

BHM (2010) Vol. 155(9): 409 – 416  
 DOI 10.1007/ s00501-010-0595-2  
 Printed in Austria  
 © Springer-Verlag 2010

**BHM** Berg- und  
 Hüttenmännische  
 Monatshefte

# Nanostrukturierte Schichten – der Schlüssel zu multifunktionalen Oberflächen

Christian Mitterer\* und Wolfgang Waldhauser\*\*

\* Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität, Leoben, Österreich

\*\* Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH, Institut für Oberflächentechnologien und Photonik, Niklasdorf, Österreich

Eingegangen am 8. Juni 2010; angenommen am 16. August 2010

**Zusammenfassung:** NanoSurfaceEngineering Center Leoben als international führendes Forschungszentrum für nanostrukturierte, multifunktionale Oberflächen – Plasmaunterstützte Dünnschichttechnik für das maßgeschneiderte Design von multifunktionalen Schichten mit selbstadaptiver Optimierung von Oxidationsschutz und Reibungsreduktion sowie zur Synthese neuartiger metastabiler Schichtmaterialien – Laserunterstützte Dünnschichttechnik und Hybridprozesse zur Entwicklung und Herstellung von multifunktionalen Beschichtungen für temperaturempfindliche und schwierig zu beschichtende Komponenten – Research Studio Austria Surface Engineering zur maßgeschneiderten Werkstoff- und Prozessentwicklung von multifunktionalen nanostrukturierten Oberflächen.

## Nanostructured Coatings – the Key for Multifunctional Surfaces

**Abstract:** NanoSurfaceEngineering Center Leoben as an international leading research center for nanostructured multifunctional surfaces – Plasma-assisted thin film technology for tailored design of multifunctional coatings with self-adaptive optimisation of oxidation protection and friction reduction and for synthesis of novel metastable coating materials – Laser-assisted thin film technology and hybrid methods for development and deposition of multifunctional coatings onto temperature-sensitive and difficult-to-coat components – Research Studio Austria Surface Engineering for tailored material and process development of multifunctional nanostructured surfaces.

Korrespondenzautor:  
 Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Mitterer, Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben, Österreich.  
 E-Mail: Christian.Mitterer@unileoben.ac.at

## 1. Einleitung

Oberflächen und Grenzflächen spielen bei Strukturbauteilen in der Werkzeugtechnik, im Maschinenbau, in der Automobil- und Energietechnik eine ebenso wichtige Rolle wie bei Funktionselementen im Bereich der Elektronik-, Optoelektronik-, Halbleiterindustrie oder Medizintechnik. Die Technologien zur gezielten Modifikation von Oberflächen haben in den letzten Jahren einen großen Aufschwung genommen und entwickeln sich noch immer stürmisch. Treibende Kräfte für diese Entwicklung sind Fortschritte im grundlegenden Verständnis beim Vordringen in immer kleinere Dimensionen (Nanometer-Skala) sowie neu entwickelte Verfahren zur Beschichtung, Modifikation und Charakterisierung von Oberflächen.

Die Montanuniversität Leoben und die Joanneum Research Forschungsgesellschaft haben auf diese Entwicklung reagiert und im Sommer 2006 die Arbeitsgemeinschaft nanoSurfaceEngineering Center (nSEC) gegründet. Die damit verbundene Vision ist es, ein international führendes, kooperatives, physisches Zentrum für Grundlagenforschung und angewandte Forschung für nanostrukturierte, multifunktionale Oberflächen und Schichtwerkstoffe zu schaffen. Ziel des nSEC ist es, Synergien beider Träger auf dem Gebiet der nanostrukturierten Schichten zu nutzen und eine verstärkte öffentliche Sichtbarkeit der Aktivitäten zu ermöglichen. Die Forschungsschwerpunkte des nSEC orientieren sich einerseits an der bestehenden Kompetenz und Ausstattung und andererseits an Roadmaps sowohl für die Schichtwerkstoffe als auch die Herstellungstechnologien. Die drei definierten Forschungsschwerpunkte sind nanostrukturierte multifunktionale Beschichtungen für Werkzeuge, für mechanische Bauteile und funktionale Komponenten. Charakteristisch ist, dass alle Forschungsschwerpunkte durch Querschnittsthemen wie Schichtdesign und Modellierung, Synthese und Charakterisierung sowie Anwendung und Simulation verbunden werden.

Die Implementierung des nSEC wurde von der europäischen Union und vom Land Steiermark im Rahmen des

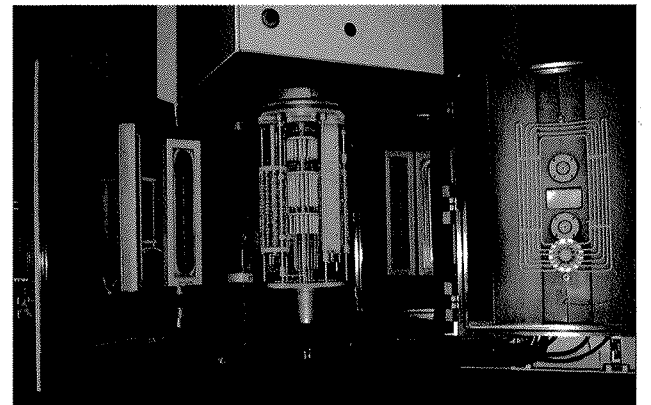
Die derzeitigen Forschungsaktivitäten konzentrieren sich auf die Entwicklung verschleißfester und oxidationsbeständiger Schichten sowie auf Selbstadaptionsmechanismen, z. B. zur Reibungsseduktion bei erhöhten Beanspruchungstemperaturen. In der Hochleistungszerspannung sind derzeit TiAlN-Schichten, bei denen zur Verbesserung der Verschleiß- und der Oxidationsbeständigkeit Al in das TiN-Gitter eingebaut und somit ein metastabiler kubisch-flächenzentrierter Mischkristall gebildet wird, weit verbreitet. Die hervorragenden Einzeleigenschaften resultieren aus der Bildung einer zweilagigen Oxidschicht oberhalb von 600 °C, bei der eine dichte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Lage auf einer  $\text{TiO}_2$ -Lage die wei-

Plasmaunterstützte Dünnschichttechnik in Form von Physical Vapor Deposition (PVD) wird an der Montanuniversität betrieblen, vor allem um reibungs- und verschleißreduzierende sowie oxidationsgeschützende Schichten für Werkzeuge sowie Bauteile für die Automobil- und Luftfahrttechnik herzustellen. Es stehen zur Schichtabscheidung vier Labor-sputteranlagen sowie über das Christian-Doppler-Labor für Advanced Hard Coatings eine industrielle Arc-Verdampfungsanlage des Typs Oerlikon Balzers INNOVA zur Verfügung. Im Rahmen des NanoSurfaceEngineering-Projekts wurde eine industrielle Sputteranlage des Typs CemeCon CC900/MLT angeschafft. Abb. 1 zeigt einen Blick in die Beschichtungskammer mit Substratkassett, vier Magnetronekathoden und den Heizeinrichtungen.

2. Plasmaunterstützte Dünnschichttechnik

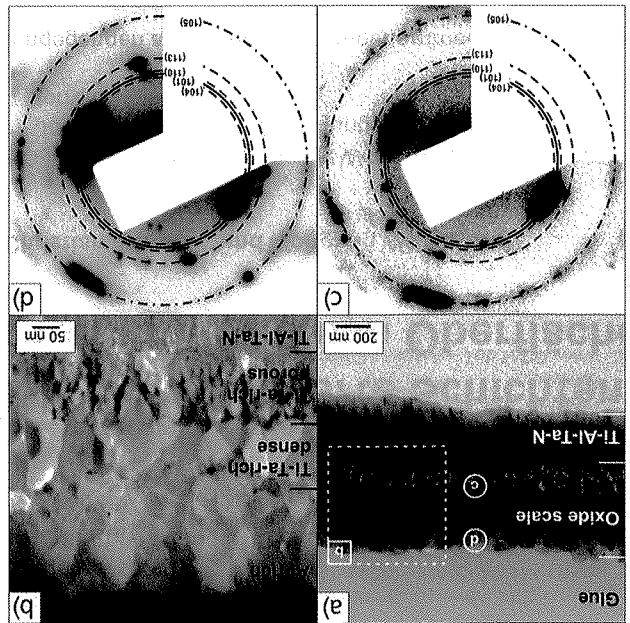
Projekt „NanoSurfaceEngineering – Infrastrukturan-schaffung“ mit einem Fördervolumen von insgesamt 2,2 Mio. Euro unterstützt. Das Zentrum ist im neu erbauten Impulszentrum für Werkstoffe in Leoben untergebracht und hat Ende 2007 seinen Vollbetrieb aufgenommen. Im Folgenden wird ein Überblick über die Ausstattung des nSEC sowie über einige aktuelle Ergebnisse aus den Forschungsschwerpunkten gegeben.

Abb. 1: Blick in die Beschichtungskammer der an der Montanuniversität Leoben installierten Produktionssputteranlage des Typs CemeCon CC900/MLT mit Substratkassett, vier Magnetronekathoden und den Heizeinrichtungen



tere Oxidation deutlich verlangsamt, sowie aus der mit dem Zerfall des metastabilen Mischkristalls verbundenen Ausscheidungshärtung zwischen 800 und 900 °C. Ein völlig neuartiger Ansatz zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit wurde mit dem Zulegieren von Ta beschritten, das ebenfalls in den TiAlN-Mischkristall eingebaut wird. Abb. 2 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer TiAlN-Schicht nach einer Glühung an Luft bei 900 °C für 5 h. Während eine ~ 4 µm dicke Referenzschicht ohne Ta nach dieser Glühung bereits komplett oxidiert ist, trägt die Oxidschichtdicke auf der Ta-legierten Schicht lediglich 400–500 nm (siehe Abb. 2(a)). Neben der dichten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Lage (siehe Abb. 2(b) und das dazugehörige Elektronenbeugungsbild in Abb. 2(d)) bildet sich unterhalb eine zweilagige Oxidschicht, bestehend aus einem  $(\text{Ti,Ta})\text{O}_2$ -Mischoxid, dem sogenannten Struvertit (siehe Abb. 2(c)). Diese zweilagige Schicht besteht aus einer dichten Oxidlage direkt unterhalb der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Lage sowie einer porösen Lage auf der Nitridschicht (siehe Abb. 2(b)). Die gegenüber dem unlegierten TiAlN zusätzlich auftretende poröse Lage reduziert offenbar die mit der Bildung des  $\text{TiO}_2$  auftretenden hohen Spannungen, die sonst zum Abplatzen des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  führen. TiAlTaN-Schichten sind somit wesentlich oxidationsbeständiger als unlegierte TiAlN-Schichten und erweisen sich in tribologischen Kugel-Scheibe-Tests gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln bis zu Prüftemperaturen von 900 °C stabil, das bei dieser Temperatur festgestellte Verschleißausmaß kann mit dem bei 700 °C auftretenden Verschleiß unlegierter TiAlN-Schichten verglichen werden. Die Oxidation von TiAlN- oder auch CrAlN-Schichten bei Zerspannungstemperaturen von über 600 °C kann gezielt zur Ausbildung reibungsreduzierender Reaktionsschichten genutzt werden. In V-legierten TiAlN- und CrAlN-Schichten wandert

Abb. 2: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer bei 900 °C für 300 min oxidierten TiAlTaN-Schicht. (a) Hellfeld-Übersichtsbild, (b) Detailbild, Elektronenbeugungsbild der Ti-Ta-reichen Unterlagsschicht und (d) der Al-reichen Toplage. Die strichpunktierten Kreise geben die Positionen von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und die vollen Kreise die Positionen der  $\text{TiO}_2$ -Phase (Ruttil) an.



das V über 550 °C an die Schichtoberfläche und bildet mit dem umgebenden Luftsauerstoff einen dünnen  $V_2O_5$ -Film<sup>6</sup>. Die Magnéli-Phase  $V_2O_5$  zeichnet sich durch einen relativ niedrigen Schmelzpunkt von etwa 650 °C aus<sup>7</sup>; bei kontrollierter Segregation von V zur Schichtoberfläche liegt dort also ständig ein dünner schmelzflüssiger  $V_2O_5$ -Film vor. Dieser Film reduziert den Reibungskoeffizienten von mit etwa 10–15 at.-% V legierten TiAlN- und CrAlN-Schichten gegenüber  $Al_2O_3$  im Kugel-Scheibe-Test von 0,7 bis 0,8 bei Raumtemperatur auf 0,2 bei 700 °C<sup>8,9</sup>. Die Effizienz des Konzepts der verbesserten Oxidationsbeständigkeit und der Reibungsreduktion durch Zulegieren von Ta und V zu TiAlN-Schichten konnte bereits erfolgreich in Zerspanungstests verifiziert werden<sup>10</sup>.

$Al_2O_3$  zeichnet sich durch hohe chemische Stabilität und ausgezeichnete Verschleißbeständigkeit aus; dabei ist vor allem die stabile  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Modifikation (Korund) interessant. Allerdings werden  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Verschleißschutzschichten praktisch ausschließlich über thermisch aktivierte Chemical Vapour Deposition (CVD)-Verfahren bei Temperaturen um 1000 °C auf Hartmetall-Wendeschneidplatten für die Zerspanung abgeschieden. Neben der  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Phase werden über CVD in einem vergleichbaren Temperaturbereich auch Schichten aus metastabilem  $\kappa$ - $Al_2O_3$  hergestellt, das sich jedoch bei Anwendungstemperaturen über 1000 °C in  $\alpha$ - $Al_2O_3$  umwandelt<sup>11</sup>. Aufgrund des damit verbundenen Volumensprungs führt diese Umwandlung zum Schichtversagen. In den letzten Jahren wurde versucht, Schichten auf  $Al_2O_3$ -Basis auch durch plasmaunterstützte Verfahren bei Temperaturen unter 700 °C herzustellen. Aufgrund der elektrisch isolierenden Natur von  $Al_2O_3$  ist dazu – im Unterschied zu elektrisch gut leitfähigen Schichtmaterialien wie TiAlN oder CrAlN – die Verwendung gepulster Plasmen notwendig, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Mit Hilfe der Lichtbogenverdampfung konnten Schichten auf  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Basis in sehr intensiven Plasmen mit hohem Ionisationsgrad durch Stabilisierung mit dem isostrukturellen  $Cr_2O_3$  erfolgreich synthetisiert werden<sup>12</sup>. Aber auch das Interesse an metastabilen Schichtmaterialien auf  $Al_2O_3$ -Basis ist in jüngster Zeit gewachsen. Mit Hilfe der in Abb. 1 dargestellten Sputteranlage, die durch die Verwendung gepulster Plasmen, hoher Heizleistung und einer Zusatzionisationseinrichtung in der Lage ist, Schichten unter energiereichen Bedingungen bei Temperaturen bis etwa 650 °C abzuscheiden, konnten kristalline Schichten, bestehend aus der  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Phase, synthetisiert werden. Diese Schichten zeichnen sich trotz der metastabilen Natur des  $\gamma$ - $Al_2O_3$  durch ausgezeichnete thermische Stabilität aus, die kürzlich über einen kombinierten In-situ- (Differenzstromkalorimetrie in inerter Atmosphäre zur Bestimmung der mit der Umwandlung freiwerdenden Energie) und Ex-situ-Ansatz (Vakuumlühungen mit nachfolgenden Röntgendiffraktometer-Untersuchungen) beschrieben wurde<sup>13</sup>. Während bei den unter wenig intensiven Plasmabedingungen abgeschiedenen Schichten mit einem Anteil an amorpher Phase und  $\gamma$ - $Al_2O_3$  Kristallisation von  $\gamma$ - $Al_2O_3$  aus dem amorphen Phasenanteil zwischen 800 und 900 °C auftritt (siehe Abb. 3), dem die Umwandlung von  $\gamma$ - $Al_2O_3$  in  $\alpha$ - $Al_2O_3$  bei ca. 1150 °C folgt, sind jene Schichten, die aufgrund intensiverer Plasmabedingungen aus der  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Phase bestehen, bis zu einer Umwandlungstemperatur von ca. 1260 °C stabil. Aufgrund dieser hohen thermischen Beständigkeit sind sie damit ebenfalls für Hochtem-

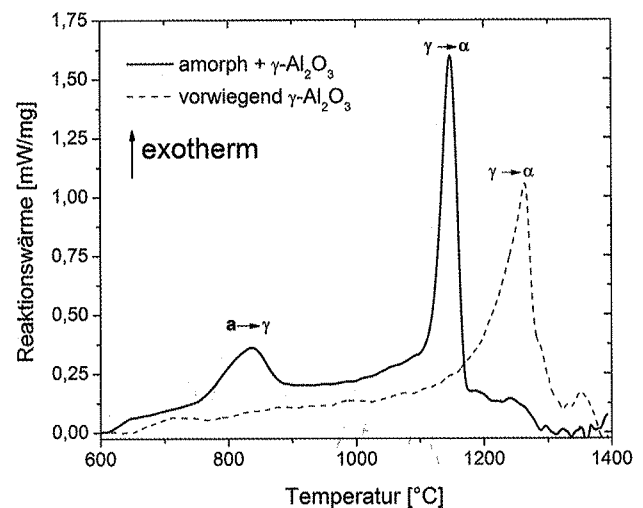


Abb. 3: Mit Hilfe der Differenzstromkalorimetrie bestimmte exotherme Reaktionswärme während einer dynamischen Glühung zwischen Raumtemperatur und 1400 °C (Heizrate 20 K/min) für eine kristalline  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Schicht und eine Schicht bestehend aus  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und amorphen Phasenanteilen

peraturanwendungen in der Werkzeugtechnik, im Automobilbereich und in Luftfahrtanwendungen interessant.

Für Automobilanwendungen konnten im Rahmen des EU-Projektes NAPILIS (Nanocomposite Coatings for Piston/Liner Systems) neuartige funktionale Nanocomposite-Schichten entwickelt werden, die gleichzeitig hohe Verschleißbeständigkeit und niedrige Reibung aufweisen. Diese Schichten sind unter anderem für Kolbenringe von Dieselmotoren konzipiert, wo es den derzeit gebräuchlichen Schichten auf CrN-Basis<sup>14</sup> an reibungsreduzierenden Eigenschaften mangelt und es somit aufgrund der hohen Verbrennungsdrücke zu Mangelschmierung und zu lokal auftretenden hohen Kontakttemperaturen kommen kann. Diese wiederum begünstigen das Verbrennen des Schmieröls und damit die Generation von Rußpartikeln, die als Feinstaub ausgestoßen werden. Hartstoffschichten wie z. B. CrN können den Geschwindigkeitsunterschied zwischen dem sich bewegenden Kolbenring und der feststehenden Zylinderwand nicht bewältigen, während es Schmierstoffschichten wie z. B.  $MoS_2$  an der notwendigen Verschleißfestigkeit mangelt. Deshalb wurden Nanocomposite-Schichten bestehend aus einer harten Phase wie CrC sowie amorphem diamantartigem Kohlenstoff (diamond-like carbon, DLC), der durch Wasserstoffzugabe stabilisiert ist (a-C:H, amorpher hydrogenisierter Kohlenstoff), entwickelt. In die a-C:H-Matrix werden wenige Nanometer große CrC-Kristalle eingebaut<sup>15</sup>. Es entstehen Schichten mit einer Härte von 10–15 GPa, die aufgrund der Grafitisierung der DLC-Phase in Gleitreibungskontakten einige Nanometer dicke schmierende Grafitfilme bilden. Die Schicht passt sich somit selbsttätig bei Auftreten lokal hoher Temperaturen an die vorherrschenden Bedingungen an und sorgt für ausreichende Schmierung. Abb. 4 zeigt einen Vergleich der mit Hilfe eines Kugel-Scheibe-Tribometers im ungeschmierten Zustand bei Raumtemperatur gemessenen Reibungskoeffizienten und des resultierenden Profils des Verschleißgra-

volumina aus, liegen aber deutlich unter den bei vergleichbaren Bedingungen hergestellten industriell eingesetzten WC/a-C:H-Schichten. Diesen neu entwickelten Schichten wird hohes Potenzial im Bereich der Automobiltechnik ein-geräumt.

### 3. Laserunterstützte Dünnschichttechnik

Die laserunterstützte Dünnschichttechnik ist ein wichtiges Arbeitsgebiet des neuen Instituts für Oberflächentechnologie und Photonik der Joanneum Research, das mit 1. Juli 2010 aus den Organisationsinhalten Laserzentrum Leoben, Institut für nanostrukturierte Materialien und Photonik sowie dem Institut für Chemische Prozesskontrolle und -entwicklung gebildet wurde und an den Standorten Leoben/Niklasdorf und Weiz seine Forschungsaktivitäten durchführt. Ein wichtiges Verfahren des Instituts stellt die Pulsed Laser Deposition (PLD) dar, bei dem der Schichtwerkstoff mit Hilfe von gepulster Laserstrahlung in einer Vakuumkammer verdampft wird (Laser-Ablation). Durch die während der Ablation auftretenden Wechselwirkungen zwischen dem hochenergetischen Laserstrahl und dem verdampften Werkstoff bildet sich ein dichtes Plasma aus, welches sich von der Targetoberfläche abblöst und mit hoher Geschwindigkeit (~10.000 m/s) ins Vakuum expandiert. Dieser Plasmapuls trifft auf die Oberfläche des Substrates, wobei spontan Keimbildung und Schichtwachstum initiiert werden. Durch den Einfluss verschiedener Prozesse in der Vakuumkammer ist eine reaktive Prozessführung möglich. Inertgase werden verwendet, um die Expansion des Dampfes zu steuern (Streuung und Verbreiterung der Expansionsfront durch die Kollisionen mit den Prozessgasatomen) und eine nahezu homogene Schichtdickenverteilung über einige cm<sup>2</sup> Substratoberfläche erreichen zu können<sup>17</sup>. Die PLD kann zur Abscheidung von fast allen festen Materialien einschließlich der Refraktärmetalle, welche mit konventionellen Beschichtungsverfahren teilweise nur sehr schwer abschreibbar sind, angewendet werden. Die ablatierten Teilchen sind im PLD-Prozess entscheidend höher energetisch als bei konventionellen Verfahren. Dies erlaubt durch die gesteigerte Diffusionsfähigkeit der Atome auf der Substratoberfläche eine zusätzliche Stimulation des Schichtwachstums, was ohne die Notwendigkeit einer Substrateheizung (thermische Diffusionsaktivierung) oder eines zusätzlichen Ionenbeschusses zu sehr dichten und glatten Schichten führt.

Neben den genannten Vorteilen der PLD gibt es auch Nachteile, welche die industrielle Anwendung erschweren. Der Teilchenstrom des verdampften Targetwerkstoffs wird durch eine stark vorwärts gerichtete Verteilung charakterisiert, was bei der Beschichtung größerer Flächen zum Abfall der Schichtdicke ausgehend vom Zentrum des Dampfstroms in alle Richtungen führt. Diese unerwünschte Schichtdickeninhomogenität erfordert spezielle Techniken der Target-, Substrat- oder Laserstrahlbewegung, um eine Relativbewegung zwischen dem Substrat und dem Teilchenstrom zu gewährleisten. Hohe Beschichtungsraten sind dabei nur erreichbar, wenn mehrere Lasersysteme gleichzeitig verwendet werden. Ein derartiges Mehrquel- len-Verdampfersystem, welches auf der optimierten Überlagerung von mehreren Verdampfungspunkten

Abb. 4: (a) Vergleich der unter trockenen Bedingungen gegenüber Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem Kugel-Schleibe-Test gemessenen Reibungskoeffizienten für eine WC/a-C:H-Schicht, die auf rotierende Substrate abgeschieden wurde, und von zwei in derselben Beschichtungsanlage hergestellten Cr/a-C:H-Schichten (rotierende und statisch angeordnete Substrate), zugehörige Schichten durch die auf den Schichten entstandenen Verschleißgräben für (b) WC/a-C:H-Schicht (Verschleißweg: 100 m), (c) Cr/a-C:H-Schicht auf rotierenden Substraten (Verschleißweg: 200 m) und (d) Cr/a-C:H-Schicht auf statischen Substraten (Verschleißweg: 100 m). Prüftemperatur 25 °C, Luftfeuchtigkeit 35–50%

