



---

# **MASTERARBEIT**

---

Herr  
**Simon Rupp**

**Optimierung der Haftfestigkeit von  
laserpulsablatierten, superharten  
ta-C Schichten auf  
industrierelevanten Werkstoffen**

2019





# **MASTERARBEIT**

---

## **Optimierung der Haftfestigkeit von laserpulsablatierten, superharten ta-C Schichten auf industrierelevanten Werkstoffen**

Autor:

**Simon Rupp**

Studiengang:

Lasertechnik

Seminargruppe:

LT16w1-M

Erstprüfer:

Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel

Zweitprüfer:

Johannes Maus, M.Sc.

Mittweida, 2019



# **MASTERTHESIS**

---

## **Improvement of the adhesion of laser pulse deposited ta-C coatings for industrial materials**

Author:

**Simon Rupp**

Study Programme:

Laser technology

Seminar Group:

LT16w1-M

First Referee:

Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel

Second Referee:

Johannes Maus, M.Sc.

Mittweida, 2019



---

## **Bibliografische Angaben**

Rupp, Simon: Optimierung der Haftfestigkeit von Laserpulsablatierten, superharten ta-C Schichten auf industrierelevanten Werkstoffen, 121 Seiten, 89 Abbildungen, Hochschule Mittweida, University of Applied Sciences, Fakultät Ingenieurwissenschaften

Masterarbeit, 2019

## **Referat**

ta-C Schichten besitzen einzigartige Eigenschaften wie eine hohe Schichthärte, eine ausgezeichnete Verschleißfestigkeit und eine gute chemische Resistenz. Um die Haftfestigkeit von ta-C Schichten auf verschiedenen Substraten zu Erhöhen und damit die Belastbarkeit zu verbessern, werden die Materialien Tantal, Wolfram, Chrom und Tantalcarbide bezüglich ihrer Eignung als Haftsichten untersucht und verglichen. Zu Erzeugung der Schichten wurde das Verfahren der Laserpulsabscheidung verwendet. Durch Variation der Abscheidungsparameter konnten die Haftungseigenschaften der Schichtsysteme optimiert werden. Die Abhängigkeit der Schichtaufwachsrates, der Oberflächenrauigkeit und der Defektanzahl von den Abscheidungsparametern wird für die Haftsichtmaterialien vorgestellt. Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Analyse der Kristallphase von Tantal unter Variation der Substrattemperatur, der verwendeten Laserpulsfluens und der Schichtdicke. Außerdem wird eine Theorie zur Entstehung von Pinholes erstellt. Die Laserpulsablatierten Ta-Haftsichten werden mit gesputterten Ta-Haftsichten bezüglich ihrer Hafteigenschaften und Schichtdefekte verglichen.



# I. Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>II</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Laserpulsabscheidung . . . . .	3
2.2 Schichtdefekte . . . . .	4
2.3 Kohlenstoffschichten . . . . .	7
2.3.1 Modifikationen . . . . .	7
2.3.2 Eigenschaften . . . . .	8
2.3.3 Herstellungsverfahren . . . . .	8
<b>3 Haftsichten für DLC: Stand der Technik</b>	<b>11</b>
3.1 Tantal . . . . .	12
3.1.1 Allgemeine Eigenschaften . . . . .	12
3.1.2 Phasen von Tantal . . . . .	12
3.1.3 Tantal als Schutzschicht . . . . .	15
3.1.4 Tantal als Haftsicht für DLC . . . . .	16
3.2 Chrom . . . . .	17
3.3 Wolfram . . . . .	17
<b>4 Methoden zur Schichtcharakterisierung</b>	<b>19</b>
4.1 Oberflächenprofilometer . . . . .	19
4.2 Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop . . . . .	19
4.3 UV-VIS-Spektrometer . . . . .	20
4.4 Bestimmung der Schichtspannung . . . . .	20
4.5 Kalottenschleifverfahren . . . . .	21
4.6 Ritztest . . . . .	23
4.7 Simulation des Beanspruchungszustandes im Ritztest . . . . .	24
4.8 Eindringhärtemessung . . . . .	25
4.9 Röntgenbeugung (XRD) . . . . .	26
4.10 Oberflächenspannung und Oberflächenreinheit . . . . .	27
<b>5 Experimenteller Aufbau und Schichtherstellung</b>	<b>29</b>
5.1 Anlagenaufbau . . . . .	29
5.1.1 Laser . . . . .	29
5.1.2 Beschichtungsanlage . . . . .	30
5.2 Bestimmung der Laserpulsfluenz . . . . .	31

---

5.3	Materialeigenschaften der Substrate und Targets . . . . .	34
5.4	Reinigungsprozess . . . . .	35
5.5	Schichtherstellung . . . . .	35
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>37</b>
6.1	Voruntersuchungen . . . . .	37
6.1.1	Einflussgrößen beim Ritztest . . . . .	37
	Auswahl des Indenterradius mittels Simulation . . . . .	37
	Einfluss des Indenter-Gebrauchszustandes auf die Messung . . . . .	38
6.1.2	Untersuchung der Substratvorbehandlung . . . . .	39
	Einfluss der Substratreinigung auf die Oberflächenspannung . . . . .	39
	Einfluss der Dauer des Ionenbeschusses auf die Schichthaftung . . . . .	40
6.2	Untersuchung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz auf Si-Substraten . . . . .	41
6.2.1	Schichtaufwachsrate . . . . .	41
6.2.2	Oberflächenrauheit . . . . .	42
6.2.3	Charakterisierung der Schichtdefekte . . . . .	44
6.2.4	Schichteigenspannungen von Tantal und Tantalcarbide . . . . .	47
6.3	Untersuchung der Eigenschaften verschiedener Schichtsysteme auf WC-Substraten . . . . .	50
6.3.1	Schichtdicke . . . . .	51
6.3.2	Oberflächenrauheit . . . . .	51
6.3.3	Charakterisierung der Schichtdefekte . . . . .	53
6.3.4	Untersuchung der Haftfestigkeit mittels Ritztest und Kalottenschliff . . . . .	56
6.3.5	Tantalcarbide als Haftvermittler für ta-C . . . . .	60
6.4	Untersuchung der Eigenschaften der Schichtsysteme in Abhängigkeit vom Substratmaterial . . . . .	62
6.4.1	Schichtdicke . . . . .	62
6.4.2	Schichteindringhärte der ta-C-Schicht . . . . .	63
6.4.3	Oberflächenrauheit . . . . .	63
6.4.4	Charakterisierung der Schichtdefekte . . . . .	65
6.4.5	Untersuchung der Haftfestigkeit . . . . .	66
	Ritztest . . . . .	66
	Kalottenschliff . . . . .	68
6.4.6	Zusammenfassung . . . . .	69
6.5	Optimierung der Schichtsysteme mit Ta-Haftschiicht auf CoCrMo-Substraten . . . . .	70
6.5.1	Einfluss der Abscheidungsparameter auf die Tantal-Phase . . . . .	70
6.5.2	Variation der Haftschiichtdicke von Tantal . . . . .	73
	Schichtdicke und Schichteindringhärte . . . . .	73
	Oberflächenrauheit . . . . .	73
	Charakterisierung der Schichtdefekte . . . . .	74
	Untersuchung der Haftfestigkeit . . . . .	76
6.5.3	Pinholes . . . . .	79
6.5.4	Variation der Substrattemperatur . . . . .	83
	Schichteindringhärte . . . . .	83
	Schichtdicke . . . . .	84



---

Oberflächenrauheit und Schichtdefekte . . . . .	84
Untersuchung der Haftfestigkeit . . . . .	84
6.5.5 Vergleich mit gesputterten Schichten . . . . .	87
6.5.6 Optimierung des Schichtsystems mittels Simulation . . . . .	91
<b>7 Fazit</b>	<b>95</b>
<b>A Schichtdicken der Proben auf Silizium-Substraten</b>	<b>97</b>
<b>B Ritzspuren</b>	<b>99</b>
<b>C Messdaten ausgewählter Ritztests</b>	<b>105</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>



## II. Abbildungsverzeichnis

1.1	TEM-Aufnahme der DLC/CoCrMo-Grenzfläche eines Explantates. . . . .	1
2.1	Ausbreitungsrichtung des Teilchenstromes von einem neuwertigen Target und von einem durch den Laserstrahl aufgerauten Target. . . . .	4
2.2	Verteilung der Droplettdichte und normierte Schichtdicke in Abhängigkeit von der Targetposition. . . . .	5
2.3	Computersimulation des ta-C Sichtwachstums auf einem Partikel. . . . .	5
2.4	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Grafit und Diamant. . . . .	7
3.1	REM-Aufnahme einer in vivo delaminierten DLC-Schicht auf einem Hüftgelenk mit FIB Querschnitt . . . . .	11
3.2	Vickers-Härtemessung von magnetrongesputterten Tantal-Schichten auf Stahlsubstraten in Abhängigkeit von der Temperatur. . . . .	13
3.3	XRD-Spektren einer gesputterten Tantalschicht ( $d = 20 \mu\text{m}$ ) auf Stahl, die schrittweise abgeschliffen wurde und REM-Aufnahme eines Querschliffes der Probe. . . . .	14
3.4	XRD-Spektren von Tantalschichten auf CoCrMo, die bei unterschiedlichen Sauerstoff-zu-Argon Verhältnissen $R$ mittels PACVD abgeschieden wurden. . . . .	15
3.5	Vergleich von $\alpha$ - und $\beta$ -Ta im Ritztest ( $R_{\text{ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) auf Stahl. . . . .	15
3.6	REM-Aufnahmen und Rockwell C Eindringtests in $\alpha$ - und $\beta$ -Ta auf CoCrMo. . . . .	16
4.1	Skizze zur Berechnung des Kreisradius. . . . .	21
4.2	Aufbau des Kalottenschleifverfahrens. . . . .	22
4.3	Skizze zur Bemaßung des Kalottenschleifverfahrens. . . . .	22
4.4	Schematische Darstellung der kritischen Normalkräfte beim Ritztest. . . . .	23
4.5	Kraft-Eindringkurve einer Härtemessung. . . . .	26
4.6	Skizze zur Ableitung der Bragg-Bedingung. . . . .	26
4.7	Skizze zur Kontaktwinkelmessung. . . . .	28
5.1	Strahlgeometrie des Laserstrahls auf Thermopapier bei einer laserinternen Pulsenergie von 560 mJ. . . . .	29
5.2	Mehrkommer-Beschichtungsanlage inklusive Strahlengang. . . . .	30
5.3	Skizze der Beschichtungskammer. . . . .	31

---

5.4	Über die Gaußsche Breite ermittelte Laserstrahlquerschnitte und Laserpulsfluenz (bei $E_{P, \text{kammerintern}} = 265 \text{ mJ}$ ) in Abhängigkeit von der Linsenposition. . . . .	33
5.5	Einzelpulsabtrag auf PMMA bei einer Laserpulsfluenz von $H = 1,9 \text{ J/cm}^2$ . . . . .	33
6.1	Simulation der Von-Mises-Spannungen im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ ) bei einem Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ). . . . .	37
6.2	Simulation der Von-Mises-Spannungen im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ ) bei einem Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ). . . . .	37
6.3	Vergleich von abgenutztem und neuwertigem Ritztest-Indenter ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) auf dem Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ ). . . . .	38
6.4	Kontaktwinkelmessung von Wassertropfen auf einem CoCrMo-Substrat in aufeinander folgenden Reinigungsschritten. . . . .	39
6.5	Vergleich des Einflusses Ionenreinigungs-Prozessdauer auf die Haftfestigkeit des Schichtsystems CoCrMo/Ta (100 nm) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ ) im Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ). . . .	40
6.6	Schichtaufwachsraten der Haftsichten in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz. . . . .	41
6.7	Schichtaufwachsraten der Haftsichten in Abhängigkeit vom Laserstrahlquerschnitt. . . . .	42
6.8	Oberflächenrauheit $R_a$ der Haftsichtmaterialien in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz auf Silizium-Substraten. . . . .	43
6.9	Oberflächenrauheit $S_q$ der Haftsichtmaterialien in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz auf Silizium-Substraten. . . . .	44
6.10	Anzahl Schichtdefekte pro 100 nm Schichtdicke und pro Puls unter Variation der Laserpulsfluenz, abgeschieden auf Silizium-Substraten. . . . .	45
6.11	Schichtdefekt-Flächenverhältnis der Haftsichten auf Silizium in Promille. . . . .	45
6.12	Histogramm der Makropartikel-Anzahl in Abhängigkeit vom Makropartikel-Durchmesser bzw. Pinhole-Durchmesser auf Silizium. . . . .	47
6.13	Schichteigenspannungen von Tantal (Evochem) und Tantalcarbid in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz. Die entsprechenden Schichtdicken sind in Anhang A dargestellt. . . . .	48
6.14	Mikroskopie von Tantal-Schichten (Evochem) auf Silizium unter Variation der Laserpulsfluenzen . . . . .	49
6.15	REM-Aufnahmen von Tantal-Schichten (Evochem) auf Silizium unter Variation der Laserpulsfluenzen. . . . .	49

---

6.16 AFM Aufnahme einer Aufwölbung in einer ca. 400 nm dicken Tantal-Schicht ( $H = 10 \text{ J/cm}^2$ ) auf Silizium. . . . .	49
6.17 Anordnung der Haftsichten auf WC-Substraten unter Variation der Laserpulsfluenz am Beispiel Chrom. . . . .	51
6.18 Oberflächenrauheiten der Schichtsysteme WC / HS (100 nm) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ , $12 \text{ J/cm}^2$ ) in Abhängigkeit von den verwendeten Haftsicht-Laserpulsfluenzen. . . . .	52
6.19 Zählung der Schichtdefekte unter Variation des Haftsichtmaterials und der Haftsicht-Laserpulsfluenz auf den Schichtsystemen WC / HS (100 nm) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ , $12 \text{ J/cm}^2$ ). . . . .	53
6.20 Mikroskopie der Schichtoberfläche des Schichtsystems WC / HS (100 nm, $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ , $12 \text{ J/cm}^2$ ) für verschiedene Haftsichtmaterialien. . . . .	55
6.21 Histogramm der Defektanzahl in Abhängigkeit von dem Defektdurchmesser im Schichtsystem WC / HS (100 nm) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ , $12 \text{ J/cm}^2$ ) beim Vergleich verschiedener Haftsichtmaterialien. . . . .	55
6.22 Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) unter Variation des Haftsichtmaterials und der Haftsicht-Laserpulsfluenz im Schichtsystem WC / HS (100 nm) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ , $12 \text{ J/cm}^2$ ). . . . .	56
6.23 Kalottenschliffe ( $n_b = 900 \text{ rpm}$ ) unter Variation des Haftsichtmaterials und der Haftsicht-Laserpulsfluenz im Schichtsystem WC / HS (100 nm) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ , $12 \text{ J/cm}^2$ ). . . . .	59
6.24 Skizze zur Begründung von nicht kreisrunden Kalotten. . . . .	59
6.25 Schichtdelaminationen von Proben mit Tantalcarbid-Haftsicht. . . . .	61
6.26 Ritzspur ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) auf dem Schichtsystem WC / Ta (50 nm, $8 \text{ J/cm}^2$ ) / TaC (50 nm, $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ). . . . .	61
6.27 Substrathalter für drei Substrate. . . . .	62
6.28 Oberflächenrauheiten $S_q$ der Schichtsystems Substrat / HS (100 nm) / ta-C ( $1,9 \mu\text{m}$ , $12 \text{ J/cm}^2$ ) in Abhängigkeit von der Haftsicht-Laserpulsfluenz für verschiedene Haftsicht- und Substrat-Kombinationen. . . . .	64
6.29 Anzahl an Schichtdefekten und Schichtdefekt-Flächenverhältnis auf den Schichtsystemen HS (100 nm) / ta-C ( $1,9 \mu\text{m}$ , $12 \text{ J/cm}^2$ ) für verschiedene Haftsicht- und Substrat-Kombinationen. . . . .	65

---

6.30 Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo/HS (100 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> ) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ , 12 J/cm <sup>2</sup> ) unter Variation des Haftschichtmaterials. . . . .	67
6.31 Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem Stahl/HS (100 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> ) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ , 12 J/cm <sup>2</sup> ) unter Variation des Haftschichtmaterials. . . . .	67
6.32 Kalottenschliffe ( $n_b = 900 \text{ rpm}$ ) der Schichtsystem HS (100 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> ) / ta-C (1,9 $\mu\text{m}$ , 12 J/cm <sup>2</sup> ) für verschiedene Haftschichtmaterialien auf den Substraten WC, CoCrMo und Stahl. . . . .	69
6.33 XRD-Spektren von Tantal-Schichten in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz und der Schichtdicke auf CoCrMo-Substraten. . . . .	71
6.34 XRD-Spektren von Ta-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. . . .	72
6.35 Eindringhärte und Eindringmodul von Ta-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. . . . .	72
6.36 Oberflächenrauheit von a-C bzw. ta-C Schichtsystemen in Abhängigkeit von der verwendeten Ta-Haftschichtdicke. . . . .	74
6.37 Anzahl von Schichtdefekten in Abhängigkeit von den Defektdurchmessern in den Schichtsystemen CoCrMo / Ta (200 nm) / DLC (2 $\mu\text{m}$ ). . . . .	75
6.38 Mikroskopien der Oberfläche der Schichtsysteme (a) CoCrMo / Ta-E (200 nm) / ta-C (1,9 $\mu\text{m}$ ) und (b) CoCrMo / Ta-E (200 nm) / a-C (2,1 $\mu\text{m}$ ). . . . .	75
6.39 Ritzspur ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) auf dem Schichtsystem CoCrMo / Ta-E (50 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> ) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ , 12,5 J/cm <sup>2</sup> ) bis zu einer Normallast von $F_N = 51 \text{ N}$ . . . . .	76
6.40 Ritzspur ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) des Schichtsystem CoCrMo / Ta (50 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> , altes Target) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ , 12,5 J/cm <sup>2</sup> ). . . . .	78
6.41 EDX-Messung der Ritzspur aus Abbildung 6.40 ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ , Schichtsystem: CoCrMo / Ta (50 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> , altes Target) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ )). . . . .	78
6.42 REM- und EDX-Aufnahme von Pinholes im Schichtsystem CoCrMo / Ta-E (750 nm). . . . .	79
6.43 EDX-Analyse von Pinholes im Schichtsystem CoCrMo / Ta-E (200 nm) / ta-C (1,8 $\mu\text{m}$ ) für die Elemente C (blau), Ta (rot) und Co (grün). (a) Pinhole mit geschlossener Tantal-Schicht. (b) durchgängiges Pinhole bis zum Substrat. . . . .	79
6.44 Aufnahmen von Pinholes im Schichtsystem CoCrMo / Ta-E (200 nm) / ta-C (1,8 $\mu\text{m}$ ) mittels (a) REM und (b) AFM. . . . .	80
6.45 Skizze zur Entstehung von Pinholes. . . . .	80

6.46 Entstehung eines Pinholes aus einem Droplet im Schichtsystem CoCrMo/ Ta (100 nm) / ta-C (100 nm) / Ta (100 nm). . . . .	81
6.47 Schichteindringhärte $H_{IT}$ von a-C Schichten ( $d = 2 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit von der La- serpulsfluenz. . . . .	83
6.48 Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) der Schichtsysteme CoCrMo / Ta-L (100 nm, $8 \text{ J/cm}^2$ ) / a-C ( $2,6 \mu\text{m}$ , $4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur wäh- rend der Tantal-Abscheidung. . . . .	85
6.49 Kalottenschliffe ( $n_b = 600 \text{ rpm}$ ) der Schichtsysteme CoCrMo / Ta-L (100 nm) / a-C ( $2 \mu\text{m}$ , $4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur während Tantal- Abscheidung. . . . .	85
6.50 XRD-Spektren von gesputterten Tantal-Schichten unter Variation der Substrattempe- ratur. . . . .	87
6.51 Mikroskopie und Querschnitt eines ca. 700 nm tiefen Pinholes in einer 120 nm dicken Tantal-Schicht (gesputtert) auf CoCrMo. . . . .	88
6.52 Mikroskopien des Schichtsystems CoCrMo / Ta (100 nm, $T = 300^\circ\text{C}$ ) / a-C (100 nm, $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation des Abscheidungsverfahrens der Tantal-Schicht. . .	89
6.53 Anzahl der Schichtdefekte in Abhängigkeit von den Defektdurchmessern in den Schichtsystemen CoCrMo / Ta (100 nm, $8 \text{ J/cm}^2$ (PLD), $T = 300^\circ\text{C}$ ) / a-C ( $2,4 \mu\text{m}$ , $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation des Tantal-Abscheidungsverfahrens. Auswertung auf einer Messfläche von $950 \mu\text{m} \times 950 \mu\text{m}$ . . . . .	89
6.54 Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) in den Schichtsystemen CoCrMo / Ta (100 nm, gesputtert) / a-C ( $2,4 \mu\text{m}$ , $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur bei der Tantal- Abscheidung. . . . .	90
6.55 Kalottenschliffe ( $n_b = 600 \text{ rpm}$ ) auf dem Schichtsystem CoCrMo / Ta-L (100 nm, ge- sputtert) / a-C ( $2,4 \mu\text{m}$ , $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur wäh- rend der Abscheidung von Tantal. . . . .	90
6.56 Simulation der Von-Mises-Spannungen im Ritztest ohne Lateralkräfte. . . . .	91
6.57 Simulation der Von-Mises-Spannungen im Ritztest mit Lateralkräften. . . . .	92
6.58 Simulation der Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Haftschicht in Abhängigkeit von der Normalkraft. . . . .	92

---

6.59	Simulation der Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Haftschrift in Abhängigkeit der ta-C Schichtdicke unter Variation der Normalkraft. . . . .	93
B.1	Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem WC / Ta (100 nm) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ , 12 J/cm <sup>2</sup> ) unter Variation der Haftschrift-Laserpulsfluenz. . . . .	99
B.2	Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta (8 J/cm <sup>2</sup> ) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ , 12 J/cm <sup>2</sup> ) unter Variation der Haftschriftdicke. . . . .	100
B.3	Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta (8 J/cm <sup>2</sup> ) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ , 12 J/cm <sup>2</sup> ) unter Variation der Haftschriftdicke. . . . .	101
B.4	Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta (8 J/cm <sup>2</sup> ) / a-C (2 $\mu\text{m}$ , 3,6 J/cm <sup>2</sup> ) unter Variation der Haftschriftdicke. . . . .	102
B.5	Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta (8 J/cm <sup>2</sup> ) / a-C (2 $\mu\text{m}$ , 3,6 J/cm <sup>2</sup> ) unter Variation der Haftschriftdicke. . . . .	103
C.1	Messdaten des Ritztests ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta (100 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> ) / ta-C (2 $\mu\text{m}$ , 12,5 J/cm <sup>2</sup> ). . . . .	105
C.2	Messdaten des Ritztests ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta (100 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> ) / a-C (2 $\mu\text{m}$ , 3,6 J/cm <sup>2</sup> ). . . . .	105



### III. Tabellenverzeichnis

2.1	Pinhole Nachweise bei verschiedenen Schichtsystemen in der Literatur. . . . .	6
2.2	Eigenschaften von ta-C Schichten die mittels PLD bzw. gefiltertem Arc-Verfahren hergestellt wurden. . . . .	9
3.1	Vergleich der Eigenschaften von $\alpha$ - und $\beta$ -Tantal. . . . .	12
4.1	Einflussgrößen des Schichtsystems und der Ritztestparameter auf die kritischen Normalkräfte. . . . .	24
4.2	Materialkennwerte für die Simulation mittels FilmDoctor. . . . .	25
5.1	Spezifikationen des verwendeten Excimer-Lasers LEAP 150K von Coherent für einen stabilen Resonator. . . . .	29
5.2	Übersicht über die verwendeten Targets. . . . .	34
5.3	Allgemeine Abscheidungsparameter aller Schichten. . . . .	36
5.4	Verwendete Laserpulsfluenszen $H$ mit den entsprechenden Laserstrahlquerschnitten $A$ und kammerinternen Laserpulsenergien $E_{P,int}$ . . . . .	36
6.1	Mittels Kalottenschliff gemessene Schichtdicken der Schichtsysteme WC/HS (100 nm)/ ta-C (12 J/cm <sup>2</sup> ). . . . .	51
6.2	Abgeschiedene Schichtsysteme mit einer Haftschiicht aus Tantalcarbide auf WC-Substraten. . . . .	60
6.3	Durchschnittlich gemessene Gesamtschichtdicken der Substratvergleich-Versuchsserie. . . . .	63
6.4	Eindringhärte und Eindringmodul des Schichtsystems Substrat/W (100 nm, 8 J/cm <sup>2</sup> )/ ta-C (1,7 $\mu$ m, 12 J/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	63
6.5	Mittels Ritztest ( $R_{Ind} = 50 \mu$ m) ermittelte kritische Normalkräfte der Schichtsysteme HS (100 nm)/ ta-C (1,9 $\mu$ m, 12 J/cm <sup>2</sup> ) für verschiedene Substratmaterialien unter Variation der Haftschiicht-Laserpulsfluenszen auf den Substraten WC, CoCrMo und Stahl. . . . .	66
6.6	Nachgewiesene Schichtdelaminationen im Kalottenschliff der Schichtsysteme HS (100 nm)/ ta-C (1,9 $\mu$ m, 12 J/cm <sup>2</sup> ) unter Variation der Haftschiicht-Laserpulsfluenszen für verschiedene Haftschiichtmaterialien auf den Substraten WC, CoCrMo und Stahl. . . . .	68

---

6.7	Mittels UV-VIS gemessene Schichtdicken der a-C sowie ta-C Schichten unter Variation der Haftschichtdicke. . . . .	73
6.8	Schichteindringhärte sowie Eindringmodul und $\eta_{IT}$ von ta-C ( $2\ \mu\text{m}$ , $12\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) und a-C ( $1,8\ \mu\text{m}$ , $3,6\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) auf CoCrMo-Substraten, gemessen bei einer maximalen Prüfkraft von $F_{max} = 30\ \text{mN}$ . . . . .	73
6.9	Mittels Kalottenschliff und Oberflächenprofilometer gemessene Schichtdicken unter Variation der Substrattemperatur. . . . .	84
6.10	Oberflächenrauheit $Sq$ und Schichtdefekt-Flächenverhältnis der Schichtsysteme CoCrMo / Ta ( $100\ \text{nm}$ , $8\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) / a-C ( $4,6\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur. . . . .	84
6.11	Kritische Normalkräfte für kohäsives Versagen im Ritztest ( $R_{Ind} = 50\ \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta ( $100\ \text{nm}$ , $8\ \text{J}/\text{cm}^2$ , $T = \text{RT}$ ) / DLC unter Variation der Parameter der DLC-Deckschicht. . . . .	86
A.1	Verwendete Pulsanzahl und Schichtdicken der Haftsichten auf Silizium. . . . .	97

---

## IV. Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen

a-C .....	wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff
CVD .....	chemische Gasphasenabscheidung
DLC .....	diamantähnlicher amorpher Kohlenstoff
FWHM .....	Halbwertsbreite
Gew. ....	Gewichtsprozent
HS .....	Haftschicht
IBD .....	Ionenstrahlabscheidung
PBIID .....	Plasma-based ion implantation and deposition
PECVD .....	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PLD .....	pulsed laser deposition - Laserpulsabscheidung
QF .....	rotierendes Quarzglas-Fenster
RT .....	Raumtemperatur
ta-C .....	tetraedrischer wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff
UV .....	ultraviolett
VM .....	Von-Mises-Spannung
XRD .....	Röntgendiffraktometrie

### Chemische Elemente und Verbindungen

Al .....	Aluminium
Co .....	Cobalt
CoCrMo .....	Cobalt-Chrom-Molybdän Legierung
Cr .....	Chrom
Hf .....	Hafnium
KrF .....	Krypton-Fluor
Mo .....	Molybdän
Nb .....	Niob
Si .....	Silizium
Ta .....	Tantal
Ta-E .....	Tantal der Firma Evochem
Ta-L .....	Tantal der Firma Lesker
TaC .....	Tantalcarbide
TaN .....	Tantalnitrid

Ti .....	Titan
TiAlV .....	Titan-Aluminium-Vanadium Legierung
V .....	Vanadium
W .....	Wolfram
WC .....	Wolframcarbid
Zr .....	Zirconium

**Symbole**

$\alpha$ .....	Wärmeausdehnungskoeffizient
$\eta_{IT}$ .....	Verhältnis zwischen elastischem und totalem Anteil der Eindringarbeit in %
$\lambda$ .....	Wellenlänge
$\lambda_c$ .....	Grenzwellenlänge
$\mu$ .....	Reibungskoeffizient
$\sigma_L$ .....	Oberflächenenergie Flüssigkeit
$\sigma_{SL}$ .....	Oberflächenenergie fest-flüssig Grenzfläche
$\sigma_S$ .....	Oberflächenenergie Festkörper
$\Theta$ .....	Reflexionswinkel
$\theta$ .....	Einfallswinkel
$\Theta_C$ .....	Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einem Feststoff
$A$ .....	Laserstrahlquerschnitt
$A_{Def}/A_{Ges}$ .....	Flächenverhältnis der Schichtdefekte in einem Messbereich zum gesamten Messbereich.
$A_P$ .....	Fläche des Indentereindrucks bei der Eindringhärtemessung
$AE$ .....	Schallemission während des Ritztestes
$d$ .....	Schichtdicke
$D_d$ .....	äquivalenter Kreisdurchmesser von Schichtdefekten
$D_{TS}$ .....	Abstand zwischen Target und Substrat
$D_T$ .....	Targetdurchmesser
$d_a$ .....	Außendurchmesser einer Kalotte
$d_i$ .....	Innendurchmesser einer Kalotte
$d_K$ .....	Gitterebenenabstand im Kristall
$E_{P,int}$ .....	Laserpulsenergie innerhalb der Beschichtungskammer
$E_P$ .....	Laserpulsenergie
$E_{IT}$ .....	Eindringmodul
$f$ .....	Brennweite
$F_\sigma$ .....	durch Schichtspannungen induzierte Kraft

---

$F_N$ .....	Normalkraft
$f_P$ .....	Repetitionsrate
$F_R$ .....	Reibkraft
$F_{max}$ .....	maximale Prüfkraft bei der Eindringhärtemessung
$H$ .....	Laserpulsfluenz
$h$ .....	Indentereindringtiefe bei der Eindringhärtemessung
$H_{HS}$ .....	Laserpulsfluenz der Haftschrift
$H_s$ .....	Schwellfluenz
$H_{IT}$ .....	Eindringhärte
$I_B$ .....	Ionenstrom
$l_t$ .....	Lastrate im Ritztest
$L_c$ .....	Kritische Last beim Ritztest
$n$ .....	Brechungsindex
$n_b$ .....	Drehzahl der Stahlkugel im Kalottenschleifverfahren
$P$ .....	Laserleistung
$Pd$ .....	Eindringtiefe des Ritztestindenters
$Q$ .....	Laserpulsenergie
$R$ .....	Krümmungsradius eines Substrates
$r_b$ .....	Radius der Stahlkugel für das Kalottenschleifverfahren
$R_{Ind}$ .....	Radius der Ritztestindenterspitze
$Ra$ .....	Oberflächenrauheit: arithmetischer Mittelwert der Höhe entlang einer Linie
$s_R$ .....	Ritzlänge
$Sq$ .....	Oberflächenrauheit: mittlere quadratische Höhe einer Oberfläche
$T$ .....	Substrattemperatur während der Haftschrift-Beschichtung
$t_H$ .....	Halbwertszeit der Pulsdauer
$v_{QF}$ .....	Rotationsgeschwindigkeit des Quarzglas-Fensters
$v_R$ .....	Ritzgeschwindigkeit
$x_G$ .....	halbe Gaußsche Breite



# 1 Einleitung

In der Industrie stellt der Verschleiß von mechanischen Bauteilen und Werkzeugen einen ungewollten Kostenaufwand dar. Daher besteht der Wunsch nach möglichst abriebfesten Materialien, zum Beispiel für den Einsatz bei Bohrköpfen, Stanzwerkzeugen oder Einspritzdüsen. Allerdings sind Materialien mit hoher Festigkeit oft spröde oder kostenintensiv. Ein Ansatz, um Bauteile mit sowohl hohen Elastizitäten als auch großen Oberflächenhärten zu verwirklichen, stellt die Beschichtung eines elastischen Grundmaterials mit einer harten Schutzschicht da [Wei17]. Als besonders geeignetes Material hat sich in den letzten Dekaden Kohlenstoff erwiesen, da es bei den richtigen Abscheidungsparametern möglich ist, eine diamantähnliche, superharte Schicht zu erzeugen. Eine solche Schicht wird als DLC-Schicht (diamond like carbon) bezeichnet. Die Vorteile von Kohlenstoff-Schichten sind neben den geringen Materialkosten ein niedriger Reibungskoeffizient und eine gute Korrosionsbeständigkeit. Zudem zeichnen sich DLC-Schichten durch eine exzellente chemische Resistenz gegenüber Säuren und Basen sowie durch ihre Biokompatibilität aus. Aufgrund dieser Eigenschaften rückt auch die Beschichtung von künstlichen Gelenkimplantaten verstärkt in den Fokus der Forschung. Die durchschnittliche Haltbarkeit von Hüftgelenkimplantaten beträgt derzeit etwa 15 Jahre [LCH<sup>+</sup>13]. Weltweit müssen daher jährlich über 130.000 Revisions-Operationen von Hüftgelenkimplantaten durchgeführt werden [KAT<sup>+</sup>03]. Die Zahl der Erstoperationen lag im Jahr 2016 allein in Deutschland bei 232.000 [PHS18]. DLC-Schichten sollen helfen, die Einsatzdauer von künstlichen Gelenken deutlich zu erhöhen. Aufgrund der guten Verschleißigenschaften können DLC-Schichten auf Hüftgelenkimplantaten theoretisch einer in vivo Belastung für ca. 1000 Jahren standhalten [HTT13]. In der Praxis versagten DLC-beschichtete Implantate jedoch teilweise schon nach einigen Jahren. An Explantaten konnte eine Spaltöffnung zwischen der DLC-Schicht und dem Implantatmaterial (CoCrMo) festgestellt werden (siehe Abb. 1.1) [HTT13]. Weitere Untersuchungen zeigten, dass sich an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat eine nur wenige Atomlagen dünne Reaktionsschicht bildete, die nicht korrosionsbeständig war.

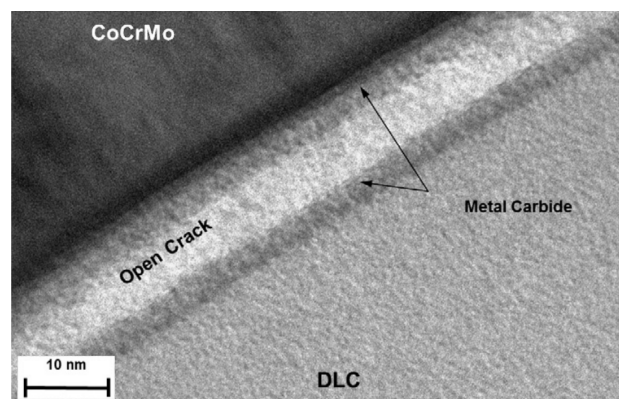


Abbildung 1.1: TEM-Aufnahme der DLC/CoCrMo-Grenzfläche eines Explantates [HTT13].

Seit der Einführung einer weiteren, korrosionsbeständigen Haftschrift zwischen der DLC-Schicht und dem Implantat-Grundmaterial konnte die Haftfestigkeit und die Beständigkeit der DLC-Beschichtung deutlich verbessert werden [TTF<sup>+</sup>14]. Dies gilt gleichermaßen für industrierelevante Werkstoffe. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Materialien Tantal, Wolfram, Chrom und Tantalcarbide auf ihre Eignung als Haftschrift für ta-C Schichten. Diese sind ein besonderer Vertreter der DLC-Schichten, die bezüglich ihrer Härte bislang unübertroffen sind. Zur Herstellung der Schichten wird das Verfahren der Laserpulsabscheidung (PLD) verwendet.

Zunächst werden die allgemeinen Schichteigenschaften der Haftschriftmaterialien auf Silizium-Substraten charakterisiert. Untersucht werden insbesondere die Schichtaufwachsrates, die Oberflächenrauheit und die Schichteigenschaften. Des Weiteren erfolgt eine Charakterisierung der in den Schichten bestehenden Defekte.

Anschließend werden die Haftungseigenschaften von Ta, W, Cr und TaC in Abhängigkeit von der Laserpulsfluens im Schichtsystem mit superharten ta-C Schichten auf den Substratmaterialien Wolframcarbide, Stahl und CoCrMo untersucht.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Optimierung von Ta-Haftschriften auf CoCrMo-Substraten. Im Schichtsystem mit ta-C Schichten werden die Abhängigkeiten der Schichteigenschaften von der Ta-Haftschriftstärke und der Substrattemperatur analysiert. Bei den Untersuchungen konnten Löcher (Pinholes) in den Schichten festgestellt werden, deren Entstehung auf das Lösen von Makropartikeln aus der Schicht zurückgeführt wird. Abschließend werden gesputterte Tantal-Schichten mit PLD-ablatierten Ta-Schichten bezüglich Haftung und Schichtdefekten verglichen.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Laserpulsabscheidung

Das Verfahren der Laserpulsabscheidung (engl.: pulsed laser deposition - PLD) gehört zur Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidungen (PVD) und beruht auf dem Abtrag von Material mittels gepulster Laserstrahlung. Wird bei der Fokussierung von Laserstrahlung auf das Targetmaterial (schichtbildendes Material) die Schwellfluenz überschritten, so wird dieses Material oberflächennah ablatiert. Die Laserpulsfluenz ist definiert als Energie pro Fläche und wird in  $\text{J}/\text{cm}^2$  angegeben. Die Schwellfluenz ist vom Absorptionsgrad des Materials abhängig, der wiederum wellenlängenabhängig ist. Die hohe Energiedichte des Laserstrahls führt zu einer Ionisierung der Targetatome und zu einer Plasmabildung. Die Absorption des restlichen Laserpulses heizt das Plasma weiter auf, wodurch das Plasma expandiert und ein Teilchenstrom entsteht. Gegenüber des Targets ist das zu beschichtende Grundmaterial (Substrat) angebracht, auf welchem die Teilchen kondensieren und eine Schicht bilden. Bei der Laserpulsabscheidung können in Abhängigkeit der Laserpulsfluenz Teilchenenergien bis zu einigen Hundert eV erreicht werden [SGK04]. Damit die schichtbildenden Teilchen ihre Energie nicht durch Stöße mit umgebendem Hintergrundgas verlieren, wird der Prozess im Hochvakuum durchgeführt, wo die freie Weglänge der Teilchen größer als der Abstand zwischen Target und Substrat ist. Die Laserpulsabscheidung wird überwiegend mit frequenzvervielfachten Nd:YAG-Lasern und Excimerlasern im UV-Wellenlängenbereich durchgeführt. Besonders UV-Laser bieten sich aufgrund ihrer hohen Photonenenergie (5 eV bei  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) und der hohen Absorptionsgrade von Metallen und Kohlenstoff im UV-Bereich an. Typische Pulsdauern von Excimerlasern liegen im Bereich von 20 ns - 30 ns mit Pulswiederholraten von bis zu 300 Hz (bei  $\lambda = 308 \text{ nm}$ ) [Coh].

PLD zeichnet sich im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren durch die hohen Teilchenenergien und daraus resultierenden hohen Packungsdichten der Schichten aus, die mit denen von Festkörpern vergleichbar sind. Weitere Vorteile sind die Möglichkeit komplexe Materialien stöchiometrisch abzuscheiden, sofern keine flüchtige Komponente im Target enthalten ist. Da im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren kein Hintergrundgas benötigt wird, haben die Schichten eine hohe Reinheit. PLD-ablatierte Schichten wachsen annähernd Monolage für Monolage auf („layer-by-layer“ Wachstum [SGK04]) wodurch eine geringe Obeflächenrauheit entsteht. Da die mittleren Schichtaufwachsraten pro Laserpuls geringer als 1 nm sind, ist eine exakte Einstellbarkeit der Schichtdicke im Nanometerbereich möglich. Nachteilig ist der stark gerichtete Teilchenstrahl. In einem stationären Aufbau folgt die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat einer  $\cos^{n+3}(\arctan(\frac{r}{D_{\text{TS}}}))$ -Funktion, mit dem Target-Substratabstand  $D_{\text{TS}}$  und dem Abstand vom Schichtdickenmaximum  $r$  [Eas07, S.368]. Der Exponent  $n$  ist abhängig von der Fleckgeometrie des Laserstrahls und der Laserpulsfluenz, sowie vom Material. Für eine schichtdickenhomogene Beschichtung ist deshalb eine Relativbewegung zwi-

schen Target und Substrat notwendig. Ein weiterer, aufbaubedinger Nachteil des Verfahrens ist die unvermeidbare Beschichtung des Fensters, durch das der Laserstrahl eingekoppelt wird. Durch die Beschichtung wird der Transmissionsgrad des Fensters und somit die Pulsenergie des Laserstrahls auf der Targetoberfläche reduziert. Daher muss das Fenster intervallweise gereinigt oder getauscht werden.

Je öfter der fokussierte Laserstrahl die gleiche Stelle des Targets trifft, desto stärker wird die Targetoberfläche lokal aufgeraut und es entstehen konische Oberflächenstrukturen [Eas07, S.207]. Aufgrund dieser Strukturen neigt sich die Hauptausbreitungsrichtung der Ablationsfackel von der Oberflächennormalen weg in Richtung Laserstrahleinfall, wodurch sich die Schichtaufwachsrate ändert (siehe Abb. 2.1). Zudem steigt mit zunehmender Targetrauigkeit die Anzahl an emittierten Droplets und Makropartikeln [Eas07, S.364].

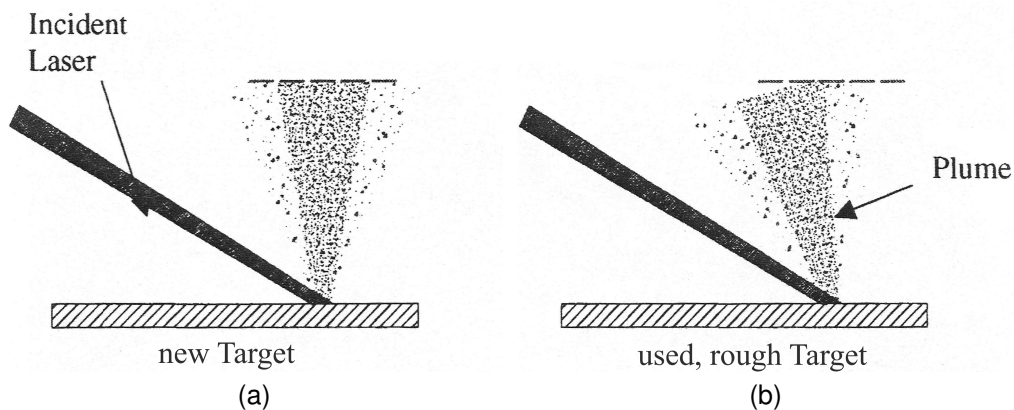


Abbildung 2.1: Ausbreitungsrichtung des Teilchenstromes von (a) einem neuwertigen Target mit glatter Oberfläche (Teilchenstrom senkrecht zum Target) und (b) einem durch den Laserstrahl aufgerauten Target (Teilchenstrom zum Laser gekippt) [Eas07, S.207].

## 2.2 Schichtdefekte

In laserpulsablatierten Schichten sind Schichtdefekte wie Partikulate, Droplets und Pinholes zu finden. Partikulate sind unförmige Atomcluster, die aus abgesprengten Spitzen von rauen Targets entstehen. Droplets sind sphärisch und werden aus schmelzförmigen Tropfen gebildet. Pinholes sind meist kreisrunde Löcher (Poren) in der Schicht. Partikulate und Droplets werden zusammenfassend als Makropartikel bezeichnet. Alle Ausprägungen an Schichtdefekten haben üblicherweise eine Größe von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern [CFC<sup>+</sup>07, FSK97a]. Die Anzahl an Droplets ist abhängig von der Laserpulsfluenz, dem Targetmaterial sowie der Oberflächenrauheit des Targets und erhöht sich entsprechend, je mehr Pulse die gleiche Targetfläche treffen [Eas07, S.364]. Fähler et al. [FSK97a] haben die Verteilung von Edelstahl-Droplets mit einem Durchmesser  $>0,3\mu\text{m}$  analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Droplet-Verteilung nicht symmetrisch zur Oberflächennormalen

verläuft, sondern in Richtung des einfallenden Laserstrahls geneigt ist (siehe Abb. 2.2).

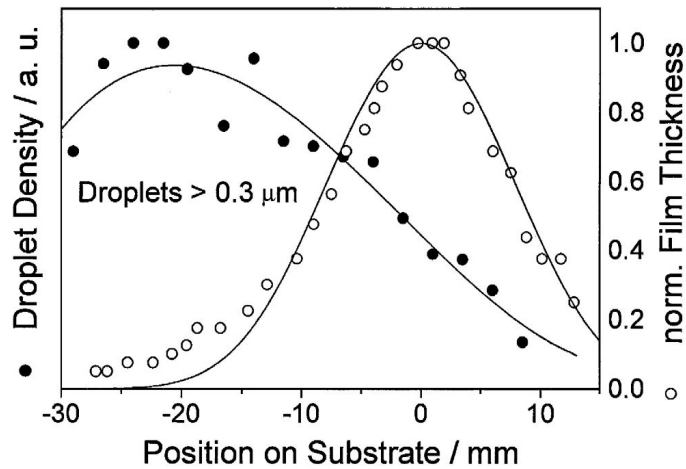


Abbildung 2.2: Verteilung der Droplettdichte und normierte Schichtdicke in Abhängigkeit von der Targetposition. Die Droplet-Verteilung ist in Richtung des einfallenden Laserstrahls bei -40 mm geneigt. Target-Substrat-Abstand: 40 mm [FSK97a].

Drescher et al. [DKSM98] haben ein Modell für das Schichtwachstum von Kohlenstoffschichten auf Makropartikeln erstellt. Demnach wächst die Schicht kegelförmig, wobei die Partikelgeometrie mit steigender Schichtdicke abflacht (siehe Abb. 2.3). Senkrecht auf dem Makropartikel weist die Schicht einen hohen  $sp^3$ -Bindungsanteil (vgl. Kapitel 2.3.1) auf, während an den Partikelflanken aufgrund des schrägen Einfallswinkels der schichtbildenden Teilchen eine grafitische Struktur aufwächst.

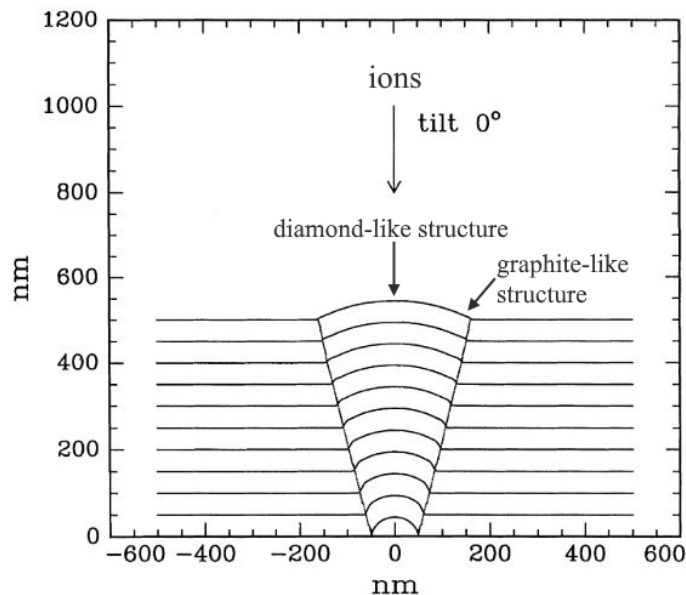


Abbildung 2.3: Computersimulation des ta-C Schichtwachstums auf einem Partikel [DKSM98].

Pinholes fanden in der Literatur bislang weniger Aufmerksamkeit als Droplets. Sie wurden aber in verschiedenen Schichtsystemen und bei unterschiedlichen Beschichtungsverfahren nachgewiesen (siehe Tab. 2.1).

Als Ursache der Pinholes werden Staubkörner auf den Substraten, Spannungskonzentrationen der Schicht an Oberflächenfehlern des Substrates oder Inklusionen in Legierungen<sup>1</sup> gesehen [FMT<sup>+</sup>11, OHB<sup>+</sup>94]. Tachiki et al. [TMY<sup>+</sup>98] gehen dagegen von hochenergetischen Droplets als Ursache für die Entstehung von Pinholes aus. Bei Implantatbeschichtungen können korrosive Medien durch die Pinholes bis zur Schicht-Substrat-Grenzfläche eindringen und diese zersetzen [FMT<sup>+</sup>11]. Schon Poren von einigen Nanometern reichen für das Eindringen von Elektrolyten aus [APS<sup>+</sup>09]. Neben dem direkten Nachweis von Pinholes mit bildgebenden Verfahren kann mit der „critical passivation current density method (CPCD)“ der Korrosionswiderstand einer beschichteten Fläche gemessen werden [YTU06]. Aus diesem kann ein Rückschluss auf den durch Pinholes frei liegenden Substrat-Flächenanteil gezogen werden. Mit steigender Schichtdicke erhöht sich der Korrosionswiderstand [KAT<sup>+</sup>03, YTU06], was bedeutet, dass weniger Pinholes durch die gesamte Schicht reichen und das Substrat freilegen. Zur Reduktion der Schichtdefekte wurden Verfahren wie eine Magnetfilterung der Partikulate [MMT<sup>+</sup>01] und ein lokales Schmelzen des Targets mittels Elektronenstrahl vor der Laserablation [KNI06] vorgestellt. Außerdem kann der Hintergrundgasdruck erhöht und das Substrat durch eine Maske vor dem direkten Teilchenstrom abgeschattet werden, sodass nur am Hintergrundgas gestreute Atome das Substrat erreichen [GPS<sup>+</sup>96, AKVA00].

Tabelle 2.1: Pinhole Nachweise bei verschiedenen Schichtsystemen in der Literatur.

Substrat	Haftschicht	Deckschicht	Beschichtungsverfahren	Quelle
Stahl		DLC	PECVD	[APS <sup>+</sup> 09]
Gold, Graphit		Wolfram	PLD	[CFC <sup>+</sup> 07]
Aluminium		DLC	PECVD	[DWS99]
CoCrMo		DLC	PECVD	[FMT <sup>+</sup> 11]
CoCrMo	Si	DLC	k.A.	[HTM <sup>+</sup> 12]
Si		DLC	IBD	[HGATS <sup>+</sup> 07]
CoCrMo		Tantal	Magnetronspattern	[KAT <sup>+</sup> 03]
Stahl		DLC	Rf-PECVD	[NBC10]
Aluminium		DLC	PECVD	[OHB <sup>+</sup> 94]
Stahl		DLC	PBIID	[YTU06]

<sup>1</sup> Inklusionen: Eingebetteter Fremdkörper oder makroskopischer Einschluss eines reinen Elementes in der Legierung

## 2.3 Kohlenstoffschichten

### 2.3.1 Modifikationen

Kohlenstoff kann als Schicht in drei verschiedenen Modifikationen vorliegen: Entweder in einer regellosen Anordnung der Atome (amorphe Form) oder in zwei unterschiedlichen Kristallgitteranordnungen. Als Element der 4. Hauptgruppe im Periodensystem hat Kohlenstoff vier Außenelektronen in der L-Schale. Davon besetzen zwei Elektronen das kugelförmige  $2s^2$ -Orbital und die restlichen Elektronen verteilen sich auf zwei von drei  $2p^2$ -Orbitale. Geht ein Kohlenstoffatom eine Bindung ein, kann es zu einer Hybridisierung der Orbitale kommen, damit ein energetisch günstiger Zustand erreicht wird. Je nach Hybridisierung und Gitteraufbau wird kristalliner Kohlenstoff entweder Grafit oder Diamant genannt [VDI12].

Der Kristallaufbau von Grafit ist in Abbildung 2.4(a) dargestellt. In dieser Struktur befinden sich drei von vier Valenzelektronen in  $sp^2$ -Hybridorbitalen. Diese bilden starke  $\sigma$ -Bindungen in einer Ebene, wobei sich Sechsecke ausbilden. Der Atomabstand in dieser Ebene beträgt 142 pm und es ergibt sich eine hohe Festigkeit. Das vierte Elektron bildet eine schwächere  $\pi$ -Bindung zwischen den Ebenen mit einem Atomabstand von 335 pm. Dadurch können die einzelnen Ebenen bei einer Kraftauswirkung aufeinander gleiten, was Grafit zu einem weichen Material macht.

Bei Diamant sind dagegen alle vier Valenzelektronen hybridisiert ( $sp^3$ ), was zu einer tetraederförmigen Anordnung führt (vgl. Abb. 2.4(b)). Dadurch bilden sich in allen Raumrichtungen starke  $\sigma$ -Bindungen mit einem Atomabstand von 154 pm aus. Dies führt zu der hohen Festigkeit und der extremen Härte von Diamant.

In einer amorphen Anordnung können die Atome untereinander sowohl  $sp^2$ - (Ein Atom ist an 3 weitere Atomen gebunden) als auch  $sp^3$ - (Ein Atom ist an 4 weitere Atomen gebunden) hybridisiert sein. Je nach Anteil der Bindungstypen kann eine Schicht weich (hoher  $sp^2$ -Anteil) oder hart (hoher  $sp^3$ -Anteil) sein. Allgemein werden amorphe Kohlenstoffschichten als DLC (diamond like carbon) bezeichnet. Wasserstofffreie, amorphe Schichten mit einem niedrigen  $sp^3$ -Gehalt werden mit „a-C“ (amorpher Kohlenstoff) abgekürzt. Bei einem hohen  $sp^3$ -Gehalt von etwa 80% wird von „ta-C“ gesprochen (tetraedrisch amorpher Kohlenstoff). Beinhalten die DLC-Schichten einen Anteil an Wasserstoff oder Metallen, so werden diese mit „a-C:H“ bzw. „a-C:Me“ bezeichnet [VDI12].

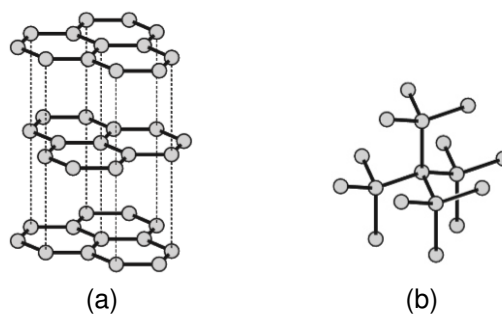


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von (a) Grafit (b) Diamant [Plab].

### 2.3.2 Eigenschaften

DLC-Schichten zeichnen sich besonders durch ihre extreme Eindringhärte bis über 65 GPa aus. In Kombination mit einer hohen Abriebfestigkeit und einem niedrigen Reibungskoeffizient ( $\mu = 0,05 - 0,2$  [Hau03]) eignen sich die Schichten besonders als tribologische Verschleißschutzschichten, sogar ohne die Verwendung von Schmiermitteln. Beispielsweise können bewegliche Teile in Motoren beschichtet werden, um Verschleiß und Reibung zu minimieren und damit die Leistung zu erhöhen. Andere Anwendungsbeispiele sind die Beschichtung von Stanz- und Biegewerkzeugen sowie von Bohrern und Fräsern. DLC-Schichten sind chemisch inert und biokompatibel, was sie ideal für den Einsatz auf mechanisch beanspruchten Implantaten macht. Weiterhin können aufgrund der optischen Transparenz im sichtbaren und infraroten Bereich auch Optiken beschichtet werden [KK92].

Herausforderungen stellen besonders die hohen Schichteigenspannungen, die Haftung auf dem Substrat (siehe Kapitel 3) und vorhandene Schichtdefekte (siehe Kapitel 2.2) da. Bei Schichten mit hohem  $sp^3$ -Bindungsanteil können kompressive Eigenspannungen (intrinsische Spannung) von mehr als 10 GPa [SUT<sup>+</sup>97] auftreten. Diese begünstigen eine hohe Festigkeit, indem sie die Rissbildung behindern, sorgen andererseits aber auch für eine schlechte Haftung, da der Abbau der gespeicherten elastischen Energie in Schichtablösungen resultieren kann [Bey]. Bei geheiztem Substrat entstehen neben den intrinsischen auch thermische Schichtspannungen, die auf unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat beruhen. Studien haben gezeigt, dass Eigenspannungen in DLC-Schichten durch thermisches Ausheilen [FSK<sup>+</sup>97b, WRR04] oder durch eine Dotierung, zum Beispiel mit Silizium [VGP<sup>+</sup>97], Stickstoff [FAF92] oder Bor [CYA<sup>+</sup>96] reduziert werden können.

### 2.3.3 Herstellungsverfahren

DLC-Schichten können mit üblichen Beschichtungsverfahren wie CVD [APS<sup>+</sup>09, DWS99, FMT<sup>+</sup>11, OHB<sup>+</sup>94, NBC10], Magnetronspütern [WZMM09], Ionenstrahlabscheidung [PS91], Arc Verfahren [SS94, TIMS03] und PLD hergestellt werden, wobei mittels CVD meist a-C:H mit einem Wasserstoffgehalt  $> 25\%$  erzeugt wird [MRR06]. Zur Erzeugung von wasserstofffreien Kohlenstoffschichten mit hohem  $sp^3$ -Gehalt eignen sich besonders das Arc- und das PLD-Verfahren. In Tabelle 2.2 sind übliche Eigenschaften von ta-C Schichten gegenübergestellt, die mittels PLD bzw. gefiltertem Arc hergestellt wurden.

Im PLD-Verfahren können  $sp^3$ -Anteil und somit die ta-C Schichteigenschaften in weiten Bereichen über die Laserpulsfluenz, die Substrattemperatur oder ein Hintergrundgas gesteuert werden [HU13]. Bei hohen kinetischen Energien der schichtbildenden Teilchen kann es zu einer Subplantation dieser Teilchen in die obersten Atomlagen der Schichtoberfläche kommen [Wei17]. Dies kann die Schichthaftung am Substrat deutlich verbessern.

Tabelle 2.2: Eigenschaften von ta-C Schichten die mittels PLD bzw. gefiltertem Arc-Verfahren hergestellt wurden.

Beschichtungsverfahren	PLD [RWR04, eigene Messungen]	gefiltertes Arc [Eng17]
Aufwachsrate	6 $\mu\text{m/h}$	1 $\mu\text{m/h}$
Rauheit	$Ra < 20 \text{ nm}$	$Ra < 20 \text{ nm}$
Defektanteil	$> 0,01 \%$	$> 0,14 \%$
Eindringhärte	60 - 65 GPa	40 - 80 GPa
Elastizitätsmodul	880 - 920 GPa	480 - 590 GPa
Reibungskoeffizient	0,08 - 0,14	0,10 - 0,13





### 3 Haftsichten für DLC: Stand der Technik

Das einfachste Schichtsystem besteht aus einer DLC-Schicht, die direkt auf das Substrat abgeschieden wird. Es wurde von Hauert et al. [HTT13] nachgewiesen, dass sich bei der Beschichtung von CoCrMo-Substraten an der Grenzfläche zwischen DLC und CoCrMo immer ein Metallcarbide bildet. Dieses Carbide korrodiert sowohl in einer phosphatgepufferten Salzlösung, mit der die korrosiven Körperflüssigkeiten simuliert werden, als auch in langsamerem Maße an der Luft, was letztendlich zur Delamination der Schicht führt. Somit wird für diesen Substrattyp eine Zwischenschicht notwendig, die bei geeigneter Material- und Parameterwahl die Haftung zwischen Substrat und Funktionsschicht entscheidend verbessern kann.

Silizium, das in vielen Anwendungen als Haftsicht üblich ist, wurde von Hauert et al. [HFT<sup>+</sup>12] als ungeeignet für den Einsatz im menschlichen Körper identifiziert. Untersuchungen von Explantaten zeigten großflächige Delaminationen von DLC-Schichten auf TiAlV (siehe Abb. 3.1(a)). Als Grund wurde eine in vivo Korrosion der verwendeten Si-Haftsicht ausgemacht. In Abbildung 3.1(b) ist in einem Querschnitt der Schicht zu sehen, wie sich ein Spalt zwischen der Verschleißschutzschicht und dem Substrat gebildet hat. Dadurch konnte die Schicht Belastung nicht mehr standhalten. Der genaue Vorgang einer solchen Spaltkorrosion wurde von Falub et al. [FMT<sup>+</sup>11] beschrieben. Angriffspunkte für Korrosionsmedien sind Pinholes in der Schicht. Beim Einsatz in einer korrosiven Umgebung ist daher darauf zu achten, dass sowohl das Haftsichtmaterial, als auch seine Carbide korrosionsbeständig sind.

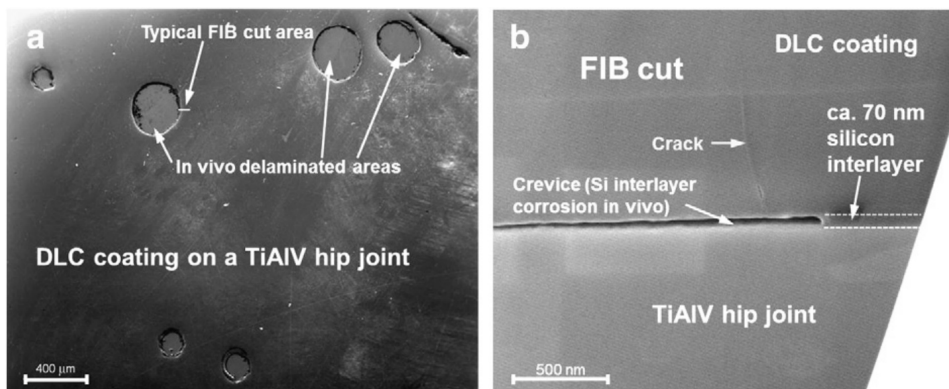


Abbildung 3.1: a) REM-Aufnahme einer in vivo delaminierten DLC-Schicht auf einem Hüftgelenk. b) FIB Querschnitt nahe einer delaminierten Fläche, in dem Spaltkorrosion der Si-Haftsicht zu sehen ist [HTT13].

Bentzon et al. [BMH<sup>+</sup>94] schreiben, dass neben Silizium auch die chemischen Elemente der Gruppen IVb (Ti, Zr, Hf), Vb (V, Nb, Ta) und VIb (Cr, Mo, W) des Periodensystems Carbide mit hohem Schmelzpunkt bilden. Dies ist ein Indiz für eine hohe Bindungsenergie, weshalb eine gute Haftung dieser sogenannten Refraktärmetalle mit DLC-Schichten zu erwarten ist. Aus diesen Materialien wurden Wolfram, Chrom und besonders Tantal genauer auf ihre Eigenschaften als Haftsicht untersucht.

## 3.1 Tantal

### 3.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Tantal ist ein Übergangsmetall, das sich besonders durch seine gute Biokompatibilität [Ull12, S.603] und einen hohen Schmelzpunkt bei 2996 °C auszeichnet. Als Bulk-Material hat Tantal eine kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur mit den Gitterparametern  $a=b=c=0,33025$  nm [Ull12, S.597]. In dieser sogenannten  $\alpha$ -Phase ist Tantal gut verformbar und weist Knoop-Härten von 200-400 KHN auf [LDM<sup>+</sup>04]. Als unedles Metall reagiert Tantal bei hohen Temperaturen mit den meisten Nichtmetallen, bei Raumtemperatur ist es jedoch mit Tantal(V)-oxid passiviert. Die Firma Plansee [Plaa] berichtet, dass gelöste Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff schon in geringen Konzentrationen die mechanischen Eigenschaften von Tantal beeinflussen. Als Legierung in Verbindung mit Wolfram (2,5-10 Gewichtsprozent) ist es bis zu 1,4-mal fester als reines Tantal.

### 3.1.2 Phasen von Tantal

Bei der Schichtabscheidung von Tantal mittels Magnetronspütern, CVD oder elektrochemischer Abscheidung wurde Tantal auch in einer weiteren Form, der sogenannten  $\beta$ -Phase, beobachtet. Diese metastabile Phase weist eine tetragonale Gitterstruktur mit den Längen einer Elementarzelle von  $a=b=1,0194$  nm und  $c=0,5313$  nm auf [LDM<sup>+</sup>04]. Die  $\beta$ -Phase hat eine deutlich höhere Knoop-Härte von 1000-1300 KHN und ist im Gegensatz zur  $\alpha$ -Phase spröde. Aufgrund dieser Sprödigkeit und einer damit einhergehenden, früheren Rissbildung unter mechanischer Last (durch die kein Korrosionsschutz mehr besteht), wird die  $\alpha$ -Phase als Haftsicht empfohlen [GPSS04].

Tabelle 3.1: Vergleich der Eigenschaften von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tantal.

	$\alpha$ -Phase	$\beta$ -Phase
Kristallstruktur	kubisch raumzentriert	tetragonal
häufigste Kristallorientierung	(110)	(002), zufällig
Knoop-Härte	200 - 400 HK [LDM <sup>+</sup> 04]	1000 - 1300 HK [LDM <sup>+</sup> 04]
Schichteindringhärte (Magnetrongesputterte Schichten)	~10 GPa [NH12] 7 ± 0,8 GPa [BMS <sup>+</sup> 13] 11,6 GPa [ZZR <sup>+</sup> 07] 8 - 12 GPa [MLS <sup>+</sup> 13]	12,5 - 17,5 GPa [NH12] 14 ± 0,6 GPa [BMS <sup>+</sup> 13] 15,0 ± 0,4 GPa [ZZR <sup>+</sup> 07] 16 - 20 GPa [MLS <sup>+</sup> 13]
Zähigkeit	elastisch	spröde
spez. el. Widerstand	15 - 60 $\mu\Omega$ cm [LDM <sup>+</sup> 04]	170 - 210 $\mu\Omega$ cm [LDM <sup>+</sup> 04]

Ob bei der Abscheidung von Tantalschichten die  $\alpha$ - oder die  $\beta$ -Phase entsteht (oder eine Mischung beider Phasen), hängt maßgeblich von folgenden vier Faktoren ab:

- **Temperatur:** Mit der Erhöhung der Substrattemperatur oder durch nachträgliches Erhitzen lässt sich  $\beta$ -Ta zu  $\alpha$ -Ta umwandeln.

Lee et al. [LDM<sup>+</sup>04] haben Versuche zum nachträglichen Ausheilen von  $\beta$ -Ta zu  $\alpha$ -Ta durchgeführt. Die Forschungsgruppe hat eine 50  $\mu\text{m}$   $\beta$ -Ta Schicht (in (002) Orientierung), die mittels Magnetronspütern auf einem Stahlsubstrat hergestellt wurde, schrittweise um je 50°C erhitzt und dabei die Vickers-Härte gemessen (siehe Abb. 3.2). Die Ergebnisse zeigen, dass eine partielle Umwandlung von  $\beta$ -Ta zu  $\alpha$ -Ta bei 100°C beginnt. Im Bereich zwischen 250°C und 350°C nimmt die Härte drastisch ab, was auf eine Phasenumwandlung in diesem Temperaturbereich schließen lässt. XRD-Messungen einer zufällig orientierten  $\beta$ -Tantalschicht zeigten eine vollständige Phasenumwandlung zu  $\alpha$ -Ta bei Ausheiltemperaturen von 750°C. Diese Ergebnisse wurden auch durch die Untersuchungen von Hoogeveen et al. bestätigt, die eine Ausheiltemperatur für Tantal in Kupfer-Tantal-Multilayerschichten von 700°C feststellten [HMGS96]. Wird das Substrat während der Schichtabscheidung geheizt, sind beim Magnetronspütern Substrattemperaturen von 400°C ausreichend, um eine reine  $\alpha$ -Tantalschicht zu erzeugen [GPSS04]. Die Bildung der  $\alpha$ -Phase wird dabei auf eine erhöhte Oberflächenbeweglichkeit der auftreffenden Atome zurückgeführt.

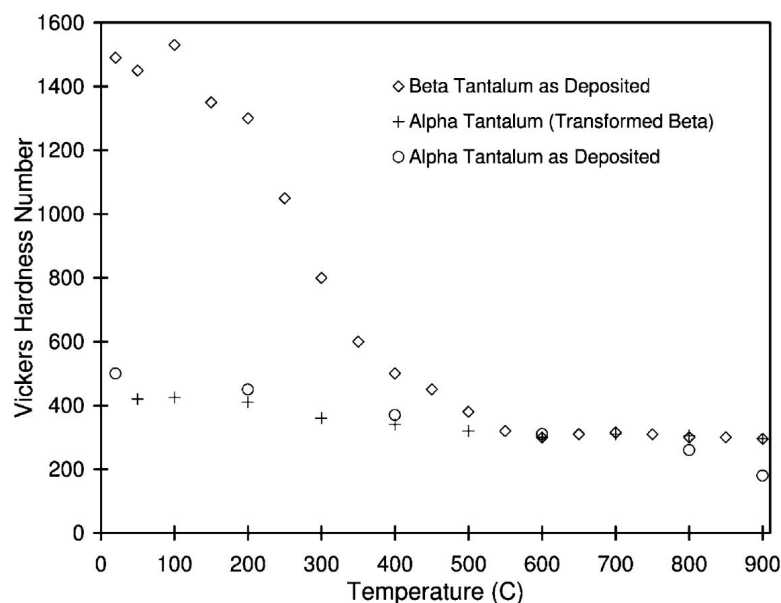


Abbildung 3.2: Vickers-Härtemessung von magnetrongesputterten Tantal-Schichten auf Stahlsubstraten in Abhängigkeit von der Temperatur [LDM<sup>+</sup>04].

- **Schichtdicke:** Myers et al. [MLS<sup>+</sup>13] haben Tantalschichten unterschiedlicher Dicke zwischen 2  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  mittels Magnetronspütern auf Stahlsubstraten hergestellt. Anhand von XRD-Spektren wurden Schichten mit einer Schichtdicke unter 8  $\mu\text{m}$  als  $\beta$ -Ta identifiziert, wohingegen oberhalb von 14  $\mu\text{m}$  ausschließlich  $\alpha(110)$  und  $\alpha(220)$ -Peaks gemessen wurden. Weiterhin haben die Autoren

eine 20  $\mu\text{m}$  Tantalschicht auf bestimmte Schichtdicken abgeschliffen und jeweils XRD-Spektren aufgenommen (siehe Abb. 3.3(a)). Die Ergebnisse zeigen, dass bei hohen Schichtdicken die Schicht nicht vollständig aus  $\alpha$ -Tantal besteht, sondern vom Substrat ausgehend zunächst die  $\beta$ -Phase aufwächst. Diese geht jedoch ab einer Schichtdicke von mehr als 2  $\mu\text{m}$  allmählich in die  $\alpha$ -Phase über. Der Wechsel von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -Tantal ist sehr gut im Querschliff der Probe (Abb. 3.3(b)) zu sehen. Allerdings vermuten die Autoren, dass der Übergang zu  $\alpha$ -Tantal nicht direkt durch die Schichtdicke bedingt ist, sondern indirekt durch die prozessbedingte Temperaturerhöhung des Substrates mit steigender Beschichtungszeit. Bei einer Schichtdicke von 2  $\mu\text{m}$  hatte das Substrat in diesem Sputterprozess bereits eine Temperatur von über 350°C erreicht.

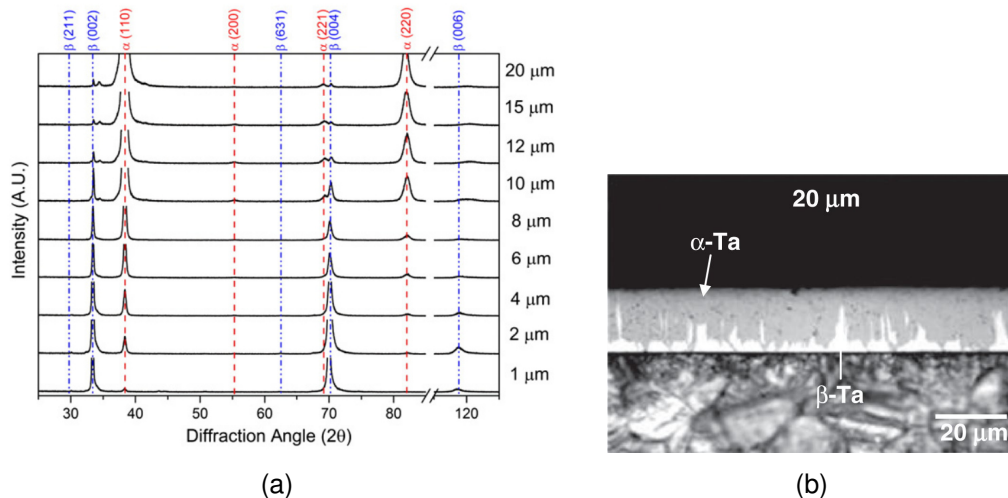


Abbildung 3.3: (a) XRD-Spektren einer gesputterten Tantalschicht ( $d = 20 \mu\text{m}$ ) auf Stahl, die schrittweise abgeschliffen wurde; (b) REM-Aufnahme eines Querschliffes der Probe [MLS<sup>+</sup>13].

- **Substratmaterial:** Bei Raumtemperatur wächst eine Tantalschicht auf den meisten Substraten in der  $\beta$ -Phase auf. Sind jedoch die Kristallstruktur und die Gitterkonstanten des Untergrundmaterials der von  $\alpha$ -Tantal ähnlich (geringe Gitterfehlpassung), so wird ein Wachstum der  $\alpha$ -Phase begünstigt.  $\alpha$ -Tantal wurde bislang auf den Substraten Nb [FP87, Mor95], Al [HMGS96, MGK94], Zr [MGK94], Cr [CMH<sup>+</sup>92] und Ti [CCHL01] nachgewiesen. Zudem wurden Keimschichten aus W [Mor95] und TaN [BMS<sup>+</sup>13] mit Schichtdicken von nur 5 - 15 nm verwendet, um Tantal in der  $\alpha$ -Phase aufwachsen zu lassen.
- **Sauerstoffanteil bei der Schichtabscheidung:** Wie die XRD-Spektren in Abbildung 3.4 zeigen, unterdrückt ein erhöhter Sauerstoffanteil bei der Schichtabscheidung die Bildung der  $\alpha$ -Tantalphase. Weiterhin wurde berichtet, dass Sauerstoff die  $\beta$ -Phase stabilisiert, sodass eine nachträgliche Phasenumwandlung zu  $\alpha$ -Tantal erst mit höheren Temperaturen erreicht werden kann [KSB06].

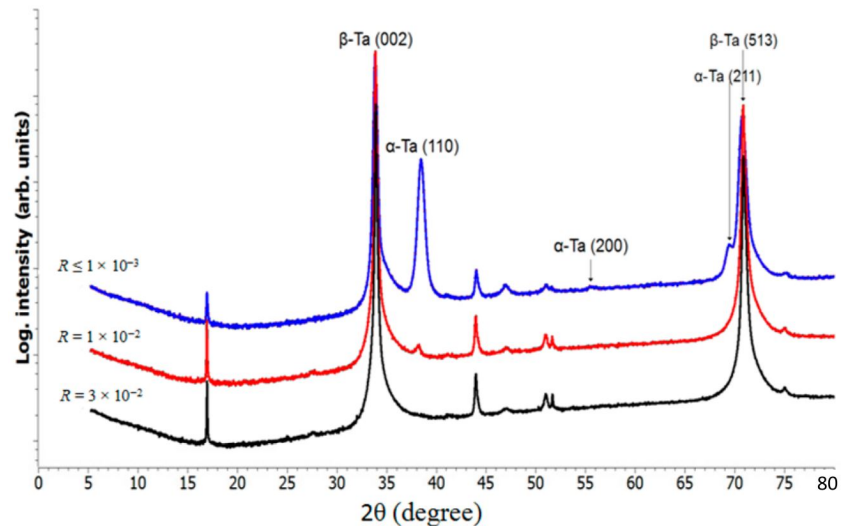


Abbildung 3.4: XRD-Spektren von Tantalsschichten auf CoCrMo, die bei unterschiedlichen Sauerstoff-zu-Argon Verhältnissen  $R$  mittels PACVD abgeschieden wurden [TTF<sup>+</sup>14].

### 3.1.3 Tantal als Schutzschicht

Aufgrund seiner Eigenschaften wurde Tantal nicht nur als Haft-, sondern auch als Korrosions- und Verschleißschutzschicht untersucht [BFS14, GPSS04, HMB<sup>+</sup>18, MLS<sup>+</sup>13, SZOY18, KAT<sup>+</sup>03]. Gladczuk et al. [GPSS04] haben die Haftfestigkeit von gesputtertem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tantal auf AISI-4340 Stahl verglichen. Die Haftfestigkeit der 10  $\mu\text{m}$  dicken Schichten wurde mittels eines Ritztests ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) ermittelt. Das Substrat wurde bei der Schicht aus  $\alpha$ -Tantal bei einer Normalkraft von 29 N freigelegt, wohingegen die Schicht aus  $\beta$ -Tantal bei einer Normalkraft von 24 N adhäsiv versagte (vgl. Abb. 3.5). Die  $\beta$ -Tantal Schicht zeigte zudem auch unterhalb der kritischen Normalkraft eine Rissbildung, die auf die höhere Sprödigkeit von  $\beta$ -Tantal zurückzuführen ist.

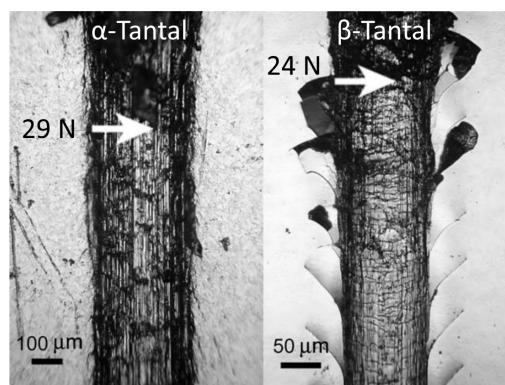


Abbildung 3.5: Vergleich von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ta im Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) auf Stahl.  $\beta$ -Tantal zeigt ein adhäsives Versagen bei einer geringeren Normalkraft und weist aufgrund der hohen Sprödigkeit eine Rissbildung auf [GPSS04].

Im Gegensatz zu Stahlsubstraten wurde auf CoCrMo-Substraten eine bessere Haftfestigkeit von  $\beta$ -Tantal festgestellt. Shiri et al. [SZOY18] untersuchten gesputterte Ta-Schichten mit einer Dicke von  $0,8\mu\text{m}$  und verglichen die Haftfestigkeit von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ta mittels eines Rockwell C Eindringtests bei  $1470\text{ N}$  (siehe Abb. 3.6). Die  $\alpha$ -Phase wurde bei Temperaturen  $>400^\circ\text{C}$  abgeschieden, die  $\beta$ -Phase bei Raumtemperatur. Die vergleichsweise schlechte Haftung von  $\alpha$ -Tantal wird auf thermische Spannungen zurückgeführt, die sich aufgrund der verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Tantal und CoCrMo ergeben.

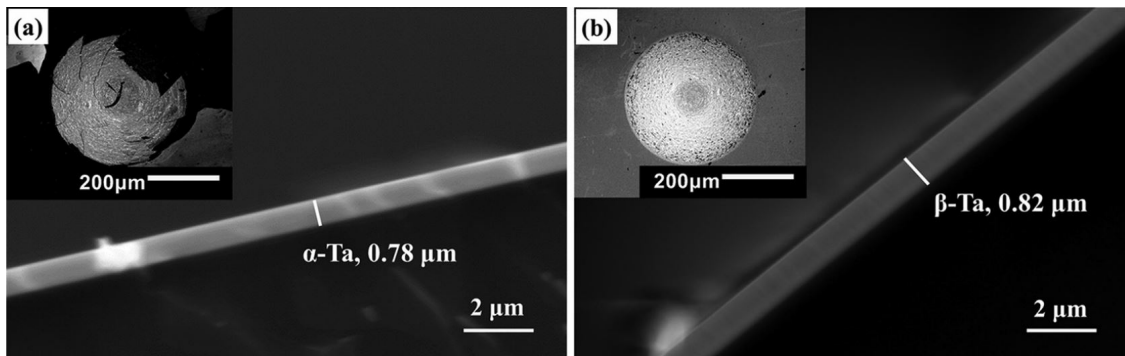


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen und Rockwell C Eindringtests in (a)  $\alpha$ -Ta und (b)  $\beta$ -Ta auf CoCrMo [SZOY18].

### 3.1.4 Tantal als Haftsicht für DLC

Ein System aus CoCrMo mit einer DLC Verschleißschicht und einer Tantal-Haftsicht wurde in zwei Veröffentlichungen untersucht. Shiri [Shi18] schied  $200\text{ nm}$  Tantal als Haftsicht mittels RF Magnetronspütern und eine DLC Schicht mittels Ionenstrahlabscheidung auf CoCrMo ab. Unabhängig von der Phase des Tantals delaminierten die DLC-Schichten vollständig. Untersuchungen zeigten, dass die Schichten an der Grenzfläche Tantal/DLC versagten. An dieser Grenzfläche wurde eine Mischung aus Tantalcarbide und metallischem Tantal nachgewiesen, was als Ursache für eine schlechte Schichthaftung angesehen wird.

Thorwarth et al. [TTF<sup>+</sup>14] berichten hingegen von einer guten Haftung von magnetrongesputterten  $\alpha$ -Tantalschichten ( $d=90\text{ nm}$ ) und mittels PACVD abgeschiedenen DLC-Schichten auf CoCrMo. Die Haftung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tantal wurde in Rockwell-Eindringtests und im Simulator getestet und es zeigen sich deutlich bessere Haftungseigenschaften der  $\alpha$ -Tantalphase.

## 3.2 Chrom

Chrom ist ein Metall mit einer kubisch raumzentrierten Gitterstruktur ( $a = 0,28846 \text{ nm}$ ) und einem Schmelzpunkt bei  $1860 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es wird insbesondere in der Form von Chromnitrid als eigenständige Hartstoffschicht [Hoo09] oder als industrielle Haftsicht verwendet [Oer, BBT<sup>+</sup>13]. Als carbidbildendes Material wurde Chrom aber auch in elementarer Form als Haftsicht untersucht. Bentzon et al. [BMH<sup>+</sup>94] erkannten, dass die Einführung einer Zwischenschicht aus Chrom die Haftung von DLC auf Stahl verbessern kann. Sie schieden eine  $500 \text{ nm}$  dicke DLC-Schicht und eine  $50\text{-}100 \text{ nm}$  Chromschicht mittels PLD (frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser) ab. In einem Ultraschallbad ( $200 \text{ W}$ ,  $20 \text{ kHz}$ ) delaminierte die DLC-Schicht ohne Haftsicht nach spätestens  $32 \text{ Minuten}$ , wohingegen mit Chrom-Haftsicht nach zwei Stunden keine Delamination stattfand. Czyzniewski [Czy07] konnte die DLC-Haftung (RF-PECVD,  $2,4 \mu\text{m}$  Schichtdicke) auf Stahl mit einer Chrom-Zwischenschicht (Hybridverfahren aus arc-Verdampfung und gepulstem Magnetronspütern,  $300 \text{ nm}$  Schichtdicke) deutlich verbessern. In einem Rockwell-C Test wurde die Haftung mit Chrom als HF2-HF3 bewertet (gute Haftung), ohne Haftsicht als HF6 (schlechte Haftung, vgl. [VDI92]). Die Verbesserung der DLC-Schichthaftung durch Chrom führt auch zu einer besseren tribologischen Performance [HLL96, NM09].

## 3.3 Wolfram

Wolfram steht im Periodensystem mit Tantal in der gleichen Periode und gehört zur Gruppe VIb, in der sich auch Chrom befindet. Es hat mit  $3420 \text{ }^\circ\text{C}$  den höchsten Schmelzpunkt und eine kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 0,3165 \text{ nm}$ . Am Laserinstitut der Hochschule Mittweida wird Wolfram bislang vor allem in Form von Wolframcarbide als Haftvermittler für Wolframcarbidsubstrate mit Kobaltgehalt und für Stahlsubstrate eingesetzt. Wolfram wurde dagegen bislang selten untersucht [BMH<sup>+</sup>94, LYKK00, FHLL92]. Lee et al. [LYKK00] schieden gesputterte Wolfram-Schichten auf Stahl ab und gingen kontinuierlich in eine DLC Beschichtung mittels rf-PACVD über, wodurch sich eine W-C Zwischenschicht bildete. Sie stellten einen Wechsel der Mikrostruktur von einer kleinen Körnung zu einer säulenartigen Struktur mit steigender Haftsichtdicke (von  $14 \text{ nm}$  bis  $84 \text{ nm}$ ) fest, was die Schichthaftung verbesserte. Bentzon et al. [BMH<sup>+</sup>94] haben als Haftsichten für DLC auf Stahl die Materialien Chrom, Molybdän, Niob, Silizium und Wolfram verglichen und unter diesen Wolfram als besten Haftvermittler ermittelt.





## 4 Methoden zur Schichtcharakterisierung

### 4.1 Oberflächenprofilometer

Ein Oberflächenprofilometer führt eine Nadel mit definierter Normalkraft über die Probenoberfläche und registriert dabei das Heben und Senken der Nadel. Ausgegeben wird ein Diagramm, welches das Höhenprofil des Objektes über der Messstrecke  $x$  angibt. Wird über eine Schichtkante hinweg gemessen, so kann damit die entsprechende Schichtdicke  $d$  bestimmt werden [Nan].

Aus dem Höhenprofil einer Schichtoberfläche kann zudem der arithmetische Mittenrauwert  $Ra$  (nach ANSI B46.1 1978) bestimmt werden. Verwendet wurde das Oberflächenprofilometer Dektak 3030 bei einer Normalkraft von  $F_N = 10$  mN. Für die Rauheitsmessung wurde eine Messstrecke von  $x = 1$  mm Länge gewählt.

### 4.2 Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop

Die dreidimensionale Oberflächenstruktur der Proben wurde mit dem Laser-Scanning-Mikroskop Lext OLS4100 der Fa. Olympus aufgenommen. Dieses Mikroskop arbeitet mit einer Laserlichtquelle mit konfokaler Laseroptik um die Struktur eines Messobjekts aufzulösen und mit einer Weißlichtquelle für die Farbgebung. Bei einer konfokalen Optik befindet sich vor dem Fotorezeptor eine Lochblende. Damit wird das vom Messobjekt reflektierte Signal stark reduziert, wenn sich das Messobjekt nicht im Brennpunkt der Objektivlinse befindet. Dadurch wird eine hohe Auflösung in z-Richtung ermöglicht. Der punktförmige Laserstrahl wird mit einer X-Y-Abtastoptik über einen Messbereich von  $1024 \times 1024$  Pixeln geführt und an jedem Punkt wird die Intensität des am Messobjekt reflektierten Laserstrahls gemessen. Um Höheninformationen zu erhalten, kann dieser Vorgang für verschiedene Abstände des Objekts vom Objektiv wiederholt werden. Aus diesen Informationen wird letztlich ein 3D-Bild zusammengestellt. Mit der zugehörigen Software kann aus den Höheninformationen die Oberflächenrauheit  $Sq$  bestimmt werden (genutzte Grenzwellenlänge:  $\lambda_c = 80 \mu\text{m}$ ). Hierzu wurde das 50x Objektiv gewählt (Bildgröße:  $257 \mu\text{m} \times 257 \mu\text{m}$ ), da mit diesem Objektiv die beste Vergleichbarkeit der Rauheitsmessungen  $Ra$  und  $Sq$  erreicht wird. Ebenso können aus den Höheninformationen die Anzahl, die Oberfläche und der äquivalente Kreisdurchmesser von Partikeln und Pinholes bestimmt werden. Bei der Auswertung wurden Schichtdefekte mit einer Fläche von weniger als 10 Pixeln nicht berücksichtigt, da es sich bei sehr kleinen Ereignissen auch um Messfehler (Artefakte) handeln kann. Daher werden Schichtdefekte mit einem Kreisdurchmesser  $< 500$  nm nicht gemessen. Das Verhältnis aus der summierten Oberfläche aller Schichtdefekte in einem Messbereich  $A_{\text{Def}}$  und der Gesamtfläche dieses Messbereiches  $A_{\text{Ges}}$  wird im Weiteren als „Schichtdefekt-Flächenverhältnis“ bezeichnet.

Mit dem Messsystem kann ein Stitching von mehreren Einzelbildern zu einem zusammenhängenden großen Bild durchgeführt werden. Damit ist es möglich bei Verwendung eines Objektivs mit guter Auflösung eine größere Fläche zu betrachten. Die Auswertung der Schichtdefekte erfolgte auf einer Messfläche von  $950\ \mu\text{m} \times 950\ \mu\text{m}$  (Stitching aus  $4 \times 4$  Bildern,  $50\times$  Objektiv).

### 4.3 UV-VIS-Spektrometer

Mit einem UV-VIS-Spektrometer kann der Reflexionsgrad einer Probe in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Einfallswinkels gemessen werden. Mit dem verwendeten Gerät Lambda 750 von PerkinElmer ist die Messung im Wellenlängenbereich von  $190\ \text{nm}$  bis  $3300\ \text{nm}$  möglich. ta-C-Schichten sind im Wellenlängenbereich von  $400\ \text{nm}$  bis  $2500\ \text{nm}$  optisch teiltransparent, wodurch Reflexionen an der Schichtoberfläche und am Substrat interferieren können. In Abhängigkeit von der Wellenlänge ergeben sich damit im untersuchten Wellenlängenbereich mehrere Interferenzmaxima. Wellenlängen unter  $400\ \text{nm}$  werden von ta-C-Schichten zunehmend absorbiert, da diese eine Energiebandlücke von bis zu  $2,3\ \text{eV}$  haben (Abhängig vom  $\text{sp}^2$  Bindungsanteil) [CRC<sup>+</sup>97]. Aus der Anzahl und Lage dieser Interferenzmaxima kann die Schichtdicke  $d$  berechnet werden [Ana]:

$$d = \frac{m \cdot \frac{\lambda_2 \cdot \lambda_1}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\Theta)}} \quad (4.1)$$

Mit der Anzahl der Interferenzmaxima  $m$  nach dem nullten Maximum, dem Brechungsindex  $n$ , dem Reflexionswinkel  $\Theta$ , der Wellenlänge des nullten Interferenzmaximums  $\lambda_1$  und der Wellenlänge des 2. Interferenzmaximums  $\lambda_2$ . Für die untersuchten ta-C-Schichten wurde als Brechungsindex  $n = 2,45$  angenommen, für a-C Schichten  $n = 2,72$ . Der Reflexionswinkel betrug  $\Theta = 12^\circ$ .

### 4.4 Bestimmung der Schichtspannung

Durch Eigenspannungen innerhalb einer Schicht wirken Kräfte auf das Substrat, die bei einem dünnen und flexiblen Substrat zu einer Verbiegung desselben führen. Mittels der Stoney-Gleichung [Sto09] kann aus dieser Verbiegung die Schichtspannung berechnet werden. Als Substrat wird ein dünnes Siliziumplättchen ( $d_s = 500\ \text{nm}$ ) verwendet, dessen Krümmung vor und nach der Beschichtung gemessen wird. Die Messung erfolgt, indem mit dem Oberflächenprofilometer Dektak 3030 eine Strecke  $s$  abgescannt und die Höhe  $h$  des gemessenen Kreisabschnittes ermittelt wird. Aus diesen Werten kann gemäß Abbildung 4.1 der Radius des Kreises  $R$  als Maß für die Krümmung berechnet werden. Jede Probe wurde für eine statistische Sicherheit drei Mal (Tantal) bzw. fünf Mal (Tantalcarbid, siehe Abb. 6.13) gemessen.

$$R = h + a \Rightarrow a = R - h$$

gemäß Pythagoras:

$$R^2 = a^2 + \left(\frac{s}{2}\right)^2$$

$$R^2 = (R - h)^2 + \left(\frac{s}{2}\right)^2$$

$$R^2 = R^2 - 2Rh + h^2 + \frac{s^2}{4}$$

$$R = \frac{4h^2 + s^2}{8h} \quad (4.2)$$

Die Gleichung von Stoney zur Berechnung der Schichtspannung  $\sigma$  lautet:

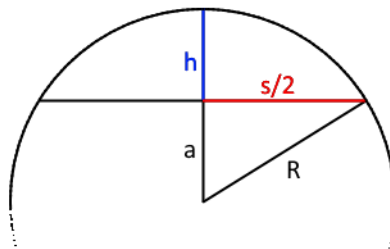


Abbildung 4.1: Skizze zur Berechnung des Kreisradius.

$$\sigma = \frac{E_s \cdot d_s^2}{6 \cdot (1 - \nu_s) d} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (4.3)$$

Mit den Größen:

$E_s$ : E-Modul des Substrates. Für verwendetes Silizium in (111) Orientierung: 189 GPa

$\nu_s$ : Poisson Zahl des Substrates: 0,3

$d_s$ : Substratdicke:  $(500 \pm 25) \mu\text{m}$

$d$ : Schichtdicke

$R$ : Radius des beschichteten Substrates

$R_0$ : Radius des unbeschichteten Substrates

## 4.5 Kalottenschleifverfahren

Das Kalottenschleifverfahren wurde als Methode zur Bestimmung der Schichtdicke entwickelt und ist in DIN EN ISO 26423 [DIN16a] beschrieben. Bei dem Verfahren wird eine Stahlkugel, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, mit der Probe in Kontakt gebracht und mit Hilfe eines Elektromotors gedreht. Durch die Rotation der Stahlkugel wird eine sphärische Abriebkalotte in die Probenoberfläche geschliffen. Die Kugel wird während des Schleifvorganges mit einer Diamantsuspension auf Wasserbasis benetzt, die als Schleifmittel dient. Folgende Parameter wurden für das Kalottenschleifverfahren genutzt:

Radius der Stahlkugel:  $r_b = 10 \text{ mm}$

Drehzahl der Stahlkugel:  $n_b = 600 \text{ rpm} / 900 \text{ rpm}$

Korngröße der Diamantsuspension:  $0,5 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$

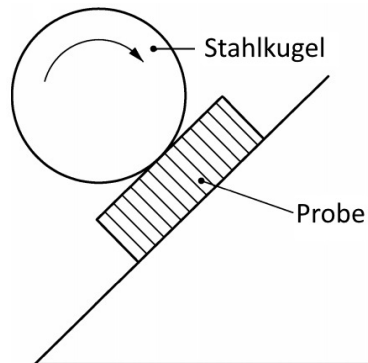


Abbildung 4.2: Aufbau des Kalottenschleifverfahrens [DIN16a].

Die erzeugte Kalotte wird anschließend mit einem Lichtmikroskop untersucht, das für die Größenmessung kalibriert ist. Es werden der Innen- und Außendurchmesser der Kalotte gemessen und aus diesen mittels Gleichung 4.4 die Schichtdicke  $d$  berechnet:

$$d = \sqrt{r_b^2 - \frac{d_i^2}{4}} - \sqrt{r_b^2 - \frac{d_a^2}{4}} \quad (4.4)$$

Mit den Größen (vgl. Abb. 4.3):

$r_b$ : Radius der Stahlkugel

$d_i$ : Innendurchmesser der Kalotte

$d_a$ : Außendurchmesser der Kalotte

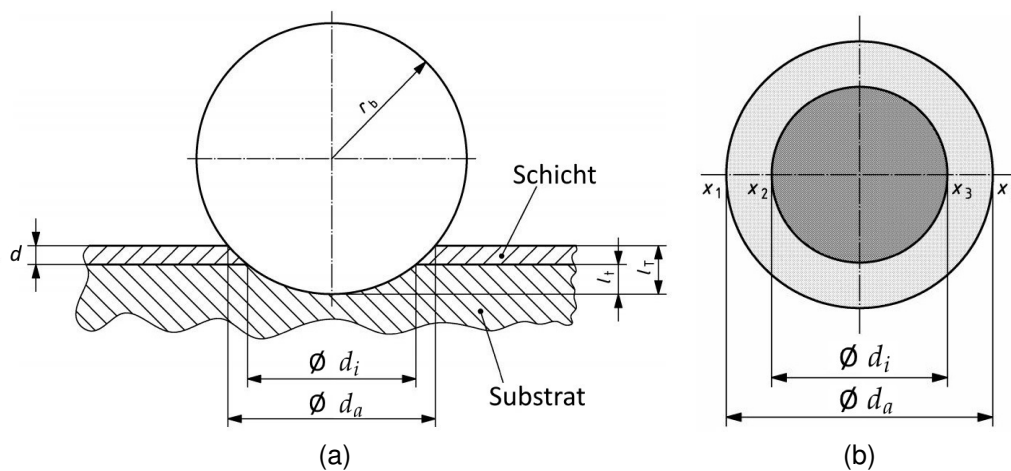


Abbildung 4.3: Skizze zur Bemaßung des Kalottenschleifverfahrens: (a) Seitenansicht; (b) Aufsicht der erzeugten Kalotte [DIN16a].

## 4.6 Ritztest

Die Haftfestigkeit einer Schicht auf dem Substrat kann mit einem sogenannten Ritztest nach DIN ISO EN 20502 [DIN16b] geprüft werden. Dabei wird ein Eindringkörper (Indenter) mit konstanter Geschwindigkeit über das zu prüfende Schichtsystem gezogen und die wirkende Normalkraft kontinuierlich bis zu einem Maximalwert erhöht. Der Indenter hat eine Diamantspitze mit Rockwell-C-Geometrie und einen Radius  $R_{\text{Ind}}$  von  $50\ \mu\text{m}$  bzw.  $200\ \mu\text{m}$ . Während des Tests werden die Reibkraft  $F_R$ , die Eindringtiefe des Indenters  $Pd$  sowie die Schallemission  $AE$  gemessen. Nach dem Test kann die Ritzspur mikroskopisch untersucht werden. Die gewonnenen Daten geben Auskunft darüber, bei welchen kritischen Normalkräften  $L_c$  folgende Effekte auftreten:

- $L_{c1}$ : Beginn von Rissbildung innerhalb der Ritzspur
- $L_{c2}$ : Beginn von Schichtablösungen, vorwiegend an den Rändern der Ritzspur
- $L_{c3}$ : Komplettes Versagen und Abplatzen der Schicht in der Mitte der Spur bis auf das Grundmaterial (vgl. Abb. 4.4)

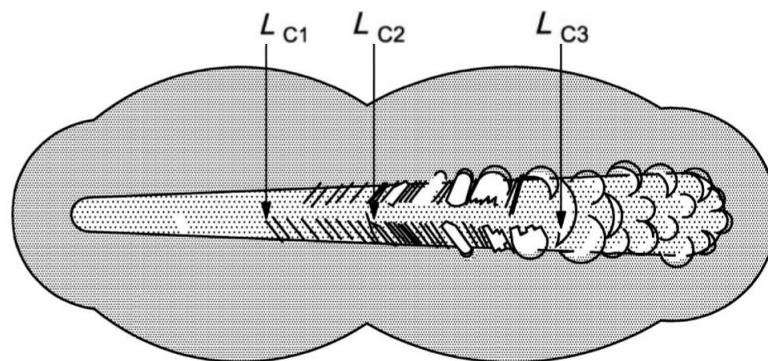


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der kritischen Normalkräfte beim Ritztest [DIN16b].

Je höher die kritischen Normalkräfte sind, desto besser wird die Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat bewertet. Allerdings ist die kritische Kraft neben der Haftung auch besonders von der Schichtdicke abhängig [STH87]. Zawischa [Zaw15] hat alle Parameter des Schichtsystems und des Ritztestes sowie deren Einfluss auf die kritische Kraft bestimmt (siehe Tab. 4.1). Ein direkter Vergleich der Haftungseigenschaften einer Zwischenschicht im Ritztest ist daher nur möglich, wenn diese Parameter konstant sind. Für die Versuche in dieser Arbeit wurde das Gerät „Revetest Scratch Tester“ der Firma CSM Instruments und folgende drei Parametersätze verwendet:

- $R_{\text{Ind}} = 50\ \mu\text{m}$ ,  $F_{N, \text{max}} = 6\ \text{N}$ , Lastrate:  $l_t = 5\ \text{N/min}$ , Ritzgeschwindigkeit:  $v_R = 0,5\ \text{mm/min}$ , Ritzlänge:  $s_R = 0,5\ \text{mm}$
- $R_{\text{Ind}} = 50\ \mu\text{m}$ ,  $F_{N, \text{max}} = 4\ \text{N}$ , Lastrate:  $l_t = 2\ \text{N/min}$ , Ritzgeschwindigkeit:  $v_R = 0,4\ \text{mm/min}$ , Ritzlänge:  $s_R = 0,6\ \text{mm}$
- $R_{\text{Ind}} = 200\ \mu\text{m}$ ,  $F_{N, \text{max}} = 31\ \text{N}$ , Lastrate:  $l_t = 20\ \text{N/min}$ , Ritzgeschwindigkeit:  $v_R = 0,4\ \text{mm/min}$ , Ritzlänge:  $s_R = 0,6\ \text{mm}$

Tabelle 4.1: Einflussgrößen des Schichtsystems und der Ritztestparameter auf die kritischen Normalkräfte [Zaw15, S.12].

	<b>Einflussgröße</b>	<b>Kritische Normalkraft</b>
Schichtsystem	Schichtdicke ↑	↑
	Schicht- bzw. Substratrauheit ↑	↓
	Substrathärte ↑	↑
	Eigenspannungen ↑	↓
Ritztestparameter	Diamantspitzenradius ↑	↑
	Lastrate ↑	↑
	Ritzgeschwindigkeit ↑	↓
	Reibkoeffizient ↑	↓
	Verschleiß der Diamantspitze ↑	↓

## 4.7 Simulation des Beanspruchungszustandes im Ritztest

Mit der Software FilmDoctor des Sächsischen Instituts für Oberflächenmechanik SIO-MEC lassen sich im Ritztest induzierte Spannungen auf das Schichtsystemen simulieren. Die Software nutzt dabei das Konzept eines effektiv verformten Indenters im Kontakt mit der Probenoberfläche und berechnet Mehrlagensysteme nach dem Hertzschen Kontaktmodell [Sä]. Für die Simulation der Spannungen müssen Poisson-Zahl und E-Modul der einzelnen Schichtlagen angegeben werden. Die Indenternadel wurde als Kegel mit einer abgerundeter Spitze und einem Radius von 50  $\mu\text{m}$  bzw. 200  $\mu\text{m}$  sowie einem halben Öffnungswinkel von  $60^\circ$  angenommen. Neben der statischen Simulation des Beanspruchungszustandes bei einer definiert wirkenden Normalkraft des Indenters auf das Schichtsystem, können auch die realen Messdaten einer Ritztestmessung in das Simulationsprogramm eingeladen werden. Aus den Eingabeparametern wird ein Beanspruchungszustand berechnet und die sich ergebenden Spannungs- und Verformungskomponenten zweidimensional dargestellt. Ausgewertet wird in dieser Arbeit ausschließlich die Von-Mises-Vergleichsspannung, in die alle Komponenten der Normal- und Scherspannungen eingehen.

Wie im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, ist die kritische Normalkraft im Ritztest von vielen Faktoren abhängig. In der Simulation gehen die Einflussgrößen Schichtdicke, Substrathärte sowie Reibkoeffizient in die Berechnung der Spannungen ein. Anstatt einer kritischen Normalkraft kann für ein Schichtsystem daher eine kritische Spannung am Übergang Schicht/Substrat berechnet werden, die von diesen Einflussfaktoren unabhängig sein sollte.

Eine Einschränkung der Software besteht darin, dass nur eine elastische Verformung der Schichten angenommen wird [Zaw15]. Dadurch entsprechen die berechneten Spannungen möglicherweise nicht der Realität, ein Vergleich verschiedener Belastungszustände ist aber dennoch möglich. Eigenspannungen der Schichten wurden in der Simulation nicht berücksichtigt, da sie von der Software nur als zusätzliche Normalspan-

nungskomponenten parallel zur Oberfläche addiert werden.

Für die Simulation wurden die in Tabelle 4.2 angegebenen Materialwerte angenommen.

Tabelle 4.2: Materialkennwerte für die Simulation mittels FilmDoctor.

Material	Poisson-Zahl	E-Modul in GPa
ta-C	0,202	662 [Sä]
a-C	0,22	320 [Sä]
Tantal	0,34	185 [Rau]
CoCrMo	0,29	220 [Ame]
WC	0,22	650 [Sä]

## 4.8 Eindringhärtemessung

Die Eindringhärte einer Schicht  $H_{IT}$  sowie der elastische Eindringmodul  $E_{IT}$  werden nach DIN EN ISO 14577-4 [DIN17] gemessen. Das Grundprinzip der Messung beruht darauf, dass ein Eindringkörper mit einer Diamantspitze senkrecht auf die Probenoberfläche gedrückt und eine Kraft-Eindringkurve gemessen wird (siehe Abb. 4.5). Dabei wird die Kraft  $F$  des Eindringkörpers auf die Probe zunächst bis zu einer maximalen Prüfkraft  $F_{max}$  erhöht und dann wieder zurückgenommen. Währenddessen wird kontinuierlich die Eindringtiefe  $h$  gemessen. Die Schicht wird dabei sowohl elastisch als auch plastisch verformt, weshalb nach der Messung ein sichtbarer Eindruck der Prüfspitze zurückbleibt. Die Eindringhärte kann in erster Näherung aus der maximal verwendeten Prüfkraft  $F_{max}$  und der projizierten Kontaktfläche zwischen Eindringkörper und Probe  $A_P$  bestimmt werden:

$$H_{IT}[MPa] = \frac{F_{max}}{A_P} \quad (4.5)$$

Für die genaue Bestimmung sind jedoch Korrekturfaktoren für die Prüfspitzengeometrie und das Ausmaß der plastischen Verformung nötig. Neben der Eindringhärte und dem elastische Eindringmodul kann aus der Messung auch der Anteil an elastischer Eindringarbeit an der gesamten Eindringarbeit  $\eta_{IT}$  bestimmt werden. Die Messungen in diesem Bericht wurden mit dem Ultra-Nanohärtemessgerät UNHT<sup>3</sup> der Firma Anton Paar und einem Prüfkörper mit Berkovich-Geometrie durchgeführt.

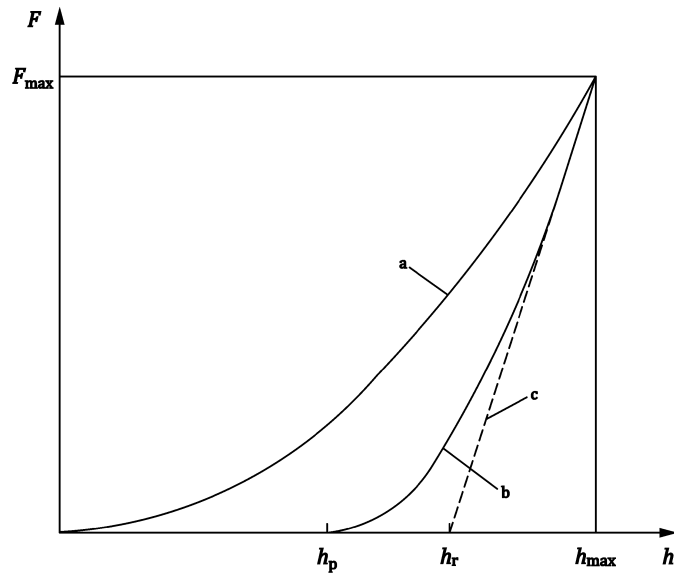


Abbildung 4.5: Kraft-Eindringkurve einer Härtemessung [DIN15].

## 4.9 Röntgenbeugung (XRD)

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (engl. x-ray diffraction - XRD) kann die Kristallorientierung und die Phase von Materialien bestimmt werden. Treffen Röntgenstrahlen auf die Elektronen einer Atomhülle, so werden die Elektronen zu Schwingungen angeregt und senden elektromagnetische Wellen der gleichen Wellenlänge aus. Die Gitterabstände der Atome in Kristallen  $d_K$  liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Deshalb kann es unter bestimmten Einstrahlwinkeln der Röntgenstrahlung auf den Kristall zu konstruktiver Interferenz kommen. Die Bedingung ist, dass der Gangunterschied zweier an einer Gitterebene gebeugter Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches  $m$  der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt (Bragg-Bedingung, vgl. Abb. 4.6) [Mas11]:

$$2 \cdot d_K \cdot \sin(\theta) = m \cdot \lambda \quad (4.6)$$

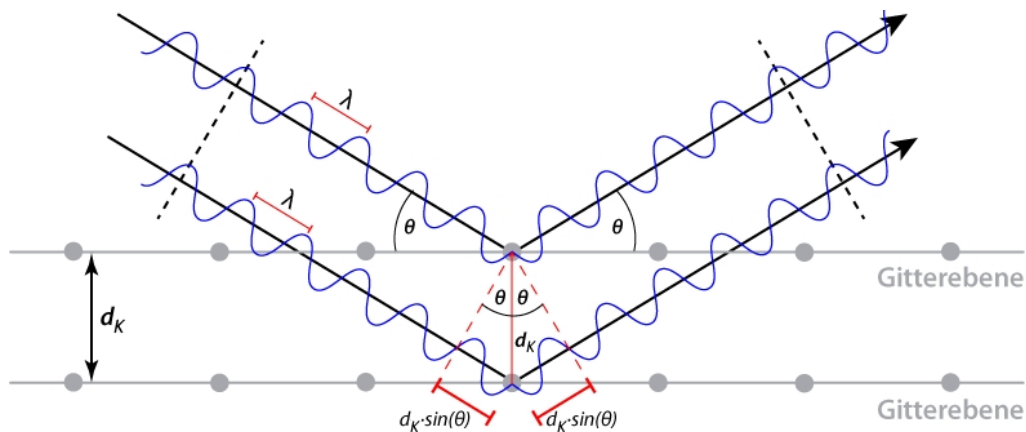


Abbildung 4.6: Skizze zur Ableitung der Bragg-Bedingung [Lud].



Durch einen regelmäßigen Kristall können mehrere Scharen von parallelen Ebenen (Netzebenen) gelegt werden, auf denen stets alle Punkte des Gitters liegen. Die Orientierung dieser Netzebenen im Raum wird durch die Miller-Indices  $hkl$  beschrieben, die aus den Schnittpunkten der Netzebenen mit dem Koordinatensystem des Translationsgitters<sup>2</sup> berechnet werden.

Zur Analyse der Kristallstruktur wird die am Kristall reflektierte Strahlung winkelabhängig mit einem Diffraktometer gemessen. Die Proben wurden extern am Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme ENAS mit einem „SmartLab“ der Fa. Rigaku untersucht. Es wurden eine 9 kW Cu-Drehanode ( $\lambda = 0,15405$  nm) und eine Parallelstrahl-optik mit Linienfokus (10 mm x 1 mm) verwendet.

## 4.10 Oberflächenspannung und Oberflächenreinheit

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Substraten ist die Verwendung von Testtinten. Da ein direkter Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und dem Reinheitsgrad der Oberfläche besteht, werden Testtinten zur Analyse der Fettfreiheit von Oberflächen und damit zur Qualitätssicherung vor der Beschichtung verwendet. Auf die zu prüfende Oberfläche werden Testtinten mit definierter Oberflächenspannung mit einem Pinsel aufgebracht. Bleibt die Oberfläche für zwei Sekunden mit der Testtinte benetzt, so entspricht die Oberflächenspannung der Probe mindestens dem Wert der Testtinte. Zieht sich die Testtinte dagegen zusammen, so ist die Oberflächenspannung der Probe entsprechend kleiner. Ab einer Oberflächenspannung von über 40 mN/m gelten Proben als sauber [Fis]. Verwendet wurden Testtinten der Fa. arcotest GmbH.

Die Oberflächenspannung kann zudem über eine Kontaktwinkelmessung nach DIN 55660-2 [DIN11] ermittelt werden. Dazu wird ein Flüssigkeitstropfen auf der Probenoberfläche abgesetzt und seitlich betrachtet. Die Form des Tropfens kann durch einen Polynomfit angenähert und der Kontaktwinkel  $\Theta_C$  zwischen Tropfen und Probenoberfläche gemessen werden (vgl. Abb. 4.7). Der Kontaktwinkel wird von einem vektoriellen Gleichgewicht bestimmt. Entlang der Festkörperoberfläche wirken sich die Oberflächenenergien des Festkörpers  $\sigma_S$  und der fest-flüssig-Grenzfläche  $\sigma_{SL}$  entgegen. Tangential an der Tropfenoberfläche entlang wirkt die Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_L$ . Dieses Gleichgewicht lässt sich über die Young-Gleichung ausdrücken [Dat]:

$$\sigma_L \cdot \cos(\Theta_C) = \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (4.7)$$

Zur Bestimmung der Festkörper-Oberflächenspannung müssten die Kontaktwinkel von mindestens zwei Testflüssigkeit gemessen werden. Für diesen Bericht wurde jedoch nur eine qualitative Analyse der Benetzbarkeit mit Leitungswasser durchgeführt. Verwendet wurde das Messgerät „OCA 15EC“ von DataPhysics und ein Flüssigkeitsvolumen von 2  $\mu$ l pro Tropfen.

<sup>2</sup> Translationsgitter: Gitter, das durch Translation der Elementarzelle aufgespannt wird

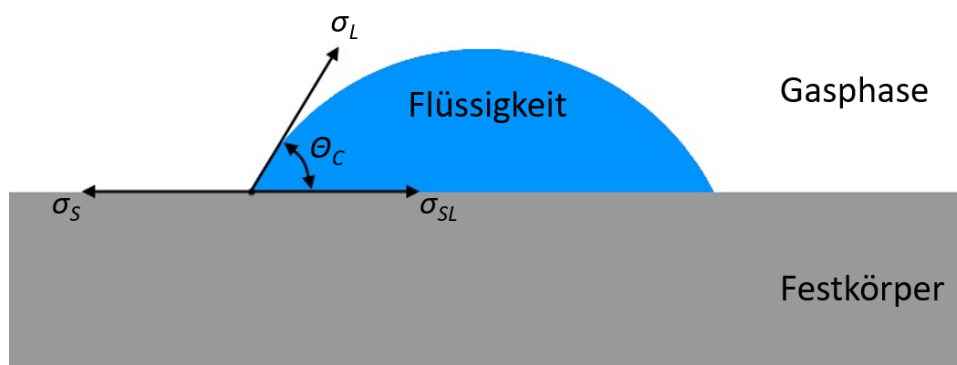


Abbildung 4.7: Skizze zur Kontaktwinkelmessung.

## 5 Experimenteller Aufbau und Schichtherstellung

### 5.1 Anlagenaufbau

#### 5.1.1 Laser

Als Laserquelle für den Materialabtrag wurde der gepulste KrF Excimerlaser „LEAP 150K“ der Firma Coherent verwendet. Die Kenndaten des Lasers sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Für eine bessere Fokussierbarkeit wurde der Laser mit einem instabilen Resonator betrieben. Über einen laserinternen Energiemonitor kann die mittlere Laserpulsenergie überwacht werden. Diese blieb während der Beschichtung um weniger als  $\pm 1$  mJ konstant. Das rechteckige Laserstrahlprofil des LEAP-Lasers (siehe Abb. 5.1a) besitzt eine gaußförmige Intensitätsverteilung in der kurzen Achse und ein top-hat Profil in der langen Achse. Der Laserstrahl wurde mittels 7 Umlenkspiegeln über eine Distanz von ca. 12 m in die Beschichtungskammer geführt. Zur Fokussierung des Laserstrahls wurde eine plankonvexe Linse mit einer Brennweite von  $f = 740$  mm genutzt. Abbildung 5.1b zeigt das Laserstrahlprofil direkt vor der Linse. Auf der Strecke zwischen Laserausgang und Fokussierlinse gehen ca. 45 % der Laserpulsenergie durch Streueffekte und Absorption an den Umlenkspiegeln verloren.

Tabelle 5.1: Spezifikationen des verwendeten Excimer-Lasers LEAP 150K von Coherent für einen stabilen Resonator [Coh].

Wellenlänge $\lambda$	248 nm
Max. Repetitionsrate $f_P$	150 Hz
Max. Pulsenergie $E_P$	1000 mJ
Max. Leistung $P$	150 W
Pulsdauer FWHM $t_H$	$(32 \pm 5)$ ns
Strahlabmessung FWHM	$(32 \pm 3,5 \times 13 \pm 4)$ mm <sup>2</sup>
Max. Strahldivergenz	$(4,5 \times 1,5)$ mrad <sup>2</sup>

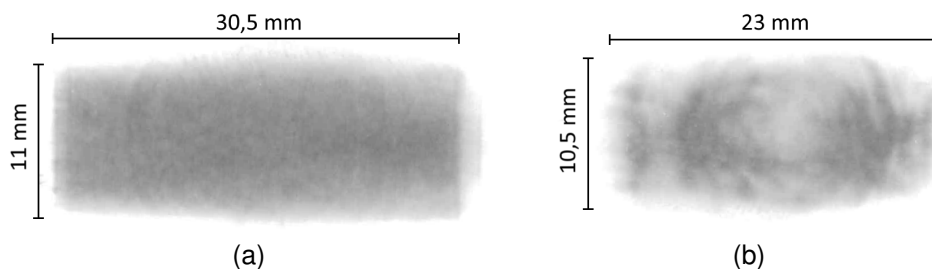


Abbildung 5.1: Strahlgeometrie des Laserstrahls auf Thermopapier bei einer laserinternen Pulsenergie von 560 mJ: (a) am Laserausgang. (b) direkt vor der Fokussierlinse.

### 5.1.2 Beschichtungsanlage

Die PLD-Beschichtungsanlage der Firma Creavac besteht aus drei, durch Schleusen getrennte Vakuumkammern (siehe Abb. 5.2). In der Load-Lock Kammer können bis zu zehn 4-Zoll Substrate gelagert werden. Diese Kammer ermöglicht das schnelle Wechseln von Substraten, ohne eine Belüftung der Beschichtungskammer. Die zweite Kammer (Transferkammer) verbindet die Load-Lock Kammer mit der Beschichtungskammer und ist mit einem Roboterarm ausgestattet (Fa. Adenso), der die Substrate zwischen den Kammern transferiert. Der interne Aufbau der Beschichtungskammer ist in Abbildung 5.3 skizziert. Der Substrathalter kann in x-, y- und z-Richtung bewegt werden und ist zusätzlich heizbar. Unter dem Substrathalter befindet sich der Targethalter, der bis zu 10 verschiedene Targets aufnehmen kann. Durch ein Planetengetriebe können die Targets gewechselt und auf einer Kreis- oder Spiralbahn bewegt werden. Der Laserstrahl trifft unter einem Winkel von ca. 45° auf das Target und passiert dabei ein Einkoppelfenster, sowie ein rotierendes Quarzglas-Fenster (QF). Das QF ist durch eine Blende geschützt, sodass es nur in geringem Maße durch ablatierte Teilchen beschichtet wird. Das Substrat lässt sich mit einer KDC 40-Ionenquelle, Target sowie QF mit einer KDC 10-Ionenquelle durch einen Argonionen-Beschuss reinigen. Die Softwaresteuerung der Anlage stammt von der Fa. AIS Automation Dresden GmbH.

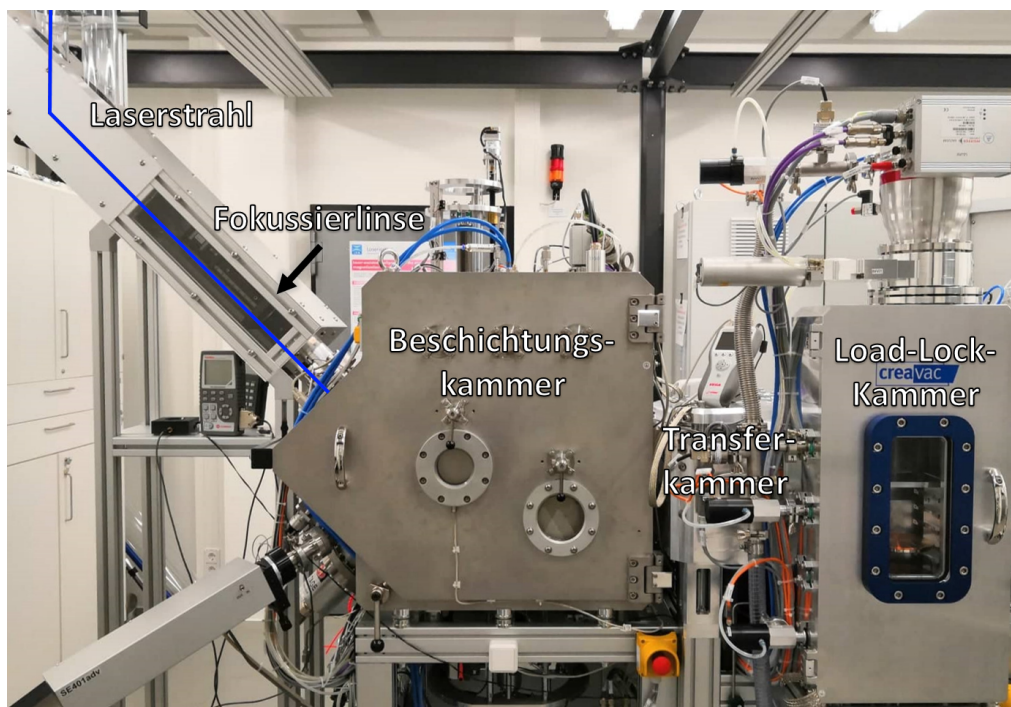


Abbildung 5.2: Mehrkammer-Beschichtungsanlage inklusive Strahlengang.

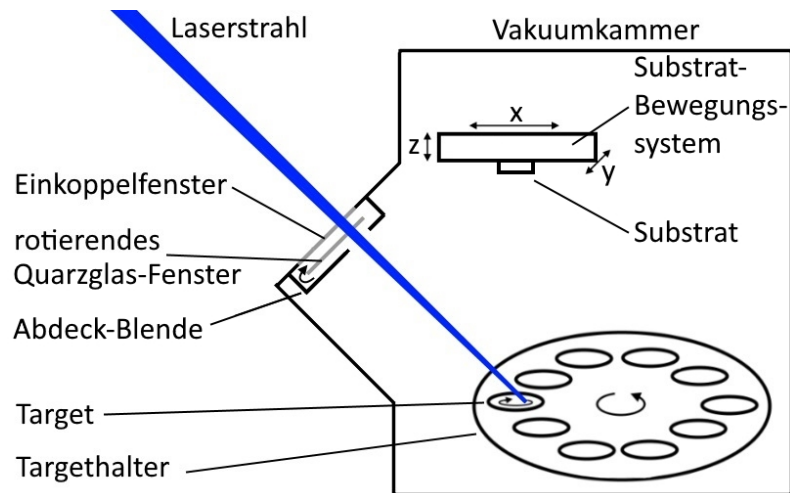


Abbildung 5.3: Skizze der Beschichtungskammer.

## 5.2 Bestimmung der Laserpulsfluenz

Die Laserpulsfluenz  $H$  wird aus dem Laserstrahlquerschnitt  $A$  auf dem Target und der Laserpulsenergie  $Q$  berechnet.

$$H = \frac{Q}{A} \quad (5.1)$$

Eine Angabe des mittleren Laserstrahlquerschnitts kann erfolgen, indem die Gaußsche Breite des Strahlprofils bestimmt wird. Das Strahlprofil des Lasers weist entlang der langen Achse  $L$  ein annähernd top-hat förmiges Intensitätsprofil auf. Entlang der kurzen Achse  $x$  ist die Intensität resp. die Laserpulsfluenz  $H$  dagegen gaußförmig verteilt:

$$H(x) = H_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{x_G}\right)^2} \quad (5.2)$$

$x_G$  ist die halbe Gaußsche Breite, in welcher die Laserpulsfluenz auf das 1/e-fache von  $H_0$  abgefallen ist. Da die Fluenz als Energie pro Fläche definiert ist, kann andersrum auch formuliert werden:

$$Q = H_0 \cdot A = L \cdot H_0 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{x}{x_G}\right)^2} dx \quad (5.3)$$

$$\Rightarrow Q = H_0 \cdot L \cdot x_G \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

Wird der Laserstrahl fokussiert, bleibt das Intensitätsprofil weitgehend erhalten. Zur Bestimmung von  $x_G$  kann daher ein Abtragsversuch auf PMMA durchgeführt werden. Dabei wird eine Messreihe erstellt, bei welcher die Laserpulsenergie verändert wird. Die lange Seite des Abtrages  $L$  sollte sich in ihrer Abmessung nicht ändern, während sich die kurze Seite mit abnehmender Pulsenergie verkleinert, da die Laserpulsfluenz an den Randbereichen des Gaußprofils unter die Schwellfluenz sinkt. Die Schwellfluenz  $H_s$  eines Materials hängt mit der messbaren Breite des Abtrages  $2 \cdot x_s$  folgendermaßen

Ben zusammen:

$$H_S = H_0 \cdot e^{-\left(\frac{x_S}{x_G}\right)^2} \quad (5.5)$$

Daraus ergibt sich für die Laserpulsenergie:

$$Q = H_S \cdot L \cdot x_G \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\left(\frac{x_S}{x_G}\right)^2} \quad (5.6)$$

bzw.:

$$\ln(Q) = \left(\frac{x_S}{x_G}\right)^2 + \ln\left(H_S \cdot L \cdot x_G \cdot \pi^{\frac{1}{2}}\right) \quad (5.7)$$

Die Laserpulsenergie  $Q$  und  $x_S$  sind messbare Größen. Wird bei einer Messserie die Laserpulsenergie in Abhängigkeit von  $x_S^2$  aufgetragen, ergibt sich eine Gerade mit dem Anstieg  $m = \frac{1}{x_G^2}$ . Somit kann aus Gleichung 5.4 die Laserpulsfluenz für eine bestimmte Laserpulsenergie bestimmt werden:

$$H_0 = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{L \cdot x_G \cdot \pi^{\frac{1}{2}}} = \frac{Q}{L \cdot \sqrt{\frac{1}{m}} \cdot \pi^{\frac{1}{2}}} \quad (5.8)$$

Für die Messserie wurde für jede Linsenstellung die Laserpulsenergie des Lasers in 40 mJ Schritten zwischen 540 mJ und 860 mJ variiert. Bei der Laserausgangsenergie von 660 mJ wurde die Laserpulsenergie vor und in der Vakuumkammer gemessen und damit der Transmissionsgrad der Einkoppelfenster zu 68,2% bestimmt. Bei allen weiteren Ausgangsenergien wurde die Pulsenergie vor der Kammer gemessen und über den Transmissionsgrad die für den Abtrag nutzbare Energie  $Q$  in der Kammer berechnet. Als Target wurde PMMA verwendet, auf welchem sich Länge  $L$  und Breite  $2 \cdot x_S$  des Abtrags mit einem Lichtmikroskop gut vermessen lassen. Die sich ergebenden Laserstrahlquerschnitte und die zugehörige Laserpulsfluenz bei einer kammerinternen Laserpulsenergie von 265 mJ sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Zudem sind exemplarisch Bilder einzelner Laserpulsabträge auf PMMA eingefügt. Bei Linsenpositionen ab 100 mm aufwärts weicht das Strahlprofil zunehmend von seiner rechteckigen Form ab und teilt sich in drei getrennte Bereiche auf. Aus diesem Grund wurden keine Linsenpositionen über 100 nm genutzt, was den nutzbaren Laserstrahlquerschnitt auf ein Minimum von 1,9 mm<sup>2</sup> beschränkt.

Bei geringen Laserpulsfluenzen zeigt sich auf PMMA ein entlang der langen Strahlachse zweigeteilter Laserpulsabtrag (siehe Abb. 5.5). Beim Laserpulsabtrag von Chrom mit einer Laserpulsfluenz von 2,6 J/cm<sup>2</sup> konnte entsprechend eine zweiteilige Plasmafackel beobachtet werden. Das Intensitätsprofil des fokussierten Laserstrahls entlang der langen Strahlachse entspricht real keinem idealen top-hat-Profil.

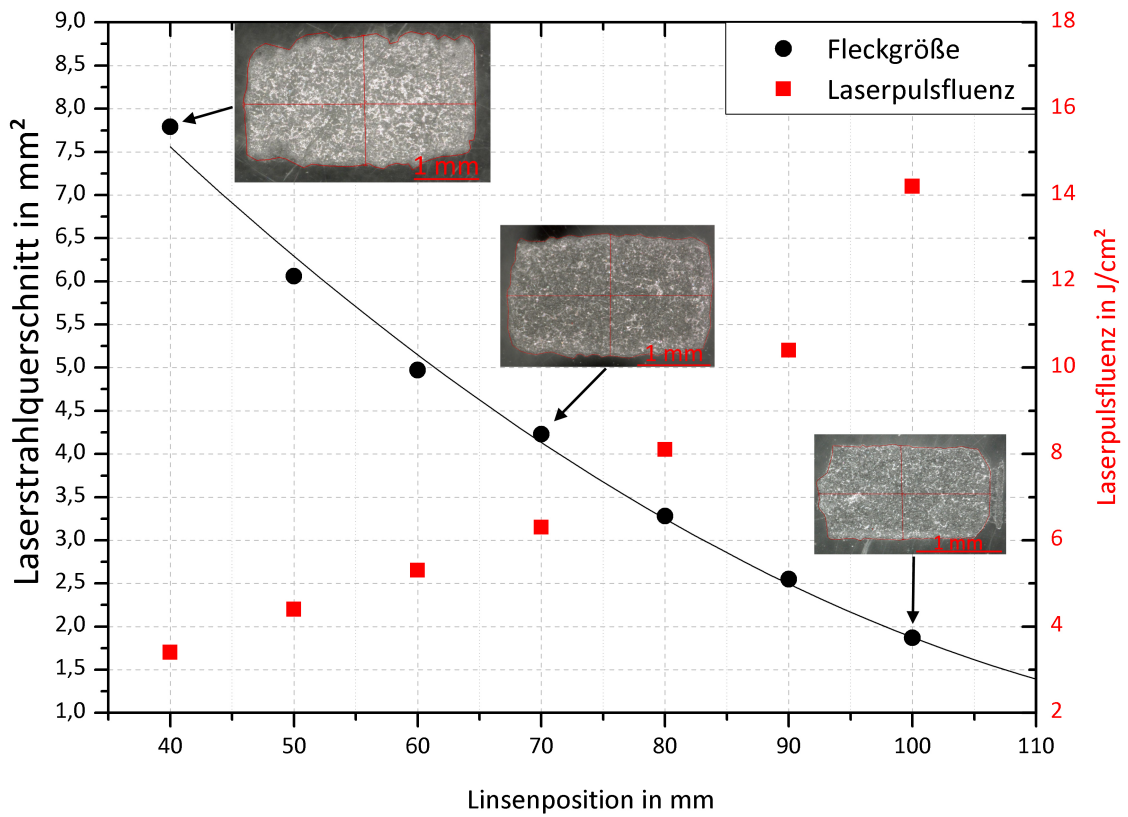


Abbildung 5.4: Über die Gaußsche Breite ermittelte Laserstrahlquerschnitte und Laserpulsfluenz (bei  $E_{P, \text{kammerintern}} = 265 \text{ mJ}$ ) in Abhängigkeit von der Linsenposition.

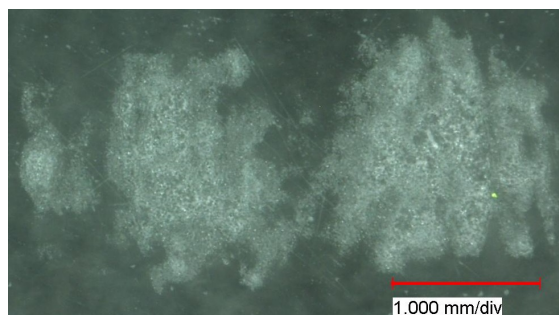


Abbildung 5.5: Einzelpulsabtrag auf PMMA bei einer Laserpulsfluenz von  $H = 1,9 \text{ J/cm}^2$ .

### 5.3 Materialeigenschaften der Substrate und Targets

Als Substrate wurden die Materialien Silizium, Wolframcarbid, CoCrMo und Stahl untersucht. Die genaueren Eigenschaften sind nachfolgend beschrieben:

- **Silizium:** Kristallorientierung: (111).  
0,5 mm dicke Wafer mit den Abmessungen 30 mm x 10 mm.  
Oberflächenrauheit:  $Ra = 2$  nm,  $Sq = 2$  nm.
- **Wolframcarbid:** Carbidur 933: mittelgroße Körnung mit einem Kobalt-Bindungsanteil von 6,7 % [Car].  
Zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 1 mm.  
Oberflächenrauheit:  $Ra = 21 \pm 6$  nm,  $Sq = 12 \pm 1$  nm.
- **CoCrMo:** Massenanteil der Hauptbestandteile: Co > 58 %, Cr > 26 %, Mo > 5%.  
Die genaue Zusammensetzung ist in DIN ISO 5832-12 beschrieben.  
Zylindrische Probe mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Dicke von 3 + 2 mm.  
Oberflächenrauheit:  $Ra = 14 \pm 3$  nm,  $Sq = 9 \pm 1$  nm.
- **Stahl:** D2-Stahl 1.2379 (X155CrVMo12-1). Kaltarbeitsstahl mit einem Kohlenstoffanteil von 1,55%.  
Viertel einer zylindrischen Probe mit einem Radius von 20 mm und einer Dicke von 3 mm.  
Oberflächenrauheit:  $Ra = 12 \pm 2$  nm,  $Sq = 16 \pm 2$  nm.

Die verwendeten Targets sind zylindrische Scheiben mit einem Durchmesser von 50 mm mit Ausnahme von Wolframcarbid ( $D_T = 40$  mm). Die Hersteller und Reinheitsgrade der Targets sind, soweit bekannt, in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Übersicht über die verwendeten Targets.

Target	Hersteller	Reinheit / Spezifikation
Kohlenstoff - C	Tokai Carbon	G347S
Tantal (gesintert) - Ta-E	EVOCHEM Advanced Materials GmbH	99,5 %
Tantal (geschmolzen) - Ta-L	Kurt J. Lesker Company	99,95 %
Wolframcarbid - WC	Platit AG	k.A.
Chrom - Cr	Kurt J. Lesker Company	99,95 %
Wolfram - W	Kurt J. Lesker Company	99,95 %
Tantalcarbid - TaC	Kurt J. Lesker Company	99,5 %



## 5.4 Reinigungsprozess

Alle Substrate haben vor der Beschichtung einen chemischen Reinigungsprozess durchlaufen. Die Proben wurden nacheinander für je 4 Minuten in Ultraschallbädern aus Ethanol (70°C), Natronlauge (70°C) und destilliertem Wasser (Raumtemperatur) gereinigt. Nach dem Einbau in den Probenhalter wurden die Substrate mit einem in Ethanol getränkten Tuch abgewischt und letzte Staubkörner direkt vor dem Einbau in die Vakuumkammer mit Druckluft entfernt. In der Beschichtungskammer wurden die WC-, CoCrMo- und Stahl-Substrate direkt vor der Beschichtung jeweils eine Minute mittels Argon-Ionenbeschuss vorbehandelt (Ionenquelle KDC 40,  $I_B = 20 \text{ mA}$ ). Dieser Beschuss mit Argonionen trägt einige Nanometer der Substratoberfläche ab und dient der Reinigung und Oberflächenaktivierung. Die Silizium-Substrate wurden nur für 15 Sekunden mittels Ionenbeschuss gereinigt.

## 5.5 Schichtherstellung

Nach der chemische Reinigung wurden die Proben in einen Substrathalter eingespannt und mit einer Maske fixiert, die ca. einen Millimeter am Rand der Proben abdeckt. Einige WC und CoCrMo-Substrate wurden für mehrere Schichten verwendet indem mittels Maskierung jeweils nur ein Viertel/eine Hälfte beschichtet wurde. Bei Versuchen unter Variation der Substrattemperatur (Kap. 6.5.4) wurde die Temperatur direkt an der Substratoberfläche mit einem Kontaktthermometer gemessen. Der Heizdraht der Anlage kann bis auf 500°C geheizt werden. Aufgrund von bestehenden Wärmeverlusten an Materialübergängen konnte auch nach einer Stunde Heizdauer eine Substrattemperatur von maximal 300°C erreicht werden. Der Basisdruck zu Beginn der Beschichtung war stets kleiner als  $8 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Bei einer Laserpulsenergie von  $E_P = 560 \text{ mJ}$  wurde die verbleibende Laserpulsenergie in der Beschichtungskammer mit einem internen Energiemonitor (Vega von Ophir, Sensor: PE50BF-C) bei einer Repetitionsrate von  $f_P = 5 \text{ Hz}$  gemessen. Die externe Laserpulsenergie zwischen Linse und Kammer wurde mit einem zweiten Energiemonitor (FieldMaxII-TOP von Coherent, Sensor: PM150-50XC) bei einer Repetitionsrate von  $f_P = 10 \text{ Hz}$  gemessen. Daraus lässt sich der Transmissionsgrad des Einkoppelfensters und des QF berechnen. Bei höheren Laserpulsenergien wurde der interne Messkopf aufgrund einer Zerstörschwelle bei Laserpulsfluenszen über  $H = 0,8 \text{ J/cm}^2$  [Oph] nicht genutzt, sondern die kammerinterne Energie aus dem Transmissionsgrad ermittelt. Die Laserpulsfluenz wurde maßgeblich über die Variation der Linsenposition resp. den Laserstrahlquerschnitt auf dem Target geregelt. Feinadjustierungen der Laserpulsfluenz wurden über eine Nachregelung der Laserpulsenergie vorgenommen. Alle Schichten wurden mit den in Tabelle 5.3 aufgeführten, allgemeinen Parametern abgeschieden. Eine Übersicht über die genutzten Laserpulsfluenszen und die entsprechenden Laserstrahlquerschnitte sowie kammerinternen Laserpulsenergien ist in Tabelle 5.4 zu finden. Weitere Parameter der einzelnen Probenserien sind in

den entsprechenden Ergebnis-Kapiteln notiert. Sofern nicht anders erwähnt, wurden die Schichten bei Raumtemperatur abgeschieden. Das Substrat wurde mittig über dem Punkt der Targetablation positioniert und es fand keine Relativbewegung zwischen der Ablationsfackel und dem Substrat statt. Bei der Abscheidung von Kohlenstoffschichten fand nach einer erzielten Schichtdicke von ca. 500 nm auf der Substratoberfläche eine Ionenreinigung des QF statt (Ionenquelle KDC 10,  $I_B = 10$  mA,  $t = 5$  min), um eine Reduzierung der kammerinternen Laserpulsfluenz während der Beschichtung zu minimieren. Vor dieser Reinigung des QF wurde das Substrat in die Transferkammer geschleust, um es vor einer Verunreinigung mit abgetragenem Material des QF zu schützen. Der Transmissionsgrad des QF sank ab dem Start der Beschichtung bis zur Reinigung des QF um durchschnittlich 12,5%. In dieser Arbeit sind jeweils die Laserpulsfluenzen zu Beginn des Beschichtungsvorganges angegeben. Ist beispielsweise eine Laserpulsfluenz von  $H = 12$  J/cm<sup>2</sup> angegeben, so liegt die wahre Laserpulsfluenz aufgrund des sinkenden Transmissionsgrades des QF zwischen  $H = 12$  J/cm<sup>2</sup> und  $H = 10,5$  J/cm<sup>2</sup>. Schichtsysteme werden im Weiteren vom Substrat ausgehend nach dem Muster Substrat / 1. Schicht ( $d, H$ ) / 2. Schicht ( $d, H$ ) angegeben, mit der jeweiligen Schichtdicke  $d$  und der Laserpulsfluenz  $H$ .

Tabelle 5.3: Allgemeine Abscheidungsparameter aller Schichten.

Target-Substratabstand $D_{TS}$	10 cm
Targetbewegung	Spiralbahn mit $R_T = 20$ mm; $v_t = 10$ mm/s; $s = 0,4$ mm <sup>1</sup>
Rotationsgeschwindigkeit des QF $v_{QF}$	50 °/s
Repetitionsrate $f_P$	50 Hz

<sup>1</sup>  $R_T$ : Maximaler Radius der Spiralbahn

$v_t$ : Tangentialgeschwindigkeit

$s$ : Spiralwindungsabstand

Tabelle 5.4: Verwendete Laserpulsfluenzen  $H$  mit den entsprechenden Laserstrahlquerschnitten  $A$  und kammerinternen Laserpulsenergien  $E_{P,int}$ .

$H$ in J/cm <sup>2</sup>	2,6	3,6	4	5	6	8	10	12	14
$A$ in mm <sup>2</sup>	8	7	6,1	4,5	4	2,9 - 3,3	2,35 - 2,5	2,0 - 2,15	1,9
$E_{P,int}$ in mJ	210	252	244	226	240	233 - 262	235 - 250	240 - 258	266

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Voruntersuchungen

#### 6.1.1 Einflussgrößen beim Ritztest

##### Auswahl des Indenterradius mittels Simulation

Eine Simulation des Belastungszustandes (vgl. Kap. 4.7) kann bei der Wahl des richtigen Indenterradius für den Ritztest helfen. Je nach Indenterradius und verwendeter Normalkraft werden die maximalen Von-Mises-Spannungen entweder im Schichtsystem oder tief im Substrat erzeugt. Da mittels Ritztest die Haftung des Schichtsystems auf dem Substrat ermittelt werden soll, ist ein Spannungsmaximum an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat wünschenswert [Ant]. Abbildung 6.1 zeigt, dass das Spannungsmaximum (dargestellt durch einen schwarzen Punkt) im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm)/ta-C (2  $\mu\text{m}$ ) bei Verwendung eines Indenterradius von 50  $\mu\text{m}$  im untersuchten Normalkraft-Bereich  $F_N$  (1 N bis 6 N) stets am Übergang zwischen Schicht und Substrat liegt. Bei Verwendung eines Indenterradius von 200  $\mu\text{m}$  wird das Spannungsmaximum dagegen mit steigender Normalkraft in das Substrat verlagert (siehe Abb. 6.2).

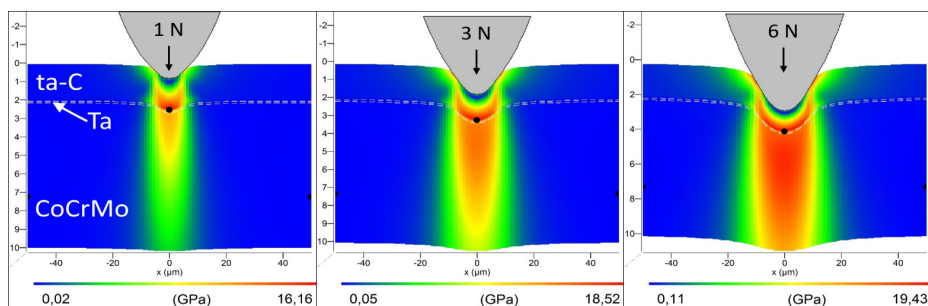


Abbildung 6.1: Simulation der Von-Mises-Spannungen im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm)/ta-C (2  $\mu\text{m}$ ) bei einem Ritztest ( $R_{\text{ind}} = 50 \mu\text{m}$ ).

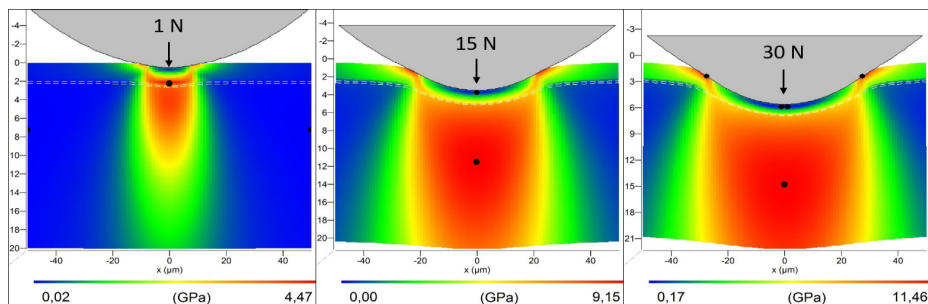


Abbildung 6.2: Simulation der Von-Mises-Spannungen im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm)/ta-C (2  $\mu\text{m}$ ) bei einem Ritztest ( $R_{\text{ind}} = 200 \mu\text{m}$ ).

Bereits ab einer Normalkraft von  $F_N = 1,7 \text{ N}$  liegt das Spannungsmaximum nicht mehr an der Schichtgrenze, sondern im Substrat. Zudem wird mit einem Indenterradius von  $200 \mu\text{m}$  ein wesentlich größeres Substratvolumen belastet. Bei einer Belastung über die Fließgrenze des Substrates hinaus, tritt eine plastische Verformung des Substrates auf. Diese plastische Verformung kann zu einem Schichtversagen führen, da die Schicht nicht mehr ausreichend gestützt wird. Dabei ist allerdings keine genaue Aussage über die Haftfestigkeit möglich.

Bei Schichten mit  $d = 2 \mu\text{m}$  liegt das Spannungsmaximum bei der Simulation eines Indenterradius von  $50 \mu\text{m}$  stets näher an der Schichtgrenze zwischen Substrat und Schichtsystem als bei Verwendung eines Indenterradius von  $200 \mu\text{m}$ , auch wenn die ta-C Schicht durch eine weichere a-C Schicht oder das CoCrMo-Substrat durch ein härteres Substrat (bspw. WC) substituiert wird. Basierend auf der dargelegten Vorbe-trachtung, wurden alle Proben mit einem Indenterradius von  $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$  auf ihre Haftfestigkeit hin untersucht. In ausgewählten Fällen wurde zum Vergleich auch ein Indenterradius von  $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$  verwendet.

### Einfluss des Indenter-Gebrauchszustandes auf die Messung

Beim Ritztest hat der Gebrauchszustand des Indenters einen erheblichen Einfluss die Höhe der kritischen Normalkräfte  $L_c$ , die zum Schichtversagen führen. In den Abbildungen 6.3a und 6.3b ist eine mikroskopische Aufnahme eines abgenutzten Indenters ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) mit der entsprechenden Ritzspur bis  $F_N = 6 \text{ N}$  auf dem Schichtsystem CoCrMo/Ta ( $100 \text{ nm}$ )/ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ) dargestellt. Vergleichend ist eine Ritzspur auf der gleichen Probe mit einem neuwertigen Indenter abgebildet (Abb. 6.3d). Die Mikroskopie des abgenutzten Indenters zeigt, dass eine Flanke an der Spitze abgebrochen ist. Dadurch wirkt im Ritztest eine kleinere Indenter-Kontaktfläche auf das Schichtsystem, wodurch eine höhere Druckbelastung ausgeübt wird. Die kritische Normalkraft für ein adhäsives Versagen der Schicht liegt mit diesem Indenter bei  $L_{c3} = 3,5 \text{ N}$ . Mit einem neuwertigen Indenter wird ein adhäsives Versagen dagegen erst bei  $L_{c3} = 5,8 \text{ N}$  erreicht.

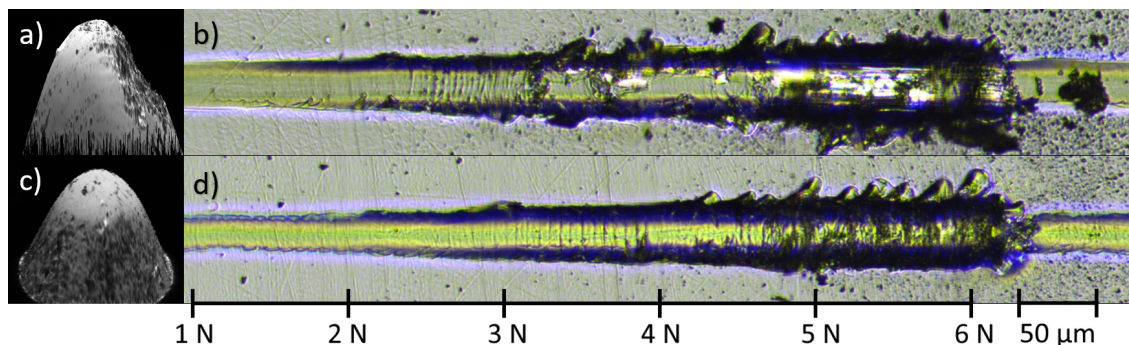


Abbildung 6.3: Vergleich von abgenutztem und neuwertigem Ritztestindenter ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) auf dem Schichtsystem CoCrMo/Ta ( $100 \text{ nm}$ )/ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ). (a) Mikroskopie der abgenutzten Indenternadel mit sichtbarer Abplattung. (b) Ritztest mit abgenutztem Indenter. (c) neuwertige Indenternadel. (d) Ritztest mit neuwertigem Indenter.

## 6.1.2 Untersuchung der Substratvorbehandlung

### Einfluss der Substratreinigung auf die Oberflächenspannung

Der Einfluss der einzelnen Reinigungsschritte auf die Oberflächenspannung der Substrate (vgl. Kap 5.4) wurde nach jedem Reinigungsschritt durch eine Kontaktwinkelmessung (vgl. Kap 4.10) auf einem CoCrMo-Substrat getestet. In Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung mit Leitungswasser für jeden Reinigungsschritt dargestellt. Ein kleiner Kontaktwinkel indiziert eine gute Benetzbarkeit mit Wasser und eine hohe Oberflächenspannung. Die CoCrMo-Substrate waren zu Beginn teilweise mit Vaseline bedeckt, die dem Korrosionsschutz dienen sollte. Daher wurde bei einem trocken abgewischtem Substrat ein großer Kontaktwinkel gemessen, der die Oberfläche als hydrophob charakterisiert. Nach der Reinigung mit der chemischen Reinigungsstrecke waren die Wassertropfen beim Berühren der Substratoberfläche sofort zerlaufen, was für eine sehr hohe Oberflächenreinheit spricht. Weitere Reinigungsschritte haben den Kontaktwinkel wieder erhöht. Es zeigte sich, dass der Kontaktwinkel nach einem Ionenbeschuss unter  $40^\circ$  lag, egal wie lange der Ionenbeschuss erfolgte. Ein anschließendes Abwischen mit einem trockenen oder in Ethanol getränktem Tuch erhöhte den Kontaktwinkel wieder.

Mit den Testtinten wurde nach der chemischen Reinigungsstrecke und nach jedem folgenden Schritt eine Oberflächenspannung von mehr als  $56 \text{ mN/m}$  gemessen, was für einen sehr hohen Reinheitsgrad spricht.

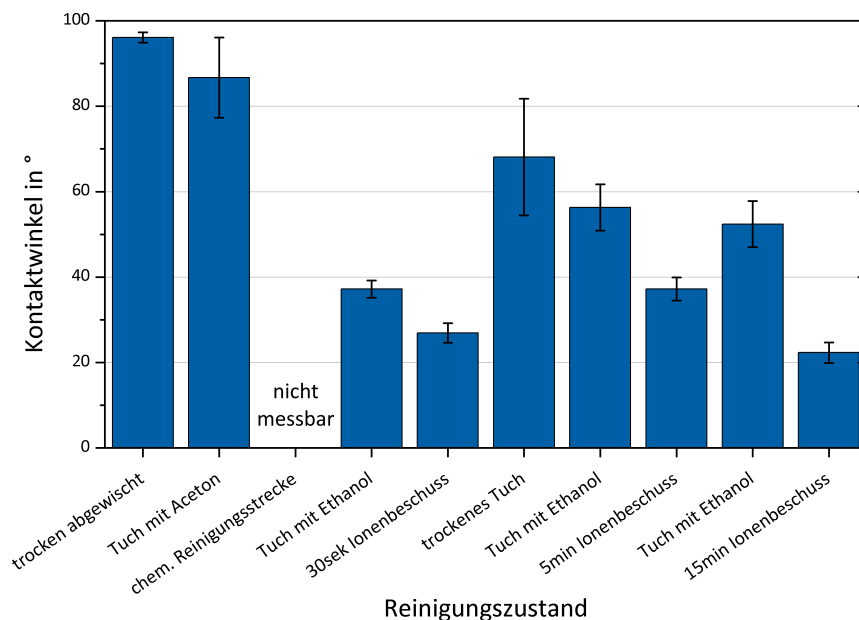


Abbildung 6.4: Kontaktwinkelmessung von Wassertropfen auf einem CoCrMo-Substrat in aufeinander folgenden Reinigungsschritten. Mittelwerte aus je fünf Messungen.

### Einfluss der Dauer des Ionenbeschusses auf die Schichthaftung

Um zu prüfen, ob die Dauer der Substratreinigung mittels Ar-Ionenbeschuss einen Einfluss auf die Schichthaftung hat, wurden zwei Proben zum Vergleich erstellt. Auf dem gleichen CoCrMo-Substrat wurde zunächst eine Substrathälfte für 30 Sekunden mittels Ionenbeschuss gereinigt und mit 100 nm Tantal und 2  $\mu\text{m}$  ta-C beschichtet. Die andere Substrathälfte wurde dem Ionenstrahl für 15 Minuten ausgesetzt und bei den gleichen Abscheidungsparametern beschichtet. An beiden Proben wurde ein Ritztest vorgenommen, dessen Ritzspur in Abbildung 6.5 gezeigt ist. Wie sich erst später herausgestellt hat, wurde dabei eine abgenutzte Indenternadel genutzt. Beide Proben zeigten ein kohäsives Versagen an den Spurrändern, sowie ein adhäsives Versagen in der Ritzspur bei einer Normalkraft von  $F_N = 3,5 \text{ N}$ . Nach diesem Test wird davon ausgegangen, dass die Dauer der Ionenreinigung keinen entscheidenden Einfluss auf die Haftfestigkeit der ta-C Schicht hat. Die Oberflächenrauheit  $Sq$  der Proben wurde mit  $Sq_{30 \text{ sek}} = 15 \pm 2 \text{ nm}$  bzw.  $Sq_{15 \text{ min}} = 14 \pm 1 \text{ nm}$  gemessen. Eine messbare Aufrauung der Substratoberfläche durch eine längere Ionenreinigung war somit nicht zu verzeichnen.

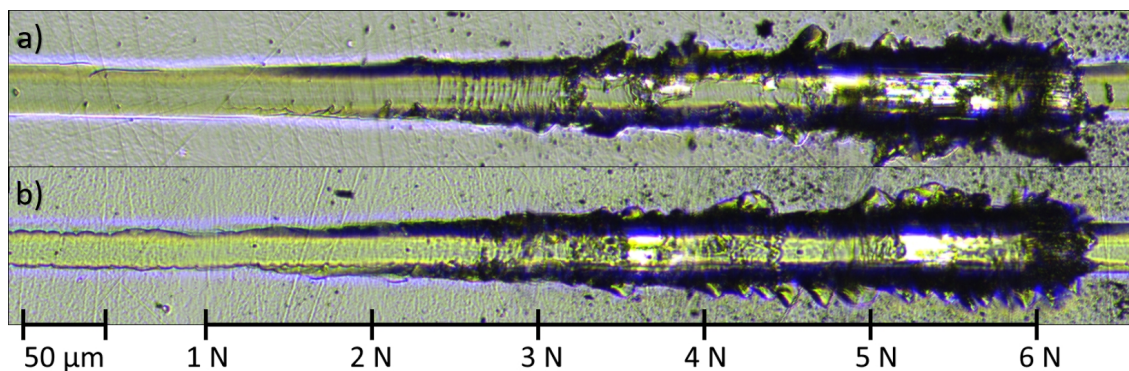


Abbildung 6.5: Vergleich des Einflusses Ionenreinigungs-Prozessdauer auf die Haftfestigkeit des Schichtsystems CoCrMo/Ta (100 nm)/ta-C (2  $\mu\text{m}$ ) im Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ), (a) 30 Sekunden Ionenreinigung, (b) 15 Minuten Ionenreinigung.



## 6.2 Untersuchung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz auf Si-Substraten

### 6.2.1 Schichtaufwachsrate

Alle zu untersuchenden Haftschrift-Materialien wurden zunächst auf Siliziumproben abgeschieden, um die fluenzabhängige Schichtaufwachsrate und die Oberflächenrauheit zu ermitteln. Wie in Abbildung 6.6 dargestellt ist, stieg die Schichtaufwachsrate für alle Haftschriftmaterialien mit steigender Laserpulsfluenz an. Ein nahezu linearer Trend lässt sich erkennen, wenn die Schichtaufwachsrate in Abhängigkeit des verwendeten Laserstrahlquerschnitts (vgl. Tab. 5.4) aufgetragen wird (siehe Abb. 6.7), wobei bei kleineren Laserstrahlquerschnitten eine höhere Schichtaufwachsrate erzielt wurde. Das ist damit zu erklären, dass bei kleineren Laserstrahlquerschnitten eine höhere Laserpulsfluenz erreicht wird. Mit einer höheren Laserpulsfluenz wird die Schwellfluenz des Targets nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ( $H(z) = H_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}$ ) auch noch in größeren Tiefen  $z$  erreicht. Durch den tieferen Materialabtrag wird insgesamt ein größeres Volumen ablatiert.

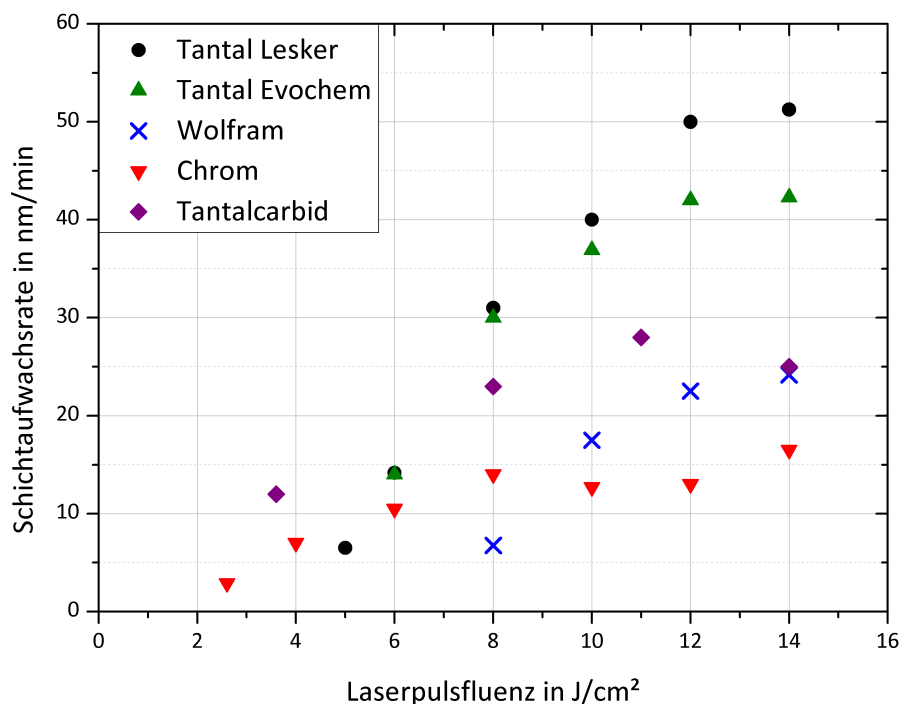


Abbildung 6.6: Schichtaufwachsrate der Haftschriften in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz.

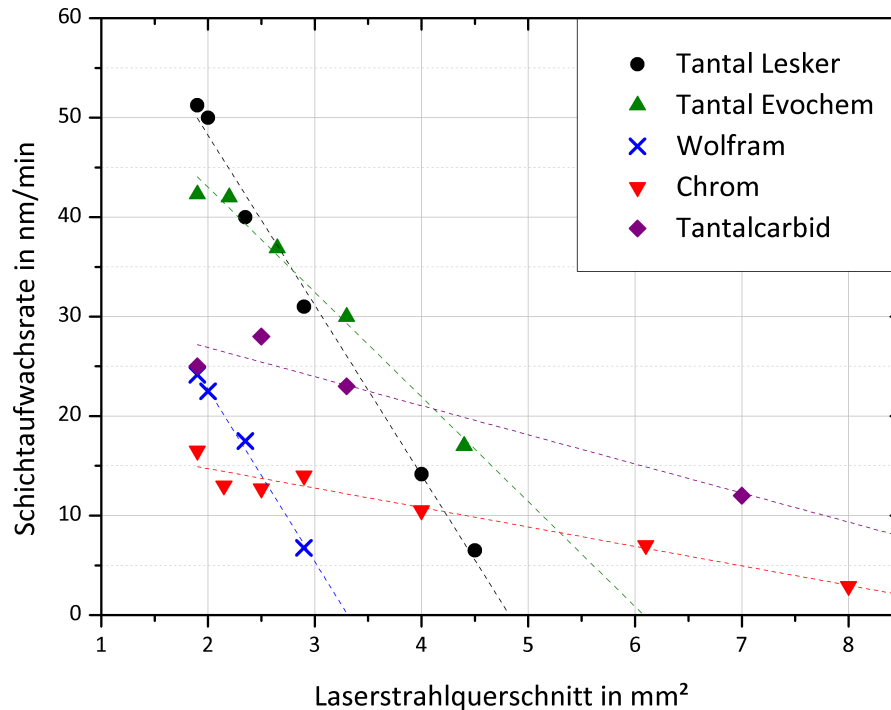


Abbildung 6.7: Schichtaufwachsraten der Haftsichten in Abhängigkeit vom Laserstrahlquerschnitt.

Zwischen den Versuchsreihen wurde die Schichtaufwachsraten zeitweise überprüft und eine starke Schwankung derselben festgestellt. Den größten Einfluss auf die Aufwachsraten hatte der Zustand des rotierenden Quarzglasfensters. Durch die wiederholte Beschichtung und Reinigung mittels Ionenbeschuss alterte das Quarzglas und die Glasoberfläche wurde aufgeraut, wodurch die Laserstrahlung gestreut wurde. Damit stiegen die Strahlungsverluste und die effektiv nutzbare Laserpulsenergie auf dem Target sank. Beispielsweise wurde für Tantal (Evochem) bei Verwendung eines alten QF eine Schichtaufwachsraten von 10 nm/min ( $H = 8 \text{ J/cm}^2$ ,  $A = 2,9 \text{ mm}^2$ ,  $E_{P,int} = 232 \text{ mJ}$ ) ermittelt. Nach dem Wechsel des QF betrug die Schichtaufwachsraten 38 nm/min ( $H = 8 \text{ J/cm}^2$ ,  $A = 3,3 \text{ mm}^2$ ,  $E_{P,int} = 262 \text{ mJ}$ ). Einen weiteren Einfluss auf die Schichtaufwachsraten hatte die in Kapitel 2.1 beschriebene Neigung der Ablationsfackel durch die Aufrauung der Targets.

## 6.2.2 Oberflächenrauheit

Die mittels Oberflächenprofilometer gemessenen arithmetischen Mittenrauwerte  $R_a$  sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Für die Haftsichtmaterialien, die im folgenden Kapitel genauer untersucht werden (vgl. Kap. 6.3), wurde zusätzlich auch die Oberflächenrauheit  $S_q$  gemessen. Es ist zu beachten, dass die Schichten nicht die gleichen Schichtdicken hatten und nicht mit der gleichen Pulsanzahl abgeschieden wurden. Die entsprechenden Werte für Schichtdicke und Pulsanzahl sind in Anhang A.1 aufgelistet.



Allgemein ist die Oberflächenrauheit von der verwendeten Pulszahl abhängig, da mit jedem Puls Makropartikel emittiert werden, deren Einbettung in die Schicht die Oberflächenrauheit erhöht. Die Materialien Tantal und Wolfram emittierten allerdings nur sehr wenige Makropartikel (vgl. Kapitel 6.2.3), was zu geringen Schichtrauheiten von  $Ra \leq 11$  nm bzw.  $Sq \leq 6$  nm führte. Eine signifikante Abhängigkeit der Oberflächenrauheit von der Laserpulsfluenz lässt sich für diese Materialien nicht feststellen. Bei Verwendung des gesinterten Tantaltargets der Fa. Evochem entstanden etwas rauere Schichten ( $Ra = 6$  nm - 11 nm) im Vergleich zu dem gewalzten Tantal der Fa. Lesker ( $Ra = 2$  nm - 7 nm).

Die Schichten aus Chrom wiesen dagegen eine starke Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz auf. Bei geringen Laserpulsfluenzen ( $H \leq 4$  J/cm<sup>2</sup>) lag die Oberflächenrauheit im Bereich der anderen untersuchten Metalle. Mit der Erhöhung der Laserpulsfluenz stieg die Oberflächenrauheit der Cr-Schichten bis zu einem Maximum von  $Ra = 80$  nm bzw.  $Sq = 110$  nm bei  $H = 12$  J/cm<sup>2</sup>. Bei einer noch höheren Laserpulsfluenz von  $H = 14$  J/cm<sup>2</sup> sank die Oberflächenrauheit dagegen wieder ( $Sq = 47$  nm).

Auch bei der Abscheidung von Tantalcarbid ergeben sich bei geringen Laserpulsfluenzen ( $H = 3,6$  J/cm<sup>2</sup>) Oberflächenrauheiten, die mit denen von Tantal und Wolfram vergleichbar sind. Mit steigender Laserpulsfluenz stieg auch die Oberflächenrauheit von TaC auf bis zu  $Ra = 23$  nm bei  $H = 14$  J/cm<sup>2</sup>.

Allgemein ist bei allen Materialien eine Korrelation der Oberflächenrauheit mit der Anzahl und Größe der Schichtdefekte zu erkennen, die im Folgenden behandelt werden.

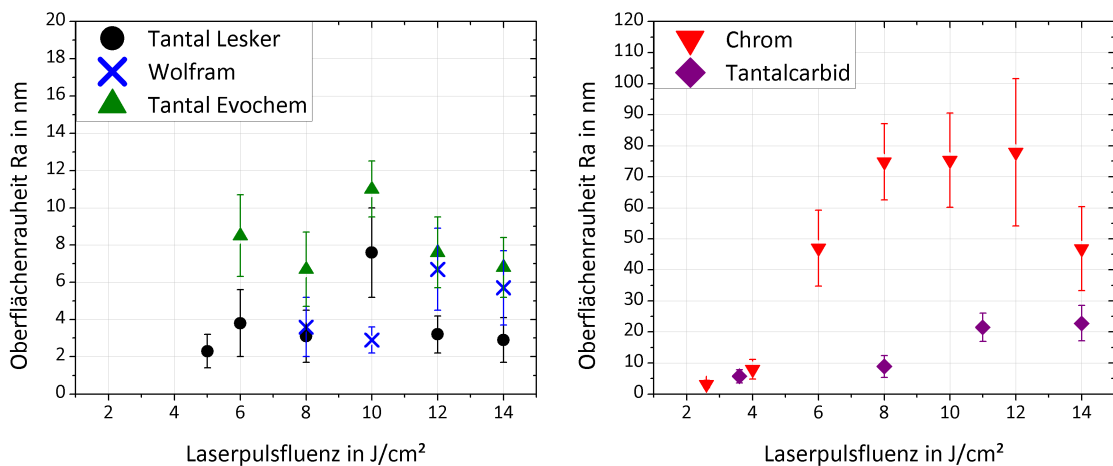


Abbildung 6.8: Oberflächenrauheit  $Ra$  der Haftsichtmaterialien in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz auf Silizium-Substraten. Messstrecke: 1 mm, Mittelwert aus 5 Messungen. Grundrauheit Substrat:  $Ra = 2$  nm.

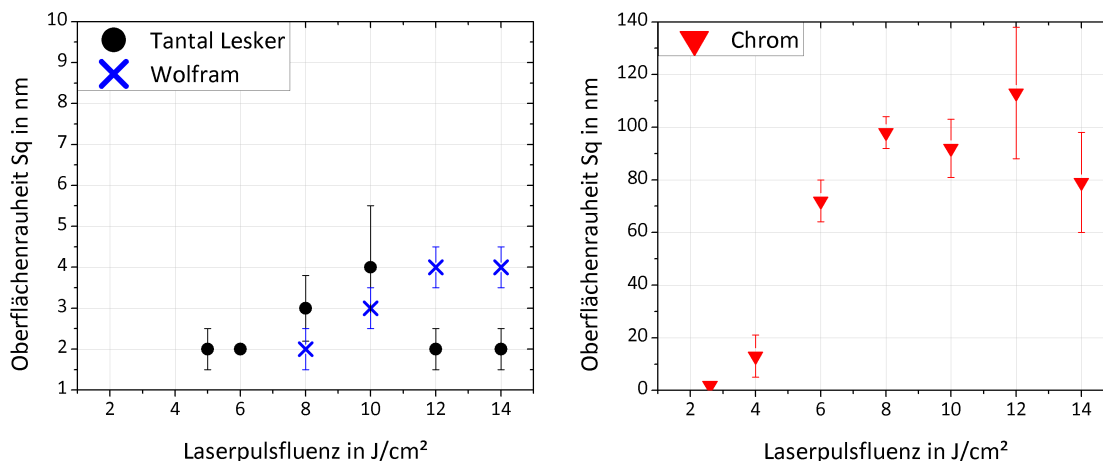


Abbildung 6.9: Oberflächenrauheit  $S_q$  der Haftsichtmaterialien in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz auf Silizium-Substraten. Messfläche:  $257 \times 257 \mu\text{m}^2$ , Mittelwert aus 5 Messungen. Grundrauheit Substrat:  $S_q = 2 \text{ nm}$ .

### 6.2.3 Charakterisierung der Schichtdefekte

Die Schichtdefekte der Haftsichtmaterialien auf Silizium wurden mittels Laser-Scanning-Mikroskop auf einer zusammengesetzten Messfläche von  $950 \mu\text{m} \times 950 \mu\text{m}$  ausgewertet (vgl. Kap. 4.2). Die Anzahl der Schichtdefekte, unterteilt nach Makropartikeln und Pinholes, wurde auf dieser Messfläche gezählt und auf  $100 \text{ nm}$  Schichtdicke normiert (siehe Abb. 6.10). Durch diese Normierung ist ein Vergleich zum nächsten Kapitel 6.3 möglich, in dem jeweils  $100 \text{ nm}$  dicke Haftsichten im System mit ta-C untersucht wurden. Wie zu erkennen ist, hatten das Material und die Laserpulsfluenz einen wesentlichen Einfluss auf die Defektbildung. Bei allen Materialien bestand ein großer Anteil der Schichtdefekte aus Pinholes. Zusätzlich ist in Abbildung 6.10 die Anzahl an Schichtdefekten pro Puls aufgetragen, da bei jedem einzelnen Laserpuls Makropartikel vom Target emittiert werden. Bei Betrachtung der Defektanzahl pro Puls zeigte sich, dass bei Metallen jeweils bei einer mittleren Laserpulsfluenz die meisten Schichtdefekte entstanden ( $H_{\text{Ta}} = 10 \text{ J/cm}^2$ ,  $H_{\text{Cr}} = 8 \text{ J/cm}^2$ ,  $H_{\text{W}} = 12 \text{ J/cm}^2$ ). Durch die Verwendung einer Laserpulsfluenz knapp über der Schwellfluenz oder einer vergleichsweise hohen Laserpulsfluenz von  $H = 14 \text{ J/cm}^2$  kann die Defektanzahl somit reduziert werden. In Abbildung 6.11 ist zusätzlich das Schichtdefekt-Flächenverhältnis  $A_{\text{Def}}/A_{\text{Ges}}$  in Promille<sup>3</sup> angegeben. Das Schichtdefekt-Flächenverhältnis ist abhängig von der Schichtdefekt-Anzahl und von der Größe der Schichtdefekte.

<sup>3</sup> Das Schichtdefekt-Flächenverhältnis ist nicht auf die Schichtdicke normiert

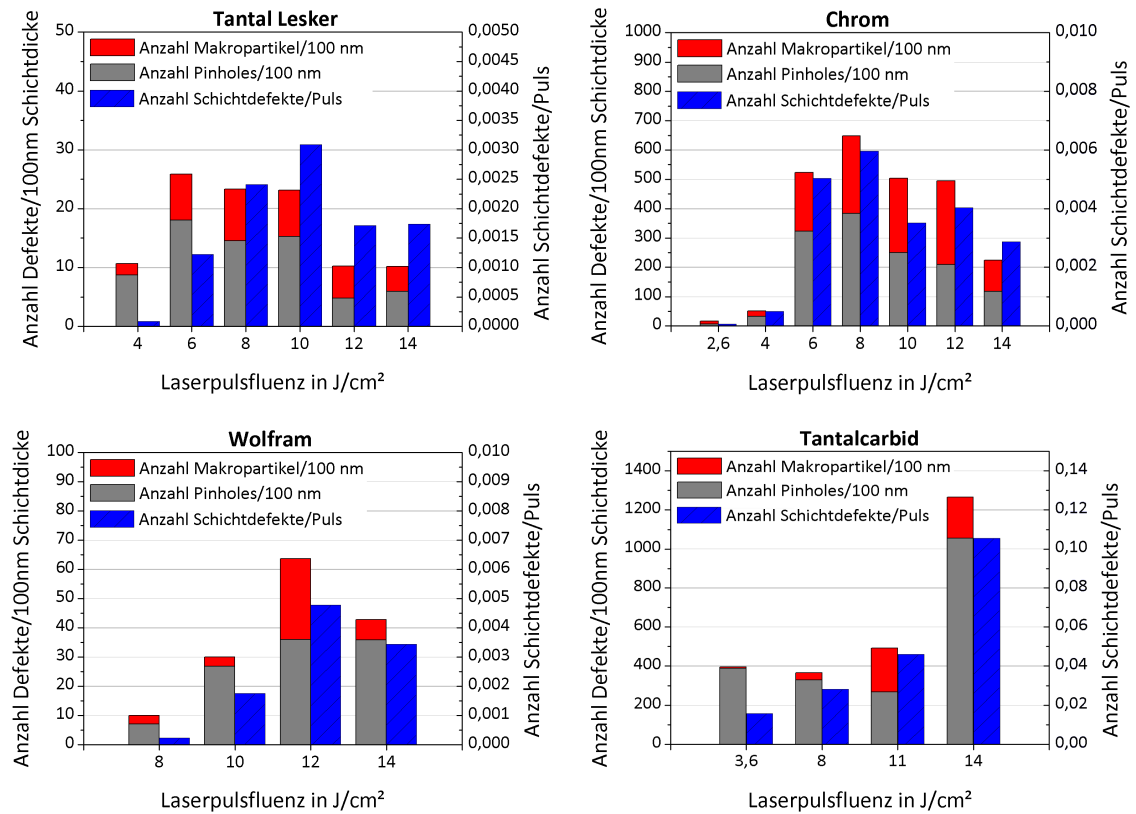


Abbildung 6.10: Anzahl Schichtdefekte pro 100 nm Schichtdicke und pro Laserpuls unter Variation der Laserpulsfluenz, abgeschlossen auf Silizium-Substraten. Auswertung mittels Laser-Scanning-Mikroskop auf einer Messfläche von 950 µm x 950 µm.

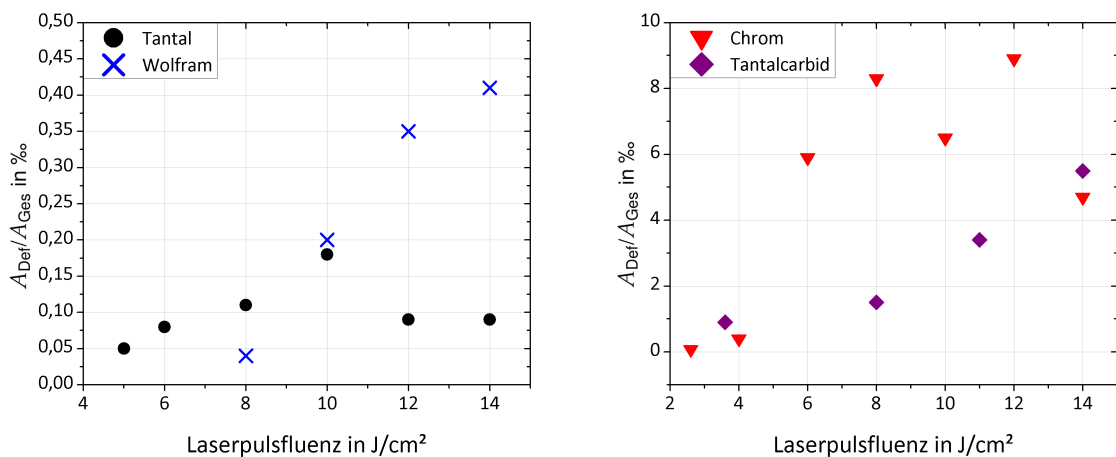


Abbildung 6.11: Schichtdefekt-Flächenverhältnis verschiedener Materialien auf Silizium in Promille. Auswertung mittels Laser-Scanning-Mikroskop auf einer Messfläche von 950 µm x 950 µm.

Tantal-Schichten bildeten im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien die wenigsten Schichtdefekte und das Schichtdefekt-Flächenverhältnis ist mit weniger als 0,2‰ äußerst gering. Darin liegen auch die in vorigem Kapitel gezeigten niedrigen Oberflächenrauheiten begründet.

Bei Chrom-Schichten war die Schichtdefekt-Anzahl stark fluenzabhängig. Im Fluenzbereich oberhalb von  $H = 4 \text{ J/cm}^2$  wiesen die Cr-Schichten deutlich mehr Schichtdefekte auf, als unterhalb. Das maximal gemessene Schichtdefekt-Flächenverhältnis betrug 8,9‰ bei einer Laserpulsfluenz von  $H = 12 \text{ J/cm}^2$ . Auf der Chrom-Schicht ( $H = 8 \text{ J/cm}^2$ ) wurden 90 mal mehr Schichtdefekte gemessen, als auf der Tantal-Schicht ( $H = 12 \text{ J/cm}^2$ ). Dieses Beispiel verdeutlicht, dass Substratverunreinigungen kein alleiniger Grund für Pinholes sein können (vgl. Kap. 2.2). Stattdessen scheint die Pinhole-Anzahl von der Gesamtzahl an Schichtdefekten abhängig zu sein und ist daher auf die Partikulat- und Droplet-Emission des Targets zurückzuführen. Eine genaue Betrachtung zur Entstehung der Pinholes wird in Kapitel 6.5.3 durchgeführt.

Bei Wolfram-Schichten war die Schichtdefekt-Anzahl größer als bei Tantal-Schichten. Das maximal gemessene Schichtdefekt-Flächenverhältnis betrug 0,4‰ bei einer Laserpulsfluenz von  $H = 14 \text{ J/cm}^2$ .

Bei der Laserpulsablation von Metallen bestanden die Makropartikel hauptsächlich aus sphärischen Droplets, die ihrer Form entsprechend aus einer Schmelzphase entstanden sind (vgl. Abb. 6.15). Bei Tantalcarbid waren die Makropartikel dagegen meist unförmige Cluster. Die Schichtdefekt-Anzahl pro Laserpuls nahm bei Tantalcarbid mit der Laserpulsfluenz zu. Auf der Tantalcarbid-Schicht ( $H = 14 \text{ J/cm}^2$ ) wurden deutlich mehr Schichtdefekte pro 100 nm Schichtdicke gemessen, als auf der Chrom-Schicht ( $H = 14 \text{ J/cm}^2$ ), das Schichtdefekt-Flächenverhältnis war bei Tantalcarbid jedoch geringer. Dies ist auf einen wesentlich kleineren mittleren Defektdurchmesser  $D_d$  von Tantalcarbid-Defekten ( $D_d = 1,44 \mu\text{m}$  bei  $H = 14 \text{ J/cm}^2$ ) gegenüber Chrom-Defekten ( $D_d = 2,30 \mu\text{m}$  bei  $H = 14 \text{ J/cm}^2$ ) zurückzuführen.

In Abbildung 6.12 ist für ausgewählte Schichten in zwei Histogrammen die Verteilung der Makropartikel und Pinholes in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser gezeigt. Bei den Materialien Tantal, Wolfram und Tantalcarbid wurde für die meisten Makropartikel ein Durchmesser zwischen  $1,0 \mu\text{m}$  und  $1,5 \mu\text{m}$  gemessen. Bei Chrom lag das Maximum zwischen  $2,0 \mu\text{m}$  und  $2,5 \mu\text{m}$  und es waren allgemein mehr große Makropartikel zu finden. Bei Betrachtung der Pinholes lag das Maximum bei allen Materialien zwischen  $1,0 \mu\text{m}$  und  $1,5 \mu\text{m}$ . Besonders in der Chrom-Schicht mit  $H = 8 \text{ J/cm}^2$  waren auch vermehrt Pinholes mit Durchmessern von mehr als  $3 \mu\text{m}$  zu finden.

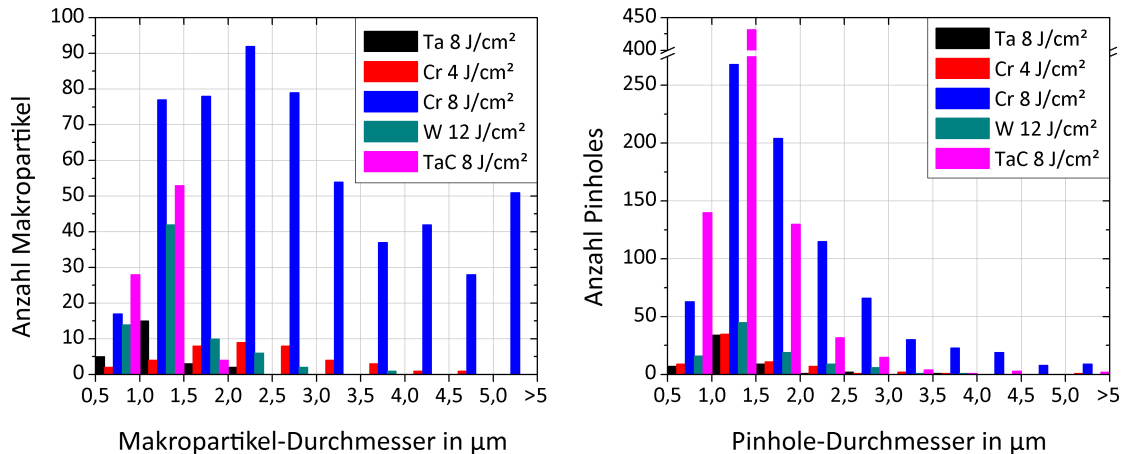


Abbildung 6.12: Histogramm der Schichtdefekt-Anzahl in Abhängigkeit vom Makropartikel-Durchmesser bzw. Pinhole-Durchmesser auf Si-Substraten. Auswertung mittels Laser-Scanning-Mikroskop auf einer Messfläche von  $950 \mu\text{m} \times 950 \mu\text{m}$ .

## 6.2.4 Schichteigenspannungen von Tantal und Tantalcarbide

Für die Materialien Tantal und Tantalcarbide wurden die Schichteigenspannungen  $\sigma$  in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz aus der Substratverbiegung ermittelt (vgl. Kap. 4.4). Die Messungen ergaben bei beiden Materialien kompressive Spannungen<sup>4</sup>, die mit steigender Laserpulsfluenz anstiegen (siehe Abb. 6.13). Tantal wies bei einer Laserpulsfluenz von  $H = 8 \text{ J/cm}^2$  geringe Schichteigenspannungen von  $\sigma = -0,5 \text{ GPa}$  auf, als Maximalwert wurden Schichteigenspannungen von  $\sigma = -2,7 \text{ GPa}$  bei einer Laserpulsfluenz von  $H = 14 \text{ J/cm}^2$  gemessen. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Messungen von Colin et al. [CAMJ17] überein, die Schichteigenspannungen von magnetrongesputterten  $\beta$ -Ta-Schichten in Abhängigkeit von der mittleren Teilchenenergie gemessen haben. Die Arbeitsgruppe ermittelte kompressive Schichteigenspannungen zwischen  $-0,7 \text{ GPa}$  bei mittleren Teilchenenergien von ca.  $42 \text{ eV/at}$  und  $-2,7 \text{ GPa}$  bei ca.  $84 \text{ eV/at}$ .

Die Messungen der Schichteigenspannungen von Tantalcarbide ergaben Werte zwischen  $\sigma = -1,3 \text{ GPa}$  bei  $H = 3,6 \text{ J/cm}^2$  und  $\sigma = -4,9 \text{ GPa}$  bei  $H = 14 \text{ J/cm}^2$ . Scharf et al. [SFSK03] sehen shot-peening Effekte und die Implantation von hochenergetischen Teilchen, die Fehlstellen im Atomgitter erzeugen, als Ursache der Schichtspannungen. Es ist zu vermuten, dass die höheren Schichteigenspannungen von Tantalcarbide durch den Kohlenstoffanteil bedingt sind, da laserpulsablatierte Kohlenstoffschichten Eigenspannungen von über  $\sigma = -10 \text{ GPa}$  aufweisen können.

<sup>4</sup> Druckspannungen

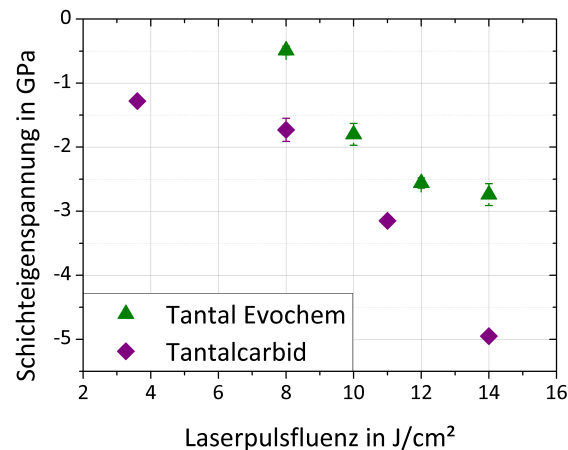


Abbildung 6.13: Schichteigenspannungen von Tantal (Evochem) und Tantalcarbide in Abhängigkeit von der Laserspulsfluenz. Die entsprechenden Schichtdicken sind in Anhang A dargestellt.

In Abbildung 6.14 sind Mikroskopaufnahmen der Oberfläche von Tantal-Schichten zu sehen. Ab einer Laserspulsfluenz von  $H = 10 \text{ J/cm}^2$  ( $d = 370 \text{ nm}$ ) sind Oberflächenererscheinungen auf der Schichtoberfläche zu sehen, die sich bei  $H = 12 \text{ J/cm}^2$  ( $d = 420 \text{ nm}$ ) in ihrer Ausprägung verstärken. Diese Oberflächenererscheinungen sind auch REM-Aufnahmen der Schichten zu sehen (vgl. Abb. 6.15,  $H = 12 \text{ J/cm}^2$ ). Eine Messung mittels AFM (Abb. 6.16) ergibt, dass es sich bei den Strukturen um Aufwölbungen handelt, die eine Höhe von ca. 20 nm aufweisen. In der Literatur werden solche Aufwölbungen als „buckling“ bezeichnet [Hut17]. Das buckling wird durch die kompressiven Schichteigenspannungen und eine ungenügende Substrathaftung induziert. Bei dünneren Tantal-Schichten ( $d < 200 \text{ nm}$ ), die mit den gleichen Abscheidungsparametern hergestellt wurden, konnten keine Aufwölbungen nachgewiesen werden.

Bei einer Laserspulsfluenz von  $H = 14 \text{ J/cm}^2$  ( $d = 420 \text{ nm}$ ) sind in Abbildung 6.14 anstatt des bucklings kreisrunde Flecken auf der Ta-Oberfläche zu beobachten. In einer REM-Aufnahme der Schicht (Abb. 6.15) sind diese Flecken dagegen nicht zu sehen. Eine Untersuchung mittels AFM ergab, dass es sich bei dieser Erscheinung um Vertiefungen mit einer Höhendifferenz von nur 4 nm handelt. Bei einer zweiten Betrachtung der Probe nach einigen Wochen wurde beobachtet, dass die Fläche und Anzahl dieser Flecken zugenommen hatte. Das gleiche Phänomen wurde auch auf einer 100 nm dicken, magnetrongesputterten Ta-Schicht ( $T = 300^\circ\text{C}$ ) entdeckt, bei welcher das Substrat vor der Beschichtung nicht gereinigt wurde (vgl. Kap. 6.5.5). Daher können die Flecken wie der buckling-Effekt auf eine schlechte Substrathaftung zurückgeführt werden.

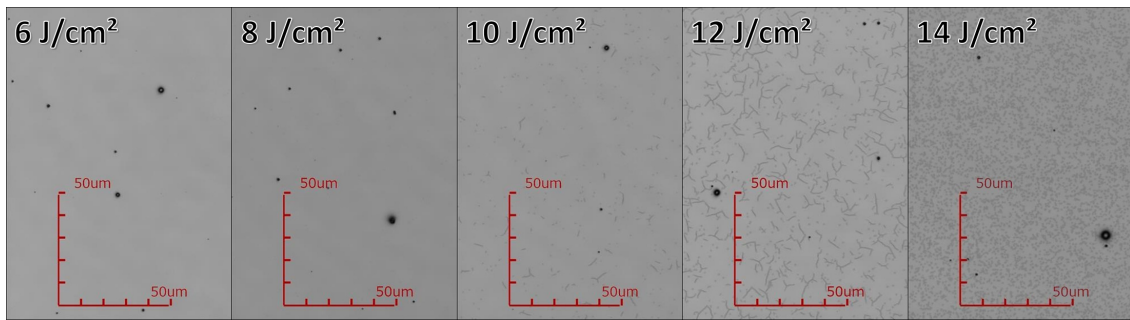


Abbildung 6.14: Mikroskopie von Tantal-Schichten (Evochem) auf Silizium unter Variation der Laserpulsfluenzen (Laser-Scanning-Mikroskop, 50x- Objektiv).

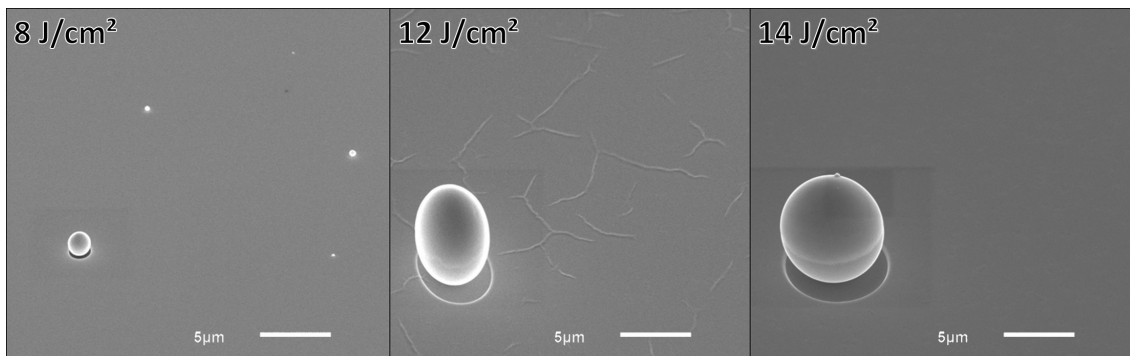


Abbildung 6.15: REM-Aufnahmen von Tantal-Schichten (Evochem) auf Silizium unter Variation der Laserpulsfluenzen.

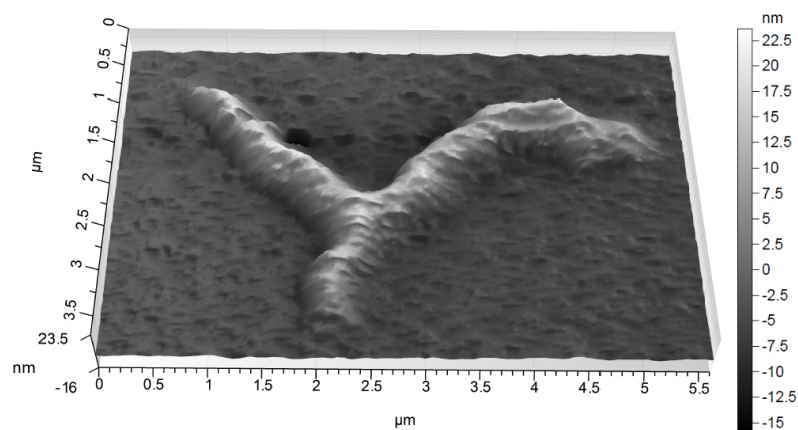


Abbildung 6.16: AFM Aufnahme einer Aufwölbung in einer ca. 400 nm dicken Tantal-Schicht ( $H = 10 \text{ J/cm}^2$ ) auf Silizium.

### 6.3 Untersuchung der Eigenschaften verschiedener Schichtsysteme auf WC-Substraten

Basierend auf den Ergebnissen der ermittelten Schichtaufwachsraten für jedes Material wurden Zweilagenschichten, bestehend aus einer Haftschicht (HS) mit  $d = 100$  nm und ta-C ( $d = 2 \mu\text{m}$ ,  $H = 12 \text{ J/cm}^2$ ) auf Wolframcarbid-Substraten abgeschieden. In den nachfolgenden Versuchen wurde die Laserpulsfluenz zur Abscheidung der Haftschichten  $H_{\text{HS}}$  variiert und deren Einfluss auf die Schichtsystem-Eigenschaften, insbesondere die Haftfestigkeit sowie die Schichtoberfläche näher charakterisiert. Für die Herstellung von Tantalcarbid- und Chrom-Schichten wurde unter Verwendung einer Maske je ein Substrat-Viertel mit einer 120 nm dicken Haftschicht unter Variation der Laserpulsfluenz beschichtet (siehe Abb. 6.17a). Zum Wechseln der Substrat-Viertel musste das Substrat aus der Beschichtungskammer entnommen werden. Danach wurde das komplette WC-Substrat mit den darauf befindlichen Haftschichten mittels Ionenbeschuss bis auf eine Haftschichtdicke von ca. 100 nm zurückgesputtert und anschließend mit ta-C ( $d = 2 \mu\text{m}$ ) beschichtet (vgl. Abb. 6.17b). Im Gegensatz dazu wurden für die Anfertigung von Wolfram- und Tantal-Schichten in einem Durchgang jeweils 100 nm der Haftschicht auf die einzelnen Substrat-Viertel aufgebracht und diese mit 500 nm ta-C beschichtet. Abschließend wurde die Differenz zur angestrebten  $2 \mu\text{m}$  ta-C Gesamtschichtdicke auf das Substrat mit den vier Haftschichtparametern abgeschieden.

In Abbildung 6.17b ist anhand von Interferenzerscheinungen zu erkennen, dass das Schichtdickenmaximum der ta-C Schicht zentrisch auf dem Substrat liegt, und die Schichtdicke zum Substratrand hin abnimmt. In Substratbereichen bei denen der Ionenstrom des Reinigungsvorgangs durch die Substratmaske abgeschattet wurde sowie in Bereichen ohne Haftschicht kann eine Schichtdelamination beobachtet werden (siehe Abb. 6.17c). Im Folgenden werden die Schichteigenschaften der ta-C Schichten bei Verwendung der Haftschichtmaterialien Tantal (Lesker), Wolfram und Chrom untersucht und verglichen. Tantalcarbid wird gesondert in Kapitel 6.3.5 behandelt.

Zur Bezeichnung der Proben wird im Folgenden eine Abkürzung verwendet, in der das Haftschichtmaterial und die verwendete Laserpulsfluenz  $H_{\text{HS}}$  genannt werden. Beispielsweise wird das Schichtsystem WC/ Ta (100 nm,  $5 \text{ J/cm}^2$ )/ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) mit der Abkürzung „Ta5“ bezeichnet.



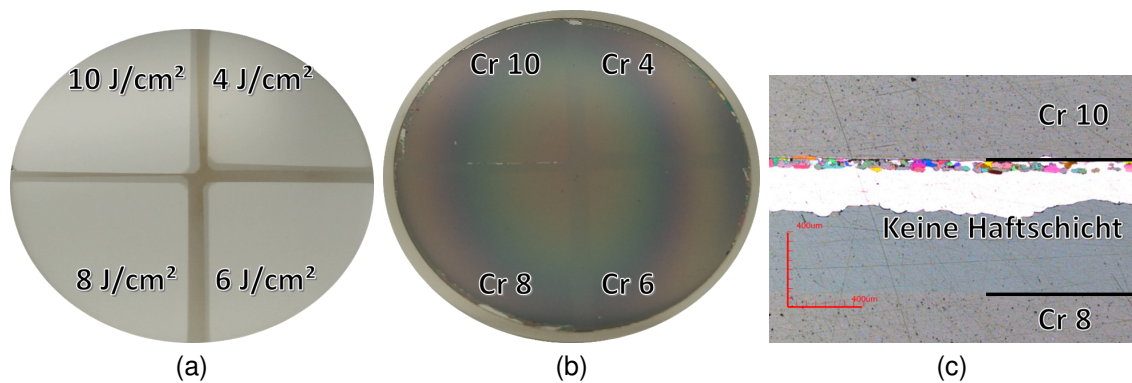


Abbildung 6.17: Anordnung der Haftsichten auf WC-Substraten unter Variation der Laserpulsfluenz am Beispiel Chrom: (a) 120 nm Chrom-Haftsicht auf je einem Substratviertel. (b) HS mit ta-C Schicht ( $d = 2 \mu\text{m}$ ). (c) Nahaufnahme der ta-C Delamination zwischen zwei Haftsichtvierteln.

### 6.3.1 Schichtdicke

Die Schichtdicke der Proben wurde jeweils durch einen Kalottenschliff (vgl. Kap. 4.5) in der Mitte jedes Viertels unmittelbar neben dem entsprechenden Ritztest (siehe Kap. 6.3.4) gemessen. Stichprobenartig wurden die Schichtdicken mittels Oberflächenprofilometer und UV-VIS-Spektrometer überprüft und bestätigt. Die Gesamtschichtdicke (ta-C plus Haftsicht) lag zwischen  $1,8 \mu\text{m}$  und  $2,2 \mu\text{m}$  und entspricht somit gut dem angestrebten Zielwert.

Tabelle 6.1: Mittels Kalottenschliff gemessene Schichtdicken der Schichtsysteme WC/HS (100 nm) / ta-C ( $12 \text{ J/cm}^2$ ).

Tantal (Lesker)		Chrom		Wolfram	
Probe	Schichtdicke	Probe	Schichtdicke	Probe	Schichtdicke
Ta 5	$2,2 \mu\text{m}$	Cr 2,6	$2,0 \mu\text{m}$	W 8	$2,0 \mu\text{m}$
Ta 6	$2,2 \mu\text{m}$	Cr 4	$1,9 \mu\text{m}$	W 10	$1,9 \mu\text{m}$
Ta 8	$2,1 \mu\text{m}$	Cr 6	$1,9 \mu\text{m}$	W 12	$1,9 \mu\text{m}$
Ta 10	$2,0 \mu\text{m}$	Cr 8	$1,9 \mu\text{m}$	W 14	$2,0 \mu\text{m}$
Ta 12	$2,0 \mu\text{m}$	Cr 10	$1,9 \mu\text{m}$		
Ta 14	$2,2 \mu\text{m}$	Cr 12	$1,9 \mu\text{m}$		
		Cr 14	$1,8 \mu\text{m}$		

### 6.3.2 Oberflächenrauheit

Die gemessenen Oberflächenrauheiten der Schichtsysteme sind in Abbildung 6.18 dargestellt. Wie auch bei den Ergebnissen zur Oberflächenrauheit von Tantal-Schichten auf Silizium (vgl. Kap. 6.2.2), ließ sich in den Schichtsystemen mit Ta-Haftsicht keine Abhängigkeit der Oberflächenrauheit von der Laserpulsfluenz feststellen. Die Oberflächenrauheit der Ta-Schichtsysteme lag mit  $Ra < 26 \text{ nm}$  und  $Sq < 17 \text{ nm}$  nur leicht über der

Substratrauheit ( $Sq = 12 \pm 1$  nm,  $Ra = 21 \pm 6$  nm). Damit ist die Oberflächenrauheit dieses PLD-ablatierten ta-C Schichtsystems vergleichbar mit der Oberflächenrauheit von ta-C Schichten, die mittels gefiltertem Arc-Verfahren hergestellt wurden ( $Ra = 20$  nm,  $d_{\text{ta-C}} = 1$   $\mu\text{m}$ ) [Eng17].

Die Messung der Schichtsysteme mit W-Haftsichten ergaben bei Laserpulsfluenzen von  $H_{\text{HS}} = 8$  J/cm<sup>2</sup> und  $H_{\text{HS}} = 10$  J/cm<sup>2</sup> vergleichbare Oberflächenrauheiten mit Ta-Haftsichten. Bei  $H_{\text{HS}} = 12$  J/cm<sup>2</sup> wurde eine wesentlich höhere Rauheit ( $Ra = 60$  nm) gemessen. Der Grund dafür ist eine höhere Defektanzahl im Schichtsystem, die im nächsten Kapitel näher betrachtet wird.

Bei Proben mit Cr-Haftsicht konnte ein deutlicher Einfluss der Laserpulsfluenz auf die Oberflächenrauheit festgestellt werden. Bei geringen Laserpulsfluenzen  $H_{\text{HS}} \leq 4$  J/cm<sup>2</sup> lag die gemessene Oberflächenrauheit im Bereich von ca. 20 nm und stieg dann ab  $H_{\text{HS}} \geq 6$  J/cm<sup>2</sup> auf über 100 nm an. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, wurden ab dieser Laserpulsfluenz wesentlich mehr Droplets emittiert, die die Oberflächenrauheit beeinflussen. Bei hohen Laserpulsfluenzen von  $H_{\text{HS}} = 12$  J/cm<sup>2</sup> und  $H_{\text{HS}} = 14$  J/cm<sup>2</sup> wurde dagegen wieder eine deutlich reduzierte Oberflächenrauheit ( $Sq \approx 55$  nm) gemessen. Allerdings wurden diese Schichtsysteme auf einem anderen WC-Substrat abgeschieden. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurden die Schichtsysteme mit Laserpulsfluenzen von  $H_{\text{HS}} = 10$  J/cm<sup>2</sup> und  $H_{\text{HS}} = 12$  J/cm<sup>2</sup> erneut auf einem dritten WC-Substrat hergestellt. Bei diesen Schichtsystemen wurde eine Oberflächenrauheit von  $Sq \approx 75$  nm gemessen. Diese Abweichung schien von der Beschaffenheit des Targets abhängig zu sein und nicht von den verwendeten Substraten, die alle eine Grundrauheit  $Sq < 20$  nm aufweisen. Dies wird im nächsten Kapitel bei der Betrachtung der Schichtdefekte genauer analysiert.

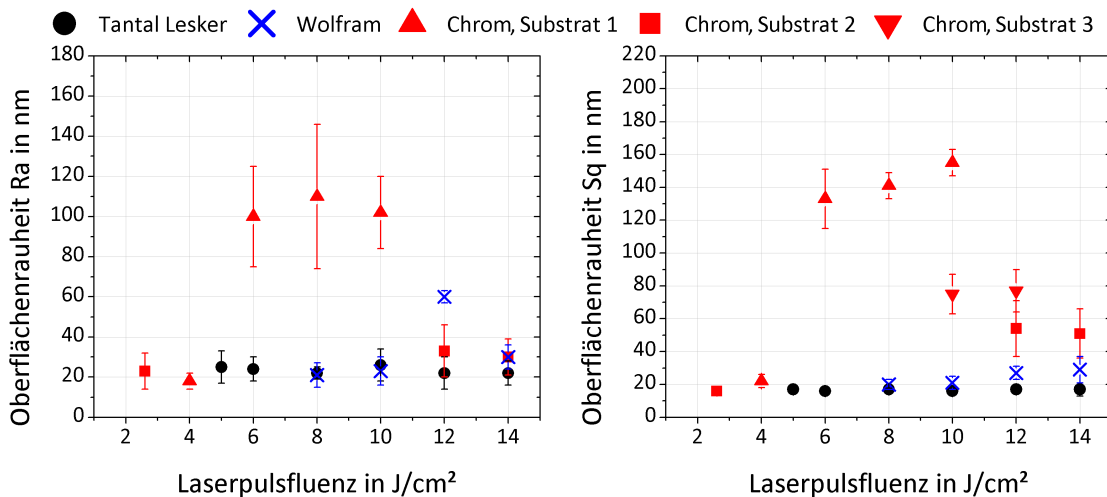


Abbildung 6.18: Oberflächenrauheiten  $Ra$  und  $Sq$  der Schichtsysteme WC/ HS(100 nm)/ ta-C(2  $\mu\text{m}$ , 12 J/cm<sup>2</sup>) in Abhängigkeit von den verwendeten Haftsicht-Laserpulsfluenzen. Mittelwerte aus je 5 Messungen. Grundrauheit Substrat:  $Ra = 21 \pm 6$  nm,  $Sq = 12 \pm 1$  nm.

### 6.3.3 Charakterisierung der Schichtdefekte

Die Anzahl an Schichtdefekten auf den Schichtsystemen wurde mittels Laser-Scanning-Mikroskop auf einer Messfläche von  $5 \times 257 \mu\text{m} \times 257 \mu\text{m}$  ausgewertet (siehe Abb. 6.19). Bei der Zählung der Schichtdefekte wurde nach Makropartikeln, nach Pinholes, die weniger als  $1,5 \mu\text{m}$  in die Schicht eindringen und nach Pinholes, deren Tiefe mehr als  $1,5 \mu\text{m}$  beträgt, unterschieden. Die tiefen Pinholes reichen potentiell durch das ganze Schichtsystem bis zum Substrat und bieten damit einen Angriffspunkt für Spaltkorrosion an den Schichtgrenzflächen (vgl. Kap. 3).

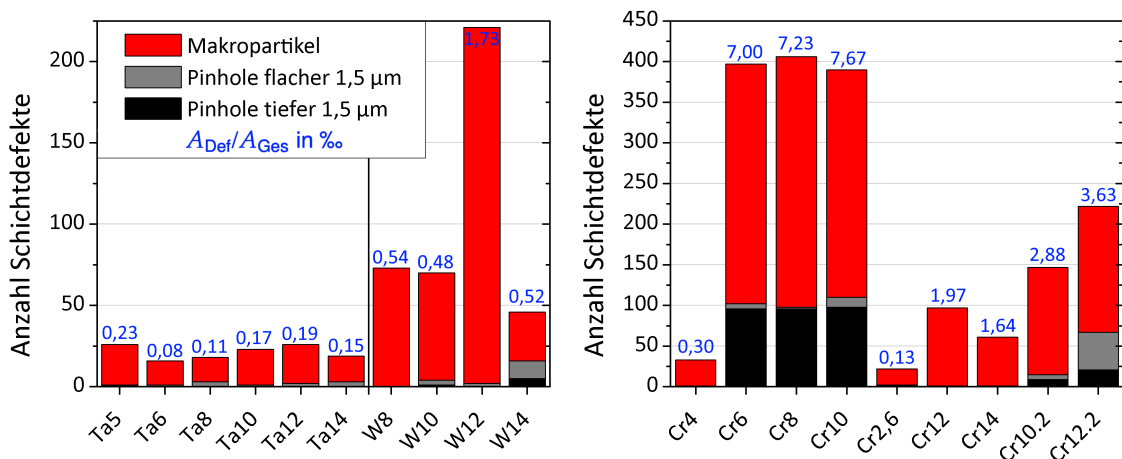


Abbildung 6.19: Zählung der Schichtdefekte und Schichtdefekt-Flächenverhältnis unter Variation des Haftsichtmaterials und der Haftsicht-Laserpulsfluenz auf den Schichtsystemen WC/HS (100 nm)/ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ). Messung mittels Laser-Scanning-Mikroskop auf einer Messfläche von  $5 \times 257 \mu\text{m} \times 257 \mu\text{m}$ .

Eine Ta-Haftsicht führte im Schichtsystem mit ta-C im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien zu der geringsten Anzahl von Schichtdefekten. Es wurden auf der untersuchten Messfläche bei allen verwendeten Laserpulsfluenzen jeweils weniger als 26 Schichtdefekte gezählt. Das Schichtdefekt-Flächenverhältnis  $A_{\text{Def}}/A_{\text{Ges}}$  betrug maximal 0,023 %. Es ist davon auszugehen, dass bei Ta-Haftsichten die Defektanzahl genau wie die Oberflächenrauheit (vgl. Abb. 6.18) unabhängig von der verwendeten Laserpulsfluenz ist, was bei der geringen Defektanzahl jedoch nicht statistisch belegt werden kann. Der größte Anteil der Schichtdefekte bestand bei Tantal-Schichtsystemen aus Makropartikeln, der Anteil von Pinholes an den Schichtdefekten betrug 9 %. Nur in einer Ta-Probe konnte ein Pinhole mit einer Tiefe vor mehr als  $1,5 \mu\text{m}$  gemessen werden.

W-Haftsichten führten im Vergleich zu Ta-Haftsichten zu einer mehr als doppelt so hohen Defektanzahl im Schichtsystem. Wie schon auf Silizium-Substraten festzustellen war (vgl. Abb. 6.10), wurden bei einer Laserpulsfluenz von  $H_{\text{HS}} = 12 \text{ J/cm}^2$  wesentlich mehr Makropartikel als bei den anderen untersuchten Laserpulsfluenzen gemessen. In Abbildung 6.19 sind die Proben mit einer Cr-Haftsicht in der Reihenfolge ihrer

Abscheidung angeordnet. Bei den geringen Laserpulsfluenzen von  $H_{HS} = 2,6 \text{ J/cm}^2$  und  $H_{HS} = 4 \text{ J/cm}^2$  wurden wenige Schichtdefekte gemessen, deren Anzahl vergleichbar mit denen der Ta-Proben ist. Bei steigender Laserpulsfluenz ( $6 \text{ J/cm}^2 \leq H_{HS} \leq 10 \text{ J/cm}^2$ ) wurden auf der untersuchten Messfläche dagegen fast 400 Schichtdefekte gezählt, die zu etwa einem Viertel aus Pinholes bestehen, die tiefer als  $1,5 \mu\text{m}$  sind. Das Schichtdefekt-Flächenverhältnis war bei der Probe Cr10 mit 0,77% am größten. Bei Laserpulsfluenzen über  $H_{HS} = 12 \text{ J/cm}^2$  wurden dagegen weniger Schichtdefekte gemessen. Aufgrund der zweifelhaft starken Reduktion der Schichtdefekte bei einer Erhöhung der Laserpulsfluenz von  $H_{HS} = 10 \text{ J/cm}^2$  auf  $H_{HS} = 12 \text{ J/cm}^2$  wurden erneut Proben mit diesen Laserpulsfluenzen hergestellt (Proben Cr10.2 und Cr12.2). Trotz identischer Abscheidungsparameter und vergleichbarer Substrat-Oberflächenrauheiten variierte die Anzahl der Schichtdefekte zwischen den Proben Cr10 und Cr10.2 sowie Cr12 und Cr12.2 deutlich. Daher kann geschlussfolgert werden, dass dieser Unterschied auf die Targetrauheit zurückzuführen ist, da bekanntlich mit steigender Targetrauheit die Anzahl an Makropartikeln erhöht wird [FSK97a]. Es ist davon auszugehen, dass die Verwendung einer geringen Laserpulsfluenz von  $H_{HS} = 2,6 \text{ J/cm}^2$  zu einer Glättung des Cr-Targets führte, da darauf folgende Schichten weniger Makropartikel aufwiesen. Um eine präzise Aussage über die fluenzabhängige Anzahl an emittierten Makropartikeln treffen zu können, müsste das Target vor der Schichtabscheidung immer die gleiche Oberflächenbeschaffenheit aufweisen. Eine Diskussion zur Entstehung von Pinholes wird in Kapitel 6.5.3 durchgeführt.

In Abbildung 6.20 sind Mikroskopaufnahmen von drei Proben mit verschiedenen Haftschnittmaterialien gegenübergestellt, die bei gleichen Abscheidungsparametern hergestellt wurden. Auf der Probe mit Cr-Haftschnitt sind sowohl mehr, als auch größere Schichtdefekte als bei Ta- und W-Haftschnitten zu sehen. Die weißen Schichtdefekte auf der Cr-Probe sind Pinholes. Im Histogramm in Abbildung 6.21 ist für diese Proben die Anzahl an Schichtdefekten in Abhängigkeit von den Defektdurchmessern dargestellt. Im Durchmesser-Bereich zwischen  $D_d = 1,0 \mu\text{m}$  und  $D_d = 1,5 \mu\text{m}$  wurden bei allen Haftschnittmaterialien die meisten Makropartikel gemessen. Die auf den Proben ermittelten maximalen Makropartikel-Durchmesser betragen  $D_{d, Ta} = 2,5 \mu\text{m}$ ,  $D_{d, W} = 5,0 \mu\text{m}$  bzw.  $D_{d, Cr} = 8,0 \mu\text{m}$ . Bei Pinholes konnten im Vergleich zu Makropartikeln größere Durchmesser gemessen werden und es waren kaum Pinholes mit Durchmessern unter  $2 \mu\text{m}$  zu finden. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Pinhole-Durchmessern der Haftschnitten auf Silizium (siehe Abb. 6.12). In diesen Einlagen-Schichten wurde der größte Pinhole-Anteil einem Durchmesser zwischen  $1,0 \mu\text{m}$  und  $1,5 \mu\text{m}$  zugeordnet. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass durch die ta-C Schicht kleine Pinholes in der Haftschnitt mit Durchmessern von weniger als  $2 \mu\text{m}$  überdeckt wurden.

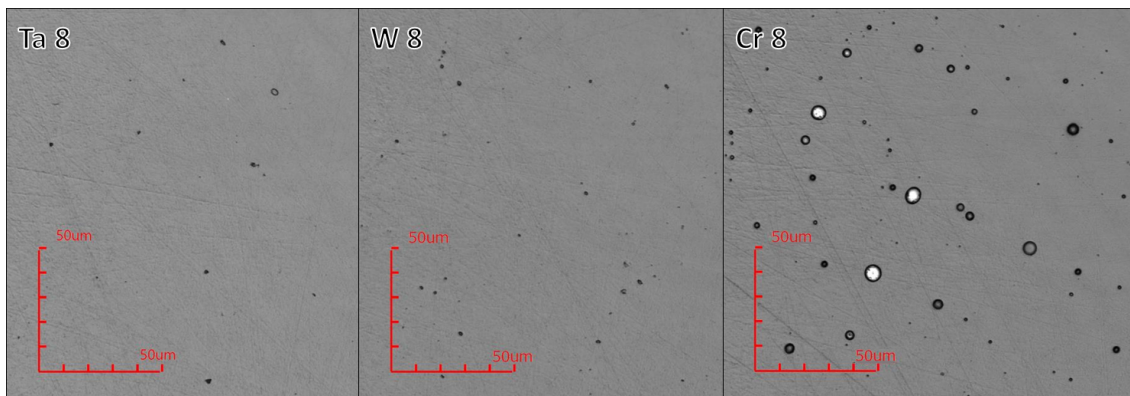


Abbildung 6.20: Mikroskopie der Schichtoberfläche des Schichtsystems WC/ HS(100 nm, 8 J/cm<sup>2</sup>) / ta-C (2 μm, 12 J/cm<sup>2</sup>) für verschiedene Haftsichtmaterialien.

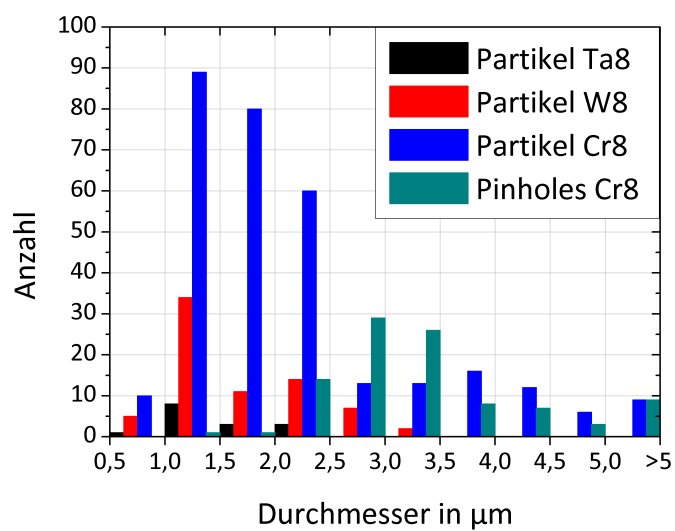


Abbildung 6.21: Histogramm der Defektanzahl in Abhängigkeit von dem Defektdurchmesser im Schichtsystem WC/ HS(100 nm)/ ta-C(2 μm, 12 J/cm<sup>2</sup>) beim Vergleich verschiedener Haftsichtmaterialien. Messung mittels Laser-Scanning-Mikroskop auf einer Messfläche von 5 x 257 μm x 257 μm.



### 6.3.4 Untersuchung der Haftfestigkeit mittels Ritztest und Kalottenschliff

Die Haftfestigkeit aller untersuchten Proben wurde mittels Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) bis zu einer Normalkraft von  $F_N = 6 \text{ N}$  untersucht. Ausgewählte Ritzspuren sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Darin werden vergleichend die besten und schlechtesten Ritztest-Ergebnisse jedes Haftsichtmaterials gezeigt. Bis zu einer Normalkraft von  $F_N = 5,5 \text{ N}$  traten bei keiner Probe sichtbare Schichtdelaminationen auf, weshalb von einer guten Haftfestigkeit gesprochen werden kann. In allen Ritzspuren sind Hertz'sche Zugrisse zu erkennen, deren Anfang nicht genau bestimmt werden kann.

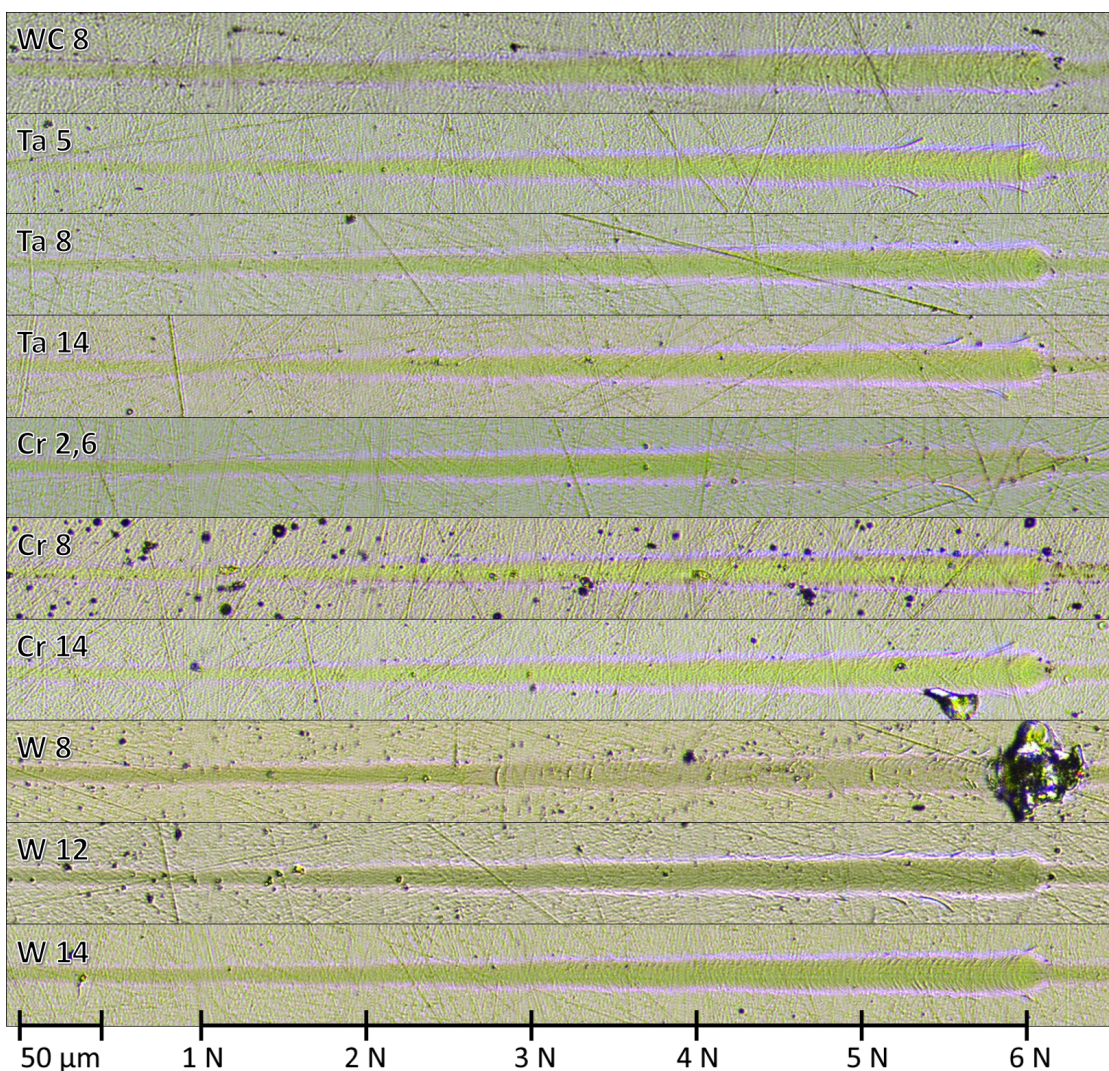


Abbildung 6.22: Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) unter Variation des Haftsichtmaterials und der Haftsicht-Laserpulsfluenz im Schichtsystem WC/HS(100 nm)/ ta-C(2 µm, 12 J/cm<sup>2</sup>).

Die erste in Abbildung 6.22 gezeigte Ritzspur wurde auf dem Schichtsystem WC/WC (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) erstellt. Wolframcarbid wird am Laserinstitut der Hochschule Mittweida standardmäßig als Haftschiicht für ta-C auf WC-Hartmetallen verwendet und dient somit als Referenz für die anderen Haftschiichtmaterialien.

Bei der Verwendung von Tantal-Haftschiichten treten in allen Ritzspuren ab einer Normalkraft zwischen 5 N und 5,5 N in Ritzrichtung zeigende Risse an den Grenzen der Ritzspur auf. Bei einer Laserpulsfluenz von  $H_{\text{HS}} = 8 \text{ J/cm}^2$  sind diese Risse am wenigsten ausgeprägt. Die Proben mit einer Tantal-Haftschiicht wurden zusätzlich mit einem Indenterradius von  $200 \mu\text{m}$  geritzt. Die Aufnahmen dieser Ritzspuren sind im Anhang B, Abbildung B.1 dargestellt. Das Versagensbild in diesem Ritztest ist sehr untypisch, da bei nahezu allen Ritzspuren zunächst eine Schichtdelamination auftritt, das Schichtsystem bei steigenden Normalkräften der Last des Indenters wieder standhält und dann ein weiteres mal versagt. Es ist daher davon auszugehen, dass die Indenterspitze bei diesen Versuchen beschädigt war. Daher können die gemessenen kritischen Normalkräfte für die Schichtdelamination (zwischen 17 N und 21 N) nicht als Absolutwerte gewertet und nicht mit anderen Veröffentlichungen verglichen werden. Es ist dennoch davon auszugehen, dass alle Ritzspuren innerhalb dieser Serie vergleichbar sind. Die kombinierten Ergebnisse der Ritztests mittels  $50 \mu\text{m}$  und  $200 \mu\text{m}$  Indenter weisen darauf hin, dass die beste Haftwirkung von Tantal bei mittleren Laserpulsfluenzen zwischen  $H_{\text{HS}} = 6 \text{ J/cm}^2$  und  $H_{\text{HS}} = 8 \text{ J/cm}^2$  erzielt werden kann.

Cr-Haftschiichten schnitten im Ritztest ebenfalls bei mittleren Laserpulsfluenzen am Besten ab: Bei der niedrigsten Laserpulsfluenz von  $H_{\text{HS}} = 2,6 \text{ J/cm}^2$  traten ab einer Normalkraft von  $F_{\text{N}} = 5 \text{ N}$  Risse an den Grenzen der Ritzspur auf. Bei mittleren Laserpulsfluenzen zwischen  $H_{\text{HS}} = 4 \text{ J/cm}^2$  und  $H_{\text{HS}} = 10 \text{ J/cm}^2$  waren keine Versagensarten zu erkennen. Bei den höchsten Laserpulsfluenzen von  $H_{\text{HS}} = 12 \text{ J/cm}^2$  und  $H_{\text{HS}} = 14 \text{ J/cm}^2$  traten bei einer Normalkraft von  $F_{\text{N}} = 5,5 \text{ N}$  ein  $L_{\text{C}2}$ -Versagen auf, also eine Schichtdelamination am Rand der Ritzspur.

Bei Verwendung von Wolfram-Haftschiichten mit  $H_{\text{HS}} = 8 \text{ J/cm}^2$  und  $H_{\text{HS}} = 10 \text{ J/cm}^2$  wird bei  $F_{\text{N}} = 5,9 \text{ N}$  ein  $L_{\text{C}3}$ -Versagen induziert. Bei  $H_{\text{HS}} = 12 \text{ J/cm}^2$  tritt keine Schichtdelamination auf, dafür bilden sich ab  $F_{\text{N}} = 4,5 \text{ N}$  Risse am Rand der Ritzspur aus. Bei weiterer Erhöhung der Laserpulsfluenz auf  $H_{\text{HS}} = 14 \text{ J/cm}^2$  konnte die beste Haftwirkung von Wolfram erreicht werden. Erst bei einer Normalkraft von  $F_{\text{N}} = 5,9 \text{ N}$  waren Risse am Spurrand zu erkennen, weitere Anzeichen bezüglich eines Schichtversagens konnten nicht detektiert werden.

Eine rein qualitative Aussage über die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Schichtsysteme kann auch bei der Betrachtung der Kalottenschliffe getroffen werden. In den Aufnahmen der Kalottenschliffe (Abb. 6.23) ist mittig das durch den Schliff freigelegte Substrat zu erkennen. Der Übergang zwischen ta-C und Substrat hat bei keiner Probe eine kreisrunde Form, sondern ist in Schleifrichtung ausgeweitet. Ein Erklärungsversuch zu dieser Ausprägung beruht auf unterschiedlich starken Schleifraten und ist in Abbildung 6.24 skizziert: Das Substratmaterial hat eine wesentlich höhere Schleifrate als die ta-C Schicht, weshalb die Schleifsuspension innerhalb kurzer Zeit in das Substrat vordringt und die Schicht unterhöhlt. Dadurch entsteht eine dünne, freistehende Schichtkante, die letztlich abbricht. Ein Profilscan eines Kalottenschliffs (siehe Abb. 6.23 unten links) zeigt in der Auslaufrichtung der Kalotte, d.h. in Rotationsrichtung der Kugel, einen steilen Anstieg an den Rändern des abgeschliffenen Schichtbereiches, der für die Theorie des Wegbrechens der Schichtkante spricht.

In den Aufnahmen einiger Kalottenschliffe sind größere Schichtdelaminationen zu sehen (Abb. 6.23 Cr8 und W8). Diese weisen auf eine schlechte Haftung zwischen Schicht und Substrat hin. Bei den Cr-Proben traten durch den Kalottenschliff induzierte Schichtdelaminationen bei Laserpulsfluenzen von  $H_{HS} = 6 \text{ J/cm}^2$  und  $H_{HS} = 8 \text{ J/cm}^2$  auf. Im Ritztest wurde genau bei diesen Cr-Proben die beste Haftwirkung gemessen. Es ist nicht auszuschließen, dass Pinholes im Schichtsystem als Angriffspunkte für die Schichtdelamination im Kalottenschliff gedient haben. Für eine bessere Aussagekraft und eine statistische Sicherheit müssten mehr Ritztests und Kalottenschliff-Versuche auf der gleichen Probe durchgeführt werden. Das Cr-Schichtsystem mit  $H_{HS} = 4 \text{ J/cm}^2$  war nach mehreren Wochen fast vollständig delaminiert. Ausgangspunkt dieser Schichtdelamination schien der Kalottenschliff zu sein. Es wird vermutet, dass ausgehend vom Kalottenschliff eine Spaltkorrosion entlang der Grenzfläche Chrom/ta-C stattfand, die letztlich zum Schichtversagen führte.

Im Vergleich der Haftsichtmaterialien ist Tantal sehr vielversprechend, da weder in der Ritztest-Messung noch in den Kalottenschliffen ein Schichtversagen beobachtet werden konnte.



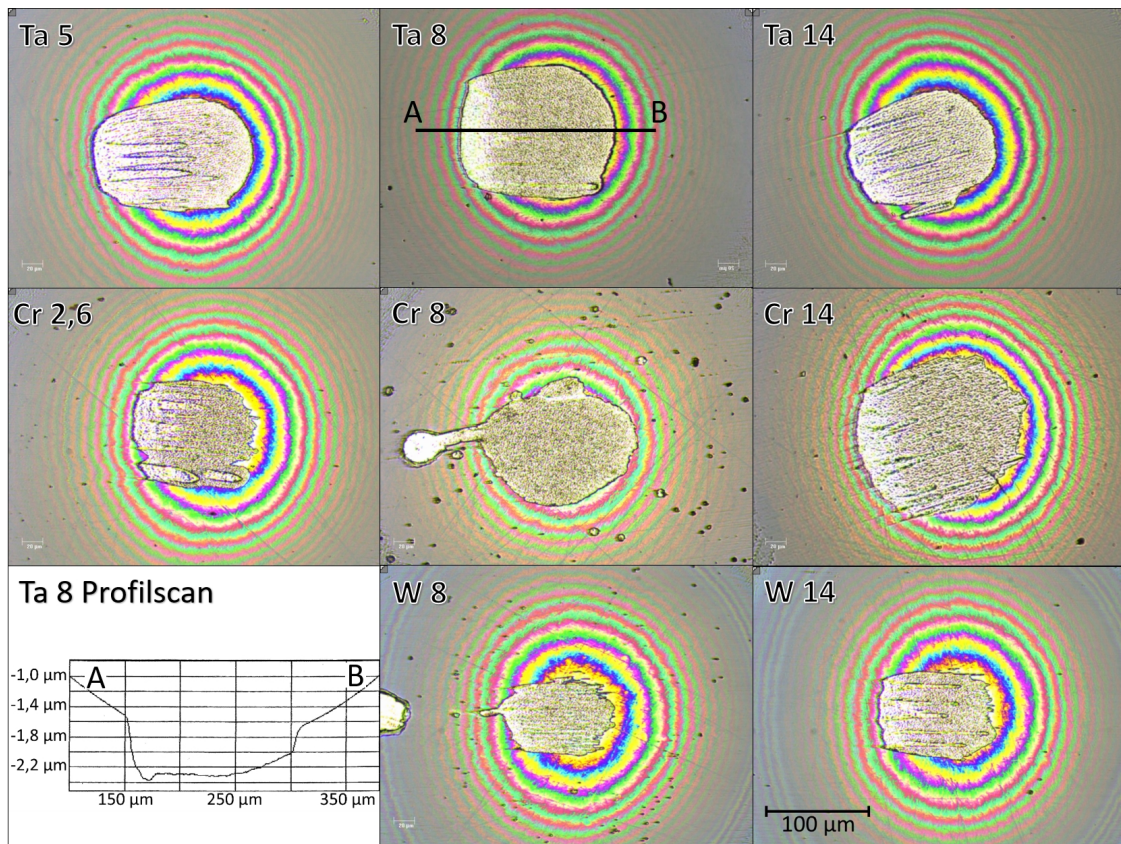


Abbildung 6.23: Kalottenschleife ( $n_b = 900$  rpm) unter Variation des Haftsichtmaterials und der Haftsicht-Laserpulsfluenz im Schichtsystem WC / HS (100 nm) / ta-C (2  $\mu$ m, 12 J/cm<sup>2</sup>).

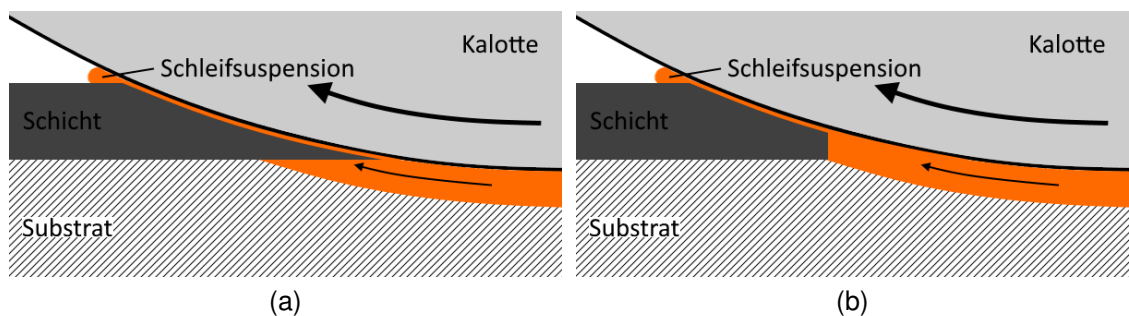


Abbildung 6.24: Skizze zur Begründung von nicht kreisrunden Kalotten: (a) Aufgrund wesentlich höherer Schleifraten des Substrates wurde die Schicht von der Schleifsuspension unterhöhlt. (b) Die dünne, hervorstehende Schichtkante ist weggebrochen und die Kalotte damit in Schleifrichtung ausgeweitet.

### 6.3.5 Tantalcarbid als Haftvermittler für ta-C

Aufgrund der guten Haftungswirkung von Tantal, wurde auch Tantalcarbid als Haftschicht für ta-C untersucht. Es bestand die Vermutung, dass der Kohlenstoffanteil des Tantalcarbids zu einer besseren chemischen Bindung mit der ta-C Schicht führt. Tantalcarbid wurde als Haftschicht für die Schichtsysteme verwendet, die nachfolgend in Tabelle 6.2 aufgelistet sind.

Tabelle 6.2: Abgeschiedene Schichtsysteme mit einer Haftschicht aus Tantalcarbid auf WC-Substraten.

Schichtsystem			Bezeichnung
Haftschicht 1	Haftschicht 2	Topschicht	
	100 nm TaC 3,6 J/cm <sup>2</sup>	2 µm ta-C 12 J/cm <sup>2</sup>	TaC 3,6
	100 nm TaC 8 J/cm <sup>2</sup>	2 µm ta-C 12 J/cm <sup>2</sup>	TaC 8
	100 nm TaC 11 J/cm <sup>2</sup>	2 µm ta-C 12 J/cm <sup>2</sup>	TaC 11
	100 nm TaC 14 J/cm <sup>2</sup>	2 µm ta-C 12 J/cm <sup>2</sup>	TaC 14
50 nm Ta 8 J/cm <sup>2</sup>	50 nm TaC 3,6 J/cm <sup>2</sup>	2 µm ta-C 12 J/cm <sup>2</sup>	Ta / TaC 3,6
50 nm Ta 8 J/cm <sup>2</sup>	50 nm TaC 8 J/cm <sup>2</sup>	2 µm ta-C 12 J/cm <sup>2</sup>	Ta / TaC 8

Alle Schichtsysteme mit einer nur aus Tantalcarbid bestehenden Haftschicht delaminierten bereits vor dem Entnehmen aus der Beschichtungskammer großflächig (siehe Abb. 6.25). Hier konnten zwei Arten der Schichtdelamination unterschieden werden. Bei der Probe TaC 8 fehlte im Delaminationsbereich die gesamte ta-C Schicht. Bei einer Messung der freiliegenden Bereiche mittels EDX wurden 33 Gew.% Tantal gemessen. Dieser hohe Tantalgehalt lässt darauf schließen, dass die Tantalcarbid-Schicht auf dem Substrat noch erhalten war und das Schichtsystem an der Grenzfläche zwischen Tantalcarbid und ta-C delaminierte. Die Interferenzfarben auf den Proben TaC 3,6, TaC 11 und TaC 14 sowie EDX- und UV-VIS Messungen zeigten, dass bei diesen Proben eine ta-C Schicht vorhanden war, diese jedoch dünner als 650 nm gewesen sein muss. Des Weiteren konnten unter der ta-C Schicht mittels EDX noch ca. 20 Gew.% Tantal nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wird vermutet, dass die ta-C Schicht während der Beschichtung schollenartig von der Tantalcarbidschicht delaminierte. Somit ist nur der Teil der ta-C Schicht auf dem Substrat übrig, der nach dieser Schichtdelamination aufgetragen wurde.

Das Schichtsystem Ta / TaC 3,6 zeigte nur im Randbereich Schichtdelaminationen. Das Schichtsystem Ta / TaC 8 war als Einziges vollständig intakt und hielt einem Ritztest bis  $F_N = 6\text{ N}$  ohne  $L_{c2}$ - bzw.  $L_{c3}$ -Versagen stand (siehe Abb. 6.26). Vermutlich wiesen die kombinierten Schichtsysteme aus Tantal und Tantalcarbid aufgrund der geringeren TaC-Schichtdicke von  $d = 50\text{ nm}$  eine bessere Haftung auf. Bei einer Schichtdicke von  $d = 50\text{ nm}$  sind die Schichteingespansungen (vgl. Kap. 6.2.4) der TaC Schicht weniger ausgeprägt als bei einer Schichtdicke von  $d = 100\text{ nm}$ . Aufgrund der schlechten Haftungseigenschaften von Tantalcarbid im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien, wurde dieses Material nicht weiter untersucht.

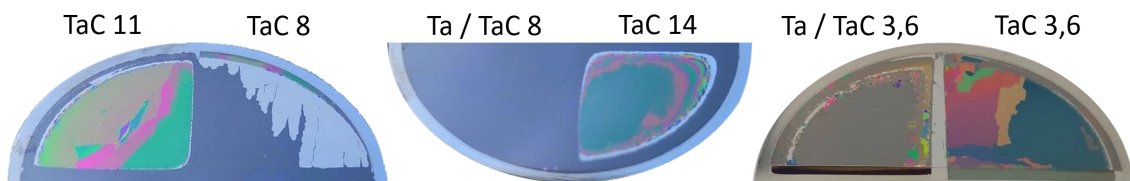


Abbildung 6.25: Schichtdelaminationen von Proben mit Tantalcarbid-Haftschiicht.

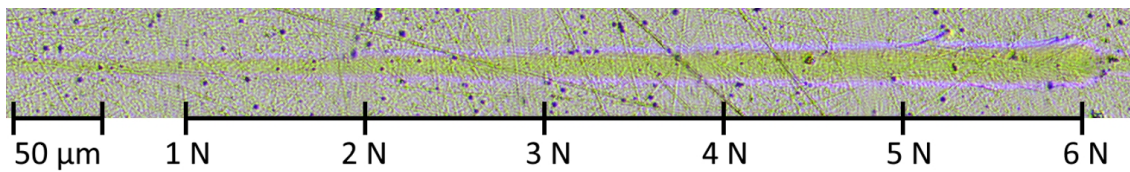


Abbildung 6.26: Ritzspur ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) auf dem Schichtsystem WC/Ta (50 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / TaC (50 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C (2  $\mu\text{m}$ ).

## 6.4 Untersuchung der Eigenschaften der Schichtsysteme in Abhängigkeit vom Substratmaterial

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der untersuchten Schichtsysteme (HS (100 nm) / ta-c ( $2\ \mu\text{m}$ ,  $12\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) auf CoCrMo- und Stahl-Substraten analysiert, und den Ergebnissen auf WC-Substraten gegenübergestellt. Dafür wurde eine Versuchsserie für die Haftsichtmaterialien Ta-L, W und Cr unter Variation der Laserpulsfluenz durchgeführt.

Die drei Substratmaterialien wurden gleichzeitig mit einer Haft- und ta-C Schicht beschichtet. In Abbildung 6.27 ist deren Anordnung auf dem Substrathalter während des Beschichtungsprozesses gezeigt. Das resultierende Schichtmaximum der ablatierten ta-C Schicht befand sich zentrisch auf dem Substrathalter. Das WC-Substrat war auf der dem Laserstrahl abgewandten Seite positioniert. Aufgrund der in Kapitel 2.1 erwähnten Neigung des Teilchenstrahls, die bei Metallen deutlich beobachtet werden konnte, ist auf dem WC-Substrat eine dünnere Haftsicht zu erwarten, als auf den Substraten aus CoCrMo und Stahl.

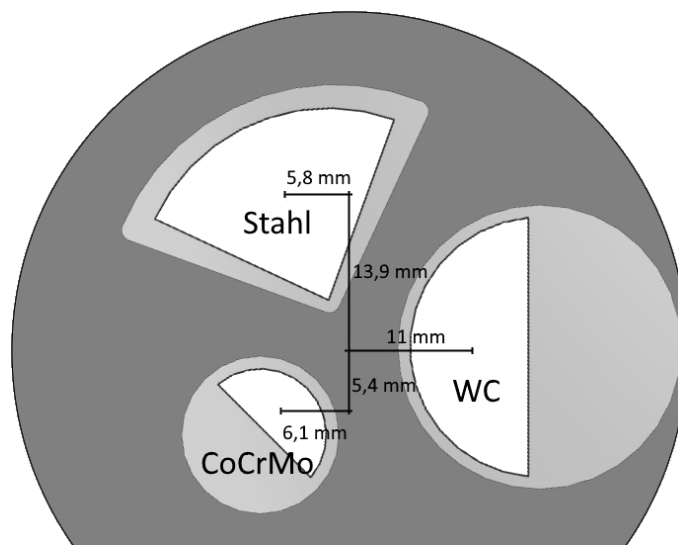


Abbildung 6.27: Substrathalter für drei Substrate. Das WC-Substrat befindet sich auf der laserabgewandten Seite.

### 6.4.1 Schichtdicke

Die Schichtdicken der zu untersuchenden Haft und ta-C Schichten wurden nicht verändert (vgl. Kap. 6.3). Die sich ergebenden Gesamtschichtdicken der ablatierten Schichtsysteme sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Aufgrund der Probenanordnung wird auf den Stahl-Substraten eine geringere Schichtdicke gemessen. Der Unterschied der Messwerte bei Messung mittels Kalottenschliff oder Oberflächenprofilometer ist durch die unterschiedlichen Messpositionen (Substratmitte bzw. Substratrand) zu erklären.

Tabelle 6.3: Durchschnittlich gemessene Gesamtschichtdicken der Substratvergleich-Versuchsserie.

Substrat	$d_{\text{Kalottenschliff}}$	$d_{\text{Oberflächenprofilometer}}$
WC	$1,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$1,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$
CoCrMo	$1,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$1,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$
Stahl	$1,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$1,65 \pm 0,1 \mu\text{m}$

### 6.4.2 Schichteindringhärte der ta-C-Schicht

Die Schichteindringhärte  $H_{IT}$  sowie das Eindringmodul  $E_{IT}$  und der Anteil der elastischen Verformungsarbeit  $\eta_{IT}$  der ta-C Schichten wurden beispielhaft am Schichtsystem Substrat/W (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ )/ta-C ( $12 \text{ J/cm}^2$ ) auf den Substraten WC, CoCrMo und Stahl gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 6.4 dargestellt. Die gemessenen Schichteindringhärten sind höher, als die von vergleichbaren ta-C Schichten, die am Laserinstitut der Hochschule Mittweida hergestellt wurden (max. 65 GPa) [WRR04, Rup18]. Es wird vermutet, dass ein systematischer Messfehler aufgrund einer veralteten Kalibrierung bzgl. der Indenter-Verrundung vorlag. Bei der Messung des Eindringmoduls ist ein deutlicher Einfluss des Substratmaterials auf das Messergebnis zu erkennen. Die E-Module der Substrate betragen ca. 650 GPa (WC) bzw. 220 GPa (CoCrMo, Stahl). Der auf dem WC-Substrat gemessene Wert des Eindringmoduls von ta-C ( $E_{IT} \approx 690 \text{ GPa}$ ) spiegelt den Realwert vermutlich am besten wieder.

Tabelle 6.4: Gemessene Eindringhärte  $H_{IT}$  sowie Eindringmodul  $E_{IT}$  und  $\eta_{IT}$  des Schichtsystems Substrat/W (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ )/ta-C ( $1,7 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) bei einer maximalen Prüfkraft von  $F_{max} = 30 \text{ mN}$ .

	$H_{IT}$	$E_{IT}$	$\eta_{IT}$
WC-Substrat	$74 \pm 2 \text{ GPa}$	$686 \pm 23 \text{ GPa}$	$86 \pm 1 \%$
CoCrMo-Substrat	$72 \pm 2 \text{ GPa}$	$509 \pm 12 \text{ GPa}$	$87 \pm 1 \%$
Stahl-Substrat	$69 \pm 2 \text{ GPa}$	$502 \pm 17 \text{ GPa}$	$86 \pm 1 \%$

### 6.4.3 Oberflächenrauheit

Die gemessene Oberflächenrauheit  $Sq$  der untersuchten Schichtsysteme ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Für die Proben mit Ta- und W- Haftsichten wurde keine signifikante Abhängigkeit der Oberflächenrauheit von der Laserpulsfluenz ermittelt. Bei Cr-Haftsichten war ein deutlicher Anstieg der Oberflächenrauheit oberhalb von  $H_{HS} = 4 \text{ J/cm}^2$  zu verzeichnen. Diese Tendenzen entsprechen den Ergebnissen aus Kapitel 6.3.3. Eine signifikante Abhängigkeit der Oberflächenrauheit vom Substratmaterial war nicht zu erkennen, da alle Substrate eine ähnliche Grundrauheit aufwiesen.

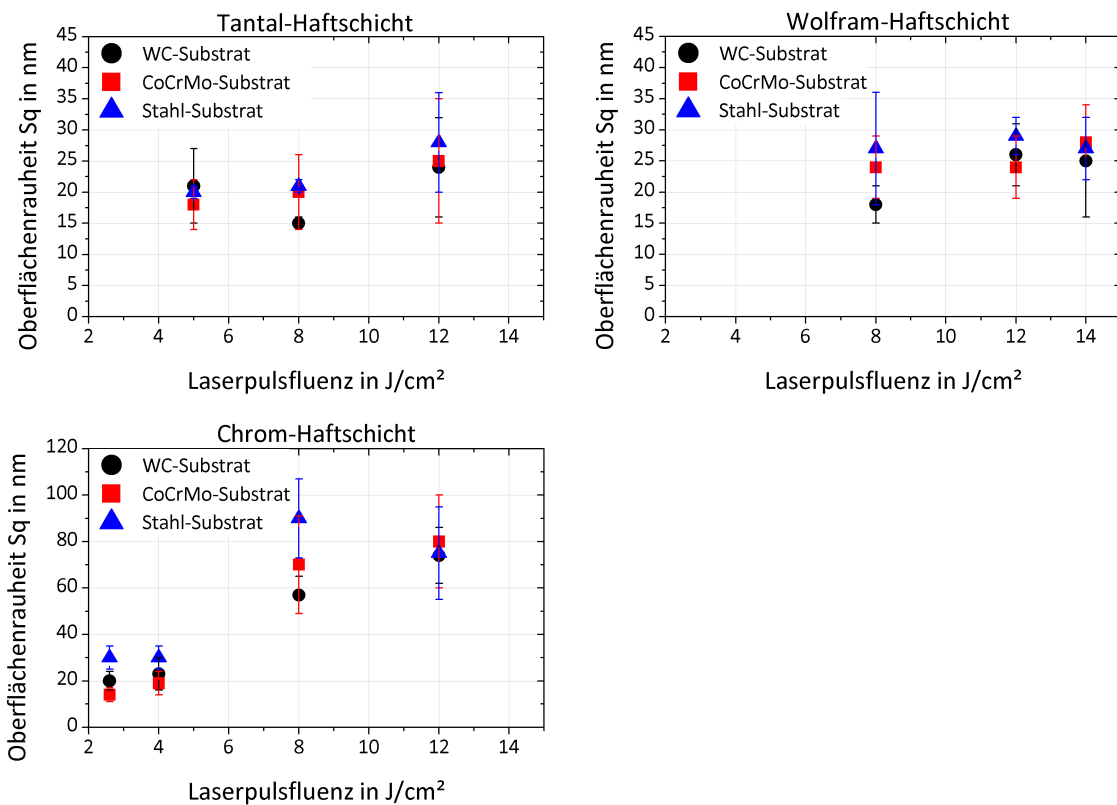


Abbildung 6.28: Oberflächenrauheiten  $S_q$  der Schichtsystems Substrat/ HS(100 nm)/ ta-C(1,9  $\mu m$ , 12  $J/cm^2$ ) in Abhängigkeit von der Haftschrift-Laserpulsfluenz für verschiedene Haftschrift- und Substrat-Kombinationen. Messfeld: 257 x 257  $\mu m^2$ , Mittelwerte aus je 5 Messungen. Grundrauheit Substrate:  $S_{qWC} = 12$  nm,  $S_{qCoCrMo} = 9$  nm,  $S_{qStahl} = 16$  nm.

### 6.4.4 Charakterisierung der Schichtdefekte

Die Schichtdefekte wurden für jedes Haftschnittmaterial anhand von ausgewählten Proben näher analysiert (siehe Abb. 6.29). Es bestätigt sich der Trend der vorigen Kapiteln (Kap. 6.2.3 und 6.3.3, dass bei der Verwendung von W- und Cr-Haftschnitten mehr Schichtdefekte im Schichtsystem eingebettet werden, als bei Ta-Haftschnitten. Im Vergleich der Substrate zeichnet sich ein höheres Schichtdefekt-Flächenverhältnis auf CoCrMo- und Stahl-Substraten ab, als auf WC-Substraten. Nach Fähler et al. [FSK97a] wird der größte Anteil der vom Target ausgehenden Droplets nicht in Richtung der Oberflächennormalen emittiert. Stattdessen ist das Maximum der Droplet-Verteilung in Richtung des einfallenden Laserstrahls verschoben (vgl. Abb. 2.2). Demnach ist das höhere Schichtdefekt-Flächenverhältnis der CoCrMo- und Stahl-Substrate wahrscheinlich abhängig von der gewählten Substratanordnung und nicht vom Substratmaterial. Um weitere Aussagen treffen zu können, müssten die Versuche vergleichend in einer geänderten Substratanordnung wiederholt werden. Eine Diskussion bezüglich der Pinholes erfolgt in Kapitel 6.5.3.

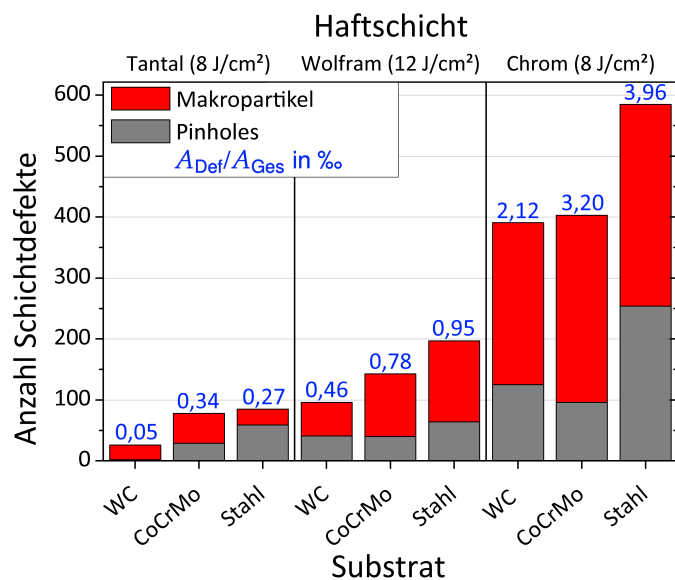


Abbildung 6.29: Anzahl an Schichtdefekten und Schichtdefekt-Flächenverhältnis auf den Schichtsystemen HS (100 nm)/ ta-C (1,9  $\mu$ m, 12 J/cm<sup>2</sup>) für verschiedene Haftschnitt- und Substrat-Kombinationen. Messung mittels Laser-Scanning-Mikroskop auf einer Messfläche von 950 x 950  $\mu$ m<sup>2</sup>.

## 6.4.5 Untersuchung der Haftfestigkeit

### Ritztest

Die Haftfestigkeit aller Proben wurde mittels Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) geprüft. In dieser Versuchsserie wurde ein Indenter mit abgebrochener Spitze verwendet (vgl. Kap. 6.1.1), weshalb ein Vergleich der absoluten Werte der kritischen Normalkräfte mit Literaturwerten nicht möglich ist. Ein Vergleich der Schichten in dieser Serie untereinander kann dennoch gezogen werden. Die ermittelten kritischen Normalkräfte sind in Tabelle 6.5 dargestellt. Allgemein ließ sich kein signifikanter Einfluss der Laserpulsfluenz auf die kritischen Normalkräfte feststellen. Die Ergebnisse auf WC-Substraten sind mit denen aus vorigem Kapitel 6.3.4 vergleichbar. Die Ritzspuren entsprechen weitgehend den in Abbildung 6.22 gezeigten Bildern.

Tabelle 6.5: Mittels Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) ermittelte kritische Normalkräfte der Schichtsysteme HS (100 nm) / ta-C (1,9  $\mu\text{m}$ , 12 J/cm<sup>2</sup>) für verschiedene Substratmaterialien unter Variation der Haftschrift-Laserpulsfluenz auf den Substraten WC, CoCrMo und Stahl.

Haftschrift	Fluenz in J/cm <sup>2</sup>	WC		CoCrMo		Stahl	
		Lc2	Lc3	Lc2	Lc3	Lc2	Lc3
Ta	5	> 6 N	> 6 N	3,4 N	3,8 N	< 1 N	2,7 N
	8	> 6 N	> 6 N	3,4 N	3,8 N	< 1 N	2,6 N
	14	> 6 N	> 6 N	2,7 N	3,7 N	< 1 N	2,7 N
W	8	4,7 N	> 6 N	2,7 N	2,9 N	< 1 N	3,1 N
	12	4,5 N	> 6 N	2,3 N	2,9 N	< 1 N	3,1 N
	14	4,8 N	> 6 N	2,5 N	2,7 N	< 1 N	2,6 N
Cr	2,6	5,3 N	5,8 N	2,4 N	4 N	< 1 N	< 1 N
	4	5,7 N	> 6 N	2,4 N	2,9 N	< 1 N	< 1 N
	8	> 6 N	> 6 N	2,6 N	2,9 N	< 1 N	< 1 N
	12	5,4 N	> 6 N	2,2 N	2,7 N	< 1 N	< 1 N

Hingegen hatte auf CoCrMo-Substraten die Wahl des Haftschriftmaterials einen deutlichen Einfluss auf das Ergebnis des Ritztests. Bei Ta-Haftschriften waren adhäsive Schichtdelaminationen bei Normalkräften von ca. 3,8 N zu erkennen. Dagegen traten Schichtdelaminationen bei Wolfram und Chrom schon unter  $F_N = 3 \text{ N}$ . Die Bestimmung der kritischen Normalkräfte für W- und Cr-Haftschriften ergab ähnliche Kennwerte, wobei deren Ritzspur-Ränder signifikante Unterschiede bzgl. der Ausprägung beobachteter Schichtdelaminationen aufwiesen. Ausgewählte Ritzspuren sind in Abbildung 6.30 dargestellt. Ta- und W-Haftschriften tendieren zu einem kohäsiven Schichtversagen am Rand der Ritzspur. Ein Adhäsives Versagen trat nur innerhalb der Ritzspur auf. Bei Cr-Haftschriften ist das Schichtversagen am Rand der Ritzspur dagegen adhäsiver Art. Zudem haben die Delaminationsflächen größere Abmessungen. "Die großflächige Schichtablösung indiziert eine unzureichende Schichthftung, da auch Bereiche betroffen sind, die durch den Indenter nicht direkt beeinflusst werden," [Zaw15, S.93].



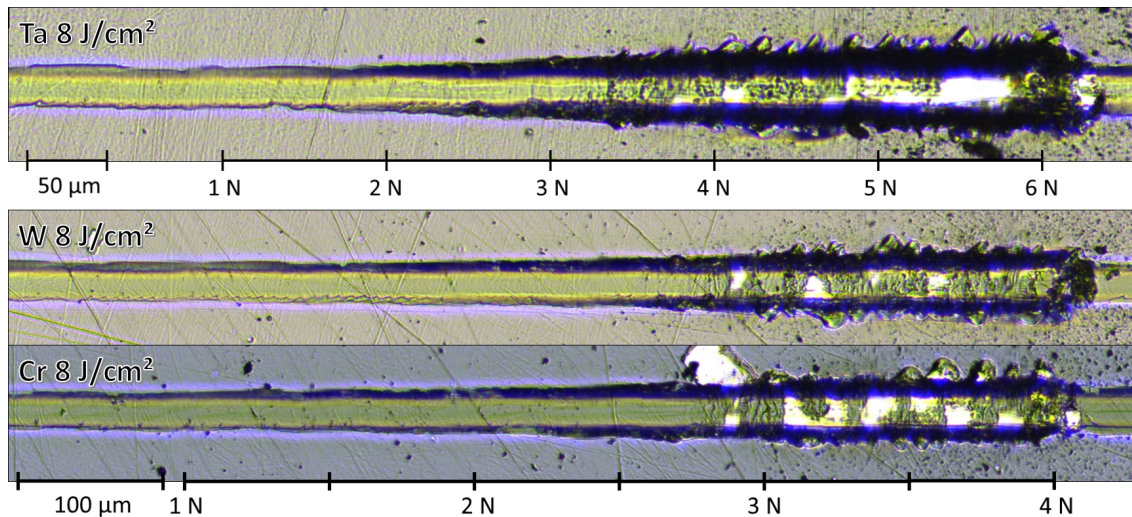


Abbildung 6.30: Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo/HS (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation des Haftschichtmaterials.

In Abbildung 6.31 sind Ritzspuren auf Stahl-Substraten dargestellt. Das im Ritztest induzierte Schichtversagen war auf Stahl anders ausgeprägt als auf CoCrMo. Kohäsive Schichtdelaminationen traten weniger am Spurrand, sondern maßgeblich in der Spurmitte auf und wurden bei allen Haftschichten bereits bei Normalkräften von  $F_N = 1 \text{ N}$  ausgelöst. Bei allen Proben mit Cr-Haftschicht waren bereits innerhalb des Anfahrbereichs des Indenters ( $F_N = 1 \text{ N}$ ) großflächige adhäsive Schichtdelaminationen zu sehen, weshalb Chrom als ein ungeeigneter Haftvermittler für ta-C Schichten auf Stahl bewertet wird. Proben mit Ta- und W-Haftschichten zeigen untereinander vergleichbare Versagensmuster. Bei Schichtsystemen mit W-Haftschicht traten adhäsive Schichtdelaminationen bei höheren Normalkräften von  $F_N = 3,1$  auf (Tantal:  $L_{c3} = 2,7 \text{ N}$ ). Damit wird das Literaturergebnis von Bentzon et al. [BMH<sup>+</sup>94] bestätigt, in dem eine bessere Haftwirkung von W-Haftschichten im Vergleich zu Cr-Haftschichten für ta-C Schichten auf Stahl ermittelt wurde.

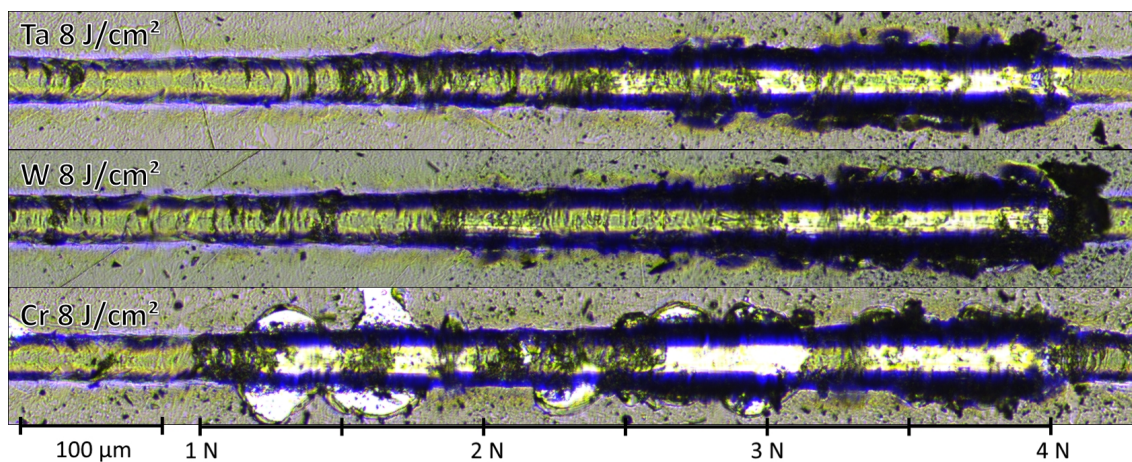


Abbildung 6.31: Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem Stahl/HS (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation des Haftschichtmaterials.

## Kalottenschliff

In Tabelle 6.6 ist zusammengefasst, welche Schichtsysteme im Kalottenschliff Schichtdelaminationen aufweisen. Ausgewählte Kalottenschliffe sind in Abbildung 6.32 dargestellt. Bei der Verwendung von W- und Cr-Haftsichten auf WC-Substraten traten bei allen untersuchten Laserpulsfluenzen Schichtdelaminationen im Kalottenschliff auf. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus Kapitel 6.3.4. Auch im Ta-Schichtsystem mit  $H_{HS} = 5 \text{ J/cm}^2$  waren Schichtdelaminationen zu sehen. Vermutlich ist die schlechtere Haftung des Schichtsystems im Kalottenschliff auf eine dünnere Haftsicht aufgrund der außertzentrischen Platzierung des Substrates (vgl. Abb. 6.27) zurückzuführen.

Tabelle 6.6: Nachgewiesene Schichtdelaminationen im Kalottenschliff der Schichtsysteme HS (100 nm)/ta-C (1,9  $\mu\text{m}$ , 12 J/cm<sup>2</sup>) unter Variation der Haftsicht-Laserpulsfluenz für verschiedene Haftsichtmaterialien auf den Substraten WC, CoCrMo und Stahl.

Haftsichtmaterial	Haftsicht-Fluenz in J/cm <sup>2</sup>	Schichtdelamination		
		WC-Substrat	CoCrMo-Substrat	Stahl-Substrat
Ta	5	ja	nein	nein
	8	nein	nein	nein
	14	nein	nein	nein
W	8	ja	nein	nein
	12	ja	nein	nein
	14	ja	ja	nein
Cr	2,6	ja	ja	ja
	4	ja	ja	ja
	8	ja	ja	ja
	12	ja	ja	ja



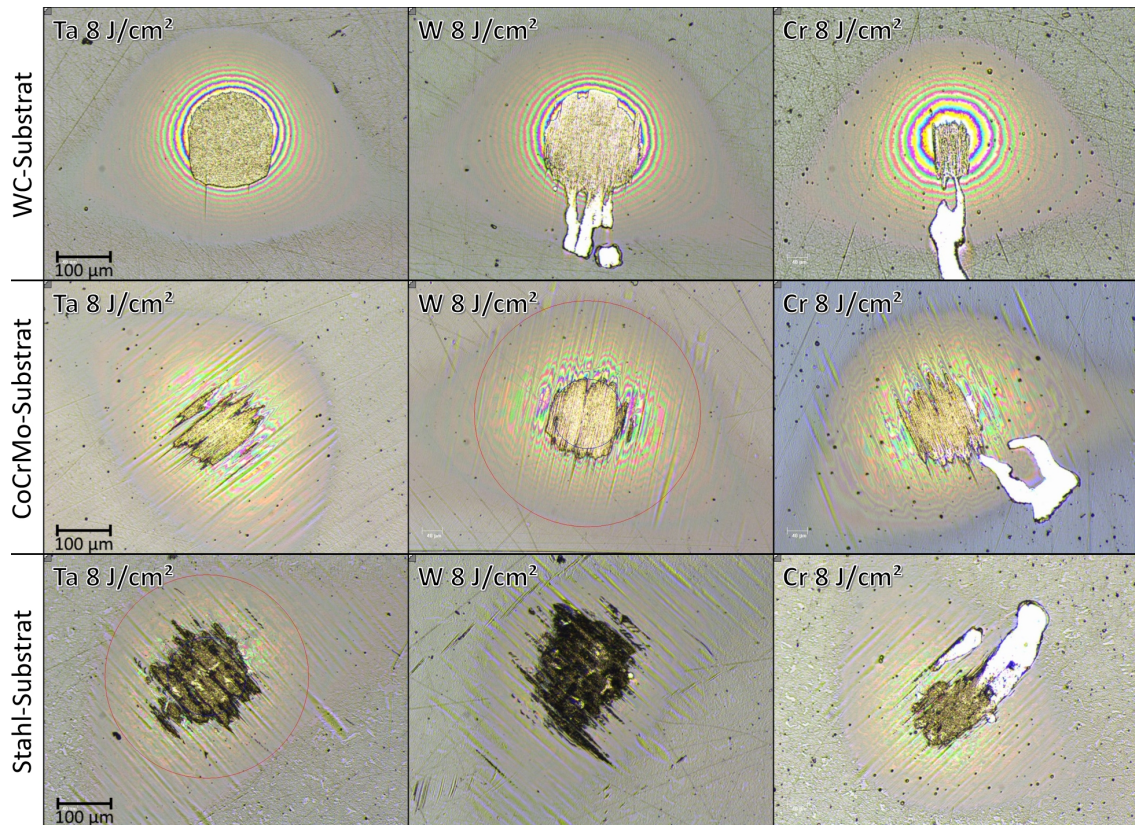


Abbildung 6.32: Kalottenschliffe ( $n_b = 900$  rpm) der Schichtsystem HS (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $1,9 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) für verschiedene Haftschihtmaterialien auf den Substraten WC, CoCrMo und Stahl.

#### 6.4.6 Zusammenfassung

Auf den drei Substratmaterialien WC, CoCrMo und Stahl wurden die Eigenschaften von Tantal, Wolfram und Chrom für den Einsatz als Haftschiht für ta-C Schichten untersucht. Auf WC- und CoCrMo-Substraten weisen Ta-Schichten die besten Haftungseigenschaften auf. Weitere Vorteile von Tantal sind geringe Schichttrauheiten ( $Sq < 30 \text{ nm}$ ), ein Schichtdefekt-Flächenverhältnis von weniger als 0,34% sowie eine Aufwachsrate von bis zu  $52 \text{ nm/min}$ . In den nachfolgenden Untersuchungen, die sich nur auf CoCrMo als Implantat-Grundmaterial beziehen, wird der Fokus daher auf Tantal-Haftschihten gelegt (vgl. Kap. 3). Als Laserpulsfluenz für die Abscheidung von Tantal werden  $8 \text{ J/cm}^2$  verwendet, da bei diesem Parameter im Ritztest und im Kalottenschliff die beste Haftwirkung erreicht wurde.

Auf Stahlsubstraten ist dagegen Wolfram als Haftschiht für ta-C zu bevorzugen. In den Kalottenschliffen aller Chrom-Proben wurden unabhängig vom Substrat Schichtdelaminationen beobachtet. Es ist daher zu vermuten, dass die Haftung an der Schichtgrenze zwischen Chrom und ta-C ungenügend ist.

## 6.5 Optimierung der Schichtsysteme mit Ta-Haftschrift auf CoCrMo-Substraten

### 6.5.1 Einfluss der Abscheidungsparameter auf die Tantal-Phase

In einer Versuchsreihe von fünf Proben wurde der Einfluss der Laserpulsfluenz und der Schichtdicke auf die Phase von Tantal-Schichten untersucht. Es wurden drei Ta-Schichten mit einer Schichtdicke von  $d = 50$  nm mit Laserpulsfluenzen von  $H = 5$  J/cm<sup>2</sup>,  $H = 8$  J/cm<sup>2</sup> und  $H = 14$  J/cm<sup>2</sup> sowie zwei Ta-Schichten mit einer Schichtdicke von  $d = 750$  nm mit Laserpulsfluenzen von  $H = 8$  J/cm<sup>2</sup> und  $H = 14$  J/cm<sup>2</sup> hergestellt. Aus Gründen der Verfügbarkeit wurde in dieser Versuchsreihe das Target der Fa. Evochem genutzt. Die Ta-Schichten wurden auf CoCrMo-Substraten abgeschieden und mittels XRD vermessen (siehe Abb. 6.33). Die Ta-Schicht mit  $H = 5$  J/cm<sup>2</sup> und  $d = 50$  nm wies eine amorphe Struktur auf. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Untersuchungen von Narayan et al. [NBT<sup>+</sup>06]. Diese haben mittels PLD-Verfahren ( $\lambda = 248$  nm) eine 50 nm Tantal-Schicht bei einer Laserpulsfluenz von  $H = 3,5$  J/cm<sup>2</sup> auf Silizium abgeschieden und eine amorphe Ta-Schicht nachgewiesen.

Bei Laserpulsfluenzen von  $H = 8$  J/cm<sup>2</sup> und  $H = 14$  J/cm<sup>2</sup> wiesen die XRD-Spektren dagegen auf eine Ausbildung der  $\beta$ -Phase von Tantal hin. Bei dickeren Schichten ( $d = 750$  nm) ergaben sich zusätzlich auch Intensitätsspeaks im Diffraktogramm, die der  $\alpha$ -Phase zuzuordnen sind. Diese Tendenz der zunehmenden Ausbildung der  $\alpha$ -Phase mit steigender Schichtdicke wurde von Myers et al. [MLS<sup>+</sup>13] auch für gesputterte Ta-Schichten nachgewiesen (vgl. Kap. 3.1.2). Der (110)- $\alpha$ -Ta Peak war bei einer Laserpulsfluenz von  $H = 14$  J/cm<sup>2</sup> stärker ausgeprägt, als bei  $H = 8$  J/cm<sup>2</sup>. Dieser erhöhte Anteil der  $\alpha$ -Phase ist vermutlich auf eine mit der Laserpulsfluenz steigende mittlere Teilchenenergie der schichtbildenden Atome zurückzuführen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf die Tantal-Phase (Lesker Target) untersucht. Dazu wurden vier Proben mit einer Schichtdicke von  $d = 500$  nm und einer Laserpulsfluenz von  $H = 8$  J/cm<sup>2</sup> bei Substrattemperaturen zwischen 22°C (Raumtemperatur) und 300°C abgeschieden. Die XRD-Spektren dieser Proben sind in Abbildung 6.34 dargestellt. Diese zeigen, dass mit steigender Substrattemperatur zunehmend die  $\alpha$ -Phase begünstigt wird. Dieser Trend entspricht den aus der Literatur bekannten Ergebnissen für magnetrongesputterte Tantal-Schichten (vgl. Kap. 3.1.2). Bei PLD-Schichten ist die Substrattemperatur zum Erreichen einer reinen  $\alpha$ -Phase mit 200°C jedoch niedriger, als bei gesputterten Schichten (400°C) [GPSS04].

Bei Raumtemperatur wurden vier Proben mit einer Laserpulsfluenz von 8 J/cm<sup>2</sup> abgeschieden (2x Ta-L,  $d = 500$  nm; 1x Ta-E,  $d = 500$  nm; 1x Ta-E,  $d = 750$  nm). Eine der Ta-L Schichten wies eine amorphe Struktur auf, wohingegen die drei anderen Proben als  $\beta$ -Ta mit einem kleinen  $\alpha$ -Ta-Anteil charakterisiert wurden. Eine Begründung für diese Abweichung konnte nicht gefunden werden, da sowohl die Parameter der Schichtabscheidung als auch der Substratreinigung gleich gewählt wurden.

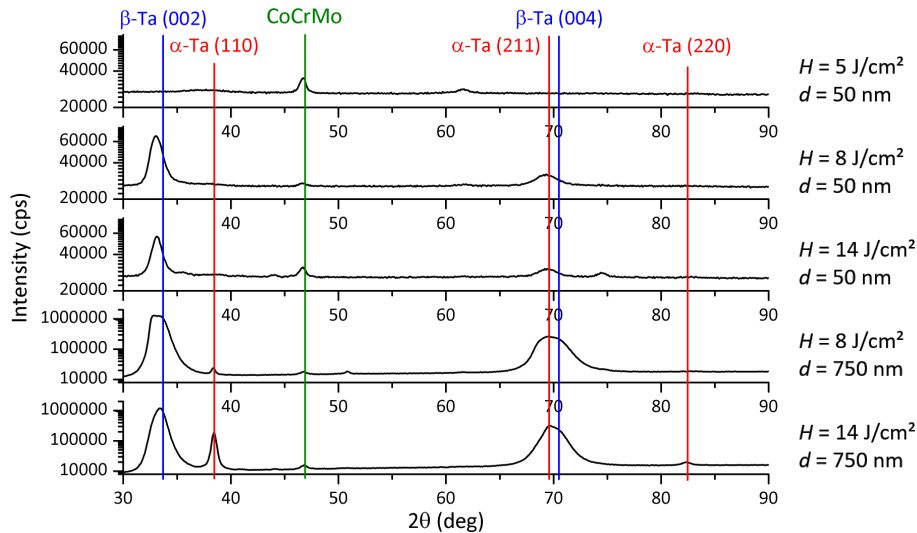


Abbildung 6.33: XRD-Spektren von Tantal-Schichten (Target Evochem) in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz und der Schichtdicke auf CoCrMo-Substraten.

Die gemessenen Intensitätsmaxima der  $\beta$ -Ta-Phase liegen in den Diffraktogrammen bei kleineren  $2\theta$ -Winkeln als die theoretische Peaklage. Diese Verschiebung ist darauf zurückzuführen, dass die Netzebenenabstände  $d_K$  (vgl. Kap. 4.9) der Probe größer sind, als im theoretischen Kristallgitter [Spi09, S.333]. Eine Änderung der Netzebenenabstände wird durch mechanischen Spannungen ausgelöst. In Kapitel 6.2.4 wurden kompressive Eigenspannungen von Tantal-Schichten gemessen. Es ist davon auszugehen, dass die kompressiven Schichteigenspannungen eine Stauchung des Atomgitters innerhalb der Schichtebene verursachen, die in einer Streckung des Atomgitters in Richtung der Oberflächennormalen resultiert. Durch diese Streckung wird auch der Netzebenenabstand  $d_K$  erhöht.

Eine Abhängigkeit der Eindringhärte von der Tantal-Phase konnte entgegen der Literatur nicht festgestellt werden (siehe Abb. 6.35). Bei magnetrongesputterten Schichten wurde bei  $\alpha$ -Ta eine geringere Schichteindringhärte gemessen als bei  $\beta$ -Ta (vgl. Tab. 3.1). Die gemessenen Werte für die Schichteindringhärte (16,6 GPa bis 18,7 GPa) und den Eindringmodul (225 GPa bis 250 GPa) entsprechen den von Myers et al. [MLS<sup>+</sup>13] für die  $\beta$ -Phase gemessenen Werten. Aufgrund der geringen Ta-Schichtdicke von  $d = 500$  nm wurde die Eindringprüfung mit einer niedrigen Prüfkraft von  $F_N = 2,5$  mN durchgeführt. Bei dieser Prüfkraft betrug die maximale Eindringtiefe des Indenters in die Ta-Schicht zwischen 70 nm und 80 nm. Diese geringe Eindringtiefe bedingt eine hohe Standardabweichung.

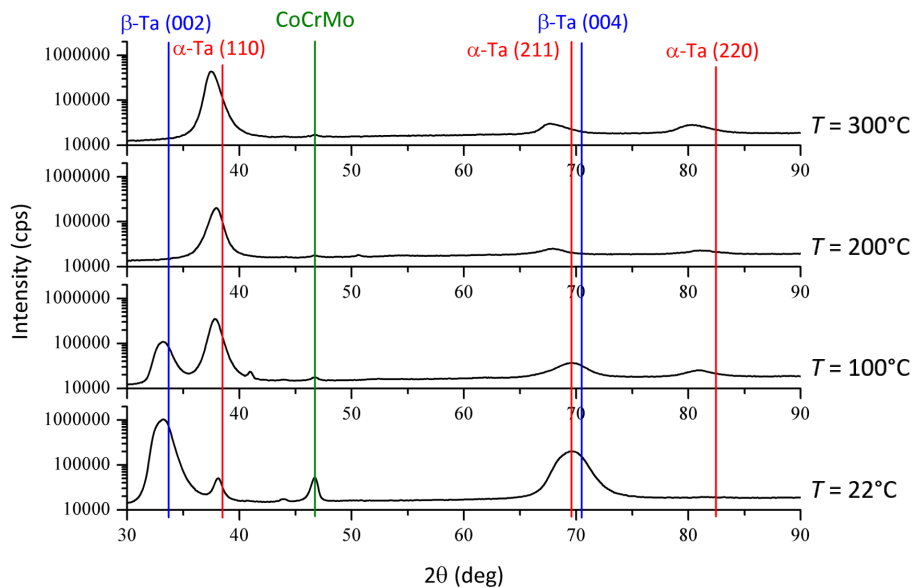


Abbildung 6.34: XRD-Spektren von Tantal-Schichten ( $d = 500 \text{ nm}$ ,  $H = 8 \text{ J/cm}^2$ , Target Lesker) auf CoCrMo-Substraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

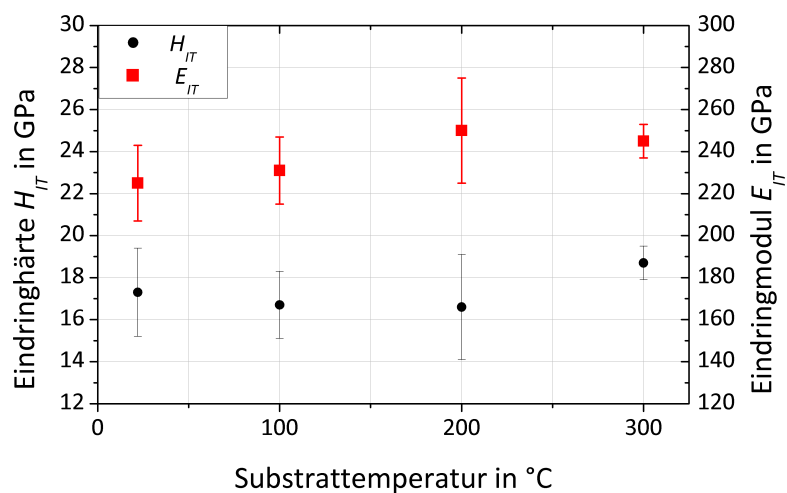


Abbildung 6.35: Eindringshärte und Eindringsmodul von Ta-Schichten ( $d = 500 \text{ nm}$ ,  $H = 8 \text{ J/cm}^2$ , Target Lesker) auf CoCrMo in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, gemessen bei einer maximalen Prüfkraft von 2,5 mN.

## 6.5.2 Variation der Haftschichtdicke von Tantal

In diesem Kapitel werden zwei Versuchsreihen des Schichtsystems CoCrMo/Ta (8 J/cm<sup>2</sup>)/DLC (2 μm) untersucht, bei denen die Schichtdicke der Tantal-Haftschicht zwischen 10 nm und 200 nm variiert wurde. Die beiden Versuchsreihen unterscheiden sich in der Laserpulsfluenz der DLC-Deckschicht ( $H = 3,6 \text{ J/cm}^2$  (a-C) bzw.  $H = 12,5 \text{ J/cm}^2$  (ta-C)). Verwendet wurde das Tantal-Target der Fa. Evochem, da das Lesker-Ta-Target zur Zeit der Versuchsreihe nicht zur Verfügung stand. Ein nachträglicher Vergleich der beider Targets im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm, 8 J/cm<sup>2</sup>)/ta-C (2 μm 12,5 J/cm<sup>2</sup>) ergab keinen Unterschied in den Haftungseigenschaften.

### Schichtdicke und Schichteindringhärte

Die Schichtdicke der DLC-Schichten wurde mittels UV-VIS Spektrometer gemessen (vgl. Kap. 4.3). Die Proben mit einer 100 nm dicken Tantal-Schicht stammen aus einer früheren Versuchsreihe, ihre Schichtabweichung von den andern Proben ist aber vernachlässigbar.

Tabelle 6.7: Mittels UV-VIS gemessene Schichtdicken der a-C sowie ta-C Schichten unter Variation der Haftschichtdicke.

Ta-Haftschichtdicke in nm	10	25	50	100	140	200
Schichtdicke ta-C Proben in μm	1,83	1,84	1,86	1,95	1,86	1,85
Schichtdicke a-C Proben in μm	2,00	1,93	1,99	1,78	1,99	2,13

Die Schichteindringhärte der a-C und ta-C Schichten wurde beispielhaft an den Proben mit einer Haftschichtdicke von  $d = 100 \text{ nm}$  gemessen (siehe Tab. 6.8). Wie bereits im vorigen Kapitel ergab die Messung eine ungewöhnlich hohe Schichteindringhärte der ta-C Schicht, weshalb von einer ungenauen Kalibrierung des Messsystems ausgegangen werden kann (vgl. Kap. 6.4.2).

Tabelle 6.8: Schichteindringhärte sowie Eindringmodul und  $\eta_{IT}$  von ta-C (2 μm, 12 J/cm<sup>2</sup>) und a-C (1,8 μm, 3,6 J/cm<sup>2</sup>) auf CoCrMo-Substraten, gemessen bei einer maximalen Prüfkraft von  $F_{max} = 30 \text{ mN}$ .

	$H_{IT}$	$E_{IT}$	$\eta_{IT}$
ta-C Schicht (12,5 J/cm <sup>2</sup> )	$74 \pm 7 \text{ GPa}$	$522 \pm 39 \text{ GPa}$	$89 \pm 1 \%$
a-C Schicht (3,6 J/cm <sup>2</sup> )	$30 \pm 2 \text{ GPa}$	$292 \pm 12 \text{ GPa}$	$61 \pm 1 \%$

### Oberflächenrauheit

Die gemessenen Oberflächenrauheiten  $Ra$  und  $Sq$  der abgeschiedenen Schichtsysteme sind in Abbildung 6.36 dargestellt. Bei Verwendung einer Deckschicht bestehend

aus a-C war eine Erhöhung der Oberflächenrauheit mit steigender Haftschichtdicke zu beobachten. Im Gegensatz dazu konnte diese Tendenz bei ta-C Schichten nicht festgestellt werden. Einzig bei Tantal-Schichten mit einer Schichtdicke von mehr als 100 nm wurde eine erhöhte Rauheit von  $Sq = 50 \text{ nm}$  gemessen. Diese unterschiedlichen Abhängigkeiten werden im nächsten Kapitel bei der Analyse der Schichtdefekte diskutiert. Sowohl bei a-C als auch bei ta-C Schichten waren die Oberflächenrauheiten bei Haftschichtdicken  $d < 100 \text{ nm}$  gering ( $Ra < 30 \text{ nm}$  und  $Sq < 50 \text{ nm}$ ).

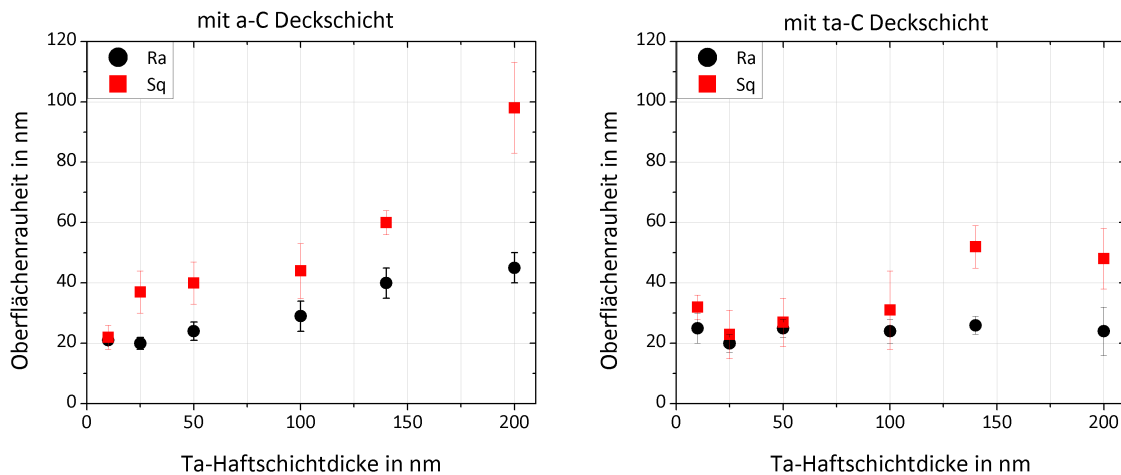


Abbildung 6.36: Oberflächenrauheit von a-C bzw. ta-C Schichtsystemen ( $d = 2 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit von der verwendeten Ta-Haftschichtdicke auf CoCrMo-Substraten. Mittelwert aus je 5 Messungen. Grundrauheit Substrat:  $Ra = 14 \pm 3 \text{ nm}$ ,  $Sq = 9 \pm 1 \text{ nm}$ .

### Charakterisierung der Schichtdefekte

Der Einfluss der Deckschicht (a-C bzw. ta-C) auf die Schichtdefekte wurde beispielhaft an den Proben mit einer 200 nm dicken Ta-Haftschicht analysiert. In Abbildung 6.37 ist die Schichtdefekt-Anzahl in Abhängigkeit von den Defektdurchmessern dargestellt. Das Schichtdefekt-Flächenverhältnis war im Schichtsystem mit a-C ( $A_{\text{Def}}/A_{\text{Ges}} = 4,3\%$ ) deutlich höher als im Schichtsystem mit ta-C ( $A_{\text{Def}}/A_{\text{Ges}} = 0,6\%$ ). Diese deutlich stärkere Oberflächenbedeckung wird in einer Mikroskopaufnahme der Probenoberflächen in Abbildung 6.38 gezeigt. Bei beiden Schichtsystemen haben die Pinholes im Durchschnitt einen größeren Durchmesser als die Makropartikel.

Es wird davon ausgegangen, dass bei der Laserpulsabscheidung mit  $H = 3,6 \text{ J/cm}^2$  (a-C) nicht wesentlich mehr Schichtdefekte von Target emittiert werden, als bei der Laserpulsabscheidung mit  $H = 12,5 \text{ J/cm}^2$  (ta-C). Der größte Schichtdefekt-Anteil wird bei der Abscheidung der Ta-Schichten erzeugt. Trotz gleicher Tantal-Schichtdicke werden jedoch im Schichtsystem mit ta-C deutlich weniger Schichtdefekte gemessen. Es wird vermutet, dass bei der Abscheidung der ta-C Schicht aufgrund höherer Schichteigenstressungen mehr Droplets aus der Tantal-Schicht gelöst werden. Diese These wird in Kapitel 6.5.3 ausführlicher diskutiert.



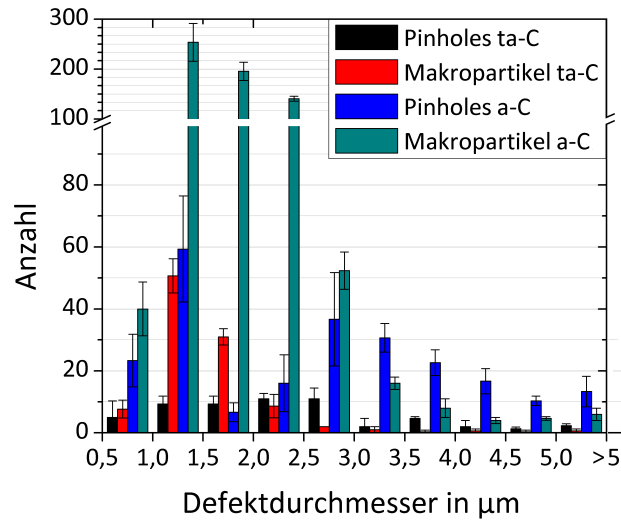


Abbildung 6.37: Anzahl an Schichtdefekten in Abhängigkeit von den Defektdurchmessern in den Schichtsystemen CoCrMo/ Ta-E (200 nm)/ ta-C (1,9 µm) bzw. CoCrMo/ Ta (200 nm)/ a-C (2,1 µm). Mittelwert aus 3 Messungen auf einer Messfläche von 950 x 950 µm<sup>2</sup>.

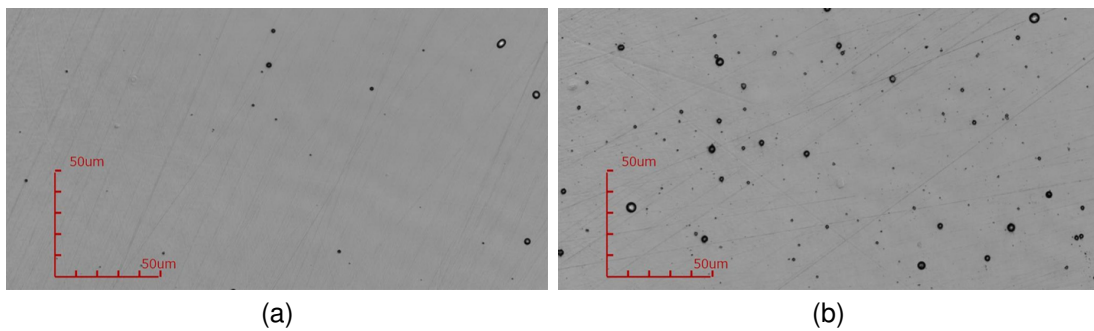


Abbildung 6.38: Mikroskopien der Oberfläche der Schichtsysteme (a) CoCrMo/ Ta-E (200 nm)/ ta-C(1,9 µm) und (b) CoCrMo/ Ta-E (200 nm)/ a-C (2,1 µm).

## Untersuchung der Haftfestigkeit

Alle Proben der Serie wurden mittels Ritztest unter Verwendung Indenters mit  $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$  ( $F_N$  von 1 N bis 6 N) und eines Indenters mit  $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$  ( $F_N$  von 1 N bis 31 N) geprüft. Die resultierenden Ritzspuren sind in Anhang B abgebildet. Bei ta-C Schichten ( $H = 12,5 \text{ J/cm}^2$ ) war keine prägnante Abhängigkeit der kritischen Lasten von der Haftschildtdicke erkennbar. Im Ritztest mit  $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$  (siehe Abb. B.2) traten erste kohäsive Versagen zwischen  $F_N = 3,5 \text{ N}$  und  $F_N = 4 \text{ N}$  auf. Ein adhäsives Versagen war nur bei Haftschildtdicken von  $d = 50 \text{ nm}$  und  $d = 100 \text{ nm}$  am Ende der Ritzspur zu erkennen. Eine Rissbildung in der Ritzspur war nicht zu beobachten, vermutlich wirkten die hohen Schichteigenspannungen von ta-C der Rissbildung entgegen (vgl. Kap 2.3.2) [Bey].

Bei Verwendung des Indenters mit einem Radius von  $200 \mu\text{m}$  traten sowohl Hertz'sche Zugrisse bei Normalkräften zwischen  $F_N = 6 \text{ N}$  und  $F_N = 11 \text{ N}$  als auch Knickrisse mit kohäsivem Schichtversagen ab ca.  $11 \text{ N}$  auf (siehe Abb. B.3). Die Probe mit der dünnsten Haftschildtdicke ( $d = 10 \text{ nm}$ ) wies dabei die wenigsten Knickrisse auf. Um auch ein adhäsives Versagen herbeizuführen, wurde das Schichtsystem mit einer Tantal-Schildtdicke von  $d = 50 \text{ nm}$  bis zu einer Normalkraft von  $F_N = 51 \text{ N}$  geritzt. Diese Ritzspur ist in Abbildung 6.39 dargestellt, ein adhäsives Versagen ist ab  $F_N = 30 \text{ N}$  zu erkennen.

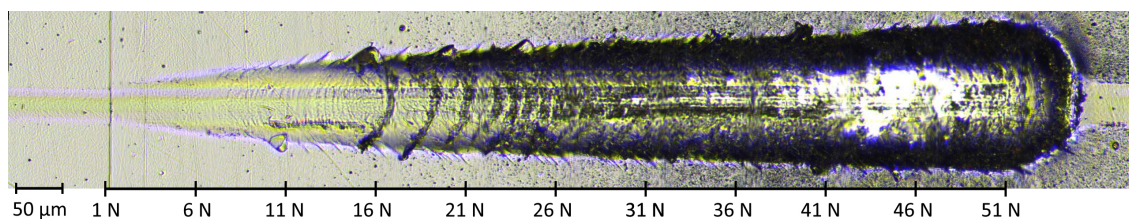


Abbildung 6.39: Ritzspur ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) auf dem Schichtsystem CoCrMo/Ta-E ( $50 \text{ nm}$ ,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12,5 \text{ J/cm}^2$ ) bis zu einer Normallast von  $F_N = 51 \text{ N}$ .

Bei der weicheren Deckschildtdicke aus a-C ( $H = 3,6 \text{ J/cm}^2$ ) ist mit steigender Haftschildtdicke eine schlechtere Schichthftung zu verzeichnen. In Abbildung B.4 ist im Ritztest mit  $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$  ab einer Haftschildtdicke von  $d = 100 \text{ nm}$  vermehrt adhäsives Schichtversagen am Spurrand zu erkennen. Die Schichtdelaminationen begannen mit steigender Haftschildtdicke bei kleineren Normalkräften und wurden zunehmend großflächiger. Bei Haftschildtdicken unter  $100 \text{ nm}$  war ein adhäsives Schichtversagen am Spurrand nur vereinzelt zu beobachten und auch ein kohäsives Schichtversagen war wesentlich seltener. Stattdessen ließen sich bei diesen Proben bereits bei Normalkräften ab  $F_N = 1 \text{ N}$  Zugrisse erkennen.

Bei Verwendung des Indenters mit  $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$  (siehe Abb. B.5) waren bei allen untersuchten Haftschildtdicken Zugrisse in den a-C Schichten zu sehen, die stärker ausgeprägt waren als bei ta-C Schichten. Zudem traten in den Ritzspuren der a-C Schichten deutlich mehr adhäsive Schichtdelaminationen auf. Bei der geringsten untersuchten Haftschildtdicke von  $d = 10 \text{ nm}$  delaminierte die a-C Schicht im Ritztest großflächig.

Bei einer Haftschichtdicke von  $d = 25$  nm waren dagegen bis zur maximal verwendeten Normalkraft von  $F_N = 31$  N überhaupt keine adhäsiven Schichtdelaminationen zu beobachten. Bei Haftschichtdicken zwischen  $d = 50$  nm und  $d = 200$  nm traten adhäsive Schichtdelaminationen am Spurrand zwischen  $F_N = 8$  N und  $F_N = 12$  N auf, wobei keine Abhängigkeit von der Haftschichtdicke erkennbar war. Bei kombinierter Betrachtung der Ritzspuren beider Indenterradien scheint auf den CoCrMo-Substraten eine Haftschichtdicke zwischen  $d = 25$  nm und  $d = 50$  nm optimal für die Haftung von a-C Schichten zu sein. Bei noch dünneren Schichtdicken besteht die Gefahr, dass die Haftschicht nicht geschlossen ist oder unter Belastung frühzeitig reißen kann. Dass die Haftwirkung mit steigender Haftschichtdicke nachließ, könnte durch verschiedene Effekte wie Schichteigenspannungen, Phase und Mikrostruktur der Haftschicht erklärt werden:

- Schichteigenspannung: Chen et al. [CH05] untersuchten Chrom (gesputtert) mit Schichtdicken von  $d = 100$  nm,  $d = 300$  nm und  $d = 500$  nm als Haftschicht für DLC (CVD) auf Stahl. Sie stellten bei der größten Haftschichtdicke eine verminderte Haftung fest und führten diese auf mit der Schichtdicke steigende kompressive Eigenspannungen der Chrom-Schicht zurück. Für Tantal-Schichten ist gleichermaßen eine mit der Haftschichtdicke steigende Schichteigenspannung zu erwarten.
- Phase: Die in Kapitel 6.5.1 vorgestellten Messungen und die Ergebnisse von Myers et al. [MLS<sup>+</sup>13] belegen, dass sich bei Tantal-Schichten mit steigender Schichtdicke neben der  $\beta$ -Phase auch teilweise die  $\alpha$ -Phase ausbildet. Diese Mischphase könnte sich negativ auf die Schichthaftung auswirken.
- Mikrostruktur: Lee et al. [LYKK00] schieden ein Schichtsystem aus Wolfram (gesputtert), einer Wolfram-Kohlenstoff Zwischenschicht und DLC (PACVD) auf Stahl ab. Dabei stellten sie eine Änderung in der Mikrostruktur der Wolfram-Kohlenstoff Zwischenschicht von einer equiaxialen (isotropen) Körnung zu einer gröberen, säulenartigen Körnung fest, wenn die Schichtdicke der Wolfram-Schicht von  $d = 14$  nm auf  $d = 84$  nm erhöht wurde. Bei der säulenartigen Körnung wurde eine bessere Haftfestigkeit des Schichtsystems ermittelt. Im Bezug auf Tantal-Schichten sollte dementsprechend geprüft werden, ob sich die Mikrostruktur in Abhängigkeit der Schichtdicke ändert.

Allgemein ist davon auszugehen, dass die benötigte Haftschichtdicke von der Oberflächenrauheit des Substrates abhängig ist. Für rauere Substrate kann eine dickere Haftschicht erforderlich sein.

Zur Herstellung einer Vergleichsprobe wurde ein altes Tantal-Target verwendet, über das keine genauen Angaben bzgl. Hersteller oder Zusammensetzung gemacht werden konnten. Mit diesem Tantal-Target wurde das Schichtsystem CoCrMo/Ta (50 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12,5 \text{ J/cm}^2$ ) abgeschieden. Das Schichtsystem wurde einem Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) bis zu einer Normalkraft von  $F_N = 31$  N unterzogen (siehe Abb.

6.40). Bei diesem Schichtsystem waren adhäsive Versagensfälle ab einer Normalkraft von ca.  $F_N = 26\text{ N}$  zu erkennen. Um zu ermitteln, ob das Schichtsystem an der Schichtgrenzfläche zwischen ta-C und Tantal oder an der Grenzfläche Tantal/Substrat delaminiert war, wurde eine orts aufgelöste EDX-Messung vom Ende der Ritzspur erstellt (siehe Abb. 6.41). Größtenteils wurde innerhalb der ta-C Delaminationsbereiche ein hoher Tantal-Gehalt nachgewiesen, weshalb in diesen Fällen von einem Versagen an der Schichtgrenzfläche ta-C/Tantal auszugehen ist. Vereinzelt wurde in den Delaminationsbereichen jedoch weder ta-C noch Tantal gemessen. Bei einer Beschädigung des Schichtsystems kann daher nicht zwangsläufig von einer intakten Tantal-Schicht ausgegangen werden.

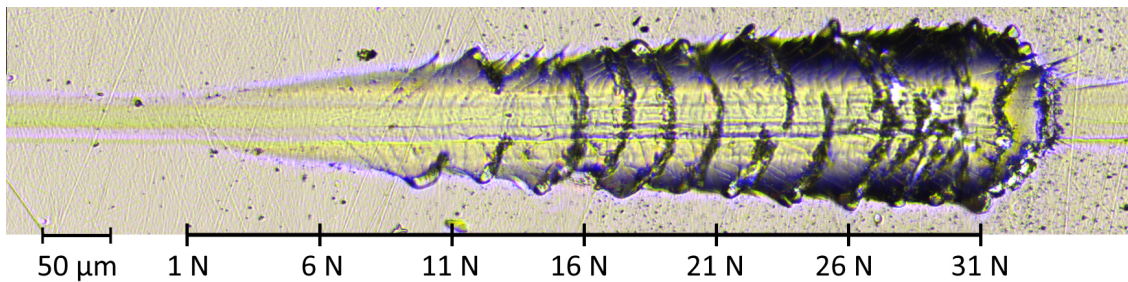


Abbildung 6.40: Ritzspur ( $R_{\text{Ind}} = 200\ \mu\text{m}$ ) des Schichtsystem CoCrMo / Ta (50 nm,  $8\text{ J/cm}^2$ , altes Target) / ta-C ( $2\ \mu\text{m}$ ,  $12,5\text{ J/cm}^2$ ).

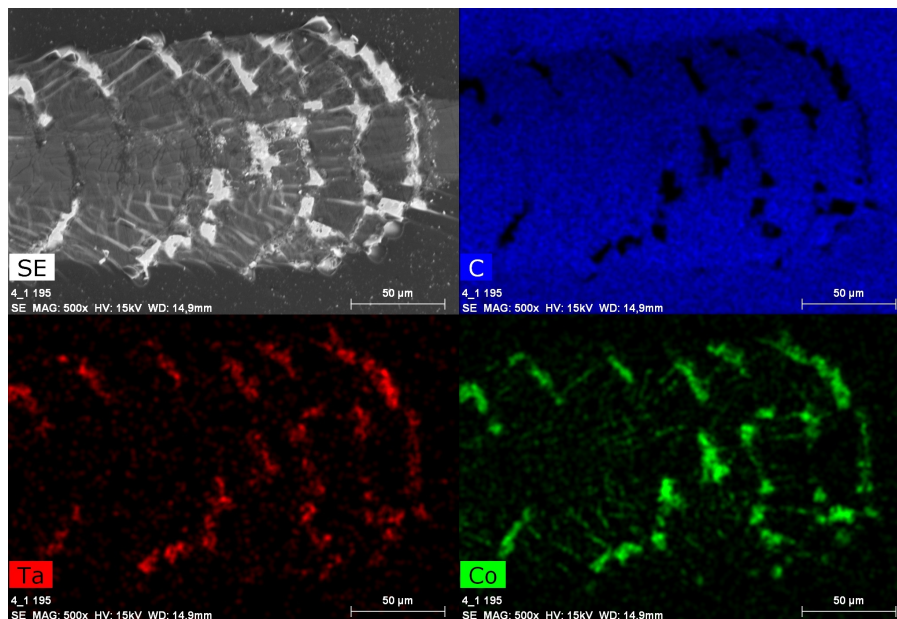


Abbildung 6.41: EDX-Messung der Ritzspur aus Abbildung 6.40 ( $R_{\text{Ind}} = 200\ \mu\text{m}$ , Schichtsystem: CoCrMo / Ta (50 nm,  $8\text{ J/cm}^2$ , altes Target) / ta-C ( $2\ \mu\text{m}$ )).



### 6.5.3 Pinholes

In diesem Kapitel werden die Entstehung und Erscheinungsform von Pinholes genauer analysiert sowie diskutiert. Dazu wurde zunächst eine 750 nm dicke Ta-Schicht auf einem CoCrMo-Substrat abgeschieden und mittels REM und EDX untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Schichtdefekte in dieser Schicht fast ausschließlich aus Pinholes bestehen und diese stets eine kreisrunde Form aufweisen. Abbildung 6.42 zeigt, dass zwei Arten von Pinholes gefunden werden konnten: Zum einen solche, die mittels EDX nicht erfasst wurden, da innerhalb der Pinholes noch Tantal vorhanden ist. Zum anderen Pinholes, die kein Tantal aufwiesen und somit das Substrat freilegen.

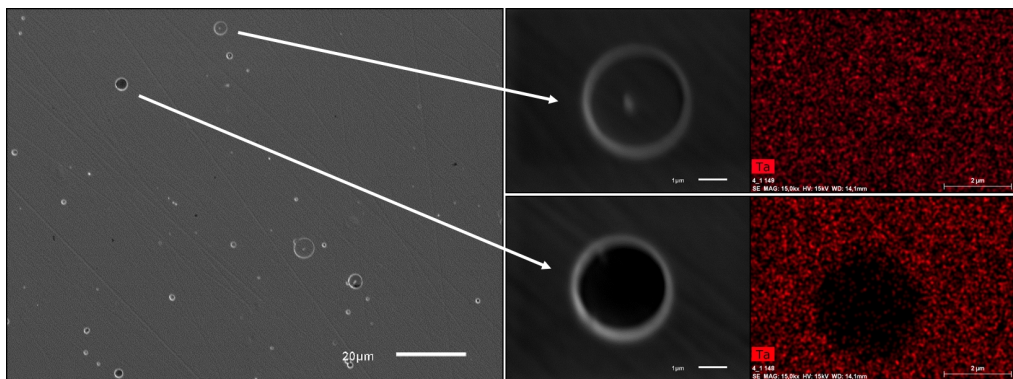


Abbildung 6.42: REM- und EDX-Aufnahme von Pinholes im Schichtsystem CoCrMo/Ta-E (750 nm).

Anschließend wurde auch im Schichtsystem CoCrMo/Ta (200 nm)/ ta-C (1,8 µm) eine EDX-Messung vorgenommen. In diesem Schichtsystem konnten ebenfalls Pinholes nachgewiesen werden, in denen die Tantal-Schicht geschlossen war (siehe Abb. 6.43a), sowie Pinholes, in denen keine Schicht mehr vorhanden war und das Substrat somit frei lag (siehe Abb. 6.43b). Besonders die zweite Art von Pinholes macht das Schichtsystem für den Einsatz auf Implantaten ungeeignet, da Körperflüssigkeiten in die Pinholes eindringen und Korrosionsschäden verursachen können.

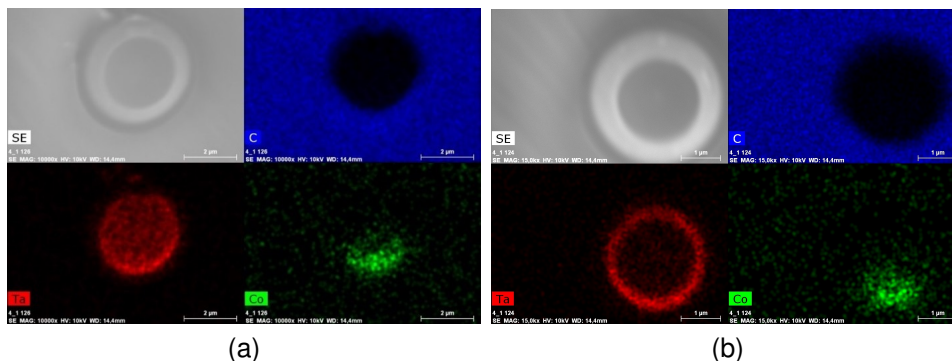


Abbildung 6.43: EDX-Analyse von Pinholes im Schichtsystem CoCrMo/Ta-E (200 nm)/ ta-C (1,8 µm) für die Elemente C (blau), Ta (rot) und Co (grün). (a) Pinhole mit geschlossener Tantal-Schicht. (b) durchgängiges Pinhole bis zum Substrat.

In Abbildung 6.44 sind sowohl ein hochauflösendes REM-Bild als auch eine AFM-Messung eines Pinholes dargestellt. In diesen Aufnahmen wird eine konische oder sphärische Struktur der Pinholes sichtbar.

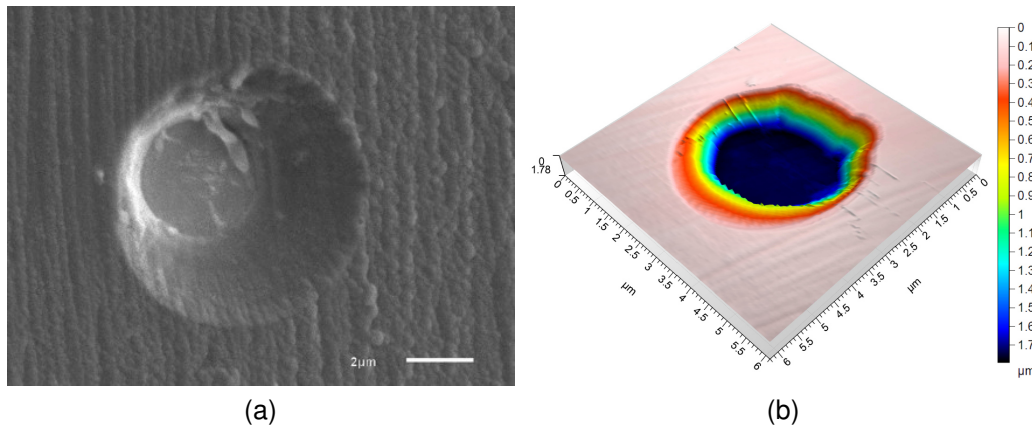


Abbildung 6.44: Aufnahmen von Pinholes im Schichtsystem CoCrMo/Ta-E (200 nm)/ta-C (1,8 µm) mittels (a) REM und (b) AFM.

Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, dass Pinholes entstehen, wenn Droplets aus der Schicht herausgelöst werden. Wie in Kapitel 6.2.3 gezeigt wurde, können Staubkörner und Verunreinigungen auf der Substratoberfläche nicht der einzige Grund für Pinholes sein, da je nach verwendetem Schichtmaterial eine verschieden große Anzahl von Pinholes entstand. Es wird die These aufgestellt, dass durch die kompressiven Eigenspannungen der ta-C Schichten von allen Seiten eine Kraft  $F_{\sigma}$  auf die Droplets ausgeübt wird (siehe Abb. 6.45a). Bei einer schlechten Haftung der Droplets auf dem Substrat führt diese Kraft zu einem Herauslösen der Droplets aus dem Schichtsystem, wodurch ein Pinhole übrig bleibt (Abb. 6.45b).

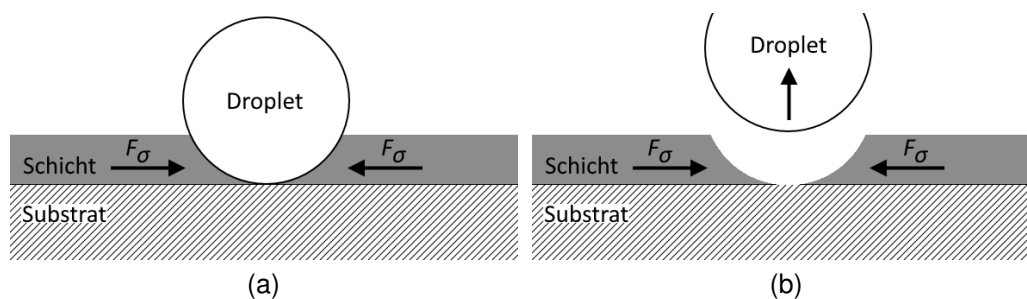


Abbildung 6.45: Skizze zur Entstehung von Pinholes: (a) Durch die kompressiven Schichteigenspannungen wirken von allen Seiten Kräfte auf das Droplet ein; (b) Die Kräfte lösen das Droplet aus der Schicht und hinterlassen ein Pinhole.

Diese These würde auch eine Erklärung für die Ergebnisse aus Kapitel 6.5.2 liefern: In Schichtsystemen mit ta-C (hohe Eigenspannung) wurden weniger Schichtdefekte als in Schichtsystemen mit a-C (geringe Eigenspannung) gemessen, da die hohen Eigenspannungen der ta-C Schichten die Droplets der Haftschrift schon während der

Beschichtung lösten. Die entstandenen Pinholes wurden im weiteren Beschichtungsprozess mit der ta-C Schicht überdeckt.

Die Messungen aus Kapitel 6.3.3 sowie die Abbildungen 6.42 und 6.43 belegen, dass es Pinholes verschiedener Tiefe gibt. Die Tiefe ist davon abhängig, zu welchem Zeitpunkt ein Droplet auf das Substrat bzw. auf die Schicht getroffen ist und wann es wieder aus der Schicht gelöst wurde. Droplets, die direkt zu Beginn der Beschichtung auf das Substrat trafen und erst nach der Beschichtung aus der Schicht gelöst wurden, hinterließen durchgängige Pinholes und legten das Substrat frei. Löste sich ein Droplet noch während der Beschichtung, so wurde das entstandene Pinhole weiter beschichtet und somit zugedeckt.

Um durchgängige Pinholes bis zum Substrat zu vermeiden, wurde das Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm)/ta-C (100 nm)/Ta (100 nm) abgeschieden. Dabei sollte die ta-C Schicht die Droplets aus der substratnahen Ta-Schicht lösen und die zweite Tantal-Schicht die entstandenen Pinholes wieder verschließen. Mittels EDX wurden jedoch Pinholes gemessen, die durch eine, zwei oder alle drei Schichten reichen.

Auf dieser Probe konnte die Entstehung eines Pinholes aus einem Droplet direkt nachgewiesen werden. Mittels Laser-Scanning-Mikroskop wurde die Oberfläche der Probe betrachtet und bei dem in Abbildung 6.46a markierten Droplet eine Höhe von  $3,6\ \mu\text{m}$  gemessen. Anschließend wurde die Probe im Abstand von ca.  $50\ \mu\text{m}$  zu diesem Droplet mit einem Filzstift markiert. Bei einer erneuten Messung war an Stelle des Droplets ein Pinhole mit einer Tiefe von  $250\ \mu\text{m}$  zu messen (siehe Abb. 6.46b).

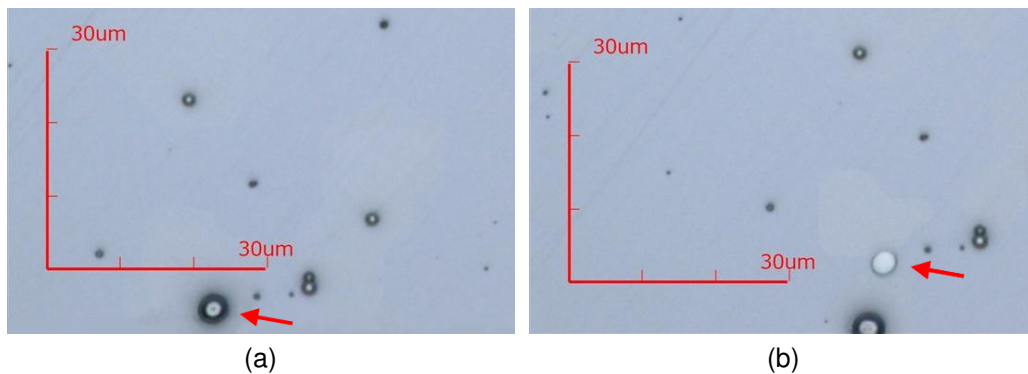


Abbildung 6.46: Entstehung eines Pinholes aus einem Droplet im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm)/ta-C (100 nm)/Ta (100 nm): (a) Droplet mit einer gemessenen Höhe von  $3,6\ \mu\text{m}$ ; (b) Pinhole an exakt gleicher Stelle mit einer gemessenen Tiefe von  $250\ \mu\text{m}$ .

In oben gezeigtem Beispiel wurde durch die Berührung mit dem Stift eine zusätzliche extrinsische Spannung im Schichtsystem induziert, durch die das Droplet aus der Schicht gelöst wurde. Dieser Einzelfall verdeutlicht, dass der prozentuale Anteil von Pinholes an den gesamten Schichtdefekten maßgeblich vom Handling der Proben (Transport, Reinigung der Probenoberfläche, mechanische Belastungstests) abhängig ist, da je nach Handling unterschiedlich starke Kräfte auf die Droplets der einzelnen Proben eingewirkt haben.

Testweise wurde geprüft, ob bei einer Entspannung der ta-C Schicht mittels des von Weißmantel et al. [WRR04] vorgestellten Verfahrens der Laserpulsenentspannung Pinholes in den Schichtsystemen WC / Cr (100 nm) / ta-C (2µm) und CoCrMo / Cr (100 nm) / ta-C (2µm) entstehen. Im Schichtsystem auf dem WC-Substrat konnten keine Pinholes nachgewiesen werden, auf dem CoCrMo-Substrat wurden dagegen mehr Pinholes gemessen, als bei einer vergleichbaren, unentspannten Probe.



### 6.5.4 Variation der Substrattemperatur

In Kapitel 6.5.1 wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf die Phase der aufwachsenden Tantal-Schicht untersucht. In diesem Kapitel soll die Haftfestigkeit der beiden Tantal-Phasen für a-C Schichten mit einer Eindringhärte von ca. 40 GPa untersucht werden. Dazu wurde je eine 100 nm dicke Tantal-Haftschiicht ( $H_{HS} = 8 \text{ J/cm}^2$ , Lesker) auf vier CoCrMo-Substrate unter Variation der Substrattemperatur abgeschieden (RT,  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ). Die unter erhöhter Substrattemperatur abgeschiedenen Proben kühlten über Nacht in der Vakuumkammer aus und wurden am nächsten Tag mit a-C Schichten beschichtet ( $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ , angestrebte Schichtdicke  $d = 2 \mu\text{m}$ ). Die Proben werden im Folgenden entsprechend ihrer Substrattemperatur mit  $T_{RT}$ ,  $T_{100}$ ,  $T_{200}$  und  $T_{300}$  bezeichnet.

#### Schichteindringhärte

Für die Versuche wurde eine Schichteindringhärte der a-C Schichten von ca. 40 GPa angestrebt, da hier ein guter Kompromiss aus hoher Schichthärte und akzeptabler Schichteigenspannungen eingegangen wird. Um die Abhängigkeit der Schichteindringhärte von der Laserpulsfluenz zu evaluieren, wurden je  $2 \mu\text{m}$  dicke a-C Schichten bei Laserpulsfluenzen von  $H = 4,1 \text{ J/cm}^2$ ,  $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$  und  $H = 5,1 \text{ J/cm}^2$  auf WC-Substraten abgeschieden. Zudem lagen aus anderen Versuchsserien a-C Proben vor, die bei Laserpulsfluenzen von  $H = 3,6 \text{ J/cm}^2$  und  $H = 5,6 \text{ J/cm}^2$  auf CoCrMo-Substraten abgeschieden wurden. In Abbildung 6.47 sind die gemessenen Schichteindringhärten dieser Proben dargestellt. Für die weiteren Versuche wurde eine Laserpulsfluenz von  $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$  für die Abscheidung von a-C Schichten mit einer Schichteindringhärte von  $H_{IT} = 38 \pm 1 \text{ GPa}$  gewählt.

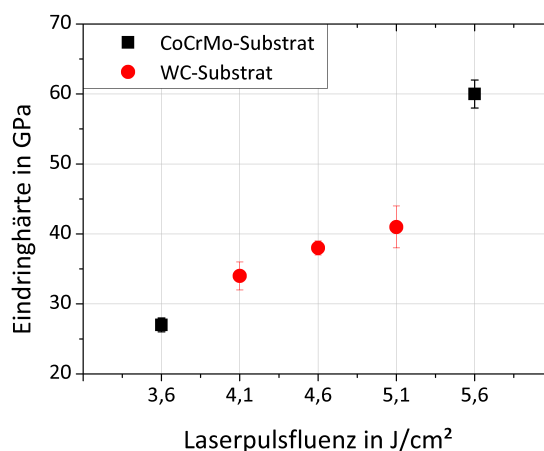


Abbildung 6.47: Schichteindringhärte  $H_{IT}$  von a-C Schichten ( $d = 2 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit von der Laserpulsfluenz.

## Schichtdicke

Die gemessenen Schichtdicken der Versuchsreihe sind in Tabelle 6.9 aufgelistet. Die Schichten weisen eine höhere Schichtdicke auf, als angestrebt war ( $2\ \mu\text{m}$ ), weichen untereinander aber nur geringfügig voneinander ab.

Tabelle 6.9: Mittels Kalottenschliff und Oberflächenprofilometer gemessene Schichtdicke  $d$  der Schichtsysteme CoCrMo/ Ta-L ( $100\ \text{nm}$ ,  $8\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) / a-C ( $4,6\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur.

Probe	$T_{\text{RT}}$	$T_{100}$	$T_{200}$	$T_{300}$
$d_{\text{Kalottenschliff}}$	$2,8\ \mu\text{m}$	$2,8\ \mu\text{m}$	$2,6\ \mu\text{m}$	$2,7\ \mu\text{m}$
$d_{\text{Oberflächenprofilometer}}$	$2,7 \pm 0,1\ \mu\text{m}$	$2,6 \pm 0,1\ \mu\text{m}$	$2,4 \pm 0,2\ \mu\text{m}$	$2,6 \pm 0,1\ \mu\text{m}$

## Oberflächenrauheit und Schichtdefekte

In Tabelle 6.10 sind die Oberflächenrauheit  $Sq$  sowie das Schichtdefekt-Flächenverhältnis der Proben dargestellt. Beide Größen können als unabhängig von der Substrattemperatur angesehen werden.

Tabelle 6.10: Oberflächenrauheit  $Sq$  und Schichtdefekt-Flächenverhältnis der Schichtsysteme CoCrMo/ Ta-L ( $100\ \text{nm}$ ,  $8\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) / a-C ( $4,6\ \text{J}/\text{cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur. Die Schichtdefekte wurden auf einer Messfläche von  $950\ \mu\text{m} \times 950\ \mu\text{m}$  gemessen.

Probe	$T_{\text{RT}}$	$T_{100}$	$T_{200}$	$T_{300}$
Oberflächenrauheit $Sq$ in nm	$44 \pm 12$	$48 \pm 9$	$46 \pm 11$	$50 \pm 7$
Schichtdefekt-Flächenverhältnis in ‰	2,2	1,8	2,6	2,1

## Untersuchung der Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit der Schichtsysteme wurde mittels Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50\ \mu\text{m}$ ) bis zu einer Normalkraft von  $F_{\text{N}} = 4\ \text{N}$  geprüft. Die entsprechenden Ritzspuren sind in Abbildung 6.48 dargestellt. Bei den Proben  $T_{100}$  und  $T_{200}$  war bereits bei Normalkräften von  $L_{\text{C}3} = 2,5\ \text{N}$  ein adhäsives Versagen zu beobachten, bei den Proben  $T_{\text{RT}}$  und  $T_{300}$  dagegen erst ab  $L_{\text{C}3} = 3\ \text{N}$ . Entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 6.5.1 bestehen Tantal-Schichten bei einer Substrattemperatur von  $T = 100^\circ\text{C}$  aus einer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischphase. Bei einer Substrattemperatur von  $T = 200^\circ\text{C}$  wurde eine  $500\ \text{nm}$  dicke Ta-Schicht mittels XRD als reines  $\alpha$ -Ta charakterisiert. Da die  $\alpha$ -Phase mit steigender Schichtdicke begünstigt wird, könnte die hier betrachtete,  $100\ \text{nm}$  dicke Ta-Haftsicht im Umkehrschluss auch aus einer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischphase bestehen. Unter dieser Annahme lässt sich die Behauptung aufstellen, dass sich eine Tantal-Mischphase negativ auf die Haftfestigkeit von a-C Schichten auswirkt. Entgegen der Literatur (vgl. Kap. 3.1.4) konnte keine

Verbesserung der Hafteigenschaften der  $\alpha$ -Phase (Probe  $T_{300}$ ) gegenüber der  $\beta$ -Phase (Probe  $T_{RT}$ ) festgestellt werden.

Bei der Beschichtung von geheizten Substraten in der Größenordnung von Hüftgelenkköpfen sollte bedacht werden, dass sich aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von CoCrMo ( $\alpha_{\text{CoCrMo}} = 14 \frac{\mu\text{m}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  [EDL04]), Tantal ( $\alpha_{\text{Ta}} = 6,4 \frac{\mu\text{m}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  [Plaa]) und DLC ( $\alpha_{\text{Diamant}} \approx 1 \frac{\mu\text{m}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  [Sch18, S.62]) stärkere thermische Spannungen im Schichtsystem ausbilden werden, die sich negativ auf die Schichthftung auswirken können.

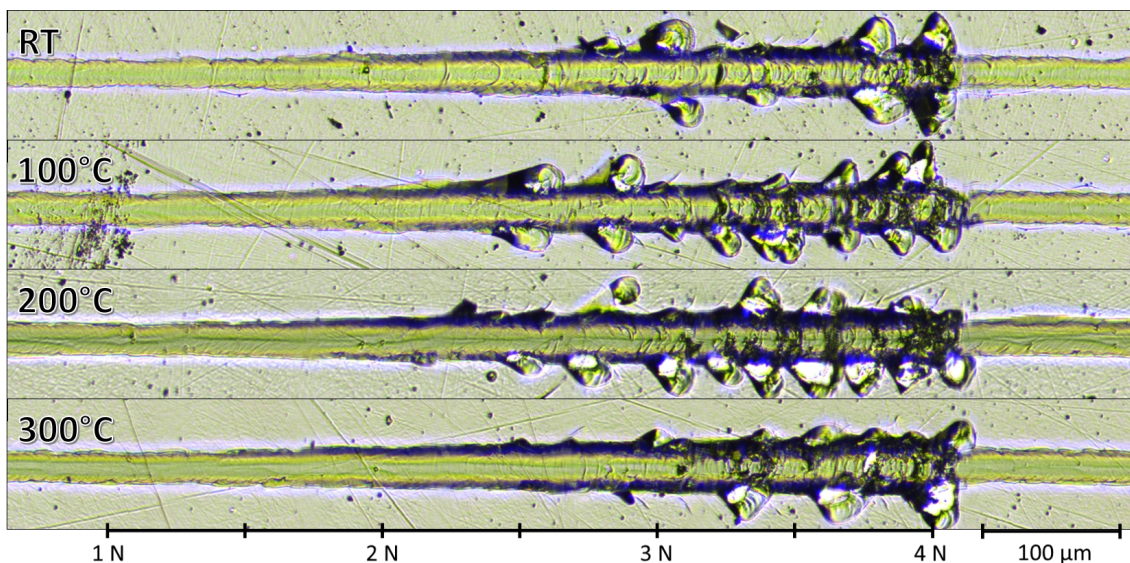


Abbildung 6.48: Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) der Schichtsysteme CoCrMo/Ta-L (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ) / a-C ( $2,6 \mu\text{m}$ ,  $4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur während der Tantal-Abscheidung.

Durch Kalottenschliffe wurden keine großflächigen Schichtdelaminationen an den Proben hervorgerufen (siehe Abb. 6.49).

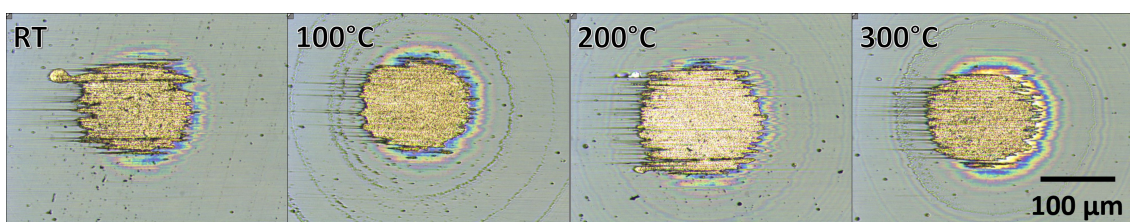


Abbildung 6.49: Kalottenschliffe ( $n_b = 600 \text{ rpm}$ ) der Schichtsysteme CoCrMo/Ta-L (100 nm) / a-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur während Tantal-Abscheidung.

In Kapitel 6.5.2 wurden Schichtsysteme untersucht, die sich zu der Probe  $T_{RT}$  nur in den Parametern der Kohlenstoffschicht unterscheiden. Bei diesen Proben wurde im Ritztest erst bei höheren Normalkräften ein kohäsives Versagen ausgelöst. Die entsprechenden

Schichtsysteme und die Parameter der Ritztests sind in Tabelle 6.11 aufgelistet. Auf der Probe  $T_{RT}$  wurden zwei Ritztest-Messungen mit unterschiedlichen Lastraten durchgeführt. Ein signifikanter Unterschied in der kritischen Normalkraft oder in der Ausprägung des Schichtversagens war nicht zu erkennen.

Tabelle 6.11: Kritische Normalkräfte für kohäsives Versagen im Ritztest ( $R_{Ind} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ ,  $T = RT$ )/DLC unter Variation der Parameter der DLC-Deckschicht.

DLC-Schicht				Ritztest		
$H$	$d$	$H_{IT}$	$Sq$	$l_t$	$v_R$	$L_c$
$3,6 \text{ J/cm}^2$	$1,8 \mu\text{m}$	$27 \pm 1 \text{ GPa}$	$44 \pm 9 \text{ nm}$	5 N/min	0,5 mm/min	3,2 N
$4,6 \text{ J/cm}^2$	$2,8 \mu\text{m}$	$38 \pm 1 \text{ GPa}$	$44 \pm 12 \text{ nm}$	2 N/min	0,4 mm/min	2,7 N
$4,6 \text{ J/cm}^2$	$2,8 \mu\text{m}$	$38 \pm 1 \text{ GPa}$	$44 \pm 12 \text{ nm}$	5 N/min	0,5 mm/min	2,6 N
$12,5 \text{ J/cm}^2$	$2,0 \mu\text{m}$	$76 \pm 4 \text{ GPa}$	$31 \pm 13 \text{ nm}$	5 N/min	0,5 mm/min	3,6 N

Nach dem Ritztest des Schichtsystems mit  $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$  wurde der Ritztestindenter geprüft und es konnte keine Schädigung festgestellt werden (vgl. Kap. 6.1.1). Laut Literatur (vgl. Tab. 4.1) sollte eine höhere Schichtdicke zu einem späteren Versagen im Ritztest führen. Eine Simulation des Belastungszustandes in Kapitel 6.5.6 zeigt jedoch eine maximale Von-Mises-Spannung in der Haftschrift bei ta-C Schichtdicken von ca.  $3 \mu\text{m}$ . Somit ist ein direkter Vergleich der kritischen Normalkräfte aufgrund der unterschiedlichen Schicht-Parameter nicht möglich.

### 6.5.5 Vergleich mit gesputterten Schichten

Im PLD-Verfahren entstanden bei der Abscheidung von Tantal-Schichten Pinholes, die bei Implantatbeschichtungen aufgrund eines verminderten Korrosionswiderstandes ein großes Problem darstellen. In diesem Kapitel wird geprüft, ob bei der Herstellung von Tantal-Schichten mittels Sputter-Verfahren auch Pinholes entstehen. Dazu wurden an der TU-Chemnitz drei CoCrMo-Substrate mit Tantal-Schichten ( $d = 120$  nm) unter Variation der Substrattemperatur (RT,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ) in einer Sputteranlage vom Typ B30 beschichtet. Die Substrattemperatur wurde nicht direkt gemessen, sondern aus Erfahrungswerten über den verwendeten Heizstrom abgeschätzt. Die Proben mit einer Substrattemperatur von  $T = 200^\circ$  und  $T = 300^\circ$  wurden vor der Beschichtung nicht gereinigt. Die Raumtemperatur-Probe wurde zwar vor der Beschichtung im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt, es wurden aber mehrere Schichtdelaminationen der Ta-Schicht von der Substratoberfläche beobachtet.

In Abbildung 6.50 sind XRD-Messungen der Proben, die bei erhöhter Substrattemperatur abgeschieden wurden, dargestellt. Die Raumtemperatur-Probe wurde aus Zeitgründen nicht gemessen. Ersatzweise ist das Diffraktogramm einer Tantal-Schicht ( $d = 190$  nm) dargestellt, die bei den gleichen Abscheidungsparametern auf einem Silizium-Substrat abgeschieden wurde. Die Messungen bestätigen das Literaturergebnis (vgl. Kap. 3.1.2), dass bei Raumtemperatur die  $\beta$ -Phase von Tantal entsteht und mit steigender Temperatur ein Übergang zur  $\alpha$ -Phase stattfindet.

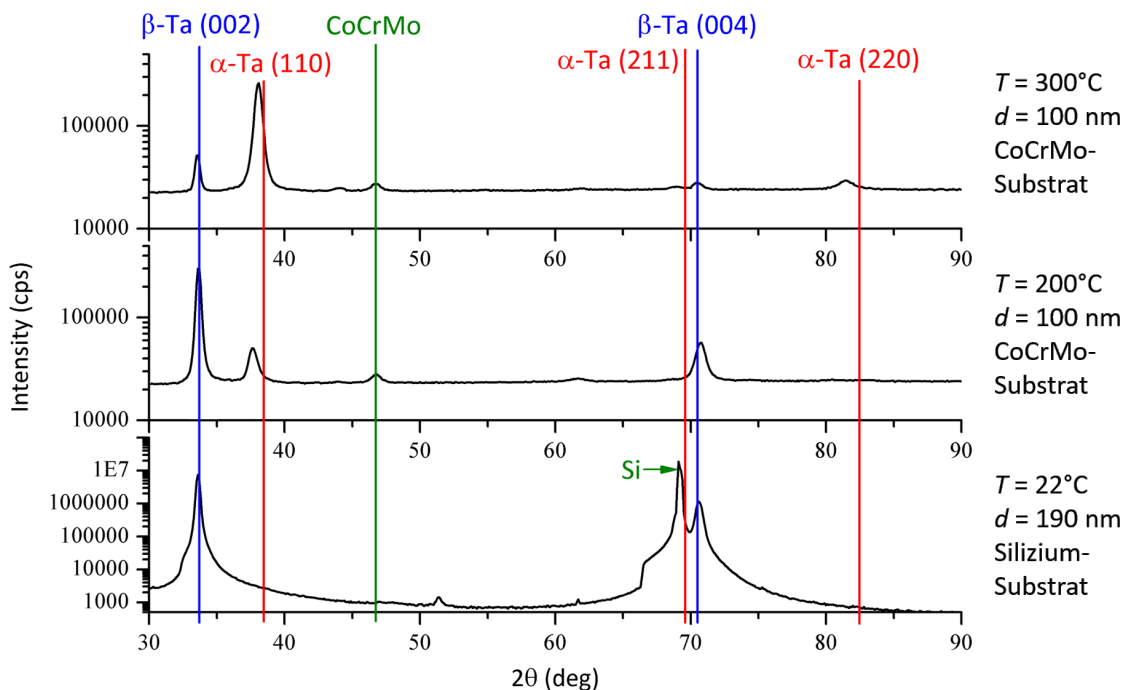


Abbildung 6.50: XRD-Spektren von gesputterten Tantal-Schichten unter Variation der Substrattemperatur.

In PLD-ablatierten Schichten wurden mittels Laser-Scanning-Mikroskop stets nur Pinholes gemessen, deren Tiefe höchstens der Schichtdicke entsprach. Diese Art von Pinhole konnte in den gesputterten Schichten nicht beobachtet werden. Stattdessen wurden in den gesputterten Schichten ( $d = 120 \text{ nm}$ ) vereinzelt Pinholes mit einer Tiefe zwischen  $700 \text{ nm}$  und  $1200 \text{ nm}$  gemessen, die also weit bis in das Substrat reichen (siehe Abb. 6.51). Die gesputterten Tantal-Schichten wurden auf einer anderen Substrat-Charge abgeschieden, als die PLD-Schichten. Bei einer nachträglichen Betrachtung eines blanken Substrates aus der gleichen Charge wurden auch in diesem Löcher mit einer ähnlichen Tiefe nachgewiesen. Diese scheinen bei der Politur der Substrate entstanden zu sein.

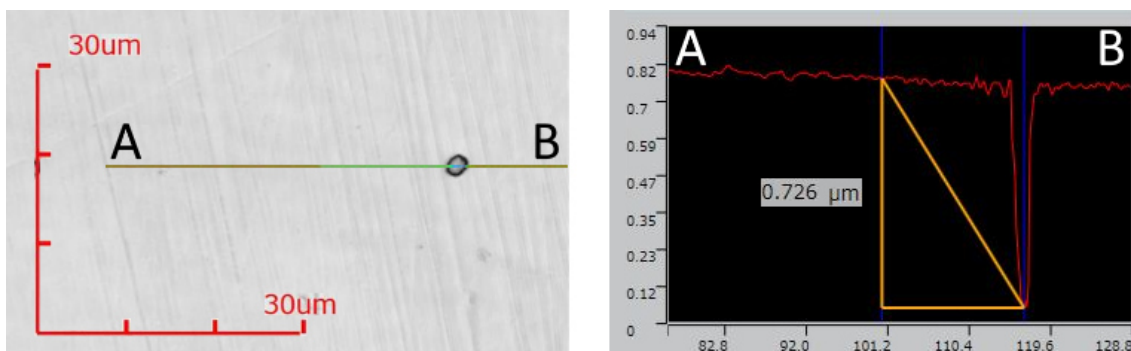


Abbildung 6.51: Mikroskopie und Querschnitt eines ca.  $700 \text{ nm}$  tiefen Pinholes in einer  $120 \text{ nm}$  dicken Tantal-Schicht (gesputtert) auf CoCrMo.

Die gesputterten Tantal-Schichten wurden mittels Ar-Ionenbeschuss bis auf eine Schichtdicke von ca.  $100 \text{ nm}$  abgetragen und anschließend mittels PLD-Verfahren mit a-C ( $d = 2,4 \mu\text{m}$ ,  $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) beschichtet. Die Proben entsprechen damit bis auf das Abscheidungsverfahren der Haftschicht den in Kapitel 6.5.4 behandelten Schichtsystemen.

Da die Tantal-Schicht bei  $T = \text{RT}$ , wie oben beschrieben, Schichtdelaminationen auf dem Substrat zeigte, war auch die a-C Schicht auf dieser Probe bereits bei Entnahme aus der Beschichtungskammer vollständig delaminiert.

Die beiden anderen Proben wiesen eine Oberflächenrauheit von  $Sq = 16 \pm 4 \text{ nm}$  auf und waren damit deutlich glatter als das Schichtsystem mit PLD-ablatiertem Tantal ( $Sq = 44 \pm 12 \text{ nm}$ ). In Abbildung 6.52 ist vergleichend die Oberfläche einer gesputterten und einer PLD-ablatierten Probe dargestellt. Im Schichtsystem mit PLD-Tantal konnten anhand des Höhenprofils die hervorgehobenen Pinholes nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu wurden in keinem der Schichtsysteme mit gesputtertem Tantal Pinholes gemessen (betrachtete Messfläche  $> 6 \text{ mm}^2$ ). Da mittels Laser-Scanning-Mikroskop aufgrund der Messzeit nicht die komplette Probenoberfläche betrachtet werden konnte, kann die Existenz von Pinholes nicht völlig ausgeschlossen werden. Um die gesamte Probenoberfläche auf Pinholes zu prüfen, könnte eine Messung des Korrosionswiderstandes durchgeführt werden (vgl. Kap 2.2).



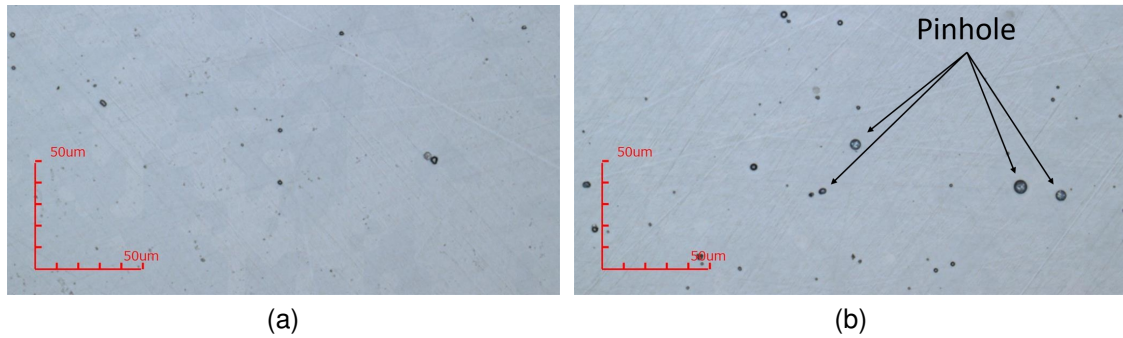


Abbildung 6.52: Mikroskopien des Schichtsystems CoCrMo / Ta (100 nm,  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ) / a-C (100 nm,  $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation des Abscheidungsverfahrens der Tantal-Schicht: (a) gesputtertes Tantal (b) PLD-ablatiertes Tantal ( $8 \text{ J/cm}^2$ ).

Im Histogramm in Abbildung 6.53 sind vergleichend für eine gesputterte und eine PLD-ablatierte Probe die Anzahl von Schichtdefekten in Abhängigkeit von den Defektdurchmessern dargestellt. Auf der Probe mit gesputtertem Tantal wurden deutlich weniger Makropartikel gemessen. Das Schichtdefekt-Flächenverhältnis lag bei 0,04 % (gesputtert) bzw. 0,21 % (PLD). Die Durchmesser der Makropartikel wurden bei beiden Proben dem gleichen Größenbereich zugeordnet.

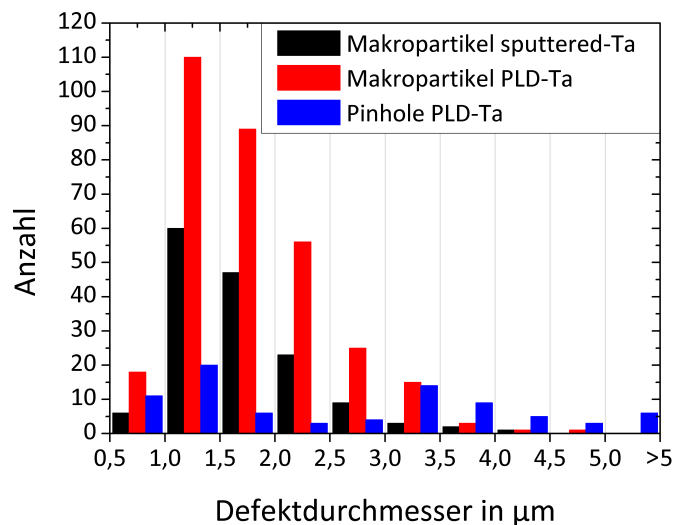


Abbildung 6.53: Anzahl der Schichtdefekte in Abhängigkeit von den Defektdurchmessern in den Schichtsystemen CoCrMo/ Ta (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$  (PLD),  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ) / a-C ( $2,4 \mu\text{m}$ ,  $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation des Tantal-Abscheidungsverfahrens. Auswertung auf einer Messfläche von  $950 \mu\text{m} \times 950 \mu\text{m}$ .

In Abbildung 6.54 sind Ritztests ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) bis  $F_N = 4 \text{ N}$  auf den Schichtsystemen mit gesputtertem Tantal dargestellt. Das Schichtsystem bei  $T = 200^{\circ}\text{C}$  delaminierte ab einer Normalkraft von  $F_N = 2,3 \text{ N}$  großflächig, was vermutlich auf die nicht durchgeführte Substratreinigung zurückzuführen ist. Das Schichtsystem bei  $T = 300^{\circ}\text{C}$  wies ein erstes adhäsives Versagen bei  $L_{\text{c3}} = 2,8 \text{ N}$  auf und somit nur bei einer geringfügig niedrigeren Normalkraft als das entsprechende PLD-ablatierte Schichtsystem ( $L_{\text{c3}} = 3,0 \text{ N}$ , vgl.

Abb. 6.48). Das Versagensbild in den Kalottenschliffen ist konsistent zu den Ritzspuren, mit einer großflächigen Schichtdelamination bei  $T = 200^\circ\text{C}$  und einer guten Haftung bei  $T = 300^\circ\text{C}$  (siehe Abb. 6.55). Mit einer entsprechenden Substratreinigung und einer Optimierung der Sputter-Parameter kann daher eine vergleichbar gute Haftungswirkung von gesputtertem und PLD-ablatiertem Tantal erwartet werden. Möglichkeiten zur Optimierung gesputterter Haftsichten werden von Engelberger [Eng17, S.95] aufgezeigt. Dazu gehört ein Beschuss des Substrates mit Argonionen vor und während der Beschichtung sowie das Anlegen einer Bias-Spannung am Substrat.

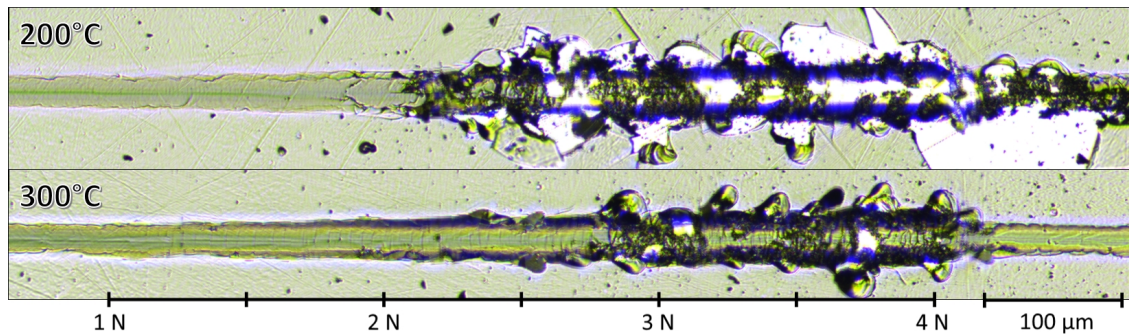


Abbildung 6.54: Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) in den Schichtsystemen CoCrMo / Ta (100 nm, gesputtert) / a-C ( $2,4 \mu\text{m}$ ,  $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur bei der Tantal-Abscheidung.

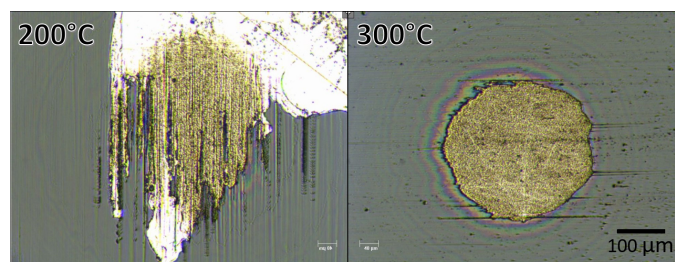


Abbildung 6.55: Kalottenschliffe ( $n_b = 600 \text{ rpm}$ ) auf dem Schichtsystem CoCrMo / Ta-L (100 nm, gesputtert) / a-C ( $2,4 \mu\text{m}$ ,  $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Substrattemperatur während der Abscheidung von Tantal.



### 6.5.6 Optimierung des Schichtsystems mittels Simulation

Abschließend werden in diesem Kapitel mittels Simulation mit der Software FilmDoctor (vgl. Kap. 4.7) Optimierungsmöglichkeiten gesucht, um eine höhere Belastbarkeit des Schichtsystems auf CoCrMo zu erreichen. Ausgangspunkt der Optimierung ist die Annahme, dass die Schichtsysteme im Ritztest versagen, wenn eine bestimmte, kritische Von-Mises-Spannung (VM) an der Grenzfläche zwischen Haftschiicht und Substrat<sup>5</sup> erreicht wird. Beispielhaft werden hier die in Kap. 6.5.2 untersuchten Schichtsysteme CoCrMo / Ta (100 nm) / ta-C (1,95  $\mu\text{m}$ ) und CoCrMo / Ta (100 nm) / a-C (1,78  $\mu\text{m}$ ) betrachtet, um die kritische Von-Mises-Spannung zu bestimmen. Das Schichtsystem mit der weicheren a-C Schicht weist im realen Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) das erste deutlich sichtbare  $L_{\text{C}2}$ Schichtversagen bei einer Normalkraft von  $F_{\text{N}} = 3,2 \text{ N}$  auf (siehe Abb. B.4). In Abbildung 6.56 ist die Simulation des Belastungszustandes kurz vor diesem Versagen ( $F_{\text{N}} = 3,1 \text{ N}$ ) gezeigt, wenn ausschließlich eine Normalkraft auf die Schichtsysteme wirkt.

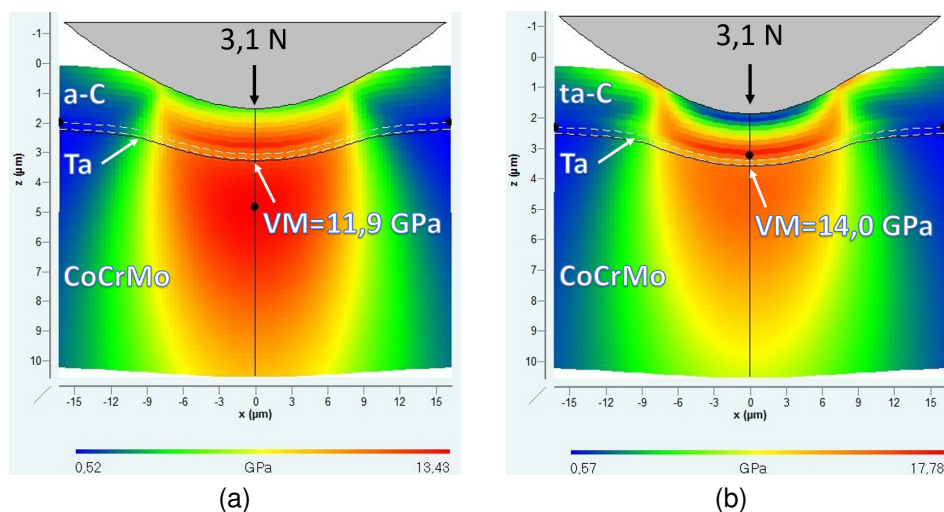


Abbildung 6.56: Simulation der Von-Mises-Spannungen im Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) bei einer Belastung mit  $F_{\text{N}} = 3,1 \text{ N}$  ohne Lateralkräfte. (a) CoCrMo / Ta (100 nm) / a-C (1,8  $\mu\text{m}$ ), (b) CoCrMo / Ta (100 nm) / ta-C (2,0  $\mu\text{m}$ ).

Die Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche ist nach dieser Simulation bei einer a-C Deckschicht niedriger, als bei einer ta-C Deckschicht. Im nächsten Schritt wurde eine Simulation des Belastungszustandes unter Verwendung der realen Messwerte aus den entsprechenden Ritztests durchgeführt. Die Messdaten der Ritztests sind in den Abbildungen C.1 und C.2 dargestellt. Durch die Verwendung der realen Messdaten wird neben der Normalkraft auch eine lateral wirkende Reibkraft in der Simulation berücksichtigt. Der sich ergebende Belastungsfall ist in Abbildung 6.57 dargestellt. Aufgrund der Reibungskräfte liegt das Spannungsmaximum bei beiden Schichtsystemen direkt an der Schichtoberfläche und die Spannung an der Grenzfläche wurde um ca. 1 GPa erhöht.

<sup>5</sup> im Weiteren kurz „Grenzfläche“ genannt

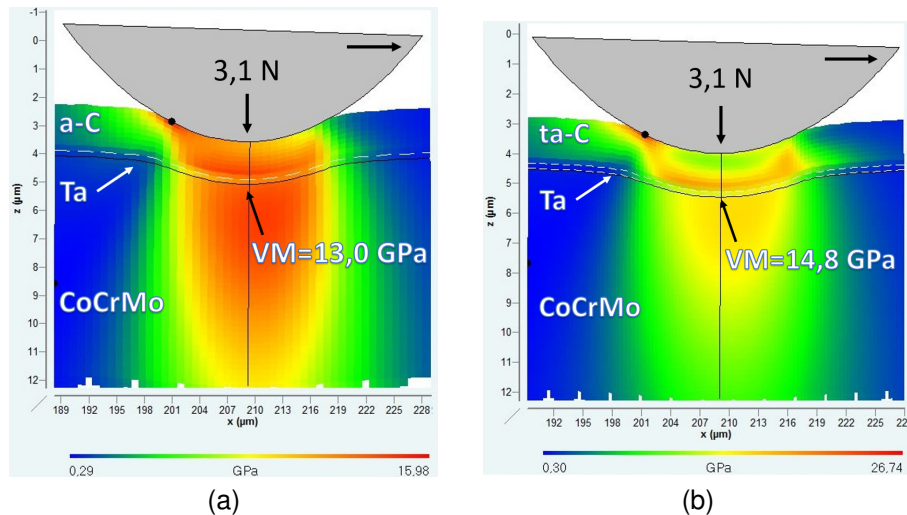


Abbildung 6.57: Simulation der Von-Mises-Spannungen im Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) anhand realer Messdaten bei einer Belastung mit  $F_N = 3,1 \text{ N}$ . (a) CoCrMo/Ta (100 nm)/a-C (1,8  $\mu\text{m}$ ), (b) CoCrMo/Ta (100 nm)/ta-C (2,0  $\mu\text{m}$ ).

Weiterhin wurden die maximale Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche in Abhängigkeit der verwendeten Normalkraft unter Einbezug der realen Ritztest-Messdaten ermittelt. Die simulierten Spannungen und das reale  $L_{c2}$ -Versagen sind in Abbildung 6.58 dargestellt. Es lässt sich beobachten, dass die Von-Mises-Spannung nicht monoton mit der Normalkraft steigt. Besonders in der Simulation der a-C Schicht unterliegt die Von-Mises-Spannung starken Schwankungen. Beispielsweise wird bei einer Normalkraft von  $F_N = 2,9 \text{ N}$  eine höhere Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche simuliert, als bei einer Normalkraft von  $F_N = 3,7 \text{ N}$ . Die Ursache dieser Schwankung ist vermutlich der in die Simulation eingehende Reibungskoeffizient, der aufgrund der Proben-Oberflächenrauheit selbst einer natürlichen Schwankung unterliegt. Daher kann aus der Simulation mit den realen Messdaten kein verlässlicher Wert für eine kritische Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche ermittelt werden.

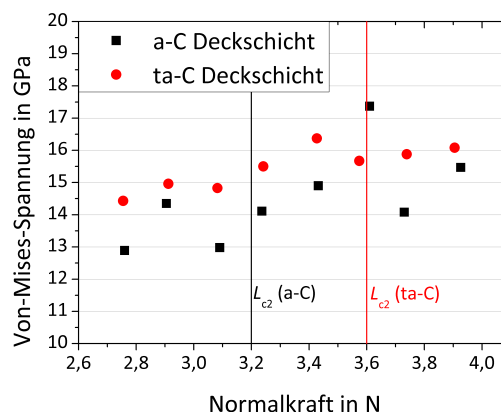


Abbildung 6.58: Simulation der Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Haftschrift in Abhängigkeit von der Normalkraft im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm)/DLC (2  $\mu\text{m}$ ).

Mit dem Simulationsprogramm kann aber ein deutlicher Einfluss der ta-C Schichtdicke auf die Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche gezeigt werden. In Abbildung 6.59 ist dieser Zusammenhang grafisch dargestellt. Für die beiden betrachteten Normalkräfte ( $F_N = 3,1 \text{ N}$  und  $F_N = 5,9 \text{ N}$ ) wurden wiederum die realen Messdaten des Ritztestes aus Abbildung C.1 verwendet. Wie zu sehen ist, entsteht bei den untersuchten Normalkräften eine maximale Spannung an der Grenzfläche bei einer Schichtdicke zwischen  $3 \mu\text{m}$  und  $4 \mu\text{m}$ . Nach Abbildung 6.58 wird davon ausgegangen, dass die kritische Normalspannung, die zum  $L_{C2}$ -Versagen im Ritztest führt, für ein ta-C Schichtsystem zwischen  $15 \text{ GPa}$  und  $16 \text{ GPa}$  liegt. Damit das Schichtsystem einer Normalkraft von  $F_N = 5,9 \text{ N}$  standhält, muss die ta-C Schichtdicke demnach mehr als  $10 \mu\text{m}$  betragen. Ob diese Theorie zutrifft, müsste im realen Ritztest an einer entsprechenden Probe geprüft werden. Bei ta-C Schichten mit einer Dicke von weniger als  $3 \mu\text{m}$  werden zwar auch geringere Spannungen an der Grenzfläche berechnet, dafür entstehen aber wesentlich höhere Spannungen im Substrat ( $VM_{\text{Substrat}} = 27,5 \text{ GPa}$  bei  $d = 1 \mu\text{m}$  bzw.  $VM_{\text{Substrat}} = 21,8 \text{ GPa}$  bei  $d = 7 \mu\text{m}$ ). Allgemein gilt zu beachten, dass die Streckgrenze von CoCrMo ca.  $1 \text{ GPa}$  beträgt [EOS]. Ein Wert für die Fließgrenze bei Druckbelastungen konnte in den Recherchen nicht ermittelt werden. Es ist aber davon auszugehen, dass in allen simulierten Fällen eine plastische Verformung des Substrates stattfindet, deren Auswirkung vom Simulationsprogramm nicht erfasst werden kann (vgl. Kap. 4.7).

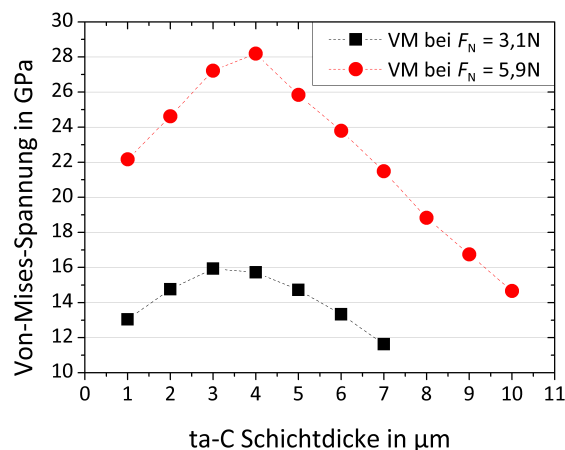


Abbildung 6.59: Simulation der Von-Mises-Spannung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Haftschrift in Abhängigkeit der ta-C Schichtdicke im Schichtsystem CoCrMo / Ta ( $100 \text{ nm}$ ) / ta-C unter Variation der Normalkraft.



## 7 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von PLD-ablatierten Schichtsystemen, bestehend aus einer Haftschrift und einer DLC Verschleißschicht, charakterisiert. Gegenstand der Untersuchungen waren die Substrat-Materialien Wolframcarbid, CoCrMo und Stahl sowie die Haftschrift-Materialien Tantal, Wolfram, Chrom und Tantalcarbid. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Optimierung der Haftschrift hinsichtlich der Oberflächenrauheit, des Schichtdefekt-Flächenverhältnisses sowie der Haftungseigenschaften.

Sowohl auf WC- als auch auf CoCrMo-Substraten wurden im Vergleich der Haftschriftmaterialien die besten Haftungseigenschaften mit Tantal, abgeschieden bei einer Laserpulsfluenz von  $H = 8 \text{ J/cm}^2$ , erreicht. Im Schichtsystem WC/Ta (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ )/ta-C (2  $\mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) wurden im Ritztest ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) bis zu einer Normalkraft von  $F_N = 6 \text{ N}$  weder kohäsive noch adhäsive Schichtdelaminationen induziert. Verglichen mit den anderen Materialien zeichnet sich Tantal weiterhin durch eine Schichtaufwachsrates von bis zu 52 nm/min, eine äußerst geringe Emission von Makropartikeln beim PLD-Ablationsprozess und eine damit einhergehende, niedrige Schichtrauheit von weniger als  $S_q = 20 \text{ nm}$  aus.

Ausgehend von diesem Ergebnis wurde das Schichtsystem aus Tantal und einer verschleißmindernden Kohlenstoffschicht für eine gute Haftung auf CoCrMo-Substraten optimiert. Superharte ta-C Schichten mit Schichteindringhärten von ca. 76 GPa konnten den Belastungen im Ritztest besser standhalten, als a-C Schichten ( $H_{IT} = 29 \text{ GPa}$ ). Unter Variation der Ta-Haftschriftdicke wurde im Schichtsystem mit a-C Schichten die besten Schichthaftung bei Ta-Schichtdicken zwischen 25 nm und 50 nm festgestellt. Im Schichtsystem mit superhartem ta-C Schichten konnte dagegen kein signifikanter Einfluss der Haftschriftdicke auf die Haftwirkung beobachtet werden. Kohäsives Schichtversagen trat im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm,  $8 \text{ J/cm}^2$ )/ta-C (2  $\mu\text{m}$ ,  $12,5 \text{ J/cm}^2$ ) bei Normalkräften von  $F_N = 3,8 \text{ N}$  auf.

Mittels XRD wurden die Abhängigkeiten der Ta-Kristallphase von den Abscheidungsparametern untersucht. Bei ungeheizten Substraten bildete sich überwiegend die  $\beta$ -Phase aus. Mit steigender Schichtdicke und steigender Substrattemperatur wurde ein wachsender Anteil der  $\alpha$ -Phase gemessen. Entgegen der Literatur konnte kein Unterschied in den Haftungseigenschaften einer reinen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase festgestellt werden, allerdings zeigte sich bei einer Mischphase aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ta ein verringertes Haftungsvermögen.

Weiterer Bestandteil der Arbeit war die Charakterisierung von Makropartikeln und Pinholes. Es konnte nachgewiesen werden, dass Pinholes entstehen, wenn lose gebundene Droplets aus der Haftschrift gelöst werden. Je höher die Laserpulsfluenz der DLC Deckschicht gewählt wurde, desto weniger Droplets und Pinholes konnten im Schichtsystem gemessen werden. Es wird daher davon ausgegangen, dass hohe Schichteigenspannungen die Ursache für das Lösen der Droplets sind.

Vergleichend wurden Ta-Schichten mittels Sputter-Verfahren hergestellt. Im Schichtsystem mit a-C ( $H = 4,6 \text{ J/cm}^2$ ) konnten bei gesputterten Ta-Schichten keine Pinholes beobachtet werden. Obwohl die Substrate vor der Beschichtung nicht gereinigt wurden, konnte mit gesputterten Ta-Schichten beinahe die gleiche Haftwirkung erzielt werden, wie mit PLD-ablatierten Ta-Schichten. Des Weiteren wurden in den gesputterten Ta-Schichten weniger Makropartikel gemessen.

Auf Stahl-Substraten wurde die beste Haftfestigkeit mit einer Wolfram-Haftschiicht im Schichtsystem Stahl/W ( $100 \text{ nm}, 8 \text{ J/cm}^2$ )/ta-C ( $2 \mu\text{m}, 12 \text{ J/cm}^2$ ) erreicht. Für eine weitere Optimierung des Schichtsystems empfiehlt sich eine Untersuchung des Einflusses der W-Schichtdicke auf die Mikrostruktur und die damit einhergehenden Haftungseigenschaften.

Aufgrund der bestehenden Pinholes sind die Schichtsysteme für den Einsatz in einer korrosiven Umgebung ungeeignet, da Pinholes eine Angriffsfläche für Spaltkorrosion liefern. Der Fokus weiterer Untersuchungen sollte daher auf die Vermeidung von Pinholes gelegt werden. Dazu bietet sich neben dem Sputter-Verfahren auch die Verwendung eines partikelgefilterten PLD-Verfahrens an. Weiterhin wird empfohlen, den Einfluss einer Laserpulsentspannung [WRR04] von Ta-Schichten auf die Defektbildung zu ermitteln. Eine Laserpulsentspannung könnte Schockwellen in der Ta-Schicht erzeugen, die zum Lösen von lose gebundenen Droplets führt. Bei einem mehrmaligen Wechsel zwischen Schichtabscheidung und Laserpulsentspannung könnten Pinholes vermieden werden. Zusätzlich kann von einem Einfluss der Laserpulsentspannung auf die Phase von Tantal ausgegangen werden.

## Anhang A: Schichtdicken der Proben auf Silizium-Substraten

Tabelle A.1: Verwendete Pulsanzahl und Schichtdicken der Haftsichten auf Silizium.

<b>Laserpulsfluenz in J/cm<sup>2</sup></b>	<b>Pulsanzahl</b>	<b>Schichtdicke in nm</b>	<b>Pulsanzahl</b>	<b>Schichtdicke in nm</b>
	Tantal Lesker		Tantal Evochem	
5	120.000	260		
6	36.000	170	30.000	170
8	30.000	310	30.000	300
10	30.000	400	30.000	369
12	30.000	500	30.000	420
14	24.000	410	30.000	423
	Chrom		Wolfram	
2,6	135.000	130		
4	90.000	210		
6	60.000	210		
8	45.000	210	120.000	270
10	45.000	190	48.000	280
12	60.000	260	36.000	270
14	60.000	330	36.000	290
	Tantalcarbide			
3,6	30.000	120		
8	30.000	230		
11	45.000	420		
14	24.000	200		





## Anhang B: Ritzspuren

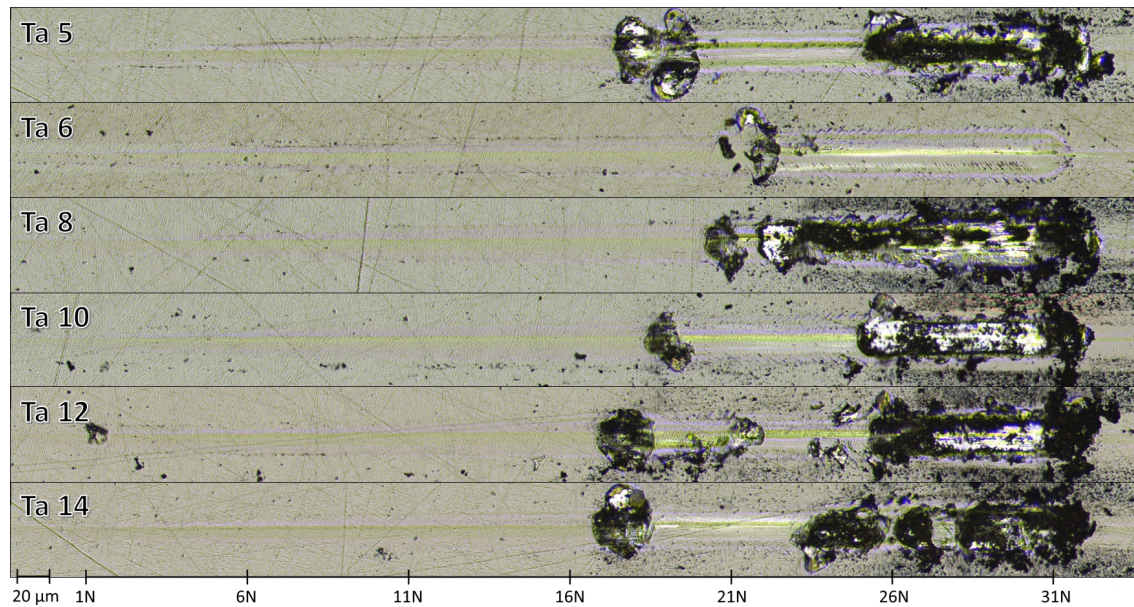


Abbildung B.1: Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem WC/ Ta(100 nm)/ ta-C(2 µm,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Haftschicht-Laserpulsfluenz.

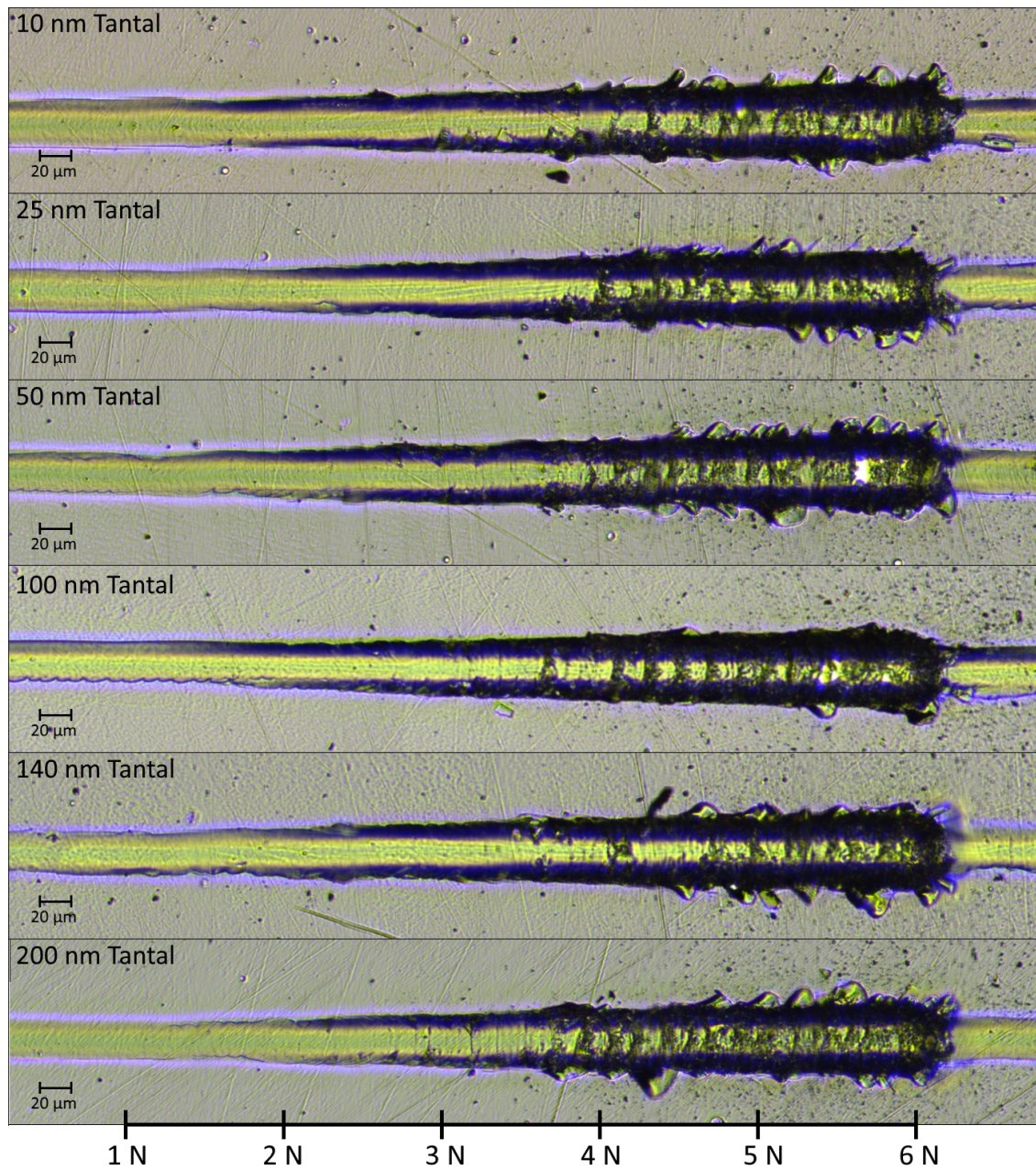


Abbildung B.2: Ritzspuren ( $R_{\text{ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo/ Ta ( $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Haftschildtdicke.



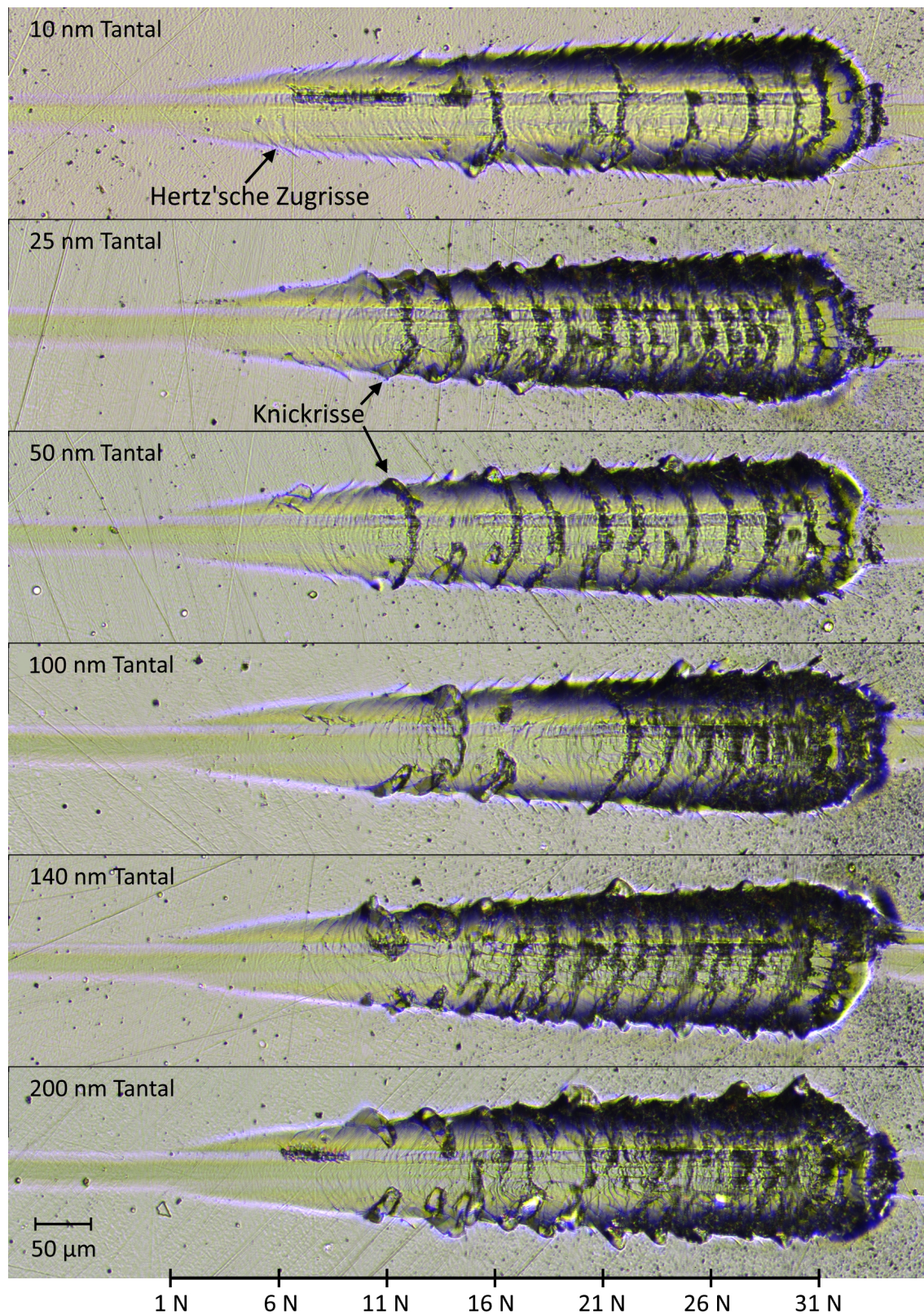


Abbildung B.3: Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta ( $8 \text{ J/cm}^2$ ) / ta-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $12 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Haftschichtdicke.



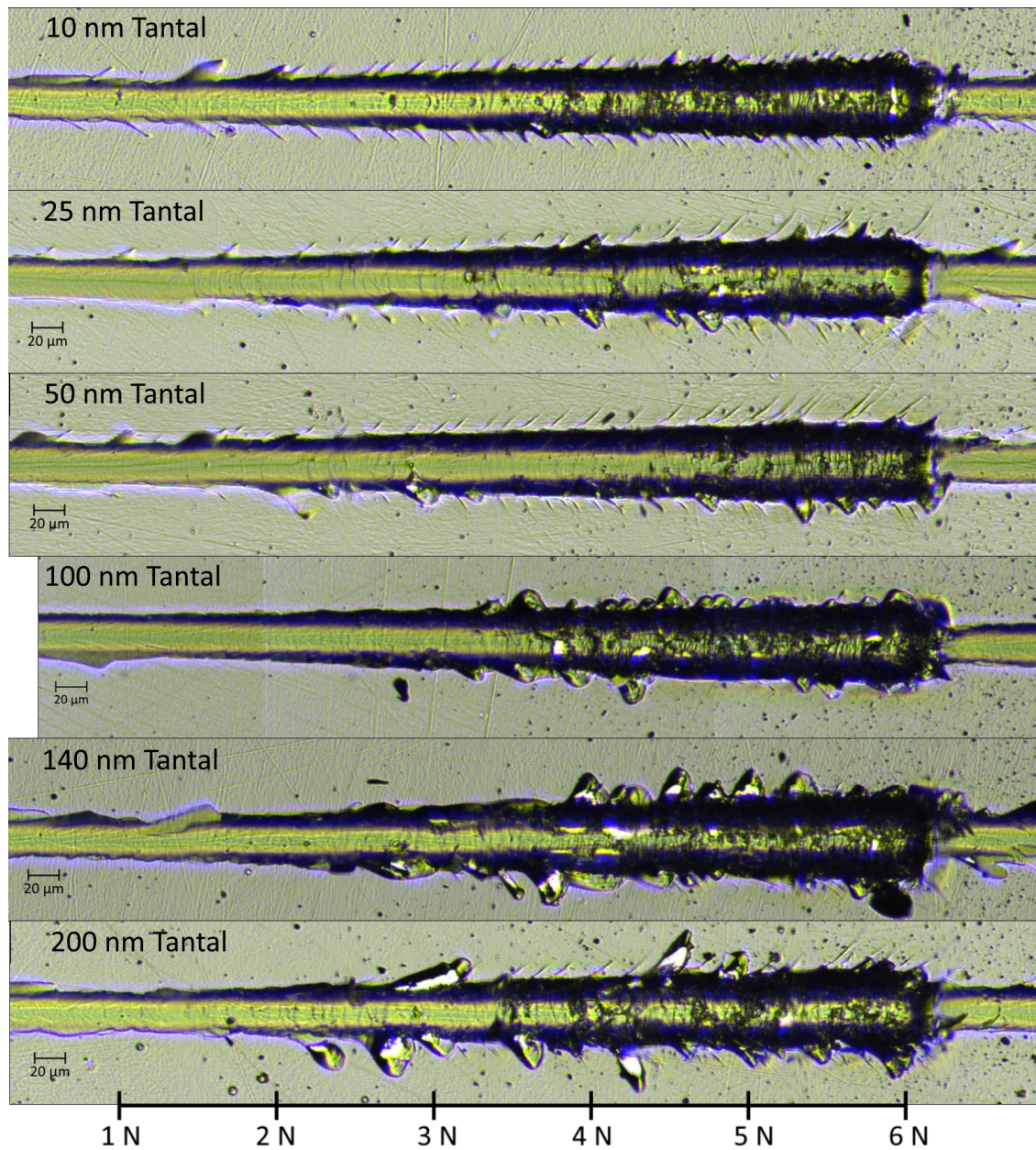


Abbildung B.4: Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo / Ta ( $8 \text{ J/cm}^2$ ) / a-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $3,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Haftsichtdicke.



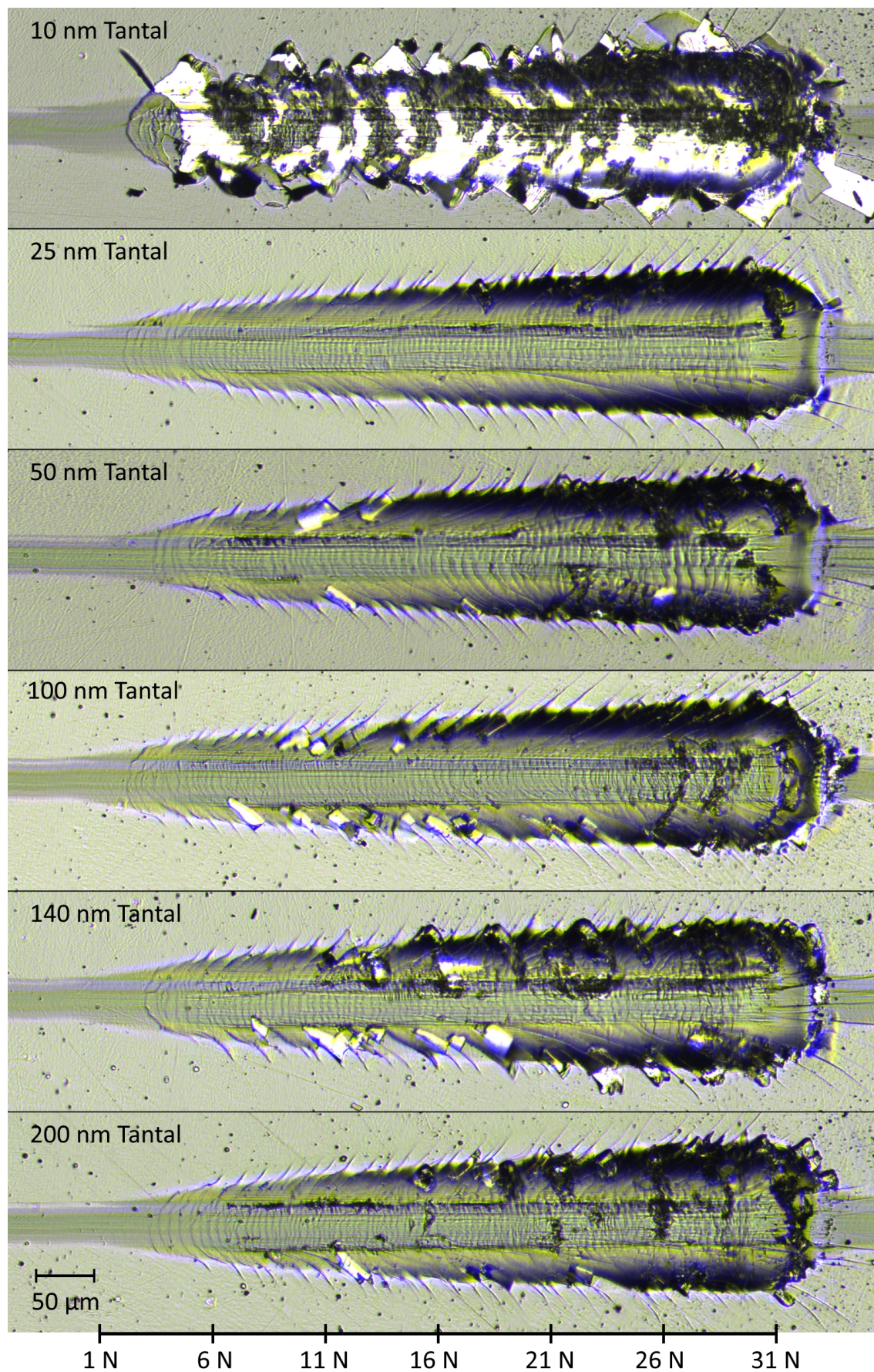


Abbildung B.5: Ritzspuren ( $R_{\text{Ind}} = 200 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo/ Ta ( $8 \text{ J/cm}^2$ ) / a-C ( $2 \mu\text{m}$ ,  $3,6 \text{ J/cm}^2$ ) unter Variation der Haftsichtdicke.





# Anhang C: Messdaten ausgewählter Ritztests

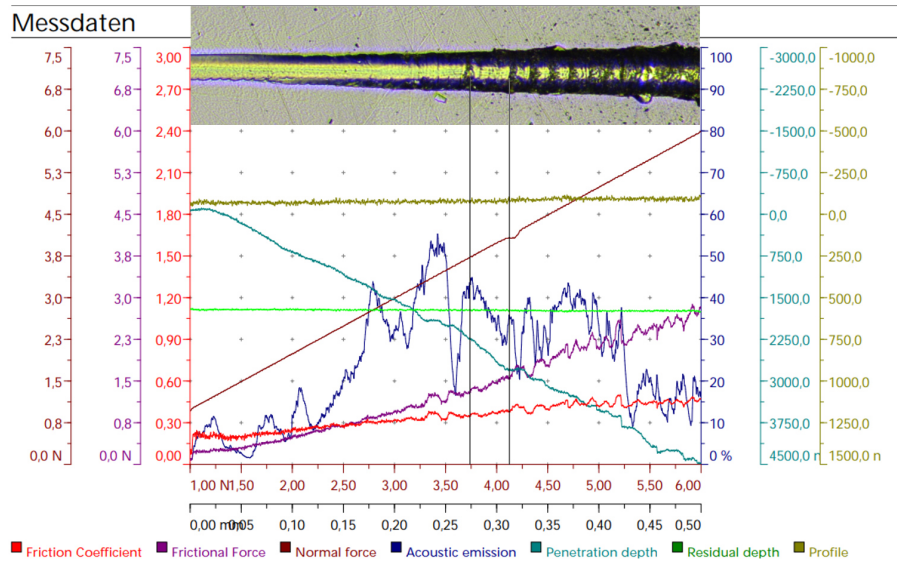


Abbildung C.1: Messdaten des Ritztests ( $R_{Ind} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm, 8 J/cm<sup>2</sup>) / ta-C (2 µm, 12,5 J/cm<sup>2</sup>).

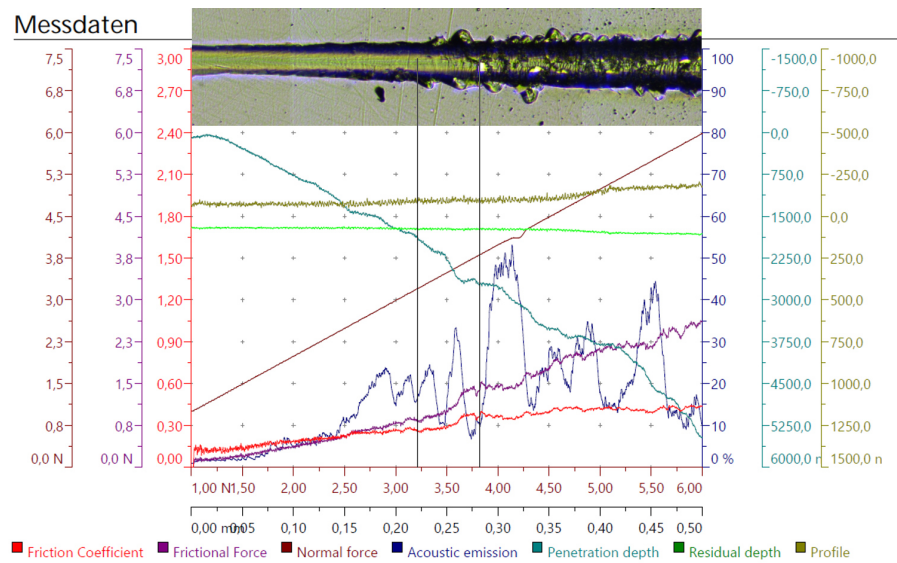


Abbildung C.2: Messdaten des Ritztests ( $R_{Ind} = 50 \mu\text{m}$ ) im Schichtsystem CoCrMo/Ta (100 nm, 8 J/cm<sup>2</sup>) / a-C (2 µm, 3,6 J/cm<sup>2</sup>).





## Literaturverzeichnis

- [AKVA00] AGOSTINELLI, E., S. KACIULIS und M. VITTORI-ANTISARI: *Great reduction of particulates in pulsed laser deposition of Ag–Co films by using a shaded off-axis geometry*. Applied Surface Science, 156(1-4):143–148, 2000.
- [Ame] AMERICAN ELEMENTS: *Cobalt Chromium Molybdenum Alloy*. <https://www.americanelements.com/cobalt-chromium-molybdenum-alloy>. Eingesehen am 02.07.2019.
- [Ana] ANALYTIK JENA AG: *Grundlagen: Instrumentation und Techniken der UV VIS Spektroskopie*. <https://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/files/3810.pdf>. Eingesehen am 25.04.2019.
- [Ant] ANTON PAAR GMBH: *Physical characterization of coated surfaces - Part II : Scratch Test*. <https://www.anton-paar.com/de-de/produkte/applications/physical-characterization-of-coated-surfaces-part-ii-scratch-test/>. Eingesehen am 27.05.2019.
- [APS<sup>+</sup>09] AZZI, M., M. PAQUETTE, J. A. SZPUNAR, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA und L. MARTINU: *Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel*. Wear, 267(5-8):860–866, 2009.
- [BBT<sup>+</sup>13] BOBZIN, KIRSTEN, NAZLIM BAGCIVAN, SEBASTIAN THEISS, RAPHAEL WEISS, UDO DEPNER, TORSTEN TROSSMANN, JÖRG ELLERMEIER und MATTHIAS OECHSNER: *Behavior of DLC coated low-alloy steel under tribological and corrosive load: Effect of top layer and interlayer variation*. Surface and Coatings Technology, 215:110–118, 2013.
- [Bey] BEYER, E.: *Dünnschichttechnologie*. [https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/if/lot/ressourcen/dateien/studium/lehrveranstaltungen/download-duennschichttechnik/v113\\_charakterisierung?lang=de](https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/if/lot/ressourcen/dateien/studium/lehrveranstaltungen/download-duennschichttechnik/v113_charakterisierung?lang=de). Eingesehen am 24.05.2019.
- [BFS14] BALAGNA, CRISTINA, MARIA GIULIA FAGA und SILVIA SPRIANO: *Tribological behavior of a Ta-based coating on a CoCrMo alloy*. Surface and Coatings Technology, 258:1159–1170, 2014.
- [BMH<sup>+</sup>94] BENTZON, M. D., K. MOGENSEN, J. BINDSLEV HANSEN, C. BARHOLM-HANSEN, C. TRIHOLT, P. HOLIDAY und S. S. ESKILDSEN: *Metallic inter-*

- layers between steel and diamond-like carbon.* Surface and Coatings Technology, 68-69:651–655, 1994.
- [BMS<sup>+</sup>13] BERNOULLI, D., U. MÜLLER, M. SCHWARZENBERGER, R. HAUERT und R. SPOLENAK: *Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition.* Thin Solid Films, 548:157–161, 2013.
- [CAMJ17] COLIN, JONATHAN J., GRÉGORIE ABADIAS, ANNY MICHEL und CHRISTIANE JAOUEN: *On the origin of the metastable  $\beta$ -Ta phase stabilization in tantalum sputtered thin films.* Acta Materialia, 126:481–493, 2017.
- [Car] CARBIDUR HARTMETALL GMBH & CO. KG: *HARTMETALL QUALITÄTEN/SORTEN.* <http://www.carbidur.de/was-ist-hartmetall-2/>. Eingesehen am 25.05.2019.
- [CCHL01] CHEN, G. S., S. T. CHEN, S. C. HUANG und H. Y. LEE: *Growth mechanism of sputter deposited Ta and Ta-N thin films induced by an underlying titanium layer and varying nitrogen flow rates.* Applied Surface Science, 169-170:353–357, 2001.
- [CFC<sup>+</sup>07] CATTANEO, D., S. FOGLIO, C. S. CASARI, A. LI BASSI, M. PASSONI und C. E. BOTTANI: *Different W cluster deposition regimes in pulsed laser ablation observed by in situ scanning tunneling microscopy.* Surface Science, 601(8):1892–1897, 2007.
- [CH05] CHEN, CHUN-CHIN und FRANKLIN CHAU-NAN HONG: *Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel.* Applied Surface Science, 243(1-4):296–303, 2005.
- [CMH<sup>+</sup>92] CLEVENGER, L. A., A. MUTSCHELLER, J. M. E. HARPER, C. CABRAL und K. BARMAK: *The relationship between deposition conditions, the beta to alpha phase transformation, and stress relaxation in tantalum thin films.* Journal of Applied Physics, 72(10):4918–4924, 1992.
- [Coh] COHERENT: *LEAP.* [https://edge.coherent.com/assets/pdf/COHR\\_LEAPseries\\_DS\\_0518\\_9.pdf](https://edge.coherent.com/assets/pdf/COHR_LEAPseries_DS_0518_9.pdf). Eingesehen am 03.06.2019.
- [CRC<sup>+</sup>97] CHHOWALLA, M., J. ROBERTSON, C. W. CHEN, S. R. P. SILVA, C. A. DAVIS, G. A. J. AMARATUNGA und W. I. MILNE: *Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta -C) films.* Journal of Applied Physics, 81(1):139–145, 1997.

- [CYA<sup>+</sup>96] CHHOWALLA, M., Y. YIN, G. A. J. AMARATUNGA, D. R. MCKENZIE und TH. FRAUENHEIM: *Highly tetrahedral amorphous carbon films with low stress*. Applied Physics Letters, 69(16):2344–2346, 1996.
- [Czy07] CZYZNIEWSKI, ANDRZEJ: *Mechanical and tribological properties of Cr-DLC coatings deposited by ARC-MAG-RF PACVD hybrid method*. Plasma Processes and Polymers, 4(S1):S225–S230, 2007.
- [Dat] DATAPHYSICS: *OCA Produktserie*. [https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/OCA\\_V1.3\\_DE.pdf](https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/OCA_V1.3_DE.pdf). Eingesehen am 07.05.2019.
- [DIN11] DIN 55660-2: *Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels*, Dezember 2011.
- [DIN15] DIN EN ISO 14577-1: *Metallische Werkstoffe – Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter – Teil 1: Prüfverfahren*, November 2015.
- [DIN16a] DIN EN ISO 26423: *Hochleistungskeramik – Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren*, November 2016.
- [DIN16b] DIN ISO EN 20502: *Hochleistungskeramik - Bestimmung der Haftung von keramischen Schichten mit dem Ritztest*, November 2016.
- [DIN17] DIN EN ISO 14577-4: *Metallische Werkstoffe – Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter – Teil 4: Prüfverfahren für metallische und nichtmetallische Schichten*, April 2017.
- [DKSM98] DRESCHER, J. KOSKINEN, H.-J. SCHEIBE und A. MENSCH: *A model for particle growth in arc deposited amorphous carbon films*. Diamond and Related Materials, 7(9):1375–1380, 1998.
- [DWS99] DORNER, ANNETT, BERNHARD WIELAGE und CHRISTIAN SCHÜRER: *Improvement of the corrosion resistance of C/Al-composites by diamond-like carbon coatings*. Thin Solid Films, 355-356:214–218, 1999.
- [Eas07] EASON, ROBERT: *Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007.
- [EDL04] ERGUN, C., R. H. DOREMUS und W. A. LANFORD: *Interface reaction/diffusion in hydroxylapatite-coated SS316L and CoCrMo alloys*. Acta

- Materialia, 52(16):4767–4772, 2004.
- [Eng17] ENGELBERGER, GREGOR: *Entwicklung einer neuartigen Plasmafiltertechnik für die Abscheidung defektarmer superharter Kohlenstoffschichten*. Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden, 2017.
- [EOS] EOS GMBH: *EOS CobaltChrome MP1*. [http://ip-saas-eos-cms.s3.amazonaws.com/public/4b839242298b3d77/721463526ca053889c9784ec989f3c88/EOS\\_CobaltChrome\\_MP1\\_en.pdf](http://ip-saas-eos-cms.s3.amazonaws.com/public/4b839242298b3d77/721463526ca053889c9784ec989f3c88/EOS_CobaltChrome_MP1_en.pdf). Eingesehen am 26.06.2019.
- [FAF92] FRANCESCHINI, D. F., C. A. ACHETE und F. L. FREIRE: *Internal stress reduction by nitrogen incorporation in hard amorphous carbon thin films*. Applied Physics Letters, 60(26):3229–3231, 1992.
- [FHLL92] FRELLER, H., A. HEMPEL, J. LILGE und H. P. LORENZ: *Influence of intermediate layers and base materials on adhesion of amorphous carbon and metal-carbon coatings*. Diamond and Related Materials, 1(5-6):563–569, 1992.
- [Fis] FISCHER TEST TINTEN: *Mit Fischer Testtinten die Benetzbarkeit prüfen*. <https://www.fischertesttinten.de/das-verfahren/>. Eingesehen am 07.05.2019.
- [FMT<sup>+</sup>11] FALUB, C. V., U. MÜLLER, G. THORWARTH, M. PARLINSKA-WOJTAN, C. VOISARD und R. HAUERT: *In vitro studies of the adhesion of diamond-like carbon thin films on CoCrMo biomedical implant alloy*. Acta Materialia, 59(11):4678–4689, 2011.
- [FP87] FACE, D. W. und D. E. PROBER: *Nucleation of body-centered-cubic tantalum films with a thin niobium underlayer*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 5(6):3408–3411, 1987.
- [FSK97a] FÄHLER, S., M. STÖRMER und H.U. KREBS: *Origin and avoidance of droplets during laser ablation of metals*. Applied Surface Science, 109-110:433–436, 1997.
- [FSK<sup>+</sup>97b] FRIEDMANN, T. A., J. P. SULLIVAN, J. A. KNAPP, D. R. TALLANT, D. M. FOLLSTAEDT, D. L. MEDLIN und P. B. MIRKARIMI: *Thick stress-free amorphous-tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond*. Applied Physics Letters, 71(26):3820–3822, 1997.
- [GPS<sup>+</sup>96] GORBUNOV, A. A., W. POMPE, A. SEWING, S. V. GAPONOV, A. D. AKHSAKHALYAN, I. G. ZABRODIN, I. A. KAS'KOV, E. B. KLYENKOV, A. P.

- MOROZOV, N. N. SALASCHENKO, R. DIETSCH, H. MAI und S. VOLLMAR: *Ultrathin film deposition by pulsed laser ablation using crossed beams*. Applied Surface Science, 96-98:649–655, 1996.
- [GPSS04] GLADCZUK, LESZEK, ANAMIKA PATEL, CHARANJEET SINGH PAUR und MAREK SOSNOWSKI: *Tantalum films for protective coatings of steel*. Thin Solid Films, 467(1-2):150–157, 2004.
- [Hau03] HAUERT, R.: *A review of modified DLC coatings for biological applications*. Diamond and Related Materials, 12(3-7):583–589, 2003.
- [HFT<sup>+</sup>12] HAUERT, R., C. V. FALUB, G. THORWARTH, K. THORWARTH, CH AFFOLTER, M. STIEFEL, L. E. PODLESKA und G. TAEGER: *Retrospective lifetime estimation of failed and explanted diamond-like carbon coated hip joint balls*. Acta biomaterialia, 8(8):3170–3176, 2012.
- [HGATS<sup>+</sup>07] HERRERA-GOMEZ, A., F. S. AGUIRRE-TOSTADO, Y. SUN, R. CONTRERAS-GUERRERO, R. M. WALLACE, Y. HISAO und E. FLINT: *Quantification of pinhole density in ultrathin diamond-like carbon films*. Surface and Interface Analysis, 39(12-13):904–907, 2007.
- [HLL96] HE, XIAO-MING, WEN-ZHI LI und HENG-DE LI: *Ion beam assisted deposition of diamond-like carbon onto steel materials: Preparation and advantages*. Surface and Coatings Technology, 84(1-3):414–419, 1996.
- [HMB<sup>+</sup>18] HEE, AY CHING, PHILIP J. MARTIN, AVI BENDAVID, SINA S. JAMALI und YUE ZHAO: *Tribo-corrosion performance of filtered-arc-deposited tantalum coatings on Ti-13Nb-13Zr alloy for bio-implants applications*. Wear, 400-401:31–42, 2018.
- [HMGS96] HOOGEVEEN, R., M. MOSKE, H. GEISLER und K. SAMWER: *Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and multilayers*. Thin Solid Films, 275(1-2):203–206, 1996.
- [Hoo09] HOORNAERT T., HUA Z.K., ZHANG J.H.: *Hard Wear-Resistant Coatings: A Review*. Luo J., Meng Y., Shao T., Zhao Q. (eds) Advanced Tribology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [HTM<sup>+</sup>12] HAUERT, R., G. THORWARTH, U. MÜLLER, M. STIEFEL, C. V. FALUB, K. THORWARTH und T. J. JOYCE: *Analysis of the in-vivo failure of the adhesive interlayer for a DLC coated articulating metatarsophalangeal joint*. Diamond and Related Materials, 25:34–39, 2012.

- [HTT13] HAUERT, R., K. THORWARTH und G. THORWARTH: *An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications*. Surface and Coatings Technology, 233:119–130, 2013.
- [HU13] HAINSWORTH, S. V. und N. J. UHURE: *Diamond like carbon coatings for tribology: Production techniques, characterisation methods and applications*. International Materials Reviews, 52(3):153–174, 2013.
- [Hut17] HUTCHINSON, JOHN W.: *Stresses and failure modes in thin films and multilayers*. Masterarbeit, Harvard University, Dresden, 06.07.2017.
- [KAT<sup>+</sup>03] KIURU, MIRJAMI, ESA ALAKOSKI, VELI-MATTI TIAINEN, REIJO LAPPALAINEN und ASKO ANTTILA: *Tantalum as a buffer layer in diamond-like carbon coated artificial hip joints*. Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials, 66(1):425–428, 2003.
- [KK92] KIMOCK, FRED M. und BRADLEY J. KNAPP: *Commercial applications of ion beam deposited diamond-like carbon (DLC) coatings*. Surface and Coating Technology, 56:273–279, 1992.
- [KNI06] KITAHARA, TADASHI, YOSHIRO NOMOTO und NORIO ICHIKAWA: *Fabrication of particle-free thin films by laser ablation combined with an electron beam*. Thin Solid Films, 500(1-2):101–104, 2006.
- [KSB06] KNEPPER, ROBERT, BLAKE STEVENS und SHEFFORD P. BAKER: *Effect of oxygen on the thermomechanical behavior of tantalum thin films during the  $\beta$ - $\alpha$  phase transformation*. Journal of Applied Physics, 100(12):123508, 2006.
- [LCH<sup>+</sup>13] LOVE, C. A., R. B. COOK, T. J. HARVEY, P. A. DEARNLEY und R.J.K. WOOD: *Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—a review*. Tribology International, 63:141–150, 2013.
- [LDM<sup>+</sup>04] LEE, S. L., M. DOXBECK, J. MUELLER, M. CIPOLLO und P. COTE: *Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating*. Surface and Coatings Technology, 177-178:44–51, 2004.
- [Lud] LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN: *Bedingung für die konstruktive Interferenz von Wellen an einer Kristallschicht*. <https://www.didaktik.physik.uni-muenchen.de/elektronenbahnen/elektronenbeugung/einfuehrung/bragg-bedingung.php>. Eingesehen am 07.05.2019.

- [LYKK00] LEE, KWANG-RYEOL, KWANG YONG EUN, INYOUNG KIM und JONGRYOUL KIM: *Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels*. Thin Solid Films, 377-378:261–268, 2000.
- [Mas11] MASSA, WERNER (Herausgeber): *Kristallstrukturbestimmung*. Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 7., aktualisierte Auflage Auflage, 2011.
- [MGK94] MOROHASHI, SHIN'ICHI, KOHTAROH GOTOH und SATOSHI KOMIYA: *Fabrication of Josephson junctions using an Al/Ta/Nb structure for x-ray detection*. Applied Physics Letters, 64(6):785–787, 1994.
- [MLS<sup>+</sup>13] MYERS, STERLING, JIANLIANG LIN, ROBERTO MARTINS SOUZA, WILLIAM D. SPROUL und JOHN J. MOORE: *The  $\beta$  to  $\alpha$  phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 214:38–45, 2013.
- [MMT<sup>+</sup>01] MINAMI, H., MANAGE, Y. Y. TSUI, R. FEDOSEJEVS, M. MALAC und R. EGERTON: *Diamond-like-carbon films produced by magnetically guided pulsed laser deposition*. Applied Physics A, 73(5):531–534, 2001.
- [Mor95] MOROHASHI, SHIN'ICHI: *Ta/W/AlO<sub>x</sub>-Al/Ta/Nb Josephson Junctions for X-Ray Detector*. Japanese Journal of Applied Physics, 34(10B):L1352, 1995.
- [MRR06] MARSH, HARRY und FRANCISCO RODRÍGUEZ-REINOSO: *Production and Reference Material*. In: MARSH, HARRY und F. RODRÍGUEZ-REINOSO (Herausgeber): *Activated carbon*, Seiten 454–508. Elsevier, Amsterdam and London, 2006.
- [Nan] NANOSCIENCE INSTRUMENTS: *How a Profilometer Works*. <http://www.nanoscience.com/technology/optical-profiler-technology/how-profilometer-works/>. Eingesehen am 23.07.2017.
- [NBC10] NERY, R. P. O. S., R. S. BONELLI und S. S. CAMARGO: *Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel*. Journal of Materials Science, 45(20):5472–5477, 2010.
- [NBT<sup>+</sup>06] NARAYAN, J., V. BHOSLE, A. TIWARI, A. GUPTA, P. KUMAR und R. WU: *Methods for processing tantalum films of controlled microstructures and properties*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 24(5):1948–1954, 2006.

- [NH12] NAVID, A. A. und A. M. HODGE: *Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure*. *Materials Science and Engineering: A*, 536:49–56, 2012.
- [NM09] NOBILI, LUCA und LUCA MAGAGNIN: *DLC coatings for hydraulic applications*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(4):810–813, 2009.
- [Oer] OERLIKON BALZERS COATING GERMANY GMBH: *BALINIT DLC STAR*. <https://www.oerlikon.com/balzers/de/de/portfolio/balzers-oberflaechenloesungen/pvd-und-pacvd-basierte-beschichtungen/balinit/kohlenstoff-dlc-basiert/balinit-verschleisschutz-durch-duennfilmbeschichtung-c-star/>. Eingesehen am 23.04.2019.
- [OHB<sup>+</sup>94] OUTKA, D. A., WEN L. HSU, D. R. BOEHME, N.Y.C. YANG, D. K. OTTESEN, H. A. JOHNSEN, W. M. CLIFT und T. J. HEADLEY: *Compilation of diamond-like carbon properties for barriers and hard coatings*. Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1994.
- [Oph] OPHIR SPIRICON EUROPE GMBH: *Pyroelectric Energy Sensors*. [https://www.ophiropt.com/laser--measurement/sites/default/files/PE50-C\\_PE50BF-C.pdf](https://www.ophiropt.com/laser--measurement/sites/default/files/PE50-C_PE50BF-C.pdf). Eingesehen am 17.06.2019.
- [PHS18] PILZ, VERONIKA, TIM HANSTEIN und RALF SKRIPITZ: *Projections of primary hip arthroplasty in Germany until 2040*. *Acta orthopaedica*, 89(3):308–313, 2018.
- [Plaa] PLANSEE SE: *Tantal*. <https://www.plansee.com/de/werkstoffe/tantal.html>. Eingesehen am 22.02.2019.
- [Plab] PLASCOTEC GMBH: *Diamantähnliche Kohlenstoffschichten*. [https://www.plascotec.de/downloads/DLC\\_Info.pdf](https://www.plascotec.de/downloads/DLC_Info.pdf). Eingesehen am 06.05.2019.
- [PS91] PUZIKOV, V. M. und A. V. SEMENOV: *Ion beam deposition of diamond-like carbon films*. *Surface and Coatings Technology*, 47(1-3):445–454, 1991.
- [Rau] RAUSCH, RENÉ: *Tantal*. <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=73&id=modify>. Eingesehen am 17.04.2019.
- [Rup18] RUPP, SIMON: *Laserpulsfluenzabhängige Untersuchung ultraharter Kohlenstoffschichten*. Forschungs- und Entwicklungsbericht, Laserinstitut Hochschule Mittweida, Mittweida, 2018.



- [RWR04] REISSE, G., S. WEISSMANTEL und D. ROST: *Preparation of super-hard coatings by pulsed laser deposition*. Applied Physics A, 79(4-6):1275–1278, 2004.
- [Sä] SÄCHSISCHES INSTITUT FÜR OBERFLÄCHENMECHANIK: *User documentation for the software FilmDoctor*. <https://www.siomec.de/downloads/Default.aspx?id=11>. Eingesehen am 27.05.2019.
- [Sch18] SCHULTRICH, BERND (Herausgeber): *Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I: Basics, Structure and Preparation*. Springer-Verlag GmbH, Berlin, 2018.
- [SFSK03] SCHARF, THORSTEN, JÖRG FAUPEL, KAI STURM und HANS-ULRICH KREBS: *Intrinsic stress evolution in laser deposited thin films*. Journal of Applied Physics, 94(7):4273–4278, 2003.
- [SGK04] SHEN, J., ZHENG GAI und J. KIRSCHNER: *Growth and magnetism of metallic thin films and multilayers by pulsed-laser deposition*. Surface Science Reports, 52(5-6):163–218, 2004.
- [Shi18] SHIRI, SHEIDA: *Synthesis and characterization of tantalum and diamond-like carbon thin films on CoCrMo alloy sheets*. Dissertation, University of Saskatchewan, Saskatoon, 2018.
- [Spi09] SPIESS, LOTHAR; TEICHERT, GERD; SCHWARZER, ROBERT; BEHNKEN, HERFRIED; GENZEL, CHRISTOPH: *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [SS94] SCHEIBE, H.-J. und B. SCHULTRICH: *DLC film deposition by Laser-Arc and study of properties*. Thin Solid Films, 246(1-2):92–102, 1994.
- [STH87] STEINMANN, P. A., Y. TARDY und H. E. HINTERMANN: *Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load*. Thin Solid Films, 154(1-2):333–349, 1987.
- [Sto09] STONEY, G. G.: *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 82(553):172–175, 1909.
- [SUT<sup>+</sup>97] SCHWAN, J., S. ULRICH, T. THEEL, H. ROTH, H. EHRHARDT, P. BECKER und S. R. P. SILVA: *Stress-induced formation of high-density amorphous carbon thin films*. Journal of Applied Physics, 82(12):6024–6030, 1997.

- [SZOY18] SHIRI, SHEIDA, CHUNZI ZHANG, AKINDELE ODESHI und QIAOQIN YANG: *Growth and characterization of tantalum multilayer thin films on CoCrMo alloy for orthopedic implant applications*. Thin Solid Films, 645:405–408, 2018.
- [TIMS03] TAKIKAWA, HIROFUMI, KIKUKO IZUMI, RYUICHI MIYANO und TATEKI SAKAKIBARA: *DLC thin film preparation by cathodic arc deposition with a super droplet-free system*. Surface and Coatings Technology, 163-164:368–373, 2003.
- [TMY<sup>+</sup>98] TACHIKI, MINORU, EIICHI MORITA, KENJI YAMADA, XIAODONG FANG und TAKESHI KOBAYASHI: *Advanced pulsed laser deposition method (eclipse angle)*. Third International Conference on Thin Film Physics and Applications, 3175:347–351, 1998.
- [TTF<sup>+</sup>14] THORWARTH, KERSTIN, GÖTZ THORWARTH, RENATO FIGI, BERNHARD WEISSE, MICHAEL STIEFEL und ROLAND HAUERT: *On interlayer stability and high-cycle simulator performance of diamond-like carbon layers for articulating joint replacements*. International journal of molecular sciences, 15(6):10527–10540, 2014.
- [Ull12] ULLMANN, FRITZ (Herausgeber): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Tantalum and Tantalum Compounds*, Band 35. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 7. Auflage, 2012.
- [VDI92] VDI 3198:1992-08: *Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD-Verfahren*, 1992.
- [VDI12] VDI 2840: *Kohlenstoffsichten - Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*, Juni 2012.
- [VGP<sup>+</sup>97] VASSELL, W. C., A. K. GANGOPADHYAY, T. J. POTTER, M. A. TAMOR und M. J. ROKOSZ: *Characterization of silicon-stabilized amorphous hydrogenated carbon*. Journal of Materials Engineering and Performance, 6(4):426–432, 1997.
- [Wei17] WEISSMANTEL, STEFFEN: *Physikalische Technologien*. Vorlesungsskript, Hochschule Mittweida, Mittweida, 2017.
- [WRR04] WEISSMANTEL, STEFFEN, GÜNTER REISSE und DIRK ROST: *Preparation of superhard amorphous carbon films with low internal stress*. Surface and Coatings Technology, 188-189:268–273, 2004.

- [WZMM09] WOJCIECHOWSKI, K.T., RAFAL ZYBALA, RYSZARD MANIA und JERZY MORGIEL: *DLC layers prepared by the PVD magnetron sputtering technique*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 01 2009.
- [YTU06] YATSUZUKA, MITSUYASU, JUNICHI TATEIWA und HITOSHI UCHIDA: *Evaluation of pinhole defect in DLC film prepared by hybrid process of plasma-based ion implantation and deposition*. Vacuum, 80(11-12):1351–1355, 2006.
- [Zaw15] ZAWISCHA, MARTIN: *Beanspruchung und Versagen von ta-C-Schichten beim Ritztest*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, Dresden, 2015.
- [ZZR<sup>+</sup>07] ZHANG, M., Y. F. ZHANG, P. D. RACK, M. K. MILLER und T. G. NIEH: *Nanocrystalline tetragonal tantalum thin films*. Scripta Materialia, 57(11):1032–1035, 2007.



## Danksagung

Mein besonderer Dank geht an Herrn Johannes Maus für die Einarbeitung, Betreuung und die fachlichen Diskussionen, sowie für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel für die Möglichkeit des Erstellens dieser Arbeit am Laserinstitut der Hochschule Mittweida und Betreuung herzlich bedanken.

Bei Herrn Dr. Patrick Matthes bedanke ich mich für die Herstellung gesputterter Ta-Schichten sowie für die XRD-Analysen.

Den Mitarbeitern des Laserinstituts der Hochschule Mittweida gilt mein Dank für die freundlichen Aufnahme, die Einarbeitung und das Erstellen der REM-, AFM- und Härtemessungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Jasmin Gröninger, Marvin Schubert und Ilse Hellmann-Rupp, die sich die Zeit genommen haben meine Arbeit auf Orthografie und Grammatik zu überprüfen.

Der letzte Dank geht an meine Familie, für die finanzielle und moralische Unterstützung während meiner Studienzzeit.



## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich meine Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die Arbeit noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Mittweida, 14. August 2019