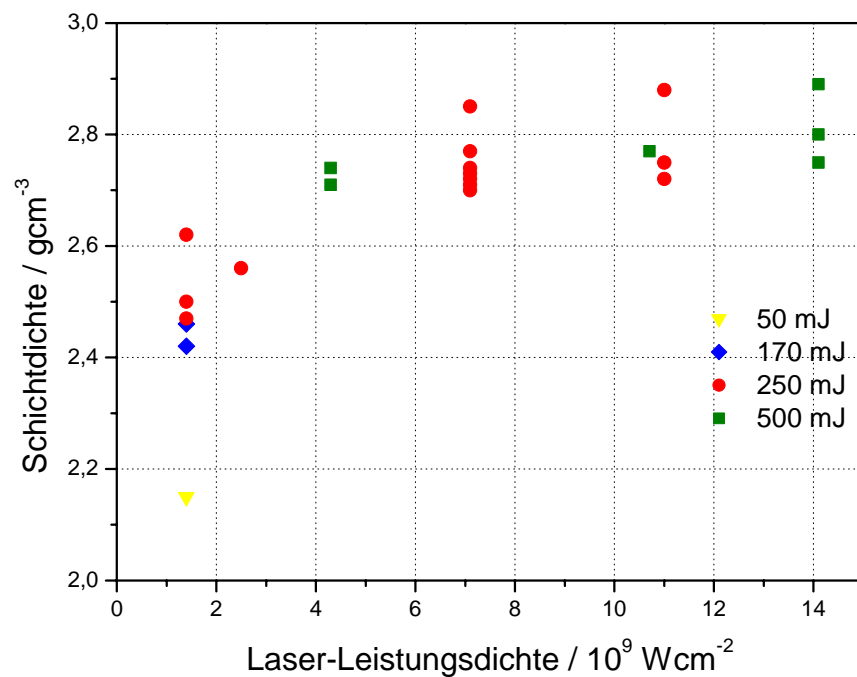


Bild 7.9: Abhängigkeit der Dichte der Kohlenstoff-Beschichtungen von der verwendeten Laser-Leistungsdichte.

7.4.4 Verhältnis von sp²- und sp³-Bindungsanteil

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse sind aus Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie (siehe Kap. 4.4) gewonnen worden und ziehen das Flächenverhältnis der als Gaußkurven angefitzten sp²-Peaks an den entsprechenden Beschichtungen zur Charakterisierung heran.

Ein großer Wert F_D / F_G weist auf einen größeren Graphitanteil in der Schicht hin. Indirekt können diese Werte (in Zusammenhang mit den Messungen des E-Moduls und mit ellipsometrischen Resultaten) benutzt werden, um ein „Ranking“ für den sp³-Anteil abzuschätzen.

Als Parameter der Raman-Messung und Auswertung wurden benutzt:

- Raman-Anregung: Laser $\lambda = 514 \text{ nm}$
 $P = 25 \text{ mW}$
- Raman-Fit: Messbereich: $300 \text{ cm}^{-1} - 2500 \text{ cm}^{-1}$
 Bereich: $1000 \text{ cm}^{-1} - 2100 \text{ cm}^{-1}$
 Auswertemodell: 2x Gauß-Peak mit linearer Base-Line.

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse dieser Messungen für verschiedene Laser-Leistungsdichten zusammengefasst. Nach dieser Tabelle ist in den Proben IR482, IR492 und IR496 mit einem geringeren Graphit-Anteil und damit (höchstwahrscheinlich) mit einem höheren sp³-Anteil zu rechnen als in dem Rest der Messreihe. Der vergleichsweise hohe Graphitanteil in der Probe IR485 deckt sich mit der ellipsometrisch bestimmten erhöhten Absorption dieser Schicht (vgl. folgender Abschnitt).

Tabelle 7.1:

Ergebnisse der Raman-Spektroskopie an Kohlenstoff-Beschichtungen (ns-PLD). Ausgewertet wurde das Flächenverhältnis der charakteristischen sp²-Peaks (D- und G-Peak). Die angegebenen Fehler ergaben sich aus der Schwankung der Ergebnisse an drei verschiedenen Probenorten (Messungen auf einem 95mm langen Si-Streifen mit jeweils etwa 35 mm Abstand).

ProbeNr.	Φ -Laser (ns-PLD)	F_D / F_G
IR	GW/cm ²	
482	7,1	$1,06 \pm 0,08$
484	4,3	$1,21 \pm 0,11$
485	1,4	$1,94 \pm 0,25$
492	14,1	$0,90 \pm 0,30$
496	7,1	$0,86 \pm 0,14$
503	11,0	$1,31 \pm 0,05$

7.4.5 Optische Konstanten $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$

Am Beispiel einer Probe (IR492) soll das Vorgehen zunächst demonstriert werden. In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse dann für die auch schon mit Raman-Spektroskopie untersuchte Probenserie zusammengefasst.

Die Probe IR492 zeichnet sich durch eine hohe Laser-Leistungsdichte bei der Herstellung ($\Phi = 14,1 \text{ GW/cm}^2$) sowie durch entsprechend hohe Dichte ($\rho=2,85 \text{ g/cm}^3$) und hohen E-Modul (492 GPa) aus.

Der einfache Ansatz eines Einschichtmodells (Si-Wafer + nat. Oxid + homogene Schicht) erbrachte eine relativ schlechte Übereinstimmung der Simulation mit der Messung (Fittgüte: $\text{MSE}=12$; guter Fitt liefert $\text{MSE}=1-2$). Die mit diesem Modell angepasste Schichtdicke von ca. 110 nm passt relativ gut zu dem mit XRR ermittelten Wert (101 nm). Die gefundenen optischen Parameter zeigt Bild 7.10.

2	ir492_21	109.84 nm
1	sio2	2 nm
0	si	1 mm

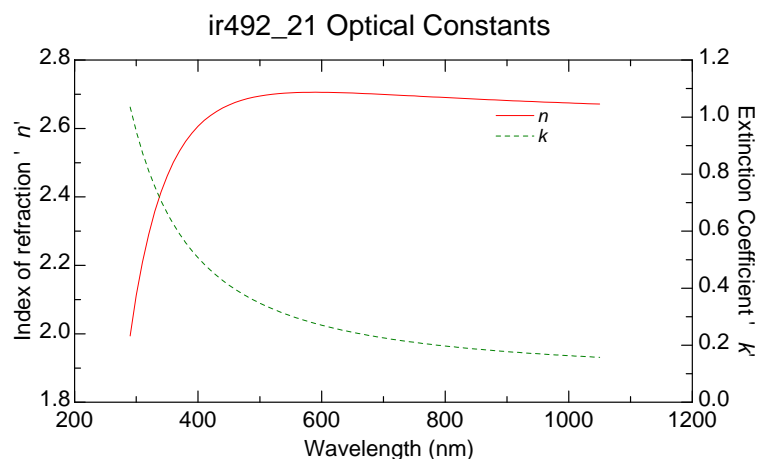


Bild 7.10: Ergebnis der spektralen Ellipsometrie an IR492. Die Anpassung der optischen Konstanten wurde mit einem Einschichtmodell durchgeführt.

Ein wesentlich verbessertes Ergebnis ($\text{MSE}=1,4$) konnte mit einem Zweischichtmodell erzielt werden (Bild 7.11), bei dem zwei Teilschichten mit verschiedenen Verläufen der Werte für $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$, sowie eine raue Deckschicht angenommen wurden.

Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Unterstruktur der aufgebrachtten amorphen Kohlenstoffschichten. Mögliche Ursachen könnten hier z. B. Aufheizung des Targets während des Beschichtungsvorganges oder strukturelle Umordnungen in der Schicht selber sein.

4	srough	3.9235 nm
3	ir492_21_2	64.535 nm
2	ir492_21_1	39.044 nm
1	sio2	2 nm
0	si	1 mm

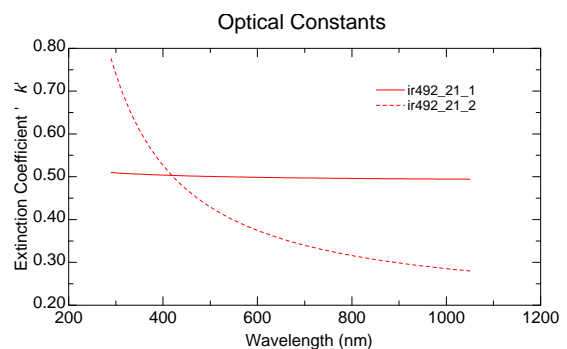
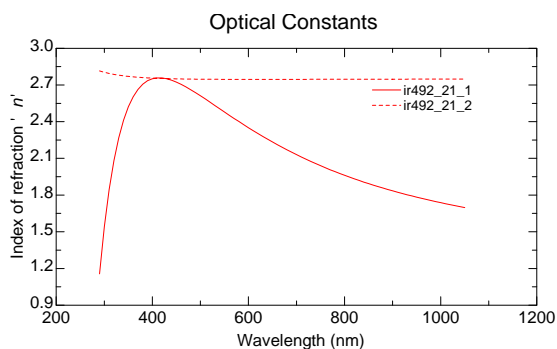
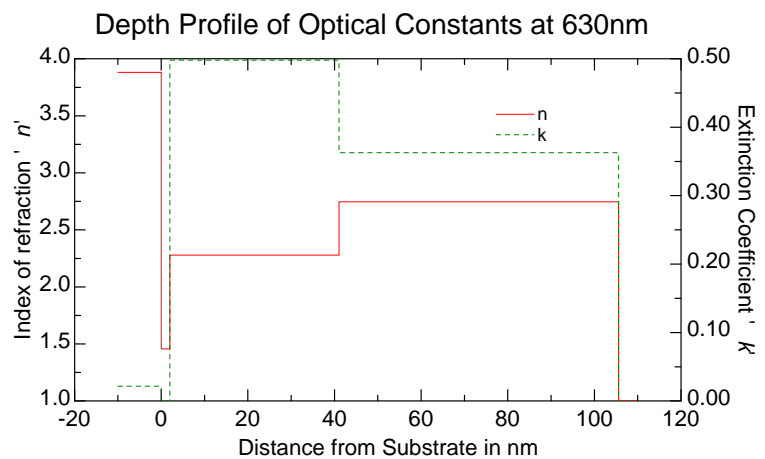


Bild 7.11:

Ergebnis der spektralen Ellipsometrie an IR492;
Die Anpassung der optischen Konstanten (untere Diagramme) wurde mit einem Zweischichtmodell (oben links) durchgeführt. Der angenommene Verlauf der optischen Konstanten bei 630 nm über der Schichtdicke ist im Diagramm rechts oben dargestellt. Die Deckschicht weist dabei eine geringere Absorption auf, was auf eine diamant-ähnlichere Struktur als bei der darunter liegenden Teilschicht deutet.

Tabelle 7.2:

Zusammenfassung der Charakterisierungsergebnisse der mittels Raman-Spektroskopie und Ellipsometrie untersuchten Probenserie.

IR	Puls E	P/A	f	DL	Dicke	Rate	Dichte	Eigensp.	E-Modul	n	k	Raman
	mJ	10 ⁹ W/cm ²	Hz		nm	nm* cm ² / Puls	g/cm ³	MPa	GPa	@630 nm	@630 nm	F _D /F _G
482	250	7,1	10	5	107,5	0,702	2,70	1979	462	2,71	0,27	1,06
484	500	4,3	5	5	102,6	1,740	2,71	1209	433	2,72	0,33	1,10
485	170	1,4	5	10	200,5	1,948	2,46	518	333	2,67	0,85	1,90
492	500	14,1	5	5	100,3	0,850	2,85	1616	492	2,71	0,26	1,05
496	250	7,1	5	10	103,7	0,666	2,74	1633	463	2,69	0,27	0,92
503	250	11,0	10	5	111,3	0,491	2,88	1950	487	2,69	0,27	1,29

Der Vergleich der Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Proben untereinander (angefittet mit Einschichtmodell) liefert nur für IR485 einen allgemein höheren Verlauf (Bild 7.12). Bei der verwendeten geringen Leistungsdichte ($\Phi = 1,4 \text{ GW/cm}^2$) wird demnach bereits eine dem Graphit ähnliche Struktur erzeugt. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit den Resultaten der mechanischen Charakterisierungen (s. folgender Abschnitt).

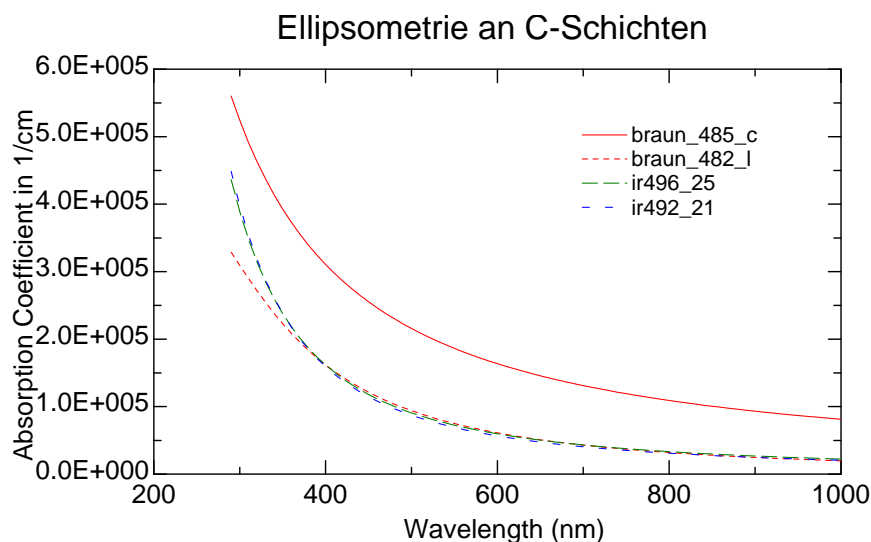


Bild 7.12:

Vergleich der Ergebnisse der spektralen Ellipsometrie an verschiedenen Kohlenstoff-Beschichtungen. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten von Probe IR485 weicht gegenüber den übrigen relativ stark ab. Die höhere Absorption deutet auf eine eher graphitische Struktur dieser Beschichtung.

7.4.6 Reibverhalten (Tribotest)

Untersucht wurden Kohlenstoff-Schichten, die sowohl bei verschiedenen Laser-Leistungsdichten als auch auf verschiedene Substratmaterialien abgeschieden wurden.

Die Ergebnisse auf polierten Stahlproben zeigt Bild 7.13. Es ist eine klare Tendenz des Reibungskoeffizienten für die verschiedenen Leistungsdichten erkennbar. Einzig die Beschichtung mit $\Phi = 14,1 \text{ GW/cm}^2$ garantiert den für amorphe Kohlenstoffschichten bekannten niedrigen Reibwert von ca. 0,1 über die gesamte Dauer des Experiments. Die im Folgenden gezeigten Bilder der Oberfläche der Probe an der Reibspur zeigen, dass die Beschichtung relativ schnell durchgerieben wird und danach bereits eine Reibung Stahlkugel/Substratmaterial auftritt.

Der im hinteren Kurventeil der Beschichtung mit $\Phi = 14,1 \text{ GW/cm}^2$ auftretende kurze Peak deutet vermutlich auf den Zeitpunkt des Durchriebs, der danach weiterhin geringe Reibwert könnte durch eine Schmierwirkung der Beschichtungsreste in der Reibspur verursacht worden sein. Allgemein war die Beschichtungsdicke bei allen Versuchsproben mit ca. 200 nm jedoch sehr gering, sodass keine langen Reibwege bis zum Schichtversagen zu erwarten waren.

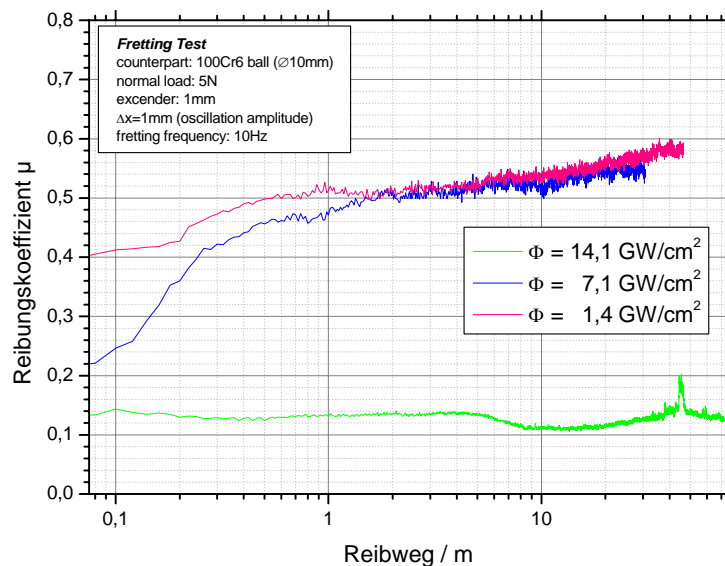


Bild 7.13: Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten der Kohlenstoff-Beschichtungen, hergestellt bei verschiedenen Laser-Leistungsdichten auf polierten Stahlproben.

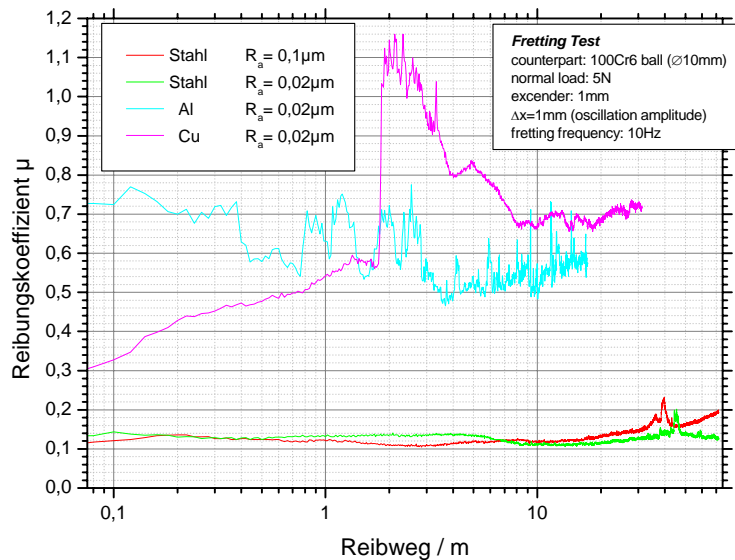


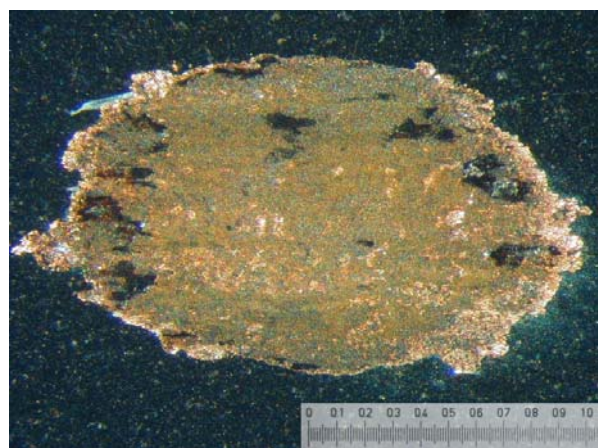
Bild 7.14:

Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten der Kohlenstoff-Beschichtungen, hergestellt bei einer Laser-Leistungsdichte von $\Phi = 14,1 \text{ GW/cm}^2$ auf verschiedenen Substraten.

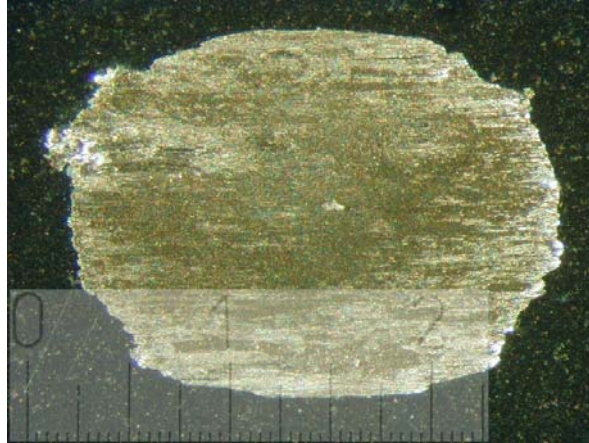
Den Vergleich des Reibverhaltens bei verschiedenen Substratmaterialien zeigt Bild 7.14. Es wird deutlich, dass für die relativ weichen Untergründe Aluminium oder Kupfer der Reibkörper sofort einsinkt und die Schicht zerstört wird. Dies bestätigen auch die Abbildungen der Reibspuren in den Bildern 7.15a) –c). Ein signifikanter Unterschied zwischen verschiedenen Oberflächenrauigkeiten der Stahlproben ($R_a=0,1 \mu\text{m}/0,02 \mu\text{m}$) konnte nicht nachgewiesen werden.



a) Stahl



b) Kupfer



c) Aluminium

Bild 7.15a)-c): Fotografische Abbildungen der Reibspuren nach dem Tribotest für verschiedene Substratmaterialien. Deutlich ist erkennbar, dass der Reibkörper in das Aluminium- und Kupfer-Substrat eingedrungen ist. Alle Beschichtungen wurden bei einer Laser-Leistungsdichte von $\Phi = 14,1 \text{ GW/cm}^2$ abgeschieden.

7.4.7 Eigenschaften von DLC-Schichten mit Dicken größer $0,5 \mu\text{m}$

Zur Einschätzung der Schichteigenschaften bei praxisrelevanten Schichtdicken und Substratmaterialien wurden Abscheidungen mit Dicken bis $1 \mu\text{m}$ auf Edelstahl durchgeführt. Die Substrate wurden vor der Beschichtung manuell geschliffen (Endrauigkeit $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$) und nasschemisch gereinigt. Bei Vorversuchen zu Substratmaterialien und -rauigkeiten hatte sich diese Variante hinsichtlich ihres Reibverhaltens als die beste herausgestellt (vgl. vorhergehendes Kapitel).

Parallel zu den Edelstahlsubstraten (Streifen mit den Abmessungen $9 \times 45 \text{ mm}^2$) wurden für weitere Untersuchungen (Schichtdicke, E-Modul, Schicht-Eigenstressungen, Oberflächenrauigkeiten) polierte Siliziumstreifen mit beschichtet.

Ergebnisse

Die wichtigsten Charakterisierungsergebnisse der Beschichtungen sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. In den Bildern 7.16a) - c) sind einige ausgewählte beschichtete Substrate dargestellt.

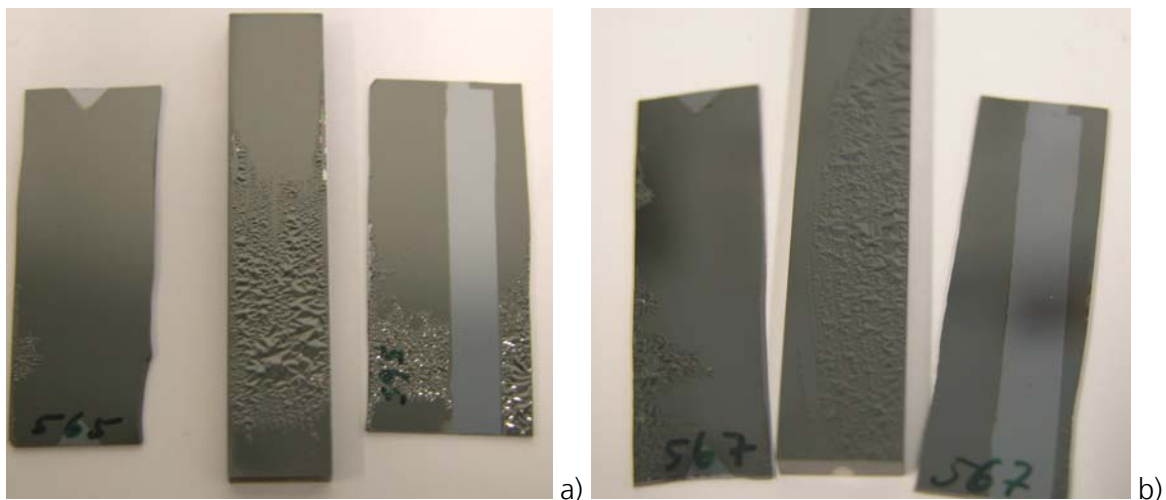
Tabelle 7.3: Übersicht über die Charakterisierungsergebnisse an den mittels ns-PLD aufgetragenen Kohlenstoffschichten mit Dicken im Bereich 0,6...1,0 µm. Die doppelten Ergebnisse der LaWave-Messungen wurden durch Anpassung verschiedener Modelle gewonnen, wobei einzelne Fitparameter (Dicke d, Dichte ρ) freigegeben oder durch die mittels XRR gefundenen Werte festgelegt wurden. Die Ergebnisse von IR566 sind unter Vorbehalt zu werten, da der Versuch abgebrochen werden musste (Targetdejustage – Bedeckung der Probe mit dünner Edelstahlschicht).

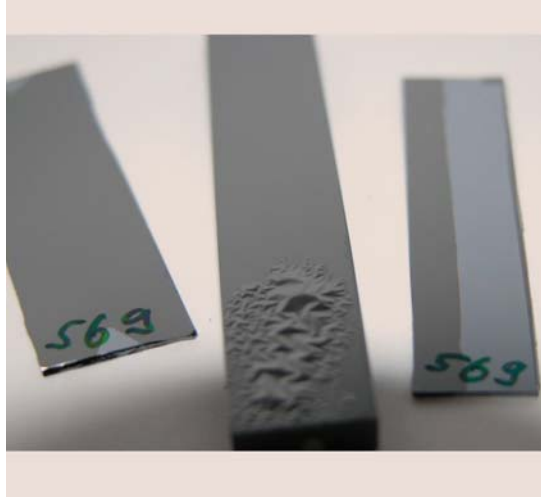
IR	XRR			Tastschnitt		LaWave			Tribotest
	Dicke [nm]	Rauheit [nm]	Dichte [g/cm³]	Dicke [µm]	Rauheit R _a [µm]	E- Modul [GPa]	Dicke [nm]	Dichte [g/cm³]	
565 13 GW/cm²	990	~0,8	2,73	1,23	0,156	425 439 d, ρ fest	1080 990	2,75 2,73	Keine Schichthaftung
566 13 GW/cm²	686(C) 8,3 (Fe)	~ 0,6	2,7/ 7,86	0,75	0,162	385 433 d fest	850 686	2,64 2,75	
567 4,4 GW/cm²	935	~ 0,6	2,68	0,925	0,026	438 d, ρ fest 454 d fest	935 935	2,68 2,76	
568 8,2 GW/cm²	860	~ 0,6	2,68	0,780	0,070	433 d fest 420 d, ρ fest	860 860	2,74 2,68	
569 4,4 GW/cm²	609	0,55	2,65			428 d, ρ fest	609	2,65	
570 13 GW/cm²	410	0,55	2,85			505 d fest 502 d, ρ fest	410 410	2,87 2,85	μ=0,105

Allgemein zeigen die Beschichtungen auf Edelstahl relativ schlechte Hafteneigenschaften. Charakteristisch ist ein Ablösen (durch für Druckspannungen typisches Schicht-Buckling) der Schicht vom Substrat bei Luftkontakt z. T. unmittelbar nach dem Ausbau aus der Anlage, in einigen Fällen aber auch erst nach einigen Tagen. Die wichtigsten Einflussfaktoren hierbei sind vor allem die Schichtdicke, aber auch die verwendete Laserleistungsdichte und damit die induzierte Schicht-Eigenspannung. Die Beschichtungen mit Dicken oberhalb 800 nm zeigen sowohl auf Edelstahl als auch auf Silizium die beschriebenen Ablösungen. Bei geringeren Dicken bzw. Leistungsdichten zeigen die Edelstahlsubstrate das kritischere Verhalten, d. h. hier werden die Ablösungen zuerst beobachtet. Ursprüngliche Erwartungen, dass aufgrund der definiert eingestellten Rauigkeit hier die bessere Haftung im Vergleich zu den hochpolierten Si-Wafern erzielt wird, mussten damit revidiert werden. Das beobachtete Verhalten weist eindeutig auf eine ungenügende Vorbehandlung (speziell Reinigung) der „technischen“ Substrate hin.

Dies deckt sich mit Erkenntnissen aus Arbeiten an Hartstoffbeschichtungen auf Außenkonturen. Hier werden aufwändige Reinigungsschritte, speziell auch unter Vakuum (Plasmavorbehandlung) sowie ein ausgefeiltes Haftschichtsystem aufgebracht. Typische erzielbare Schichtdicken liegen dann je nach Schichthärte im Bereich von 1...3 μm .

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt bei der Abscheidung der Kohlenstoffschichten ist der Einbau von Partikeln in die Schicht. Besonders bei hohen Laserleistungsdichten mit Spotgrößen deutlich unter einem mm^2 ergibt sich eine nicht unerhebliche Targeterosion, d. h. ein Absprengen kleiner Mikropartikel, die z. T. mit in die wachsende Schicht eingebaut werden. Dies zeigen auch die mittels Tastschnitt gemessenen Oberflächerauigkeiten (Beschichtungen auf polierten Si-Wafern \rightarrow Ausgangsrauigkeit $R_a < 1\text{nm}$). Eine REM-Oberflächenaufnahme einer Beschichtung mit hoher Leistungsdichte auf Edelstahl zeigt Bild 7.20. Die Schichtdicke war hier mit ca. 400 nm noch relativ gering. Bei den im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuchen mit kleinerer Laser-Wellenlänge wird das Problem des Partikeleinbaus ebenfalls beobachtet. (vgl. Bilder 7.24 a) und b))





c)

Bilder 7.16 a) - c):

Mit Kohlenstoff beschichtete Streifenproben hergestellt bei verschiedenen Laserparametern:

a) IR565; $\Phi = 13 \text{ GW/cm}^2$; $d = 990 \text{ nm}$

b) IR567; $\Phi = 4,4 \text{ GW/cm}^2$; $d = 935 \text{ nm}$

c) IR569; $\Phi = 4,4 \text{ GW/cm}^2$; $d = 609 \text{ nm}$

Deutlich sichtbar ist das Schichtbuckling auf den Edelstahlstreifen (jeweils Bildmitte), welches im Fall der 600 nm-Schicht c) noch nicht so stark ausgeprägt ist.

E-Modul-Messungen (Laser-Akustik)

Die in Tabelle 7.3 dargestellten Ergebnisse der E-Moduli im Bereich von 420...460 GPa ordnen sich gut in die bisher gefundenen Werte an dünneren Schichten ein (vgl. Abb. 7.7). Zusätzlich scheinen jedoch auch die speziell bei höheren Leistungsdichten und besonders langen Beschichtungszeiten eingebauten Partikel Störungen im elastischen Verhalten und damit eine Verringerung des E-Moduls / der Schichthärte zu bewirken.

Reibverhalten (Tribotest)

Beschichtung IR570 ($\Phi = 13 \text{ GW/cm}^2$) mit einer etwas geringeren Dicke von ca. 400 nm zeigte den höchsten bisher gefundenen E-Modul-Wert ($E = 502 \text{ GPa}$). An dieser Probe konnten wegen der ausreichenden Haftung auch Eigenspannungen (2,16 GPa Druckspannung) und Reibwert ($\mu = 0,105$) ermittelt werden. Auch diese Werte ordnen sich gut in die bisher gefundenen Relationen der mechanischen Eigenschaften ein.

Die Ergebnisse der Messung des Reibkoeffizienten in Abhängigkeit vom Reibweg an Probe IR570 werden im Bild 7.17 dargestellt. Ab einem Reibweg von ca. 3 m zeigt sich ein plötzlicher Anstieg des Reibungskoeffizienten auf für Stahl/Stahl-Reibung typische Werte, welcher durch den Schichtdurchrieb verursacht wird. Genauere Aufnahmen der Reibspur (Bilder 7.18 bis 7.20) zeigen, dass es sich hier eher um das Ablösen ganzer Schichtbereiche vom Substrat handelt. Tiefe Schleifriefen in Oszillationsrichtung des Reibkörpers deuten auf die Mitnahme von Partikeln aus der Beschichtung mit der entsprechenden zerstörenden Wirkung bei weiterem Reibweg.

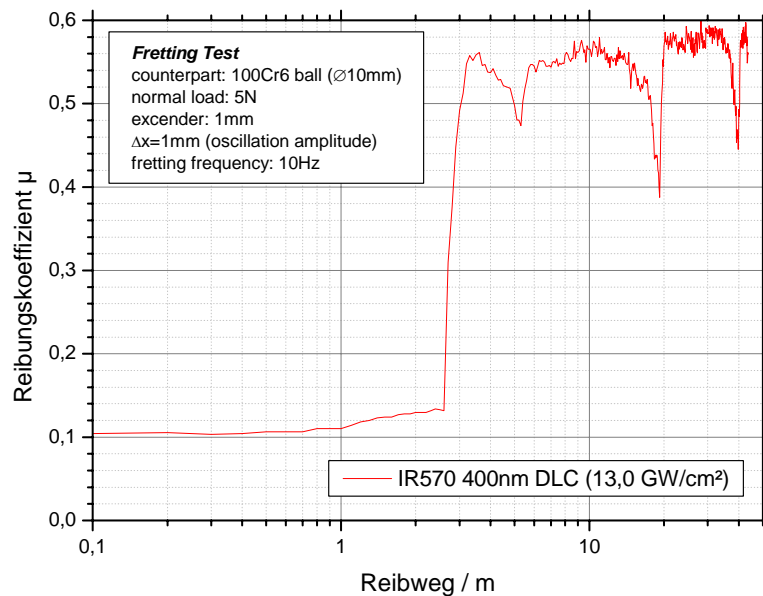
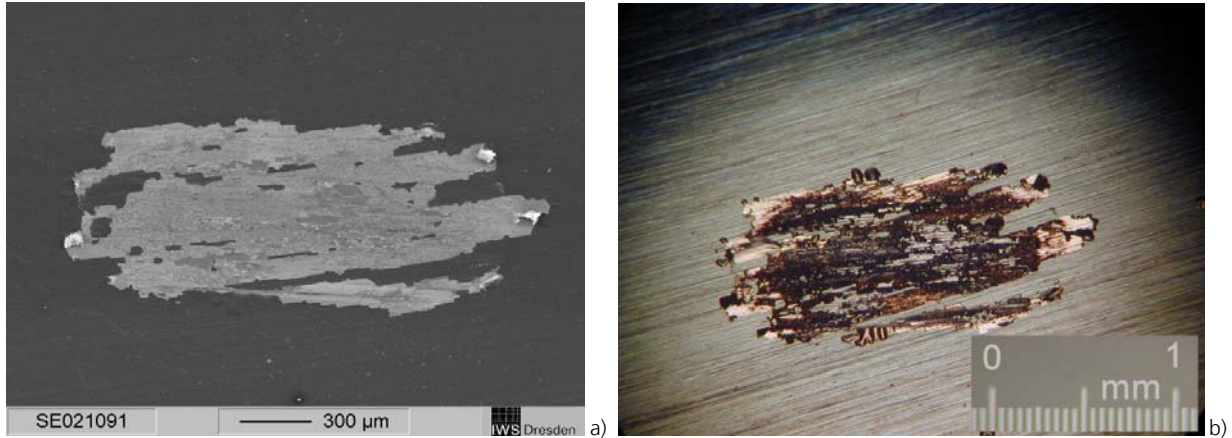
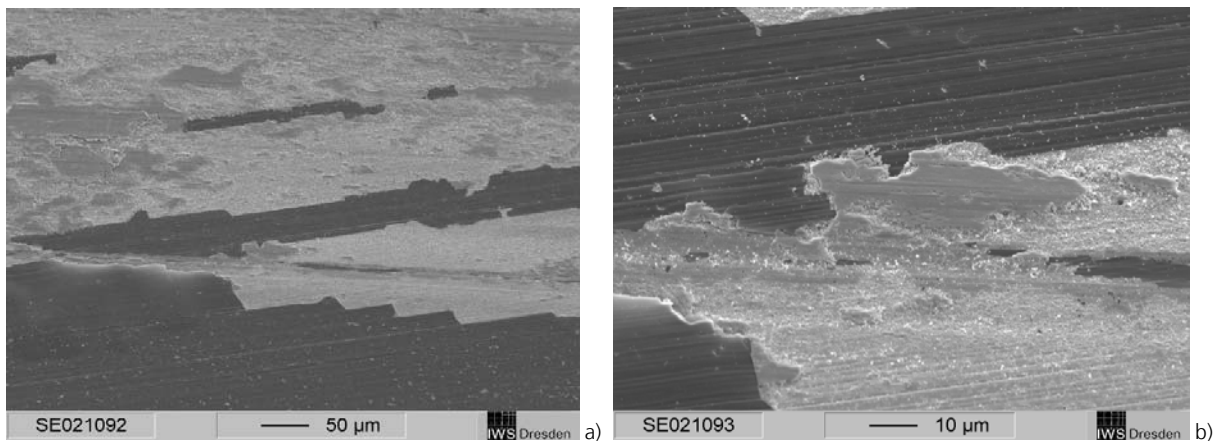


Bild 7.17: Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten beim Tribotest der Kohlenstoff-Beschichtung IR570.



Bilder 7.18 a) und b): a) REM- b) Lichtmikroskop-Aufnahme der Reibspur nach dem Tribotest an Probe IR570. Erkennbar sind die Bereiche komplett delaminierter Beschichtung (in a) hell + in b) dunkel/rötlich), aber auch solche verbliebener oder ggf. wieder abgelagerter Kohlenstoff-Schichtteile (in b) hell). Die Abplatzkanten orientieren sich meist an den Schleifriefen der Substratoberfläche (Handvorbehandlung). Es existieren aber auch größere Riefen der oszillierenden Reibkugel, die wahrscheinlich durch Partikeleintrag verursacht wurden (vgl. Bild 7.19).



Bilder 7.19 a) und b): REM-Aufnahmen der Reibspur nach dem Tribotest an Probe IR570 (Details aus Bild 7.18 a). Links unten in a) erkennt man beginnende Schichtablösung (Buckling) der C-Schicht. B) zeigt eine Schichtscholle, die sich längs einer Schleifriefe wieder angelagert hat. Diese Riefe ist höchstwahrscheinlich durch Schichtteile oder andere, am Reibpartner haftende harte Partikel erzeugt worden.

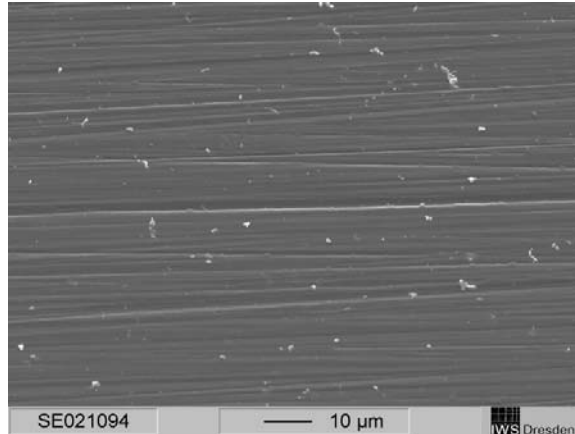


Bild 7.20: REM-Aufnahme der ungestörten Oberfläche der Probe IR570 (400 nm amorpher Kohlenstoff auf Edelstahl). Die waagerechten Riefen wurden durch die manuelle Probenvorbehandlung (Schliff) erzeugt. Weiterhin ist die für hohe Laser-Leistungsdichten typische Partikelbelegung der Beschichtung erkennbar. Diese steigt proportional zur Beschichtungszeit / Beschichtungsdicke an.

7.4.8 Schichtabscheidungen mit $\lambda = 355$ nm (Nd:YAG-Laser, 3rd harmonic)

Zur weiteren Erhöhung der Schichthärte der mittels ns-PLD abscheidbaren diamantartigen Kohlenstoffschichten wurden Beschichtungen mit der dritten harmonischen Oberwelle des Nd:YAG-Lasers ($\lambda = 355$ nm) durchgeführt. Hierbei lag der Schwerpunkt zunächst bei kleineren Dicken (d bis 200 nm), um die entsprechenden Charakterisierungsergebnisse mit denen in den Kapiteln 7.4.1 bis 7.4.3 beschriebenen (bei $\lambda = 1064$ nm) vergleichen zu können.

Ergebnisse

Einen Überblick über die Beschichtungsversuche und die wichtigsten Untersuchungsergebnisse gibt Tabelle 7.4.

Wie erwünscht, erbrachte die Verwendung der kürzeren Wellenlänge eine weitere Erhöhung des E-Moduls bzw. der Schichthärte. Allerdings wurde diese auch von einer Zunahme der Schicht-Eigenspannungen begleitet. Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Probleme der ungenügenden Schichthaftung wurden hier zwar nicht beobachtet, sollten sich aber bei der Abscheidung dickerer Schichten ebenfalls, mit hoher Wahrscheinlichkeit sogar, noch verstärkt einstellen. Aus diesem Grund wurde auf die Abscheidung dickerer Schichten bei 355 nm verzichtet.

Einen Vergleich der erzielten E-Moduli und Schichteigenspannungen zu den 1064 nm-Proben zeigen die Bilder 7.21 und 7.22.

Tabelle 7.4: Übersicht über die Charakterisierungsergebnisse an den mittels ns-PLD aufgetragenen Kohlenstoffschichten bei einer Laserwellenlänge von 355 nm.

IR	XRR			Eigenspannung		LaWave		
	Dicke [nm]	Rauheit [nm]	Dichte [g/cm ³]	Radius [m]	Spannung σ_c [GPa]	E- Modul [GPa]	Dicke [nm]	Dichte [g/cm ³]
573 3,8 GW/cm ²	69	~0,55	2,95			500 (d fest)	69	2,90
574 3,8 GW/cm ²	199	~0,40	2,80	-16,9	-2,46	518 (d fest)	199	2,90
576 5,3 GW/cm ²	185	~0,55	2,85	-18,8	-2,38	520 (d fest)	185	2,90
578 9,7 GW/cm ²	192	~0,6	2,75	-26,8	-1,61	421 (d fest)	192	2,72

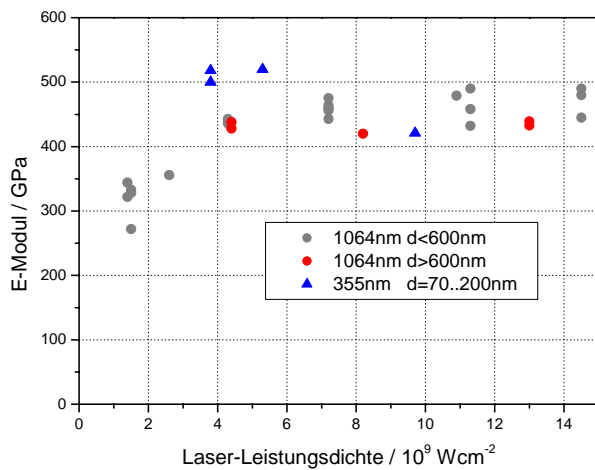


Bild 7.21

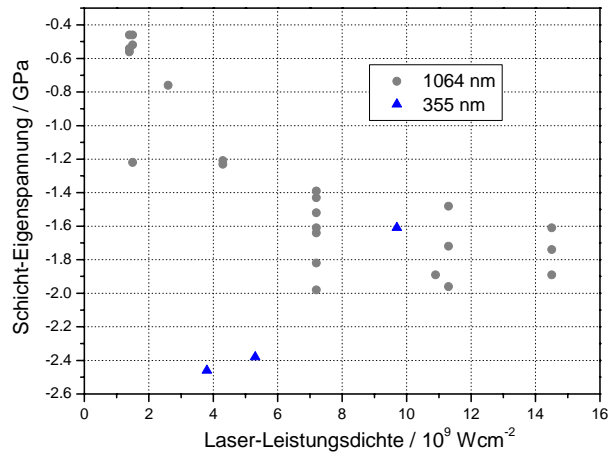


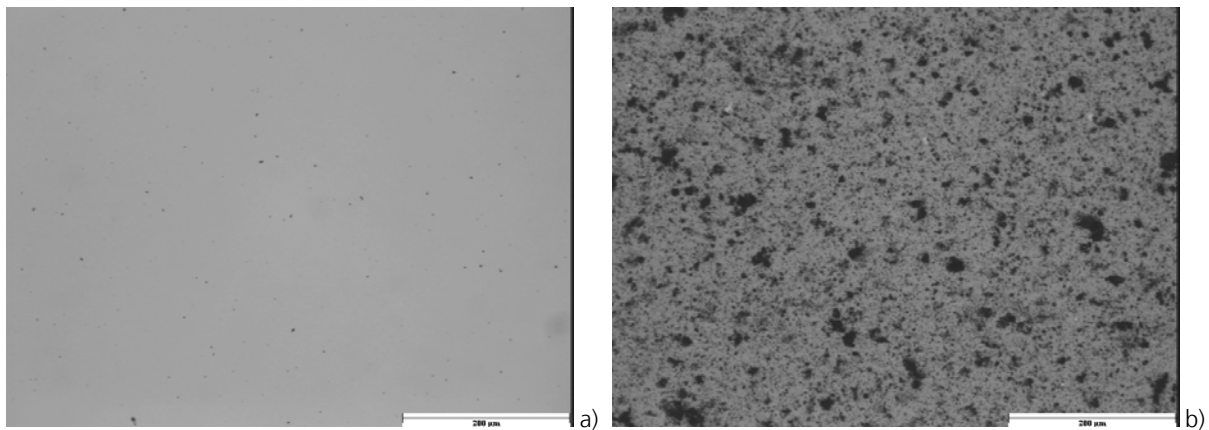
Bild 7.22

Bilder 7.21 und 7.22: Vergleich der E-Modulwerte und der ermittelten Schicht-Eigenspannungen von den mittels ns-PLD bei verschiedenen Laserwellenlängen aufgetragenen Kohlenstoffschichten. Die Werte für 355 nm liegen bei vergleichbaren Leistungsdichten betragsmäßig oberhalb derer der 1064 nm-Schichten. Die Beschichtung bei 355 nm und $\Phi = 9,7 \text{ GW/cm}^2$ zeigt aufgrund ihrer starken Partikelbelegung bereits wieder einen Rückgang von E-Modul/Schichthärte und -eigenspannung.

Sehr deutlich ist die Abnahme von E-Modul und Schicht-Eigenspannung bei maximaler Leistungsdichte des Lasers ($\Phi = 9,7 \text{ GW/cm}^2$). Aufgrund der geringeren maximalen Pulsenergie bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ (max. 350 mJ) muss für diese Leistungsdichte der Laser sehr stark fokussiert werden (Spotgröße auf dem Target ca. $0,4 \text{ mm}^2$). Hierbei tritt nun eine extreme Erosion des Targets verbunden mit dem Einbau vieler Mikropartikel in die Schicht auf. Die führt zu entsprechenden Störungen im Schichtaufbau bzw. zur Relaxation von Eigenspannungen (Bilder 7.23 und 7.24).



Bilder 7.23: Targeterosion nach der Schichtabscheidung bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ / $E = 300 \text{ mJ}$ / $\Phi = 9,7 \text{ GW/cm}^2$. Deutlich ersichtlich ist das „Eingraben“ der Rasterfläche nach unten, das mit einem erheblichen Partikelaustrag verbunden war.



Bilder 7.24 a) und b): Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichtoberfläche der Kohlenstoffschichten IR574 (Bild a; $\Phi = 3,8 \text{ GW/cm}^2$) und IR578 (Bild b; $\Phi = 9,7 \text{ GW/cm}^2$) bei jeweils 200 nm Schichtdicke.

7.4.9 Schichtabscheidungen mit $\lambda = 193$ nm (ArF-Laser)

Zur Demonstration des Einflusses der Laser-Wellenlänge auf die Eigenschaften der Kohlenstoffschichten wurden einige Beschichtungstests unter Verwendung eines ArF-Laser ($\lambda = 193$ nm) durchgeführt.

Erwartungsgemäß wurden im Vergleich zu den mittels Nd:YAG-Laser hergestellten Proben deutlich höhere Werte für den E-Modul gefunden. Da der ArF-Laser momentan jedoch nicht an der Innenbeschichtungsanlage verfügbar ist, hatten diese Versuche nur demonstrativen Charakter.

Die Versuchsbedingungen zu den Beschichtungen bei 193 nm sowie die gefundenen Schichteigenschaften sind in folgender Übersicht zusammengefasst:

- **Laser:** ArF-Excimer-Laser LPX302i (Fa. Lambda Physik, Göttingen)
Impulsenergie $E_{\text{puls}} = 500$ mJ, Wellenlänge $\lambda = 193$ nm,
Impulsdauer $\tau = 16$ ns, Frequenz $f = 10$ Hz

- Fläche des fokussierten Strahls auf dem Kohlenstofftarget ca. 1.5×3 mm²
-> **Leistungsdichte** $\Phi = 0,7$ GW/cm²
- Target-Substrat-Abstand = 100 mm
- Kammerdruck $p_k < 10^{-6}$ mbar

- **Ergebnisse:**
Probe 1: $d = 57$ nm (XRR); E-Modul $E = 680$ GPa (Laser-Akustik);
Probe 2: $d = 71$ nm (XRR); E-Modul $E = 680$ GPa (Laser-Akustik)

7.5 Abscheidung von Kohlenstoffschichten mit Laser-Verdampfung

Zur Untersuchung des Schichtwachstums der Kohlenstoffschichten bei rein thermischer Verdampfung ($\mu\text{s-PLD}$) wurden zunächst Testbeschichtungen auf Silizium-Waferstreifen bei verschiedenen Laserparametern durchgeführt. Die Fokussierung des Lasers erfolgte wegen der hohen Strahldivergenz mit einer relativ kurzbrennweitigen Linse ($f = 155$ mm). Dadurch ergibt sich in der Strahltaile ein Durchmesser von ca. 1 mm. Die Verdampfung des Targetmaterials war wie auch schon bei den ZrO_2 -Wärmedämmschichten nur bei Targetpositionen in der Nähe dieser Taille beobachtbar, da die Leistungsdichte mit zunehmender Entfernung rasch abnimmt.

Schon bei den ersten Experimenten wurde weiterhin klar, dass die Verdampfungsrate des Kohlenstoff bei vergleichbaren Laserparametern sehr viel kleiner als die des ZrO_2 ist. Unterhalb von 2 J Pulsenergie (1 ms Pulslänge, $f = 10$ Hz) wurde kaum noch ein Materialübertrag beobachtet. Dies korrespondiert mit dem aus technischen Verdampferanlagen bekannten schwierigen Verhalten von Kohlenstoff (Graphit), der auch wegen seiner unter Vakuum ab 3370 °C auftretenden Sublimation (für thermisches Gleichgewicht) schwer zu handhaben ist.

Als weiterer wesentlicher, vor allem technologischer Gesichtspunkt musste auch die gleichzeitige Bedampfung des Linsenschutzglases erkannt werden. Durch die im Vergleich zur ns-PLD nähere Position der Fokussierungslinse am Teilchenquellpunkt ist der Effekt der Linsenbeschichtung deutlich stärker. Ein Selbstreinigungseffekt, wie bei den hohen Leistungsdichten der ns-PLD beobachtet, schafft hier keine Abhilfe. Bereits bei den Versuchen zur Abscheidung der ZrO_2 -Wärmedämmschichten wurden deshalb dünne Schutzgläser verwendet, die regelmäßig gewechselt werden mussten. Für die Kohlenstoff-Verdampfung kommt nun erschwerend hinzu, dass die Beschichtungen bereits ab einigen zehn Nanometern Schichtdicke für die 1064 nm Wellenlänge des VerdampfungsLasers stark absorbierend wirken.

7.5.1 Übersicht Beschichtungen

Eine Übersicht über die wichtigsten Beschichtungsexperimente der Laserverdampfung von Kohlenstoff und die gefundenen Schichteigenschaften gibt Tabelle 7.5. Bei den Versuchen IR524 bis IR547 sind Schichtdickenverteilungen ohne Substrattranslation aufgenommen worden, um Richtungsverteilungen, Beschichtungsraten und Reproduzierbarkeit bei verschiedenen Laserparametern zu ermitteln. IR548 und IR549 sind Beschichtungen mit einer Länge von ca. 100 mm, bei denen die Stabilität der Beschichtungsrate sowie die Schichteigenschaften untersucht wurden. Ab IR653 wurden Testbeschichtungen in Zusammenhang mit der Optikkonfiguration für die synchronisierte Verfahrensvariante (Ablation und Verdampfung) und der separaten Strahleinkopplung beider Laser durchgeführt.

Tabelle 7.5: Übersicht über die mittels μ s-PLD aufgetragenen Kohlenstoffschichten sowie die wichtigsten Charakterisierungsergebnisse. Alle Experimente wurden mit 10 Hz Pulsfrequenz des Verdampfungslasers durchgeführt. Für die Beschichtungen mit stationärer Dickenverteilung (IR524-547) bezieht sich die Beschichtungsrate auf das Dickenmaximum, bei den homogenisierten Dickenverteilungen auf die Dicke entlang des gesamten Translationsweges (beides bei einem Rohrrinnendurchmesser von 50 mm).

IR	Puls-energie	Puls-länge	Leistungsdichte	Linse	Dicke (Max)	Dichte (Max)	Rate (Max)	Absorption LSG	Eigensp.	Bemerkungen
	J	ms	10^4 W/cm ²	f(mm)	nm	g/cm ³	nm/min	%	MPa	
524	1,8	1,00	8,6	155	5,2	1,55	0,47	10,0		stat. Verteilung
525	3,6	1,25	13,7	155	79,2	2,15	7,09	28,0		stat. Verteilung
527	2,8	1,25	10,7	155	31,3	2,10	2,80	6,6		stat. Verteilung
528	2,5	1,20	9,9	155	68,0	1,74	6,09	7,5		stat. Verteilung
529	2,1	1,30	7,7	155	1,2	1,53	0,11	7,5		stat. Verteilung
534	2,5	1,20	9,9	155	18,5	2,11	1,66	8,0		stat. Verteilung
535	2,7	1,15	11,2	155	18,4	2,17	1,65	11,8		stat. Verteilung

weiter Tabelle 7.5

IR	Puls-energie	Puls-länge	Leistungsdichte	Linse	Dicke (Max)	Dichte (Max)	Rate (Max)	Absorption LSG	Eigensp.	Bemerkungen
	J	ms	10^4 W/cm ²	f(mm)	nm	g/cm ³	nm/min	%	MPa	
536	2,7	1,15	11,2	155	168,0	2,10	15,04	18,8		stat. Verteilung
537	2,7	1,15	11,2	155	118,0	2,08	14,69	15,7		stat. Verteilung
539	2,7	1,15	11,2	155	25,2	1,90	12,50	10,5		stat. Verteilung
540	2,7	1,15	11,2	155	75,7	2,00	21,22	14,2		stat. Verteilung
541	3,2	1,20	12,7	155	181,0	2,42	16,21	21,2		stat. Verteilung
542	2,7	1,15	11,2	155	90,2	2,25	16,16			stat. Verteilung
543	2,7	1,15	11,2	155	27,8	2,06	4,98			stat. Verteilung
544	2,7	1,15	11,2	155	45,2	2,12	8,10			stat. Verteilung
545	2,7	1,15	11,2	155	25,1	2,14	4,50	16,6 (542-545)		stat. Verteilung
547	2,7	1,15	11,2	155	81,4	2,10	10,13	14,2		stat. Verteilung
548	3,4	1,25	13,0	155	88,4	2,06	8,8	26,6		100mm homogen
549.1	2,7	1,15	11,2	155	37,4	2,04	3,8	17,4		100mm homogen
549.2	2,7	1,15	11,2	155	45,8	2,06	4,5	17,2		100mm homogen
549.3	2,7	1,15	10,4	155	43,5	2,07	4,3	16,6		100mm homogen
549.4	2,7	1,15	10,8	155	43,2	2,07	4,5	13,3		100mm homogen
549.5	2,7	1,15	10,8	155	49,7	1,95	5,0	11,6		100mm homogen
549.6	2,7	1,15	10,8	155	44,1	2,05	4,5	13,3		100mm homogen
549.7	2,7	1,15	10,4	155	60,8	1,97	6,2	16,1	771	100mm homogen
549.8	2,7	1,15	10,4	155	51,2	2,00	5,4	14,7		100mm homogen
549.9	2,7	1,15	10,4	155	50,7	1,99	5,1	13,7	726 (IR549)	100mm homogen
653	3,5	1,00	6,3	251	260	2,15	4,4		328	100mm homogen
659	3,0	1,00	5,4	251	135	2,20	2,7		nicht messbar	100mm homogen
660	2,5	1,00	4,5	251	5,2	2,25	0,1		nicht messbar	100mm homogen

7.5.2 Charakterisierungsergebnisse

Beschichtungsraten und Dichten

Zur Bestimmung der Beschichtungsraten bei verschiedenen Laserparametern wurde eine Reihe von Schichtdickenverteilungen auf 95 mm-Si-Streifen (ohne Translation des Substratkorb) aufgebracht. Beschichtungszeit war dabei jeweils ca. 11 Minuten (entspricht 50 Korbumdrehungen). Die jeweils im Maximum erzielten Schichtdicken stellt Bild 7.25 dar. Die Schichtdicken und die in Tabelle 7.5 vermerkten Dichten wurden dabei mittels Röntgenreflektometrie bestimmt. Die gefundenen Schichtdichten bewegen sich in einem relativ engem Fenster von 1,9...2,3 g/cm³, was etwa dem Wert von Graphit entspricht (2,2 g/cm³).

Unter den gewählten Fokussierungsbedingungen existiert eine untere Energieschwelle für die Laserpulse von ca. 2,2 J, ab der erst eine effektive Verdampfung des Targetmaterials einsetzt. Als derzeit mögliche Maximalenergie wurde ca. 4,0 J gefunden. Ab diesem Wert nimmt die Aufheizung des Linsenschutzglases mit zunehmender Bedampfung derart zu, dass dieses verformt oder zerstört wird. Abhilfe könnte hier ein permanenter Wechsel des Bedampfungsschutzes sein (z. B. über eine weiterdrehende Folie). Dieser Aufbau wurde jedoch für diese ersten Grundlagenuntersuchungen nicht realisiert.

In Bild 7.25 ist eine relativ weite Streuung der erzielten Schichtdicken je Pulsenergie ablesbar, wobei ein Trend für kürzere Impulslängen zu höheren Raten existiert. Als Hauptursache für die verschiedenen Raten muss die Absorption des Linsenschutzglases während des Versuches gesehen werden. Dies könnte darauf hindeuten, dass für kürzere Impulse die Richtungscharakteristik der Dampffackel enger ist und damit mehr Material Richtung Rohinnenfläche und weniger zur Fokussieroptik gelangt.

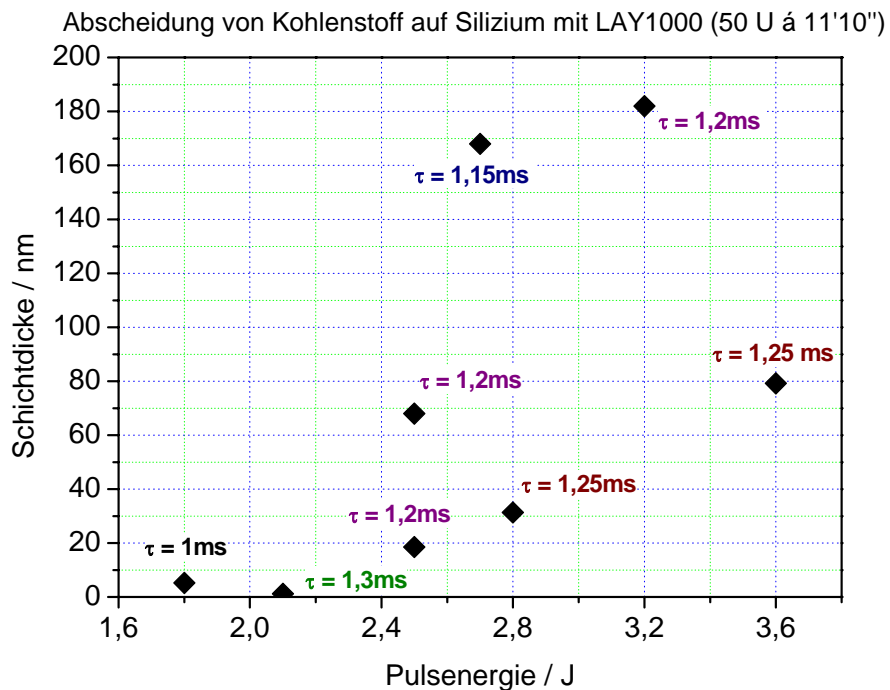


Bild 7.25: Beschichtungsdaten (erzielte Schichtdicken im Verteilungsmaximum bei konstanter Beschichtungszeit) für verschiedene Bedingungen der Laserverdampfung.

Die Zeitabhängigkeit der Beschichtungsrate bei 2,7 J Pulsenergie (1,15 ms Pulslänge) zeigt Bild 7.26. Deutlich wird hier der Effekt der zunehmenden Absorption des Linsenschutzglases und damit abnehmender Beschichtungsrate. Einen weiteren Einfluss auf die Verdampfungsrate hat zudem die Targetaufheizung. Bei den Versuchen mit ununterbrochenem Targetbeschuss (schwarze Punkte in Bild 7.26) werden höhere Schichtdicken erzielt als bei denen mit Zwischenbelüftung und Targetabkühlung.

Abscheidung von Kohlenstoff auf Silizium mit LAY1000 (50 U á 11'10")

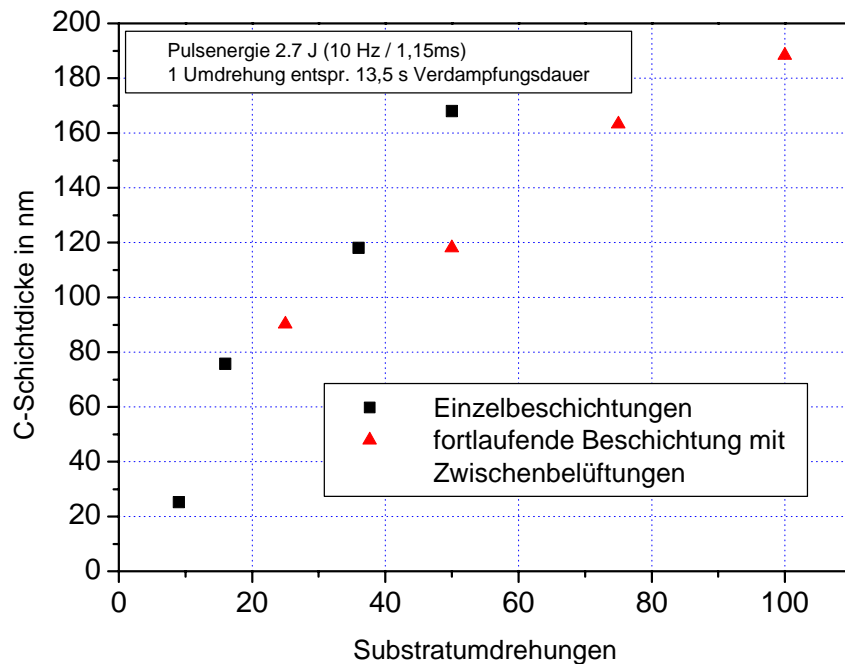


Bild 7.26:

Erzielte Schichtdicke der Laserverdampfung von Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit. Ein Abflachen des Anstiegs verdeutlicht die zunehmende Absorption durch das Linsenschutzglas. Die erzielten Schichtdicken der Einzelbeschichtungen (schwarze Punkte) liegen höher als die der durch Zwischenbelüftungen unterbrochenen Beschichtungen. Ursache dafür ist die erhöhte Verdampfungsrate bei höherer Targettemperatur.

Als maximal zulässiger Grenzwert der Absorption des Linsenschutzglases im Bereich der verwendeten Laserpulsenergien (2...4 J) muss etwa 20 ... 25 % angesetzt werden, oberhalb dessen die Energieeinkopplung in das Schutzglas kritisch wird. Dieser Wert wird unter Verwendung der kurzbrennweitigen Linse nach je nach Pulsenergie nach 15...60 min Beschichtungszeit erreicht. Bei Verwendung der längerbrennweitigen Linse (ab IR646) geht dies Bedampfungsrate der Schutzglases auf etwa 40 % zurück, womit auch längere Beschichtungen ohne Schutzglaswechsel möglich wurden.

Schichteigenspannungen

Die in Tabelle 7.5 enthaltenen Werte für die Schichteigenspannungen zeigen, dass auch bei der Verdampfung und Abscheidung von Kohlenstoff Zugspannungen in den Schichten entstehen. Die Höhe dieser Spannungen schwankt jedoch in Abhängigkeit der verwendeten Leistungsdichte auf dem Target und der sich einstellenden Beschichtungsrate zwischen ca. 700 MPa und kaum messbaren Werten nahe Null. Dies unterstreicht die relativ schwierige Handhabung der Kohlenstoffverdampfung gerade hinsichtlich gezielter Einstellung von Schichteigenspannungen.

Prinzipiell ist jedoch der Einbau verdampfter Zwischenschichten bzw. die simultane Abscheidung von Kohlenstoff mit Verdampfung und Ablation als Mittel der Eigenspannungsreduzierung geeignet. Die entsprechenden Experimente werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

7.6 Abscheidung von Kohlenstoffschichten mit synchronisierter ns- und μ s-PLD

Nach den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Erfahrungen mit der reinen Verdampfung des Kohlenstoffs wurde für den synchronisierten Betrieb der beiden Abscheidemodi von vornherein die in Kapitel 5 beschriebene Aufbauvariante der getrennten Laserstrahleinkopplung verwendet (Bild 5.12). Vorteil dieser Variante war, dass die Fokussierungsbedingungen, die die Schichteigenschaften empfindlich beeinflussen, unabhängig voneinander eingestellt werden konnten. Für die Fokussieroptik des VerdampfungsLasers kam eine Linse mit längerer Brennweite ($f = 259 \text{ mm}$) zum Einsatz, wodurch sich die störende Bedampfung des Schutzglases reduzieren lies. Nachteilig für diese Fokussierlinse war allerdings, dass die maximal erreichbare Laserleistungsdichte auf dem Target und damit die Beschichtungsrate begrenzt waren und sich Zugspannungen von „nur“ etwa 300 MPa (für die reine Verdampfung) realisieren liesen (vgl. Tabelle 7.5, Versuch IR653).

7.6.1 Übersicht Beschichtungen

Eine Übersicht über die durchgeführten Beschichtungsexperimente und die wichtigsten Charakterisierungsergebnisse gibt Tabelle 7.6.

Tabelle 7.6: Übersicht über Laser- und Schichtparameter der mittels kombinierter ns- und μ s-PLD aufgetragenen Kohlenstoffschichten sowie die wichtigsten Charakterisierungsergebnisse.

IR	Freq.	Puls-Energie	Leistungsdichte	f (Linse)	Dicke (Pertho.)	Dichte (XRR)	Eigen-spannung	E-Modul	Beschichtungsrate	Bemerkungen
	(Hz) NY LAY	(mJ) NY LAY	(W/cm ²) NY: 10 ⁹ LAY: 10 ⁴	(mm) NY LAY	nm	g/cm ³	MPa	GPa	nm min ⁻¹	
648	10 10	600 3500	3,8 6,2	521 259	325	2,60	-1242		6,3	NY/LAY, dt = 0,0 ms
649	5 10	600 3500	4,2 6,3	521 259	240	2,50	-983	357	4,6	NY/LAY, dt = 0,0 ms
650	5 10	600 3500	4,2 6,3	521 259	200	2,55	-1107	393	3,9	LAY 8,8ms vor NY
651	5 10	600 3500	4,2 6,3	521 259	195	2,55	-1150	380	3,8	NY 11,2ms vor LAY
652	5 10	600 3500	4,2 6,3	521 259	190	2,55	-1165	375	3,7	NY 11,2ms vor LAY Spots seitlich versetzt
654	5 10	600 3000	4,2 5,4	521 259	170	2,55	-1226	397	3,3	NY/LAY, dt = 0,0 ms
655	5 10	600 2500	4,2 4,5	521 259	150	2,55	-1389	380	2,9	NY/LAY, dt = 0,0 ms
656	5 10	400 2500	2,8 4,5	521 259	170	2,45	-1098		3,3	NY/LAY, dt = 0,0 ms
657	5 10	400 3000	2,8 5,4	521 259	180	2,45	-1080	349	3,5	NY/LAY, dt = 0,0 ms
658	5 10	400 3500	2,8 6,3	521 259	330	2,30	-697		6,4	NY/LAY, dt = 0,0 ms

7.6.2 Charakterisierungsergebnisse

Beschichtungsrate und Eigenspannungen

Die in Tabelle 7.6 angegebenen Beschichtungsrate beziehen sich auf eine beschichtete Länge von $l = 130$ mm bei einem Innendurchmesser von $\varnothing_i = 50$ mm.

Die Werte der Beschichtungsrate bewegen sich in den für beide Abscheidungsprozesse typischen Größen, wobei kaum eine gegenseitige Beeinflussung beobachtbar ist. Der in Vorversuchen gefundene Wert von 3,5...3,7 nm/min für reine ns-PLD (10 Hz, 600mJ) und 3...4 nm/min für die μ s-PLD unter identischen geometrischen Bedingungen finden sich in Versuch IR648 nahezu ideal als Summe von beiden wieder. Die Halbierung der NY-Frequenz in IR649 reduziert die Rate entsprechend.

Da beide Prozesse mit etwa den selben Beschichtungsraten ablaufen, dominieren auch die betragsmäßig höheren Druckspannungen der ns-PLD die resultierende Schicht. Aus Bild 7.6 (Kap. 7.4.1) kann man für reine ns-PLD bei den hier verwendeten Leistungsdichten Druckspannungen von etwa -1,4...-1,6 GPa erwarten. Diese reduzieren sich durch den bei gleicher Rate ablaufenden Verdampfungsprozess um die im Vorversuch (IR653, vgl. Tabelle 7.5) gefundenen 300 MPa Zugspannung. Verändert man durch die Fokussierungsbedingungen, Pulsenergien oder -frequenzen die entsprechenden Raten zugunsten des einen oder dem anderen Prozess, findet man den entsprechenden Einfluss sowohl auf Eigenspannung als auch auf die Beschichtungsrate wieder.

Ein geringe Abhängigkeit der Prozesse voneinander kann jedoch bei variierender Pulsabfolge beobachtet werden. Wenn NY- und LAY-Puls gleichzeitig ausgelöst werden (Fokussierung in den selben Spot auf dem Target), steigt die absolute Beschichtungsrate im Vergleich zur versetzten Pulsfolge leicht an, wobei die Druckspannungen reduziert werden (z. B. Versuch IR649/650). Dies lässt auf eine erhöhte Verdampfungsrate des μ s-PLD-Prozesses schließen, wenn die Oberfläche durch den NY-Beschuss entsprechend „aktiviert“ wird. Gestützt wird diese These auch durch die Versuche IR655/656 mit 2500 mJ Pulsenergie (entspr. einer Leistungsdichte von $4,5 \times 10^4$ W/cm²) für den LAY-Laser. Bei diesen Bedingungen wurde bei alleiniger Verdampfung kaum eine messbare Verdampfungsrate gefunden, wohingegen hier doch merkliche Beiträge zur Ratenerhöhung und Spannungsreduktion durch den Verdampfungsprozess beigetragen werden.

Die Versuche IR650 bis IR652 zeigen andererseits dass bei versetzter Auslösung die Pulsreihenfolge oder die seitliche Versetzung beider Spots keine Einfluss auf das Beschichtungsergebnis haben, die Prozesse Laserverdampfung und -ablation laufen dann unabhängig voneinander parallel ab.

E-Modul und Dichte

Die an den Proben gemessenen Werte für Dichte (2,3...2,6 g/cm³) und E-Modul (350...400 MPa) passen ebenso wie die Eigenspannungen recht gut in das Bild der sich unabhängig überlagerten Prozesse von Ablation und Verdampfung. Bei stärkerer Verdampfung werden die Schichten graphitartiger und weisen einen geringeren E-Modul auf und umgekehrt. Der Zusammenhang von E-Modul und Eigenspannung ist in Bild 7.27 abgebildet und mit den Ergebnissen der reinen Laserablation verglichen.

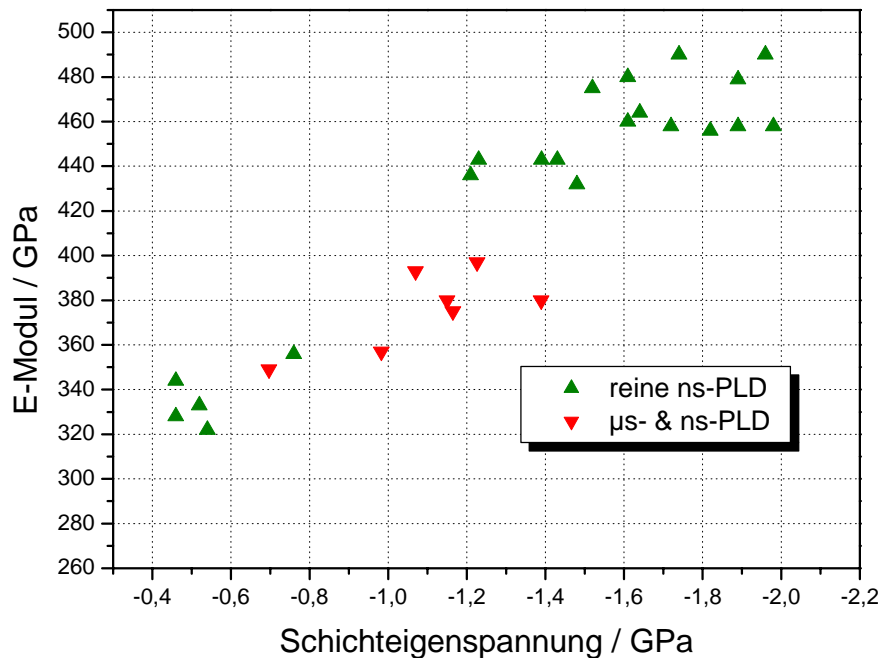


Bild 7.27:

Zusammenhang zwischen E-Modul und Schichteigenspannungen der mittels PLD aufgetragenen DLC-Beschichtungen und der Vergleich zwischen Proben reiner ns-PLD und der Kombination µs- & ns-PLD.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die synchrone Laserverdampfung die Eigenspannungen der Kohlenstoffschichten zwar senkt, die Werte des E-Moduls und damit der Schichthärte aber dabei stärker abfallen als bei den entsprechend bei geringerer Leistungsdichte geführten Versuchen reiner ns-PLD.

Da wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben die Verdampfungsrate von Kohlenstoff für die in der Innenbeschichtungsanlage vertretbaren Pulsenergien sehr gering ist, andererseits die „konventionelle“ PLD wegen der ausgezeichneten Absorption des Laserlichtes gerade für Kohlenstoff bei moderaten Leistungsdichten sehr hohe Beschichtungsraten aufweist (vgl. Bild 7.7, Kap. 7.4.2), bringt auch unter dem Aspekt der Ratenerhöhung die Kombination beider Verfahren keinen nennenswerten Vorteil.

In Anbetracht der doch erheblichen technologischen Schwierigkeiten für den rein thermischen Verdampfungsprozess hinsichtlich Stabilisierung der Verdampfungsrate und Bedampfungsschutz für die Fokussieroptik erscheint die Verfahrenskombination von ns- und µs-PLD für den Anwendungsfall der DLC-Beschichtung nur eingeschränkt geeignet.

Vielversprechender sollte hier der Multischichtansatz mit alternierenden C-Schichten verschiedener Härte und Dichte sein, wie er auch mit reiner ns-PLD abscheidbar ist und beispielsweise auch für technische Hartstoffsysteme (z. B. W/WC) heute schon industriell mit anderen PVD-Verfahren eingesetzt wird.

Die im Projekt realisierte Übertragung der DLC-Abscheidung mit PLD auf die Innenbeschichtungsapparatur stellt hierbei einen attraktiven Ansatz dar, der unter diesen, für andere Prozesse schwierigen, geometrischen Randbedingungen durchaus technologisches und auch wirtschaftliches Anwendungspotential besitzt.

7.7 Untersuchungen zum Ablations- und Verdampfungsverhalten von Al_2O_3 und TiC

In Ergänzung zu den sehr ausführlichen Untersuchungen zur DLC-Beschichtung wurden als weitere typische Materialien für Verschleißschutzschichten Al_2O_3 und TiC hinsichtlich ihres Verhaltens bei Laserablation und Laserverdampfung getestet. Dies waren in erster Linie Machbarkeitsuntersuchungen zur Kombinationsmöglichkeit der Abscheidungsverfahren, in denen das Spannungsverhalten von rein verdampften und rein ablatierten Schichten charakterisiert wurde.

Eine Übersicht über die Versuche gibt Tabelle 7.7.

Tabelle 7.7: Übersicht über Laser- und Schichtparameter der mit ns- und μs -PLD aufgetragenen Verschleißschutzschichten aus Al_2O_3 und TiC. Die Beschichtungsrate bezieht sich auf eine beschichtete Innenfläche mit $\varnothing = 50$ mm und einer Länge von $l = 130$ mm.

IR	Material	PLD-Typ	Puls-Energie	Leistungsdichte	f (Linse)	Dicke (XRR)	Dichte (XRR)	Eigen-spannung	Beschichtungsrate	Bemerkungen
			mJ	NY: 10^9 LAY: 10^4 W/cm ²	mm	nm	g/cm ²	MPa	nm min ⁻¹	
735	Al_2O_3	ns-PLD (NY)	600	4,8	521	96	3,0	-270	3,1	Brechungsindex $\approx 1,7$
736	Al_2O_3	ns-PLD (NY)	600	4,8	521	200	3,1	-280	3,3	Brechungsindex $\approx 1,7$
737	Al_2O_3	μs -PLD (LAY)	3500	6,1	259	300	2,9	197	9,8	Brechungsindex $\approx 1,7$
699	TiC	ns-PLD (NY)	400	1,1	521	90	5,0	-7900	1,7	
739	TiC	μs -PLD (LAY)	1500	2,7	259	37	3,6	-256	0,7	
740	TiC	μs -PLD (LAY)	2500	4,5	259	89	3,6	-158	1,7	

Für die Schichtabscheidung wurde die Optikkonfiguration mit separater Strahleinkopplung für NY- und LAY-Laser verwendet (siehe Kap. 5.3, Bild 5.12), welche sich bei den DLC-Untersuchungen wegen der unabhängigen Fokussierbarkeit beider Strahlen als flexibler herausgestellt hatte. Dadurch sollten die hier dargestellten Ergebnisse auch unmittelbar auf die synchrone Abscheidung übertragbar sein.

7.7.1 Charakterisierungsergebnisse an Al_2O_3 -Schichten

Für die Al_2O_3 -Beschichtungen lässt sich ein ganz ähnliches Verhalten bei den verschiedenen Versuchsbedingungen der Ablation und Verdampfung feststellen wie bei den ZrO_2 -Wärmedämmschichten. Die klassische ns-PLD erzeugt Schichten mit moderaten Druckspannungen (ca. -300 MPa), die Laserverdampfung ist mit einer beträchtlichen Ratensteigerung und leichten Zugspannungen (ca. 200 MPa) verbunden.

Beide Beschichtungstypen (Al_2O_3 verdampft und ablatiert) weisen fast dieselbe Dichte auf ($2,9 \dots 3,1$ g/cm^3), was eine jedoch eine deutliche Verringerung zum Ausgangsmaterial (hier Tonerde mit lt. Hersteller $\rho = 3,9$ g/cm^3 , allg. Saphir $\rho = 3,98$ g/cm^3) darstellt. Auf der anderen Seite sind die Beschichtungen transparent und zeigten sehr intensive Interferenzfarben aus denen mit den gefundenen Dickenwerten auf einen Brechungsindex von etwa $1,7$ geschlossen werden konnte. Dies entspricht auch dem Wert von Saphir und zeigt damit die gute optische Qualität der Schichten.

Eine gleichzeitige Kombination des Ablations- und Verdampfungsverfahrens in Analogie zu den Experimenten an ZrO_2 sollte hier den gewünschten Erfolg von nahezu spannungsfreien Schichten erbringen können.

7.7.2 Charakterisierungsergebnisse an TiC-Schichten

Die Beschichtungsversuche mit TiC zeigen sehr große Ähnlichkeit mit denen der DLC-Abscheidung. Allerdings treten in diesem System bedeutend höhere Eigenspannungen auf. Für die klassische ns-PLD wurde Werte um -8 GPa (Druck) gefunden, bei thermischer Laserverdampfung reduzieren sich die Werte auf einige -100 MPa (Druck). Im Unterschied zur Kohlenstoffverdampfung entstehen also auch im Fall der μs -PLD Druck-Eigenspannungen. Eine Kombination beider Verfahren bringt folglich maximal eine Spannungsreduktion, nicht jedoch eine $-$ kompensation.

Die gefundenen Beschichtungsraten sind vergleichbar zu denen des Kohlenstoffs und auch für beide Abscheidemodi etwa identisch. Einen großen Unterschied zwischen verdampften und ablatierten Schichten findet man bei den erzielten Dichten. Klassische ns-PLD-Schichten zeigen mit $\rho = 4,9 \dots 5,1 \text{ g/cm}^3$ Dichten nahe dem Bulk-Wert ($4,93 \text{ g/cm}^3$), wohingegen verdampfte Schichten nur etwa $3,6 \text{ g/cm}^3$ aufweisen. Ob diese Schichten noch die entsprechende kristalline Struktur und Stöchiometrie und damit auch die Härte des TiC aufweisen, ist hier nicht weiter untersucht worden, muss aber angezweifelt werden.

In Analogie zur DLC-Abscheidung gibt es auch für das System TiC das Problem des Bedampfens der Fokussieroptik, was eine allmähliche Absorption des LAY-Lasers zur Folge hat. Aus heutiger Sicht bringt eine TiC-Beschichtung mit der Verfahrenskombination Ablation und Verdampfung für den hier untersuchten Anwendungsfall der Innenbeschichtung mit PLD keine wesentlichen Vorteile im Vergleich zu reinen PLD. Ansatzpunkt für weitere Spannungsrelaxationen könnte hier genau wie beim DLC der Multischichtaufbau mit TiC-Lagen verschiedener Dichte und Härte sein.

8 Ergebnisse der Schichtabscheidung von Edelstahl und Hartmetallen

8.1 Allgemeines

Aufgrund von Veröffentlichungen zum hier untersuchten Verfahren der kombinierten PLD-Abscheidung [1, 11] gab es einige Anfragen von verschiedenen industriellen Interessenten zur Anwendung des Verfahrens auf metallische Beschichtungen.

Hartmetall-Legierungen auf Co-Basis (z. B. Stellite) oder Eisenlegierungen (speziell verschiedene Edelstahlsorten) für die Innenbeschichtung von Bauteilen und Komponenten aus Leichtbauwerkstoffen oder Kunststoff sind hier von besonderem Interesse gewesen. Die nahe Raumtemperatur stattfindende Beschichtung ist insbesondere für die Aufbringung der Metalle auf Kunststoff ein wesentlicher Vorteil des PLD-Verfahrens.

Im Arbeitsprogramm des Projektes waren diese Materialien zwar nicht explizit angegeben, zumindest die Hartmetallbeschichtung gehört jedoch thematisch

zum Verschleißschutz. Da es hier aber in der Tat um die Umsetzung des kombinierten Verfahrens der PLD auf Nicht-Raumfahrt-Anwendungen geht, sind die genannten Materialkombinationen zusätzlich untersucht worden.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Testbeschichtungen auf Si-Wafer durchgeführt, um grundlegende Schichteigenschaften zu studieren, später erfolgten die entsprechenden Schichtabscheidungen auf technologisch interessantere Substrate (z. B. Stahl, Al-Legierungen, Kunststoff).



Bild 8.1: Edelstahl- und Hartmetall-Targets für die Innenbeschichtung mit verschiedenen Geometrien, z. T. in Cu-Targethalter und mit Raster Spuren des Ablationslasers.

Im Laufe der Bearbeitung stellte sich heraus, dass das relativ schlechte Absorptionsverhalten sowie die gute Wärmeleitfähigkeit der Metalle es verhindern, dass genügend Energie zur thermischen Verdampfung im bestrahlten Oberflächenelement der Targets deponiert wird. Pulsenergien bei der Laserverdampfung bis 10 J bei minimaler Spotgröße von ca. 1 mm² (begrenzt durch die Divergenz des Lasers und der Fokuslänge der Linse) und 1 ms Pulslänge bilden die an der Anlage gegebene Grenze der verwendbaren Leistungsdichte auf dem Target (entspricht 1x10⁶ W/cm²). Dabei ist bereits eine sehr starke Erwärmung der Targethalterung und der ganzen Mechanik von Target- und Substrathandling (keine Kühlung bei normaler PLD notwendig) zu verzeichnen. Eine synchron im Auftreffpunkt des Lasers erzeugte Laserablation (ns-PLD) konnte den Verdampfungsprozess ebenfalls nicht aktivieren.

Die hier beschriebenen Beschichtungen wurden folglich alle mittels klassischer ns-PLD aufgebracht, wobei Schichtdicken bis 5 μm erzielt wurden. Kritischer Punkt bleibt dabei sicherlich die geringe Beschichtungsrate, die aber speziell bei der Kunststoffbeschichtung auch ein zwingendes Resultat der geforderten niedrigen Prozesstemperatur ist.

8.2 Eigenspannungsuntersuchungen

Zur Untersuchung der Schichteigenspannungen wurden Si-Streifen homogen beschichtet und mittels Röntgenreflektometrie und über die Biegebalkenmethode hinsichtlich Schichtdicke, -dichte, Beschichtungsrate und Eigenspannung charakterisiert. Tabelle 8.1 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 8.1: Probenübersicht zur Bestimmung der Schichteigenspannungen an mittels ns-PLD hergestellten Edelstahl- und Hartmetall-Schichten. Die Beschichtungsrate bezieht sich auf eine beschichtete Innenfläche mit $\varnothing_i = 50\text{ mm}$ und einer Länge von $l = 130\text{ mm}$.

IR	Material	Puls-Energie	Leistungs-dichte	f (Linse)	Dicke (XRR)	Dichte (XRR)	Eigen-spannung	Beschichtungs-rate
		mJ	10^9 W/cm^2	mm	nm	g/cm^2	MPa	nm min^{-1}
488	X40	300	3,7	521	92,9	7,80	-1379	0,82
489	Stellit6	300	3,7	521	93,4	8,60	-798	0,82
614	V2A	300	3,7	521	103	7,9	-1130	1,10
615	V2A	300	1,9	521	78,2	7,9	-1590	0,84
616	V2A	300	1,0	521	79,9	7,9	-1690	0,98

Bei den verwendeten Pulsenergien und Laser-Fokussierungen, die im mittleren, für konventionelle PLD typischen Bereich lagen (300 mJ , $1\text{...}4\text{ GW/cm}^2$) ergaben sich für eine Beschichtungslänge von $l = 130\text{ mm}$ und einem beschichteten Innendurchmesser von $\varnothing_i = 50\text{ mm}$ Raten von etwa $0,8\text{...}1,1\text{ nm/min}$. Dieser Wert ist vergleichbar zu denen reiner Metalle (z. B. Eisen, Nickel, Kobalt) und liegt deutlich (Faktor $2\text{...}4$) unter den Beschichtungsraten besser absorbierender Materialien, wie z. B. Kohlenstoffs oder ZrO_2 (vgl. z. B. Kap. 6.2., Tabelle 6.2).

Die gefundenen Eigenspannungen sind zumindest für die Stähle relativ hoch ($-0,8\text{...}-1,7\text{ GPa}$ Druckspannungen) und erklären die im folgenden Abschnitt noch näher beschriebenen Haftprobleme mit für Druckspannungen typischem Schichtbuckling bei Schichtdicken ab ca. $5\text{ }\mu\text{m}$.

Weiterhin wurden für V2A mit abnehmender Laser-Leistungsdichte ($3,7 \dots 1,0 \text{ GW/cm}^2$) auf dem Target (abnehmende Fokussierung bei gleichen Pulsenergien) eine zunehmende Tendenz der Eigenspannungen gefunden. Unabhängig vom hohen Absolutwert der Eigenspannungen erweisen sich im Hinblick auf gute Schichthaftung bei möglichst hohen Schichtdicken höhere Leistungsdichten (ca. 4 GW/cm^2) als günstig.

Die mittels XRR bestimmten Dichten der abgeschiedenen Schichten sind mit $7,8 \dots 7,9 \text{ g/cm}^3$ (X40, V2A) und $8,6 \text{ g/cm}^3$ (Stellit6) nahezu identisch zu den Bulk-Werten der Ausgangstargets.

8.3 Strukturuntersuchungen von V2A-Schichten auf Kunststoff

Mittels konventioneller ns-PLD wurden bis zu $5 \mu\text{m}$ dicke Edelstahl-Beschichtungen (V2A) auf die Innenflächen von PE-Kunststoffrohren ($d_i \approx 50 \text{ mm}$) aufgebracht (Bilder 8.2 und 8.3). Diese Beschichtungen wurden als Querschliff im REM hinsichtlich Struktur und chemischer Zusammensetzung charakterisiert (Bilder 8.4 bis 8.6). Hierbei konnte der stöchiometrische Übertrag aller Legierungsbestandteile des V2A-Stahls nachgewiesen werden. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung ergab die Ausbildung einer (nanoskaligen) kubisch raumzentrierten Phase (Bild 8.7), wie sie z. B. für ferritische Stähle typisch ist. Durch die vollständige Atomisierung des Targetmaterials wird das martensitische Gefüge des V2A (fcc-Struktur) unter den gegebenen Abscheidebedingungen, die fernab vom thermischen Gleichgewicht liegen, demnach nicht wieder ausgebildet.

Die Eigenspannungen verursachen derzeit Schichthaftungsprobleme bei längerer Lagerung der Beschichtung an Luft ab Schichtdicken von ca. $5 \mu\text{m}$ (vgl. Bild 8.2 und 8.3).

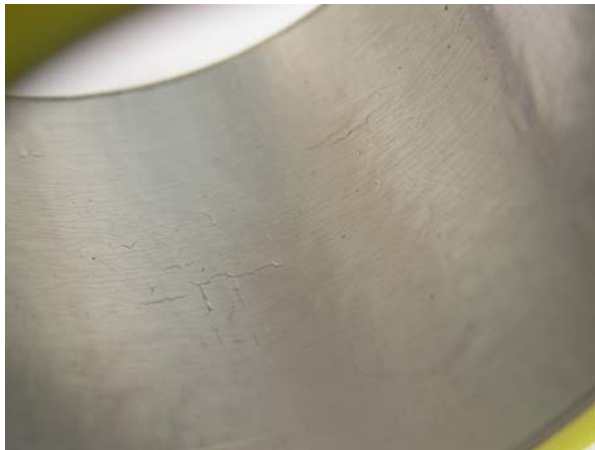


Bild 8.2



Bild 8.3

Bilder 8.2, 8.3: Fotografische Aufnahmen eines mit Edelstahl (V2A) innen beschichteten PEX-Kunststoffrohres (Schichtdicke $d = 5 \mu\text{m}$). Links ist der Zustand direkt nach der Beschichtung, rechts nach einer 14tägigen Lagerung an Luft dargestellt. Aufgrund von Druckspannungen und Reaktionen mit der umgebenden Luft bildet sich ein verstärktes Schichtbuckling aus, welches an den im Rohr vorhandenen Riefen zu schollenartigen Ablösungen führt.

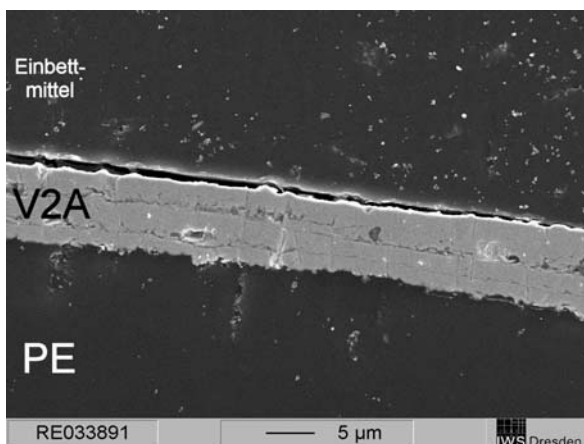


Bild 8.4

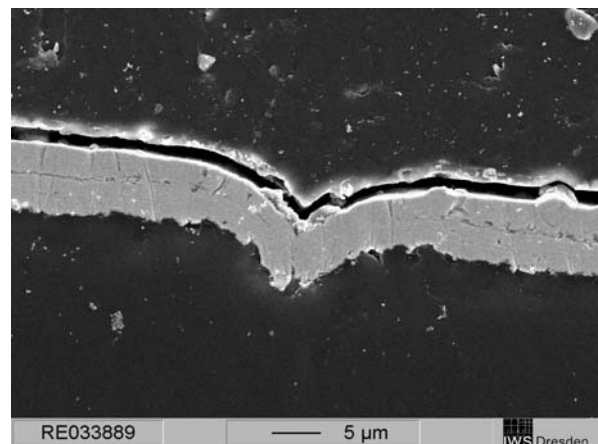


Bild 8.5

Bilder 8.4, 8.5: REM-Querschliffaufnahmen der V2A-Beschichtungen auf PEX-Kunststoff (Schichtdicke $d = 5 \mu\text{m}$). Bild 8.5 zeigt die Schichtmorphologie an einer typischen Riefe des PEX-Substrates. Diese Störstellen bilden häufig die Ausgangspunkte von Schichtdelaminationen. Möglicherweise ist hier auch das Vordringen von Luft und Feuchte durch die sich abzeichnenden Risse zum Schicht-Substrat-Interface von Bedeutung.

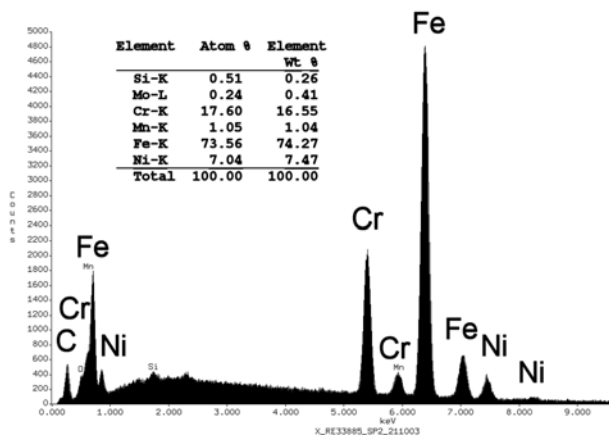


Bild 8.6

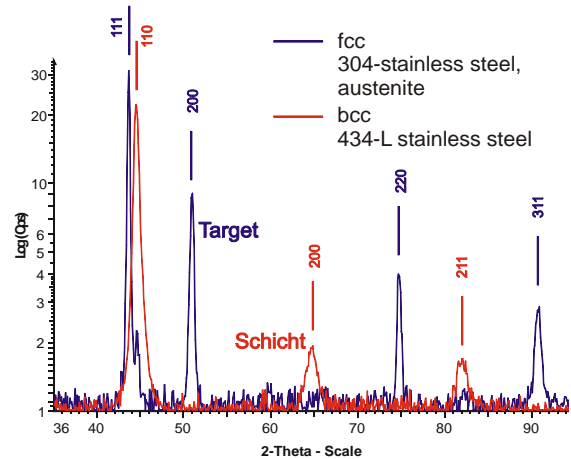


Bild 8.7

Bild 8.6: EDX-Spektrum der in Bild 8.4 dargestellten Schicht. Deutlich wird der nahezu stöchiometrische Übertrag aller im V2A enthaltenen Legierungsbestandteile

Bild 8.7: Röntgendiffraktogramm der V2A-Beschichtung (rot) sowie des Target-Ausgangsmaterials (blau). Die eingezeichneten Linien entsprechen den austenitischen und ferritischen Gefügeständen der entsprechenden Stahlsorten. Die PLD-V2A-Beschichtung weist demnach kein austenitisches Gefüge mehr auf.

9 Beschichtungen für industrielle Anwendungen

Parallel zu den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen methodischen und eher grundlegenden Arbeiten zur Entwicklung von Wärmedämm- und Verschleißschichten wurden im Projektzeitraum eine Reihe von industriell interessierenden Beschichtungsproblemen bearbeitet, die in diesem abschließenden Kapitel, soweit für die Veröffentlichung geeignet, Erwähnung finden sollen.

Die Anfragen dazu ergaben sich durch laufende Kontakte und z. B. nach Vorträgen und Veröffentlichungen zur hier bearbeiteten Thematik. Leider konnte im Vorfeld und auch während der Projektlaufzeit kein Industriepartner für eine längerfristige Zusammenarbeit gewonnen werden, in der eine gezielte Schicht- und Verfahrensentwicklung an einem konkreten Beschichtungsproblem hätte maßgeschneidert werden können.

Daher stellen die hier vorgestellten Beschichtungsprobleme und deren Lösungsansätze jeweils den zu diesem Zeitpunkt aktuellen Wissensstand bezüglich des Verfahrens dar.

9.1 ZrO₂-Wärmedämmschichten für Sensoren

Das Ziel der Arbeiten bestand in der Entwicklung einer geeigneten Beschichtung für messtechnische Elemente aus Titan mit einer elektrisch isolierenden und möglichst glatten ZrO₂-Schicht für den Einsatz in heißen und korrosiven Umgebungen.

Die wichtigsten Anforderungen an die Beschichtung sind elektrische Isolation bis zu einer Spannung von 250 V (keine Durchschläge) und thermische Langzeitstabilität des Gefügebau bis ca. 500 °C.

Da die Elemente auch eine feine Oberflächentopographie besitzen, soll die Beschichtung möglichst dünn, zur Vermeidung der Durchschläge jedoch ausreichend dick sein. Als Zielgröße wurde eine Schichtdicke von 3...5 µm angesehen.

Für die Beschichtung der Proben wurde das für die WDS an Raketentriebwerken entwickelte Grundsichtsystem in einer vereinfachten Variante benutzt. Während der amorphe ZrO₂-Übergang (100 nm dick) zur Anbindung der Wirkschicht an das metallische Substrat weiterhin verwendet wird, fallen die metallischen Grundsichten weg. Grund hierfür ist das bekannte Auftreten von Makropartikeln und Droplets (vorwiegend bei der Ablation von Metallen), die sich typischerweise in µm-Größe auf der Substratoberfläche ablagern. Bei den bisher relativ dicken WDS der Brennkammern spielt dies nur eine untergeordnete Rolle, bei den hier angestrebten Gesamtschichtdicken sind sie aber störend.

Ergebnisse und Diskussion

In einem ersten Schritt wurde versucht, die komplette ZrO_2 -Schicht mittels reiner Laserablation aufzutragen. Bei einer Schichtdicke von $1\ \mu\text{m}$ zeigten sich jedoch bereits kleine punktförmige Ablösungen. Durch einfaches Abwischen der Oberfläche konnten ebenfalls große Bereiche der Beschichtung entfernt werden. Als Ursache für dieses Verhalten müssen die bei der „klassischen“ PLD im Allgemeinen auftretenden hohen Schichteigenstressungen angesehen werden. Der Versuch bestätigte damit, dass ZrO_2 -Dicken deutlich über $1\ \mu\text{m}$ mit der „klassischen“ PLD-Variante unter den gewählten Bedingungen nicht realisierbar sind.

Im Folgenden wurde der geplante kombinierte Aufbau mit amorphem und kolumnarem ZrO_2 getestet ($100\ \text{nm}\ \{a\}\text{-}ZrO_2 + 3 \times 1\ \mu\text{m}\ \{k\}\text{-}ZrO_2$). Zur Entfernung von bei der Verdampfung vom Target abgesprengten Mikro-Partikeln von der Probenoberfläche wurde aller ca. $1\ \mu\text{m}$ die Beschichtung unterbrochen und die Oberfläche gereinigt (mechanisch), um Abschattungseffekte zu verhindern.

Die Bilder 9.1 und 9.2 zeigen REM-Aufnahmen der Oberfläche des Sensors nach diesem Experiment. Deutlich sichtbar sind die Schleifriefen der Oberflächenvorbehandlung (Bild 9.1) und die sich ausbildende Säulenstruktur (Bild 9.2) der Schicht. Allgemein erscheint die Schicht geschlossen und relativ glatt. An der Oberfläche und an den Kanten des Dummys wurden keinerlei Enthäftungserscheinungen beobachtet, auch ein Abwischen und ein „Tape-Test“ (Aufkleben und Abziehen eines handelsüblichen Klebestreifens) konnten die Beschichtung nicht schädigen.

Aus den vorgestellten Beschichtungen der messtechnischen Elemente lassen sich folgende wesentliche Erkenntnisse gewinnen:

- Die zu erzielenden Schichtdicken der isolierenden ZrO_2 -Schicht von mehreren μm sind mittels „klassischer“ PLD, d.h. unter Verwendung der reinen Laserablation, nicht oder nur schwer realisierbar.
- Der Einsatz des für die WDS-Synthese entwickelten kombinierten Verfahrens der Laserablation und Laserverdampfung ermöglicht die Abscheidung dickerer Schichten. Verbesserungen der Schichthaftung ohne metallische Haftvermittler sind durch den in diesem Projekt entwickelten Synchronereinsatz von Verdampfungs- und Ablationslaser möglich, da damit spannungsfreie Schichten abscheidbar sind.

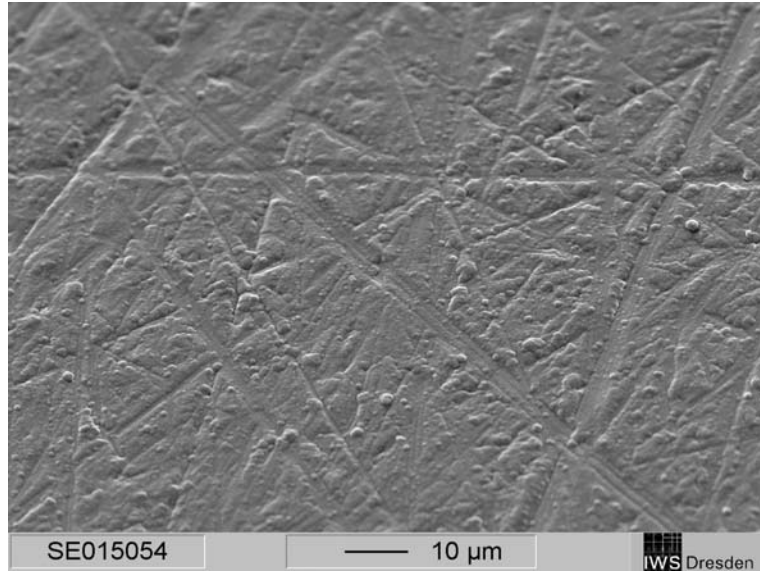


Bild 9.1: REM-Aufnahme der Oberfläche der ZrO₂-Beschichtung des Sensors

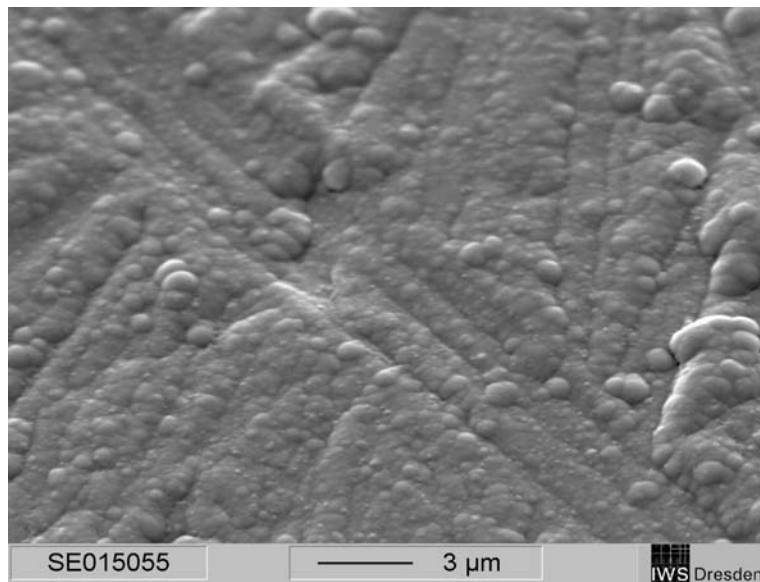


Bild 9.2: REM-Aufnahme der Oberfläche der ZrO₂-Beschichtung des Sensors;
Man erkennt die säulenförmige Wachstumsstruktur des kolumnaren ZrO₂ (Säulenköpfe von oben)

9.2 Wärmedämmung und Verschleißschutz für Strangpresswerkzeuge

Als Kombination von Wärmedämm- und Verschleißschutzbeschichtung wurde auf die Innenflächen von Edelstahlzylindern ein Schichtsystem auf Basis der entwickelten ZrO_2 -Wärmedämmschichten aufgebracht (Bild 9.3).

Anwendungsfall dieser Bauteile ist die Führung von heißen Metallsträngen in Pressanlagen. Die leicht konische Innengeometrie hat zum einen eine Fangfunktion mit schlagendem und reibendem Verschleiß, andererseits muss eine gewisse Wärmedämmung gewährleistet werden, um die ungewollte Abkühlung des Pressmaterials zu verhindern.

Eignungstests der Beschichtungen im industriellen Einsatz stehen noch aus.

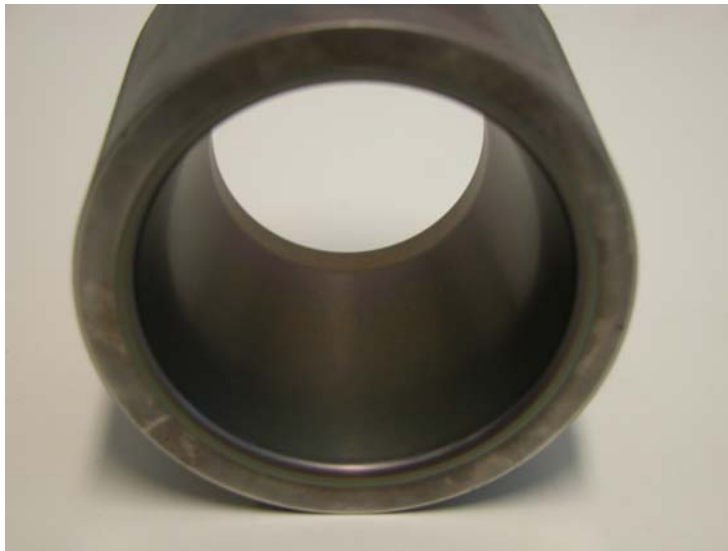


Bild 9.3: Fotografische Aufnahme eines mit einem ZrO_2 -Schichtsystem innen beschichteten Edelstahlrohres. Verwendet wurde das kombinierte Verfahren aus Laserablation und -verdampfung.

9.3 Anwendung von DLC als Schutzschichten für EUV-Optiken

Allgemeines

Hohlspiegel mit rotationselliptischer Innenkontur werden als fokussierende Optiken für Strahlung im EUV-Bereich eingesetzt. Der Grundkörper dieser Spiegel besteht meist aus Aluminium, ist innen poliert und besitzt Oberflächenrauigkeiten von typischerweise $\sigma_{\text{rms}} \approx 5 \text{ nm}$. Charakteristische Abmessungen sind an einem Beispiel in Bild 9.4 dargestellt. Zur Nutzung des Hohlspiegels in Totalreflexionsanordnung mit optimalem Reflexionsvermögen wird eine Beschichtung mit Molybdän aufgebracht. Aufgrund der hohen Präzision und Oberflächengüte wird dazu auch das PLD-Innenbeschichtungsverfahren benutzt.

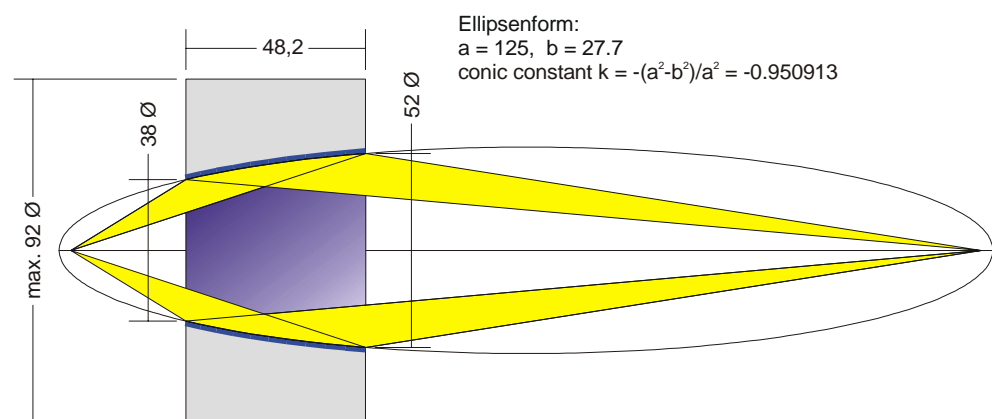


Bild 9.4: Schematische Darstellung einer rotations-elliptischen Innenoptik für EUV-Anwendungen mit typischen Abmessungen (in mm).

Inhalt der hier beschriebenen Arbeiten ist jedoch eine zusätzlich auf die Molybdänschicht aufgebrachte Kohlenstoff-Deckschicht. Diese hat zum einen die Aufgabe, unerwünschte Oxidation des Molybdän zu verhindern zum anderen kann sie auch als Kratzschutz für die empfindliche Optik dienen. Vorrangig ist hier jedoch die Verhinderung der Oberflächenoxidation des Molybdän, die eine dramatische Verminderung des Reflexionsvermögens mit sich bringt, da die Oxidschicht im Laufe der Zeit weiter wachsen kann.

Ziel der Arbeiten war es demnach, die Innenbeschichtung mit amorphem Kohlenstoff derart zu optimieren, dass eine nur 2-3 nm dicke, jedoch dichte Barrierschicht entsteht. Auch hier qualifiziert die hohe Präzision und Oberflächegüte der PLD-Schichten das Verfahren besonders.

Voruntersuchungen

Um wichtige Einflussfaktoren auf die Reflexionseigenschaften der Optik und Anforderungen an die Beschichtungen einzuschätzen, sind zunächst einige Simulationen der Reflektivität des beschichteten Spiegels mit unterschiedlichen Deckschichten durchgeführt worden (Bild 9.5). Dazu wurde das Programm IMD verwendet (Vers. 4.1.1 vom August 2000; Autor D. Windt; s. a. <http://cletus.phys.columbia.edu/windt/idl/>).

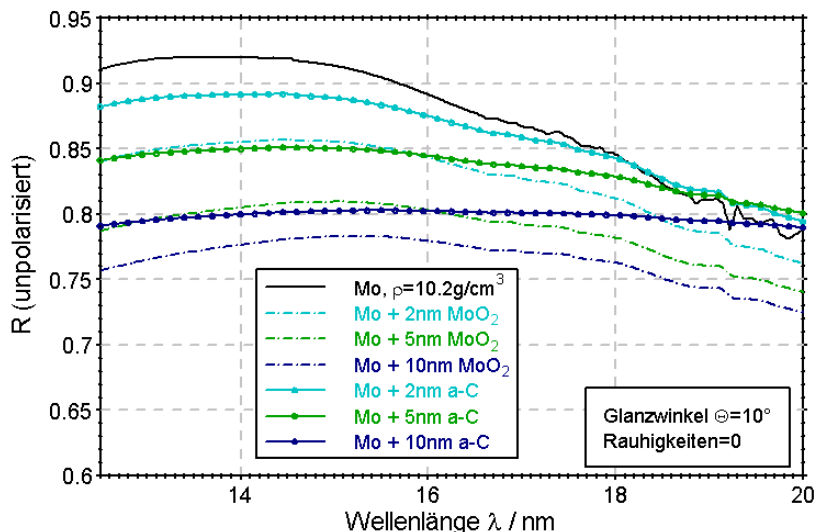
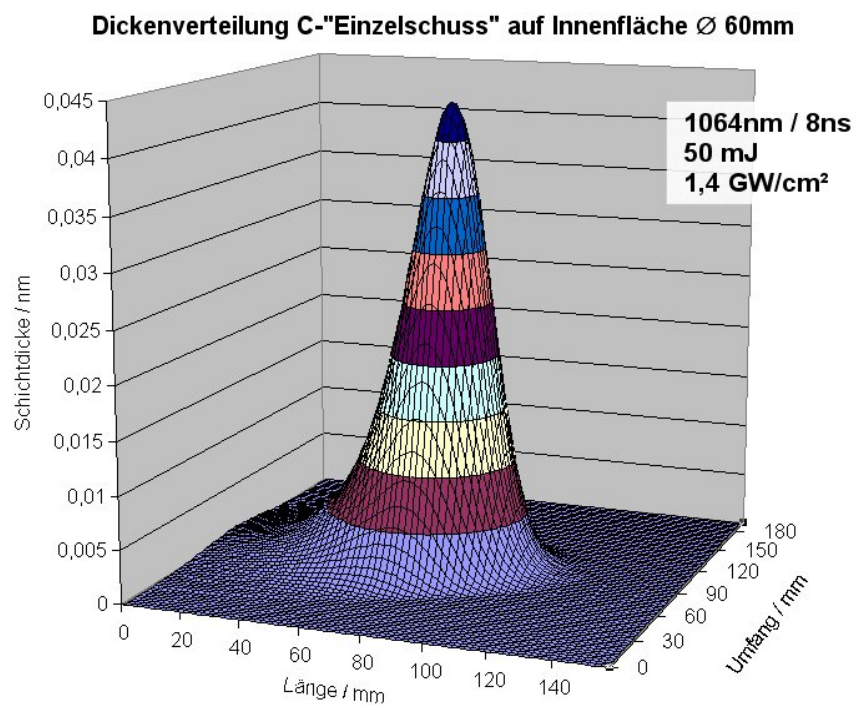


Bild 9.5: Simulationen der EUV-Reflektivität einer Molybdän-Schicht mit verschiedenen Deckschichten (MoO₂ oder ta-C).

Wegen der geringeren Absorption ist die Kohlenstoff-Deckschicht immer einer gleich dicken MoO₂-Schicht vorzuziehen. Je dünner diese C-Schicht ausfallen kann, desto höher ist die Reflektivität durch das darunter liegende Molybdän. Andererseits muss die Dichte der C-Passivierungsschicht gewährleistet bleiben. Ein wichtiger Punkt ist dabei die Homogenität, mit der die C-Schichten aufgebracht werden können. Im Falle der Innenbeschichtung mit dem relativ kurzen Target-Substrat-Abstand ist daher eine präzise Steuerung der Plasmafackel bei sehr niedriger Beschichtungsrate sicherzustellen.

Als günstig erwiesen sich folgende Laserparameter:

Pulsenergie $E_{\text{puls}}=50 \text{ mJ}$; Leistungsdichte $\Phi=1,4 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$; Pulsfrequenz 2 Hz
Trotz der sehr geringen Pulsenergie kann durch eine starke Fokussierung nahe der Strahltaile noch eine stabile Ablation gewährleistet werden. Die Beschichtungsrate erwies sich als klein genug, um durch Überlagerung mehrerer Pulse eine homogene C-Beschichtung zu erzielen.



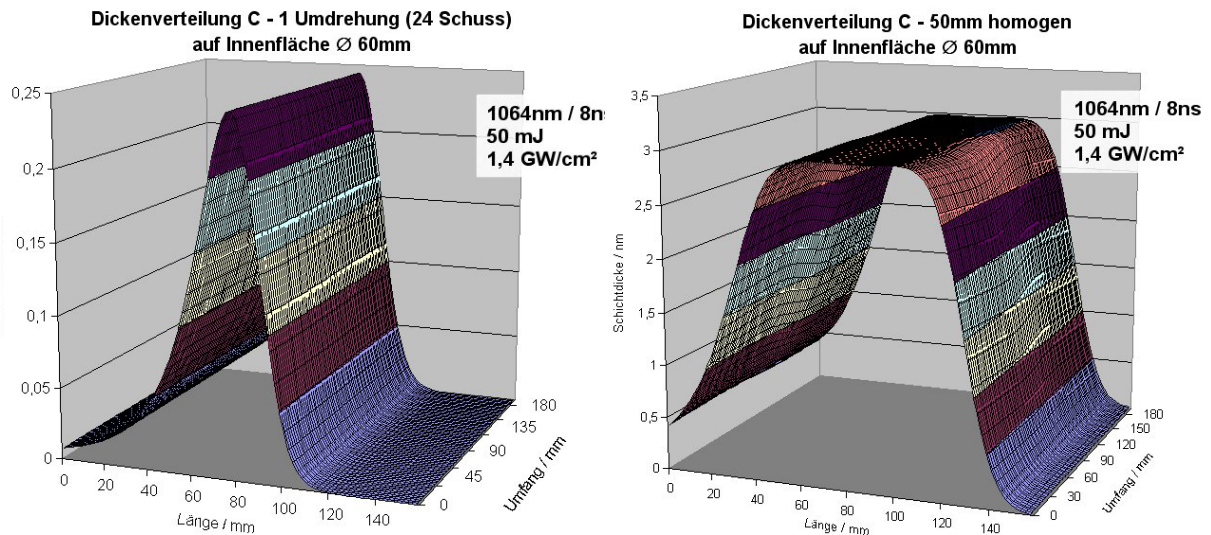


Bild 9.6: Simulierte Dickenverteilungen von Kohlenstoffbeschichtungen auf der Innenwand eines 60mm-Zylinders.
 oben: einzelner Laserpuls
 unten links: 1 Umdrehung (24 Pulse @ 2Hz) ohne Substrattranslation
 unten rechts: 33 Umdrehungen mit optimierter Translation des Substrates (-> 3nm Schichtdicke)
 Die Richtungscharakteristik des Teilchenstromes wurde experimentell ermittelt und als Grundlage dieser Simulation verwendet.

Zur Steuerung der Beschichtung wurden einige Simulationen des Bewegungsablaufes von Target und Substrat und der daraus resultierenden Schichtdickenverteilung durchgeführt (Bild 9.6). In diese Simulationen fließt die experimentell gefundene Richtungsverteilung der Plasmafackel ein. Es lassen sich Einzelpulsverteilungen berechnen, sowie die komplette Beschichtung der Deckschicht auf einer beliebig gekrümmten Substrat-Oberfläche simulieren. Durch die Simulationen wird deutlich, dass die angestrebte Kohlenstoff-Dicke über die gesamte Substratoberfläche mit einer Dickenabweichung im Prozent-Bereich aufgebracht werden kann.

Beschichtung der EUV-Optiken

Bei Voruntersuchungen von Molybdän-Kohlenstoff-Schichtsystemen auf Silizium-Wafern erwies sich eine Kohlenstoff-Dicke von 3 nm als hinreichend oxidationsstabil. Im Verlauf mehrerer Wochen konnten an diesen Proben mittels XRR keine Veränderungen an den Oberflächenschichten detektiert werden.

Eine mit 3 nm Kohlenstoff beschichtete EUV-Optik ist in Bild 9.7 dargestellt. Diese Optiken werden in noch im Aufbau befindlichen abbildenden Systemen

mit EUV-Strahlung verwendet. Über die optische Qualität und Langzeitstabilität der Beschichtungen sind daher momentan noch keine Aussagen bekannt.



Bild 9.7: Innenbeschichtete EUV-Optik;
Auf der rotations-elliptischen Innenfläche wurde mittels dem PLD-Verfahren eine 3 nm dicke Kohlenstoff-Deckschicht aufgebracht.

9.4 Abscheidung von DLC auf mechanische Spannelemente

Die Innenbeschichtung von mechanischen Spannelementen zur Verminderung von Verschleiß und Adhäsion auf diesen Flächen war Hintergrund dieser Anfrage aus der Industrie. Speziell die Beschichtung sehr kleiner Innendurchmesser ($d < 10$ mm) war hier die Herausforderung. In Kombination mit den in Kapitel 7 beschriebenen Arbeiten wurden DLC-Beschichtungen auf diese Innenflächen mittels konventioneller ns-PLD aufgebracht (Bilder 9.8, 9.9).



Bild 9.8

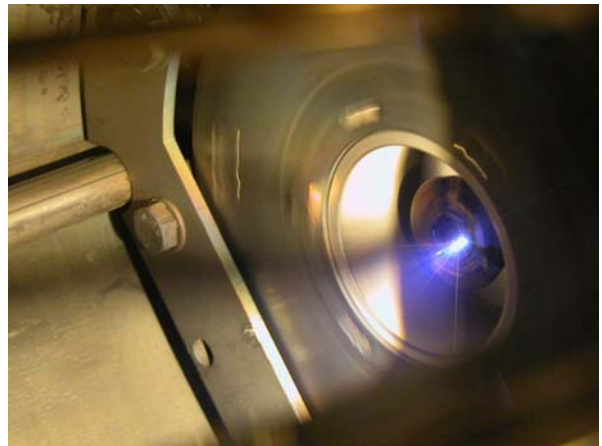


Bild 9.9

Bild 9.8, 9.9: Fotografische Aufnahmen einer Spannzange vor und während der Innenbeschichtung mit amorphem, superharten Kohlenstoff mittels ns-PLD (Kooperation mit Fa. TechnologiePartner, Lauenbrück).

9.5 Abscheidung von V2A auf Kunststoff

Mittels konventioneller ns-PLD wurden bis zu 3 μm dicke Edelstahl-Beschichtungen (V2A) auf die Innenflächen von PE-Kunststoffrohren aufgebracht (Bild 9.10).

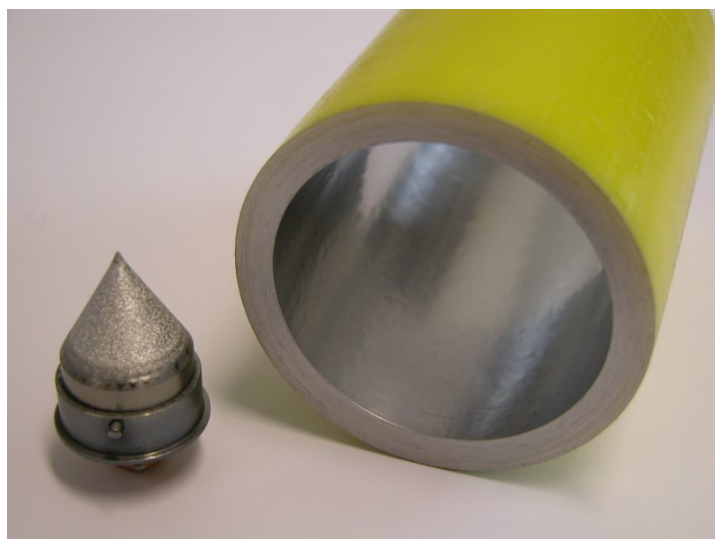


Bild 9.10: Fotografische Aufnahme eines mit Edelstahl (V2A) innen beschichteten Kunststoffrohres. Links ist das in der Innenbeschichtungsanlage verwendete Kegeltarget abgebildet.

9.6 V2A-Beschichtungen in PVC-Kunststoffrohren mit kleinem Innendurchmesser

Die V2A-Innenbeschichtung von PVC-Röhrchen mit Innendurchmessern von 10 mm und Längen bis 50 mm für röntgentomografische Untersuchungen von Keramikpulvern wurde erfolgreich demonstriert.

Bei diesen kleinen Geometrien ist die präzise Bewegungsführung des Targets (Durchmesser 6 mm, Bild 9.11) und des Laserspots innerhalb des Röhrchens von entscheidender Bedeutung. Weiterhin wurde auch eine Wechselwirkung des Laserspots mit der nur wenige mm entfernten Beschichtungsfläche nachgewiesen. Erst bei geringeren Pulsenergien und Laserleistungsdichten kann eine glatte metallische Schicht abgeschieden werden. Bei zu hohen Pulsenergien entsteht dagegen eine sehr raue, z. T. mit staubartigen Partikeln belegte Oberfläche. Ursache hierfür kann sowohl der vom Target reflektierte Laseranteil sein, der noch relativ stark fokussiert ist und die Beschichtung zerstört, zum anderen aber auch Wechselwirkungen des dichten Plasmas mit dem Kunststoff selber.



Bild 9.11



Bild 9.12

Bilder 9.11 und 9.12: 6mm-V2A-Target (links) und PVC-Hülsen vor und nach der Beschichtung (rechts). Bild 9.12 zeigt v. l. n. r. die beschichteten Innenflächen bei $E_{\text{puls}} = 50 \text{ mJ}$, $E_{\text{puls}} = 200 \text{ mJ}$ und den Ausgangszustand. Die dunkle Oberfläche des mittleren Röhrchens weist auf Wechselwirkungen von Laser und Substrat bzw. Beschichtung hin.

9.7 Ag- und Cu-Beschichtungen in flexiblen PE-Rohren

Eine weitere mögliche Anwendung des PLD-Innenbeschichtungsverfahrens ergab sich durch eine industrielle Anfrage bezüglich der Beschichtung von flexiblen PE-Rohren ($\varnothing_i = 25\text{mm}$; l bis zu 50 cm) mit dünnen, elektrisch leitfähigen Metallschichten.

Wichtig war hier weniger die Dicke der Beschichtung (wenige 10 nm wurden als ausreichend angegeben), sondern die möglichst gute Haftung und Geschlossenheit auch unter extremen Verbiegungen des Wellrohres.

Bild 9.13a) zeigt ein PE-Rohr im Ausgangszustand sowie eines mit ca. 100 nm Kupfer-Innenbeschichtung. Die Haftung dieser relativ dünnen Beschichtungen, die sowohl mit Kupfer als auch mit Silber realisiert wurden, war hierbei ausgezeichnet, sodass auch bei stärkster Verbiegung des Rohres (Biegeradius ca. 5...10 cm) keine Ablösungen beobachtet wurden.

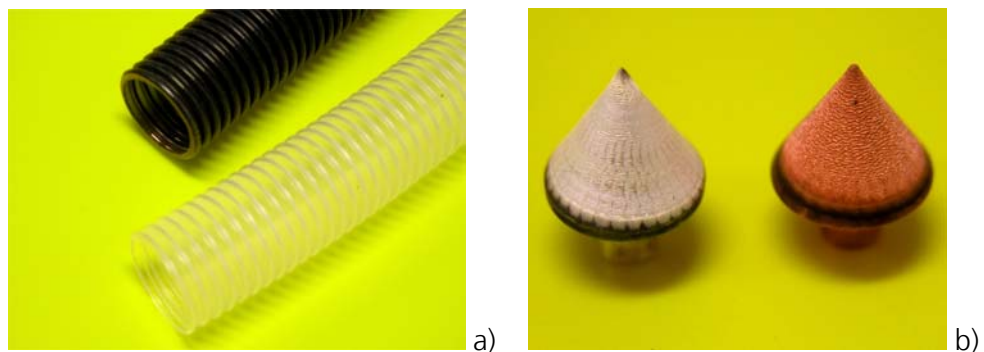
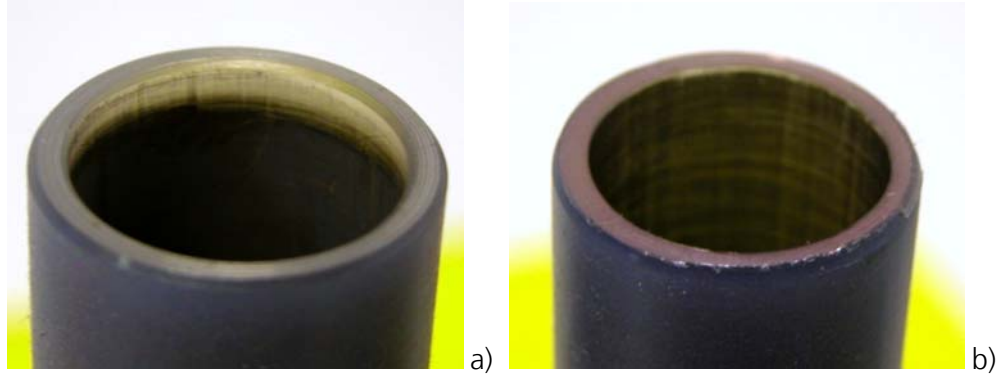


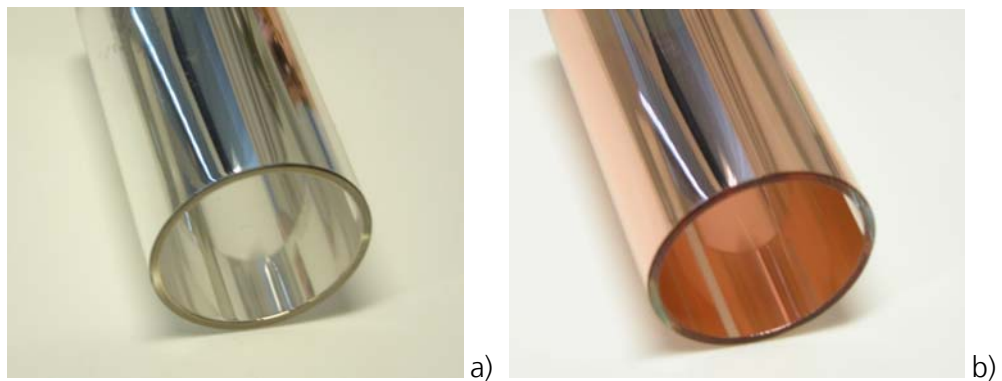
Bild 9.13a): Unbeschichtetes (unten) und mit ca. 100 nm Kupfer innen beschichtetes PE-Wellrohr (oben).
Bild 9.13b): Für die PLD-Innenbeschichtung verwendete Kegeltargets ($\varnothing = 10\text{mm}$).

Wie schon in Kapitel 9.6 für die dünnen PVC-Röhrchen beschrieben, war auch bei der Innenbeschichtung dieser Geometrien eine Wechselwirkung vom Laser mit dem Kunststoffsubstrat bemerkbar. Bei zu hohen Pulsenergien von mehreren 100 mJ wurde eine sehr raue, staubartige Struktur abgeschieden (Bilder 9.14a) und b)), die sich im Fall von Silber an der Vorderkante durch Wischen mit einem Tuch relativ leicht wieder entfernen lies, d. h. die Anbindung der Schicht an das Substrat ist in diesem Fall äußerst schlecht bzw. die Schichtstruktur selber sehr porös gewesen.



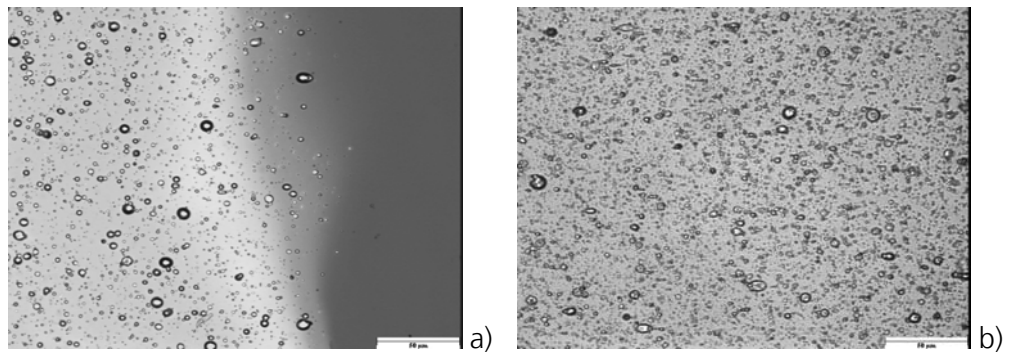
Bilder 9.14a) und b): Innenbeschichtete PE-Rohre: links ca. 100 nm Ag; rechts ca. 100 nm Cu;
Die Beschichtungen hier wurden bei zu hohen Pulsenergien aufgebracht, womit sich durch die Laser/Substrat-Wechselwirkung eine stark gestörte Oberfläche ausbildete, die im Fall von Ag (links) zu großen Teilen leicht wieder abwischbar war.

Im Gegensatz zu den Beschichtungsversuchen an den engeren PE-Rohr-Geometrien zeigten Vorversuche an Glasrohren ($\varnothing_i = 40\text{mm}$) auch bei höheren Pulsenergien keine Unregelmäßigkeiten der Beschichtung (Bilder 9.15a), b)). Dies kann zum einen an den größeren Abständen des Laserplasmas von der Beschichtungsfläche zum anderen aber auch am Ausbleiben einer möglichen Reaktion des Kunststoffes mit dem (reflektierten) Laser selber oder mit dem Plasma liegen.



Bilder 9.15a) und b): Innenbeschichtete Glasrohre: links ca. 125 nm Ag; rechts ca. 55 nm Cu;
Die Beschichtungen hier wurden bei gleichen Pulsenergien aufgebracht wie die in den Bildern 9.14 gezeigten, wobei sich fest haftende, metallisch glänzende Oberflächen ausbildeten.

Ein bekanntes Problem bei der PLD-Abscheidung von einigen Materialien ist die Bildung von Droplets, sowie deren Einbau in die wachsende Schicht. Dieser Effekt tritt besonders stark bei niedrig schmelzenden Metallen auf. Auch bei den hier beschriebenen Kupfer- und Silberschichten wurde eine Vielzahl von Droplets gefunden (Bilder 9.16a) und b)).



Bilder 9.16a) und b): REM-Aufnahmen der Ag- (links) und Cu-Beschichtung (rechts) auf einem polierten Si-Substrat.
a) 30 nm Ag (200 mJ Pulsenergie); rechts im Bild ein (durch Abdeckung) unbeschichteter Bereich des Si-Wafers
b) 55 nm Cu (600 mJ Pulsenergie)

10 Literatur

- [1] Gawlitza P., Sebald T., Leson A., Mai H., Bobeth M., Pompe W., Beyer S.
„Maßgeschneiderte Innenbeschichtung von Bauteilen mittels Puls Laser Deposition“
Vakuum in Forschung und Praxis (2002), Nr. 1, S. 22 - 28
- [2] Schlussbericht zum BMBF-Projekt 03N 5002 E5
„Herstellung, Struktur und Eigenschaften von CN_x-Schichten“
Fraunhofer IWS Dresden; 1998

- [3] Lifshitz Y., Lempert G.D., Grossman E., Avigal I., Uzan-Saguy C., Kalish R., Kulik J., Marton D., Rabalais J.W.
„Growth mechanisms of DLC films from C⁺-ions: experimental studies“
 Diamond and Related Materials 4 (1995), S. 318 - 323
- [4] Leushake U., Krell T., Schulz U.
„Graded Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Applications“
 Mat.-wiss. u. Werkstofftechn. 28, (1997), S. 391 - 394
- [5] Rabinowicz, E.
„Friction and Wear of Materials“
 Wiley-Interscience, 2nd Edition, New York, 1995
- [6] Barbezat G., Schmid J.
„Plasmabeschichtungen von Zylinderkurbelgehäusen und ihre Bearbeitung durch Honen“
 MTZ Motortechnische Zeitschrift 62, No. 4 (2001), S. 314 - 320
- [7] Stoney G. G.
 Proc. R. Soc. (London) A, 82 (1909), S.172
- [8] Brantley W. A.
„Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices“
 J. Appl. Phys. 44, No. 1 (1973), S. 534 - 535
- [9] Holz T., Dietsch R., Mai H., Brügemann L.
„Application of Ni/C Göbel Mirrors“
 Mater. Sci. Forum 321-324 (2000), S.179-183
- [10] Baranov A., Dietsch R., Holz T., Menzel M., Weißbach D., Scholz R., Melov V., Schreiber J.
„High resolution Carbon/Carbon multilayers“
 to be published in Proc. SPIE Vol. 4782 (2002)
- [11] *„Technologien aus der Raumfahrt in Nicht-Raumfahrtbranchen – TRANS-Katalog Nr.8“*
 Kennziffer T359: *„Maßgeschneiderte Innenbeschichtung von Bauteilen“*
 Herausgeber: MST Aerospace GmbH; www.techtrans.de

11 Veröffentlichungen und Vorträge

- [V1] P. Gawlitza, K. Jacob, T. Sebald, S. Beyer and A. Leson
"Tailored internal coating of components by PLD and pulsed laser evaporation"
Poster at 7th Conference on Laser Ablation 2003, Hersonissos, Greece, Oct 5-10
- [V2] „PLD-Innenbeschichtung mit superhartem Kohlenstoff für Verschleiß- und Korrosionsschutz“
IWS-Jahresbericht 2003, S.30
- [V3] „Innenbeschichtung von EUV-Kollektoroptiken“
IWS-Jahresbericht 2003, S.31
- [V4] P. Gawlitza, A. Leson
"Präzise Innenbeschichtung von Bauteilen mit der Puls Laser Deposition (PLD)"
Vortrag auf dem KooperationsForum „Materialien und mechanische Komponenten aus der Raumfahrt für industrielle Anwendungen“
München, 10. Dezember 2003
- [V5] P. Gawlitza, K. Jacob, T. Sebald, S. Beyer and A. Leson
"Tailored internal coating of components by PLD and pulsed laser evaporation"
Applied Physics A79 (2004), 1043-1046
- [V6] P. Gawlitza
„Maßgeschneiderte Innenbeschichtungen mittels Puls-Laser-Deposition (PLD)"
Vortrag zur Laser Summerschool, WLT/Fh-IWS, Dresden, 7.-9.06.2004