PlasmaNews 2. Ausgabe 2005

Niederdruckplasmen für die Oberflächenveredelung von Stahlband

Dr. Christoph Metzner, Dr. Bert Scheffel, Dr. Henry Morgner

Zusammenfassung

Der Einsatz von Niederdruckplasmen eröffnet völlig neue Möglichkeiten für die Oberflächenveredelung von Stahlbändern. Dabei stehen besonders die Plasmavorbehandlung und die plasmagestützte Dampfabscheidung im Vordergrund. Zwei entscheidende Vorteile dieser Beschichtungstechnologie sind die große Vielfalt der abscheidbaren Schichtmaterialien (Metalle, Legierungen, Verbindungen, auch metastabile und Gradientschichten) und die hohe Umweltverträglichkeit des Verfahrens.

Einleitung

Die Oberflächenveredelung von Stahlbändern hat einen hohen Entwicklungsstand erreicht. Dabei spielen besonders Korrosionsschutzschichten auf der Basis von Zink und Zinn eine herausragende Rolle. Die Herstellung dieser Schichten erfolgt hauptsächlich durch Schmelztauchveredelung oder elektrolytische Abscheidung. Weltweit ist eine große Anzahl derartiger hochproduktiver Anlagen im Einsatz. Eine weitere wichtige Technologie zur Oberflächenveredelung bildet die Beschichtung mit organischen Materialien wie zum Beispiel mit Lacken. Prinzipiell sind auch PVD-Prozesse (PVD = **P**hysical **V**apour **D**eposition) zur Abscheidung von Korrosionsschutz- und Funktionsschichten auf Stahlbändern geeignet. Dabei bietet diese Technologie die in der Zusammenfassung genannten Vorteile. PVD-Beschichtungen müssen sich hinsichtlich der Beschichtungskosten und der Qualität der abgeschiedenen Schichten mit anderen, konventionellen Oberflächenveredelungsverfahren vergleichen lassen. Besonders vorteilhaft sind dabei solche Prozesse, die es erlauben, mit sehr hohen Raten eine große Fläche zu beschichten. Unter den PVD-Verfahren werden diese Forderungen am besten durch die Vakuumbedampfung, in vielen Fällen durch die Hochrate-Elektronenstrahl-Bedampfung erfüllt. Das Verfahren bietet die vergleichsweise höchsten Abscheideraten von etwa 0.1 bis 2 µm/s (in Extremfällen bis zu 20 µm/s) und ist gleichzeitig hervorragend zur Großflächenbedampfung (Verdampferfläche bis zu 0.3 m²) geeignet [1].

Plasmavorbehandlung

Ein wichtiger Teil der Vakuumbeschichtung von Stahlbändern ist die Plasmavorbehandlung im Vakuum. Dieser Prozessschritt bewirkt weit mehr als eine physikalische Reinigung im Vakuum. Weitere vorteilhafte Oberflächeneffekte sind die

- Desorption von Gas- und Wasserbelegungen,
- Beseitigung von Oxiden und anderen Kontaminationen,
- Erzeugung von freien Valenzen an der Metalloberfläche durch Aufbrechen von chemischen Bindungszuständen und
- Ausbildung von speziellen Zwischenschichten.

Art und Intensität der Substratvorbehandlung müssen sowohl dem Ausgangszustand der zu beschichtenden Stahlbandoberfläche als auch den Anforderungen an die abgeschiedenen Schichten, insbesondere hinsichtlich der Schichthaftung, angepasst werden. Die Prozessgeschwindigkeit der Plasmavorbehandlung beeinflusst entscheidend die Geschwindigkeit und damit die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses. Deshalb sind auch für diesen Prozessschritt dichte Plasmen notwendig, um eine hohe Bandgeschwindigkeit bei der Beschichtung zu gewährleisten.

Hinsichtlich der Stahlbandvorbehandlung wurden in den vergangenen Jahren im FEP große Anstrengungen unternommen, um die Grundlagen für eine effektive Plasmavorbehandlung zu schaffen. Hauptziele waren dabei:

- eine hohe Ätzrate auf großen Flächen zur Anpassung der Vorbehandlungsgeschwindigkeit an die hohe Substratgeschwindigkeit, die durch die Hochratebedampfung ermöglicht wird, und
- ein kontinuierlicher, stabiler Langzeitbetrieb.

Zur Erreichung dieser Zielstellungen wird derzeit der Einsatz von gepulsten Magnetronentladungen verfolgt. Das Verfahren wird auch als „PAT-Prozess“ (**P**ulse plasma **A**ctivated **T**reatment) bezeichnet [2]. Das Schema einer Anordnung zur Vorbehandlung von Metallbändern ist in der Abbildung 1 dargestellt. Hinter dem geerdeten Substrat ist ein magnetisches Feld in Form eines Ringspaltes installiert, wie es von der Magnetronentladung bekannt ist. Das Magnetfeld durchdringt dabei das Metallband. Auf der Gegenseite befindet sich eine geschirmte Hohlanode, die die Entladung begrenzt. Die Energieeinspeisung für die Entladung erfolgt unipolar gepulst über die Anode. Zur Anwendung kommen dabei Pulsfrequenzen im Bereich von 10 bis 30 kHz. Erste Ergebnisse zeigen, dass mit einer solchen Anordnung auch auf großen Bandbreiten langzeitstabil Ätzraten bis ca. 15 nm/s erzielt werden können.

Die Untersuchungen wurden teilweise durch das sächsische Staatministerium für Wirtschaft und Arbeit im Rahmen des Projektes 5726/872 gefördert.

Plasmaaktivierte Hochratebedampfung großer Flächen

Der Weg zu immer höheren Beschichtungsraten – speziell bei der Hochrate-Elektronenstrahl-Bedampfung – ist insofern erschwert, als die mit extrem hoher Rate aufwachsenden Schichten ein ausgeprägtes stängelförmiges Gefüge und damit eine verminderte Materialdichte aufweisen. Ursache für diesen Effekt ist die geringe Energie der Dampfteilchen. Derartige Überzüge sind für viele Anwendungen, vor allem für den Korrosions- und Kratzschutz, ungeeignet. Die plasmaaktivierte Bedampfung ist ein effektiver Weg, um diesen Nachteil zu überwinden. Die wohl wirksamsten Plasmen lassen sich durch Bogenentladungen erzeugen. In unserem Institut wurden daher verschiedene Prozesse auf der Grundlage der Kombination der Elektronenstrahl-Hochrate-Bedampfung mit unterschiedlichen, geführten Bogenentladungen (SAD-, RAD- und HAD-Prozess [3]) entwickelt. Die Verfahren arbeiten mit extrem hohen Raten (40 – 2 000 nm/s) und sind auch auf großer Beschichtungsbreite einsetzbar. Mit diesen Prozessen lassen sich sowohl Metalle und Legierungen wie z.B. Ti, Cr, Al, rostfreier Stahl – als auch Verbindungen wie z.B. TiN, TiO_2, Ti-C oder SiO_2 als dichte, stöchiometrische Schichten mit hervorragenden Eigenschaften bezüglich Härte, Kratzschutz und Korrosionsbeständigkeit abscheiden.

SAD-Prozess

Beim SAD-Prozess (SAD = **S**potless arc **A**ctivated **D**eposition) wird die Elektronenstrahl-Hochrate-Bedampfung mit einer speziellen Vakuumbogenentladung kombiniert [4]. Der katodische Fußpunkt der Entladung befindet sich dabei im heißesten Verdampfungspunkt. Bei ausgewählten Metallen, vor allem hochschmelzenden Materialien, ist der katodische Fußpunkt bei Verdampfungstemperatur nicht wie bei bekannten Bogenentladungen auf weniger als 1 mm² konzentriert ausgebildet, sondern schlägt in einen diffusen Mode um. Dieser „diffuse Fußpunkt“ nimmt eine Fläche von mehreren Quadratzentimetern ein und emittiert keine Spritzer („Droplets“). Da die Entladung dem heißesten Punkt auf dem Verdampfer und damit der Elektronenstrahlablenkung folgt, kann ohne hohen zusätzlichen Aufwand eine plasmaaktivierte Großflächenbedampfung realisiert werden. Die Bogenentladung brennt direkt im Dampf und benötigt kein zusätzliches Trägergas. Mit Bogenströmen von mehreren Tausend Ampere lassen sich zum Beispiel bei der Bedampfung mit Titan bei einer Abscheiderate von 1 µm/s Ionenstromdichten bis zu 400 mA/cm² am Substrat erzielen [5, 6].

In der Abbildung 2 ist der Einfluss des SAD-Prozesses auf die Abscheidung von Chromschichten anhand von REM-Aufnahmen der Querschliffe demonstriert. Abbildung 2a zeigt eine ca. 4 µm dicke Chromschicht, die ohne Plasmaaktivierung mit einer Rate von etwa 1 µm/s aufgedampft wurde. Das Gefüge weist eine poröse Mikrostruktur mit Stängeln auf. Die Schichtoberfläche ist rau. Durch den Einfluss der diffusen Bogenentladung beim SAD-Prozess in Kombination mit einer Biasspannung von etwa 100 V werden die Mikrostruktur der Chromschicht dichter und die Oberfläche glatter (siehe Abbildung 2b). Auch in Korrosionstests konnte der Effekt durch eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit bei gleicher Schichtdicke nachgewiesen werden. Derartige dichte Schichten waren bisher nur bei niedrigen Beschichtungsraten oder durch Magnetronsputtern herstellbar.

Der SAD-Prozess eignet sich weiterhin besonders auch für die wirtschaftliche Abscheidung von Schichten z. B. aus Titan, TiO_2 (auch mit photokatalytischen Eigenschaften), TiN, Ti-C, Zr, ZrN, W, W-C, Mo.

Die Untersuchungen zur plasmaaktivierten Bedampfung mit Titan wurden teilweise durch das BMBF im Rahmen der Verbundprojekte 13 N 6139 und 13 N 6953 gefördert.

HAD-Prozess

Die Kombination der Hochratebedampfung mit einer Hohlkatodenbogenentladung bildet die Grundlage für den HAD-Prozess (HAD = **H**ollow cathode arc **A**ctivated **D**eposition) [7]. Beim Großflächenverdampfer werden dazu direkt unter dem Substrat eine Reihe von Hohlkatoden installiert, deren Entladungen die Dampfwolke durchdringen. Dieser Prozess eignet sich besonders zur reaktiven Bedampfung mit isolierenden Verbindungen wie Silizium- und Aluminiumoxid. Eine Besonderheit der Hohlkatodenbogenentladung stellt der gerichtete Anteil der Elektronen im Plasma dar. Diese Elektronen weisen eine mittlere Energie von 10 bis 15 eV auf. Aus der hohen Elektronentemperatur im Plasma ergibt sich eine entsprechend hohe Selbstbiasspannung auch beim Aufwachsen von isolierenden Schichten. Eine spezielle Gestaltung der Elektroden ermöglicht es, hochisolierende Materialien über lange Betriebszeiten störungsfrei abzuscheiden. Typische Entladungsströme liegen bei 200 A pro Hohlkatode. Mit einer derartigen Anordnung lassen sich zum Beispiel Al_2O_3-Schichten mit Raten von 50 bis 120 nm/s und Ionenstromdichten von 30 bis 50 mA/cm² am Substrat abscheiden.

Die Abbildung 3 zeigt Aluminiumoxidschichten, die durch reaktive Bedampfung ohne (a) und mit Plasmaaktivierung durch den HAD-Prozess (b) bei vergleichbarer Substrattemperatur (500°C) auf Stahlblech hergestellt wurden. Auch hier ist der deutliche Einfluss der Plasmaaktivierung auf die Schichtstruktur sichtbar. Bemerkenswert ist dabei, dass durch

den HAD-Prozess die Härte der abgeschiedenen Schichten von etwa 6 auf 12 GPa verdoppelt und der Abrieb reduziert werden. Derartige Beschichtungen eignen sich z. B. hervorragend als transparente Deckschicht für den Kratzschutz. Die Beschichtungsraten im Bereich zwischen 100 nm/s (Al_2O_3) und 500 nm/s (SiO_X) ermöglichen die Beschichtung von Stahlbändern mit niedrigem Kostenaufwand.

Ausblick

Der Einsatz von Niederdruckplasmen zur Oberflächenveredelung von Stahlbändern eröffnet völlig neue Potentiale für die Herstellung attraktiver und innovativer Produkte mit verbesserten Oberflächeneigenschaften. Deshalb hat das FEP die Situation auf diesem Gebiet analysiert und Entwicklungstendenzen abgeleitet sowie die verfahrenstechnischen Grundlagen vor allem für die plasmaaktivierte Elektronenstrahl-Hochrate-Bedampfung und die Plasmavorbehandlung erarbeitet. In Zusammenarbeit mit vielen Partnern sind Kompetenzen gebündelt und auch die anlagentechnischen Voraussetzungen geschaffen worden. Das FEP erwartet auf diesem Gebiet einen großen Innovationsschub und betreibt daher seit etwa 5 Jahren erfolgreich die Pilotbandbeschichtungsanlage MAXI. Auch große internationale Stahlunternehmen arbeiten an der industriellen Umsetzung. Neben ARCELOR ist hierbei vor allem die deutsche Thyssen Krupp Stahl AG zu nennen, die in ihrem Dortmunder OberflächenCenter (DOC) Niederdruckplasmen zur Oberflächenveredelung von Stahlbändern im Pilotmaßstab einsetzt.

Literatur

[1] G. Jäsch: Dissertation, Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt (Chemnitz), 1981

[2] J. Faber, G. Hötzsch and Chr. Metzner, Vacuum 64 (2002) 55 – 63

[3] Chr. Metzner, K. Goedicke, J.-P. Heinß, B. Scheffel: PVD-Beschichtung von Metallband, Journal für Oberflächentechnik 1998/11, S. IV – XI

[4] Chr. Metzner, B. Scheffel and K. Goedicke, Surf. Coat. Technol., 86/87 (1996) p. 769 - 775

[5] Chr. Metzner, B. Schuhmacher, K.-D. Ehlers, H. Steinhoff, W. Dürr, F.-J. Floßdorf: Entwicklung neuartiger, durch Hochrate-Elektronenstrahlbedampfung herstellbarer Schichtverbunde und deren Eigenschaften, Abschlußbericht zum BMBF-Projekt 13 N 6139, Technische Informationsbibliothek, Hannover, Dezember 1996

[6] B. Scheffel, B. Schuhmacher, K.-D. Ehlers, R. Steffen, J. Hagler: Hochrate-Elektronenstrahlbedampfung in Kombination mit Plasmaprozessen zur wirtschaftlichen Abscheidung von neuen Schichtsystemen auf Stahlband, Abschlußbericht zum BMBF-Projekt 13 N 6953, Technische Informationsbibliothek, Hannover, Dezember 1999

[7] M. Neumann, H. Morgner and S. Straach, Proc. 39th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (SVC), Philadelphia, PA/USA, May 1996, p. 446 - 450

Ansprechpartner

Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP
Dr. Christoph Metzner
Abteilungsleiter Beschichtung von Platten und Metallbändern
Telefon: +49 (0) 351 2586 240
Email: Christoph.Metzner@fep.fraunhofer.de
http://www.fep.fraunhofer.de

Abbildungen

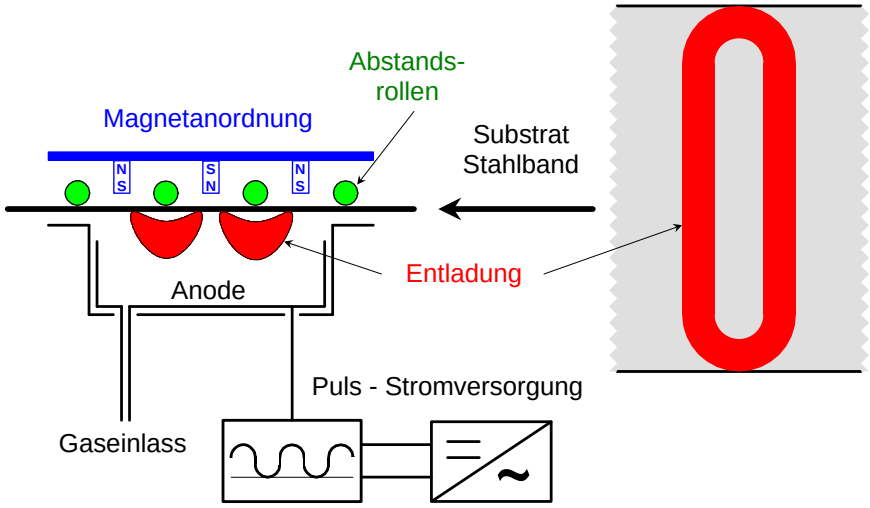
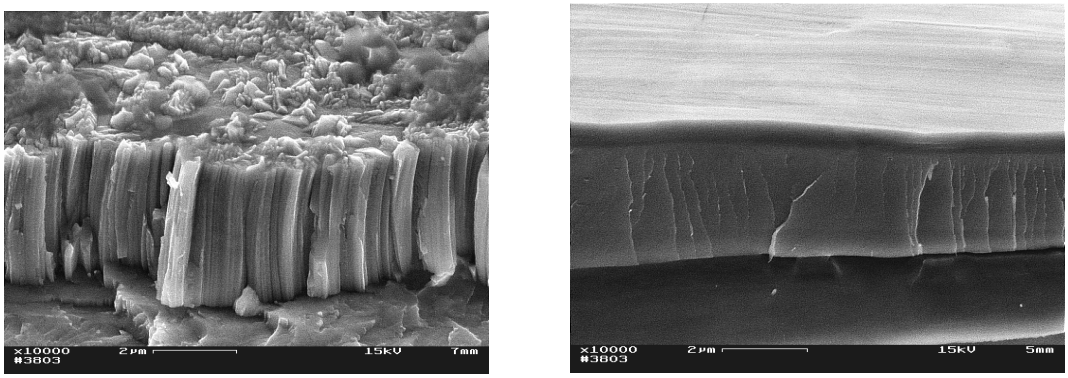
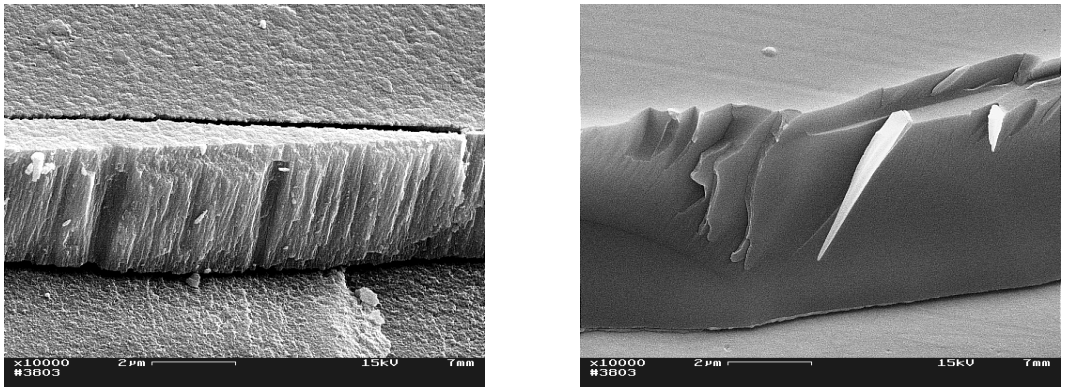


Abb. 1: Schematische Anordnung zur Vorbehandlung von Stahlbändern mittels PAT-Prozess (Pulse plasma Activated Treatment)



a) b)

Abb. 2: Einfluss der Plasmaaktivierung auf die Mikrostruktur von Chromschichten
a) Schicht ohne Plasmaaktivierung aufgedampft
b) Schicht mit Plasmaaktivierung aufgedampft (SAD-Prozess)



a) b)

Abb. 3: Einfluss der Plasmaaktivierung auf die Mikrostruktur von Aluminiumoxidschichten
a) Schicht ohne Plasmaaktivierung aufgedampft
b) Schicht mit Plasmaaktivierung aufgedampft (HAD-Prozess)