



(10) **DE 10 2009 008 271 A1** 2010.08.12

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2009 008 271.9**

(22) Anmeldetag: **10.02.2009**

(43) Offenlegungstag: **12.08.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C23C 16/27** (2006.01)

**C23C 16/56** (2006.01)

**C23C 14/58** (2006.01)

**C23C 14/34** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft,  
80809 München, DE**

(72) Erfinder:

**Oancea, Andreas, 80939 München, DE; Schnagl,  
Johann, Dr., 82061 Neuried, DE; Kursawe, Serge,  
Dr., 91080 Uttenreuth, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

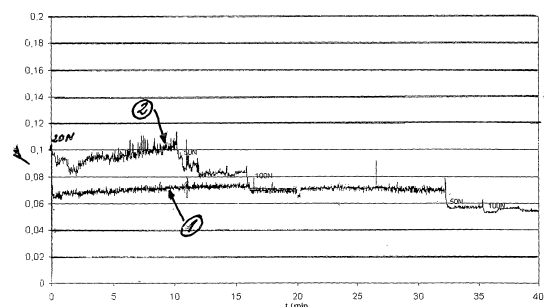
<b>DE</b>	<b>100 64 096</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>65 34 131</b>	<b>B1</b>
<b>US</b>	<b>2006/02 46 218</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2005/02 60 411</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2004/00 67 362</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>60 01 432</b>	<b>A</b>
<b>EP</b>	<b>07 24 022</b>	<b>A1</b>
<b>EP</b>	<b>03 92 125</b>	<b>A1</b>
<b>JP</b>	<b>05-2 71 941</b>	<b>A</b>

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einem kohlenstoffhaltigen Hartstoff**

(57) Zusammenfassung: Eine kohlenstoffhaltige Hartstoffschicht, die durch Abscheidung aus der Gasphase erhalten worden ist, wird zur kontrollierten Herabsetzung der Reibung einer Nachbehandlung mit einem Wasserstoff- und/oder Sauerstoffplasma unterworfen.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

**[0002]** Ein derartiges Verfahren ist z. B. aus DE 10 2007 047 629 A1 bekannt. Dabei wird ein Substrat, beispielsweise ein Werkstück, mit einer harten amorphen Kohlenstoffschicht, einer sogenannten diamantähnlichen („diamond like carbon“) oder DLC-Schicht durch Plasma unterstützte chemische Dampfabcheidung (plasma enhanced chemical vapor deposition oder PECVD) in einer Reaktionskammer aus einer Gasphase aus einem inerten Schutzgas einem Kohlenwasserstoff, wie Methan in einem Vakuum von  $10^{-2}$  mbar oder weniger abgeschieden. Durch die DLC-Schicht wird dem Werkstück ein hoher Verschleißschutz verliehen und der Reibungskoeffizient im Allgemeinen wesentlich herabgesetzt. Nachteilig ist jedoch, dass der Reibungskoeffizient abhängig von der Terminierung der Oberfläche erheblichen Schwankungen unterworfen ist.

**[0003]** Aufgabe der Erfindung ist es daher, kohlenstoffhaltige Hartstoffschichten bereitzustellen, die einen kontrolliert herabgesetzten, also vordefiniert niedrigen Reibungskoeffizienten aufweisen.

**[0004]** Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass die abgeschiedene Hartstoffschicht einer Nachbehandlung mit einem Wasserstoff- und/oder Sauerstoffplasma unterworfen wird.

**[0005]** Dadurch werden erfindungsgemäß kohlenstoffhaltige Hartstoffschichten mit einem kontrolliert herabgesetzten, also einem gleichbleibend niedrigen Reibungskoeffizienten erhalten.

**[0006]** Die Schwankungen des Reibungskoeffizienten der abgeschiedenen kohlenstoffhaltigen Hartstoffschichten nach dem Stand der Technik dürften nämlich damit zusammenhängen, dass die Hartstoffschicht nach ihrer Abscheidung freie Bindungen, sogenannte „dangling bonds“ aufweist. Wenn nach der Abscheidung der Hartstoffschicht auf dem Substrat die evakuierte Reaktionskammer mit Stickstoff geflutet wird, ist davon auszugehen, dass aufgrund der Inertheit des Stickstoffs nur ein vernachlässigbarer Anteil der freien Bindungen in dem oberflächennahen Bereich der Schicht passiviert wird. Sobald die Reaktionskammer geöffnet wird, kommt es daher zu einer unkontrollierten Passivierung eines Großteils der noch übrigen freien Bindungen, durch den Sauerstoff der Luft, aber auch durch Wasserstoff, beispielsweise aus der Luftfeuchtigkeit. Ähnliche Vorgänge treten beim Fluten mit atmosphärischer Luft auf. Bei Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Methan, als Reaktionsgas werden zudem in der Schicht enthaltene Wasserstoffatome zur Passivierung der freien Bindungen an den oberflächennahen Bereich der

Schicht zur Verfügung gestellt. Der Anteil dieser Prozesse an der Festlegung der Oberflächenterminierung variiert beispielsweise mit den Umgebungsbedingungen und ist a priori unbekannt.

**[0007]** Durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung der abgeschiedenen Hartstoffschicht mit Wasserstoff- und/oder Sauerstoffplasma wird eine definierte Terminierung des amorphen Kohlenstoffs, also eine Absättigung der freien Bindungen in der oberflächennahen Schicht erreicht.

**[0008]** Das Substrat kann aus Metall, Keramik, Kunststoff oder dergleichen bestehen. Es kann ein Werkstück oder ein Werkstoff sein. Um die Haftung zu verbessern, kann auf das Substrat eine Haftschicht aufgebracht werden, bevor die Hartstoffschicht abgeschieden wird. Bei einem Substrat aus Stahl kann die Haftschicht beispielsweise aus Titan, Chrom oder dergleichen bestehen, wobei sie durch Sputtern aufgetragen werden kann.

**[0009]** Der kohlenstoffhaltige Hartstoff kann ein Carbid, beispielsweise Wolfram-, Titan- oder Siliziumcarbid sein. Vorzugsweise wird jedoch eine Hartstoffschicht aus amorphem, undotiertem Kohlenstoff, also eine DLC-Schicht, der erfindungsgemäßen Nachbehandlung unterworfen. Die Schichtdicke der kohlenstoffhaltigen Hartstoffschicht kann beispielsweise 0,1  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,5  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  betragen.

**[0010]** Der harte amorphe Kohlenstoff oder DLC weist  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Bindungen auf. Ein hoher Anteil  $\text{sp}^3$ -hybridisierter Bindungen liegt insbesondere bei tetraedrischem amorphem Kohlenstoff vor. Neben dem tetraedrischen amorphem Kohlenstoff kann die harte amorphe Kohlenstoff- oder DLC-Schicht auch aus amorphem, wasserstoffabgesättigten Kohlenstoff bestehen.

**[0011]** Zur Beschichtung des Substrats mit der harten amorphen Kohlenstoff- oder DLC-Schicht kann die chemische Gasphasenabscheidung oder „Chemical Vapor Deposition“ (CVD) oder die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) durchgeführt werden. Das CVD-Verfahren wird dabei vorzugsweise als „plasma enhanced“ oder PECVD-Verfahren durchgeführt. Dabei wird eine Beschichtung aus amorphem, wasserstoffgesättigtem Kohlenstoff gebildet.

**[0012]** Dabei kann eine handelsübliche PECVD-Anlage verwendet werden. Die Abscheidung der amorphen, wasserstoffabgesättigten Kohlenstoffschicht kann bei einem Druck von weniger als  $10^{-2}$  mbar durchgeführt werden. Die Temperatur in der Abscheidungskammer beträgt vorzugsweise mehr als  $100^\circ\text{C}$ , insbesondere 200 bis  $250^\circ\text{C}$ . Das der Abscheidungskammer zugeführte Reaktionsgas besteht aus einem

Kohlenwasserstoff, insbesondere Methan und/oder Acetylen, welcher zusammen mit einem Inertgas, beispielsweise Argon, der Abscheidungskammer zugeführt wird.

**[0013]** Für die Abscheidung des tetraedrischen amorphen Kohlenstoffs hat sich insbesondere die Vakuumbogenentladung als geeignet erwiesen. Dabei wird ein Gleichstrom-Vakuumbogen erzeugt, wobei die Kathode (Target) aus Graphit besteht, der durch den Lichtbogen sublimiert wird. Um die Sublimation steuern zu können, wird als Hintergrundgas ein Inertgas, beispielsweise Argon, verwendet. Der Prozessdruck beträgt dabei vorzugsweise weniger als  $10^{-2}$  mbar. Als Anode dient die Kammerwand. Der Lichtbogen brennt im von ihm erzeugten Dampf.

**[0014]** Die Vakuumbogenentladung wird vorzugsweise super-gepulst durchgeführt, d. h. der Gleichspannung wird eine Wechsellspannung überlagert. Dabei kann eine Gleichstromquelle von z. B. 60 bis 800 A und eine Pulsquelle von beispielsweise 20 bis 30 A zur Anwendung kommen. Die hohen Ströme von z. B. 30 Sekunden Dauer werden vorzugsweise durch Abschaltphasen von z. B. 90 Sekunden unterbrochen, damit die Temperatur des beschichteten Substrats nicht zu hoch wird, also vorzugsweise  $150^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigt. Während der Pulspausen erhält der Gleichstrom die Lichtbogenentladung aufrecht.

**[0015]** Die durch Vakuumbogenentladung erhaltene Schicht aus tetraedrischem amorphen Kohlenstoff wird vorzugsweise anschließend unter Druck graphitisiert und beispielsweise durch Bürsten geglättet, wobei die Schichtdicke verringert wird (vergleiche EP 1 829 986 A1).

**[0016]** Nach der Abscheidung der kohlenstoffhaltigen Hartstoff-, also insbesondere DLC-Schicht wird die Abscheidungskammer z. B. mit Stickstoff geflutet.

**[0017]** Das Wasserstoff- und/Sauerstoffplasma, mit dem die kohlenstoffhaltige Hartstoff- also insbesondere DLC-Schicht nachbehandelt wird, um einen kontrolliert niedrigen Reibungskoeffizient zu erhalten, wird vorzugsweise mit einer Mikrowellenplasmaanlage erzeugt. Das Wasserstoff- und/oder Sauerstoffplasma wird durch die Mikrowelle geheizt, die von einem Magnetron erzeugt und in die evakuierte Reaktionskammer eingekoppelt wird.

**[0018]** Da in einem reinen Mikrowellenplasma sehr hohe Leistungen benötigt werden, kann die kohlenstoffhaltige Hartstoff-, also insbesondere die DLC-Schicht jedoch erodiert und dadurch ein erhöhter Reibungskoeffizient erhalten werden.

**[0019]** Vorzugsweise wird deshalb eine Elektron-Zyklotron-Resonanz- oder ECR-Plasmaanlage

zur Nachbehandlung der kohlenstoffhaltigen Hartstoff- bzw. DLC-Schicht verwendet. Mit einer solchen Anlage werden Mikrowellen, beispielsweise mit einer Frequenz von 2,45 GHz, die von einem Magnetron erzeugt werden, beispielsweise über einen Hohlleiter und ein Fenster z. B. aus Keramik in die Reaktionskammer eingekoppelt. Mit einem Magnetfeld, das von Magnetspulen erzeugt wird, erfolgt eine Gyration der Elektronen des Plasmas, wodurch sich die Wegstrecke der Elektronen verlängert und damit die Zahl der Stöße erhöht wird. Auf diese Weise kann mehr Energie in das Plasma eingekoppelt werden. Damit wird eine hohe Plasmadichte bei geringer Ionenenergie erzeugt.

**[0020]** Die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffionen des Plasmas treffen mit geringerer Energie auf die Hartstoff- bzw. DLC-Schicht auf, sodass sie in die Schicht vorzugsweise nur maximal 10 nm, insbesondere maximal 2 nm eindringen. Eine Änderung der Rauheit ist nicht nachweisbar. Die Oberfläche wird durch diesen Ionenbeschuss wasserstoff- bzw. sauerstoffterminiert.

**[0021]** Eine ECR-Plasmaanlage ist in Publikationen und Berichten des Instituts für Plasmaphysik der Max-Planck-Gesellschaft näher beschrieben (vergleiche Bernhard Landkammer, Untersuchung der Erosion von Kohlenwasserstoffschichten durch Sauerstoff-Gasentladungen, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1999).

**[0022]** Die Reibung zwischen zwei Festkörpern setzt sich aus mehreren Komponenten, nämlich festkörpermechanischen Wechselwirkungen (Hertz'sche Theorie, mechanisches Interlocking), hydrodynamischen Kräften und der Adhäsion (insbesondere Van-der-Waals Kräfte) zusammen, wobei die hydrodynamischen Kräfte von dem Zwischenmedium zwischen den Tribopartnern abhängig sind und sich insbesondere bei geringer Last und hohen relativen Geschwindigkeiten auswirken.

**[0023]** Durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung der kohlenstoffhaltigen Hartstoff- bzw. DLC-Schicht werden insbesondere der hydrodynamische und der adhäsive Anteil der Reibung kontrolliert, also reproduzierbar herabgesetzt.

**[0024]** Durch die Nachbehandlung mit dem Wasserstoffplasma werden der Oberfläche der abgeschiedenen kohlenstoffhaltigen Hartstoff- bzw. DLC-Schicht stärkerhydrophobe Eigenschaften verliehen, die bei hydrophilen Zwischenmedien zu einer Herabsetzung der hydrodynamischen Reibung führen.

**[0025]** Um einen bestimmten niedrigen Reibungskoeffizienten zu erhalten, kann jedoch der nach der Wasserstoffbehandlung erreichte niedrige Reibwert auf einen bestimmten höheren Wert eingestellt wer-

den, in dem sich an die Wasserstoffplasmabehandlung eine Sauerstoffplasmabehandlung anschließt.

**[0026]** Bei bestimmten Zwischenmedien kann ggf. auch nur eine Sauerstoffplasmabehandlung durchgeführt werden, also ohne vorherige Wasserstoffplasmabehandlung.

**[0027]** Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1:

**[0028]** Zwei Stahlscheiben, die jeweils mit einer gesputterten Chromhaftschrift mit einer Dicke von etwa 100 nm versehen sind, werden mit einer ca. 2 µm dicken tetraedrischen amorphen Kohlenstoffschicht durch super-gepulste Vakuumbogenentladung mit einem Graphit-Target unter folgenden Prozessbedingungen beschichtet:

Prozessdruck  $5 \times 10^{-5}$  mbar, Gleichstromquelle 60 bis 80 A, Pulsquelle 20 bis 30 A, Stromimpulse von 30 Sekunden mit Abkühlphasen von 90 Sekunden, Temperatur kleiner  $150^{\circ}\text{C}$ .

**[0029]** Nach der Abscheidung der DLC-Schicht wird die Beschichtungskammer mit Stickstoff geflutet. Die geschichteten Scheiben werden anschließend geglättet und dann in einer ECR-Plasmaanlage mit einem Wasserstoffplasma unter folgenden Prozessbedingungen nachbehandelt:

Mikrowellenleistung 70 W, Frequenz 2,54 GHz, Dauer 900 Sekunden,  $7 \times 10^{-6}$  mbar, Wasserstoffdruck 0,5 Pa.

#### Beispiel 2:

**[0030]** Eine der beiden Scheiben, die gemäß dem Beispiel 1 einer Wasserstoffplasmabehandlung unterzogen worden sind, wird anschließend in der ECR-Plasmaanlage einer Sauerstoffplasmabehandlung unter folgenden Prozessbedingungen unterworfen:

Mikrowellenleistung 300 W, Frequenz 2,45 GHz, Dauer 5 Minuten, Basisdruck  $7 \times 10^{-6}$  mbar, Sauerstoffdruck 0,56 Pa.

**[0031]** Die Reibungskoeffizienten der nach den Beispielen 1 und 2 nach behandelten DLC-Beschichtungen wurden mit einem Tribometer der Firma Optimal Instruments durch Schwing-Reibverschleiß (SRV)-Messung mit einer Stahlkugel mit einem Durchmesser von 1 cm ermittelt.

**[0032]** Dazu wurde auf die Scheiben jeweils ein Tropfen aus entionisiertem Wasser mit einem Volumen von ca. 0,1 ml gegeben. Alsdann wurde die Stahlkugel auf den Wassertropfen auf der Scheiben bei einer Temperatur von  $30^{\circ}\text{C}$  mit einer Kraft von 20, 50 und 100 N gedrückt und mit einer Frequenz von

20 Hz hin- und herbewegt.

**[0033]** Die erhaltenen Ergebnisse sind in dem beigefügten Diagramm wiedergegeben, dessen Koordinate den Reibungskoeffizient  $\mu$  darstellt, und die Abszisse die Zeit in Minuten.

**[0034]** Dabei stellt die Kurve (1) den gemessenen Reibungskoeffizienten der nach dem Beispiel 1 (nur) mit dem Wasserstoffplasma nachbehandelten DLC-Schicht dar, und die Kurve (2) den Reibungskoeffizienten der nach dem Beispiel 2 zunächst mit dem Wasserstoffplasma und dann mit dem Sauerstoffplasma nachbehandelten DLC-Schicht.

**[0035]** Es ist ersichtlich, dass bei einer geringen Last von 20 N der Reibungskoeffizient der nur mit dem Wasserstoffplasma behandelten DLC-Schicht wesentlich und zwar um etwa 30% geringer ist als der Reibungskoeffizient der anschließend mit dem Sauerstoffplasma behandelten DLC-Schicht. Bei höheren Belastungen von 50 bzw. 100 N wird dieser Unterschied geringer, was darauf zurückzuführen ist, dass durch die Wasserstoffplasmabehandlung (ohne Sauerstoffplasmabehandlung) insbesondere der hydrodynamische Anteil der Reibung wesentlich herabgesetzt worden ist.

**[0036]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise ein Zahnrad-Getriebe sowie die Nockenwelle, Stößel, Kolben, Kolbenringe, Zylinderlaufflächen und/oder Ventile von Motoren verschleißfest und reibungsarm ausgebildet werden. Die Erfindung ist jedoch auch auf zahlreichen anderen Gebieten einsetzbar, beispielsweise in der Medizin zum Beschichten künstlicher Gelenke.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 102007047629 A1 [\[0002\]](#)
- EP 1829986 A1 [\[0015\]](#)

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Bernhard Landkammer, Untersuchung der Erosion von Kohlenwasserstoffschichten durch Sauerstoff-Gasentladungen, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1999 [\[0021\]](#)

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einem kohlenstoffhaltigen Hartstoff durch Abscheidung aus der Gasphase, **dadurch gekennzeichnet**, dass die abgeschiedene Hartstoffschicht zur kontrollierten Einstellung der Reibung einer Nachbehandlung mit einem Wasserstoff- und/oder Sauerstoffplasma unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die abgeschiedene Hartstoffschicht durch amorphen Kohlenstoff gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung aus der Gasphase durch chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die physikalische Gasphasenabscheidung durch Vakuumbogenentladung mit einer Kathode aus Graphit durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoff- und/oder Sauerstoffplasma zur Behandlung der Hartstoffschicht mit einer Mikrowellenplasmaanlage erzeugt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Mikrowellenplasmaanlage eine Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasmaanlage eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffschicht erst einer Wasserstoffplasma- und anschließend einer Sauerstoffplasmabehandlung unterworfen wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

