

Dünnschichtdesign im Nanomaßstab

S. Ulrich, M. Stüber, H. Leiste, IMF

Einleitung

Neue Oberflächenschichten, die mehrere Funktionen gleichzeitig ausüben, müssen für spezielle, neuartige Anwendungsfelder maßgeschneidert entwickelt werden [1]. Dabei ist es wichtig, einen ganzheitlichen Lösungsansatz zu wählen, der die gesamte technologische Prozesslinie umfaßt (Abb. 1). Ausgehend vom Nanodesign und den damit verbundenen thermodynamischen und molekulardynamischen Modellierungen muss eine mögliche Syntheseroute erarbeitet werden, die in der Regel mit Gasphasenabscheidungsprozessen (PVD: physical vapor deposition: physikalische Gasphasenabscheidung und PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition: Plasma unterstützte chemische Gasphasenabscheidung) realisiert werden kann. Mit beträcht-

lichem experimentellem und analytischem Aufwand muss dann der Nachweis des Aufbaus wie die chemische Zusammensetzung und der postulierten Struktur und daraus folgend des gewünschten Eigenschaftsprofils sowohl auf der $\mu\text{-}$ als auch auf der nm- Skala, zum Teil sogar auf der atomaren Skala nachgewiesen werden. In der Regel sind hier mehrere Iterationsvorgänge zur Schichtoptimierung und zum tieferen Verständnis der Korrelationen zwischen Herstellung, Aufbau und Eigenschaften erforderlich. Auch die Computersimulationen werden so ständig verfeinert und neue theoretische Modelle erarbeitet. Nachdem schließlich eine neue nanoskalige, funktionelle Oberflächenschicht entwickelt worden ist, muss diese im speziellen Anwendungsfall getestet und im Erfolgsfall in einen industriellen Prozess umge-

setzt werden. Hier ist die Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten des Instituts für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe hinsichtlich Know-how-Transfer und bei Bedarf bei der Aufskalierung und Implementation beratend tätig. Die beiden letztgenannten Tätigkeitsfelder stellen jedoch nur einen kleinen, wenn auch wichtigen Teil der Aktivitäten dar.

Nanoskaliges Design

Der Charme eines nanoskaligen Schichtdesign liegt darin, dass man durch die Ausnutzung größenabhängiger Effekte im nm- Bereich und durch die Eigenschaften der Grenzflächen völlig neue Materialeigenschaften erzeugen kann [1]. Indem man die Beweglichkeit der Teilchen während der Synthese gezielt einschränkt, lässt sich auch

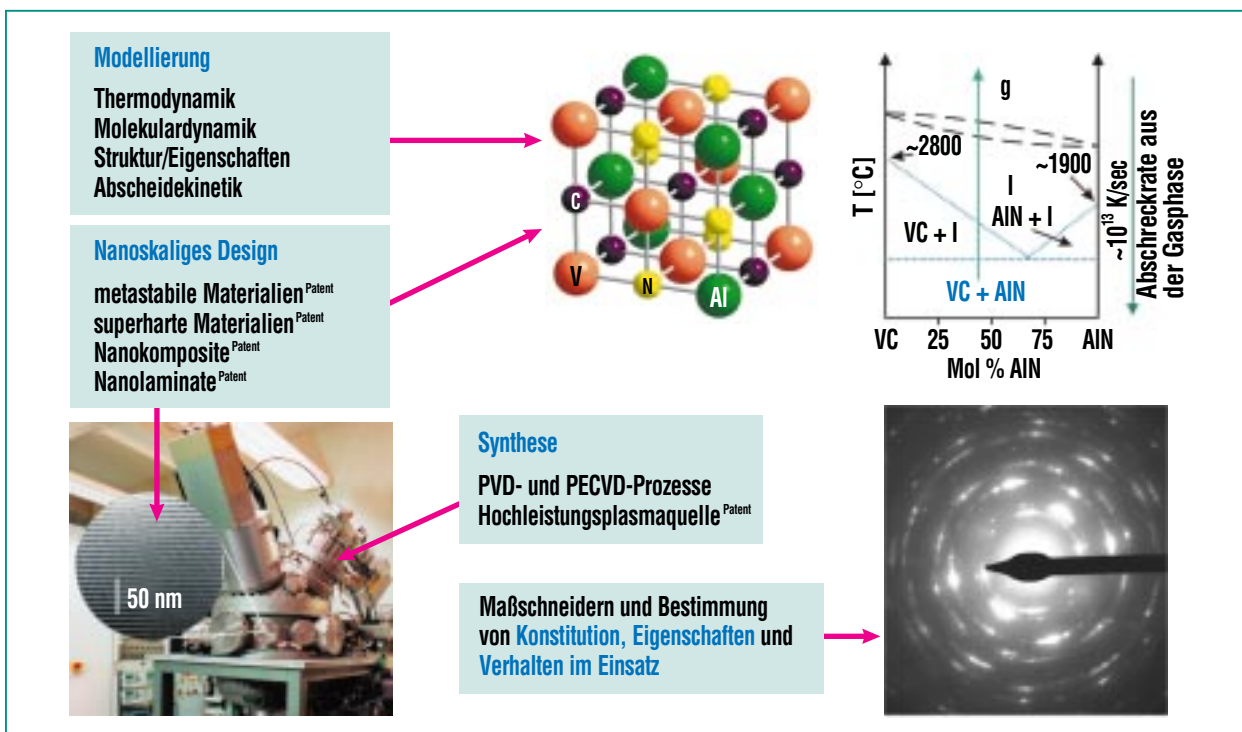


Abb. 1

ein amorphes Netzwerk oder eine nanokristalline Struktur mit einem extrem hohen Grenzflächenanteil herstellen. Desweiteren kann man auch metastabile Materialien synthetisieren, beispielsweise einen nanokristallinen, metastabilen, kubisch flächenzentrierten (V,Al)(C,N)-Mischkristall mit einer Härte von 3260 HV_{0,05} (Abb. 1). Zum Vergleich: gehärteter Werkzeugstahl besitzt typischerweise eine Härte von 1000 HV und Hartmetall 1600 HV. Der Nachweis der Mischkristallstruktur wurde eindeutig mit Elektronenbeugung erbracht (Abb. 1, unten rechts). Wie das entsprechende Phasendiagramm in Abb. 1 zeigt, würden sich unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen zwei Phasen, nämlich kubisch flächenzentriertes VC mit einer Härte von 2300 HV und hexagonales AlN mit einer Härte von 1230 HV ausbilden. Nicht nur, dass der metastabile (V,Al)(C,N) Mischkristall aufgrund der zweifachen Mischkristallverfestigung und seiner nanokristallinen Struktur mit optimierten Grenzflächen wesentlich härter als die beiden einzelnen Komponenten ist, er besitzt aufgrund seiner Nanokristallinität und seiner kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur auch eine ausgesprochen hohe Zähigkeit. Obwohl es sich um eine metastabile Struktur handelt, zeigt diese, wenn sie erst einmal gebildet ist, eine thermische Stabilität bis zu Temperaturen von 850 °C, was die Einsatzmöglichkeit für ein breites Anwendungsspektrum eröffnet. Für den Verschleißschutz hochinteressant sind auch superharte Materialien wie der Diamant (Härte: 10000 HV), das kubische Bornitrid (Härte: 6000 HV) [2] und Borkarbid (Härte: 4000 HV).

Alle diese Materialien können heute mit der Gasphasenabscheidung hergestellt werden und befinden sich bereits in den unterschiedlichsten High-Tech-Anwendungen. Im Folgenden sollen zwei weitere Erfolg versprechende, hochflexible, nanoskalige Schichtdesigns näher vorgestellt werden: Nanokomposite und Nanolamine.

Nanokomposite

Bei Kompositen wird ein Material in ein zweites eingebettet, mit dem Ziel, die positiven Eigenschaften beider Materialien miteinander zu verschmelzen. Dabei hat der Komposit in der Regel um so bessere Eigenschaften, je feiner das einzubettende Material und je gleichmäßiger es verteilt ist. Aus diesem Grunde weisen die Nanokomposite herausragende Eigenschaften auf. In diesem Abschnitt soll aufgezeigt werden, wie sich superharte kubische Bornitrid-Nanokristallite mit einer amorphen, diamantartigen Kohlenstoffschicht überziehen und zu einem Gesamtkomplex mit hoher Härte und geringen Reibwerten verbinden lassen [3]. Zu Beginn werden thermodynamische Modellierungen im Materialsystem Bor, Kohlenstoff und Stickstoff durchgeführt, aus denen sich ergibt, dass sich mit zunehmender Synthesetemperatur bei der Gasphasenabscheidung von Schichten mit einer Zusammensetzung von B : N : C = 44 : 43 : 13 folgender Aufbau zu erwarten ist: (A1) ein amorphes B-C-N-Netzwerk, (A2) hexagonales oder kubisches Bornitrid in einer amorphen Kohlenstoffmatrix, (A3) ein hexagonales oder kubisches Bornitrid in einer amorphen Kohlenstoffmatrix, (A4) h-BN oder c-BN in Kom-

position mit Graphit oder Diamant. Im Falle der Schichtherstellung durch reaktives Magnetronzerstäuben eines BCN-Komposit-targets in einem Argon/Stickstoffplasma kann der gewünschte Schichtaufbau A2 bei Temperaturen zwischen 260 °C und 500 °C erzielt werden. Es gilt jedoch, die Ausbildung der hexagonalen Phase, die ähnlich wie Graphit sehr weich ist, zu verhindern. Dies ist möglich, wenn man alle relevanten Oberflächenprozesse wie die direkte und indirekte Subplantation, die Oberflächendiffusion, die Relaxation und die Zerstäubung modellieren und kontrollieren kann, wozu man heute in der Lage ist. Dabei sind alle Prozesse von der Ionenenergie abhängig. Wenn man Argon und Stickstoffionen mit Hilfe von geeigneten elektrischen Feldern aus dem Plasma extrahiert und während des Schichtwachstums auf das Substrat beschleunigt, so können diese entweder direkt unter die Schlichtoberfläche implantiert werden oder durch Stoßprozesse mit Oberflächenatomen in etwas tiefere Lagen versetzt werden. In beiden Fällen wird das Material erheblich verdichtet. Da hexagonales Bornitrid eine Dichte von 2,2 g/cm³ und kubisches Bornitrid von 3,5 g/cm³ hat, kann unter günstigen Bedingungen eine vollständige Transformation vom hexagonalen ins kubische Bornitrid erreicht werden. Auf die gleiche Weise werden durch Ionenbeschuss auch im amorphen Kohlenstoffnetzwerk diamantartige Atomanordnungen erzeugt. Die optimalen Bedingungen für c-BN/DLC-Nanokomposite sind im dargestellten Diagramm in Abb. 2 als rote Punkte gekennzeichnet. Das Verhältnis des Ionenflusses

zum Boratomfluss liegt zwischen 0,7 und 2,5 und die Ionenenergie zwischen 125 eV und 300 eV. Besonders aufwändig ist die Verifikation des nanoskaligen Schichtaufbaus, bei der verschiedene Analyseverfahren miteinander kombiniert werden müssen. Mittels Mikrosonde und AES kann die Schichtzusammensetzung bestimmt werden. Das Bor-zu-Stickstoff-Verhältnis beträgt 1,02 und der Kohlenstoffgehalt 13,3 At-%. Das kubische Bornitrid wird mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD), AES und FTIR nachgewiesen. Mit diesen Verfahren kann auch die Existenz von Borcarbid ausgeschlossen werden. Diese Phasenseparation von c-BN und DLC wird zusätzlich durch XPS bestätigt. Die HRTEM-Abbildung (Abb. 2, rechts unten) zeigt die (111)-Netzebenen eines c-BN-Nanokristalls, der auf einer (200)-h-

BCN-Ebene nukleiert. Das Beispiel der c-BN/DLC-Nanokomposite zeigt deutlich die notwendige, aber aufwändige Analyse im Bereich der Forschung und Entwicklung von Nanokompositen.

Nanolamine

Statt ein Material in ein zweites einzubetten, können die beiden Materialien auch alternierend aufeinandergestapelt werden, um die positiven Eigenschaften der beiden Materialien zu kombinieren. Es kann gezeigt werden, dass TiN-ZrN-Nanolamine (Abb. 3) [4] mit stängelförmiger Morphologie und heteroepitaktischen Grenzflächen ein erfolgreiches Schichtdesign für den Verschleißschutz von HSS-Sägeblättern beim Sägen von schwefelhaltigen Eisenlegierungen darstellen. Dabei werden die Mikrohöhlräume zwischen den

Stängeln zum Deponieren von Kühlschmiermittel genutzt, um ein günstiges tribologisches Verhalten im Einsatz hervorzurufen. Desweiteren werden durch periodische Eigenspannungsfelder sowie durch die Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen die Rissausbreitung erschwert bzw. sich ausbreitende Risse abgelenkt. Die Schichtherstellung erfolgt durch reaktives Gleichstrom-Magnetronzerstäuben von metallischen Titan- und Zirkontargets in einer Argon-Stickstoff-Atmosphäre. Durch die Variation der Lagenzahl bei konstanter Schichtdicke kann der Grenzflächenanteil in den TiN-ZrN-Nanolaminen gezielt eingestellt werden, wodurch sich die Viellagenschichten hinsichtlich ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens im Einsatz maßschneidern lassen. Bei 50 Einzelschichten kann eine Standzeiterhöhung

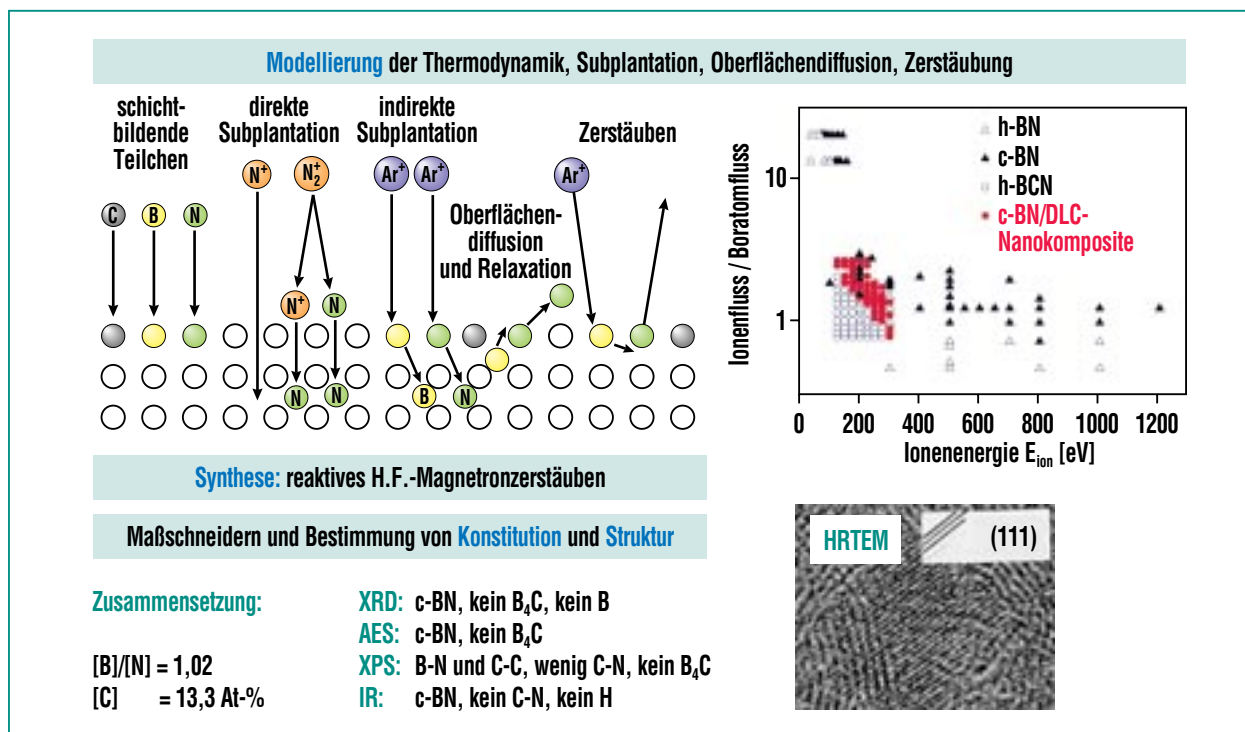


Abb. 2

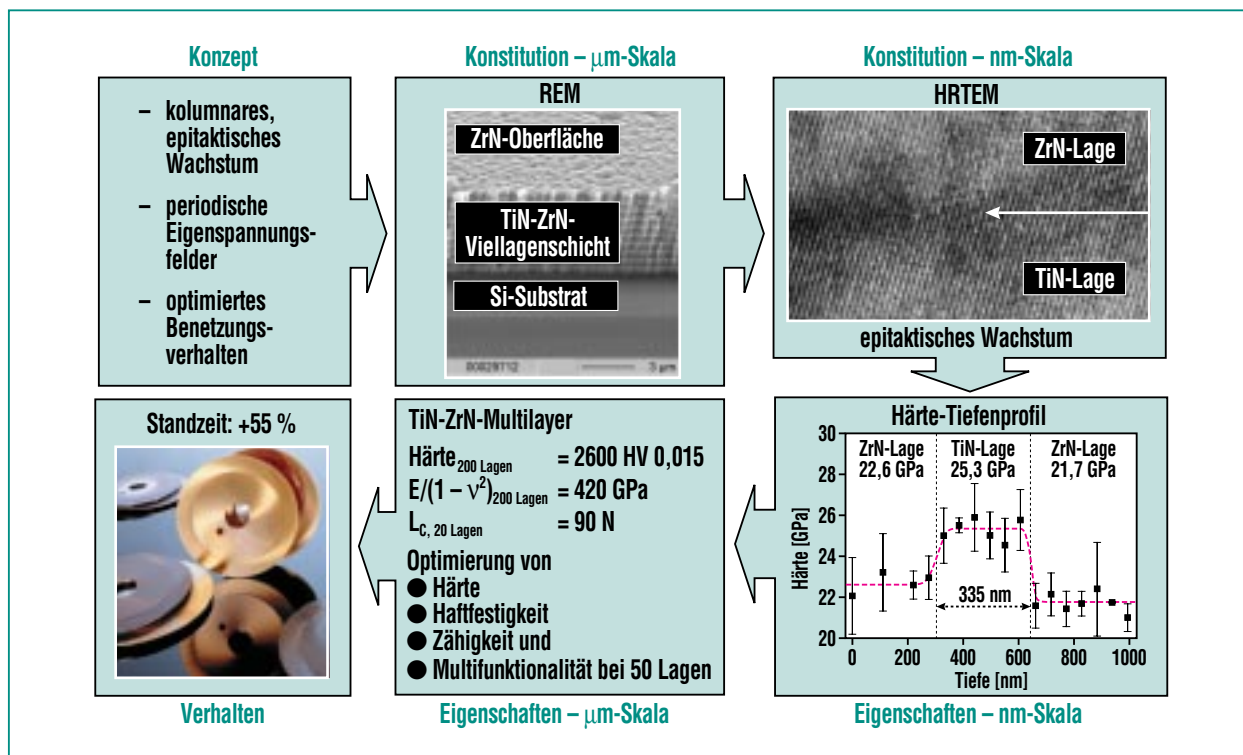


Abb. 3

von 36.000 auf 56.000 Schnitt gegenüber den unbeschichteten Sägeblättern erzielt werden. Die Härte des optimierten Gesamtverbundes beträgt 2450 HV_{0,015}, das reduzierte E-Modul 415 GPa und die kritische Last des Versagens im Scratch-Test 90 N, d. h. die Haftfestigkeit liegt in einem Bereich, der normalerweise nur durch die CVD-Abscheidung erreicht werden kann. Die gezielte Optimierung die-

ser nanoskaligen Oberflächenschichten kann nur aufgrund eines vertieften Verständnisses zwischen dem Schichtwachstum, dem Aufbau, den Eigenschaften und dem Verhalten der Nanolamine und deren Grenzflächen erfolgen. Dazu müssen der Aufbau der Nanolamine mittels HRTEM und auch die Eigenschaften wie die Härte auf der Nanometerskala gemessen und modelliert werden.

Fazit

Nanoskalige, funktionelle Oberflächenschichten lassen sich mit Hilfe von Nanokompositen und Nanolaminen maßschneidern. Dabei baut die Schichtentwicklung im wesentlichen auf drei Säulen auf: die Modellierung, die Ausnutzung und Erforschung größenabhängiger Effekte sowie das gezielte Grenzflächendesign.

Literatur

- [1] H. Holleck, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, *Nanoskalige Schutzschichten für hochbeanspruchte Bauteile, Nachrichten, Jahrgang 31, 1 (1999) 13-20*
- [2] *Kubische Bornitridschichten – Ein Durchbruch mit Hilfe der Nanotechnologie, Nachrichten, Jahrgang 37, 1-2 (2005) 59-63*
- [3] S. Ulrich, H. Holleck, H. Leiste, L. Niederberger, E. Nold, K. Sell, M. Stüber, J. Ye, C. Ziebert, P. Pesch, S. Sattel, *Nano-scale, multi-functional coatings in the material system C-B-N-H, Surf. Coat. Technol. 200 1-4 (2005) 7-13*
- [4] S. Ulrich, C. Ziebert, M. Stüber, E. Nold, H. Holleck, M. Göken, E. Schweitzer, P. Schloßmacher, *Correlation between constitution, properties an machining performance of TiN/ZrN multilayers, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 331-337*

Anmerkung: in [3] und [4] wird eine umfassende Literaturübersicht gegeben