

Zeitschrift: Berichte der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft
Herausgeber: St. Gallische Naturwissenschaftliche Gesellschaft
Band: 87 (1994)

Artikel: Herstellung von Diamantschichten
Autor: Karner, Johann / Pedrazzini, Mauro / Bergmann, Erich
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-832731>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Herstellung von Diamantschichten

Johann Karner, Mauro Pedrazzini, Erich Bergmann

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung: Diamantschichten für den Verschleisschutz.	307
2. Historisches.	308
3. Diamant-Abscheidung.	309
4. Balzers Aktivitäten.	309
5. Balzers – mit Balinit-Diamant weltweit erster Anbieter von Diamantschichten im industriellen Massstab.	312
Literaturverzeichnis.	312

1. Einleitung: Diamantschichten für den Verschleisschutz

Die Herstellung von dünnen Schichten hat in der letzten Dekade ein extremes Wachstum aufzuweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Werkstoffe durch Aufbringen einer dünnen Schicht mit relativ geringem Aufwand in ihren Eigenschaften den verschiedenen Einsatzbedingungen optimal angepasst werden können. In vielen Fällen, z.B. in der Optik oder der Mikroelektronik, ermöglicht die Beschichtungstechnologie überhaupt erst die Herstellung gewisser Bauelemente.

Ein spezielle Klasse bei dünnen Schichten stellen Verschleisschutzschichten dar. Durch Einsatz solcher Schichten kann die Standzeit und die Leistungsfähigkeit von Werkzeugen wesentlich erhöht werden. Aber auch Formen und verschiedenste Bauteile werden heute zur Erhöhung der Zuverlässigkeit, Leistungsfähigkeit und Gebrauchsdauer verstärkt beschichtet.

Die klassische Verschleisschutzschicht ist das goldgelbe TiN (SCHULZ, 1993). In den letzten Jahren haben neue Schichtmaterialien in den Markt Eingang gefunden, die gegenüber der klassischen TiN-Schicht weitere Leistungssteigerungen in spezifischen Anwendungsgebieten ermöglichen (SCHULZ, 1993). Die optimale Verschleiss-

schuttschicht sollte 3 Eigenschaften aufweisen:

- Hohe Härte
- Hohe chemische Stabilität
- Hohe Zähigkeit

Diamant ist der härteste bekannte Werkstoff und chemisch äusserst stabil. Allerdings reagiert Diamant bei höheren Temperaturen mit Eisenwerkstoffen, was seinen Einsatz zur Bearbeitung von Stahl einschränkt. Diamant selbst weist zwar eine relativ geringe Zähigkeit auf, jedoch wird durch die Kombination mit einem zähen Substrat wie Hartmetall ein Werkzeug mit hoher Zähigkeit erzeugt.

Damit ist Diamant der ideale Werkstoff zur Bearbeitung von Nichteisen- und Nichtmetallen.

In der folgenden Tabelle sind wichtige Eigenschaften von Diamant aufgelistet. Daraus ist ersichtlich, dass Diamant nicht nur als Verschleisschutzschicht Anwendung finden wird:

- Härtester bekannter Werkstoff (4 x SiC)
- hohe chemische Stabilität
- niedriger Reibungskoeffizient (vergleichbar mit PTFE)
- Biokompatibilität
- hohe Wärmeleitfähigkeit (4 x Cu)
- optisch transparent (225 nm bis fernes IR)
- hoher elektrischer Widerstand
- kleiner thermischer Ausdehnungskoeffizient
- hohe Schallgeschwindigkeit

2. Historisches

1955 gelang es General Electric erstmals, Industriediamanten bei hohem Druck und hoher Temperatur herzustellen (BUNDY et al., 1976). Dies ist jedoch ein aufwendiger und teurer Prozess, so dass der Wunsch nach einem einfacheren Verfahren, künstli-

chen Diamant zu erzeugen, unerfüllt blieb.

Bereits 1952/53 wurden erste Versuche von Eversole (EVERSOLE, 1958) zur Abscheidung von Diamanten aus der Gasphase bei niedrigem Druck durchgeführt. Eversoles Messungen wurden durch Arbeiten von Angus (CAUHAN et al., 1976) in den 60er und 70er Jahren bestätigt. Allerdings wurden nur sehr geringe Wachstumsraten von 0.001 $\mu\text{m/hr}$ erzielt, der Anteil an Diamant war sehr gering, und als Substrat musste Diamant verwendet werden. Zudem musste in weiteren Prozessschritten der parallel abgeschiedene Graphit bei hohem Druck und hoher Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert werden.

In den 50er Jahren begannen DERJAGUIN, FEDOSEEV und SPITSYN in der Sowjetunion die Arbeiten von EVERSOLE weiterzuführen. Ihre Arbeiten wurden 1976 in russischer Sprache veröffentlicht und zeigten, dass durch Verwendung von atomarem Wasserstoff erstmals Diamantkristalle in einem Einstufenprozess (ohne nachfolgende Reduktion in Wasserstoff) abgeschieden werden können. Zudem gelang die Abscheidung auch auf Fremdmaterialien wie Silicium, Kupfer, Molybdän oder Wolfram. Erst als diese Veröffentlichungen 1981 in englischer Sprache öffentlich zugänglich wurden, erregten sie internationales Aufsehen (SPITSYN et al., 1981).

1974 wurde parallel zu den Arbeiten in der Sowjetunion in Japan ein Forschungsprogramm der NIRIM-Gruppe gestartet, dessen Ergebnisse 1982 veröffentlicht wurden. Erstmals wurde angegeben, dass eine Konzentration von ca. 1 % Methan in Wasserstoff notwendig ist, um Diamantschichten abscheiden zu können. Als Abscheidungsverfahren wurde das hot-filament Verfahren beschrieben, das eine Dissoziation des Wasserstoffes durch Reaktion auf einer heissen Drahtoberfläche bewirkt (MATSUMOTO et al., 1983). Ein Jahr später wurde von derselben Gruppe das Mi-

krowellen-Verfahren zur Abscheidung von Diamantschichten beschrieben.

Nach diesen Veröffentlichungen begann weltweit das Interesse zu steigen, und in weiterer Folge wurden eine Vielzahl verschiedener Verfahren zur Diamantabscheidung entwickelt.

3. Diamant-Abscheidung

Es sind heute ca. 10 verschiedene Verfahren bekannt (BACHMANN et al., 1992). Viele der Verfahren arbeiten in einem Druckbereich von 1 bis 200 mbar. Trotz der Vielfältigkeit der Verfahren kann ein allgemeingültiges «Rezept» angegeben werden. Dies lässt auf einen allgemeingültigen Abscheidungsmechanismus schliessen:

- man lässt ein kohlenstoffhaltiges Gas (z.B.: Methan, Acetylen, ...) stark verdünnt in Wasserstoff (z.B.: 1 % Methan) in den Reaktionsraum ein
- durch entsprechende Anregung (dies unterscheidet die Verfahren) wird der Wasserstoff dissoziiert ($H_2 \rightarrow H + H$), die Bestandteile dieses heissen Gasgemisches adsorbieren auf einer Substratoberfläche bei einer Substrattemperatur von rund 800°C und bilden eine Schicht

der atomare Wasserstoff hat dabei zwei Funktionen:

- es entstehen sp²- (graphitartige) und sp³- (diamantartige) Bindungen, wobei atomarer Wasserstoff selektiv sp²-Bindungen ätzt und wieder in die Gasphase überführt
- der atomare Wasserstoff sättigt freie Bindungen an der entstehenden Schichtoberfläche ab und verhindert so eine Rekonstruktion zu graphitischen Bindungen

Die genauen Mechanismen, also welche precursor tatsächlich zur Ausbildung von Diamantbindungen erforderlich sind und welche Reaktionen an der entstehenden

Schichtoberfläche detailliert auftreten, sind bis heute umstritten und Gegenstand intensivster Forschung.

Es sei auch angemerkt, dass es Verfahren gibt, die bei Atmosphärendruck oder bei niedrigeren Beschichtungstemperaturen arbeiten.

4. Balzers Aktivitäten

Der Geschäftsbereich Verschleisschutz der Balzers AG startete im Jahr 1990, also relativ spät, seine Aktivitäten auf dem Gebiet der Diamantabscheidung.

Ziel des Diamantbeschichtungsprojektes war es, ein Verfahren zur industriellen Abscheidung von Diamantschichten auf Hartmetall-Wendeschneidplatten zu entwickeln. Trotz der Vielzahl der bekannten Verfahren waren bei allen zwei wesentliche Probleme ungelöst (und sind es vielfach heute noch):

1. Abscheidung auf grossen Beschichtungsflächen mit ausreichender Beschichtungsrate
2. Erzielung guter Schichthaftung auf Hartmetall-Wendeschneidplatten

Einige der Verfahren, wie plasma-jet und Acetylen-Sauerstoff-Flamme (BACHMANN et al., 1992) wiesen sehr hohe Beschichtungsraten auf, jedoch konnten nur Flächen von einigen cm² beschichtet werden. Dies hätte die Beschichtung von nur 1 bis 2 Wendeschneidplatten erlaubt. Mit dem Mikrowellen- und dem hot-filament-Verfahren gelang es zu diesem Zeitpunkt, 5 bis 10 Platten in einem Lauf zu beschichten. Diese Stückzahlen lagen alle weit entfernt von den Stückzahlen für einen wirtschaftlich interessanten Prozess. Während einige der Verfahren prinzipiell ungeeignet für ein upscaling erschienen, blieben jedoch auch bei anderen erfolversprechenden Verfahren wesentliche Risiken, die beim upscaling zu einem Misserfolg hätten führen können.

Zu diesem Zeitpunkt begann Balzers mit der Entwicklung eines vollkommen neuen, bis dahin unbekannten Hochstrom-plasmastrahl-CVD-Verfahrens zur Abscheidung von Diamantschichten. Es gelang damit ebenfalls, Diamantschichten auf kleiner Fläche, wenn auch damals noch mit schlechter Qualität, abzuscheiden.

Allerdings waren auch beim Balzers-Verfahren die zwei oben erwähnten Probleme ungelöst. Man entschied sich bei Balzers, zwei Entwicklungen parallel zu führen:

1. In Kooperation mit einem Universitätsinstitut, das lange Erfahrung mit der hot-filament-Diamantabscheidung hatte, wurde das upscalen des hot-filament-Verfahrens gestartet.

2. Das Balzers-eigene Verfahren wurde in einem im Vergleich zu anderen auf dem Diamantbeschichtungssektor tätigen Firmen sehr kleinen Team weiterentwickelt.

Im Vergleich zum hot-filament-Verfahren war der Ausgangspunkt für das Balzers-Verfahren natürlich wesentlich schwieriger:

das Verfahren war vollkommen neu, Balzers besass auf dem Sektor Verschleisschutzschichten keine Erfahrung mit plasma CVD Verfahren, Balzers besass keine Erfahrung mit Diamantschichten und deren Abscheidung

Ein wesentlicher Vorteil des Balzers-Verfahrens wäre allerdings, sollte es technisch zum Erfolg führen, dass Balzers Inhaber der Patente wäre. Dies war im Hinblick auf die Vielzahl der bestehenden Patente zur Diamantabscheidung ein wichtiger Punkt.

In weiterer Folge zeigte sich, dass das Balzers-Verfahren dasjenige mit der höheren Erfolgswahrscheinlichkeit war.

Dies bewog die schwedische Firma AB Sandvik Coromant, einen grossen Hartmetallhersteller, mit Balzers ein joint venture zur Abscheidung von Diamantschichten mit dem Balzers-Verfahren einzugehen. Sandvik Coromant hatte zuvor über meh-

rere Jahre an der Abscheidung von Diamantschichten mit dem Mikrowellenverfahren gearbeitet.

Sukzessiv wurde das Verfahren bis zur industriellen Reife weiterentwickelt. Dabei waren verschiedenste Probleme, von denen hier die wichtigsten aufgelistet seien, zu lösen:

- Verbesserung der Schichtqualität
- Upscaling von der 1-Wendeschneidplattenanlage auf mittlere Grösse
- Erprobung verschiedener Anlagenkonfigurationen
- Erzielung guter Schichthaftung
- Optimierung der Beschichtungsrate
- Weiteres upscalen auf industrielle Grösse
- Eliminieren der Beladungsabhängigkeit
- Transfer von Rate und Schichthaftung auf industriellen Prozess
- Prozessstabilität
- Wirtschaftlichkeit
- Konstruktion, Bau und Inbetriebnahme der Produktionsanlagen

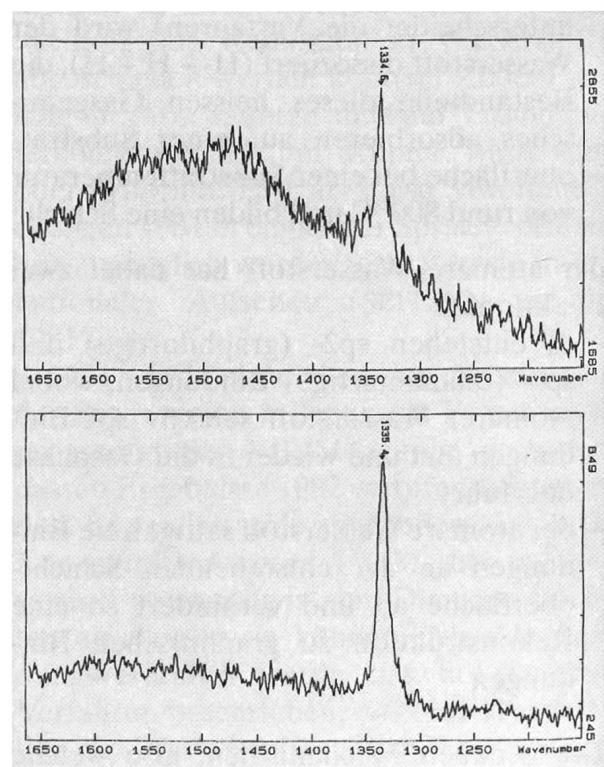


Abb.1: Raman Spektrum einer Balinit-Diamantschicht vor (oben) und nach (unten) der Prozessoptimierung

Abb.1 oben zeigt ein Ramanspektrum einer im Anfangsstadium der Entwicklung des Balzers-Verfahrens abgeschiedenen Schicht. Die Ramanspektroskopie ist eine sehr empfindliche Analysemethode zum Nachweis des Anteils an Diamant und Graphit in den Schichten. Der scharfe Peak bei 1330 stellt den Diamantpeak dar, die breite Schulter um 1500 den Graphitanteil. In Abb. 1 unten, nach Optimierung des Verfahrens, ist kein Graphitpeak mehr zu erkennen, womit sichergestellt ist, dass der Graphitanteil sehr gering ist.

Eines der am schwierigsten zu lösenden Probleme stellte die Schichthaftung dar, welche eng mit der Substratwahl verbunden ist. Als Substrat wurde Hartmetall gewählt, weil dieses die notwendige Zähigkeit aufweist, um ein breites Einsatzgebiet zu gewährleisten. Fast alle Hartmetalle enthalten Cobalt als Binder, welcher zur Graphitisierung von Diamant führt und damit die Schichthaftung vermindert.

Zur Lösung dieses Problems sind Balzers und Sandvik im Rahmen des joint ventures einen eigenständigen Weg gegangen und nicht auf alternative Substrate, die nur Marktnischen besetzen, ausgewichen. Mit einem eigens entwickelten Verfahren

wird gute Schichthaftung auf Hartmetall erzielt und diese auch in der Pilotproduktionsphase durch industriennahe Haftungs-tests kontrolliert.

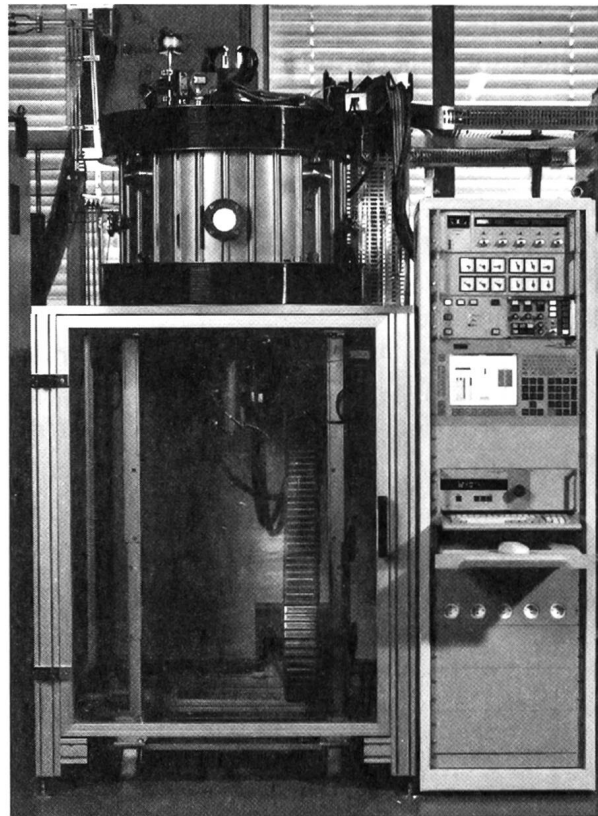


Abb.2: Balzers Beschichtungsanlage zur Diamantabscheidung

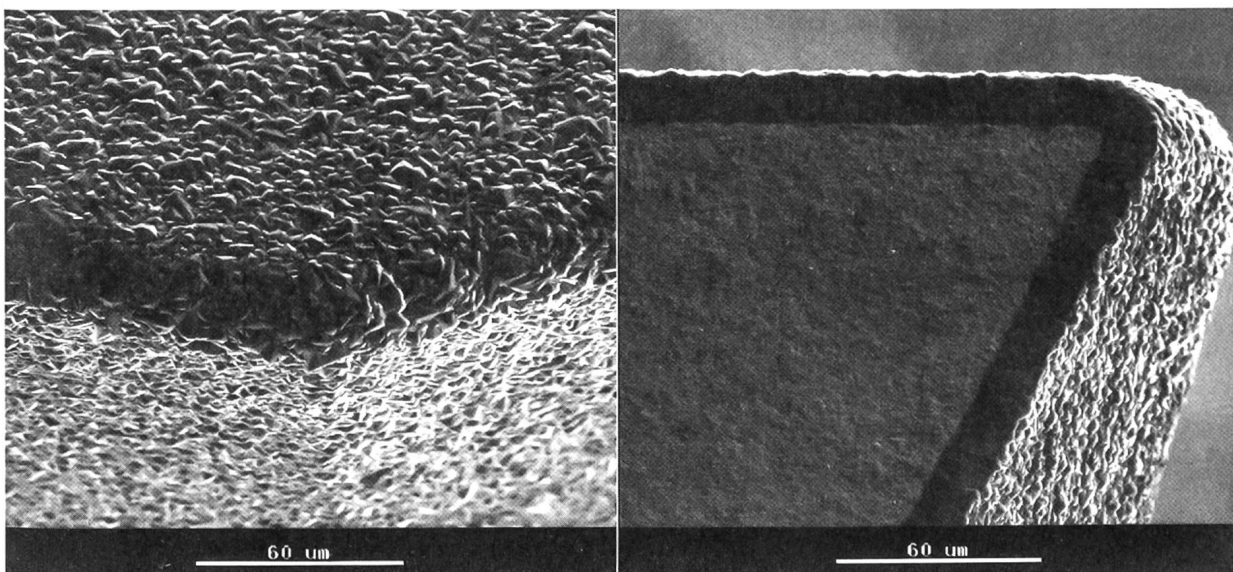


Abb.3: Rasterelektronische Aufnahme einer Ecke einer Balinit-diamantbeschichteten Wendschneidplatte (links) und zugehörige Bruchfläche (rechts).

5. Balzers – mit Balinit-Diamant weltweit erster Anbieter von Diamantschichten im industriellen Massstab

Balzers bietet seit Juni 1994 Balinit-Diamantschichten im Rahmen seines Lohnbeschichtungsprogrammes an. Abb. 2 zeigt die Diamantbeschichtungsanlage, die in Liechtenstein in Betrieb ist. Die Anlage ist vollautomatisiert und bietet daher gleichbleibende Schichtqualität.

Abb. 3 zeigt die Ecke einer von Balzers Balinit-diamantbeschichteten Wendschneidplatte.

Die Balzers AG dankt dem Bund für die Unterstützung dieses Projekts im Rahmen des Förderungsprogrammes «Werkstoff-Forschung».

Literaturverzeichnis

- BACHMANN, P.K., LINZ, U. (1992): Diamant aus heissen Gasen. – Spektrum der Wissenschaft 9/93, p. 30.
- BUNDY, F.P., HALL, H.T., STRONG, H.M., WENTORF, R.H. (1976): Nature, London, p. 51.
- CAUHAN, S.P., ANGUS, J.C., GARDNER, N.C. (1976): J. Appl. Phys. 47, p. 1428.
- EVERSOLE, W.G. (1958): US Patent No. 3.030.188, July 23.
- MATSUMOTO, S., MATSUI, Y. (1983): J. Mat. Sci., 18, p. 1785.
- SCHULZ, H. (1993): Mit PVD gegen Verschleiss. – Kunststoffe / Synthetics 8/93, S.20. – (1993): Beschichtungsverfahren für höhere Verschleissfestigkeit. – Technica, 24/93; S.35.
- SPITSYN, B.V., BOUILOV, L.L., DERJAGUIN, B.V. (1981): J. Cryst. Growth, 52, p. 219.