

Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Ilmenau

von

Dipl.-Ing. (FH) Katarzyna Altay
geboren am 31. März 1984 in Kattowitz

Gutachter: apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Christine Jakob
Prof. Dr. rer. nat. Volker Buck
Dr.-Ing. Martin Metzner

Tag der Einreichung: 10.02.2014
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.11.2014

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2014000366

Zusammenfassung

Amorphe Kohlenstoffschichten bestehen aus regellos angeordneten sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, mit nahezu beliebig realisierbaren Hybridisierungsverhältnissen und potentiell in die Schicht einzubringendem Wasserstoff und (Nicht-) Metallen.

Da die Klasse der amorphen Kohlenstoffschichten über vielfältige Eigenschaften verfügt, wird eine Vielzahl von Anwendungsbereichen mit wirtschaftlicher Bedeutsamkeit bedient.

Zum aktuellen Stand der Technik werden amorphe Kohlenstoffschichten hauptsächlich mittels verschiedener Verfahren der Gasphasenabscheidung appliziert, jedoch besteht zunehmend Interesse an einer alternativen Beschichtungsmethode unter atmosphärischen Bedingungen.

Einen vielversprechenden Ansatz bietet hierbei die Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten durch elektrochemische Prozesse aus flüssigen Phasen. Daraus folgt der thematische Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Die ausgewerteten Veröffentlichungen zeigen einen umfassenden Überblick der Forschungsarbeit in den letzten 20 Jahren und liefern zusammen mit den Untersuchungsergebnissen eine Grundlage zur Beurteilung des aktuellen Forschungsstands. Dies ermöglicht eine realistische Einschätzung des technologischen Potentials dieser Beschichtungsmethode.

Die experimentellen Aspekte dieser Arbeit umfassen die Untersuchungen und Auswertungen von neuen Kohlenstoffquelle-Substratmaterial-Kombinationen, auch im Siedetemperaturbereich, und größeren als der bis dahin betrachteten Substratdimensionen.

Mit dem speziell für diese Arbeit realisierten experimentellen Aufbau werden wesentliche Aspekte der Prozessführung, insbesondere der Prozesskontrolle nachvollzogen und zahlreiche Parameter untersucht.

Ebenso wird vor dem Hintergrund der Wirtschaftlichkeit des Beschichtungsverfahrens hinsichtlich höherer Standzeiten, dasselbe Volumen einer Kohlenstoffquelle über einen längeren Zeitraum eingesetzt. Ein weiteres Einsparpotential wird durch die Verwendung von kostengünstigeren Kohlenstoffquellen mit geringer Chemikalienreinheit überprüft.

Die Untersuchungsergebnisse umfassen die Ausarbeitung von Prozessspezifika, Parameterzusammenhängen und der Auswirkungen der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle auf die elektrochemische Abscheidungstechnologie und deren Reproduzierbarkeit.

Zusätzlich wird ein Beitrag zu bestehenden Thesen der Schichtbildung sowie der Interpretation von Stromverläufen geleistet.

Abstract

Amorphous carbon films consist of randomly arranged sp^3 - and sp^2 -hybridized carbon atoms, with almost any realizable hybridization ratio and potentially includable hydrogen and (non-) metals into the layer.

Since the class of amorphous carbon layers has diverse properties, they can be used for a variety of application ranges with economic significance.

At the current state of the art amorphous carbon layers are mainly applied by various methods of vapor deposition, however, there is an increasing interest in an alternative coating method under atmospheric conditions.

A promising approach in this case provides the deposition of amorphous carbon films by electrochemical processes from liquid phases. This leads to the thematic focus of the present paper.

The analyzed publications show a comprehensive overview of the research in the last 20 years and deliver, together with the test results, a basis to assess the current state of research. This allows a realistic assessment of the technological potential of this coating method.

The experimental aspects of this work comprise investigations and evaluations of new combinations of carbon source and substrate material, also in the range of the boiling temperature, and of larger than previously observed substrate dimensions.

With the experimental setup that was realized specific for this work, essential aspects of the process conduct, in particular the process control, are understood and numerous parameters are investigated.

Against the background of the economics of the coating process with respect to a higher service life, the same volume of a carbon source is used for a long time period, too. A further saving is tested by the use of a lower-cost carbon source with low chemical purity.

The test results comprise the elaboration of process specifications, parameter correlations and the effects of the carbon source composition on the electrochemical deposition technology and their reproducibility.

In addition, a contribution to existing theories of film formation and the interpretation of current profiles is made.

Vorwort

Die Arbeiten zum Thema der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten sind während meiner Tätigkeit als Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Galvanotechnik am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA in Stuttgart entstanden.

Dem Abteilungsleiter Herrn Dr. Martin Metzner danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen und die freundliche und zuvorkommende Unterstützung.

Bei der TU Ilmenau bedanke ich mich für die Annahme als Doktorand. Ein herzlicher Dank gilt meiner Doktormutter Frau apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Christine Jakob für die engagierte Betreuung, die wissenschaftliche Hilfestellung und die thematischen Anmerkungen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Volker Buck der Universität Duisburg-Essen danke ich für zahlreiche kompetente Gespräche auf dem Gebiet der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten und dafür, dass er etwas nordrhein-westfälisches Heimatgefühl ins Schwabenländle gebracht hat.

Ein herzlicher Dank gebührt meiner Gruppenleiterin Frau Dipl.-Ing. Katja Romankiewicz für die Unterstützung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit, das mühevollen Korrekturlesen und die ständige Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen mit vielen wertvollen Ratschlägen und konstruktiven Anregungen.

Dem Gruppenleiter Herrn Dipl.-Ing (FH) Klaus Schmid danke ich herzlich dafür, dass er meine Arbeit jederzeit mit vielen thematischen und wissenschaftlichen Hinweisen unterstützt und mich an

seiner langjährigen Erfahrung in allumfassend scheinenden Themenbereichen teilhaben lassen hat.

Ein großer Dank gilt meinen Kollegen Herrn Erik Wiedemann und Dipl.-Ing. Peter Schwanzer für die Mitwirkung und das Engagement in der Konstruktion und Anlagenplanung.

Meinen Freunden Frau M. Sc. Dipl.-Ing. Meike Kling und Herrn Dr. rer. nat. Andreas Balster danke ich für das Korrekturlesen und die konstruktive Diskussion im chemischen Bereich.

Justin Zobel kommentiert Danksagungen im Rahmen einer wissenschaftlichen Arbeit mit den folgenden Worten: "Don't thank your parents or your cat unless they really helped with research." Ungeachtet dieses Ratschlags komme ich nicht umhin, mich bei meinem Mann für seine Unterstützung, sein Verständnis und seine Geduld zu bedanken. Er, unsere währenddessen zur Welt gekommene Tochter und ja, auch unsere beiden Hunde haben mir die notwendige Kraft und den Rückhalt zur Durchführung gegeben.

Magstadt im Februar 2014

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung und Zielstellung	1
2 Amorphe Kohlenstoffschichten.....	7
2.1 Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten	11
2.2 Nomenklatur.....	19
3 Stand der Technik zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten	27
4 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten durch elektrochemische Prozesse aus flüssigen Phasen	35
4.1 Schichtbildungsmechanismus.....	35
4.1.1 Polarisation	37
4.1.2 Bindungsbrechung	40
4.1.3 Elektrodenreaktionen.....	42
4.1.4 Dehydrierungsmodelle	45
4.1.5 Fazit.....	50
4.2 Einfluss der Kohlenstoffquelle im Elektrolyten.....	53
4.2.1 Kohlenstoff	53
4.2.2 Wasserstoff	55
4.2.3 Dipolmoment.....	56
4.2.4 Permittivität.....	59
4.2.5 Viskosität	61
4.2.6 Veränderung in der Zusammensetzung	62

4.2.7	Resümee	65
4.3	Einfluss des Substratmaterials	71
4.4	Einfluss der Abscheideparameter.....	77
4.5	Einfluss des Versuchsaufbaus	83
5	Charakterisierungsmethoden amorpher Kohlenstoffschichten	89
6	Experimentelle Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten	99
6.1	Untersuchungskonzept.....	99
6.2	Experimenteller Aufbau	103
6.2.1	Eingesetzte versuchsrelevante Materialien	103
6.2.2	Anlagenanforderungen und Anlagenrealisierung	109
6.3	Versuchsdurchführungen und -auswertungen	117
6.3.1	Besondere Bedingungen und Voraussetzungen ..	118
6.3.2	Auswahl eines Beschichtungssystems	124
6.3.2.1	Beschichtungen aus Acetonitril.....	127
6.3.2.2	Beschichtungen aus Methanol.....	129
6.3.2.3	Beschichtungen aus N,N-Dimethylformamid.	135
6.3.2.4	Fazit	148
6.3.3	Auswirkungen der Elektrolytbelastung der Kohlenstoffquelle	150
6.3.4	Beschichtung im Siedetemperaturbereich	184
6.3.5	Auswirkungen der Chemikaliencharge	195

6.3.5.1	Initiierung der Kohlenstoffquelle.....	200
6.3.5.2	Zusatz von Wasser	215
6.3.5.3	Alternierende Versuchsdurchführung.....	223
6.3.6	Einfluss der Chemikalienreinheit.....	232
6.4	Analyse und Diskussion der Ergebnisse.....	237
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	253
8	Anhang	265
8.1	Hybridisierungstheorie des Kohlenstoffs	265
8.1.1	Graphit	272
8.1.2	Diamant.....	275
8.2	Tabellarische Ausführungen zum Stand der Technik ..	277
8.3	Vertiefung zur Raman-Spektroskopie	285
8.4	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	297
8.5	Untersuchungen zur Rotationsgeschwindigkeit.....	303
9	Verzeichnisse.....	309
9.1	Literaturverzeichnis.....	309
9.2	Tabellenverzeichnis.....	339
9.3	Abbildungsverzeichnis	345
9.4	Diagrammverzeichnis.....	355
9.5	Abkürzungsverzeichnis	359
9.6	Symbolverzeichnis	363

10 Thesen zur Dissertation	365
11 Eidesstattliche Erklärung	371

1 Einführung und Zielstellung

Amorphe Kohlenstoffschichten treten grundsätzlich als Alternative zu kristallinen Diamantschichten in Erscheinung, da diese mit annähernd denselben Eigenschaften jedoch unter essentiellen Vorteilen (beispielsweise Abscheidung bei Raumtemperatur, Erschließung neuer Substratmaterialien, verbesserte Oberflächen-glätte) hergestellt werden können [Robertson 1994]. Im Vergleich zum kristallinen Diamant besteht amorpher Kohlenstoff (a-C) jedoch aus regellos angeordneten Kohlenstoffatomen (C), welche hauptsächlich neben der den Diamant charakterisierenden sp^3 -Hybridisierung (sp^3 -C) auch sp^2 -hybridisiert (sp^2 -C) vorliegen.

Innerhalb einer amorphen Kohlenstoffschicht sind nahezu beliebige sp^3/sp^2 -Hybridisierungsverhältnisse realisierbar. Durch diesen wesentlichen Vorteil wird ermöglicht, nicht nur ein einzelnes Material, sondern vielmehr eine ganze Materialklasse mit sehr unterschiedlichen Funktionseigenschaften zu erschließen, die zusätzlich auf die jeweilige Anwendung hin optimiert werden können. Die aus dem dominierenden Hybridisierungsanteil resultierende Charakteristik der amorphen Kohlenstoffschicht wird gängig mit den Bezeichnungen diamantartig (überwiegend sp^3 -C) beziehungsweise graphitähnlich (vorwiegend sp^2 -C) umschrieben. Vor diesem Hintergrund etablierte sich auch der Begriff „Diamond Like Carbon“ (diamantähnlicher Kohlenstoff, kurz: DLC), welcher sich auf einen stark erhöhten sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffanteil in der amorphen Kohlenstoffschicht und den damit einhergehenden diamantähnlichen Eigenschaften bezieht.

Zusätzlich werden die Eigenschaften durch den Einbau von Wasserstoff, Nichtmetallen und Metallen in die Schicht bestimmt.

Amorphe Kohlenstoffschichten, unter Umständen modifiziert, kommen aufgrund ihrer vielfältigen und außergewöhnlichen Eigenschaften (beispielsweise Biokompatibilität, Reibungs- und Verschleißminderung, hohe chemische und Korrosionsbeständigkeit, Barrierewirkung, optische Transparenz, Härte) auch in einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz (unter anderem medizinische Implantatmaterialien, biomedizinische Werkzeuge oder Geräte, Werkzeugindustrie, Automotive-Bereich, Datenspeichertechnologie, Mikroelektronik, Optik).

Somit besteht an diesen ein hohes wirtschaftliches Interesse und zum aktuellen Stand der Technik werden amorphe Kohlenstoffschichten hauptsächlich mittels verschiedener Verfahren der Gasphasenabscheidung (beispielsweise physikalisch und/oder plasma-unterstützt chemisch [VDI 2840-2009]) appliziert. Hierbei laufen die relevanten Prozesse größtenteils im Vakuum ab, wofür eine aufwändige Anlagentechnik benötigt wird. Insbesondere die druckfeste Prozesskammer stellt eine kostenintensive Anlagenkomponente dar, welche auch die zu beschichtenden Substratdimensionen limitiert. Abhängig vom Beschichtungsverfahren kann zudem die Geometriekomplexität eingeschränkt sein. Aus der Gasphasenabscheidung resultieren amorphe Kohlenstoffschichten mit sehr guter Qualität, hohen Abscheideraten und einer gezielt durch die Variation der Prozessparameter einstellbaren Schichtzusammensetzung.

Es besteht die Möglichkeit, die oben aufgeführten, vornehmlich in Verbindung mit den apparativen Beschichtungsvoraussetzungen resultierenden, negativen Aspekte mit einer alternativen

Beschichtungsmethode auszuräumen. Einen vielversprechenden Ansatz bietet die atmosphärische Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels elektrochemischer Verfahren. Diese können den Aufwand minimieren und die Größen- sowie die Geometrievielfalt erweitern. Demnach ließe sich ein erhebliches Marktpotential erschließen, wenn aus einem insofern großtechnisch und wirtschaftlich verfügbaren elektrochemischen Beschichtungsverfahren zeitgleich Schichten hervorgehen, die eine mit der aus der Gasphasenabscheidung vergleichbar adäquat zu erzielende Qualität aufweisen und deren resultierende Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften auch gleichermaßen präzise angesteuert werden können.

In den letzten 20 Jahren ist, mit Beginn der im Jahre 1992 von Namba dokumentierten Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus Ethanol auf Silicium [Namba 1992], eine große Anzahl von Forschungsarbeiten im Bereich der elektrochemischen Abscheidung von amorphen und kristallinen Kohlenstoffschichten veröffentlicht worden. Bislang wurden viele Versuchsszenarien realisiert, in denen diverse Versuchsparameter und -materialien wie beispielsweise unterschiedliche Kohlenstoffquellen (Kohlenstoff enthaltende flüssige Phase), Substrat- und Gegenelektrodenmaterialien, Temperaturen, Elektrodenabstände, Spannungen und Ströme untersucht. Ungeachtet der gelungenen Beschichtungserfolge hat sich das Verfahren der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten dennoch nicht etablieren können. Unzureichende Schichtqualität sowie zu geringe Abscheidegeschwindigkeiten limitieren den zur Abscheidung aus den Gasphasen alternativen Einsatz. Darüber hinaus sind die während des Beschichtungsvorgangs innerhalb

der flüssigen Kohlenstoffquelle stattfindenden sowie die Abscheidung betreffenden Reaktionen und Mechanismen bis heute [Tsukada 2012] weder gänzlich bekannt noch geklärt. Ein dementsprechend unzureichender Kenntnisstand ermöglicht eine nur bedingt durchführbare Prozess- und Parametersteuerung. Daraus ergibt sich eine mangelhaft zu erzielende Einstellung von Schichtzusammensetzung und -struktur sowie in letzter Konsequenz der Schichteigenschaften. Die dahingehend ungenügende Prozesskontrolle stellt ein wesentliches Manko in der Einführung der Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten über elektrochemische Verfahren dar.

Die im Rahmen der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten durchgeführten Untersuchungen dienen zur Beurteilung des aktuellen Forschungsstands und einhergehend damit der realistischen Einschätzung als zukünftig potentiell anzuwendende Beschichtungsmethode. Hierfür werden prozess- und anlagentechnische Merkmale betrachtet und zur Bewertung herangezogen.

Die Beschichtbarkeitsüberprüfung von neuartigen Beschichtungssystemen, welche sich aus der Kombination von bisher zumeist noch nicht untersuchten Substratmaterialien mit bewährt gängigen Kohlenstoffquellen zusammensetzen, trägt neben den Beschichtungsergebnissen wesentlich zur Ausarbeitung von Prozessspezifitäten und Parameterzusammenhängen bei. Ergänzende Beschichtungen im Siedetemperaturbereich ermöglichen hierbei eine Grenzfallbetrachtung.

Daneben liefern die Untersuchungsergebnisse insbesondere ausgehend von der Vorgehensweise der Versuchsdurchführung neuartige Erkenntnisse. Bis dato wurde bei allen der Literatur zu

entnehmenden Untersuchungen, womöglich bis auf eine [Wang 1996], ein frisches Volumen der Kohlenstoffquelle für jeden einzelnen Beschichtungsversuch verwendet. Nachvollziehbarer Hintergrund war die sich durch die Elektrolyse verändernde Zusammensetzung der Kohlenstoffquellen, da es sich hierbei um keine Elektrolyte handelt, sondern zumeist um mit kovalenten Bindungen vorliegende organische Lösemittel. Zur Schaffung identischer Ausgangsbedingungen ist es zwingend erforderlich, dass für jeden Beschichtungsversuch ein neues Volumen an frischer ungebrauchter Kohlenstoffquelle zum Einsatz kommt. Unter Betrachtung von wirtschaftlichen und handhabbaren Prozessaspekten ist der Anspruch jedoch hinsichtlich höherer Standzeiten der Kohlenstoffquellen umzuformulieren. Anzustreben ist somit ein Verfahren, bei dem dasselbe Volumen einer Kohlenstoffquelle über einen längeren Zeitraum zum Einsatz kommen kann. Vor dem Hintergrund weiterer Einsparpotentiale wurden zudem Kohlenstoffquellen geringerer Chemikalienreinheit untersucht.

Die mit den Untersuchungen zur Einsatzdauer einer Kohlenstoffquelle einhergehenden Ergebnisse führen weiterhin zur thematischen Auseinandersetzung mit den auf die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten potentiell Einfluss nehmenden und von der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle abhängigen Faktoren. Daraus ergibt sich eine Diskussion über den nachvollziehbar konsequenten sowie reproduzierbar zu erzielenden Abscheideerfolg. Diese Erkenntnisse erweisen sich insbesondere auch vor dem Hintergrund des gängig formulierten Schichtbildungsmechanismus von entscheidender Bedeutung.

Die Beschichtungen werden zudem auf Substratmaterialabmaßen fernab der grundsätzlich verwendeten Dimensionen von durchschnittlich 3 cm^2 durchgeführt. Hieraus wird ermittelt, ob und inwiefern Beschichtungen auf größeren Bauteilen realisierbar sind. Aus diesem Grund werden Probekörper mit einer zu beschichtenden Oberfläche von $12,6 \text{ cm}^2$ eingesetzt, deren zylindrische Form mit einer Länge von 40 mm und einem Durchmesser von 10 mm zeitgleich die Untersuchung der Schichtverteilung (Zusammensetzung und Dicke) ermöglicht.

Die erforderlichen Beschichtungsansprüche bedürfen eines explizit darauf ausgerichteten Versuchsstands, dessen Anlagenplanung und -realisierung detailliert vorgestellt wird. Eine Einschätzung der mit den Beschichtungsanlagenkomponenten einhergehenden Prozesskontrolle erfolgt durch die Erarbeitung wesentlicher Aspekte der Prozessführung. Die Aufzeichnung von während des Beschichtungsvorgangs vorherrschenden Ist-Kennwerten erlaubt unter anderem die Erstellung von Strom-Zeit-Diagrammen, aus deren Verläufen wesentliche Informationen hinsichtlich der ablaufenden Reaktionen abgeleitet werden können. Eine dahingehende Diskussion offenbart im Vergleich mit aus der Literatur vorgenommenen Interpretationen diesbezüglich neue Erkenntnisse.

2 Amorphe Kohlenstoffschichten

Bei amorphen Kohlenstoffschichten (a-C) besteht die Schichtstruktur aus regellos angeordneten Kohlenstoffatomen.

Die „gestaltlose“ Erscheinung ist hierbei darauf zurückzuführen, dass sich durch die Kombination aus Kohlenstoffatomen mit unterschiedlicher Orbitalausrichtung keine regelmäßige Struktur ausbilden kann. Innerhalb von amorphen Kohlenstoffschichten liegen überwiegend sp^3 - und sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome (sp^3 - und sp^2 -C) miteinander gebunden vor. Anders als bei Kohlenstoffbindungen (C-C) mit Atomen ausschließlich ein- und derselben Hybridisierung stellt sich hierbei keine Fernordnung der Atome und somit ebenfalls keine Kristallstruktur ein. Zum vertiefenden Verständnis der zugrunde liegenden Orbital- und Hybridisierungstheorie sind Grundlagen der Kohlenstoffchemie im Anhang, Abschnitt 8.1 dargestellt.

Abbildung 1 b) stellt eine aus Kombination von sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen denkbar resultierende amorphe Struktur dar; zur Ergänzung werden die beiden Kristallstrukturen von Diamant (sp^3 -C-C) und Graphit (sp^2 -C-C) ebenfalls mit abgebildet.

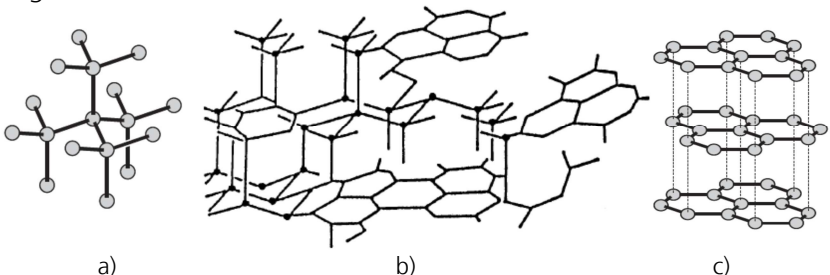


Abbildung 1: Kristalline Struktur von a) Diamant und c) Graphit [VDI 2840-2009] sowie b) Beispielstruktur von amorphem Kohlenstoff [Yoshikawa 1990]

Innerhalb einer amorphen Kohlenstoffschicht sind nahezu beliebige sp^3/sp^2 -Hybridisierungsverhältnisse realisierbar. Entsprechend wird mit dem Ausdruck „amorphe Kohlenstoffschicht“ eine gesamte Schichtgruppe beschrieben. Je nachdem welcher Hybridisierungsanteil dominiert, werden die resultierenden Schichtcharakteristiken von amorphen Kohlenstoffschichten gebräuchlich mit den Bezeichnungen diamantartig (überwiegend sp^3 -C-C) beziehungsweise graphitähnlich (vorwiegend sp^2 -C-C) umschrieben. Vor diesem Hintergrund etablierte sich auch der Begriff „Diamond Like Carbon“ (diamantähnlicher Kohlenstoff, kurz: DLC), der sich auf einen stark erhöhten sp^3 -Anteil in der amorphen Kohlenstoffschicht und den damit einhergehenden diamantähnlichen Eigenschaften bezieht [VDI 2840-2009, Robertson 1994]. Seit jeher wurde diese Formulierung allerdings als Gattungsbegriff für jegliche Art (unabhängig vom bestimmenden sp^3 -Hybridisierungsanteil) einer amorphen Kohlenstoffschicht verwendet und ist dadurch oftmals „nicht zutreffend, zu unspezifisch und daher wenig aussagekräftig“ [VDI 2840-2009]. Infolge der Unklarheiten hinsichtlich einer korrekten und einheitlichen Nomenklatur entstand im deutschsprachigen Raum eigens die VDI-Norm 2840, unter Zuhilfenahme welcher der herrschende Begrifflichkeitsstandard ermittelt werden kann; entsprechende Abgrenzungen und Spezifikationen werden in Abschnitt 2.2 detailliert vorgestellt.

Die bis dato vorgenommene Einführung stellt eine denkbar unkomplizierte Form einer amorphen Kohlenstoffschicht dar – eine Struktur bestehend aus der Kombination von sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit der aus dem dominierenden Hybridisierungsanteil resultierenden Schichtcharakteristik.

Ausgehend davon können amorphe Kohlenstoffschichten auch noch weitere Dotierstoffe enthalten, wodurch ihr struktureller Aufbau und ihre Eigenschaften beeinflusst werden. Eine wesentliche Modifizierung wird durch den Einbau von Wasserstoff erzielt, dessen Einfluss in Abbildung 2 [VDI 2840-2009] veranschaulicht wird.

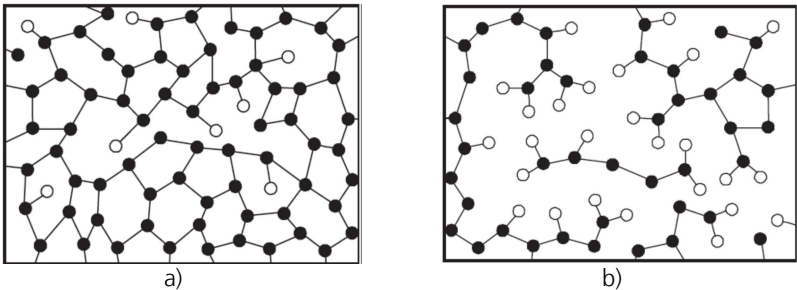


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Netzwerke von amorphen Kohlenstoffschichten (zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen Netzwerke) [VDI 2840-2009]

Hierbei repräsentieren die schwarzen Punkte Kohlenstoff- und die weißen Punkte Wasserstoffatome. Folglich ist mit Abbildung 2 b) im Vergleich zu Abbildung 2 a) eine Schicht mit erhöhtem Wasserstoffgehalt dargestellt. Die Auswirkung auf die Schichtstruktur und damit ihre Eigenschaften lässt sich anhand dieses Vergleiches veranschaulichend darstellen.

Eine Schicht mit nur geringem Wasserstoffgehalt (Abbildung 2 a)) weist einen hohen Vernetzungsgrad auf, der mit zunehmendem Wasserstoffgehalt (Abbildung 2 b)) abnimmt. Während Kohlenstoffatome vier (sp^3 -C) beziehungsweise drei (sp^2 -C) kovalente Bindungen eingehen können, resultiert eine daraus bestehende Schichtstruktur entsprechend stark vernetzt. Ein Wasserstoffatom hingegen verfügt über lediglich ein Elektron, welches

für die eigene Bindung benötigt wird. Aus diesem Grund führt ein Wasserstoffatom innerhalb der ausgehenden Schichtstruktur in letzter Konsequenz zur Absättigung der bestehenden Bindungskette. Die damit einhergehende abnehmende Vernetzung wiederum begründet die Charakterisierung amorpher Kohlenstoffschichten mit hohen Wasserstoffanteilen als „polymerartig“ [VDI 2840-2009, Casiraghi 2007], da die resultierende Struktur an Polymerketten erinnert.

Entsprechend ist es für die Charakterisierung einer amorphen Kohlenstoffschicht nicht ausreichend nur den Anteil an sp^3 - beziehungsweise sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen (sp^3 - bzw. sp^2 -C) zu kennen. Darüber hinaus müssen ebenso der entsprechende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsanteil (sp^3 -C-C bzw. sp^2 -C-C) betrachtet und davon die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsanteile (sp^3 -C-H bzw. sp^2 -C-H) abgegrenzt werden.

Des Weiteren ist der Einbau von diversen metallischen und nichtmetallischen Dotierungstoffen in die amorphe Kohlenstoffmatrix in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus gerückt. Denn obwohl amorphe Kohlenstoffschichten über eine Vielzahl von wünschenswerten Eigenschaften verfügen, können diese durch Dotierung weiter modifiziert, verbessert und für spezifische Anwendungsbedingungen gezielter eingestellt werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird auf die Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten sowie der dahingehend durch den Einbau von Zusatzstoffen bewirkten Veränderungen eingegangen.

2.1 Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten

Im vorangegangenen Abschnitt ist durch diverse Schlagworte wie diamant-, graphit- und polymerartig bereits angedeutet worden, dass bei amorphen Kohlenstoffschichten durch variierende Schichtzusammensetzungen und -strukturen auch verschiedenartige Eigenschaften eingestellt werden können. Aufgrund dessen können amorphe Kohlenstoffschichten eine sehr große Eigenschaftsvielfalt, auch an teilweise außergewöhnlichen Eigenschaftskombinationen bedienen, wodurch sich eine große Bandbreite von Einsatzmöglichkeiten ergibt. Daraus lässt sich eine Vielzahl potentieller Anwendungsgebiete für amorphe Kohlenstoffschichten entnehmen.

Tabelle 1 fasst einige wesentliche und für das jeweilige Anwendungsgebiet charakteristische Eigenschaften zusammen. Grundsätzliches Ziel durch die Beschichtung mit einer amorphen Kohlenstoffschicht ist ein verbessertes Einsatzverhalten sowie eine Erhöhung der Lebensdauer des Bauteils.

Schichteigenschaften wie Härte, Elastizitätsmodul und Dichte werden nicht nur stark durch das sp^3/sp^2 -Hybridisierungsverhältnis in der Schicht beeinflusst, sondern ebenfalls von dem in die Schichtstruktur eingebrachten Wasserstoffgehalt.

Grundsätzlich gilt, dass ein hoher sp^3 -C-C-Bindungsanteil infolge der sehr hohen Bindungsenergie, welche bedingt durch die Tetraederanordnung zudem in alle Raumrichtungen wirkt [VDI 2840-2009], die höchsten Eigenschaftswerte bewirkt. Hingegen führen abnehmende sp^3 -C- durch zunehmende sp^2 -C-Hybridisierungsanteile und/oder ein abnehmender C-C-Bindungsanteil infolge von steigenden Wasserstoffgehalten in der Schicht zu reduzierten Werten.

Tabelle 1: Auswahl an den für das jeweilige Anwendungsgebiet charakteristischen Eigenschaften

Eigenschaft	Anwendungsgebiet	Referenz
biokompatibel	medizinische Implantatmaterialien (beispielsweise Harnwegskatheter oder Harnleiterschienen)	[Enomoto 2010, Jones 2010, Marton 2010, Santos 2010, Sharma 2010, Yang 2010a, McLaughlin 2008, Yin 2008, Lin 2008, Laube 2007]
reibungsmindernd	biomedizinische Werkzeuge oder Geräte	[Yu 2011, Jones 2010]
	pharmazeutische und Lebensmittelindustrie	[Hauert 2004]
	Sportutensilien (Golfschlägerköpfe)	
	Kosmetik (Rasierklingen)	
verschleißmindernd	Werkzeugindustrie	[Hu 2012, Hauert 2004, Murakawa 1998]
	Automotive-Bereich	[Boghe 2009, DE 102004013600 A1, Gahlin 2001, DE 19825860 A1, DE 4127639 C2]
korrosionsbeständig	chemische Verfahrenstechnik	[DE 102009030904 A1]
chemisch inert	Datenspeichertechnologie	[Casiraghi 2007, Ferrari 2004a, Gradowski 2003, Ohr 2003, Robertson 2003a, Robertson 2001]
	Textilindustrie	[Hauert 2004]
barrierewirkend	Mikroelektronik	[DE 102005020091 A1]
	Mikrosystemtechnik	[Pham 2011]
	Getränketechnologie	[Casiraghi 2007]
optisch transparent	Optik (optische und optoelektronische Artikel, Brillengläser, Barcodescanner)	[DE 60216297 T2, DE 60009570 T2, DE 69533546 T2]
hart	Leuchtstoffanwendungen (unter anderem Flachbildschirme, fluoreszente Beleuchtungskörper)	[DE 69805544 T2, DE 69730851 T2, DE 69605118 T2]
antihaftend	Kunststoffindustrie	[Hauert 2004]

In Abbildung 3 ist schematisch dargestellt, wo im Vergleich zu Diamant, Graphit und polymerartigen Schichten („Plasmapolymer“) die amorphen Kohlenstoffschichten anhand ihrer Härte und ihres Wasserstoffgehalts einzuordnen sind. Der Ausdruck

„Plasma“ wird verwendet, da die zur Ausführung herangezogenen Schichten aus (plasma-unterstützten) Gasphasenverfahren abgeschieden wurden, sofern nicht anders beschrieben.

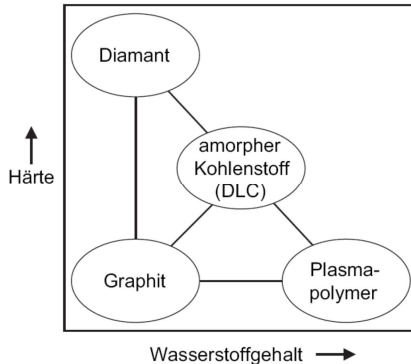


Abbildung 3: Schematische Einteilung der Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit von Wasserstoffgehalt und Härte [VDI 2840-2009]

Es lässt sich ableiten, dass sich die Härte einer amorphen Kohlenstoffschicht im Bereich zwischen den Härtewerten von Diamant und Graphit bewegt.

Eine ähnliche Beziehung ergibt sich für den Elastizitätsmodul und die Dichte der Schicht [VDI 2840-2009]. Über den sp^3 -C-Hybridisierungsanteil (zwischen 0 und 1) kann durch folgende mathematische Zusammenhänge zum einen die Dichte ρ und zum anderen die Größe des mechanischen Widerstandes, den eine wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschicht ihrer Verformung entgegenbringt (Elastizitätsmodul E) ermittelt werden [Casiraghi 2007, Ferrari 2004a]:

$$\rho \text{ [g/cm}^3] \cong 1,92 + 1,37 \cdot sp^3\text{-Anteil} \quad (1)$$

$$E \text{ [GPa]} \cong 478,5 \cdot (sp^3\text{-Anteil} + 0,4)^{1,5} \quad (2)$$

Hieraus lässt sich ebenso wie bei der Härte ableiten, dass sich Dichte und E-Modul innerhalb der Größen von Diamant (Dichte: 3,514 g/cm³, E-Modul: 1000 GPa) und Graphit (Dichte: 1,5 bis 2,26 g/cm³, E-Modul: ~ 19 GPa) bewegen.

Aus Gleichung (1) und (2) resultiert folgender Zusammenhang zwischen Dichte und E-Modul für tetraedrische wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten (Definition in Abschnitt 2.2):

$$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]} \cong 1,37 + \frac{(E[\text{GPa}])^{2/3}}{44,65} \quad (3)$$

Ein ähnlicher Trend lässt sich für wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten erkennen; generell liegen Dichte und E-Modul, ähnlich wie die Härte, mit steigendem Wasserstoffgehalt zunehmend unter den Werten der wasserstofffreien amorphen Kohlenstoffschichten.

Zudem wurde die These formuliert, dass Wasserstoff in amorphen Kohlenstoffschichten hauptsächlich an das sp³-C-Atom gebunden ist [Yan 2004a], wodurch ein rückführbarer Zusammenhang zwischen diesen beiden Schichtbestandteilen besteht [Tsai 1987]. Im Rahmen dessen formulierten Jiu et al. [Jiu 1999c] und He et al. [He 2005] eine Wechselbeziehung zwischen dem Wasserstoffgehalt in einer elektrochemisch abgeschiedenen Schicht und dem resultierenden elektrischen Schichtwiderstand. Es wurde festgestellt, dass wasserstoffhaltige Schichten einen um drei Zehnerpotenzen höheren elektrischen Widerstand aufweisen als wasserstofffreie Schichten. Dies kann nachvollziehbar begründet werden, indem entsprechend der oben angeführten These der erhöhte Widerstand bei erhöhten Wasserstoffgehalten auf die damit verbunden höheren Anteile an sp³-hybridisierten

Kohlenstoffatomen zurückgeführt wird. Da diese, anders als sp^2 -C, elektrischen Strom nicht leiten, ergibt sich mit aus überwiegend sp^3 -Kohlenstoff bestehenden Schichtstrukturen auch ein erhöhter elektrischer Schichtwiderstand. Dadurch erreicht dieser, ähnlich wie auch die anderen Eigenschaftsgrößen, zwar zunehmend höhere Werte, wobei die Größenordnung von Diamant allerdings nicht erreicht wird [Novikov 1997b].

In der Betrachtung von amorphen Kohlenstoffschichten werden neben dem sp^3 -C-Anteil und dem Wasserstoffgehalt drei weitere, auch auf die Schichteigenschaften Einfluss nehmende Parameter als Schlüsselgrößen gesehen. Die sp^2 -Phase spielt hierbei was sowohl das Clustering als auch die Orientierung anbelangt eine wesentliche Rolle, ebenso die Nanostruktur im Querschnitt. Dies bestätigt sich beispielsweise darin, dass Schichten mit demselben sp^3 -C- und H-Gehalt jedoch unterschiedlichem Clustering und/oder unterschiedlicher Orientierung der sp^2 -Phase sowie verschiedenen Nanostrukturen im Querschnitt auch zu unterschiedlichen sowohl optischen als auch elektronischen Eigenschaften führen können [Casiraghi 2007, Ferrari 2000].

Im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften seien insbesondere die Elektron-Emissionseigenschaften hervorzuheben. Bei der Feldemission treten Elektronen mittels ausreichend starken elektrischen Feldern über einen quantenmechanisch wahrscheinlichen Prozess aus einem Kathodenmaterial aus (Tunneleffekt), obwohl es klassisch betrachtet nicht möglich ist, dass ein Teilchen mit einer bestimmten mittleren thermischen Energie, die kleiner ist als die Höhe der Austrittsarbeit, das Kathodenmaterial verlässt [Li 2009a]. Die Feldelektronenemission wird durch einen erhöhten sp^2 -Hybridisierungsanteil begünstigt, da die delokalisierten

sierten π -Elektronen eine Art leitfähigen Kanal ausbilden, welcher eingebunden in eine amorphe Kohlenstoffmatrix zu einer hohen lokalen Feldliniendichte führt und als Emissionsplatz dienen kann [Li 2009a, Kiyota 2006]. Darüber hinaus werden potentielle Elektron-Emissionseigenschaften ebenfalls durch die Beschaffenheit der Oberflächenmorphologie einer amorphen Kohlenstoffschicht bestimmt. Hierbei sind Inhomogenitäten von Vorteil, da diese zu weiteren Emissionsplätzen und somit geometrisch bedingt zu einer Erhöhung der elektrischen Feldstärke in der Schicht führen [Li 2009a].

Die Darstellung der realisierbaren unterschiedlichen Eigenschaftsprofile soll verdeutlichen, dass aufgrund variabler Schichtzusammensetzung unterschiedliche Anwendungsbereiche durch amorphe Kohlenstoffschichten abgedeckt werden können. Insbesondere ist es nicht mehr nur erstrebenswert diamantähnliche (hoher sp^3 -C-C-Bindungsanteil), sondern mittlerweile ebenso wünschenswert graphitähnliche (hoher sp^2 -C-C-Bindungsanteil) Schichteigenschaften zu generieren – letztere überwiegend aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften für den Einsatz im elektronischen Bereich.

Wie in Abschnitt 2 bereits angedeutet, können durch sowohl metallische als auch nichtmetallische Dotierungsstoffe in der amorphen Kohlenstoffmatrix viele wünschenswerte Eigenschaften weiter modifiziert, verbessert und für spezifische Anwendungsbedingungen gezielter eingestellt werden. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich aufgrund eines womöglich prozessspezifischen Einflusses auf die Schichtstruktur und -charakteristik gezielt auf Forschungsarbeiten und -ergebnisse im Bereich der Abscheidung aus elektrochemischen Prozessen.

Eine grundlegende Herausforderung an amorphe Kohlenstoffschichten mit zunehmender Schichtdicke sind die hohen Eigenspannungen, die sich negativ auf die Haftung zum Substratuntergrund auswirken und bei hoher Belastung zu Rissbildung beziehungsweise Bruchstellen führen können [Hu 2008]. Entsprechende Abhilfe kann der Einbau von Metallen und Nichtmetallen in die Schichtstruktur schaffen [Huang 2006, Yu 2009, Huang 2011], wodurch eine Absenkung der Eigenspannungen ohne Verlust bestehender Eigenschaften im Härte- und Reibwertbereich bewirkt wird [Hu 2008, Yu 2009]. Gängige Materialien sind Titan und Silicium (Carbidbildung) oder Kupfer [Huang 2006] und Silber (keine Carbidbildung) [Hussain 2006]. Ein dahingehend zudem neuartiger Ansatz beruht auf dem Einbau von Kohlenstoffnanoröhrchen [Hu 2008].

Des Weiteren werden durch entsprechende Zusätze bestehende Schichteigenschaften modifiziert; einige Beispiele sind nachfolgend aufgeführt.

Im Vergleich zu undotierten amorphen Kohlenstoffschichten bewirkt der Einbau von Wolframoxid (WO_3) höhere Härten und Elastizitätsmoduln [Huang 2011]. Phosphor- und Stickstoffeinlagerungen hingegen führen zur Destabilisierung des tetraedrischen Netzwerks und zu einem begünstigten sp^2 -C-gebundenen Aufbau, wodurch Feldemissionseigenschaften signifikant verbessert werden können [Wan 2009a, Wan 2008, Li 2008]. Auch der Einbau von Schwefel kann eine entsprechende Eigenschaftsmodifikation hervorrufen [Wan 2010], wobei nicht übersehen werden sollte, dass sich Schwefel in der Schicht, ebenso wie Sauerstoff, zeitgleich negativ auf die tribologischen Eigenschaften auswirken kann [Zeng 2008]. Die Aussicht auf eine realisierbare

Verbesserung der Feldemissionseigenschaften hängt zusätzlich davon ab, inwiefern sich die Oberflächenmorphologie durch den Einbau verändert – werden bei der undotierten amorphen Kohlenstoffschicht vorhandene Fehlstellen, wichtig für die geometrische Feldanreicherung, durch beispielsweise Stickstoffeinlagerungen eingeebnet, so werden die Feldemissionseigenschaften letztendlich nicht merklich verbessert werden können [Yan 2005]. Der Einbau von Gold-Nanopartikeln führt ebenso wie der von Ruthenium zu einer deutlichen Reduzierung des Widerstandes, wodurch amorphe Kohlenstoffschichten mit anfänglich Isolatoreigenschaften zu Halbleitern überführt werden können [Chen 2007, Yu 2009].

Zudem verbessert Eisen in der amorphen Kohlenstoffschicht nicht nur die elektrischen, sondern ebenfalls die magnetischen Eigenschaften [Wan 2009b] und der Einbau von Silber kann zu antimikrobiellen Eigenschaften führen [Hussain 2006].

2.2 Nomenklatur

Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, umfassen amorphe Kohlenstoffschichten eine große Bandbreite an unterschiedlichen Schichtstrukturen und daraus resultierenden Schichteigenschaften. Mit der Bezeichnung „amorphe Kohlenstoffschicht“ wird demnach eine gesamte Schichtgruppe beschrieben, die verschiedene Schichttypen einschließt. Vor dem Hintergrund einer unmissverständlichen Kommunikation ist es deshalb wichtig, dass die unterschiedlichen Schichttypen durch eine einheitliche Klassifizierung voneinander abgegrenzt und allgemeingültige Begriffsbezeichnungen geschaffen werden.

Dahingehend wurde im deutschsprachigen Raum die VDI-Norm 2840 [VDI 2840-2009] erstellt, um den Standard einer einheitlichen Nomenklatur zu schaffen. Und auch im englischsprachigen Raum hat sich ein Bezeichnungsstandard etabliert. Nachfolgend werden beide Ausführungen dargestellt und miteinander verglichen.

Gemäß VDI 2840 [VDI 2840-2009] lassen sich amorphe Kohlenstoffschichten wie folgt voneinander abgrenzen und bezeichnen:

- Wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten „a-C“
- Tetraedrische wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten „ta-C“
- Metallhaltige wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten „a-C:Me“ (Me = W, Ti...)
- Wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten „a-C:H“
- Tetraedrische wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten „ta-C:H“

- Metallhaltige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten „a-C:H:Me“ (Me = W, Ti...)
- Modifizierte wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten „a-C:H:X“ (X = Si, O, N, F, B...)

Auffällig ist, dass die Bezeichnung „Diamond Like Carbon“ nicht mehr verwendet wird und es zudem ausdrücklich erwünscht ist, diesen Begriff zu meiden. Hintergrund ist, dass diese Formulierung jahrelang großzügig für jegliche Art einer amorphen Kohlenstoffschicht als Gattungsbegriff verwendet wurde, selbst wenn diese durch einen geringen sp^3 -Anteil über kaum mehr diamantähnliche Eigenschaften verfügten [VDI 2840-2009]. Als Äquivalent dazu kann das $ta-C(:H)$ gesehen werden, welches durch die Charakterisierung „tetraedrisch“ auf die Orbitalausrichtungen des sp^3 -C hindeutet und womit diamantähnliche Eigenschaften einhergehen.

Zur verständlicheren strukturellen Einteilung werden die amorphen Kohlenstoffschichten in Abbildung 4 entsprechend des Hybridisierungsverhältnisses und Wasserstoffgehaltes dargestellt. Daneben werden zur Orientierung ebenfalls Diamant und Graphit aufgetragen und auch die Polymerschichten sind mit aufgeführt. Gemäß VDI-Richtlinie zählen amorphe Kohlenstoffschichten, welche über einen hohen Gehalt an Wasserstoff und aufgrund dessen über eine ähnlich wie bei Polymeren geringer vernetzte Struktur verfügen nicht mehr in den Bereich von amorphen Kohlenstoffschichten, sondern bilden eine eigene Schichtgruppe. Diese werden als Plasmapolymere bezeichnet, da sich die VDI-Richtlinie auf aus Plasmaprozessen abgeschiedene Schichten stützt.

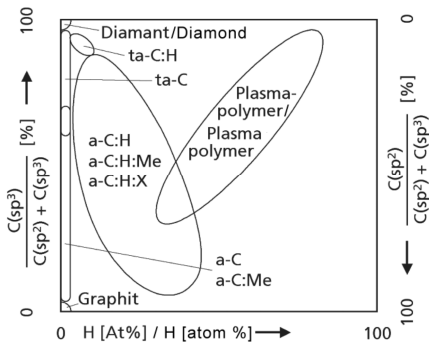


Abbildung 4: Übersicht der Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt und vom Verhältnis der sp²-/sp³-Hybridisierungen der C-C-Bindungen [VDI 2840-2009]

Allerdings ist eine teilweise differenzierte Betrachtungsweise der deutschsprachigen Begrifflichkeiten notwendig, wenn internationale und somit englischsprachige Fachliteratur herangezogen wird. Die VDI-Richtlinie selbst verweist auf weiterführende englischsprachige Literatur, die ebenfalls eine, jedoch etwas abweichende Schichtklassifizierung liefert. Recherchen dahingehend haben ergeben, dass die Klassifikation über ein Dreiphasendiagramm (sp² - sp³ - H) bereits 1993 von Jacob und Möller [Jacob 1993] im Ansatz erstellt wurde. Ausgehend davon [Weiler 1994, Robertson 1994] wurde dieses über die Jahre, vornehmlich durch Robertson und Ferrari [Robertson 1997, Ferrari 2000, Robertson 2001, Robertson 2002, Robertson 2003a+b, Ferrari 2004a+b, Robertson 2008, Ferrari 2008], auch in Zusammenarbeit mit Casiraghi [Casiraghi 2005a, Casiraghi 2007] ergänzt sowie modifiziert. Welche Wandlung die Begrifflichkeit und sogar Einteilung von amorphen Kohlenstoffschichten innerhalb des Dreiphasendiagramms durchlaufen hat, kann Abbildung 5 entnommen werden.

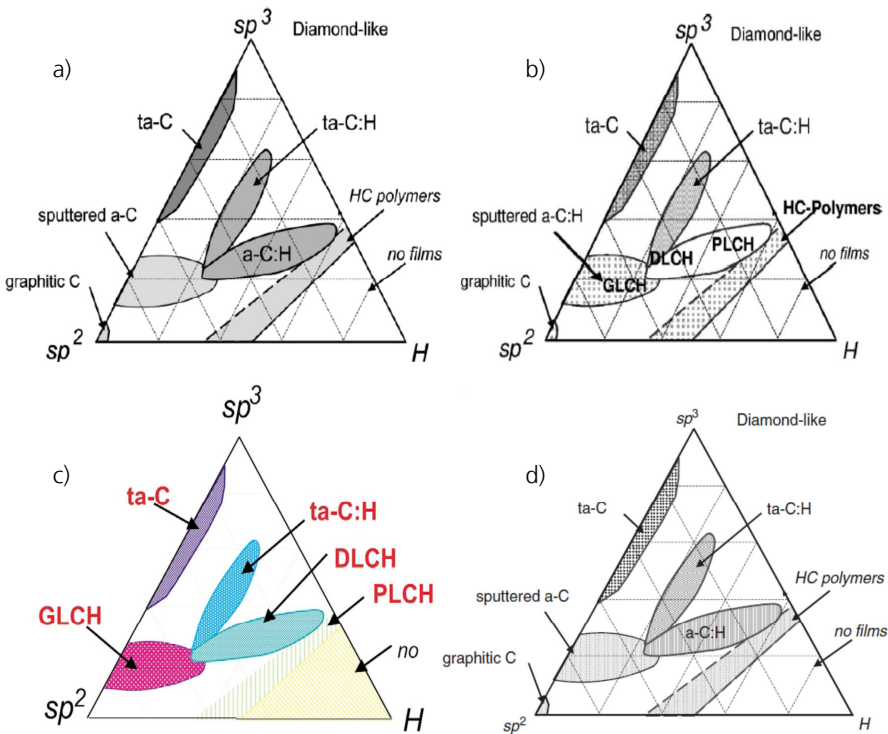


Abbildung 5: Das von Robertson, Ferrari und Casiraghi erstellte Dreiphasendiagramm des amorphen Kohlenstoffs in zeitlicher Entwicklung: a) 2004 [Ferrari 2004a], b) 2005 [Casiraghi 2005a], c) 2007 [Casiraghi 2007], d) 2008 [Ferrari 2008]

Vor allem die Tatsache, dass mit der zuletzt veröffentlichten Fassung (d)) wieder eine ursprüngliche Darstellung (a)) aufgegriffen wird zeigt, dass die Fragestellung der Einteilung noch nicht ausreichend geklärt zu sein scheint. Es ist jedoch festzuhalten, dass die in b) differenzierte Betrachtungsweise von a-C:H in GLCH (graphite-like a-C:H, graphitartiger wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff), DLCH (diamond-like a-C:H, diamantartiger wasser-

stoffhaltiger amorpher Kohlenstoff) und PLCH (polymer-like a-C:H, polymerartiger wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff) in der Literatur auch verwendet wird, um das unter d) dargestellte Dreiphasendiagramm zu beschreiben, allerdings ohne dies zeitgleich im Phasendiagramm zu kennzeichnen. Im Vergleich zu b) verwendet das unter c) dargestellte Diagramm dieselben Bezeichnungen (GLCH, DLCH, PLCH), allerdings weicht die entsprechende Einteilung im Phasendiagramm ab. Dies erscheint umso erstaunlicher, da die Definitionen hinsichtlich sp^3/sp^2 -Hybridisierungsverhältnis und Wasserstoffgehalt in beiden Literaturstellen übereinstimmen.

Zusammenfassend betrachtet sollte die unter b) vorgenommene Schichteinteilung entsprechend der darin verwendeten Begrifflichkeiten angewandt werden, weil zudem die in dieser Literaturstelle aus der Raman-Spektroskopie abgeleitete Struktureinteilung auch noch heute Stand der Technik ist. Daraus ergibt sich ebenfalls der Grund, weshalb eine Auseinandersetzung mit der englischsprachigen Nomenklatur auch im deutschsprachigen Raum unumgänglich ist – einzig hierbei ergibt sich die Möglichkeit anhand einer der wesentlichen zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden direkt auf die vorliegende Struktur der amorphen Kohlenstoffschicht zu schließen.

Einen Überblick über die Begrifflichkeiten und Definitionen der unterschiedlichen Einteilungen im Vergleich bietet Abbildung 6. Hierbei fällt insbesondere die von Casiraghi differenzierte Betrachtungsweise der wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten (a-C:H) auf. Zuvor wurde bereits erwähnt, dass darunter die wasserstoffhaltigen graphit-, diamant- und polymerähnlichen amorphen Kohlenstoffschichten fallen.

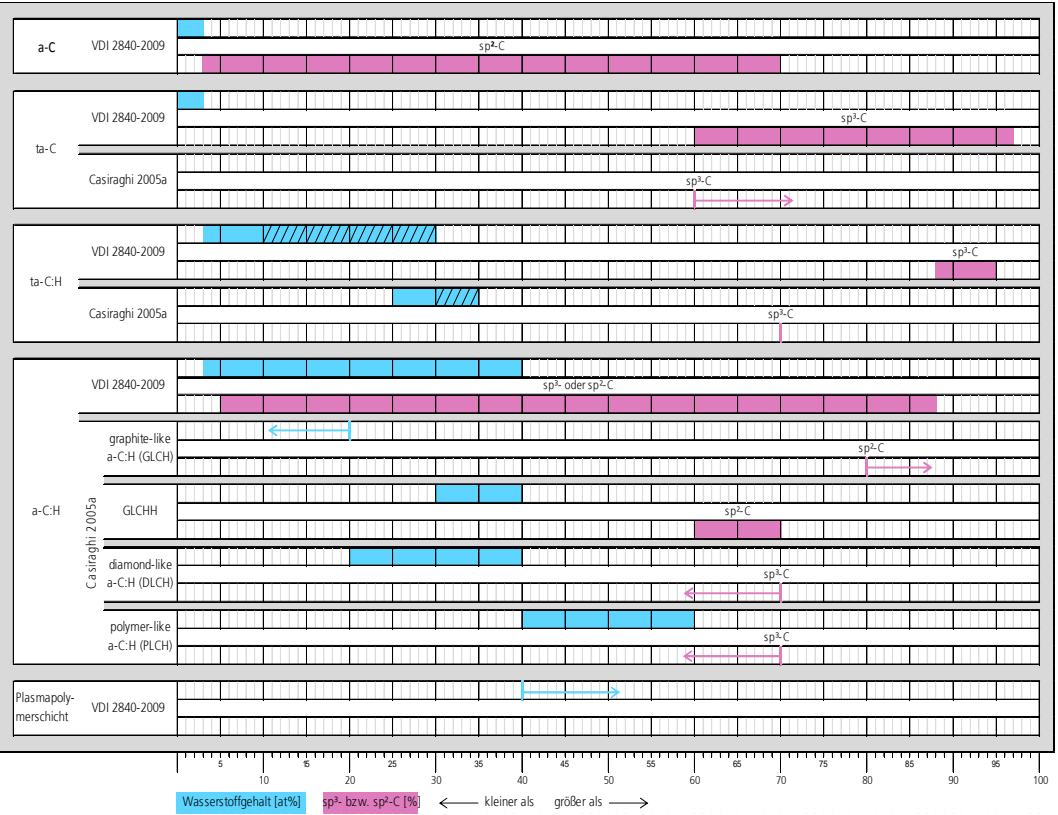


Abbildung 6: Im deutsch- [VDI 2840-2009] und englischsprachigen [Casiraghi 2005a] Raum etablierte Einteilung, Bezeichnung und Definition von amorphen Kohlenstoffschichten

In der Darstellung fällt ein weiterer Schichttyp auf, das GLCHH, womit sowohl GLCH mit erhöhtem Wasserstoffgehalt als auch PLCH mit sp^2 -Ringern beschrieben werden. Was zudem auffällt ist, dass vor allem die Definition von ta-C:H im Vergleich am unterschiedlichsten ausfällt.

Schlussfolgernd muss festgehalten werden, dass bis heute keine international gültige einheitliche Begriffsbezeichnung und -definition der einzelnen Schichttypen amorpher Kohlenstoffschichten vorliegt.

3 Stand der Technik zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten

Zum aktuellen Stand der Technik werden amorphe Kohlenstoffschichten hauptsächlich mittels verschiedener Verfahren aus der Gasphase auf Substrate abgeschieden, beispielsweise der physikalischen beziehungsweise der plasma-unterstützten chemischen Gasphasenabscheidung, kurz: PVD aus „Physical Vapour Deposition“ beziehungsweise PA-CVD aus „Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition“ [VDI 2840-2009]. Auf diesem Weg werden qualitativ sehr hochwertige amorphe Kohlenstoffschichten mit hohen Abscheidegeschwindigkeiten hergestellt. Diese können in ihrer Schichtzusammensetzung und -struktur gezielt durch Prozessparameter eingestellt werden und dadurch den Bedarf an auch sehr spezifisch aufkommenden Schichtanforderungen decken.

Bedingt dadurch, dass die für die Gasphasenabscheidung amorpher Kohlenstoffschichten relevanten Prozesse größtenteils im Vakuum ablaufen, wird dafür eine aufwändige Anlagentechnik benötigt. Insbesondere die druckfeste Prozesskammer stellt eine kostenintensive Anlagenkomponente dar, welche auch die zu beschichtenden Substratdimensionen limitiert. Abhängig vom Beschichtungsverfahren kann zudem die Geometriekomplexität eingeschränkt sein.

Mit den negativen Aspekten der Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus der Gasphase ergibt sich der Bedarf nach einer alternativen, unter atmosphärischen Bedingungen durchführbaren Beschichtungsmethode.

Vor diesem Hintergrund dokumentieren mittlerweile viele Veröffentlichungen die bereits seit vielen Jahren auf das Gebiet der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten fokussierte Forschungsarbeit. Hierbei werden die Schichten anders als bei den Gasphasenverfahren aus einer flüssigen Phase unter elektrochemischen Prozessen auf das Substrat abgeschieden. Als Pionier dieser Beschichtungsmethode wird der Japaner Namba gesehen – er veröffentlichte im Jahr 1992 seine Ergebnisse zur Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus Ethanol in englischer Sprache [Namba 1992]. Erwähnenswert an dieser Stelle ist, dass eine aus dem Jahr 1996 stammende Veröffentlichung von Novikov und Dymont [Novikov 1996] in einer englischsprachigen Fachzeitschrift den Hinweis enthält, dass dieser Artikel bereits 1986 in einer weißrussischen Fachzeitschrift veröffentlicht wurde. Die beiden Forscher wählten für ihren Ansatz vorwiegend die Abscheidung aus Acetylen in flüssigem Ammoniak.

Bis heute haben sich mehrere Forschungsgruppen in vielen Ländern der Welt mit der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten beschäftigt (Anhang, Tabelle 50). Die dahingehend durchgeführte Recherche ergab, dass der überwiegende Forschungsaufwand in Asien, allen voran China, betrieben wurde und wird. Auffällig ist, dass die aus China stammenden Veröffentlichungen eine große Anzahl von Autoren kumulieren und darauf aufbauend teilweise ähnliche Forschungsinhalte mit nur geringfügig neuwertigen Erkenntnissen in mehreren Fachzeitschriften unter anderen Namen veröffentlicht werden. Demnach sollte die Beurteilung von Forschungsaktivität anhand der Veröffentlichungszahl nur unter Vorbehalt

betrachtet werden. Eine Übersicht der innerhalb der Forschungsgruppen in Verbindung stehenden Forscher und der damit einhergehenden Veröffentlichungen wird im Anhang in Tabelle 51 gegeben.

Auf dem Gebiet der amorphen Kohlenstoffschichten wurden bislang sehr viele Versuchsszenarien realisiert und auch von Forschungsergebnissen ausgehend diverse Versuchsparameter und -materialien wie beispielsweise unterschiedliche Kohlenstoffquellen (Kohlenstoff enthaltende flüssige Phase), Substrat- und Gegenelektrodenmaterialien, Temperaturen, Elektrodenabstände und Spannungen (potentiostatische Regelung) untersucht. Einen Überblick darüber bieten die im Anhang dargestellten Tabelle 52 bis Tabelle 58. Hierbei veranschaulichen Tabelle 52 bis Tabelle 56 die Abscheidung von nicht dotierten amorphen Kohlenstoffschichten, sortiert nach den verwendeten Kohlenstoffquellen Dimethylformamid (Tabelle 52), Acetonitril (Tabelle 53), Methanol (Tabelle 54) und Ethanol (Tabelle 55) sowie den restlichen Kohlenstoffquellen zusammengefasst mit der letzten Tabelle (Tabelle 56). Mit der Verwendung von Acetonitril (Tabelle 53) besteht daneben auch die Möglichkeit stickstoffdotierte amorphe Kohlenstoffschichten herzustellen, was auf die funktionelle Nitrilgruppe zurückzuführen ist. Einen Überblick über Forschungsarbeiten zur Erzielung dotierter amorpher Kohlenstoffschichten mittels modifizierter Kohlenstoffquellen liefern Tabelle 57 und Tabelle 58.

Es lässt sich ableiten, dass eine Vielzahl an Kombinationen aus Kohlenstoffquellen und Substratmaterialien untersucht wurde, allen voran die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus Methanol auf Silicium. Forschungsergebnisse aus vergleichenden

Abscheidungen von verschiedenen Kohlenstoffquellen und Substratmaterialien haben ergeben, dass sowohl die Kohlenstoffquelle als auch das Substratmaterial zwei wesentliche, die Abscheidung beeinflussende Parameter sind [Zhu 2003, Guo 2002]. Bei allen Untersuchungen, womöglich bis auf eine [Wang 1996], wurde für jeden Beschichtungsversuch ein frisches, ungebrauchtes Volumen der Kohlenstoffquelle eingesetzt, um identische Ausgangsbedingungen zu gewährleisten. Denn anders als Elektrolyte unterlägen die kovalenten Bindungen der zumeist als Kohlenstoffquelle verwendeten organischen Lösemittel in Folge der Elektrolysereaktionen diversen Bindungsbrechungen. Dadurch würden sich Zwischenprodukte ausbilden, welche unter anderen auch Rekombinationsreaktionen miteinander eingehen könnten [Izake 2005], und es käme zu einer Veränderung in der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle (Abschnitt 4.2.6).

Weitere, sich auf den Abscheideprozess und die Schichtabscheidung auswirkende Größen sind die Spannung [Yan 2004b, Zhu 2003, Guo 2000b] und die Spannungsform [Sirk 2008, Aublanc 2001], der Elektrodenabstand [He 2011a, Guo 2000a], die Prozesstemperatur [Lim 2003, Guo 2000a] sowie das Gegen- elektroden- [He 2011a] und das Reaktionsgefäßmaterial [He 2011a+b].

Demnach erweist sich die elektrochemische Prozesstechnik als ein komplexes und von mehreren Faktoren abhängiges Verfahren zur Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten. Zudem beeinflussen sich die Größen gegenseitig und jede spezifische Parameterzusammenstellung führt zu unterschiedlichen Abscheide- und Schichtcharakteristika. Aus diesem Grund sind

allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten nur bedingt formulierbar und vielmehr muss jedes System für sich betrachtet werden.

Abschließend stellt sich die Frage, warum nach nunmehr 20 Jahren Forschungsarbeit auf dem Gebiet der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten sich dieses Verfahren, auch als Alternative zu den aus der Gasphase abgeschiedenen Verfahren und trotz der veröffentlichten gelungenen Abscheideerfolge dennoch nicht etablieren konnte.

Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit sind dafür die unzureichende Schichtqualität sowie die zu geringen Abscheidegeschwindigkeiten hauptverantwortlich. Darüber hinaus besteht weiterhin ein erhebliches grundsätzliches Know-how-Defizit und die Hintergründe der während des Beschichtungsvorgangs ablaufenden Reaktionen und Mechanismen sowohl innerhalb der Kohlenstoffquelle als auch die Abscheidung betreffend sind bis heute [Tsukada 2012] nicht gänzlich bekannt und geklärt. Durch den unzureichenden Kenntnisstand lässt sich ein solcher Prozess lediglich bedingt steuern und eine gezielte Einstellung von Schichtzusammensetzungen und in letzter Konsequenz der Schichteigenschaften ist demnach kaum durchführbar. Zusätzlich verkompliziert wird dies durch die Substratmaterialspezifität. Entsprechend ist verständlich, dass die dahingehend mangelnde Prozesskontrolle ein wesentliches Manko in der Einführung der Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten über elektrochemische Verfahren darstellt.

Dies gilt insbesondere dann, wenn mit der Gasphasenabscheidung ein Verfahren zur Verfügung steht, bei dem durch vorsätzliche Änderung der Prozessparameter resultierende Veränderungen in der Schichtzusammensetzung auf jedem dem Verfahren

zugänglichem Substratmaterial gleichermaßen gezielt eingestellt werden können.

Neustellungsmerkmale der vorliegenden Arbeit

Anspruch der Dissertation war es, zumeist neue Substratmaterialien hinsichtlich ihrer Beschichtbarkeit durch amorphe Kohlenstoffschichten aus bekannten und bewährten Kohlenstoffquellen zu untersuchen. Da in einem Anwendungsfall das Substratmaterial maßgebend ist und das Abscheideergebnis darüber hinaus von der eingesetzten Kohlenstoffquelle abhängt, sind bereits diese beiden Faktoren kritische Kombinationsgrößen.

Tabelle 2: Die dem Stand der Technik (ohne Anspruch auf Vollständigkeit, Stand: 08/2012) sowie der im Rahmen dieser Arbeit entsprechenden Untersuchungskombinationen im Bereich der elektrochemischen Abscheidung

Kohlenstoffquelle	Substratmaterial																
	Silicium	leitendes Glas	Titan	Aluminium	GG15-Stahl	Baustahl 1.0718	Edelstahl 1.4301	Edelstahl 1.4305	Edelstahl 1.4404	Wolfram	Kupfer	Gold	Nickel	Cobalt	Molybdän	Messing	Eisen
N,N-Dimethylformamid	x	x	x	x													
Acetonitril	x	x	x	x													
Methanol	x	x	x	x	x		x		x								
Ethanol	x	x	x	x						x	x						
Dimethylsulfoxid	x			x	x		x						x				
Aceton (+ Dicyandiamid)	x	(x)															
Isopropanol	x						x										
Tetrahydrofuran, Ethylenglykol, Glycerin	x																
Nitromethan		x															
Essigsäure	x	x															
Armeisensäure		x															
flüssiges Ammoniak							x				x	x	x	x	x	x	x
Natriumchlorid und Hexan	x																
Acrylnitril	x																

Vor diesem Hintergrund, und unter Einbezug von Tabelle 52 bis Tabelle 58 im Anhang, liefert Tabelle 2 eine auf lediglich diese beiden Parameter reduzierte Übersicht der bereits getesteten

Kombinationen („x“) und enthält darüber hinaus die dieser Arbeit zugrunde liegenden Materialpaarungen in farblich grüner Unterlegung.

Somit wurden Untersuchungen aus N,N-Dimethylformamid, Acetonitril und Methanol auf den bis dato nicht betrachteten Substratwerkstoffen Baustahl 1.0718 und Edelstahl 1.4305 vorgenommen sowie auf Titan. Neben der Darstellung der erzielten Beschichtungsergebnisse war die Ausarbeitung ableitbarer Prozessspezifitäten und Parameterzusammenhänge weiterer wesentlicher Bestandteil.

Weiteres Neustellungsmerkmal war die Beschichtung von Substraten fernab der grundsätzlich in der Literatur dokumentierten Dimensionen von durchschnittlich 3 cm^2 (Abschnitt 4.5). Hierdurch wurde ausgearbeitet, ob und inwiefern Beschichtungen auf größeren Bauteilen realisierbar sind. Aus diesem Grund kamen Probekörper mit einer zu beschichtenden Substratoberfläche von $12,6 \text{ cm}^2$ zum Einsatz. Die verwendete zylindrische Form mit einer Länge von 40 mm und einem Durchmesser von 10 mm ermöglichte zeitgleich die Untersuchung der Schichtverteilung (Zusammensetzung und Dicke).

Zudem wurde vor dem Hintergrund der Wirtschaftlichkeit und Handhabbarkeit des Beschichtungsverfahrens der Anspruch formuliert, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem dasselbe Volumen einer Kohlenstoffquelle über einen längeren Zeitraum zum Einsatz kommen und somit die Standzeit erhöht werden konnte. Auch dieser Ansatz ist in seiner Form neuartig.

Da eine solche Vorgehensweise eine Veränderung in der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle innerhalb einer Versuchs-

reihe und damit unterschiedliche Ausgangsbedingungen für jeden Beschichtungsversuch bedeutet, konnten ebenso entsprechende Auswirkungen auf die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten erarbeitet werden.

Aus den damit einhergehenden, auch die Reproduzierbarkeit des Beschichtungsverfahrens betreffenden Erkenntnissen ließ sich darüber hinaus eine kritische Betrachtung der hinsichtlich der Schichtbildungstheorie bestehenden Thesen ableiten.

Vor dem Hintergrund weiterer Einsparpotentiale kamen erstmalig Kohlenstoffquellen geringer Chemikalienreinheit zum Einsatz.

Durch neue Erkenntnisse trugen die erzielten Untersuchungsergebnisse in Zusammenhang mit der versuchsbegleitenden Erhebung von Parameterdaten ebenso zu einer kritischen Auseinandersetzung mit gängig angenommenen Interpretationen von Stromwertverläufen bei.

Zusätzlich konnten in Zusammenhang mit dem speziell für diese Arbeit realisierten experimentellen Aufbau wesentliche Aspekte der Prozessführung nachvollzogen werden. Dies ermöglichte eine realistische Einschätzung der mit den Anlagenkomponenten einhergehenden Prozesskontrolle, worauf in der Literatur bis dahin wenn überhaupt, dann lediglich unwesentlich eingegangen wurde (Abschnitt 4.4).

4 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten durch elektrochemische Prozesse aus flüssigen Phasen

Innerhalb dieses Abschnitts werden in einem ersten Schritt die den Schichtbildungsmechanismus betreffenden Thesen hergeleitet und dargestellt.

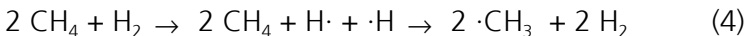
Die auf den Abscheidungsprozess und die Schichtcharakteristika wirkenden Größen werden anschließend nacheinander charakterisiert. Anhand einer detaillierten Auswertung von dahingehend veröffentlichten Erkenntnissen werden Bewertungsgrundlagen für potentielle Auswahlkriterien von Kohlenstoffquelle (Kohlenstoff enthaltende flüssige Phase), Substratmaterial, Abscheidungsparameter und Material- sowie Anlagenkomponenten geschaffen.

4.1 Schichtbildungsmechanismus

Nach wie vor ist der Mechanismus zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus flüssigen Phasen weder gänzlich noch eindeutig bekannt, weshalb beispielsweise auch keine allgemein gültige Modellierung vorliegt [Tsukada 2012]. Jedoch ist die Kenntnis darüber, welche Reaktionen und Vorgänge während des Beschichtungsvorgangs ablaufen unerlässlich wenn es darum geht eine gezielte Schichtzusammensetzung reproduzierbar herzustellen. Dieses Grundlagenwissen ist auch Voraussetzung dafür, dass weiterhin ein Verständnis darüber aufgebaut werden kann, ob und inwiefern entsprechende Prozessparameterinstellungen die resultierenden Schichtzusammensetzungen, -strukturen und letztendlich -eigenschaften zuverlässig und reproduzierbar beeinflussen können.

Innerhalb der letzten Jahre wurden mit vielen Veröffentlichungen über die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten auch die denkbar ablaufenden Reaktionsvorgänge und Abscheidemechanismen diskutiert. Es entstanden viele Ausführungen von Szenarien infolge verschiedener verwendeter Kohlenstoffquellen und Substratmaterialien sowie unterschiedlicher Polarisierung (kathodisch oder anodisch) der Elektroden und bestimmter Beobachtungen wie Gasentwicklungen. Doch das Grundkonzept, auf das die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten zurückzuführen ist, deckt sich in jeder Ausführung.

Hintergrund sind die bei der Gasphasenabscheidung von Kohlenstoffschichten ablaufenden Reaktionen, wie sie anhand einer Beispielreaktion in Gleichung (4) dargestellt sind. Der Beschichtungsprozess läuft bevorzugt plasma-unterstützt chemisch in einer Vakuumkammer ab, wobei die Gasphase durch ein Plasma angeregt wird. Ausgehend von Methan (CH_4) und Wasserstoff (H_2) als Prozessgasen kommt es in einem ersten Schritt zur Spaltung des Wasserstoffmoleküls in atomaren Wasserstoff ($\text{H}\cdot$). Dieser reagiert anschließend mit jeweils einem der Wasserstoffatome des Methans ab, wodurch zwei Methylradikale ($\text{CH}_3\cdot$, verfügen über ein ungepaartes, freies Elektron „ \cdot “) entstehen.



Abschließend gehen die Methylradikale auf das Substrat über und bilden durch mindestens eine „chemische Oberflächenreaktion“ [Dzur 2011] die Kohlenstoffschicht aus.

Ausgehend davon wird angenommen, dass auch bei der Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus elektrochemi-

schen Prozessen die aus entsprechenden Kohlenstoffquellen zu erhaltenden Methylradikale oder Methyl(kat)ionen maßgeblich zur Schichtbildung beitragen [Zeng 2008, Yan 2004a+b, Zhu 2003, Fu 2000a, Guo 2000a].

Die nachfolgenden Unterabschnitte liefern einen umfassenden Überblick über bestehende Hypothesen und Hintergründe zu im Rahmen der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten ablaufenden Reaktionsvorgängen. In Anbetracht der Tatsache, dass die meisten und vor allem die in dieser Arbeit eingesetzten methylgruppenhaltigen Kohlenstoffquellen reine organische Lösemittel sind, wird im Nachfolgenden auch nur auf die darauf ausgelegten Theorien eingegangen.

4.1.1 Polarisation

In Lösemitteln liegen neutrale Moleküle vor, wodurch keine für eine elektrolytische Schichtabscheidung benötigten Ionen zur Verfügung stehen. Entsprechend sind Lösemittel nicht oder nur gering leitfähig. Dennoch ist es möglich, Ionen entsprechend eines Polarisationsreaktionsmechanismus [He 2005, Zhu 2003] zu erzeugen, welche dann Oberflächenreaktionen durchlaufen und infolgedessen zur Schichtausbildung führen [Zhu 2003, Yan 2004b].

Unter Polarisation P [C/m^2] wird die Stärke eines Dipolmoments in einem dielektrischen Material verstanden, welche definiert werden kann durch [Dilger 2011]:

$$P = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot E \quad (5)$$

mit: ϵ_0 - Elektrische Feldkonstante [$C/(Vm)$], ϵ_r - Relative Permittivität [-],
 E - Elektrische Feldstärke [V/m]

Die relative Permittivität ϵ_r eines Materials ist als das Verhältnis seiner Permittivität ϵ [C/(Vm)], und damit seiner Durchlässigkeit für elektrische Felder, zu derjenigen des Vakuums (elektrische Feldkonstante ϵ_0) definiert. Der Betrag der elektrischen Feldstärke kann infolge der dieser Arbeit zugrunde liegenden Elektrodenanordnung (parallel, ideale Kondensatorbedingungen [Zhu 2003]), wodurch das elektrische Feld als annähernd homogen betrachtet wird, vereinfacht als das Verhältnis von Spannung U [V] zu Elektrodenabstand d [m] ($E = U / d$) verstanden werden. Demnach ist die Polarisierung umso größer, je höher die Permittivität des Lösemittels und/oder die elektrische Feldstärke durch erhöhte Spannungen und/oder einen verringerten Elektrodenabstand sind.

Im vorliegenden Fall spielen zwei Polarisationsmechanismen zur letztendlich induzierten Bindungsbrechung und Ionenerzeugung eine wesentliche Rolle – die Verschiebungs- und die Orientierungspolarisation.

Unter Verschiebungspolarisation wird die durch ein elektrisches Feld induzierte Verschiebung der Elektronen eines Atoms oder Moleküls und somit auch der Ladungsschwerpunkte verstanden. Diese Art der Polarisierung bewirkt ein induziertes Dipolmoment, welcher Stoffe in einem elektrischen Feld grundsätzlich unterliegen, unabhängig davon, ob sie über ein permanentes Dipolmoment verfügen oder nicht. Ausgehend von unpolaren Atomen oder Molekülen wurde vor diesem Hintergrund über die Clausius-Mosotti-Gleichung die molare Polarisierung P_{mol} [m^3/mol] in entsprechendem Zusammenhang eingeführt [Dilger 2011]:

$$P_{\text{mol}} \equiv \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha \quad (6)$$

mit: M - Molare Masse [kg/mol], N_A - Avogadrokonstante [mol⁻¹],
 ρ - Dichte [kg/m³], α - Elektrische Polarisierbarkeit [(Cm²)/V]

Die Polarisierbarkeit α ist ein Maß für die Verschiebbarkeit von positiver relativ zu negativer Ladung in einem Atom oder Molekül in einem elektrischen Feld. Verfügt ein eingesetztes Lösemittel über eine höhere Polarisierbarkeit, dann lässt sich ein Dipolmoment umso leichter durch ein elektrisches Feld induzieren. Die Polarisierbarkeit kann verstanden werden als [Dilger 2011]:

$$\alpha = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \frac{M}{N_A \cdot \rho} \quad (7)$$

Demnach korreliert die Polarisierbarkeit mit der Permittivität. Auch wenn eine Polarisation durch induzierte Dipolmomente unpolarer Moleküle hervorgerufen werden kann, sind permanente Dipolmomente wesentlich größer und entsprechend verstärken polare Moleküle die Polarisation durch zusätzliche Ausrichtung der Dipole in einem elektrischen Feld [Dilger 2011]. Diese Art der Polarisation wird als Orientierungspolarisation bezeichnet. Vor diesem Hintergrund wurde Gleichung (6) unter Berücksichtigung des permanenten Dipolmoments μ [Cm] von Debye wie folgt abgeleitet [Dilger 2011]:

$$P_{\text{mol}} \equiv \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 \cdot k \cdot T} \right) \quad (8)$$

mit: k - Boltzmannkonstante [(CV)/K], T - Temperatur [K]

Da das permanente Dipolmoment als Quadrat in die Gleichung eingeht, wird die Polarisation davon signifikant beeinflusst.

Die Orientierungspolarisation ist zudem anders als die Verschiebungspolarisation temperaturabhängig. Bei hochfrequenten Än-

derungen des elektrischen Feldes allerdings lässt sich diese aufgrund der Trägheit der Dipole nicht mehr beobachten.

Somit ist es von Vorteil, wenn die für die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten zwingend kohlenstoffhaltigen Lösemittel über polare Atombindungen verfügen, bei denen bereits im Grundzustand der positive nicht mit dem negativen Ladungsschwerpunkt zusammenfällt.

4.1.2 Bindungsbrechung

Polare Lösemittel entsprechend des zuvor formulierten Anspruchs sind beispielsweise das in dieser Arbeit eingesetzte Methanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$), Acetonitril ($\text{CH}_3\text{-CN}$) und N,N-Dimethylformamid [$(\text{CH}_3)_2\text{-NCHO}$]. Zur Verallgemeinerung werden die Moleküle als $\text{CH}_3\text{-M}$ beziehungsweise $(\text{CH}_3)_2\text{-M}$ gekennzeichnet [Manhabosco 2009, Zhu 2003, Fu 2000a, Cao 2000a].

Das permanente Dipolmoment kennzeichnet die Polarität (eines polaren Moleküls), welche durch die unterschiedliche Elektronegativität der an der Bindung beteiligten Atome hervorgerufen wird (Abschnitt 4.2.3). Dadurch kommt es im Rahmen der polaren Bindung zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Bindungselektronen. Bei den vorgestellten Lösemitteln verteilt sich die Ladung entsprechend der Elektronegativitäten dermaßen über das Molekül, dass die an die negativ polarisierte (δ^-) Restgruppe „M“ (mit dem elektronegativeren Atom) gebundenen Kohlenstoffatome positiv polarisiert (δ^+) vorliegen. Die Molekülsituation lässt sich dann darstellen als $\text{CH}_3^{\delta+} - \text{M}^{\delta-}$ [He 2005, Yan 2004b, Fu 2000a].

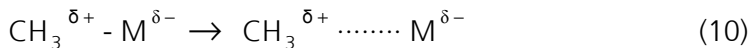
Zudem handelt es sich bei der dargestellten Bindung zwischen der Methyl- und der Restgruppe ebenfalls um die in dem jeweiligen Molekül auftretende schwächste Bindung. Demnach kommt es hier bevorzugt zu den zuvor sowie nachfolgend beschriebenen Effekten [Zhu 2003].

Durch eine zunehmende Polarisierung erhöht sich das Dipolmoment μ [Guo 2000a] und der Abstand der Ladungsschwerpunkte a vergrößert sich [Manhabosco 2009, He 2005, Zhu 2003] gemäß [Beyer 1998]:

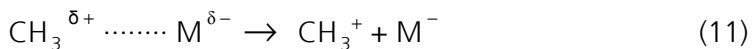
$$\mu = e \cdot a \quad (9)$$

mit: e - Ladung [C], a - Abstand der Ladungsschwerpunkte [m]

Die Molekülsituation der sich zunehmend voneinander distanzierenden Molekülbestandteile kann wie folgt dargestellt werden [Manhabosco 2009, He 2005, Zhu 2003]:



In letzter Konsequenz kommt es zum Bruch der Bindung und damit zu einer völligen Aufspaltung in Ionen (Heterolyse) [Beyer 1998, He 2005, Yan 2004a, Guo 2001]:



Die CH_3^+ -Ionen (Methylkationen) können nun an der Kathode reduziert werden und im Rahmen diverser (Oberflächen-) Reaktionen die amorphe Kohlenstoffschicht ausbilden [Huang 2011].

Bis dato liegen verschiedene Meinungen über Zeitpunkt der Teilchenwanderung und der Bindungsbrechung vor.

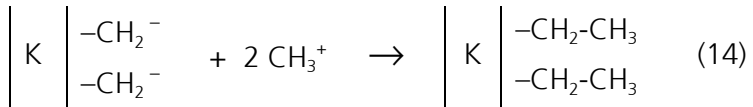
Ein Teil der Wissenschaftler beschreibt, dass die Wanderung zu den Elektroden stattfindet, noch während eine (polarisierte) Bin-

derung vorliegt [Manhabosco 2009, He 2005, Fu 2000a, Cao 2000a, Fu 1999a, Cai 1999]. Das bedeutet, dass bereits das Gesamtmolekül $\text{CH}_3^{\delta+} \cdots \text{M}^{\delta-}$ zur Kathode beziehungsweise Anode wandert. Lediglich in einer Literaturstelle [He 2005] wird angeführt, dass durch eine solche Annahme das Molekül durch die noch gebundenen Gegenladungen in beide Elektrodenrichtungen zu wandern bestrebt ist – einerseits durch die entsprechend ihrer positiven Teilladung vorliegenden Methylkationen ($\text{CH}_3^{\delta+}$) zur Kathode, andererseits aufgrund des gemäß seiner negativen Teilladung vorliegende Anions ($\text{M}^{\delta-}$) zur Anode. In jedem Fall wird von einer Bindungsbrechung erst im Anschluss an eine Elektroden-, vornehmlich Kathodenwanderung ausgegangen. Ein anderer Teil der Wissenschaftler hingegen beschreibt die Brechung der Bindung gänzlich gegensätzlich als einen der elektrodengerichteten Bewegung vorangehenden Prozess [Wan 2010, Wan 2009b, Zeng 2008, Yan 2004a+b].

4.1.3 Elektrodenreaktionen

Um auf die, die Methylkationen reduzierenden und demnach schichtbildenden Kathodenreaktionen zu sprechen zu kommen sei angeführt, dass die Aussagen darüber, welche Reaktionen nun genau an der Kathode ablaufen, überwiegend unpräzise und verallgemeinernd gewählt sind. Ursache hierfür ist, dass die ablaufenden Reaktionen nur unvollständig aufgeklärt sind. Zudem ist nicht bekannt, welche resultierenden Verbindungen aus der polarisierten Kohlenstoffquelle letztendlich tatsächlich und inwiefern an diesen Reaktionen beteiligt sind. Eine an der Kathode (K) stattfindende potentielle Schichtbildungsreaktion

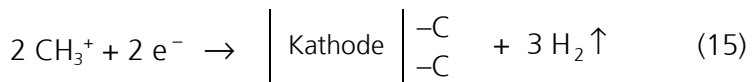
könnte wie folgt ablaufen (nach [Tsukada 2012, Sreejith 2005b, Sun 2000]):



Fortschreitend muss es hierbei nicht unbedingt nur zu einer linearen Kettenverlängerung kommen [Tsukada 2012]. Durch das Ersetzen von Wasserstoff an einer anderen als der die Kette abschließenden Position können auch Verzweigungen und Vernetzungen [Sreejith 2005b] in der sich durch Einbau von Methylkationen ausbildenden Kohlenstoffschicht entstehen. Die abgespaltenen Wasserstoffkationen (H^+) in Gleichung (13) werden unter Umständen an der Kathode zu Wasserstoffgas (H_2) reduziert.

Analog laufen die Reaktionsschritte mit Radikalen (Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten, freien Elektron) anstelle von Ionen (elektrisch geladene Atome oder Moleküle) ab.

Ausgehend von Gleichung (12) kann sich die Monolage der Schicht durch fortschreitende Abreaktion der Wasserstoffatome in letzter Konsequenz auch entsprechend [He 2005]



ausbilden, wobei die dargestellte Reaktion beinhaltet, dass der Wasserstoff gänzlich abreagiert und zu wasserstofffreien Kohlenstoffschichten führt. Abbildung 7 und Gleichung (23) in Abschnitt 4.1.4 stellen den Dehydrierungsprozess schrittweise dar.

Der Vollständigkeit halber wird an dieser Stelle auf die Ausbildung einer amorphen Kohlenstoffschicht aus anodischen Reaktionsvorgängen eingegangen. Dies gilt nicht nur für gänzlich andere Kohlenstoffquellen wie beispielsweise Acetylen (C_2H_2) in Ammoniak (NH_3) [Novikov 1997b], wobei davon ausgegangen wird, dass im Anschluss an eine Dissoziation, aus der die schichtrelevanten Ionen als Anionen hervorgehen (16), eine amorphe Kohlenstoffschicht entsprechend einer an der Anode ablaufenden Oxidationsreaktion resultiert (17):



Auch aus den hier beschriebenen methylgruppenhaltigen organischen Lösemitteln wurden Untersuchungen zur Abscheidung auf anodisch elektrodenpolarisierten Substraten durchgeführt. Im Falle von Methanol beispielsweise wird davon ausgegangen, dass neben der zuvor verallgemeinernd angeführten Bindungsbrechung [Huang 2011] entsprechend



das Molekül ebenfalls folgende Reaktionen



durchlaufen kann [Li 2012] und eine denkbare Schichtabscheidungsreaktion an der Anode durch entsprechende Oxidation der methylgruppenhaltigen Anionen abläuft.

Zudem wird bei N,N-Dimethylformamid und Acetonitril durch das enthaltene Stickstoffatom die Ausbildung von stickstoffdotierten amorphen Kohlenstoffschichten erwartet. Dies konnte bei N,N-Dimethylformamid nicht bestätigt werden [Wang 2000], bei Acetonitril allerdings konnte eine entsprechende Schicht durch Oxidationsreaktionen auf der Anode nachweisbar abgeschieden werden [Sreejith 2005a] gemäß [Sun 1999a, Fu 1999a+b]:



Durch seine chemische Struktur ermöglicht Acetonitril die Ausbildung von sowohl Methylkationen als auch Nitrilanionen. Somit lassen sich zeitgleich amorphe Kohlenstoffschichten an der Kathode sowie stickstoffdotierte amorphe Kohlenstoffschichten an der Anode abscheiden [Fu 1999a+b].

Bei dieser Arbeit wird hinsichtlich der gewählten methylgruppenhaltigen polaren organischen Lösemittel von an der Kathode ablaufenden Schichtbildungsreaktionen entsprechend Gleichungen (10) bis (15) ausgegangen, sodass für weiterführende Betrachtungen diese Vorgänge zugrunde gelegt werden.

4.1.4 Dehydrierungsmodelle

Der Wasserstoffgehalt in der Schicht ist unter anderem ein wesentlicher, die Schichtstruktur und -eigenschaften bestimmender Faktor. He et al. [He 2005] haben diesbezüglich und basierend

auf den Ergebnissen ihrer Forschungsarbeit zwei potentiell ablaufende Dehydrierungsprozesse modelliert. Bei den Untersuchungsergebnissen der getesteten Kombinationen aus den beiden Substratmaterialien Silicium und leitfähiges Glas mit den drei Kohlenstoffquellen Acetonitril, N,N-Dimethylformamid und Methanol resultierten in allen Fällen bis auf die Silicium/Methanol-Interaktion wasserstoffhaltige Schichten. Unter Einbezug aufgenommener Strom-Zeit-Kurven und der Auseinandersetzung mit der chemischen Struktur der verwendeten Quellen kamen die Wissenschaftler zu dem Fazit, dass der potentielle Wasserstoffeinbau in eine Schicht mit der vorherrschenden Reaktionsgeschwindigkeit sowie vorhandenen Hydroxylgruppen begründet werden kann [He 2005].

Ein sich im Rahmen des mit Gleichungen (12) aus Abschnitt 4.1.3 dargestellten Reaktionsmechanismus bewegender Prozess der Schichtdehydrierung kann schrittweise entsprechend Abbildung 7 ablaufen.

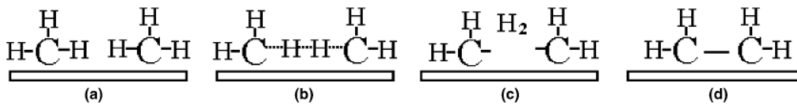
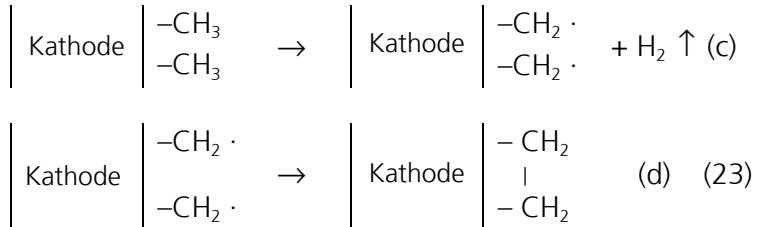


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines denkbaren Dehydrierungsprozesses [He 2005]

Nachdem die Methylgruppen auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert sind (a), bilden sich Wasserstoffbindungen unter Abschwächung der zugehörigen C-H-Bindungen aus (b). Als Konsequenz resultiert Wasserstoffgas, das von der Oberfläche desorbiert wird (c), wodurch sich an der „Wasserstofffehlstelle“

infolge der ungepaarten, freien Elektronen („·“) C-C-Bindungen ausbilden können (d):

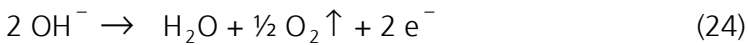


Sofern dieser Prozess fortschreitet, werden wasserstofffreie Kohlenstoffschichten entsprechend Gleichung (15), Abschnitt 4.1.3 erhalten.

Die Ausführung dieser Reaktionsschritte bedarf bestimmter Reaktionszeiten. Demnach kann ein vergleichsweise langsam ablaufender Stofftransport eine vollständige Dehydrierung begünstigen, denn noch bevor weitere Methylgruppen zur Ausbildung einer weiteren Schichtlage an die Kathode antransportiert werden, ist der Wasserstoff bereits adsorbierter Methylgruppen komplett abreagiert und es resultieren wasserstofffreie Kohlenstoffschichten.

Im Gegensatz dazu führt ein schneller Stofftransport dazu, dass weitere Methylgruppen die Kathode derart zügig erreichen, dass die Dehydrierung einer sich aufbauenden Schichtlage noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Die sich noch in der Struktur befindlichen Wasserstoffatome werden demnach durch die Ausbildung der nächsten Schichtlage in die Matrix der Kohlenstoffschicht eingeschlossen und es entstehen wasserstoffhaltige Schichten [He 2005].

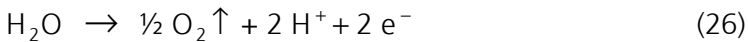
Darüber hinaus können auch Hydroxylgruppen innerhalb der chemischen Struktur der Kohlenstoffquelle Einfluss auf den Wasserstoffeinbau in die Kohlenstoffschicht nehmen, was folgend beispielhaft mit Methanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) demonstriert wird. Dieses liegt nach der heterolytischen Spaltung in Form von CH_3^+ - und OH^- -Ionen vor, wobei die Hydroxylgruppen wie folgt an der Anode oxidiert werden:



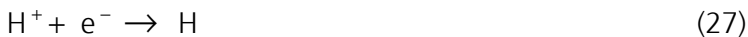
Das Wassermolekül wiederum kann infolge der angelegten Spannung polarisiert werden und es bilden sich entsprechend der Hydrolysereaktion unter anderem Wasserstoffionen gemäß [He 2005]:



Zudem wäre denkbar, dass das Wasser an der Anode direkt weiteroxidiert wird gemäß



und auf diesem Wege ebenfalls Wasserstoffkationen ausbildet. In einem weiteren Schritt wandern die Kationen zur Kathode und werden dort entsprechend



zu atomarem Wasserstoff reduziert. Durch den zusätzlich vorhandenen Wasserstoff könnte der innerhalb der Methylgruppen restgebundene Wasserstoff dann in einem ergänzenden Dehydrierungsverfahren gemäß Abbildung 8 abreagieren und ebenso zur Ausbildung wasserstofffreier Kohlenstoffschichten beitragen.

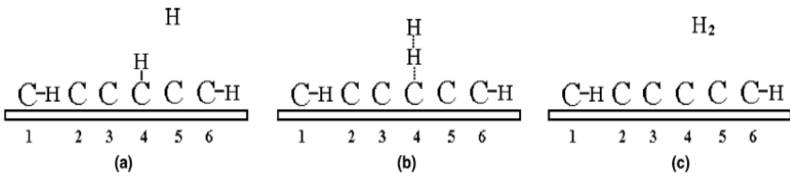


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines denkbaren Dehydrierungsprozesses mittels zusätzlichen Wasserstoffs [He 2005]

Damit lässt sich die Auswirkung von Hydroxylgruppen auf einen Dehydrierungsprozess auf die damit einhergehende Bereitstellung von zusätzlichem Wasserstoff zurückführen. Dieser bildet sich infolge von Wasserreaktionen (Gleichung (25) bis (27)) und das Wasser tritt lediglich als Oxidationsprodukt der Hydroxylgruppen in Erscheinung (24). Bei einer entsprechenden Argumentation sollte allerdings beachtet werden, dass die Bereitstellung von Wasser auch alternativ erfolgen kann und keinerlei Hydroxylgruppen bedarf. Prinzipiell alle in der Literatur beschriebenen Lösemittel weisen Analysenreinheit auf, was stets einen darin vorhandenen Wasseranteil mit einschließt. Eine Trocknung der Lösemittel zur Beseitigung des Wassers wird nirgends erwähnt. Demnach ist davon auszugehen, dass Wasser grundsätzlich immer von vornherein zur Verfügung steht und Gleichungen (25) bis (27) auch bedingungslos ablaufen können.

Ein auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen begründeter und auf deren Einfluss zurückgeführter Dehydrierungsprozess sollte demzufolge stets unter Vorbehalt betrachtet werden.

Daneben formulierten Aublanc et al. [Aublanc 2001] sowie Novikov und Dymont [Novikov 1997b] ähnliche und weitere potentielle Dehydrierungsprozesse im Hinblick auf die elektrochemi-

sche Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus Ammoniumacetat in Essigsäure sowie Acetylen in Ammoniak.

Auch die Arbeitsergebnisse von He [He 2011a] bekräftigen die zweite angeführte Dehydrierungstheorie von He et al. [He 2005], indem unter Verwendung von Ethanol und Wasser als Kohlenstoffquelle, mit steigendem Wassergehalt der Anteil an gebundenem Wasserstoff in der Schicht, ebenso wie der sp^3 -C-Anteil, abnahm. Dem entgegen steht, dass Yan et al. [Yan 2004b] durch zusätzlichen Wasserstoff und aus Methanol auf Silicium keine dadurch zunehmend wasserstofffreien Schichten beobachten konnten. Zudem formulierten Sreejith, Nuwad und Pillai [Sreejith 2005a], dass bei der anodischen Abscheidung von CN_x -Schichten aus Acetonitril diese wasserstoffhaltig resultieren. Verantwortlich dafür seien Wasserstoffkationen und/oder -radikale, welche grundsätzlich wichtig für die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten sind und den Einbau von Wasserstoff in die Schicht ermöglichen.

Somit können auch hier keine die potentiellen Dehydrierungsprozesse allgemein gültig betreffenden Theorien formuliert werden. Die dargestellten Ausführungen sollten als Denkansatz und potentielle Mechanismen gesehen werden.

4.1.5 Fazit

Die obigen Ausführungen weisen darauf hin, dass es sich bei der Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten um einen alles andere als trivialen Reaktions- und Abscheidemechanismus handelt. Die Gleichungen (24) bis (27) deuten an, dass mit der elektrochemischen Abscheidung Nebenreaktionen ablaufen können, die indirekt oder direkt Einfluss auf die Ausbildung der amorphen

Kohlenstoffschicht nehmen. Die dargestellte Bildung von Wasser, welches von den Wissenschaftlern durch gaschromatographische Untersuchungen einer mehrstündig betriebenen Kohlenstoffquelle eindeutig nachgewiesen werden konnte [He 2005], stellt hierbei einen noch simplen und nachvollziehbaren Reaktionsschritt dar. Abschnitt 4.2.6 befasst sich in diesem Zusammenhang mit einigen weiteren und komplexeren Ausführungen.

Nach wie vor herrscht die einheitliche Überzeugung, dass innerhalb von organischen Lösemitteln als Kohlenstoffquellen die für die Ausbildung der amorphen Kohlenstoffschicht erforderlichen Ionen und/oder Radikale über Polarisation und Ionisation erhalten werden können [Tsukada 2012, Li 2012, Huang 2011, Wan 2010, Fu 2000a]. Dennoch sind bis heute die detaillierten Mechanismen weder ganzheitlich erfasst noch nachvollzogen, so dass auch nicht mit Gewissheit behauptet werden kann, dass die in den wissenschaftlichen Texten veröffentlichten Darstellungen allein der Realität entsprechen.

Mit verantwortlich dafür sind sicherlich auch die stark von der Kohlenstoffquelle abhängigen, spezifischen Gegebenheiten. Doch auch das Substratmaterial spielt nicht zuletzt eine entscheidende Rolle bei der elektrochemischen Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten. Darüber hinaus beeinflussen eine Reihe weiterer Faktoren den Schichtaufbau. Die dementsprechende Thematik ist derart umfangreich, dass für die Auseinandersetzung mit den Einflussfaktoren eigene Abschnitte, welche im Anschluss folgen, formuliert wurden.

4.2 Einfluss der Kohlenstoffquelle im Elektrolyten

In der Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen erweist sich die zum Einsatz kommende Flüssigphase als eine Schlüsselgröße, welche infolge der Bereitstellung von Kohlenstoff als Kohlenstoffquelle bezeichnet wird. Doch nicht einzig das Vorhandensein von Kohlenstoff kann als Grundvoraussetzung zum Einsatz als geeignete Kohlenstoffquelle gesehen werden – weitere chemische und physikalische Charakteristika fließen in die Bewertung mit ein und werden folgend vorgestellt.

4.2.1 Kohlenstoff

Bei der Abscheidung aus elektrochemischen Prozessen wird davon ausgegangen, dass die aus entsprechenden Kohlenstoffquellen zu erhaltenden Methylradikale und/oder -kationen wesentlich zur Ausbildung von amorphen Kohlenstoffschichten beitragen [Zeng 2008, Yan 2004a+b, Zhu 2003, Fu 2000a, Guo 2000a]. Diese Annahme rührt im Ursprung daher, dass ebenfalls bei der aus der Gasphase abgeschiedenen Kohlenstoffschichten entsprechende Radikale und/oder Ionen maßgeblich in den Schichtaufbau einfließen [Zeng 2008, Yan 2004a, Fu 2000a]. Mit Gleichung (4) wurde bereits eine Beispielreaktion zur Gasphasenabscheidung von Kohlenstoffschichten mittels Methan angeführt. Daneben gibt es weitere Möglichkeiten an einzusetzenden Prozessgasen, wodurch beispielsweise auch Acetylen [Zeng 2008, Yan 2004a, Fu 2000a] direkt als Kohlenstoffquelle für die elektrochemische Kohlenstoffschichtabscheidung übernommen wurde [Sirk 2008, Ray 2004, Chen 2003, Chen 2002, Dymont 2000,

Novikov 1997a+b, Novikov 1996], wenngleich hierbei keine Methylradikale und/oder -kationen vorliegen.

Grundsätzlich sollten die für die Herstellung amorpher Kohlenstoffschichten in Betracht zu ziehenden Kohlenstoffquellen dahingehend beurteilt werden, ob und inwiefern ihre chemische Beschaffenheit die Bereitstellung einer hohen Konzentration an entsprechenden Kohlenwasserstoffresten gewährleisten kann [Gupta 2003]. Eine erste Tendenz lässt sich durch die abnehmende Reaktivität von $\text{CH}_3\cdot$ über $\text{CH}_2\cdot$ zu $\text{CH}\cdot$ -Radikalen [Aublanc 2001] abzeichnen. Zudem liegen Arbeiten vor, welche die Ergebnisse zur elektrochemischen Abscheidung aus methyl- im Vergleich zu ethylgruppenhaltigen Lösemitteln darstellen. So stellte sich heraus, dass aus Kohlenstoffquellen mit Methylgruppen eine merkbar höhere Abscheidegeschwindigkeit zu erzielen war als aus ethylgruppenhaltigen Kohlenstoffquellen [Fu 2000a]. Zudem fanden Wissenschaftler unabhängig voneinander heraus, dass amorphe Kohlenstoffschichten, welche aus methylgruppenhaltigen Kohlenstoffquellen abgeschieden wurden aus überwiegend sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut waren, wohingegen vornehmlich sp^2 -hybridisierte Anteile resultierten, wenn Kohlenstoffquellen mit Ethylgruppen verwendet wurden [Sirk 2008, Zhu 2003, Wang 1997a]. Demnach stellen die methylgruppenhaltigen organischen Lösemittel hinsichtlich der Abscheiderate sowie einer tendenziell eher diamantartigen Schichtstruktur geeignetere Präkursoren als die ethylgruppenhaltigen dar [Fu 2000a]. Entsprechend wurde ebenfalls erarbeitet, dass zwei Methylgruppen innerhalb eines Lösemittelmoleküls das Wachstum einer Kohlenstoffschicht zunehmend beschleunigen, da doppelt so viele aktive Gruppen zur Verfügung stehen [Yan

2004c]. Zu einem ähnlichen Ergebnis ist auch He [He 2011a] gekommen. Beim Vergleich von Methanol (1 C-Atom), Ethanol (2 C-Atome), Aceton und Isopropanol (jeweils 3 C-Atome) als Kohlenstoffquellen, konnte ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffatomanzahl im Ausgangsmolekül und der Abscheiderate ($\text{Rate} \sim X \text{ in } C_x$) festgestellt werden.

Bei einer Beurteilung sollte der übrige Charakter der Kohlenstoffquelle jedoch nicht außer Acht gelassen werden, denn Dimethylsulfoxid $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ beispielsweise verfügt zwar über zwei Methylgruppen, zeitgleich jedoch auch über Schwefel und Sauerstoff ($\text{S}=\text{O}$). Der Einbau dieser beiden Elemente in die Schicht allerdings wirkt sich negativ auf die tribologischen Eigenschaften aus [Zeng 2008].

4.2.2 Wasserstoff

In Zusammenhang mit der Schichtzusammensetzung spielt die Wasserstoffeinlagerung in die Schicht eine wesentliche Rolle und damit auch die innerhalb einer Kohlenstoffquelle vorhandenen Wasserstoffverbindungen [Gupta 2003].

In Abschnitt 4.1.4 wurde der Einfluss im Rahmen des Schichtbildungsmechanismus bereits ausführlich erläutert. Somit bestimmen Wasserstoff und dessen Verbindungen innerhalb der Kohlenstoffquelle die resultierende Zusammensetzung der abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffschicht. Inwiefern die Schichtzusammensetzung betreffende Auswirkungen durch gewisse Umstände tatsächlich hervorgerufen werden, ist allerdings weder eindeutig noch zweifelsfrei belegt und nachgewiesen.

Bekannt ist, dass die in die Bindungsstruktur integrierte Wasserstoffmenge sowohl die Härte als auch die optische Bandlücke

sowie den elektrischen Widerstand bestimmt, während der Gehalt an nicht gebundenem Wasserstoff Rückschluss auf die in der Schicht vorherrschenden Spannungen und die Schichthaftung zum Untergrund zulässt [Paul 2008].

4.2.3 Dipolmoment

Ein weiteres Beurteilungskriterium der Kohlenstoffquelle ist das Dipolmoment, wodurch auf die Ionisierbarkeit der Kohlenstoffquelle geschlossen werden kann [Gupta 2004b, Gupta 2003]. Dies ist von Interesse, da die Kohlenstoffquellen zumeist und vor allem im vorliegenden Fall organische neutrale Lösemittel darstellen. Demnach verfügen diese im Grundzustand weder über die für eine elektrolytische Schichtabscheidung notwendigen Ionen noch über eine signifikante Leitfähigkeit. Es besteht jedoch die Möglichkeit, Ionen infolge eines Polarisationsreaktionsmechanismus [He 2005, Zhu 2003], wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, zu erzeugen. Diese durchlaufen dann die bekannten Oberflächenreaktionen und führen infolgedessen zur Ausbildung einer amorphen Kohlenstoffschicht [Zhu 2003, Yan 2004b]. Das Dipolmoment spielt eine bedeutende Rolle, wenn es darum geht, geeignete Grundvoraussetzungen für die Polarisation zu schaffen.

Sofern in einer kovalenten Bindung die beiden Bindungspartner gleich elektronegativer sind, verteilt sich das gemeinsame, die Bindung ausbildende Elektronenpaar symmetrisch zwischen ihnen – diese Art von Bindung wird als unpolar (Dipolmoment von 0) charakterisiert [Holleman 1995].

Die Elektronegativität kann verstanden werden als das in einer Bindung bestehende Bestreben der Atome, die Bindungselektro-

nen an sich zu ziehen [Beyer 1998, Holleman 1995]. Jedes Element weist eine spezifische Elektronegativität auf, charakterisiert über einen entsprechenden Zahlenwert. Hierbei gilt, dass ein zunehmender Elektronegativitätswert ein umso elektronegativeres Atom beschreibt und dieses ein demnach erhöhtes Bestreben zur Anziehung eines bindenden Elektronenpaares aufweist.

Sofern zwei Atome unterschiedlicher Elektronegativität miteinander gebunden sind, „wird mit zunehmender Elektronegativitätsdifferenz das gemeinsame Elektronenpaar zunehmend stärker auf die Seite des Atoms mit der größeren Elektronenanziehungskraft gezogen“ [Holleman 1995]. Innerhalb eines Moleküls fällt dadurch bereits im Grundzustand der positive nicht mehr mit dem negativen Ladungsschwerpunkt zusammen. Die Bindung wird in einem solchen Fall als polare Atombindung bezeichnet, da sie innerhalb des Moleküls Polarität erzeugt und zur Ausbildung eines elektrischen Bindungsdipols, welcher als permanenter Dipol beschrieben wird, führt [Beyer 1998]. Die innerhalb der polaren Atombindung resultierende Ladungsverteilung wird entsprechend mit δ^- (negative Teilladung am elektronegativeren Atom) und δ^+ (positive Teilladung) gekennzeichnet sowie die Stärke des Bindungsdipols durch das Dipolmoment μ (Produkt aus Ladung und Abstand der Ladungsschwerpunkte) bestimmt [Beyer 1998].

Durch entsprechend starke äußere Einwirkung kann es zu einer erhöhten Ausprägung der Ladungsverteilung kommen (Polarisation P), die im Extremfall zu einer völligen Aufspaltung der Bindung in Ionen führen kann [Beyer 1998], wie sie für die elektrolytische Abscheidung vorausgesetzt werden.

Ein hohes permanentes Gesamtdipolmoment eines Moleküls wird als Indikator einer geeigneten Kohlenstoffquelle gesehen, weil es mit einer starken Ausgangspolarität gleichzusetzen ist. Diese schafft die Voraussetzung dafür, die Polarisierung des Moleküls und letztendlich dessen Ionisierung unter vereinfachten Bedingungen zu induzieren [Fu 1999a, Cai 2000a]. Vor diesem Hintergrund liefert Gleichung (8) den ableitbaren Zusammenhang zwischen einem erhöhten permanenten Dipolmoment und dem Anstieg der Polarisierung.

In Tabelle 3 sind die permanenten Gesamtdipolmomente einiger Kohlenstoffquellen (C-Quellen) aufgeführt.

Tabelle 3: Auflistung der permanenten Dipolmomente einiger ausgewählter Kohlenstoffquellen und Wasser (nach [Gupta 2003])

C-Quelle	Gesamtdipolmoment μ [D = 3,33564 · 10⁻³⁰ Cm]
Methanol (CH ₃ OH)	1,7
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	1,69
N,N-Dimethylformamid [(CH ₃) ₂ NCHO]	3,86
Formamid (H ₂ NCHO)	3,73
Acetonitril (CH ₃ CN)	3,92
Essigsäure (CH ₃ COOH)	1,74
Ameisensäure (HCOOH)	1,52
Wasser (H ₂ O)	1,87

Darüber hinaus liegen Arbeitsergebnisse vor, aus denen hervorgeht, dass aus Kohlenstoffquellen mit einem höheren permanenten Dipolmoment überwiegend sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome in der Schicht resultieren [Sirk 2008, Cao 2000a, Fu

2000a]. Zudem nehmen, bedingt durch die mit einem höheren Dissoziationsvermögen einhergehende erhöhte Leitfähigkeit, auch die Stromdichten [Zeng 2008] und in Verbindung damit die Abscheidegeschwindigkeiten zu.

Somit lässt sich unter anderem vor dem Hintergrund des Dipolmoments ein geeignetes Auswahlkriterium zur Beurteilung einer effizienten Kohlenstoffquelle zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten ableiten. Durch die Mischung verschiedener Kohlenstoffquellen miteinander ergibt sich zudem und ähnlich der nachfolgend aufgeführten Eigenschaften die Möglichkeit, alternative Größenverhältnisse einzustellen [Gupta 2003, Roy 2002].

4.2.4 Permittivität

Unter Permittivität ϵ wird allgemein die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder verstanden. Diese resultiert als Produkt aus der Permittivität des Vakuums (elektrische Feldkonstante ϵ_0) und der relativen Permittivität (ϵ_r) des Materials.

Ähnlich wie das Dipolmoment auch (Abschnitt 4.2.3) nimmt ebenso die Permittivität Einfluss auf die Grundvoraussetzungen zur Polarisation der im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Kohlenstoffquellen (organische Lösemittel), wodurch die zur elektrolytischen Schichtabscheidung notwendigen Ionen infolge des bereits bekannten Polarisationsreaktionsmechanismus [He 2005, Zhu 2003] (Abschnitt 4.1.1) erzeugt werden können.

Die Gleichungen (5) bis (8) verdeutlichen den direkten Zusammenhang der positiven Auswirkung einer zunehmenden Permittivität auf die Polarisation, wodurch das Molekül einfacher ionisiert werden kann [Cai 2000a].

In Tabelle 4 sind die Permittivitäten einiger Kohlenstoffquellen (C-Quellen) aufgeführt.

Tabelle 4: Auflistung der Permittivitäten einiger ausgewählter Kohlenstoffquellen und Wasser (nach [Zhu 2003, Gupta 2003])

C-Quelle	Permittivität ϵ [C/(V·m)]
Methanol (CH ₃ OH)	32,7
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	24,55
N,N-Dimethylformamid [(CH ₃) ₂ NCHO]	36,71
Formamid (H ₂ NCHO)	109
Acetonitril (CH ₃ CN)	37,5
Essigsäure (CH ₃ COOH)	6,15
Ameisensäure (HCOOH)	58
Ethylenglykol (HOCH ₂ CH ₂ OH)	38,66
Glycerin (CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH)	42,5
Wasser (H ₂ O)	80,37

Ähnlich wie beim permanenten Dipolmoment liegen auch hier Arbeitsergebnisse vor, welche belegen, dass aus Kohlenstoffquellen mit einer höheren Permittivität überwiegend sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome in der Schicht resultieren [Sirk 2008, Zhu 2003, Cao 2000a, Fu 2000a]. Ebenso gilt, dass bedingt durch die mit einer höheren Permittivität einhergehende erhöhte Leitfähigkeit auch die Stromdichten [Zeng 2008, Zhu 2003, Cao 2000a, Fu 2000] und resultierend die Abscheidegeschwindigkeiten [Zhu 2003, Fu 2000a] zunehmen.

4.2.5 Viskosität

Wird eine flüssige Kohlenstoffquelle im Hinblick eines zur elektrochemischen Abscheidung angedachten Einsatzes beurteilt, so ist ebenfalls deren Viskosität (Maß für die Zähflüssigkeit) von Interesse. Je zähflüssiger die Kohlenstoffquelle ist, umso stärker sind die Moleküle aneinander gebunden und die Beweglichkeit nimmt ab. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Werte einiger Kohlenstoffquellen (C-Quellen). Kehrwert der Viskosität ist die Fluidität, welche ein Maß für die Fließfähigkeit darstellt.

Tabelle 5: Auflistung der dynamischen Viskositäten einiger ausgewählter Kohlenstoffquellen und Wasser (nach [Zhu 2003])

C-Quelle	Dynamische Viskosität η [(mN·s)/m²]
Methanol (CH ₃ OH)	0,544
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	1,078
N,N-Dimethylformamid [(CH ₃) ₂ NCHO]	0,802
Acetonitril (CH ₃ CN)	0,375
Ethylenglykol (HOCH ₂ CH ₂ OH)	21
Glycerin (CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH)	945
Wasser (H ₂ O)	1

Um die Bedeutung der Viskosität als Auswahlkriterium einer potentiellen Kohlenstoffquelle zu demonstrieren, werden Ethylenglykol und Glycerin betrachtet. Trotz ihrer jeweils geeigneten chemischen Struktur und hohen Permittivität (Tabelle 4) wurde nachgewiesen, dass aus diesen beiden Kohlenstoffquellen keine Schichtabscheidung zu erzielen ist [Zhu 2003]. Die Ursache hier-

für liegt in der jeweils vergleichsweise hohen Viskosität (Tabelle 5), wodurch die Migration als Konsequenz der damit einhergehenden abgesenkten Fluidität erschwert wird [Zhu 2003]. Abgesenkten Reaktions- und Abscheidegeschwindigkeiten sind die Folge [Zhu 2003].

Die Viskosität kann durch Temperaturveränderung beeinflusst werden. Hierbei führt eine Erhöhung der Temperatur infolge der erhöhten Molekülbeweglichkeit zu einem Abfall der Viskosität [Zeng 2008]. Die dynamische Viskosität η [(Ns)/m²] kann dann in folgende Beziehung gesetzt werden:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (28)$$

mit: η_0 - Materialkonstante, E_A - Aktivierungsenergie [J/mol], R - Allgemeine Gaskonstante [J/(molK)], T - Absolute Temperatur [K]

Ein Temperaturanstieg, der zu einer abnehmenden Viskosität führt, erhöht die Fluidität und begünstigt die Migration sowie letztendlich den Stromfluss. Dadurch kann es zu weiterem Temperaturanstieg und den damit verbundenen Konsequenzen (Abschnitt 4.4) kommen [He 2005].

4.2.6 Veränderung in der Zusammensetzung

Wie bereits in Abschnitt 3 und 4.1.5 dargestellt, unterliegt die aus Molekülen mit kovalenten Bindungen aufgebaute Kohlenstoffquelle bedingt durch die elektrochemischen Vorgänge der Elektrolyse sowohl erwünschten als zeitgleich auch unbekanntem sowie zumeist unerwünschten Bindungsbrechungen und Elektrodenreaktionen. Folglich können daraus Moleküle hervorgehen, die ihrerseits durch Bindungsbrechung [Paulmier 2007] und Rekombinations- [Izake 2005] sowie Elektrodenreaktionen [He

2005] weitere Reaktionsprodukte hervorbringen. Infolge eines ablaufenden Beschichtungsvorgangs wird sich dadurch auch die Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle ändern.

Diesbezüglich liegen ausführliche Arbeiten für die elektrochemische Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus Ethanol vor [Paulmier 2007, Izake 2005, Sun 2000]. Es wurden über 20 organische Verbindungen innerhalb des Ethanols [Izake 2005] nachgewiesen sowie ein daraus teilweise ableitbarer direkter Einfluss auf die Schichtzusammensetzung [Paulmier 2007] ausgearbeitet.

Daneben ist bekannt, dass sich die Zusammensetzung von Methanol nach einer sechzigstündigen elektrolytischen Belastung stark verändert [Wang 1996], wobei die bei einem mehrstündigen Betriebseinsatz aus Anodenreaktionen der Hydroxylanionen resultierende Wasserbildung [He 2005] nur einen Teil der Veränderungen beschreibt.

Hinsichtlich der vorliegenden Arbeit ist es von Interesse, mögliche Veränderungen durch Elektrolyseprozesse im N,N-Dimethylformamid zu betrachten. Allerdings bedarf es keiner elektrochemischen Prozesse, um dessen Zusammensetzung zu verändern. N,N-Dimethylformamid $[(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]$ kann bereits bei Raumtemperatur durch Licht langsam im sichtbaren und insbesondere im ultravioletten Wellenlängenbereich photochemisch zersetzt werden [Hünig 2006, Kreitmeier 2001, Machner 1958]. Zersetzungsprodukte aus der Photolyse sind Dimethylamin $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$, gasförmig und Formaldehyd (CH_2O , gasförmig) [Janiak 1998, Pribyl 1967, Machner 1958]. Darüber hinaus bilden sich Dimethylamin und Kohlenstoffmonoxid (CO , gasförmig) am Siedepunkt unter Normaldruck [Hünig 2006]. Zudem ist Wasser eine

gängige Verunreinigung von sogar analysenreinem N,N-Dimethylformamid, welches aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaft zusätzlich Feuchtigkeit (Wasserdampf) aus der Umgebung binden wird [Referat des Landesumweltamts Brandenburg 2003]. Unabhängig von den Polarisations- und Elektrodenreaktionen kann es zur Hydrolyse kommen und das N,N-Dimethylformamid wird durch die Reaktion mit Wasser erneut in Dimethylamin und Ameisensäure (HCOOH, flüssig) gespalten [Pribyl 1967]. Eine zusätzliche Verunreinigung im N,N-Dimethylformamid neben Dimethylamin und Wasser ist Ammoniak (NH₃, gasförmig) [Hünig 2006, Kreitmeier 2001], und Stickstoffoxide (NO_x, gasförmig,) sowie Cyanwasserstoff (HCN, flüssig) sind als weitere Zersetzungsprodukte denkbar [GESTIS 2012].

Zusammenfassend betrachtet entsteht in jedem Fall aufgrund einer Zersetzungsreaktion eine Verunreinigung mit Dimethylamin. Dieses wird auch als Ursache dafür gesehen, dass Abweichungen in der Leitfähigkeit (rein: $1,67 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$) daher rühren, dass mit zunehmendem Dimethylamin-Gehalt im Dimethylformamid dessen Leitfähigkeit zunimmt [Machner 1958].

Eine Veränderung der Zusammensetzung des N,N-Dimethylformamids ist darüber hinaus nicht nur durch die benannten unmittelbaren Produkte denkbar, sondern kann zudem aus durch deren weiterführende Polarisations- und/oder diverse Reaktionsvorgängen hervorgehenden, weiteren Produkten hervorgerufen werden.

4.2.7 Resümee

Die vorangegangenen Ausführungen erwecken den Eindruck, dass mit der Wahl einer Kohlenstoffquelle die Voraussetzungen zur erfolgreichen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten einschließlich ihrer Charakteristik verlässlich und pauschal eingeschätzt werden können.

Tatsächlich wird im Vergleich von Acetonitril mit N,N-Dimethylformamid das Öfteren das Acetonitril infolge seines höheren permanenten Dipolmoments, seiner höheren Permittivität sowie einer geringeren Viskosität grundsätzlich als die geeignetere Kohlenstoffquelle beschrieben. Auf Silicium und ITO-beschichtetem Glas gehen damit sowohl höhere Stromdichten und daraus resultierend höhere Abscheideraten als auch ein höherer sp^3 -Gehalt in der Schicht einher [He 2005, Zhu 2003]. Entsprechend der letztgenannten Begründung geht jedoch zeitgleich hervor, dass nicht zuletzt der Anspruch an die Schichtzusammensetzung die Beurteilung zur Eignung einer Kohlenstoffquelle bestimmt. Dies kann zur Folge haben, dass sich beispielsweise vor dem Hintergrund einer wasserstofffreien Schicht auf Silicium auch Methanol im Vergleich zu Acetonitril und N,N-Dimethylformamid als zweckdienlicher erweist [He 2005], obwohl es augenscheinlich als eine grundsätzlich weniger geeignete Kohlenstoffquelle erscheint. Mit Methanol stellt sich bei ähnlichen Stromverläufen deren Steigung weniger steil ein, der Strom wird länger auf einem nahezu konstanten Wert gehalten, anstatt schnell auf ein Minimum abzufallen, und die erzielten Stromwerte sind geringer. Damit einhergehende abgesenkte Reaktionsgeschwindigkeiten führen zwar zu Schichten geringerer Schichtdicke, diese al-

lerdings resultieren entsprechend der Dehydrierungstheorie einzig als wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten [He 2005].

Somit dient die Vorstellung der Einflussgrößen innerhalb der Kohlenstoffquelle als objektive Darstellung und Informationsquelle. Zudem wird auch keine Empfehlung einer zu verwendenden Kohlenstoffquelle ausgesprochen, wenngleich einige Kohlenstoffquellen wie beispielsweise Ethylenglykol und Glycerin aufgrund der hohen Viskosität, welche eine Abscheidung schlichtweg nicht ermöglicht, nicht zum Einsatz kommen können [He 2011a, Zhu 2003].

Eine weitere Ursache dafür, warum eine pauschalisierte Aussage hinsichtlich der Eignung einer bestimmten Kohlenstoffquelle, wie in der Vergangenheit getätigt [Cai 1999, Jiu 1999a], nach aktuellem Stand der Technik nicht getroffen werden sollte, liegt überdies an der Erkenntnis, dass die Kohlenstoffquelle nicht die einzige auf die Schichtabscheidung Einfluss nehmende Größe darstellt. Da unter anderem auch das Substratmaterial eine entscheidende Rolle spielt und aus einer Kohlenstoffquelle auf unterschiedlichen Substratmaterialien unterschiedliche Ergebnisse resultieren, könnte höchstens eine Beurteilung für die entsprechenden Materialkombinationen erfolgen. Wie eingangs beschrieben, werden auf Silicium und ITO-beschichtetem Glas die höheren Stromdichten und damit höheren Abscheideraten sowie der höhere sp^3 -Gehalt in der Schicht mit Acetonitril im Vergleich zu N,N-Dimethylformamid erzielt [He 2005, Zhu 2003]. Für die Abscheidung auf Titan hingegen wird das N,N-Dimethylformamid dem Acetonitril vorgezogen, da die entsprechenden Eigenschaften (erhöhte Stromdichten und Abscheideraten) hierbei aus

N,N-Dimethylformamid und nicht Acetonitril hervorgehen [Manhabosco 2009].

Jedoch ist auch eine derartig vereinfachte, lediglich auf die Kohlenstoffquelle und das Substratmaterial reduzierte Betrachtungsweise nach heutigem Erkenntnisstand nicht ausreichend aussagekräftig. Zwar ist eine Vielzahl an Veröffentlichungen bekannt, auf deren Grundlage eine Beurteilung der Kohlenstoffquelle vor dem Hintergrund der Ergebnisse in Kombination mit dem Substratmaterial erfolgen könnte, allerdings wurden die Versuche unter sonst nicht oder kaum konstanten Bedingungen durchgeführt. Die zugrunde liegenden Parameter wie beispielsweise Temperatur, Spannung und Elektrodenabstand stellen allerdings auf die Schichtabscheidung Einfluss nehmende Größen dar und eine Bewertung sollte nicht ohne deren Einbezug erfolgen. Die sich daraus zu betrachten ergebende Parametervielfalt hingegen ermöglicht keine übersichtliche und verallgemeinernde Darstellung mehr.

Zur Verdeutlichung der Komplexität, mitunter auch zur einleitenden Darstellung eines weiteren Einflussfaktors, werden einige repräsentative Beispiele dennoch angeführt. So formulierten beispielsweise Zhu et al. [Zhu 2003] und Wang et al. [Wang 1997], dass eine Abscheidung aus Isopropanol infolge der geringen Permittivität und den demnach zu geringen Strömen nicht zu Stande kam. In der Arbeit von He [He 2011a] allerdings lassen sich amorphe Kohlenstoffschichten aus Isopropanol abscheiden. Zudem ist festzuhalten, dass die Schichten unter nahezu denselben Bedingungen abgeschieden wurden (Substrat: Silicium, Gegenelektrode: Graphit, Spannungen: 400 und 800 V, Temperatur: 60 °C) und sich lediglich der Elektrodenabstand unterschei-

det. Doch genau hier könnte die Ursache dafür liegen, warum Zhu et al. und Wang et al. im Vergleich zu He keine erfolgreiche Abscheidung gelungen ist. Zhu et al. arbeiteten mit 4 mm und Wang et al. mit 10 mm. He hingegen hat die Abscheidung bei drei verschiedenen Elektrodenabständen durchgeführt und festgestellt, dass weder bei 3 noch bei 9 mm, wohl aber bei 6 mm eine amorphe Kohlenstoffschicht abgeschieden wurde. Demnach kann es durch einen unzureichenden Kenntnisstand über den Einfluss von Parametergrößen zu Fehleinschätzungen der Verwendbarkeit einer Kohlenstoffquelle kommen.

Hinzu kommt, dass die Möglichkeit besteht, Kohlenstoffquellen miteinander, mit Wasser oder sonstigen Bestandteilen zu mischen. Daraus können sich vielversprechende Resultate ergeben, die mit einer jeweiligen Kohlenstoffquelle allein nicht erzielt werden würden. Dies betrifft beispielsweise die ausbleibende Schichtabscheidung aus Ethylenglykol und Glycerin infolge der hohen Viskosität. Unter Verwendung von Ethylenglykol in Kombination mit Wasser [Suzuki 1995] hingegen wurden erfolgreich (graphitartige) amorphe Kohlenstoffschichten abgeschieden. Demnach kann ein kategorisches Ausschließen einzelner Kohlenstoffquellen dazu führen, dass potentiell zu einer erfolgversprechenden Abscheidung führende Modifikationen möglicherweise überhaupt nicht in Betracht gezogen werden.

Die Untersuchungen von Zeng, Dong und Xie [Zeng 2008] zeigen, dass durch Kombination von Methanol mit Dimethylsulfoxid (DMSO) die bei der Abscheidung aus den jeweiligen reinen Kohlenstoffquellen auftretenden Schichtdefizite auf Stahl eliminiert werden konnten. Während die aus Methanol abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffschichten nur bedingt reibungsmindernd

und verschleißbeständig wirkten, konnten aus einem Methanol/Dimethylsulfoxid-Gemisch hervorgegangenen Schichten diese tribologischen Eigenschaften deutlich verbessern. Die Schichten wiesen darüber hinaus nicht die sich auf das tribologische Verhalten negativ auswirkenden hohen Schwefel- und Sauerstoffgehalte auf, wie sie bei den rein aus Dimethylsulfoxid abgeschiedenen Schichten vorzufinden sind.

Tsukada et al. [Tsukada 2012] konnten nachweisen, dass die Schichtzusammensetzung und -struktur (DLC, Diamant, Nanodiamant, Graphit) direkt durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Ethanol und Wasser beeinflusst werden konnten.

Abschließend kann festgestellt werden, dass eine Kohlenstoffquelle entsprechend der vorgestellten Eigenschaften hinsichtlich der Eignung für daraus hervorgehende erfolgreiche Beschichtungen bewertet und beurteilt werden kann. Eine Entscheidung sollte jedoch vor dem Hintergrund der mit der Spezifität einhergehenden Komplexität der Parameterkombinationen getroffen werden.

4.3 Einfluss des Substratmaterials

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits angedeutet, stellt auch das Substratmaterial eine relevante Einflussgröße für den Abscheideprozess dar. So lassen sich Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Eigenschaften in Abhängigkeit vom Substratmaterial abscheiden, was sich letztendlich auch auf den Einsatzzweck der resultierenden Schicht auswirken kann [Kiyota 2006].

He et al. [He 2005] beschreiben, dass auf leitfähigem Glas Schichten abgeschieden wurden, welche über höhere elektrische Widerstände und Härten verfügen als auf Silicium abgeschiedene Schichten. Die These eines Substratmaterialeinflusses wurde auch durch Arbeiten von Jiu et al. [Jiu 1999c] im Vergleich zu Wang et al. [Wang 1997] belegt, wo unter sonst konstanten Abscheidebedingungen (Methanol, 60 °C, 1600 V, 10 mm) auf mit ITO-beschichtetem Glas [Jiu 1999c] im Gegensatz zu Silicium als Substrat [Wang 1997a] wasserstoffhaltige Schichten hervorgingen. Durch die Feststellung, dass das Substratmaterial eine Einfluss nehmende Größe darstellt, ergab sich teilweise die Überzeugung, dass die Schichtcharakteristik hauptsächlich auf das Substrat zurückzuführen und zudem gänzlich unabhängig von der Kohlenstoffquelle ist. Grundlage lieferten Versuchsreihen, bei denen Schichten auf Aluminium aus Acetonitril, N,N-Dimethylformamid und Methanol abgeschieden und ähnliche Charakteristika (grau, rau, 1 µm, 10⁷ Ohm·cm) erhalten wurden [Guo 2001]. Zur Stützung der These wurden zum Vergleich Arbeiten auf ITO-beschichtetem Glas aus N,N-Dimethylformamid [Jiu 1999a] und Methanol [Jiu 1999c] betrachtet, woraus zusammenhängende und ebene braune Schichten mit halber

Schichtdicke (500 nm) und einem um drei Zehnerpotenzen erhöhten Widerstand (10^{10} Ohm·cm) hervorgingen. Allerdings wichen die Abscheidebedingungen der zur Beurteilung herangezogenen Literaturstellen in elementaren Einfluss nehmenden Parametern (Temperatur, Spannung, Elektrodenabstand) voneinander ab. An anderer Stelle wurde eine Abhängigkeit zwischen Substratmaterial und dem resultierenden Stromverlauf formuliert. Hierbei wurde eine auf ITO-beschichtetem Glas [Guo 2000b] verlaufende Stromentwicklung mit den auf Silicium [Wang 1996, Wang 1997a+b] und Aluminium [Cai 1999] resultierenden verglichen. Die daraus formulierte These eines lediglich vom Substrat abhängigen Stromverlaufs basierte jedoch aus dem Vergleich von Untersuchungen, bei denen nicht nur die oben bereits benannten Parameter, sondern zudem auch die Kohlenstoffquellen nicht miteinander übereinstimmten. Fundierter, da der Betrachtung diesmal konstante Abscheidebedingungen zugrunde gelegt wurden, erscheint die zwei Jahre später veröffentlichte Ausführung derselben Wissenschaftler [Guo 2002]. Beim Vergleich der Stromverläufe und der resultierenden Schichterscheidungen auf Aluminium aus Acetonitril, N,N-Dimethylformamid und Methanol konnten keinerlei Unterschiede festgestellt werden. Ein Einfluss der Kohlenstoffquelle wurde somit ausgeschlossen und eine gänzlich vom Substrat beeinflusste Schichtabscheidung abgeleitet. Diese These wurde durch anschließende Untersuchungsergebnisse unterstützt, indem aus N,N-Dimethylformamid Schichten auf Aluminium, Silicium und ITO-beschichtetem Glas mit gänzlich unterschiedlichen Eigenschaften hervorgingen. Allerdings geht mit der formulierten Schlussfolgerung einer rein vom Substratmaterial abhängigen und von anderen Größen

gänzlich unbeeinflussten elektrochemischen Kohlenstoffschichtabscheidung eine unzureichend überprüfte Pauschalisierung einher. Dies relativieren Veröffentlichungen, aus denen hervorgeht, dass das Substratmaterial zwar eine wesentliche, allerdings nicht die einzige Einflussgröße darstellt [He 2005]. Untersuchungen mit Silicium und ITO-beschichtetem Glas jeweils in Kombination mit Acetonitril, N,N-Dimethylformamid und Methanol liefern bei Betrachtung einer entsprechenden Kohlenstoffquelle gänzlich unterschiedliche Stromverläufe abhängig vom Substratmaterial. Hinzu kommt, dass aus Methanol auf Silicium wasserstofffreie Schichten abgeschieden wurden, während dies auf ITO-beschichtetem Glas nicht der Fall war. Des Weiteren wird ein zusätzlicher Einfluss durch die Kohlenstoffquelle durch Betrachtung eines ausgewählten Substratmaterials und der darauf zu beobachtenden, in Abhängigkeit von der Kohlenstoffquelle unterschiedlich resultierenden Stromverläufe, Schichteigenschaften und -zusammensetzungen zweifelsfrei belegt.

Bislang wurden viele Substratmaterialien getestet und viele Untersuchungen wurden auf Silicium oder mit Indiumzinnoxid [ITO: $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9} \cdot (\text{SnO}_2)_{0,1}$] beziehungsweise Zinn(IV)-Oxid (SnO_2) beschichtetem Glas durchgeführt. Entsprechend besteht die Möglichkeit, dass die Oxidschicht einen Einfluss auf die Abscheidung nimmt, denn auch Silicium verfügt über eine natürliche Siliciumdioxid (SiO_2) - Schicht, wenngleich in vielen Experimenten Bemühungen zu deren Entfernung unternommen wurden [He 2005, Yan 2004b, Lim 2003, Sun 2000, Tosin 1999, Fu 1999a, Wang 1997a, Wang 1996, Suzuki 1995]. Eine dahinter vermutete Theorie sieht vor, dass durch entsprechende Fehlstellen im Oxid Bindungsplätze für die zugrunde gelegten Methylkationen

entstehen und so die Ausbildung einer amorphen Kohlenstoffschicht ermöglicht wird.



Wie in Gleichung (29) (nach [Tsukada 2012]) kann beispielsweise angenommen werden, dass durch fehlende Sauerstoffatome im Oxid [Roy 2005, Roy 2003] das Silicium an der Substratoberfläche teilweise ungebunden und jeweils mit einem freien Elektronenpaar (Elektronenüberschuss) zurückbleibt. Dadurch können Bindungen mit Methylkationen eingegangen werden, zumal das daran mit einem Elektronenmangel beteiligte Kohlenstoffatom elektronegativer ist als das Halbmetall (Tabelle 6).

Tabelle 6: Werte der Elektronegativität einiger ausgewählter Elemente

Element	Elektronegativität EN (nach Pauling)
Kohlenstoff (C)	2,5
Silicium (Si)	1,9
Zinn (Sn)	1,96
Indium (In)	1,78
Chrom (Cr)	1,66
Nickel (Ni)	1,91
Titan (Ti)	1,54

Dieser Mechanismus ist auch für weitere Materialien mit Oxidschichten denkbar, so beispielsweise Chromnickelstähle (Chromoxid, Nickeloxid) oder Titan (Titandioxid).

Roy, Dua und Satpati [Roy 2005] haben zudem die Auswirkungen einer auf einen Edelstahl (Chromnickel) aufgebracht Zinn(IV)-Oxidschicht ausgearbeitet. Es wurde abgeleitet, dass die Oxidschicht als Grenzschiicht fungiert und darauf abgeschiedene

amorphe Kohlenstoffschichten besser zum Untergrund haften sowie einen geringeren Anteil an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufweisen als direkt auf dem „blanken“ Edelstahl abgesetzene Schichten. Zeitgleich resultiert eine geringere Abscheidengeschwindigkeit, wodurch die Schichten über geringere Schichtdicken verfügen. Allerdings sollten die auf den Oxidschichteinfluss zurückgeführten Schlussfolgerungen unter Vorbehalt betrachtet werden. Zwar wird bei den oxidfreien Edelstahlsubstraten von „blankem“ Edelstahl gesprochen, jedoch ist keine Vorbehandlungsmethode zur Entfernung der natürlichen Oxidschicht (Chrom, Nickel) benannt, die dem Verständnis nach erfolgen muss, um das Material als oxidfrei beziehungsweise blank bezeichnen zu können. Es ist unklar, ob die Vorbehandlung schlichtweg nicht erwähnt wurde oder aber es keine Vorbehandlung gab und der mit der natürlichen Oxidschicht weiterhin bedeckte Edelstahl als blank bezeichnet wird. Vor diesem Hintergrund sollte insbesondere die Funktion der aufgebrachteten Zinn(IV)-Oxidschicht als Diffusionsbarriere differenzierter betrachtet werden. Generell besteht zwar die Problematik einer erfolgreichen Abscheidung von Kohlenstoffschichten auf eisenhaltigen Substraten, da Kohlenstoff dazu neigt in das Gitter einzudiffundieren und Keimbildung sowie letztendlich Schichtaufbau gehemmt sein können [Roy 2005], dem allerdings würde bereits eine natürliche Chromoxidschicht ebenso effektiv entgegenwirken.

Bei anderen Untersuchungen mit Chromnickelstählen wurde explizit erwähnt, dass keine Entfernung der natürlichen Oxidschicht erfolgte [Kulak 2003a+b]. Hier konnte bei der Abscheidung der amorphen Kohlenstoffschicht auf dem Oxid (haupt-

sächlich Cr_2O_3) eine Passivierung in Form einer Stromabnahme beobachtet werden. Hingegen ergaben sich bei Vergleichsuntersuchungen [Kulak 2003b] auf Nickel und somit Nickeloxid (NiO , Ni_2O_3) zunehmende Ströme während der Schichtabscheidung. Demnach scheinen sich auch verschiedene Oxidschichtarten des Substratmaterials unterschiedlich auf die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen auszuwirken. Darüber hinaus beobachteten Novikov und Dymont [Novikov 1997b] unterschiedliche optische Schichterscheinungen und Schichtcharakteristika, je nachdem ob das Substrat (unter anderem Nickel) zuvor geätzt wurde oder nicht.

Paulmier, Bell und Fredericks [Paulmier 2007] untersuchten die Schichtabscheidungen auf Titan, Aluminium und Kupfer, wobei zuvor die jeweilige natürliche Oxidschicht entfernt wurde und unterschiedliche Haftungen der Kohlenstoffschichten zum Substratmaterial ausgemacht werden konnten. Während die Schichten auf Titan gut hafteten, war die Schichthaftung auf Aluminium und insbesondere auf Kupfer unzureichend. Auch Cai et al. [Cai 2000b] haben bei Abscheidungen auf Aluminium festgestellt, dass sich die amorphe Kohlenstoffschicht (ab einer gewissen Schichtdicke) vom Untergrund ablöst. Wenngleich auch hier durch Vorbehandlung die natürliche Oxidschicht grundsätzlich zu entfernen versucht wurde, führen die Wissenschaftler die Haftungsproblematik dennoch darauf zurück. Es wird davon ausgegangen, dass das Substrat durch Luftkontakt zwischen Vorbehandlungs- und Abscheidevorgang wieder oxidiert ist.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Abscheidung einer amorphen Kohlenstoffschicht vom Substratmaterial und in Verbindung damit auch von dessen Vorbehandlung abhängt.

4.4 Einfluss der Abscheideparameter

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Temperatur, Abscheidezeit sowie Spannung (potentiostatische Regelung) und der daraus resultierenden Größen (beispielsweise Strom) beschrieben.

Die Spannung spielt bei der Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen eine entscheidende Rolle [Wan 2009b]. Kohlenstoffquellen, welche zumeist und insbesondere im vorliegenden Fall der Arbeit durch nicht oder gering elektrisch leitfähige organische Lösemittel vertreten sind, liegen als neutrale Moleküle vor und verfügen nicht über die für die elektrolytische Schichtabscheidung vorausgesetzten Ionen. Aus diesem Grund werden die Bindungen innerhalb der Moleküle durch das Anlegen einer ausreichend hohen Spannung gespalten [Cao 2000a] und es kommt im Rahmen des Polarisationsreaktionsmechanismus [He 2005, Zhu 2003] (Abschnitt 4.1.1) zur Ausbildung der für die Schichtabscheidung erforderlichen Ionen. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die für die Spaltung benötigte Spannung von der Kohlenstoffquelle abhängig ist. Der sich bei einer bestimmten Spannung einstellende Strom wird durch das permanente Dipolmoment und die Permittivität bestimmt – je höher diese sind, desto höher resultiert der Strom [Zeng 2008, Cao 2000a, Fu 2000a].

Grundsätzlich gilt, dass mit zunehmender Spannung höhere Ströme/Stromdichten erzielt werden [Manhabosco 2009, Sreejith 2005a, Zhu 2003], weil mehr polarisierte Teilchen [He 2008, Fu 2000a, Wang 1997a] mit intensivierten Bewegungen [He 2005, Zhu 2003] entstehen, was zu beschleunigten Reaktionsge-

geschwindigkeiten an der Elektrode und zu höheren Abscheidegeschwindigkeiten führen kann [Li 2009a, Roy 2005, Yan 2004b, Gupta 2003, Wang 1996]. Letzteres soll ebenfalls aus der Steigung der Stromverlaufskurve, genauer deren Abfall (Stromabnahme) ableitbar sein: je steiler der Verlauf, umso höher resultiert die Abscheidegeschwindigkeit [Roy 2005, He 2005].

Hinsichtlich der Spannungs- und Stromwerte sind daneben auch einige Ausnahmefälle bekannt, bei denen mit Überschreitung eines maximalen Spannungswertes die Abscheidegeschwindigkeit wieder abnimmt [Yasumori 2004, Gupta 2003]. Gänzlich abweichend erweisen sich die Beobachtungen von He [He 2011a], wo mit zunehmenden Spannungen eine durchgehend abfallende Tendenz der Abscheiderate erkennbar ist.

Ausgehend von der formulierten allgemeinen Annahme, kann im Sinne des unter 4.1.4 dargestellten ersten Dehydrierungsmodells [He 2005] die Wahl der Spannung demnach Einfluss auf den Wasserstoffgehalt in der Schicht nehmen; durch höhere Spannungen mit den oben geschilderten Auswirkungen steht nicht ausreichend Zeit zur Abreaktion des Wasserstoffs zur Verfügung und es resultieren zunehmend wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten. Demzufolge hat He [He 2011a] festgestellt, dass aus Isopropanol auf Silicium mit zunehmenden Spannungen der Gehalt an gebundenem Wasserstoff in der Schicht zunimmt. Anscheinend wirkt das zweite Dehydrierungsmodell dem trotz der zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen nicht entgegen, wohingegen angenommen werden könnte, dass durch die zusätzliche Wasserstoffbildung die Abspaltung des Wasserstoffs aus der Schichtstruktur unterstützt wird.

Der Einfluss der Spannung wirkt sich darüber hinaus ebenfalls auf die Schichtzusammensetzung aus [Tsukada 2012]. Es gibt eine Vielzahl von Untersuchungen aus denen hervorgeht, dass mit zunehmender Spannung der Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Schicht ansteigt [He 2011a, Li 2009a, Sreejith 2005b, Yan 2004b, Zhu 2003, Guo 2001, Cai 2000b, Cai 1999] und sich auch die Schichtqualität verbessert [He 2011a, Sreejith 2005b]. In beiden Fällen scheint dies allerdings nur bis zu einer gewissen Maximalspannung zu gelten. Hinsichtlich des spannungsabhängigen sp^3 -C-Hybridisierungsanteils in der Schicht haben die Untersuchungen von He [He 2011a] gezeigt, dass der Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit Spannungen bis zu 5 Kilovolt (kV) zunimmt. Zwischen 5 und 10 kV kann eine dahingehende Korrelation nicht mehr festgestellt werden. Ab 10 kV ändert sich die Zusammensetzung der amorphen Kohlenstoffschichtstruktur und diese kann abgeschieden bei 20 kV auch nicht mehr als solche nachgewiesen werden. Auch die Schichtqualität nimmt nach Überschreitung einer bestimmten Spannung wieder ab [Li 2009a, Roy 2002, Guo 2000a], insbesondere infolge von auftretenden Schichttraugigkeiten [Paulmier 2007, Sreejith 2005a, Yasumori 2004, Gupta 2003]. Dies konnte ebenso bei zunehmender Beschichtungszeit beobachtet werden [Paulmier 2007, Gupta 2003], wobei eine gewisse Beschichtungszeit zweifelsfrei benötigt wird, um einen zusammenhängenden Schichtaufbau zu gewährleisten.

Neben Spannung und Abscheidezeit beeinflusst auch die Temperatur den elektrochemischen Abscheideprozess von amorphen Kohlenstoffschichten [Wang 1996] und steuert resultierende Schichtzusammensetzungen, -strukturen und -eigenschaften.

Ähnlich wie bei der Spannung führen erhöhte Temperaturen zu verbesserter Schichtqualität [Roy 2002] und begünstigen den diamantartigen Charakter [He 2005]. Ebenso resultieren höhere Stromdichten [He 2005, Yasumori 2004, Guo 2000a] und in letzter Konsequenz erhöhte Abscheidegeschwindigkeiten [Yasumori 2004, Guo 2000a].

Bei der elektrochemischen Abscheidung aus organischen Lösemitteln, welche Widerstände größer 10^4 Ohm·cm aufweisen, bewirkt ein darin induzierter Stromfluss bei den zum Einsatz kommenden Spannungen eine Joulsche Wärme, wodurch die Temperatur im Lösemittel ansteigt [Zeng 2008, He 2005, Wang 1996]. Die elektrische Leistung P in Watt, die dabei in das System eingebracht wird ergibt sich aus dem Produkt von Spannung U in Volt und Strom I in Ampere:

$$P [W] = U [V] \cdot I [A] \quad (30)$$

Wird im vorliegenden Fall das Ohmsche Gesetz entsprechend

$$R = \frac{U}{I} = \text{konstant} \leftrightarrow U = R \cdot I \leftrightarrow I = \frac{U}{R} \quad (31)$$

mit: R - elektrischer Widerstand [Ohm]

zugrunde gelegt, so kann die elektrische Leistung P auch wie folgt dargestellt werden:

$$P = R \cdot I^2 = \frac{U^2}{R} \quad (32)$$

Die mittels der Elektrizität übertragene elektrische Energie E in Wattsekunden, auch als elektrische Arbeit W bezeichnet, ergibt sich aus dem Integral der Leistung P in Watt über die Zeit t in Sekunden:

$$E [\text{Ws}] = \int_{t_0}^{t_1} P(t) dt = \int_{t_0}^{t_1} U(t) \cdot I(t) dt \quad (33)$$

Die elektrische Energie wird durch die der elektrischen Kraft entgegengesetzte gleichgroße innere Reibungskraft in Wärme umgewandelt, welche als Joulsche Wärme bezeichnet wird.

Ein Temperaturanstieg infolge der Wärmeentwicklung wiederum führt zur Abnahme der Viskosität [Zeng 2008, He 2005], was seinerseits den Stromfluss begünstigen und dadurch zu weiterem Temperaturanstieg führen kann [He 2005].

Dies wirkt sich negativ auf die Prozesskontrolle aus, da eine erfolgreiche Temperaturkontrolle in vor allem niedrigen Temperaturbereichen erschwert wird [Li 2009a, Lim 2003, Guo 2000, Wang 2001, Wang 1996] und führt zu ungünstigen Bedingungen für vergleichende Untersuchungen mit konstant zu haltenden Temperaturen.

Lim, Shen und Cao [Lim 2003] konnten den Einfluss der Temperatur auf die elektrochemische Abscheidung von Kohlenstoffschichten aus Methanol auf Silicium untersuchen, indem sie die elektrische Leistung unter 5 Watt hielten, sodass es zu einer vernachlässigbaren Wärmeentwicklung kam. So war es ihnen möglich, eine bestimmte Temperatur nahezu konstant ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) zu halten und die unterschiedlichen Temperaturen wurden innerhalb von 20 bis 60 $^\circ\text{C}$ in 2 bis 5 $^\circ\text{C}$ Schritten angefahren. Während sich eine amorphe Schichtstruktur mit einer ebenmäßigen Schichtoberfläche erst oberhalb von 42 $^\circ\text{C}$ ausbildete, wurde unterhalb von 38 $^\circ\text{C}$ lediglich eine sehr poröse Si-O-C Schicht aufgebaut. Im Zwischenbereich von 38 bis 42 $^\circ\text{C}$ resultiert eine Kombination aus beiden Schichtstrukturen sowie -qualitäten mit entsprechenden Übergangsbereichen.

Suzuki et al. [Suzuki 1995] konnten bei Untersuchungen mit Ethylenglykol-Wasser-Gemischen (bei Normaldruck) einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt und der kritischen Temperatur, ab welcher eine mit dem Lichtmikroskop erkennbare Schicht nachweisbar ist, erarbeiten. So ließen sich keine Schichten erkennen, wenn die Prozesstemperatur mindestens 50 °C unterhalb der jeweiligen durch das Mischungsverhältnis bestimmten Siedetemperatur lag.

Resultate zur Grenzfallbetrachtung im Siedetemperaturbereich [Tosin 1999, Wang 2001, Izake 2005, Paulmier 2007] werden im Rahmen der entsprechenden eigenen Untersuchungen in Abschnitt 6.3.4 angeführt.

Die für einen Prozess und die daraus hervorgehende Schicht optimalen Abscheideparameter hängen sowohl von der Kohlenstoffquelle [Paulmier 2007] als auch dem Substratmaterial [Guo 2000a] ab.

Darüber hinaus beeinflussen weitere Größen und Materialien, welche im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, das Ergebnis der Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen.

4.5 Einfluss des Versuchsaufbaus

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Elektrodenabstand, Substratgeometrie und Gegenelektroden- sowie Reaktionsgefäßmaterial beschrieben.

Da es sich bei der elektrochemischen Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten um einen für geringfügige Veränderungen oder Verunreinigungen anfälligen Prozess handelt, nehmen auch die am Prozess beteiligten Materialien Einfluss.

He [He 2011a], Zhang und Buck [He 2011b] haben herausgefunden, dass die resultierende Schichtzusammensetzung stark vom Material des Reaktionsgefäßes beeinflusst werden kann. Grundsätzlich arbeiten alle Wissenschaftler mit Glas, da es unter den extremen Prozessbedingungen zur Bindungsspaltung der Moleküle dringend erforderlich ist, dass das Reaktionsgefäß aus einem entsprechend isolierendem Material besteht. Doch bereits die Zusammensetzung des Glasmaterials bestimmt in die Schicht eingebaute Bestandteile [He 2011a+b]. Ausgehend von Glas mit einem Gehalt an Calciumoxid (CaO) von 1,1 Gewichtsprozent (Gew.-%) findet sich auch Calcium in Form von Calciumcarbonat in der Schicht wieder. Optimierungsversuche durch Beschichtung der Gefäßinnenfläche mit Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Quarz (SiO_2) haben im Fall von PTFE zwar dem Calciumeinbau vorgebeugt, dafür aber andere Verunreinigungen in der Schicht hervorgerufen, während mit der Quarzbeschichtung noch Restcalcium in der Schicht nachweisbar war. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde das Glas komplett durch Quarzglas (Glas aus reinem SiO_2) ersetzt, wodurch die beste Schichtqualität mit einer

Schichtzusammensetzung frei von Verunreinigungen erhalten wurde.

Ebenso wie das Material des Reaktionsgefäßes kann auch das Gegenelektrodenmaterial, insbesondere wenn es als Anode geschaltet und möglichen Oxidationsreaktionen unterliegt, Verunreinigungen in die Kohlenstoffquelle einbringen, welche sich dann mit in die Schicht abscheiden können. He [He 2011a] untersuchte verschiedene Anodenmaterialien (Platin, Kupfer, Edelstahl, Graphit) und deren Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit, Oberflächenbeschaffenheit und Schichtzusammensetzung. Mit Platin und Kupfer resultierten die vergleichsweise geringsten Abscheidegeschwindigkeiten und es wurden Schichten mit rauer Oberflächentopographie hergestellt. Mit Platin entstanden wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten mit Alkylstrukturen, während mit Kupfer neben einem Kupfereinbau in die Schicht, diese zudem nicht eindeutig als amorphe Kohlenstoffschicht identifiziert werden konnte. Edelstahl wies zwar die im Vergleich größte Abscheiderate auf, allerdings wurde eine Vielzahl an verschiedenen Elementen in der resultierenden Schicht nachgewiesen, welche darüber hinaus über keine Kohlenstoffstruktur verfügte. Izake et al. [Izake 2005] wiesen den Einbau von Hydroxiden in die Schicht unter Verwendung von Metallanoden, insbesondere von Eisenhydroxid $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ mit Eisenanoden und Aluminiumhydroxid $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ mit Aluminiumanoden, nach. Sowohl He [He 2011a] als auch Izake et al. [Izake 2005] erhielten unter Einsatz von Graphitanoden von Verunreinigungen freie amorphe Kohlenstoffschichten mit guter Schichtqualität und adäquater Abscheiderate. He [He 2011a] konnte den zur Schichtbildung beitragenden Kohlenstoff aus-

schließlich auf die Kohlenstoffquelle und nicht auf den womöglich aus der Graphitanode stammenden Kohlenstoff zurückzuführen, indem aus Wasser als kohlenstofffreie Quelle keine Kohlenstoffschichten abscheidbar waren.

Der Elektrodenabstand ist eine signifikante Einflussgröße in der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten. Ausgehend von der parallelen Elektrodenanordnung kann das elektrische Feld als annähernd homogen betrachtet und der Betrag der elektrischen Feldstärke E vereinfacht als das Verhältnis von Spannung U zu Elektrodenabstand d ($E = U / d$) verstanden werden. Somit bestimmt der Elektrodenabstand neben der Spannung die erzeugte elektrische Feldstärke und diese resultiert umso höher, je geringer der Elektrodenabstand ist. Zeitgleich nimmt auch der Strom zu, wodurch die Abscheidengeschwindigkeit heraufgesetzt wird [Guo 2000a].

Guo et al. [Guo 2000a] beobachteten unter sonst konstanten Bedingungen (unter anderem 1600 V, 25 °C) aus Dimethylformamid auf Silicium einen optimalen Elektrodenabstand bei 4 Millimetern (mm). Mit einem Abstand der Elektroden von 2 mm resultierte eine abgesenkte Schichtqualität, während das Substrat (1,5 x 2 cm) bei 6 mm nicht mehr vollständig beschichtet wurde.

Ähnlich verhielt es sich bei Yasumori et al. [Yasumori 2004], wo ebenfalls aus Dimethylformamid auf Silicium (2000 V, 80 °C) eine Schicht nur bei einem bestimmten Abstand der Elektroden abgeschieden wurde und sowohl ober- als auch unterhalb dieses Elektrodenabstandes keine erfolgreiche Schichtabscheidung möglich war. Anders als bei Guo et al. [Guo 2000a] lag der Abstandswert mit 20 mm um ein Vielfaches höher.

Auch He [He 2011a] untersuchte den Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen und konnte darüber hinaus feststellen, dass ein zur Schichtabscheidung führender Elektrodenabstand von der jeweils eingesetzten Kohlenstoffquelle abhängt. Die Abstände der ansonsten unter konstanten Bedingungen durchgeführten Versuche (Silicium, 1000 V, 60 °C) lagen im Bereich von 6 und 3 mm für Isopropanol, Methanol und Methanol/Wasser. Bei Elektrodenabständen, die über das jeweilige Optimum hinausgingen, konnten keine amorphen Kohlenstoffschichten nachgewiesen werden. Ähnliches konnte für die Kohlenstoffquellen mit dem zielführenden Elektrodenabstand bei 6 mm unter Einsatz von 3 mm festgestellt werden.

Bei den verschiedenen Untersuchungen zur Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen kamen eine Vielzahl an unterschiedlichen Elektrodenabständen zum Einsatz, die sich im Bereich von 1 mm [Sreejith 2005b] bis 38 mm [Kwiatek 1997] bewegten.

Entsprechend der obigen Ausführungen sollte der Elektrodenabstand zwar nicht zu groß aber auch nicht zu gering gewählt werden. Zu große Elektrodenabstände reduzieren die elektrische Feldstärke, sodass geringe Abscheidegeschwindigkeiten bis hin zu gänzlich ausbleibender Schichtbildung resultieren können [He 2011a]. Kleiner werdende Elektrodenabstände bewirken zunehmende elektrische Feldstärken und Ströme. Zudem wird dadurch der Raum reduziert, in welchem die Ionen sowohl miteinander als auch mit den Molekülen kollidieren und infolgedessen Rekombinationsreaktionen eingehen können. Durch geringe Elektrodenabstände erhöht sich demnach die Wahrscheinlichkeit,

dass die Ionen kollisionsfrei direkt die Elektrode erreichen [Sreejith 2005b]. Zu geringe Elektrodenabstände hingegen können derart hohe elektrische Feldstärken erzeugen, dass dadurch das Substrat beziehungsweise die Schicht geätzt wird [Yasumori 2004] und Probleme in der Wärmeabfuhr aus dem zu engen Elektrodenraum auftreten. Dadurch kann es lokal zu derart starker Hitzeentwicklung kommen, dass die Kohlenstoffquelle zum Sieden gebracht wird, wodurch die polarisierten Ionen in ihrer Bewegung beeinflusst werden [He 2011a]. Zeitgleich wäre bei einem zu geringen Elektrodenabstand auch ein unzureichender Stoffaustausch denkbar.

Die Substratgeometrie betreffend wurden zumeist kleine ($\sim 3 \text{ cm}^2$) viereckige oder zylindrische [Paulmier 2007] Substratflächen getestet, woraus ein Geometrieinfluss kaum abzuleiten ist beziehungsweise geht ein solcher aus Veröffentlichungen mit dokumentierten größeren Substratdimensionen nicht hervor [Zeng 2008].

Lediglich He [He 2011a] untersuchte neben einer vertikal zu einer spitz zusammenlaufenden Drahtanode positionierten nahezu quadratischen Substratoberfläche zusätzlich einen zur Anode parallel verlaufenden und längeren (3 Zentimeter) Substratdraht. Auf diese Weise wurde ein potentiell dreidimensionales Substrat imitiert. Ohne detailliert auf die Ergebnisse einzugehen, konnten unterschiedliche Schichtdicken und -zusammensetzungen entlang des Substratdrahts verzeichnet werden. Die höchste Schichtdicke wurde am obersten Messpunkt verzeichnet und nahm entlang des Substratdrahts nach unten hin ab, wobei am tiefsten Punkt, welcher sich zudem deutlich unterhalb der Anodenspitze befand, keine Schicht mehr nachgewiesen werden

konnte. Hinsichtlich der Schichtzusammensetzung wurde der höchste Gehalt an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff am Messpunkt in Höhe der Anodenspitze ermittelt und nahm davon ausgehend mit zunehmender Entfernung in beide Richtungen ab.

Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass eine gleichmäßige und einheitliche Beschichtung dreidimensionaler Bauteile mit amorphen Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen eine Herausforderung darstellt.

5 Charakterisierungsmethoden amorpher Kohlenstoffschichten

Die Charakterisierungsmethoden der hier abgedruckten Schichten beschränkten sich auf die Raman-Spektroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) einschließlich der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX).

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde zur Darstellung der Schichttopographie verwendet und die EDX-Analyse zur Identifikation von Schichtelementen eingesetzt.

Die Raman-Spektroskopie ist die wichtigste und eine zudem zerstörungsfreie Methode zur ortsaufgelösten Strukturcharakterisierung von kohlenstoffbasierten Systemen. Für amorphe Kohlenstoffschichten wurden das Untersuchungs- und insbesondere das Auswerteverfahren über viele Jahre weiterentwickelt und liefern heutzutage eine sehr verlässliche und zudem nicht zwingend auf andere ergänzende Charakterisierungsmethoden angewiesene Strukturanalyse(-methodik). Neben der Identifizierung von Hybridisierungszuständen kann aus den Raman-Spektren unter Einbezug empirischer Vergleichsdaten indirekt auch sehr zuverlässig der Wasserstoffgehalt abgeleitet werden.

Aufgrund der Bedeutsamkeit der Raman-Spektroskopie und der zur Auswertung der Spektren gewählten Methode, wird diese Thematik abschließend intensiver behandelt. Grundlagenwissen zur Rasterelektronenmikroskopie einschließlich der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird im Anhang, Abschnitt 8.4 vermittelt.

Optional kann zusätzlich zur Raman-Spektroskopie die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) zum Einsatz kommen, um die Raman-Ergebnisse hinsichtlich der Koh-

lenwasserstoffbindungen und somit um weiterführende Informationen hinsichtlich des Wasserstoffgehalts zu vervollständigen [Robertson 2002]. Probeweise wurde die FTIR-Spektroskopie an ausgewählten Proben zwar durchgeführt, lieferte jedoch keine auswertbaren Ergebnisse aufgrund der sehr geringen Schichtdicken und der zylindrischen Bauteilform (lediglich punktuelle Kontaktfläche, Laserfokus erfasst womöglich auch Bauteilkrümmung).

Daneben ist eine Vielzahl weiterer Charakterisierungsmethoden denkbar, beispielsweise Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), deren Aussagegehalt jedoch in keinem Verhältnis zum zeit- und somit kostenintensiven Aufwand und/oder der einhergehenden Schichtzerstörung steht [Robertson 2002].

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine gängige und zerstörungsfreie Methode zur strukturellen Charakterisierung von Kohlenstoffen [Ferrari 2001] und dient somit der Identifikation von amorphen Kohlenstoffschichten. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ausführungen wurden basierend auf den aus der Gasphase abgetrennten Schichten erarbeitet. Eine analoge Anwendung auf die aus der elektrochemischen Abscheidung resultierenden Schichtstrukturen und -zusammensetzungen wird vorausgesetzt. Das Funktionsprinzip der Raman-Spektroskopie kann im Anhang, Abschnitt 8.2 nachgelesen werden.

Da insbesondere die Spektrenauswertung von amorphen Kohlenstoffschichten einen komplexen Ermessens- und Interpretationsspielraum bietet, wurden die raman-spektroskopischen Un-

tersuchungen der resultierenden Schichten von einem unabhängigen Institut durchgeführt. Die Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH besitzt mit dem Institut für Oberflächentechnologien und Photonik (Materials) jahrelange Kompetenz auf dem Gebiet der Raman-Spektroskopie an amorphen Kohlenstoffschichten [Kahn 2010a-c, Kahn 2009a+b, Kahn 2008, Kahn 2007]. Renommierete, auf die Grundlagen zurückzuführende Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von Robertson, Ferrari und Casiraghi.

Aufgrund der Bedeutsamkeit der zur raman-spektroskopischen Auswertung von amorphen Kohlenstoffschichten herangezogenen Vorgehensweise werden die wesentlichsten Grundlagen der gewählten Methode an dieser Stelle vorgestellt.

Das repräsentative Raman-Spektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht kann Abbildung 9 entnommen werden. Charakteristisch im spektralen Verlauf ist das Vorhandensein von zwei Peakgrößen. Die G-Bande, auch Graphit-Bande [Ellis 2010], im Bereich von 1580 cm^{-1} wird durch Relativbewegungen von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in sowohl Ring- als auch Kettenstrukturen hervorgerufen [Kahn 2010c, Robertson 2002]. Durch zentrische Schwingungen von Kohlenstoffatomen in strukturell gestörten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffringstrukturen wird die D-Bande im Bereich von 1350 cm^{-1} erhalten [Kahn 2010c], weshalb sie auch als Disordered-Bande [Ellis 2010] – disordered zu Deutsch ungeordnet – bezeichnet wird.

Zudem wird der spektrale Verlauf (Position und Breite der Banden) von den sp^2 -Kohlenstoffclustern, deren Ring- oder Kettenstruktur sowie der Bindungsunordnung und dem sp^3/sp^2 -Verhältnis bestimmt (Abbildung 9) [Robertson 2002].

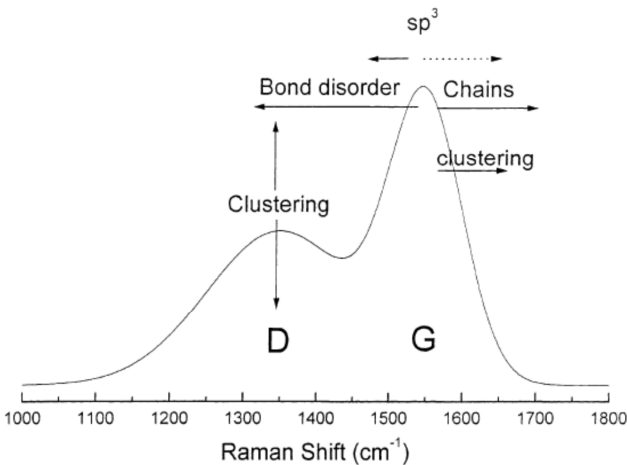


Abbildung 9: Repräsentatives Raman-Spektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht mit den, den resultierenden spektralen Verlauf beeinflussenden Größen [Robertson 2002]

Für eine aus dem aufgenommenen Raman-Spektrum ableitbare Zuordnung der amorphen Kohlenstoffschichtstruktur sind demnach die Bandenpositionen, das Verhältnis der D- und G-Bandenintensitäten (I_D/I_G) und die Halbwertsbreite (FWHM - Full Width at Half Maximum) der G-Bande von Interesse. Eine dahingehend detaillierte Darstellung bestehender Zusammenhänge erfolgt im Anhang, Abschnitt 8.2.

Undifferenziert lässt sich grundsätzlich festhalten, dass es sich bei raman-spektroskopisch untersuchten Schichtproben dann um amorphe Kohlenstoffschichten handelt, wenn sich D- und G-Bande eindeutig identifizierbar im spektralen Verlauf abzeichnen.

Die Position der charakterisierenden Größen und damit die Erscheinung des resultierenden Spektrums hängen zudem von der Wellenlänge des zur Messung eingesetzten Lasers (infrarot,

sichtbar, ultraviolett) ab. Beispielsweise verschiebt sich die G-Bandenposition mit abnehmender Laserwellenlänge zu höheren Raman-Wellenlängen [Robertson 2002]. Der ultraviolette Laser verfügt zudem über den Vorteil, dass anders als bei den beiden anderen Wellenlängen, der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffanteil in den Schichten direkt ermittelt werden kann, da eine unmittelbare Anregung der sp^3 -hybridisierten Bindungen zu deren Darstellung als zusätzliche, sogenannte T-Bande im Bereich von 1050 bis 1100 cm^{-1} führt [Ferrari 2001, Robertson 2002, Ferrari 2008]. Unter Verwendung von Wellenlängen im sichtbaren Bereich hingegen müssen sp^3 -hybridisierte Bindungen infolge der geringeren Lasersensibilität gegenüber der im Vergleich zu sp^2 -hybridisierten Bindungen 50- bis 230-mal geringen Querschnittsfläche indirekt ermittelt werden [Paulkowski 2009, Robertson 2002]. Diesbezüglich weiterführende Ausarbeitungen sind dem Anhang, Abschnitt 8.2 zu entnehmen.

Jedoch ist die Wahl lediglich einer Wellenlänge als Grundlage von aussagekräftigen und verlässlichen Analyse- und Auswertemethoden nicht mehr Stand der Technik. Zur strukturellen Einteilung von amorphen Kohlenstoffschichten kommt seit 2005 bevorzugt das Multi-Wellenlängen-Prinzip zur Anwendung [Casiraghi 2005a], wengleich Rechercharbeiten ergeben haben, dass viele namenhafte Anbieter amorpher Kohlenstoffschichten und eine Vielzahl wissenschaftlicher Ausarbeitungen zu deren Charakterisierung dies nicht berücksichtigen. Bei der Multi-Wellenlängen Raman-Spektroskopie wird die Schicht mit mindestens zwei unterschiedlichen Wellenlängen (λ_1 und λ_2) vermessen und die resultierenden Raman-Ergebnisse miteinander in Beziehung gesetzt. Vor diesem Hintergrund erweist sich insbesondere die

Dispersion der G-Bande (Disp (G)) von großer Bedeutung, welche die Verschiebung der G-Bandenposition (Pos (G)) mit der Anregungswellenlänge (λ) beschreibt [Cui 2010, Ferrari 2004a+b]:

$$\text{Disp (G)} = \left| \frac{\text{Pos(G)}@_{\lambda_2} - \text{Pos(G)}@_{\lambda_1}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right| \quad [\text{cm}^{-1}/\text{nm}] \quad (34)$$

Diese ist ein Maß für die durch Größenvariation von sp^2 -Clustern und -Ketten entstehende topologische Fehlordnungen [Casiraghi 2005a]. Demnach wird eine Schicht, die ausschließlich aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Ringstruktur besteht folglich auch keine Dispersion der G-Bandenposition aufweisen [Ferrari 2004a+b, Ferrari 2000], wohingegen die stärkste Dispersion bei den höchsten sp^3 -Gehalten auftreten wird [Cui 2010].

Daneben ist die Halbwertsbreite der G-Bande (FWHM (G)) ein Parameter für die strukturelle Fehlordnung von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff und entsteht durch Abweichungen der Bindungslängen und -winkel vom Idealmaß [Casiraghi 2005a, Robertson 2002].

Diese beiden Größen werden als Schlüsselparameter zur strukturellen Einordnung von amorphen Kohlenstoffschichten über die Auftragung von FWHM (G) bei der geringeren der beiden Anregungswellenlängen gegen die Disp (G) gesehen (Abbildung 10). Detaillierte Ausarbeitungen zur Begrifflichkeit und Definition sind in Abschnitt 2.2 dargestellt.

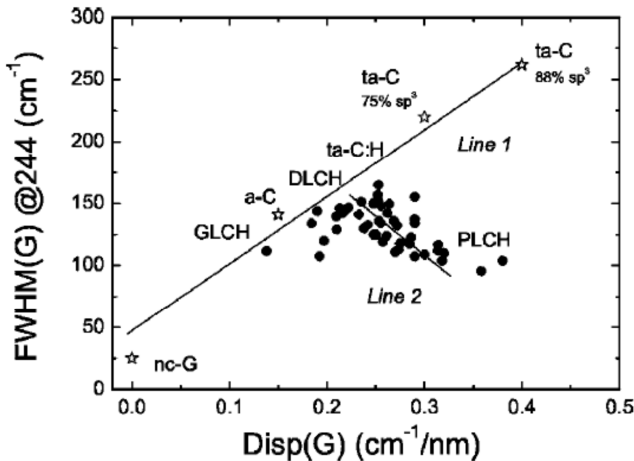


Abbildung 10: Zusammenhang zwischen Dispersion und Halbwertsbreite der G-Bande [Casiraghi 2005a, Ferrari 2008]

Bei Wasserstoffgehalten unter 25 bis 30 Atomprozent besteht eine positive Korrelation zwischen der Dispersion und der Halbwertsbreite der G-Bande (Abbildung 10, Linie 1) und infolge dessen zwischen topologischer und struktureller Fehlordnung. Zudem besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem sp^3 -C-Anteil und dem sp^3 -C-C-Bindungsanteil in der Schicht. Eine Zunahme an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff entspricht somit einer Erhöhung der sp^3 -C-C-Bindungsanteile [Casiraghi 2005a]. Daraus resultiert letztendlich die Struktur einer wasserstofffreien tetraedrischen amorphen Kohlenstoffschicht (ta-C). Wird der Gehalt von 30 Atom-% Wasserstoff in der Schicht überschritten, so zeigen topologische und strukturelle Fehlordnung negative Korrelation (Abbildung 10, Linie 2). Ein zunehmender sp^3 -C-Anteil geht dann auch nicht mehr mit einem erhöhten sp^3 -C-C-Bindungsanteil in der Schicht einher. Vielmehr steigt durch ver-

mehrt Wasserstoff der Anteil an sp^3 -C-H-Bindungen und dies führt zu polymerähnlichen amorphen Kohlenstoffschichten (PLCH) [Casiraghi 2005a].

Darüber hinaus kann die Dispersion der G-Bande entsprechend Abbildung 11 verwendet werden, um daraus den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffanteil abzuleiten [Cui 2010, Casiraghi 2005a] sowie für die Ermittlung des Wasserstoffgehalts [Ferrari 2008, Casiraghi 2005a] und Elastizitätsmoduls [Ferrari 2008, Ferrari 2004a+b] herangezogen werden.

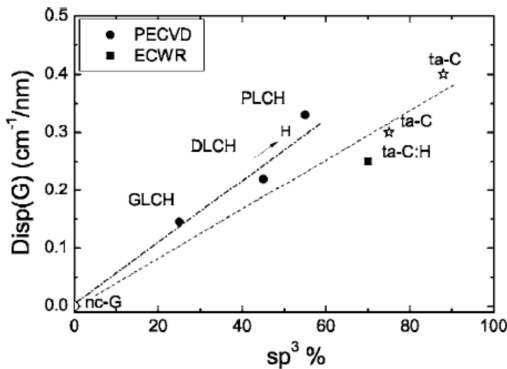


Abbildung 11: Zusammenhang zwischen Disp(G) und dem sp^3 -C-C- sowie sp^3 -C-H-Gehalt in aus der Gasphase synthetisierten amorphen Kohlenstoffschichten [Casiraghi 2005a]

Ferner wurden bislang Zusammenhänge ausgearbeitet, bei denen die Dichte mit dem Elastizitätsmodul [Ferrari 2008, Casiraghi 2007, Ferrari 2004a, Robertson 2003a], dem sp^3 -Gehalt [Robertson 2008, Ferrari 2008, Casiraghi 2007, Casiraghi 2005a, Ferrari 2004a, Robertson 2003a+b, Robertson 1994] oder dem Wasserstoffgehalt [Robertson 2003a] in Beziehung steht.

Die den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten zugrunde liegende Vermessung und Auswertung erfolgt über die Multi-Wellenlängen Raman-Spektroskopie und die strukturelle Einteilung über die soeben vorgestellte Methodik. Die entsprechenden Parameter der bei der Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH eingesetzten Untersuchungen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Die den Raman-Untersuchungen an der Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH zugrunde liegenden Gerätespezifikationen und Parameter

Bezeichnung bzw. Parameter	Spezifikation bzw. Parametereinstellung	ggfs. Hersteller
Raman-Mikro-Spektrometer	LabRAM HR-800	HORIBA Scientific
Laser 1	Nd:YAG Laser Anregungswellenlänge: 532 nm Ausgangsleistung: 11 mW Laserdurchmesser auf Oberfläche: 1 µm Laserleistung auf Oberfläche: 1,8 mW Standardmesszeit: 2 x 120 s	
Laser 2	He-Cd Laser Anregungswellenlänge: 325 nm Ausgangsleistung: 100 mW Laserdurchmesser auf Oberfläche: 1 bis 4 µm Laserleistung auf Oberfläche: unter 1 mW Standardmesszeit: 2 x 300 s	
Eingangsspalt zum Spektrometer	100 µm	
spektrale Zerlegung	holographisches Gitter 1800 bzw. 2400 Linien / mm	
Spektrenauswertung	Peak Fit 4.11	Systat Software

6 Experimentelle Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten

In diesem übergeordneten Abschnitt werden die für diese Arbeit experimentell durchgeführten Untersuchungen einschließlich der Ergebnisse und deren Interpretation sowie die daraus ableitbaren Erkenntnisse beschrieben.

Der unmittelbar folgende Abschnitt erläutert das zugrunde liegende Konzept der Arbeit und bietet einen anschaulichen Überblick mit den daraus nachvollziehbar abgeleiteten und mit Verweisen versehenen Abschnitten.

6.1 Untersuchungskonzept

Um die Ansprüche der Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten zu erfüllen, musste zunächst eine Versuchsanlage konstruiert und realisiert werden, die den sowohl an den Versuchsablauf als auch an die Sicherheitsansprüche gestellten Anforderungen gerecht wird. Mit der Auswahl an eingesetzten Materialien (Abschnitt 6.2.1) konnten anschließend die Untersuchungen innerhalb der konzeptionierten Anlage (Abschnitt 6.2.2) durchgeführt werden.

Mit den Versuchsdurchführungen werden zunächst grundlegende Untersuchungsschritte vorgestellt, welche zur Klärung der Rahmenbedingungen dienen (Abschnitte 6.3.1 und 0) sowie zur Auswahl eines Beschichtungssystems aus den unterschiedlich zum Einsatz kommenden Materialien (Abschnitt 6.3.2) führen. Daraus folgende Forschungserkenntnisse, beispielsweise den Einfluss von Substratmaterial und verwendeter Kohlenstoffquelle

betreffend, werden ebenfalls innerhalb dieser Abschnitte erläutert.

Mit dem ausgewählten Beschichtungssystem werden weiterführende Untersuchungen unternommen. Der Forschungscharakter der Thematik und die Verlaufsentwicklung erfordern, dass sich die Versuchsplanung aufeinander aufbauend gestaltet. Fortsetzende Untersuchungen orientieren sich somit unmittelbar an vorangegangenen Untersuchungsergebnissen.

So führen die Ergebnisse der Versuchsreihe mit dem ausgewählten Beschichtungssystem zu einer thematischen Auseinandersetzung mit den Auswirkungen der Verwendung desselben Volumens der Kohlenstoffquelle über einen längeren Einsatzzeitraum (Abschnitt 6.3.3). Dem wird zunächst mit der Ergebnisvorstellung von die Versuchsreihe ergänzenden Untersuchungen zur Elektrolytbelastung nachgekommen. Anschließend erfolgt eine detaillierte Ausführung von denkbar ableitbaren Gesetzmäßigkeiten der Schichtabscheidung anhand eines modifizierten und explizit auf diese Anforderung angepassten Versuchsplans („Konsequenz in der zielführenden Abscheidung“). Im Rahmen dessen werden abschließend potentielle Indikatoren einer zielführenden Abscheidung benannt und bewertet („Indikatoren einer zielführenden Abscheidung“).

Aus den sich innerhalb der, aus einer Vielzahl von Beschichtungen bestehenden Versuchsreihe einstellenden hohen Strömen ergibt sich eine zunehmend verstärkte Wärmeentwicklung, weshalb zuletzt das Verhalten im Siedetemperaturbereich (Abschnitt 6.3.4) ermittelt wird.

Spätestens infolge der weiterführenden Untersuchungen und dem infolgedessen weiterhin bestehenden Bedarf an Kohlen-

stoffchemie ergibt sich die Konfrontation mit der Prozessreproduzierbarkeit (Abschnitt 6.3.5). Damit einhergehend werden drei unterschiedliche Ansätze (Abschnitte 6.3.5.1 bis 6.3.5.3) vorgenommen.

Des Weiteren ergibt sich die Fragestellung des Einflusses der Chemikalienreinheit (6.3.6) der ausgewählten Kohlenstoffquelle auf die Schichtabscheidung, beispielsweise zur Erarbeitung von Kosteneinsparpotentialen.

Zum Abschluss des experimentellen Teils erfolgt unter Einbezug der erzielten Untersuchungsergebnisse eine themengruppierte und versuchsübergreifende Auseinandersetzung (Abschnitt 6.4) mit drei wesentlichen Forschungsbereichen und -thesen der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten (Schichtbildungstheorie, Strom-Zeit-Diagramme, Schichtverteilung).

6.2 Experimenteller Aufbau

Innerhalb dieses Abschnitts werden die verwendeten Materialien sowie die, den Untersuchungsanforderungen entsprechende, konstruierte und realisierte Versuchsanlage detailliert vorgestellt. Zur Übersicht sind alle untersuchungsrelevanten Informationen in Tabelle 16, Abschnitt 6.3 zusammenfassend dargestellt.

6.2.1 Eingesetzte versuchsrelevante Materialien

Wie bereits des Öfteren erwähnt, wurden für diese Arbeit polare organische Lösemittel als Kohlenstoffquellen eingesetzt. Die Wahl ist dabei, unter Berücksichtigung der in Abschnitt 4.2 zusammengetragenen Hinweise, auf analysenreines Methanol, Acetonitril und N,N-Dimethylformamid gefallen. Tabelle 8 stellt in einer Übersicht die relevanten Eigenschaften der ausgewählten Kohlenstoffquellen dar.

Tabelle 8: Spezifische Herstellerangaben der eingesetzten Kohlenstoffquellen bei Anlieferung im verschlossenen Gefäß

Lösemittel (Markenname)	Reinheit	Wassergehalt	Hersteller
Methanol zur Analyse (EMSURE®)	$\geq 99,9 \%$	$\leq 0,05 \%$	Merck KgaA
Acetonitril zur Analyse (EMSURE®)	$\geq 99,5 \%$	$\leq 0,1 \%$	Merck KgaA
N,N-Dimethylformamid zur Analyse (EMSURE®)	$\geq 99,8 \%$	$\leq 0,1 \%$	Merck KgaA

Entsprechend kann von dem unter Abschnitt 4.1 vorgestellten Schichtbildungsmechanismus ausgegangen werden, wodurch sich ein Teil der in Abschnitt 6.2.2 dargestellten Anlagenanforderungen ableiten lässt.

Als Substratmaterialien kamen Titan, Edelstahl und Baustahl zum Einsatz, deren Spezifikationen in Tabelle 9 dargestellt sind.

Tabelle 9: Spezifische Lieferantangaben der eingesetzten Substratmaterialien

Werkstoffbezeichnung	Standardbezeichnung	Lieferant
Rein-Titan	WNr. 3.7035, ASTM Grade 2 (Reinheitsgrad)	Helmut Klingel GmbH
Edelstahl	WNr. 1.4305 (X8CrNiS18-9), AISI 303	MBT Draxel & Herrous GmbH
Baustahl	WNr. 1.0718 (11SMnPb30), AISI 12L13	MBT Draxel & Herrous GmbH

Somit kam neben Titan der Chromnickelstahl als weiteres oxidbildendes Material zum Einsatz, wodurch insbesondere im Vergleich mit dem Baustahl erwartet wurde, eine Tendenz zum Einfluss der Oxidschicht ableiten zu können. Das Substrat wurde jeweils in einer zylindrischen Form mit einer Länge l von 40 mm und einem Durchmesser von 10 mm gefertigt, wonach die zu beschichtende Oberfläche circa $12,6 \text{ cm}^2$ betrug.

Die Vorbehandlung des Substrats enthielt keine oxidschichtentfernenden Behandlungsschritte. Ohnehin war beabsichtigt, die Vorbehandlung lediglich auf das Abwischen mit Isopropanol (zur Analyse) und einer Ultraschallbehandlung in dem Lösemittel, in welches das Substrat auch im Anschluss (nass in nass) als Kohlenstoffquelle getaucht wurde, zu beschränken. Optional wurde in Betracht gezogen, die Vorbehandlung anzupassen, sofern die Notwendigkeit dazu bestehen würde wie zum Beispiel durch unzureichende Haftung der Schicht zum Untergrund. An dieser

Stelle sei vorweggenommen, dass eine Veränderung der Vorbehandlungsschritte nicht vorgenommen werden musste.

Als Gegenelektrodenmaterial kam infolge der unter 4.5 dargelegten Argumentation Graphit zum Einsatz. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Werkstoffs ist in Tabelle 10 aufgelistet. Die Graphitelektrode lag in dreifacher Ausführung vor und wurde jeweils einer Kohlenstoffquelle fest zugeordnet. Dieser spezifisch ausgerichtete Einsatz schließt Verschleppungen von Verunreinigungen durch den Wechsel in den unterschiedlichen Kohlenstoffquellen aus.

Tabelle 10: Spezifische Lieferantenangaben des eingesetzten Gegenelektrodenmaterials

Werkstoffbezeichnung	Spezifikation	Lieferant
Graphit	FU4501ZP5 FU: Sonderwerkstoff (ISO-Graphit), ZP5: Polyesterharzimprägnierung	Schunk Kohlenstofftechnik GmbH

Der vorliegende Graphitwerkstoff besteht aus in Binderphasen eingebundene und als Feststoffe eingesetzte Füllerphasen, innerhalb welcher zumeist mikrometergroße Kristallite verschiedener Orientierungen zufällig angeordnet sind. Die Anisotropie ist infolge dieses polykristallin aufgebauten Gefüges wesentlich geringer ausgeprägt als beim Graphit-Monokristall und wird durch ein isostatisches Pressverfahren zusätzlich abgeschwächt [Schunk 2004]. Ein isostatisch gepresster Graphit (ISO-Graphit) findet wie im vorliegenden Fall Verwendung, wenn außerordentliche Anforderungen an die thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie Temperaturbeständigkeit gestellt werden. Das bei diesem Graphitwerkstoff „infolge der Bindemittelpyrolyse ent-

standene [zudem] poröse Gefüge“ [Schunk 2004] wurde durch eine Polyesterharzimpregnierung der zugänglichen Poren (gas- und) flüssigkeitsdicht gemacht. Damit sollte verhindert werden, dass Lösemittel- oder beispielsweise Wasserdampfdruckstände als Verunreinigungen in der Gegenelektrode verbleiben und in den Nachfolgeprozess eingeschleppt werden. Insbesondere mit der Kenntnis um die Empfindlichkeit des elektrochemischen Prozesses zur Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten könnte auf das Polyesterharz im Elektrodenmaterial verzichtet und dafür vermeintliche Verunreinigungen vor Beginn einer Versuchsreihe beispielsweise durch Erhitzen aus der Gegenelektrode verdampft werden. Sollte sich, wenn auch unwahrscheinlich, das Polyesterharz in den Lösemitteln lösen und auf diese Weise aus dem Elektrodenmaterial in die Kohlenstoffquelle gelangen, würden die Verbindungen in den elektrochemischen Prozess eingebunden werden und diese dann auch die Abscheidung einer Kohlenstoffschicht beeinflussen.

Wie bereits in 4.5 dargestellt, ist es zwingend erforderlich, dass das Reaktionsgefäß aus einem isolierenden Material besteht, wofür nahezu nur Glas in Betracht kommt. Da zu Beginn dieser Arbeit die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich des Glasmaterialeinflusses von He, Zhang und Buck [He 2011b] nicht veröffentlicht waren, konnten diese auch nicht berücksichtigt werden. Für Borosilikatglas wurde sich zu diesem Zeitpunkt entschieden, da Glas aus diesem Material chemisch hoch resistent ist und über eine sehr gute Temperatur- sowie Temperaturwechselbeständigkeit verfügt. Tabelle 11 stellt die Zusammensetzung von Borosilikatglas vor.

Tabelle 11: Zusammensetzung von Borosilikatglas (nach [Duran 2012, Poulten 2012, Wikipedia 2012])

Bezeichnung	Anteil [Gewichts-%]
Siliciumdioxid (SiO ₂)	70 - 81
Bortrioxid (B ₂ O ₃)	7 - 13
Alkalioxide: Natriumoxid (Na ₂ O), Kaliumoxid (K ₂ O)	4 - 8
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	2 - 7
Erdalkalioxide: Calciumoxid (CaO), Magnesiumoxid (MgO)	0 - 5

Zudem waren mittels EDX-Analyse bei den Untersuchungsergebnissen der vorliegenden Arbeit (Anregungsspannung: 20 kV, Angaben kleiner 0,3 Gew.-% liegen unter der Nachweisgrenze) und entgegen der Beobachtungen von He, Zhang und Buck [He 2011b] keine Elemente in den abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffschichten nachweisbar, welche potentiell aus dem Glas stammenden Elementen zugeordnet werden können.

Tabelle 12: Die mittels EDX-Analyse nachgewiesenen Elementanteile auf einer unbeschichteten sowie einer mit einer amorphen Kohlenstoffschicht beschichteten Edelstahloberfläche

Probe	Elementanteil [Gewichts-%]									
	Fe K	Cr K	Ni K	C K	Mn K	Mo L	Si K	Na K	Ca K	O K
Edelstahl 1.4305 un- beschichtet	68,09	17,35	7,96	3,02	1,79	1,22	0,38	0,05	0,14	0,00
Edelstahl 1.4305 beschichtet	65,03	17,28	7,94	5,14	1,76	1,15	0,34	0,56	0,26	0,54

Tabelle 12 stellt repräsentativ die Elementanteile des unbeschichteten Edelstahlwerkstoffs im Vergleich zu einem nachweislich

durch eine amorphe Kohlenstoffschicht beschichteten Edelstahlprobekörpers dar. Es ist erkennbar, dass außer Sauerstoff kein Element auf dem beschichteten Probekörper detektiert wird, welches nicht auch schon auf dem unbeschichteten Probekörper nachgewiesen wurde.

Davon könnten potentiell aus dem Borosilikatglas stammende Elemente Silicium, Natrium und Calcium sein. Während kein Einfluss von Silicium zu erkennen ist, erscheinen die Anteile von Calcium gering und solche von Natrium offensichtlich erhöht. Da die Abscheidung aus N,N-Dimethylformamid zur Analyse stammt und darin lediglich weniger als 0,00005 % Calcium und kein Natrium enthalten ist, könnte der erhöhte, im Verhältnis jedoch immer noch sehr geringe Elementanteil aus dem Glasmaterial stammen. Da die Schicht allerdings derart dünn zu sein scheint, dass mit der EDX-Analyse auch noch ein Großteil des Untergrundes detektiert wird, ist fragwürdig, mit welchem Wahrheitsgehalt eine entsprechende Aussage tatsächlich gestützt werden kann. Andererseits kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass sich eine entsprechende Tendenz bei Schichten mit höheren Schichtdicken nicht deutlicher abzeichnen würde.

Unklar in diesem Zusammenhang erscheinen die EDX-Analyseergebnisse auch im Vergleich zu den von der ISO für Edelstahl 1.4305 vorgegebenen Elementanteilen (Tabelle 13) hinsichtlich Molybdän, Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff. Während Schwefel und Phosphor mittels EDX nicht detektiert wurden (davon abgesehen liegen die Anteile ohnehin unterhalb der Nachweisgrenze), sind die Anteile von Molybdän und insbesondere Kohlenstoff erhöht.

Tabelle 13: Zusammensetzung von Edelstahl 1.4305 (X8CrNiS18-9) nach DIN EN 10088-3

Element	Anteil [Gewichts-%]
Chrom (Cr)	17 - 19
Nickel (Ni)	8 - 10
Mangan (Mn)	≤ 2
Silicium (Si)	≤ 1
Molybdän (Mo)	≤ 0,6
Schwefel (S)	0,15 - 0,35
Phosphor (P)	≤ 0,045
Kohlenstoff (C)	≤ 0,12
Kupfer (Cu), Selen (Se)	...

Zum aktuellen Zeitpunkt wurde im Rahmen der Untersuchungen ein potentiell vom Borosilikatglas ausgehender Elementeinfluss jedoch vernachlässigt.

6.2.2 Anlagenanforderungen und Anlagenrealisierung

Der nächstliegende Anspruch an eine Anlage, mit der amorphe Kohlenstoffschichten elektrochemisch abgeschiedenen werden können, ergab sich zunächst aus den chemischen Eigenschaften der Kohlenstoffquellen. Wird, wie im vorliegenden Fall, beabsichtigt reine organische Lösemittel als Kohlenstoffquellen einzusetzen, so liegen diese als kovalent gebundene Moleküle vor. Zur Erzeugung der zur Elektrolyse erforderlichen Ionen wird eine Bindungsbrechung durch das Anlegen einer ausreichend hohen Spannung vorausgesetzt (Abschnitt 4.4), deren Größenordnung sich im Bereich mehrerer 1000 Volt bewegt. Hierfür wurde ein Hochspannungs-Netzgerät eingesetzt, mit dem Spannungen bis

zu 3000 Volt (V) und Ströme bis zu 3 Ampere (A) erzielt werden können.

Zur Realisierung von ausreichend, aber nicht allzu hohen elektrischen Feldstärken [He 2011a, Yasumori 2004, Guo 2000a] und um zeitgleich genügend Stoff- und Temperatúraustausch [He 2011a] gewährleisten zu können, ohne allzu große Reaktionsräume [Sreejith 2005b] zu schaffen, musste ein angemessener Elektrodenabstand gewählt werden. Dieser wurde auf 5 Millimeter (mm) gesetzt. Somit waren maximale Feldstärken von 600 V/mm erzielbar und der Abstand erschien auch vor dem Hintergrund der anderen Anforderungen angemessen.

Abbildung 12 veranschaulicht die grundlegenden Bestandteile des mundgeblasenen Reaktionsgefäßes aus Borosilikatglas (Abschnitt 6.2.1), mit einem Fassungsvermögen von 1,5 Litern. Mit der doppelwandigen Ausführungsform galt es unter Einsatz eines flüssigen Kühlmediums, die sich – nach dem Jouleschen Gesetz proportional zur in das System eingebrachten hohen Leistung – entwickelnde Wärme (Abschnitt 4.4) abzuführen. Hierfür wurde zur effektiveren Wärmeübertragung der Wärmedurchgang durch erzwungene Konvektion verstärkt, wobei die Strömung des Kühlmediums mittels eines Kälteumwälzthermostaten bewirkt wurde. Die Temperaturkontrolle erfolgte mithilfe eines PID-Reglers.

Weiterhin können Abbildung 12 die Elektrodenanordnung und -formen sowie deren Polarität entnommen werden. In Abschnitt 6.2.1 wurde unter Vorstellung der verwendeten Kohlenstoffquellen bereits der geltende Bezug zu dem unter Abschnitt 4.1 dargestellten Schichtbildungsmechanismus hergestellt und vor diesem Hintergrund das Substrat als Kathode (negativ) und die Ge-

genelektrode als Anode (positiv) gepolt. Die Elektroden waren im Reaktionsgefäß zentral und zueinander konzentrisch ausgerichtet. Der zu beschichtende Bauteilzylinder (grau) wurde im Abstand von 5 mm zu der ihn, in Form eines zylindrischen Hohlkörpers umgebenden Graphitanode (schwarz) positioniert. Zylindrische Elektrodenformen und eine konzentrische Elektrodenausrichtung wurden gewählt, um eine gleichmäßige Beschichtung zu ermöglichen. Zudem garantiert der somit konstante Versuchsaufbau auch gleichbleibende Versuchsbedingungen, was insbesondere im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit einen wesentlichen Faktor darstellt.

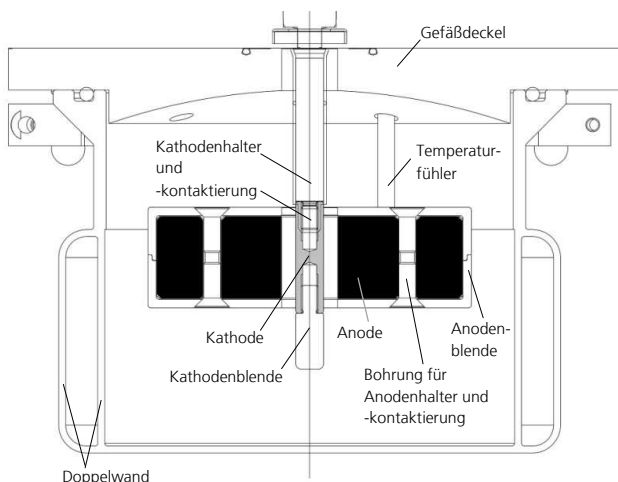


Abbildung 12: Querschnitt durch das Reaktionsgefäß

Zur zusätzlichen Unterstützung einer gleichmäßigen Beschichtung erfolgte eine Rotation des Probekörpers über den Substrathalter, welcher zeitgleich als Kontaktierung und obere Substratblende dient.

Blenden im oberen und unteren Substratbereich kamen zur kontrollierten Verteilung der Feldlinien zum Einsatz, aus welchem Grund auch die Kanten des Probekörpers abgerundet wurden. Dies soll an den entsprechenden Stellen Feldlinienverdichtungen und somit erhöhte Stromdichten beziehungsweise Schichtdicken vermeiden. In Zusammenhang damit stand das Substratbauteil auch nach oben und unten hin über die Anodenfläche hinaus. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich die Elektrodenmaskierung im Verlauf der Untersuchungen als unzureichend haftfest erwies und entfernt werden musste. Damit einhergehende Auswirkungen auf die Beschichtung des Substratbauteils werden an entsprechender Stelle diskutiert.

Die nicht der Kathode zugewandte Anodenfläche wurde ebenfalls verblendet, um unerwünschte Feldlinienausrichtungen zu unterbinden.

Weiterhin gewährleistete ein Magnetrührer eine ausreichende Mediumbewegung, um einerseits eine einheitliche und konstante Temperaturverteilung sowie andererseits einen kontinuierlichen und gleichmäßigen Stoffaustausch zu realisieren. Die ebenfalls zentrale Ausrichtung am Gefäßboden sicherte eine direkte Anströmung im engen und relevanten Elektroden- und damit Reaktionsraum.

Abbildung 13 stellt den experimentellen Aufbau ganzheitlich vor. Es ist ersichtlich, dass sich das Reaktionsgefäß in einer Beschichtungskammer befindet, welche aus einem massiven und verschließbaren Gehäuse besteht. Die entsprechende Anlagenkomponente ergab sich aus der Notwendigkeit, dass die zur elektrochemischen Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten eingesetzten Lösemittel explosionsfähige Dampf-Luft-Gemische bilden

können. Zudem war der größte Teil dieser Lösemittel zusätzlich als leichtentzündlich oder entzündlich einzustufen, sodass unter den in der Versuchsführung potentiell einzusetzenden Temperaturbereichen davon ausgegangen werden musste, dass Explosionsgefahr bestand.

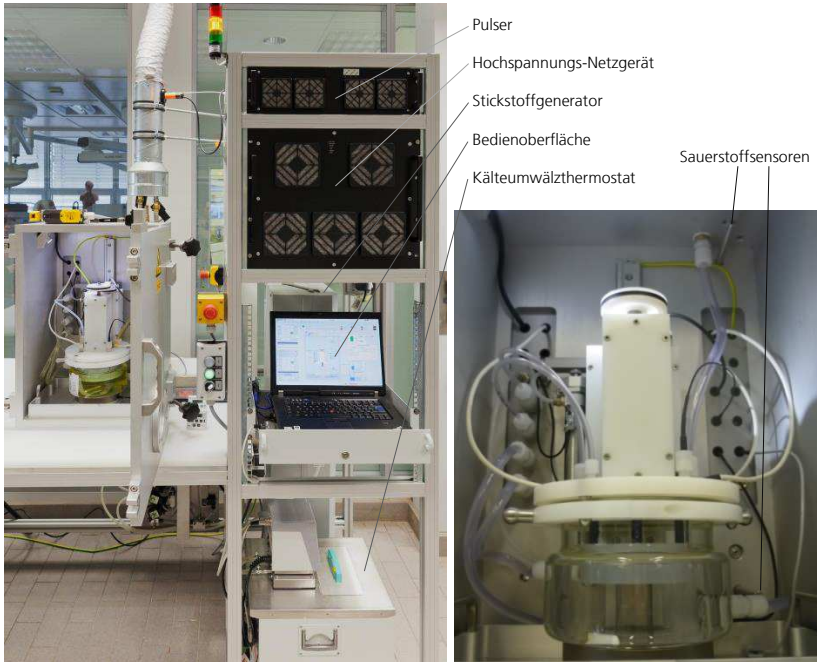


Abbildung 13: Versuchsaufbau (links) und Beschichtungskammer (rechts) mit herabgelassenem Kathodenhalter

Dies erforderte einen erhöhten Anspruch an die Anlagenkonzeptionierung, da entsprechende Schutzmaßnahmen in die Anlagenplanung einfließen mussten. Unter dem Gesichtspunkt des primären Explosionsschutzes wurde im vorliegenden Fall die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre durch (partielle) Inerti-

sierung eingeschränkt beziehungsweise verhindert. Hierzu wurde die Kammer vor Versuchsbeginn mit trockenem Stickstoff geflutet. Die Sauerstoffkonzentration wurde mittels zwei sich in der Kammer befindlichen Sauerstoffsensoren überwacht und die Sicherheitskette derart programmiert, dass erst und nur dann auf die Hochspannungsquelle zugegriffen werden konnte, sobald der Sauerstoffgehalt in der Kammer 1 Volumen-% unterschritt. Bei einem derart niedrigen Sauerstoffgehalt konnte davon ausgegangen werden, dass die Sauerstoffgrenzkonzentrationen unterschritten werden und keine explosionsfähige Atmosphäre aufgebaut wurde. Durch das anschließende Verschließen der Gasventile entstand ein von der Umgebungsatmosphäre abgeschlossenes System und die inertisierte Atmosphäre konnte über den gesamten Beschichtungsversuch mit geringfügigem Überdruck in der Kammer aufrechterhalten werden.

Abschließend werden in Tabelle 14 und Tabelle 15 die Gerätesowie weitere Anlagenmaterialspezifikationen aufgelistet. Die Planung und Konstruktion des Versuchsaufbaus wurde in Rücksprache mit den Konstrukteuren und Ingenieuren der Abteilung Galvanotechnik am Fraunhofer IPA erstellt. Die Betreuung und Realisierung des Anlagenbaus erfolgte von der Werner Hofmeyer Werkzeugbau GmbH.

Ein Großteil der Anlagenkomponenten wurde darauf ausgerichtet, über eine Bedienoberfläche softwaregesteuert angefahren zu werden. Dadurch bestand die Möglichkeit, wesentliche Prozessgrößen zu erfassen und die während einer Beschichtung relevanten Parametergrößen wie beispielsweise Istspannung, -strom und -temperatur sekundlich auszulesen und zu dokumentieren. Diese konnten nach Ablauf eines Beschichtungs Vorgangs

abgerufen und beispielsweise in eine Tabellenkalkulation importiert werden. Die Entwicklung der Software und deren Einbindung an die Hardware erfolgte von der Diener automation GmbH & Co. KG.

Tabelle 14: Auszug wesentlicher Gerätespezifikationen

Bezeichnung (Produktname)	Eigenschaften	Hersteller
Hochspannungs-Netzgerät (NHRR 0033k0-0945E01)	Nennausgangsspannung: + 1 kV DC bis + 3 kV DC potentialfrei Nennausgangsstrom: 3000 mA	J. Schneider Elektrotechnik GmbH
Pulser (SXER 0033k0-0946E01)	. /.	J. Schneider Elektrotechnik GmbH
Kälteumwälzthermostat (FP 35 - MC)	Temperaturbereich: - 35 ... 150 °C Temperaturkonstanz: 0,02 °C Kälteleistung [kW]: 0,45 0,39 0,15 bei Temperatur [°C]: 20 0 - 20 Pumpenleistung: 4 (16 l/min) Pumpendruck: 0,45 bar	Julabo Labor- technik GmbH
Temperierflüssigkeit (Thermal G)	Temperaturbereich: - 30 ... 80 °C	Julabo Labor- technik GmbH
Sauerstoffsensoren (Gas Phase Oxygen Sensors) InPro® 6850i G	. /.	Mettler-Toledo GmbH
Modulares Analysenmesssystem (Transmitter M 700 (X))	. /.	Mettler-Toledo GmbH
Sauerstoffmessmodule (O ₂ 4700 (X))	. /.	Mettler-Toledo GmbH
Stickstoffgenerator (N2-22)	. /.	Parker Balston
Filterregler (Standard-mini 578.01 K)	. /.	Riegler & Co. KG
Temperaturfühler (PT 100)	Temperaturdokument.: max. 100 °C	. /.

Tabelle 15: Auszug wesentlicher Anlagenmaterialspezifikationen

Bezeichnung	Material	Lieferant
Kathodenhalter	Titan Grade 2	. /.
Anodenhalter	Titan Grade 2	. /.
Halterbeschichtung	Halar ® (E-CTFE)	Leuze & Co. Kunststoffbeschichtungen GmbH & Co. KG
Anodenblende	Polytetrafluorethylen (PTFE)	. /.
Reaktionsgefäßdeckel	Polytetrafluorethylen (PTFE)	. /.
Kammergehäuse	Eloxiertes Aluminium	. /.
Reaktionsgefäß	Borosilikatglas	Zinsstag Glasapparatebau

6.3 Versuchsdurchführungen und -auswertungen

In den nachfolgenden Abschnitten werden die der Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen entsprechend ihres Durchführungskonzepts und der resultierenden Ergebnisse sowie Erkenntnisse vorgestellt.

Tabelle 16: Zusammenfassende Übersicht aller untersuchungsrelevanten Informationen

Bezeichnung	Spezifikation
C-Quelle	Methanol, Acetonitril, N,N-Dimethylformamid, jeweils zur Analyse (1,5 Liter)
Substratmaterial (Kathode)	Rein-Titan, Edelstahl, Baustahl
Substratgeometrie	Zylindrisches Bauteil, $l = 40 \text{ mm}$, $A = 12,6 \text{ cm}^2$
Substratvorbehandlung	Vorbehandlung: Abwischen mit Isopropanol (zur Analyse), Ultraschallbehandlung in dem Lösemittel, in das das Substrat anschließend (nass in nass) als C-Quelle getaucht wird
Substrathalterdrehgeschwindigkeit	168 U/min (20 %)
Gegenelektrode (Anode)	Graphit
Gegenelektrodengeometrie	Zylindrischer Hohlkörper
Elektrodenabstand	5 mm
Spannungen	1000 - 3000 V
Regelung	Potentiostatisch
Temperatur	25 °C (ausgehend)
Beschichtungszeit	3 Stunden
Konvektion	Magnetrührer (300 U/min)

Alle untersuchungsrelevanten Informationen sind zum Überblick in Tabelle 16 dargestellt und eine dahingehend detaillierte Ausführung ist Abschnitt 6.2 zu entnehmen.

Eine hinsichtlich der festgesetzten Drehgeschwindigkeiten von Magnetrührer und Substrathalter ausführliche Untersuchungsbeschreibung, insbesondere im Hinblick auf die anlagentechnischen Auswirkungen ist dem Anhang, Abschnitt 8.5 zu entnehmen.

6.3.1 Besondere Bedingungen und Voraussetzungen

Bei den Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten konnten zwei grundsätzliche Verfahrensbesonderheiten erarbeitet werden, die zuvor bereits angedeutet wurden. Zum einen handelte es sich hierbei um das Temperaturverhalten während eines Beschichtungsprozesses und zum anderen um die Veränderung der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle.

Um die Auswirkungen des Temperaturverhaltens veranschaulichend zu erläutern, wird in Diagramm 1 ein denkbar möglicher Beschichtungsverlauf dargestellt. Es war beabsichtigt, den Beschichtungsprozess bei konstant 25 °C ablaufen zu lassen, was trotz des Einsatzes des Kälteumwälzthermostaten nicht gelang. Die Temperatur nahm vor allem zu Beginn rapide zu – bei durchschnittlich 200 Watt (2000 V, 100 mA) erfuhr das N,N-Dimethylformamid innerhalb von 20 Minuten eine Temperaturzunahme von 20 °C. Infolge der Positionierung des Temperaturfühlers zwischen Anode und Reaktionsgefäßwand ist davon auszugehen, dass die Temperatur im Elektrodenraum noch um ein Vielfaches höher lag.

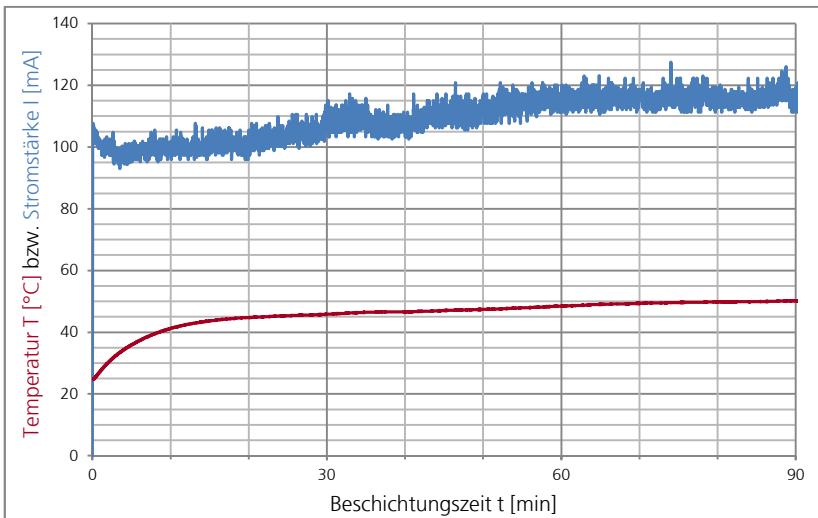


Diagramm 1: Strom- und Temperaturverlauf bei 2000 V in N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl

Relevant in Zusammenhang mit dem steilen Temperaturanstieg ist der mit der Leistung unverzüglich einsetzende Wärmeeintrag in das System, auf den der Regler nur zeitversetzt reagieren kann. Weitere denkbare Ursachen können im Reaktionsgefäßmaterial Glas und dessen unzureichender Wärmeleitfähigkeit von lediglich 1,2 W/Km sowie der geringen Kontaktfläche des Kühlmediums (der Kühlmantel könnte das Reaktionsgefäß allumfassend konzipiert sein) zum ebenfalls geringen Volumen der Kohlenstoffquelle (vor dem Hintergrund der spezifischen Wärmekapazität) liegen. Ebenso kann angenommen werden, dass sowohl die Kälte- und/oder Pumpenleistung als auch der Pumpendruck des eingesetzten Kälteumwälzthermostaten der konfrontierten Anforderung nicht genügen.

Die für eine Beschichtung vorgesehene Temperatur somit tatsächlich kontinuierlich auf einem beabsichtigten Wert zu halten, erweist sich demnach als Herausforderung innerhalb der Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen.

Das Ausmaß der Temperaturentwicklung hängt in Verbindung mit der Wärmeübertragung hauptsächlich von der eingebrachten Wärmemenge, auch als Joulesche Wärme bezeichnet, ab. Diese ergibt sich aus der Umwandlung der elektrischen Energie und wird demnach von der eingetragenen Leistung bestimmt (Gleichung (33)), welche ihrerseits aus dem Produkt von Spannung und Strom resultiert. Da jeder Beschichtungsprozess unter einer jeweils konstanten Spannung ablief (potentiostatische Regelung), hingen die Auswirkungen auf den Temperaturverlauf innerhalb einer Beschichtung vom Stromverlauf ab. Vor dem Hintergrund, dass der Strom eine vom Prozess bestimmte Größe ist, dessen Verlauf sich zudem nicht immer gleich und somit unvorhersehbar entwickelt, konnte auch keine Prognose für den resultierenden Temperaturverlauf erstellt werden.

Dies erschwerte nicht nur eine konstante Versuchsdurchführung innerhalb eines Beschichtungsversuchs, sondern wirkte sich außerdem negativ auf eine abgrenzende parameterbezogene Interpretation von Ergebnissen, auch aus vergleichenden Beschichtungsversuchen aus, da ein Temperatureinfluss nicht ausgeschlossen werden kann.

Des Weiteren soll darauf hingewiesen werden, dass infolge der Schwierigkeiten durch die Temperaturkontrolle auf die Durchführung von vergleichenden Beschichtungsversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen verzichtet werden musste, da eine

temperaturvergleichende Auswertung bei nicht konstant zu haltenden Temperaturen wenig aussagekräftig ist.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass sich auch umgekehrt die Temperatur bemerkbar auf den Strom auswirkt, was in Diagramm 2 dargestellt ist.

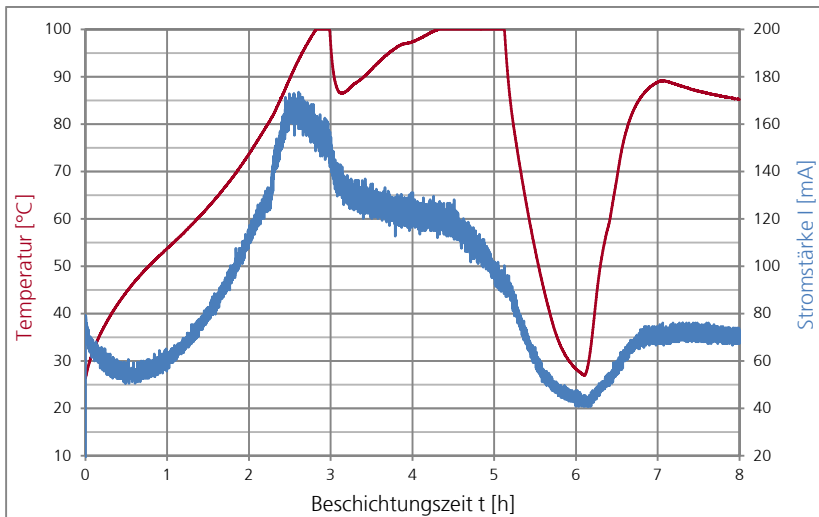


Diagramm 2: Temperatur- und Stromverlauf bei 1000 V in N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl

Hierbei wurde im Rahmen von vorausgegangenen Untersuchungen grundsätzlich ohne Kälteumwälzthermostat gearbeitet. Dieser kam jedoch zeitweise zum Einsatz, sofern die Temperatur auf einen durch den Temperaturfühler maximal angezeigten Wert von 100 °C anstieg. Bei $t = 3$ Stunden ist eine mit der ersten Temperatursenkung (auf 87 °C) unzweifelhaft einhergehende Stromabnahme beobachtbar, welche sich ebenso deutlich bei $t = 5$ Stunden (auf 27 °C) abzeichnet. Die anschließende Tempe-

raturerhöhung (auf 90 °C) führt zweifelsfrei zu einer dadurch bewirkten Stromwerterhöhung. Hintergrund für die Steuerbarkeit des Stromes über die Temperatur ist die beeinflusste Viskosität der Kohlenstoffquelle (Abschnitt 4.2.5).

Die Veränderung der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle wurde in Abschnitt 4.2.6 bereits erläutert. Diese äußert sich bei längerem Einsatzzeitraum in zumeist bewirkten Leitfähigkeitsänderungen. Die entsprechenden Umstände und Einflussfaktoren sowie Eigenartigkeiten sind umfangreich und sollten versuchsreihenspezifisch betrachtet werden, sodass eine dahingehend detaillierte Darstellung erst an entsprechender Stelle stattfindet.

Grundsätzlich jedoch kann infolge der festgestellten Leitfähigkeitsabweichungen innerhalb einer Versuchsreihe davon ausgegangen werden, dass unvorteilhafte Bedingungen für die Versuchsdurchführungen herrschen. Im Grunde genommen müsste bei sich im Verlauf wechselnden Bedingungen davon abgesehen werden mehr als einen Versuch in ein und demselben Volumen einer Kohlenstoffquelle durchzuführen, weil sich die Ausgangsbedingungen jedes Versuches als unterschiedlich erweisen. Eine zugrunde liegende variierende Leitfähigkeit gewichtet im vorliegenden Fall besonders, da der unmittelbar dadurch beeinflusste und bedingt durch die potentiostatische Regelung resultierende Strom eine der Kerngrößen innerhalb der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten darstellt. Für gänzlich einheitliche Versuchsbedingungen müsste jeder neue Versuch in einem frischen Volumen durchgeführt werden. Vor dem Hintergrund einer zukünftigen industriellen Umsetzung ist dies sowohl die Praktikabilität als auch die Kosten betrachtet allerdings nur bedingt vertretbar.

Hinzu kommt, dass eine anfänglich ausbleibende Schichtabscheidung aus einer frischen und ungebrauchten Kohlenstoffquelle nicht zwangsweise bedeuten muss, dass daraus grundsätzlich keine amorphen Kohlenstoffschichten hervorgehen. Vielmehr können im Verlauf innerhalb einer Kohlenstoffquelle hervorgerufene Veränderungen überhaupt erst die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Schichtabscheidung schaffen. Das entsprechende Potential bliebe unentdeckt, sofern sich die Beurteilung einer Kohlenstoffquelle rein auf das Resultat der Schichtabscheidung aus einem frischen Volumen stützt.

Demzufolge und ungeachtet der zuvor genannten Bedenken wurde dasselbe Volumen einer Kohlenstoffquelle für mehrere aufeinanderfolgende Versuche innerhalb einer Versuchsreihe verwendet. Neu und frisch wurde die Kohlenstoffquelle lediglich jeweils zu Beginn einer Versuchsreihe (eine Systemkombination aus Kohlenstoffquelle und Substratmaterial) zugrunde gelegt.

Die Anforderung an einen Versuchsplan zur Übersichtserstellung der ausgewählten Systeme bestand somit darin, verschiedene Spannungen innerhalb einer Versuchsreihe zu realisieren und eine bestimmte Spannungsgröße zu verschiedenen Zeitpunkten anzusteuern, damit möglichst viele Szenarien abgegriffen werden konnten. Darüber hinaus mussten die Arbeitsbedingungen sehr unflexibel festgelegt werden, um die bereits vorherrschenden un stetigen Bedingungen nicht durch zusätzliche Unregelmäßigkeiten um noch mehr „unbekannte Faktoren“ zu erweitern.

6.3.2 Auswahl eines Beschichtungssystems

Zu Beginn wurden die neun verschiedenen Kombinationssysteme anhand eines weitreichenden Versuchsplans gerastert, um einen Überblick über die Beschichtungsergebnisse zu erhalten.

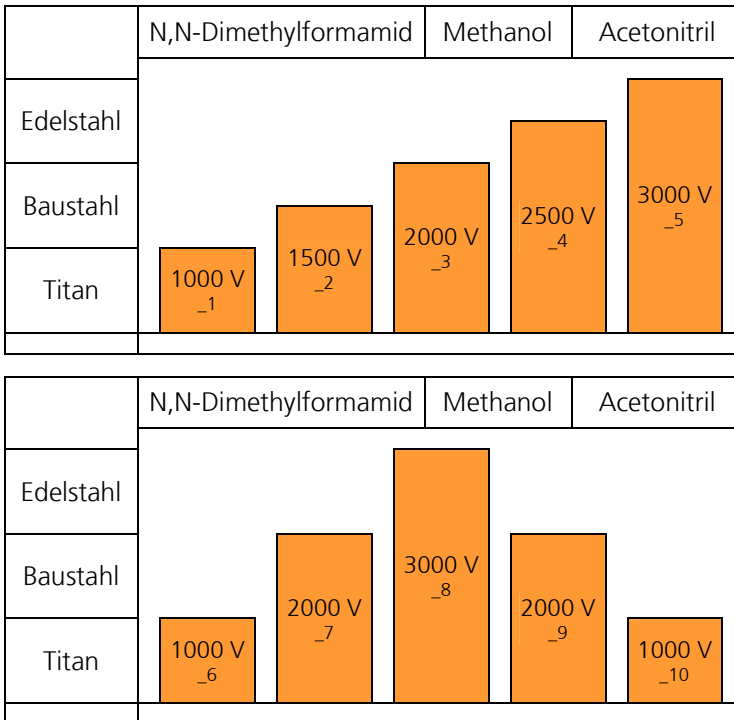


Diagramm 3: Untersuchte Systemkombinationen mit der jeweils durchgeführten Versuchsreihe einschließlich der Nummerierung

Diagramm 3 stellt die Kombinationen aus N,N-Dimethylformamid (DMF), Methanol (MeOH) und Acetonitril (Aceto) mit Edelstahl (ES), Baustahl (BS) und Titan (Ti) tabellarisch dar und beinhaltet die festgesetzte Vorgehensweise der potentiostatischen

Versuchsdurchführung. Chemikalien- und Werkstoffspezifikationen einschließlich der vorangegangenen Vorbehandlungsschritte sind dem Abschnitt 6.2.1 zu entnehmen.

Jede Versuchsreihe einer Kombination aus Kohlenstoffquelle und Substratmaterial umfasst insgesamt zehn Beschichtungen (Proben _1 bis _10), die jeweils bei einer Temperatur von ausgehend 25 °C und mit einer Beschichtungszeit von drei Stunden durchgeführt wurden.

Mit den ersten fünf Versuchen wurden fünf unterschiedliche Spannungen im Bereich von 1000 bis 3000 V angefahren. Die Versuchsdurchführung war darauf ausgelegt, eine aufsteigende Spannungstreppe mit gleichbleibenden Spannungsdifferenzen von 500 V zu realisieren (1000 V, 1500 V, 2000 V, 2500 V, 3000 V). Eine beginnend mit der höchsten Spannung absteigende Spannungsreihe wurde bewusst nicht gewählt, um die mit der Spannung einhergehenden Auswirkungen auf die Kohlenstoffquelle nicht bereits zu Beginn mit einem entsprechend hohem Ausmaß hervorzurufen.

Der Einsatz desselben Volumens der Kohlenstoffquelle pro Versuchsreihe war ein wesentliches Merkmal der Arbeit, da so der Einfluss auf die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle untersucht werden konnte. Hierfür mussten bereits untersuchte Spannungen wiederholt angefahren werden, wobei 1000 V, 2000 V und 3000 V herangezogen wurden (Proben _6 bis _8). Ausgehend von der Annahme, dass sich eine Spannung von 3000 V am gravierendsten auf die Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle auswirkt, umfasste die Versuchsreihe zwei weiterführende Untersuchungen bei sich für

vergleichende Betrachtungen wiederholenden Spannungen von 2000 V und 1000 V (Proben _9 und _10). Die Durchführung der letzten fünf Versuche erscheint somit in Form einer an- und wieder absteigenden Spannungsrampe mit gleichbleibenden Spannungsdifferenzen von 1000 V.

Nachfolgend werden die unterschiedlichen Versuchsreihen lösemittelspezifisch und zumindest anhand der in den Versuchen der jeweiligen Versuchsreihe resultierenden Anfangsströme sowie der entsprechenden optischen Erscheinung betrachtet. Auf die Ströme wird sich deshalb bezogen, da diese ein schnell zugängliches und grundsätzlich offensichtliches Indiz dafür sind, inwiefern sich der elektrochemische Abscheideprozess von amorphen Kohlenstoffschichten gestaltet [Manhabosco 2009, Li 2009a, He 2008, He 2005, Roy 2005, Sreejith 2005a, Yan 2004b, Zhu 2003, Gupta 2003, Fu 2000a]. Bei den Angaben wird die Stromstärke nicht auf die Substratoberfläche bezogen und demnach auch nicht wie gängig mit der Stromdichte gearbeitet, da beispielsweise für die kathodische Stromdichte nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden kann, dass die aktive Elektrodenoberfläche tatsächlich der Bauteiloberfläche von 12,6 cm² entspricht.

6.3.2.1 Beschichtungen aus Acetonitril

Acetonitril (Aceto) war von den zum Einsatz kommenden drei Kohlenstoffquellen das Lösemittel mit dem höchsten permanenten Dipolmoment, der größten Permittivität und der niedrigsten dynamischen Viskosität. Umso auffallender waren die Resultate (Diagramm 4), bei denen auf Edelstahl (ES) nur sehr geringe Ströme ohne ableitbare Systematik flossen. Dass zudem keinerlei Schichterscheinung auf den Substratbauteilen erkennbar war unterstützte die Annahme, dass keine Schichten abgeschieden wurden.

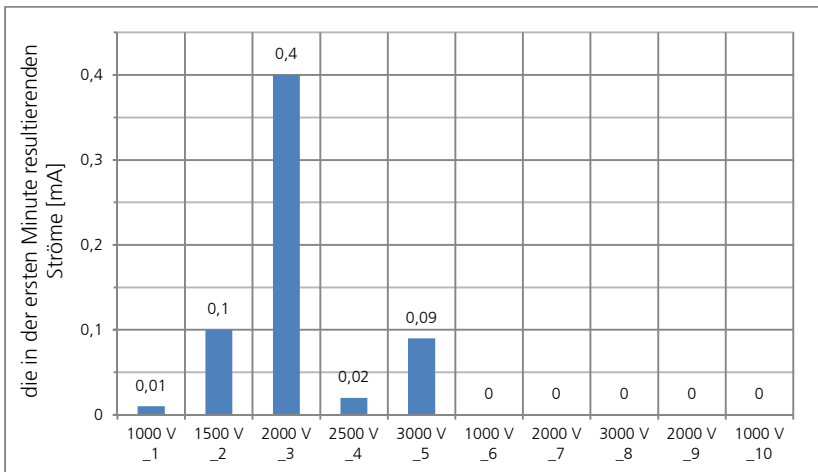


Diagramm 4: Die für die Versuche der Versuchsreihe aus Aceto auf ES resultierenden Anfangsströme

Die Ergebnisse ließen sich unter gegebenen Umständen durch eine beobachtete Auffälligkeit erklären. Hierbei deuteten übermäßige pulverartige Rückstände und eine aufgeraute Anodenoberfläche darauf hin, dass sich die Graphitelektrode auflöste.

Die Rücksprache mit dem Hersteller ergab, dass die Ursache hierfür höchstwahrscheinlich im verwendeten Graphitmaterial lag, welches sich aus zwei Phasen (Binder- und Füllerphase) zusammensetzte. Im vorliegenden Fall konnte angenommen werden, dass die aus Erfahrung als oxidationsempfindlicher einzustufende Binderphase durch die anodischen Bedingungen angegriffen wurde und die infolgedessen freigelegte und als Feststoffe eingesetzte Füllerphase in Form des beobachteten Anodenschlammes aus dem Material austrat. Diese These wurde durch Untersuchungsergebnisse gestützt, aus denen die Graphitelektrode in Acetonitril unter stromlosen Bedingungen unbeschädigt hervorging.

Eine entsprechende Oxidationsempfindlichkeit der Graphitelektrode konnte darüber hinaus weder in Methanol noch in N,N-Dimethylformamid beobachtet werden.

Ausgehend von den unterschiedlichen Untersuchungserkenntnissen innerhalb verschiedener eingesetzter Lösemittel konnte der Hersteller keine andere Materialalternative verlässlich empfehlen, da zudem keiner der von ihnen entwickelten Werkstoffe seither unter derartigen Bedingungen getestet wurde.

Aus diesen Gründen wurde davon abgesehen das Graphitmaterial zu ersetzen, weshalb auf weitere Untersuchungen (auch mit Baustahl und Titan) aus Acetonitril verzichtet wurde. Für die Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus Methanol und N,N-Dimethylformamid stand jeweils eine ungenutzte und somit unbeschädigte Graphitelektrode zur Verfügung.

6.3.2.2 Beschichtungen aus Methanol

Unter Verwendung desselben Volumens der Kohlenstoffquelle pro Versuchsreihe ließen sich bei den Abscheidungen aus Methanol (MeOH) deutliche vom Substratmaterial ausgehende Einflüsse ableiten. Sowohl die aufgenommenen Stromwerte (Diagramm 5, Tabelle 17) als auch die Resultate der Schichtabscheidung (Abbildung 14 bis Abbildung 16) dokumentieren entsprechende substratmaterialabhängige Unterschiede.

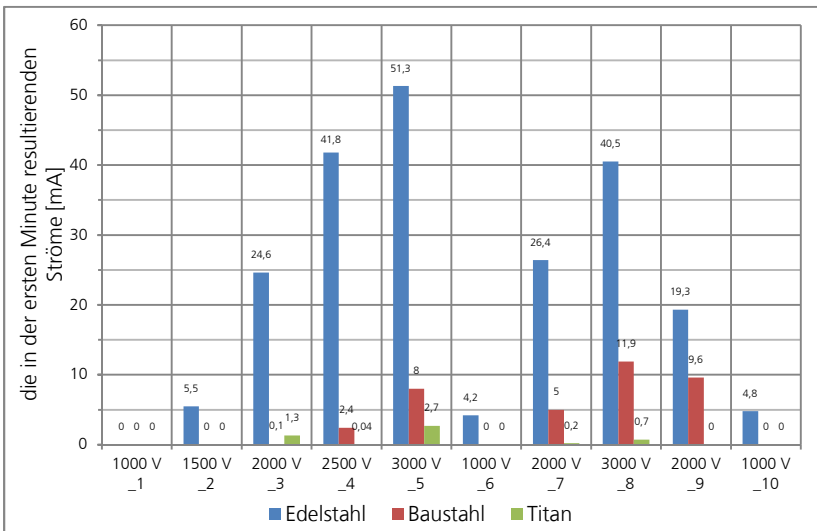


Diagramm 5: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus MeOH auf ES, BS und Ti resultierenden Anfangsströme

Die vergleichende Betrachtung der drei Versuchsreihen miteinander liefert unterschiedlich resultierende Ströme in Abhängigkeit vom Substratmaterial, wodurch dessen Einfluss bereits zweifelsfrei belegt wird.

Tabelle 17: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus Methanol

Spannung	Stromwert [mA]			
	Edelstahl	Baustahl	Titan	
1000 V	_1	0	0	0
	_6	4,2	0	0
	_10	4,8	0	0
2000 V	_3	24,6	0,1	1,3
	_7	26,4	5	0,2
	_9	19,3	9,6	0
3000 V	_5	51,3	8	2,7
	_8	40,5	11,9	0,7

Daneben lassen sich bei Betrachtung des Stromverlaufs innerhalb einer Versuchsreihe abweichende Stromwerte unter Einsatz ein- und derselben Spannung (Tabelle 17) erkennen, was eine Veränderung in der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle über den Einsatzzeitraum verdeutlicht.

Zudem werden die zuvor nachgewiesenen substratmaterialbedingten Auswirkungen und die durch den Prozessverlauf bewirkten Einflüsse zusätzlich durch die Abscheideergebnisse (Abbildung 14 bis Abbildung 16) gestützt. Aus Methanol hat sich eine Schicht nur auf Titan abscheiden lassen (Abbildung 16) und eine zielführende Schichtabscheidung ausgehend von Probe 3 wiederholte sich beispielsweise nicht auch auf Probe 7 und 9.



Abbildung 14: Versuchsreihe aus MeOH auf ES einschließlich der Referenz



Abbildung 15: Versuchsreihe aus MeOH auf BS einschließlich der Referenz



Abbildung 16: Versuchsreihe aus MeOH auf Ti einschließlich der Referenz

Werden des Weiteren die Stromwerte (Diagramm 5, Tabelle 17) in Beziehung mit den Schichterscheinungen gesetzt erscheint auffällig, dass die höchsten Ströme auf Edelstahl erzielt wurden, sich darauf jedoch keine Hinweise für eine Schichtabscheidung

finden lassen (Abbildung 14), während es sich beim Titan (Abbildung 16) entgegengesetzt verhält. Die Bewertung von Stromwerten im Hinblick auf eine daraus ableitbare Schichtabscheidung sollte demnach nicht substratmaterialübergreifend (alle Substratmaterialien gesamtheitlich umfassend) erfolgen.


Dahingehend lässt sich jedoch bereits innerhalb der Versuchsreihe auf Titan nicht unbedingt ein direkter Zusammenhang erkennen: während eine Schicht mit Probe 3 abgeschieden wurde, resultiert mit Probe 5 und dort erzielten höheren Strömen dennoch keine sichtbare Schichtabscheidung. Erwähnenswert ist auch, dass Probe 1 und 2 Schichterscheinungen aufweisen, obwohl hier keinerlei messbare Ströme fließen. Insgesamt betrachtet verfügen die ersten drei Proben über sichtbare Schichtabscheidung. Dahingehend wäre vorstellbar, dass die mit der Verwendung der Kohlenstoffquelle über einen längeren Einsatzzeitraum einhergehende Veränderung der Zusammensetzung einen wesentlichen Einfluss auf das Schichtergebnis nimmt.

Die Schichten sind zudem weder gleichmäßig noch identisch über die gesamte Bauteilfläche abgeschieden worden. In Anbetracht von Probe MeOH_Ti_3 erscheint im sichtbaren mittleren Bereich ein bläulicher Farbeindruck der nach außen hin über einen gold-bräunlichen Farbton ausläuft, wobei an den Probekörperenden kein Schichteindruck mehr ausmachbar ist. Die Farbercheinung ist auf Interferenzfarben zurückzuführen und wird durch Reflektion von weißem Licht an dünnen Schichten optisch transparenter Materialien hervorgerufen [Suzuki 1995]. Hierbei resultieren verschiedene Farbeindrücke aus unterschiedlichen Schichtdicken.

Im vorliegenden Fall kann davon ausgegangen werden, dass die höchste Schichtdicke im mittleren, blauen Probekörperbereich liegt und jeweils zu beiden Enden auslaufend abnimmt.

Weitere Interpretationsbemühungen hinsichtlich der beobachteten Auffälligkeiten wurden nicht durchgeführt, da die raman-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein von Kohlenstoff lieferten. Entsprechend handelt es sich bei den ausgebildeten Schichten nicht um amorphe Kohlenstoffschichten. Zur Abklärung der Schichtcharakteristik wurde Probe MeOH_Ti_3 an sechs verschiedenen Stellen einer EDX-Analyse unterzogen und die Resultate sind in Tabelle 18 zusammengetragen.

Tabelle 18: EDX-Analyseergebnisse der Ti-Referenz und unterschiedlicher Positionen auf Probe 3 der Versuchsreihe aus MeOH auf Ti

Probe	Elementanteil [Gewichts-%]							
	Ti K	O K	C K	Ca K	Co L	Zn L	Mg K	
Titan Grade 2 unbeschichtet	97,80	0,84	1,36	-	-	-	-	
 MeOH_Ti_3	Stelle 1	95,16	2,91	1,94	-	-	-	
	Stelle 2	93,87	4,46	1,67	-	-	-	
	Stelle 3	86,19	10,52	2,44	0,86	-	-	
	Stelle 4	77,05	13,7	2,43	1,07	3,74	1,46	0,56
	Stelle 5	79,14	12,13	2,24	0,81	3,9	1,34	0,46
	Stelle 6	84,35	7,51	2,06	0,38	4,11	1,19	0,42

Ausgehend von den Referenzwerten eines unbeschichteten Bauteils lassen sich bereits an der unbeschichtet erscheinenden Stelle 1 Abweichungen erkennen. Der Titangehalt resultiert insbe-

sondere zugunsten des Sauerstoffgehalts reduziert und eine solche Tendenz zeichnet sich über das gesamte Bauteil ab. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die abgeschiedene Schicht einen Oxidcharakter aufweist. Insgesamt zeigen Stellen 1 und 2 die im Vergleich zur unbeschichteten Referenzprobe geringsten Abweichungen, was auf die vergleichsweise geringsten Schichtdicken hindeutet. Mit Stelle 3 ist der Sauerstoffanteil signifikant erhöht, der Titananteil erscheint entsprechend deutlich reduziert. Der höchste Sauerstoffanteil tritt bei Stelle 4 auf. Der Elementanteil korreliert weiterhin mit der über die Interferenzfarben beurteilbare Schichtdickenerscheinung. Auffällig erscheint, dass von oben nach unten betrachtet beginnend mit Position 3 Verunreinigungen detektiert werden, welche zusammengefasst den höchsten Anteil ebenso bei Stelle 4 aufweisen.

Die innerhalb dieser Versuchsdurchführung aus Methanol auf Titan, Baustahl und Edelstahl beabsichtigte Beschichtung mit amorphen Kohlenstoffschichten liefert demnach keine zielführenden Ergebnisse hinsichtlich einer dahingehend erfolgreichen Abscheidung unter den gegebenen Versuchsbedingungen.

6.3.2.3 Beschichtungen aus N,N-Dimethylformamid

Unter Verwendung desselben Volumens der Kohlenstoffquelle pro Versuchsreihe lassen sich bei den Abscheidungen aus N,N-Dimethylformamid (DMF), wie bereits aus Methanol auch, deutliche vom Substratmaterial ausgehende Einflüsse ableiten. Sowohl die aufgenommenen Stromwerte (Diagramm 6, Tabelle 19) als auch die Resultate der Schichtabscheidung (Abbildung 17 bis Abbildung 19) dokumentieren entsprechende substratmaterialabhängige Unterschiede. Die in Diagramm 6 in Klammern dargestellten Zeitangaben entsprechen den ausgehend von drei Stunden verkürzten Beschichtungszeiten infolge der mangelnden Kontrolle der dort auftretenden Joulschen Wärme.

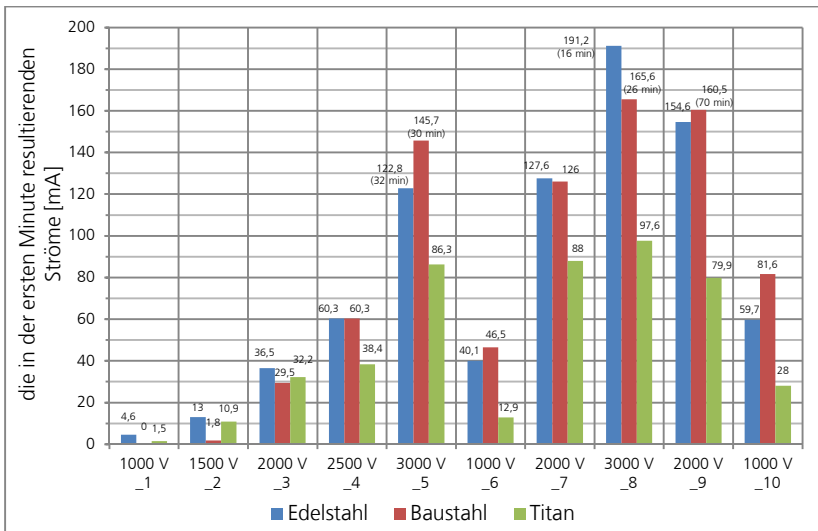


Diagramm 6: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus DMF auf ES, BS und Ti resultierenden Anfangsströme

Aus der vergleichenden Betrachtung der drei Versuchsreihen ergeben sich unterschiedlich resultierende Ströme in Abhängigkeit vom Substratmaterial. Dadurch wird ein darauf zurückzuführender Einfluss bereits zweifelsfrei belegt.

Mit Titan (Ti) wurden ab Probe 4 deutlich geringere Stromwerte erzielt als mit Edelstahl (ES) und Baustahl (BS). Hinsichtlich der Stromwertentwicklung lässt sich festhalten, dass sowohl auf Edel- als auch Baustahl über die mehrmals angefahrenen Spannungen (1000, 2000 und 3000 V) stets ein Stromanstieg verzeichnet wurde. Auf Titan traf dies bei 1000 V und 3000 V zu, jedoch folgte bei 2000 V der anfänglichen Zunahme mit dem dritten Mal (Probe 9) eine Stromabnahme.

Tabelle 19: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus DMF

Spannung		Stromwert [mA]		
		Edelstahl	Baustahl	Titan
1000 V	_1	4,6	0	1,5
	_6	40,1	46,5	12,9
	_10	59,7	81,6	28
2000 V	_3	36,5	29,5	32,2
	_7	127,6	126	88
	_9	154,6	160,5	79,9
3000 V	_5	122,8	145,7	86,3
	_8	191,2	165,6	97,6

Daneben lassen sich bei Betrachtung des Stromverlaufs innerhalb einer Versuchsreihe abweichende Stromwerte unter Einsatz ein- und derselben Spannung (Tabelle 19) erkennen. Dies wiederum verdeutlicht die Veränderung in der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle über den Einsatzzeitraum.

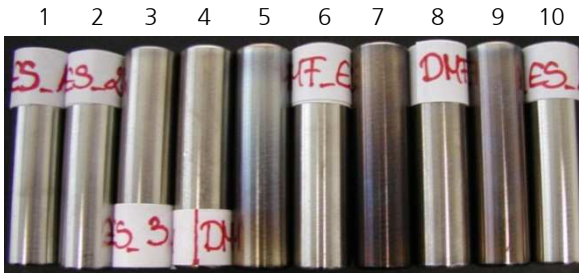


Abbildung 17: Versuchsreihe aus DMF auf ES



Abbildung 18: Versuchsreihe aus DMF auf BS



Abbildung 19: Versuchsreihe aus DMF auf Ti

Die zuvor nachgewiesenen substratmaterialbedingten Auswirkungen sowie die durch den Prozessverlauf bewirkten Einflüsse lassen sich überdies damit belegen, dass sich aus N,N-Dimethylformamid eine Schicht hauptsächlich auf Edelstahl abgeschieden

hat (Abbildung 17) und die bei Probe 7 erfolgreiche Schichtabscheidung sich nicht bereits auf Probe 3 abzeichnet.

Werden des Weiteren die Stromwerte (Diagramm 6, Tabelle 19) in Beziehung mit den Schichterscheinungen gesetzt ist zunächst erkennbar, dass die durchschnittlich geringsten erzielten Ströme mit einer auf dem entsprechenden Substrat ausbleibenden Schichtabscheidung einhergehen (Abbildung 19). Allerdings sollte keine verallgemeinernde, alle Substratmaterialien gesamtheitlich umfassende Beurteilung von Stromwerten im Hinblick auf einen daraus ableitbaren Abscheideerfolg erfolgen, was insbesondere mit dem Vergleich der Abscheidungen auf Edelstahl und Baustahl verdeutlicht wird: unter beispielhafter Betrachtung der Probe 7 kann unter nahezu denselben Strömen eine Schichtabscheidung lediglich auf Edelstahl ausgemacht werden.

Dahingehend lassen sich sogar innerhalb der Versuchsreihen nicht zweifelsfrei direkte Zusammenhänge erkennen: zwar war auf Edelstahl eine Schichtabscheidung bei den vergleichsweise höchsten Strömen – ausgenommen sind Proben 5 und 8 infolge der dort für eine eindeutig beurteilbare Schichtabscheidung lediglich sehr geringen Abscheidezeiten – realisierbar, allerdings erscheint mit Probe 9 eine im Vergleich zu Probe 7 geringere Schichtdicke trotz der dort vorherrschenden höheren Ströme. Wie bereits bei den Beschichtungen aus Methanol erläutert, deuten auf Interferenzfarben zurückzuführende Schichterscheinungen auf dünne Schichten hin [Suzuki 1995], welche infolge von verschiedenfarbigen Eindrücken unterschiedlichen Schichtdicken zugesprochen werden können.

Im vorliegenden Fall kann davon ausgegangen werden, dass umso höhere Schichtdicken vorliegen, je intensiver blau und de-

ckender die Schicht erscheint. Auch wurden die Schichten weder gleichmäßig noch identisch über die gesamte Bauteilfläche abgeschieden, worauf zu einem späteren Zeitpunkt noch detaillierter eingegangen wird (Abschnitt 6.4).

Auf Baustahl ließ sich einzig auf Probe 4 eine Schichtabscheidung ausmachen, obwohl zumindest mit Probe 7 auch über den gesamten Beschichtungszeitraum höhere Ströme flossen.

Entsprechende Unstimmigkeiten innerhalb einer Versuchsreihe sind mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit auf die mit der Verwendung der Kohlenstoffquelle über einen längeren Einsatzzeitraum einhergehende Veränderung der Zusammensetzung zurückzuführen. Demnach ist eine verlässliche Beurteilung von Stromwerten hinsichtlich eines daraus ableitbaren Schichtabscheideerfolgs innerhalb einer Versuchsreihe kaum und noch weniger beim Vergleich mehrerer Versuchsreihen miteinander möglich, da zur Abscheidung jeder Probe unterschiedliche Ausgangsbedingungen herrschen.

Die Ergebnisse einer realisierbaren Schichtabscheidung ließen den Rückschluss zu, dass aus N,N-Dimethylformamid das Kombinationssystem mit Edelstahl dasjenige mit den größten Erfolgsaussichten war. Aus diesem Grund wurden fortführende Untersuchungen auch nur innerhalb dieser Versuchsreihe unternommen.

Abbildung 20 stellt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer unbeschichteten Edelstahlreferenz und Abbildung 21 sowie Abbildung 23 bis Abbildung 25 diejenigen der Probe DMF_ES_7 dar.

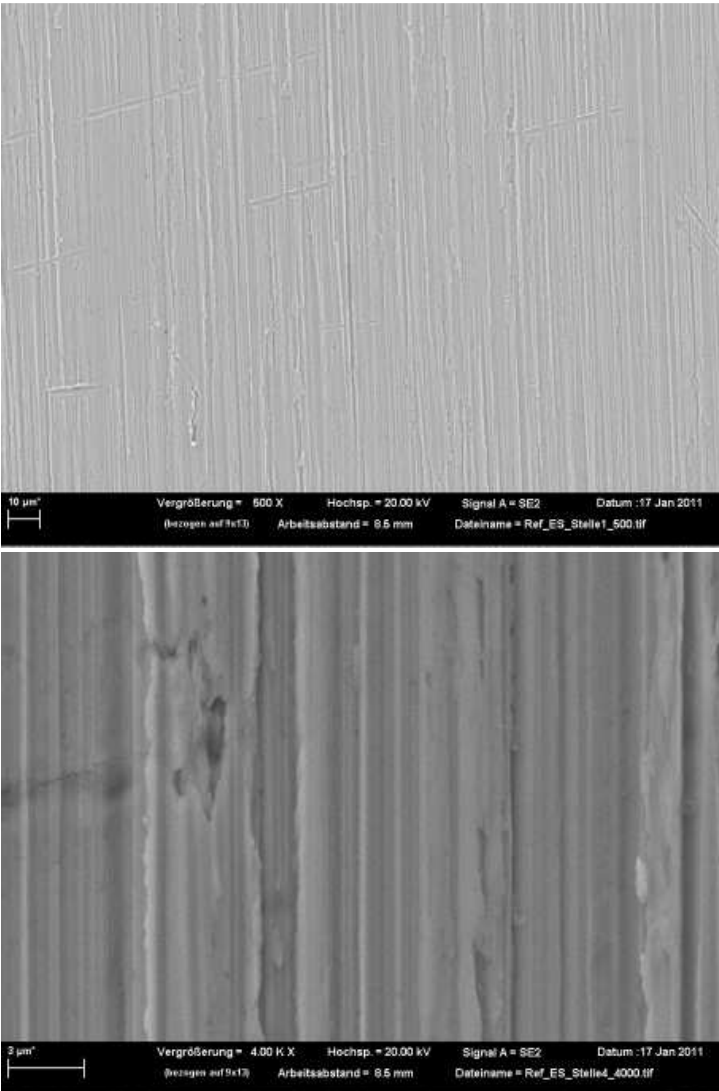


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Edelstahlreferenz

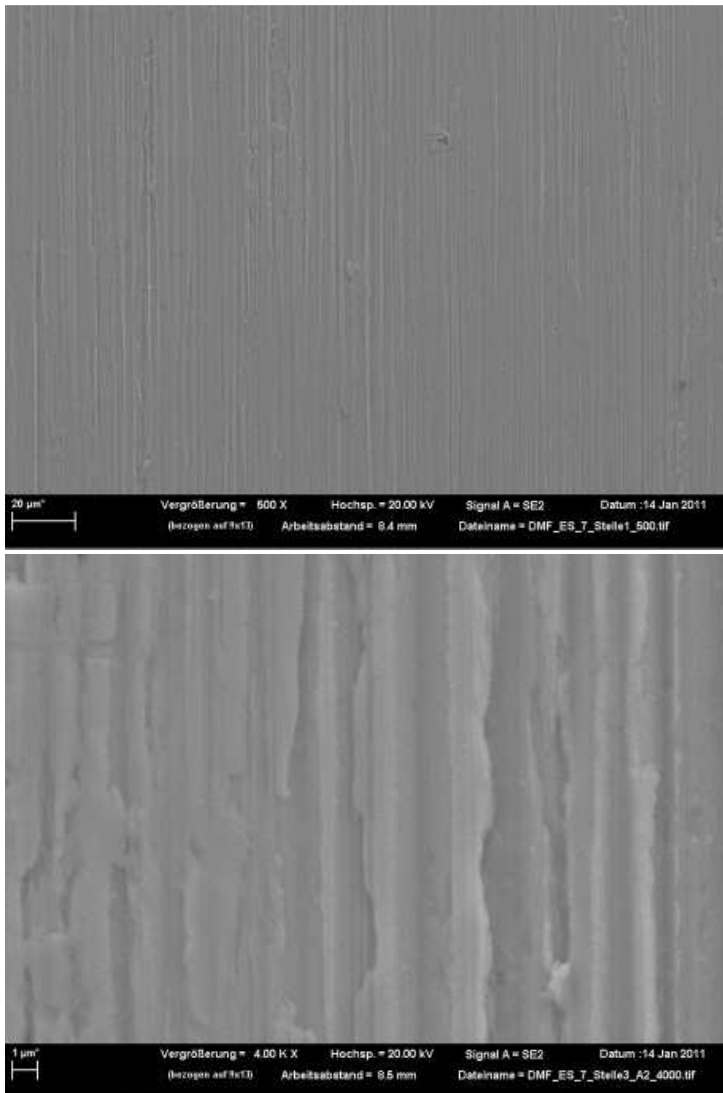


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus DMF auf ES

Mit einer anfänglichen Beschleunigungsspannung des Rasterelektronenmikroskops von 20 kV (Abbildung 20 und Abbildung 21) konnten nahezu keinerlei Unterschiede der beschichteten im Vergleich zur unbeschichteten Probe ausgemacht werden. Zur verbesserten Hervorhebung der oberflächennahen Schichtdetails wurde die Beschleunigungsspannung auf 5 kV herabgesetzt. Während die Schichttopographie der Edelstahlreferenz bis auf die Oberflächenrauigkeit weiterhin aus ebenen und glatten Oberflächenstrukturen bestand, war auf der beschichteten Probe DMF_ES_7 eine aus kornartigen Schichtstrukturen bestehende und das Substrat bedeckende Schicht erkennbar (Abbildung 23 bis Abbildung 25). Darüber hinaus kann den Abbildungen durch Aufnahmen an unterschiedlichen Bauteilpositionen, entsprechend Abbildung 22, der Schichtdickenverlauf entnommen werden. Von oben nach unten lässt sich eine Belegung mit zunehmender Korndichte erkennen, wobei die Körner an der unteren Bauteilposition eine nahezu zusammenhängende Schicht ausbilden. Nicht zuletzt dadurch bestätigt sich der makroskopische Eindruck einer entlang des Bauteils zunehmenden Schichtdicke von oben nach unten.

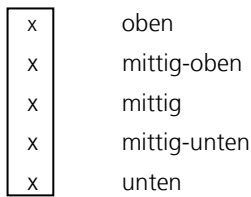


Abbildung 22: Positionierung und Kennzeichnung von möglichen Untersuchungsstellen entlang des Bauteils

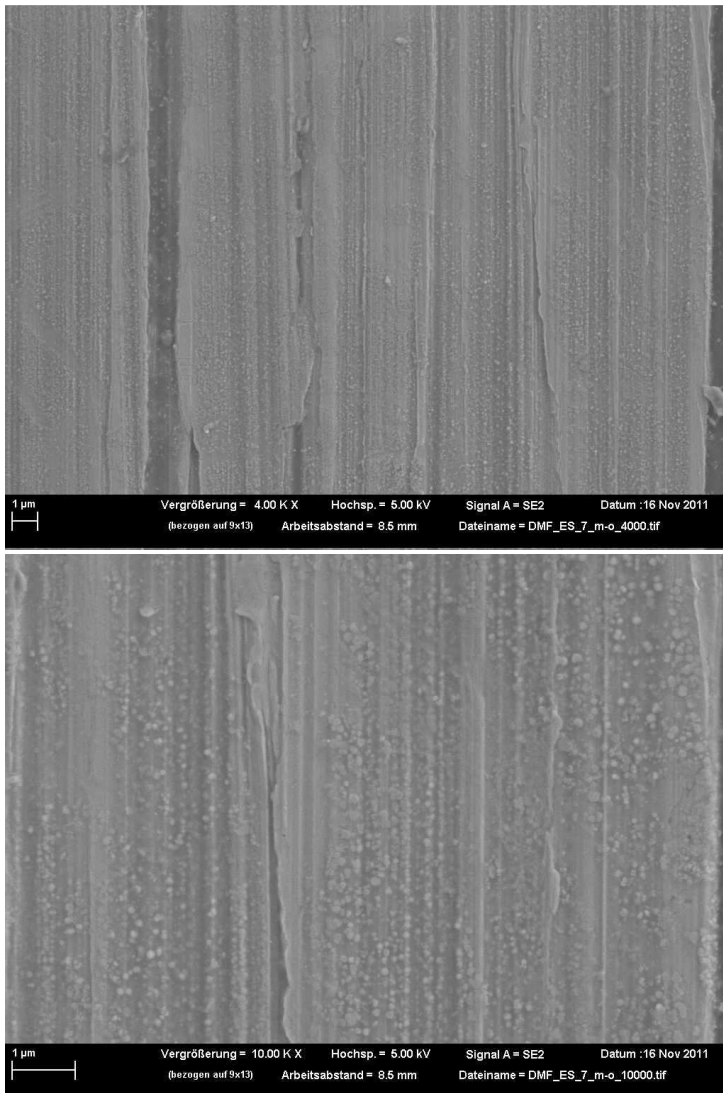


Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus DMF auf ES an mittig-oberer Bauteilposition

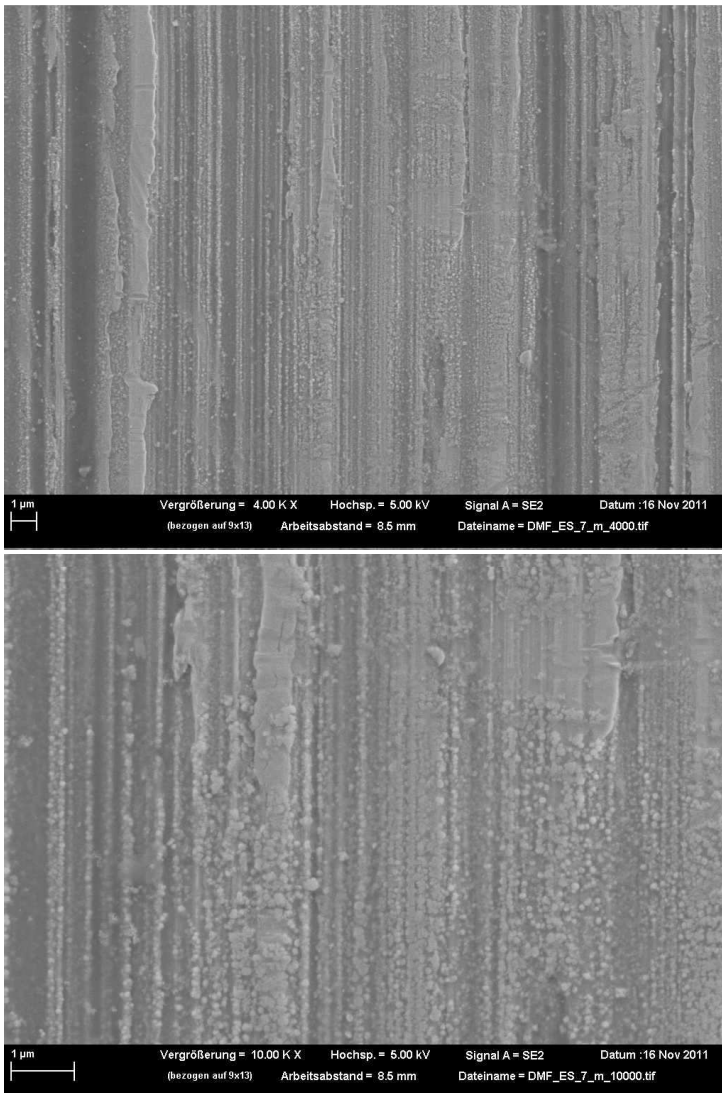


Abbildung 24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus DMF auf ES an mittiger Bauteilposition

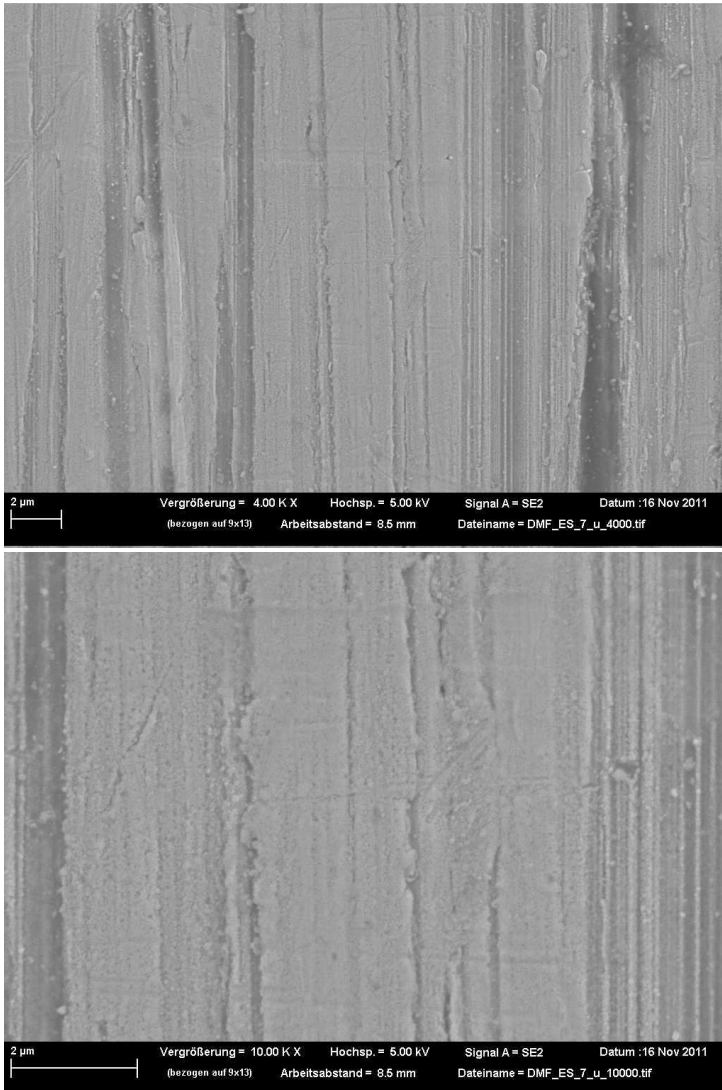


Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus DMF auf ES an unterer Bauteilposition

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 9 liefern keinen Hinweis auf eine ähnlich Probe 7 aus Körnern aufgebaute Schichtstruktur und der Vergleich der EDX-Analyseergebnisse deutet auf einen geringeren Kohlenstoffanteil bei Probe 9 als bei Probe 7 hin (Tabelle 20, Anregungsspannung: 20 kV, Angaben kleiner 0,3 Gew.-% liegen unterhalb der Nachweisgrenze).

Tabelle 20: Die mittels EDX-Analyse nachgewiesenen Elementanteile auf der Edelstahlreferenz, Probe 7 und Probe 9

Probe	Elementanteil [Gewichts-%]									
	Fe K	Cr K	Ni K	C K	Mn K	Mo L	Si K	Na K	Ca K	O K
Edelstahl 1.4305 unbeschichtet	68,09	17,35	7,96	3,02	1,79	1,22	0,38	0,05	0,14	0,00
DMF_ES_7	65,03	17,28	7,94	5,14	1,76	1,15	0,34	0,56	0,26	0,54
DMF_ES_9	65,38	17,31	8,02	3,96	1,65	1,18	0,44	1,05	0,21	0,80

Zur Vergewisserung darüber, ob es sich bei den abgeschiedenen Schichten auch tatsächlich um amorphe Kohlenstoffschichten handelte, wurden Probe 7 und Probe 9 zusätzlich raman-spektroskopisch untersucht.

Die Untersuchungsergebnisse, die in Tabelle 21 dargestellt sind, belegten durch das Vorhandensein der D- und G-Bande eindeutig, dass auf Probe 7 eine amorphe Kohlenstoffschicht abgeschieden wurde. Demnach bestätigte sich, dass sich erst im Verlauf der Versuchsreihe die für eine zielführende Abscheidung bedingten Voraussetzungen einstellten.

Die entlang eines Bauteilkörpers von oben nach unten hin zunehmenden Amplitudenintensitäten wurden einer zunehmenden

Schichtdicke zugesprochen und unterstützten den darauf bereits optisch angedeuteten Eindruck.

Tabelle 21: Relevante Raman-Größen der Probe 7 aus DMF auf ES

DMF_ES_7 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
oben				
D-Bande	1362	62	60	1,00
G-Bande	1602	120	60	
mittig-oben				
D-Bande	1345	119	91	0,88
G-Bande	1554	123	103	
mittig-unten				
D-Bande	1357	104	121	1,01
G-Bande	1561	120	120	
unten				
D-Bande	1352	219	287	0,95
G-Bande	1586	124	301	

Bei Probe 9 hingegen konnten trotz verwertbarer Raman-Spektren weder an einer Messstelle im mittig-oberen noch unteren Bauteilbereich Signale detektiert werden, die auf eine amorphe Kohlenstoffschicht schließen ließen.

Daraus ergab sich ein von der Einsatzdauer eines Volumens der Kohlenstoffquelle ableitbarer Einfluss auch auf die resultierende Schichtzusammensetzung einer erfolgreich abgeschiedenen Schicht. Zur näheren Auseinandersetzung mit dieser Thematik dient Abschnitt 6.3.3, welcher im Anschluss an das Fazit dargestellt ist.

6.3.2.4 Fazit

In Anbetracht der zuvor dargestellten Ergebnisse lässt sich begründet festhalten, dass zu weiteren Untersuchungszwecken die Wahl auf das Beschichtungssystem aus N,N-Dimethylformamid und Edelstahl gefallen ist.

Innerhalb der vorangegangenen Abschnitte 6.3.2.2 (Beschichtungen aus Methanol) und 6.3.2.3 (Beschichtungen aus N,N-Dimethylformamid) ermöglichte eine jeweils kohlenstoffquellenorientierte Betrachtung die Erarbeitung von auf das Substratmaterial zurückzuführenden Auswirkungen. Die Beurteilung der von der Kohlenstoffquelle ausgehenden Einflüsse hat bis dato noch nicht stattgefunden und soll an dieser Stelle erfolgen. Aus diesem Grund ist eine Zusammenfassung der innerhalb der ersten Minute resultierenden Ströme aus Methanol (MeOH) und N,N-Dimethylformamid (DMF) in Kombination mit den drei Substratmaterialien Edelstahl (ES), Baustahl (BS) und Titan (Ti) in Diagramm 7 dargestellt.

Neben dem bereits abgeleiteten Substratmaterialeinfluss aus dem Vergleich der Ergebnisse der drei Werkstoffmaterialien innerhalb eines Lösemittels, kann ebenso ein Einfluss der Kohlenstoffquelle durch eine werkstofforientierte Betrachtung ermittelt werden. Im Ganzen sind die auf dem jeweiligen Substratmaterial erzielten Ströme aus N,N-Dimethylformamid wesentlich höher als die aus Methanol erhaltenen Ströme. Die Wirksamkeit der Wahl einer geeigneten Kohlenstoffquelle wird entsprechend der in den benannten Abschnitten bereits detailliert dargestellten Ergebnisse insbesondere durch die jeweiligen Versuchsreihen auf Edelstahl verdeutlicht. Unter den zugrunde liegenden Versuchsbedingungen konnte eine amorphe Kohlenstoffschicht lediglich aus

N,N-Dimethylformamid zielführend abgeschieden werden. Eine erfolgreiche Schichtabscheidung aus Methanol auf Edelstahl hingegen blieb aus.

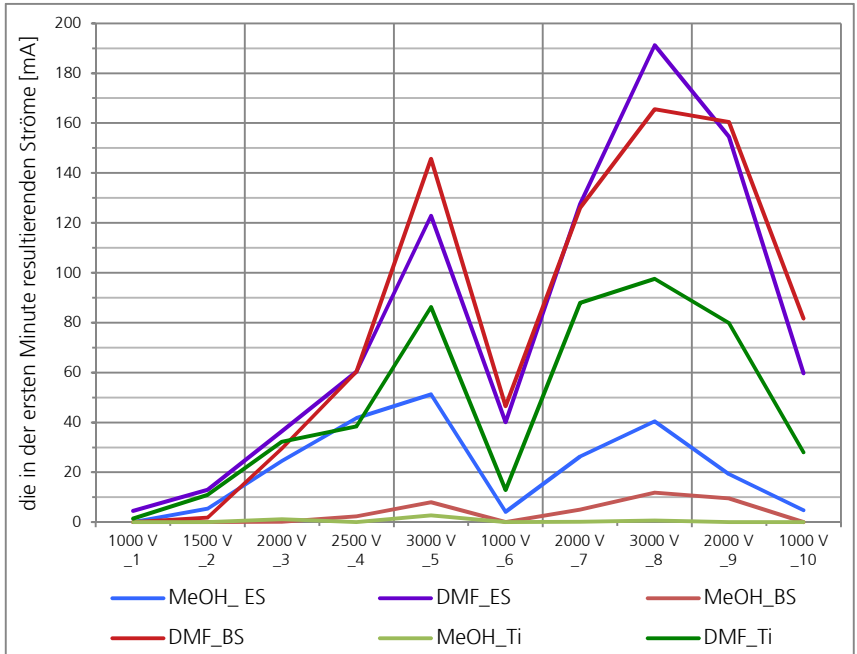


Diagramm 7: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus MeOH und DMF auf ES, BS und Ti resultierenden Anfangsströme

6.3.3 Auswirkungen der Elektrolytbelastung der Kohlenstoffquelle

Entsprechend der vorangegangenen Untersuchungsergebnisse der Versuchsreihe aus N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl ergab sich die Fragestellung zur Auswirkung der Einsatzdauer eines Volumens auf die Aussicht einer zielführenden Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten. Die Schichterscheinung (Abbildung 17) und teilweise die raman-spektroskopischen Analysen der Proben 3, 7 und 9 (allesamt bei jeweils 2000 V innerhalb der Versuchsreihe abgeschieden) könnten hinsichtlich der Ergebnisse den Eindruck erwecken, dass die Kohlenstoffquelle zu Beginn einer gewissen Einarbeitung bedarf, wodurch sich im Anschluss amorphe Kohlenstoffschichten abscheiden lassen und diese nach wiederholter Einsatzdauer nicht mehr aus der Kohlenstoffquelle hervorgehen. Eine derartige Schlussfolgerung allerdings wäre unzutreffend, was aus einer erweiterten Versuchsbeobachtung aus N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl hervorgeht. Hierfür wurde die ursprüngliche Versuchsreihe um zwei weitere Versuche (Proben 11 und 12) bei 2000 V ergänzt.

Die Ergebnisse der resultierenden Anfangsströme sind einschließlich der zum Vergleich relevanten vorangegangenen Probenergebnisse bei 2000 V in Diagramm 8 dargestellt. Die Schichterscheinungen der gesamten Versuchsreihe werden in Abbildung 26 abgebildet.

Mit Probe 11 resultierten ein erhöhter Strom sowie eine sehr eindeutige und deckende Schichterscheinung mit der homogensten Schichtverteilung. Bei Probe 12 hingegen nahm der Strom etwas ab und die Beschichtung des Bauteils erschien unregelmäßig und reduziert.

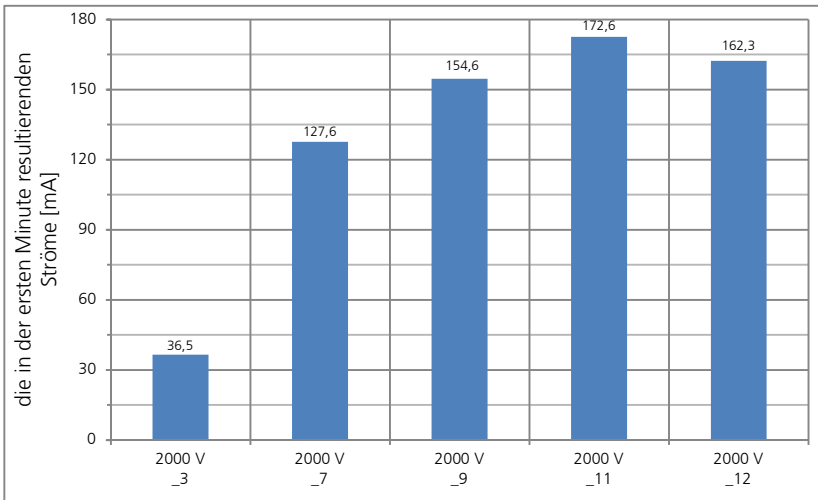


Diagramm 8: Die für die Proben der Versuchsreihe aus DMF auf ES resultierenden Anfangsströme bei 2000 V

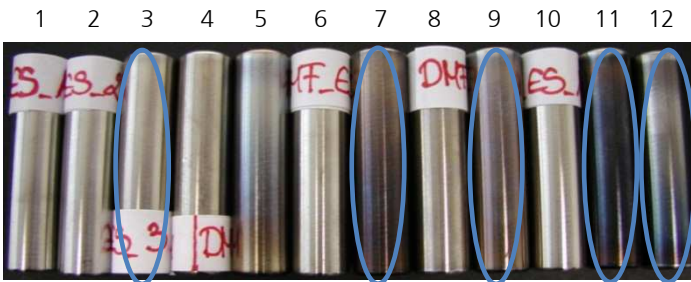


Abbildung 26: Versuchsreihe aus DMF auf ES ergänzt um Probe 11 und 12

Sowohl Probe 11 als auch Probe 12 weisen, im Vergleich zur Referenz (Abbildung 20) und vergleichbar mit Probe 7 (Abbildung 23 bis Abbildung 25), jeweils eine kornartige Schichtstruktur auf. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen werden exemplarisch anhand Probe 12 dargestellt (Abbildung 27 bis Abbildung 29). Der kornartige Aufbau ist eindeutig erkenn-

bar und mittels der Veranschaulichung an unterschiedlichen Bauteilpositionen gemäß Abbildung 22 kann zusätzlich ein Schichtdickenverlauf entlang des Bauteils charakterisiert werden. Hierbei deutet die ausgehend von mittig-oben (Abbildung 27) über mittig (Abbildung 28) nach unten (Abbildung 29) zunehmende Korndichte auf eine entsprechend zunehmende Schichtdicke hin.

Die EDX-Analyseergebnisse (Tabelle 22, Anregungsspannung: 20 kV, Angaben kleiner 0,3 Gew.-% liegen unterhalb der Nachweisgrenze) deuten bereits darauf hin, dass sich auf beiden Proben jeweils eine Kohlenstoffschicht abgeschieden hat, zumal mit Probe 12 der im Vergleich höchste Kohlenstoffanteil aller untersuchten Proben detektiert wurde.

Tabelle 22: Die mittels EDX-Analyse nachgewiesenen Elementanteile auf der Edelstahlreferenz sowie auf den Proben 7, 9, 11 und 12

Probe	Elementanteil [Gewichts-%]									
	Fe K	Cr K	Ni K	C K	Mn K	Mo L	Si K	Na K	Ca K	O K
Edelstahl 1.4305 unbeschichtet	68,09	17,35	7,96	3,02	1,79	1,22	0,38	0,05	0,14	0,00
DMF_ES_7	65,03	17,28	7,94	5,14	1,76	1,15	0,34	0,56	0,26	0,54
DMF_ES_9	65,38	17,31	8,02	3,96	1,65	1,18	0,44	1,05	0,21	0,80
DMF_ES_11	65,02	16,82	7,99	5,07	1,51	1,16	0,37	1,08	0,18	0,80
DMF_ES_12	65,14	17,13	7,78	5,71	1,58	0,54	0,16	0,80	0,24	0,92

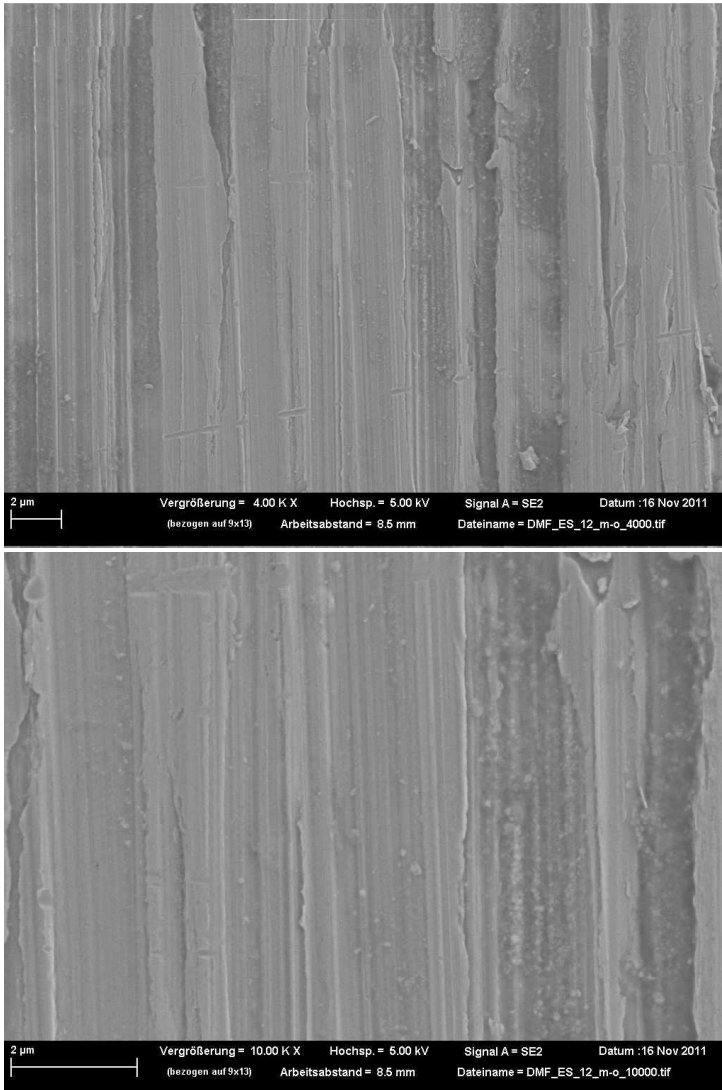


Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 12 aus DMF auf ES an mittig-oberer Bauteilposition

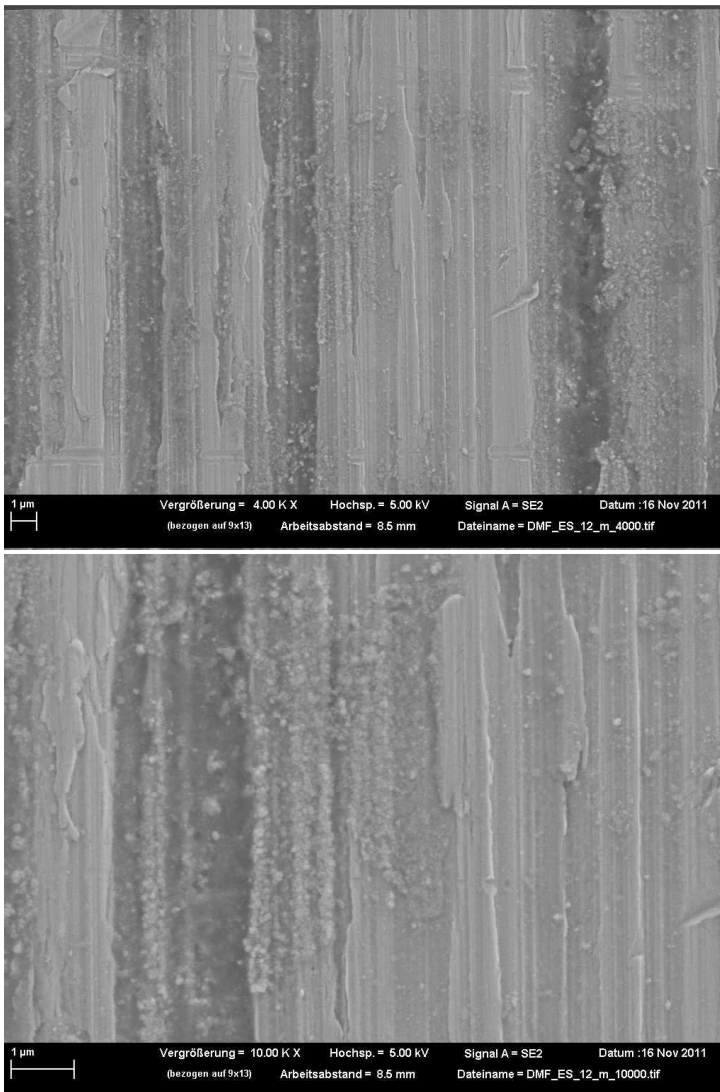


Abbildung 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 12 aus DMF auf ES an mittiger Bauteilposition

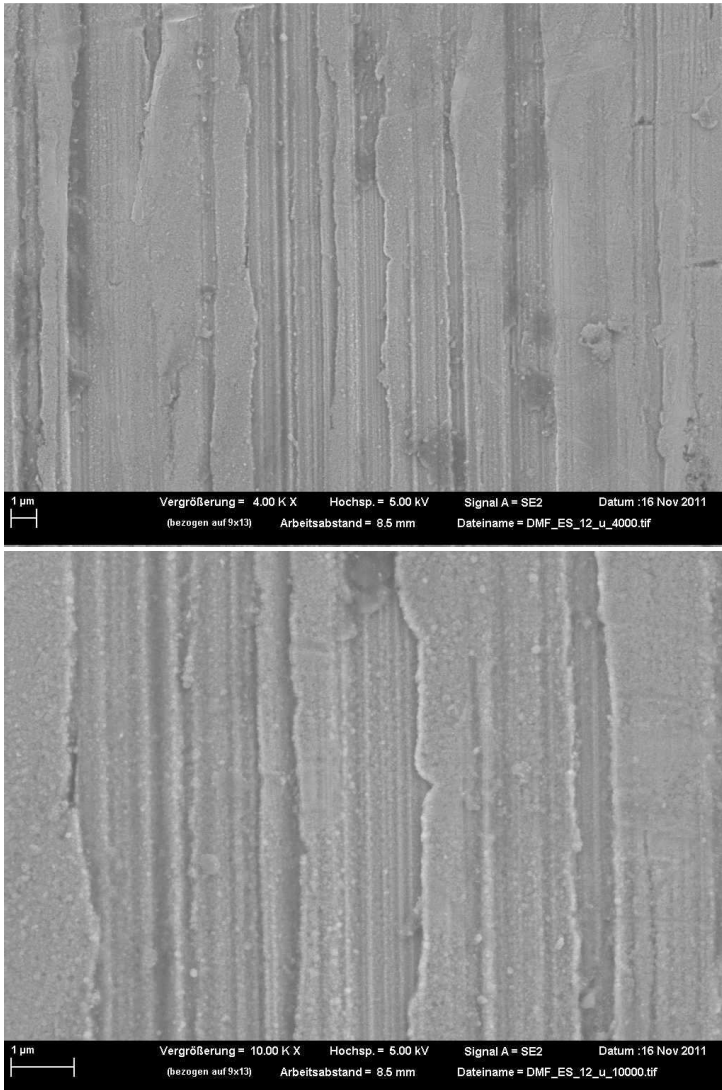


Abbildung 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 12 aus DMF auf ES an unterer Bauteilposition

Zur zweifelsfreien Charakterisierung der Schichtarten wurden Probe 11 und 12 zusätzlich raman-spektroskopisch untersucht. Die Untersuchungsergebnisse (Tabelle 23 und Tabelle 24) belegten durch das Vorhandensein der D- und G-Bande eindeutig, dass auf Proben 11 und 12 eine amorphe Kohlenstoffschicht abgeschieden wurde. Somit konnten sich auch im weiteren Verlauf der Versuchsreihe die für eine erfolgreiche Abscheidung bedingten Voraussetzungen erneut einstellen.

Tabelle 23: Relevante Raman-Größen der Probe 11 aus DMF auf ES

DMF_ES_11 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
mittig-oben				
D-Bande	1326	127	74	1,03
G-Bande	1606	85	72	
unten				
D-Bande	1347	161	111	1,02
G-Bande	1549	174	109	

Tabelle 24: Relevante Raman-Größen der Probe 12 aus DMF auf ES

DMF_ES_12 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
oben				
D-Bande	1347	247	178	1,10
G-Bande	1593	210	162	
mittig				
D-Bande	1341	120	173	0,80
G-Bande	1586	131	217	
unten				
D-Bande	1339	152	151	0,73
G-Bande	1547	162	208	

Für eine fundierte Aussage hinsichtlich der strukturellen Einordnung des amorphen Kohlenstoffs bedarf es einer zusätzlichen Vermessung der Proben mit einer weiteren Anregungswellenlänge, um mittels der darauf bezogenen Verschiebung (Dispersion) der G-Bandenposition (Disp (G)) eine Differenzierung der vorliegenden Kohlenstoffarten zu unternehmen. Hierfür wurden Probe 7 im unteren sowie Probe 12 im oberen, mittleren und unteren Bauteilbereich zur Vermessung herangezogen. In Tabelle 25 sind die relevanten Raman-Ergebnisse numerisch und in Diagramm 9 veranschaulichend dargestellt.

Tabelle 25: Relevante Raman-Größen der Proben 7 und 12 aus DMF auf ES bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen

	bei 532 nm		bei 325 nm		Disp (G) [cm ⁻¹ /nm]
	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	
DMF_ES_7 unten					
D-Bande	1352	219	1359	270	0,087
G-Bande	1586	124	1604	104	
DMF_ES_12 oben					
D-Bande	1347	247	1373	213	0,097
G-Bande	1593	210	1613	89	
DMF_ES_12 mittig					
D-Bande	1341	120	1394	215	0,005
G-Bande	1586	131	1587	167	
DMF_ES_12 unten					
D-Bande	1339	152	1362	163	0,280
G-Bande	1547	162	1605	106	

Aus dem Abgleich mit dem von Robertson, Ferrari und Casiraghi [Casiraghi 2005a] erstellten Diagramm in Abbildung 10 können die Schichten an unterer Stelle von Probe 7 sowie oberer Stelle von Probe 12 als graphitartiger wasserstoffhaltiger amorpher

Kohlenstoff (GLCH) eingeordnet werden. Ausgehend davon wird auf Probe 12 im mittigen Bauteilbereich kaum eine Dispersion ausgemacht, was auf nanokristallinen Graphit (100 % sp²) hindeutet [Ferrari 2004a+b, Ferrari 2000], während im unteren Bauteilbereich polymerartiger wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff (PLCH) identifiziert werden kann.

Demnach weisen Probe 7 und Probe 12 an vergleichbarer Position (unten) unterschiedliche Arten von amorphen Kohlenstoffschichten auf, wobei entlang Probe 12 abhängig von der Untersuchungsposition am Bauteil die Schichtzusammensetzung ebenfalls variiert.

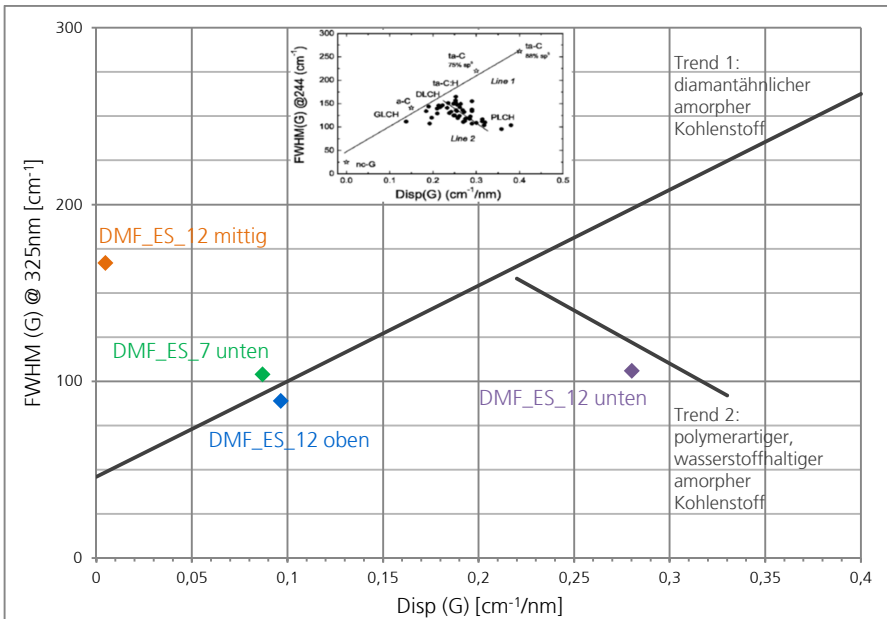


Diagramm 9: Strukturelle Einordnung der amorphen Kohlenstoffschichten

Womöglich führen unterschiedliche Ausgangsbedingungen (beispielsweise die Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle zu Beginn der Beschichtung) und/oder Parametercharakteristika während der Beschichtung (beispielsweise der Strom und/oder die Temperatur) dazu, dass sich auf beiden Proben an derselben Bauteilposition unterschiedliche amorphe Kohlenstoffschichtarten abgeschieden haben. Die Tatsache, dass sich entlang ein und derselben Probe nicht nur unterschiedliche Schichtdicken sondern zudem auch Schichtzusammensetzungen einstellen, verdeutlicht den Substratgeometrie- beziehungsweise den Versuchsanordnungseinfluss. Mit dieser Thematik wird sich in Abschnitt 6.4 intensiver auseinandergesetzt.

Eine grundlegende Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Schichtdicke kann im untersuchten Fall ausgeschlossen werden, da eine vergleichbare Zusammensetzung bei Probe 7 in dem Bauteilbereich mit der höchsten Schichtdicke (unten) und bei Probe 12 mit einer wesentlich geringeren Schichtdicke im oberen Bauteilbereich erzielt wurde.

Die Einsatzdauer ein- und desselben Volumens einer Kohlenstoffquelle, hier insbesondere des N,N-Dimethylformamids, hat sich infolge der Änderung der Zusammensetzung auf die Voraussetzungen zur erfolgreichen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten ausgewirkt. Allerdings konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt keine nachvollziehbare Gesetzmäßigkeit erarbeitet werden, wozu auch der zugrunde liegende Versuchsplan nicht geeignet war und wie folgt dargestellt modifiziert werden musste.

Konsequenz in der zielführenden Abscheidung

Lediglich unter Einhaltung einer konstanten Spannung über jeden Beschichtungsversuch einer Versuchsreihe können Veränderungen und Einflussfaktoren eindeutig und vergleichbar dargestellt und zurückgeführt werden. Hierfür wurde die Spannung auf permanent 2000 V festgesetzt, denn zum einen flossen ausreichend hohe Ströme ohne sich unkontrolliert auf die Prozesskontrolle infolge der Jouleschen Wärme auszuwirken und zum anderen war es gelungen, Schichten bestehend aus amorphem Kohlenstoff abzuscheiden.

Die resultierenden Ergebnisse einer dementsprechenden Versuchsdurchführung sind Diagramm 10 und die Schichterscheidung Abbildung 30 zu entnehmen.

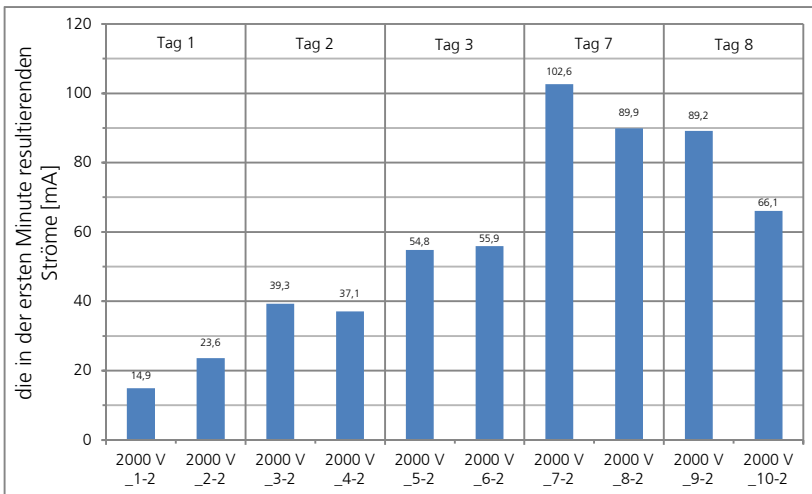


Diagramm 10: Die für die Proben 1 bis 10 der Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V resultierenden Anfangsströme

Es ist anzumerken, dass innerhalb der Darstellung des Diagramms der zeitliche Ablauf der Beschichtungsversuche (Tag 1, Tag 2,...) mit angeführt ist. Demnach wurden zu Beginn drei Tage in Folge jeweils zwei Versuche pro Tag durchgeführt, die Versuchsreihe anschließend für drei Tage unterbrochen und durch zwei aufeinanderfolgende Tage mit jeweils zwei Beschichtungsversuchen abgeschlossen. Grundsätzlich wäre davon abgesehen worden, die zeitliche Abfolge der Untersuchungen zu berücksichtigen, jedoch erscheinen die Untersuchungsergebnisse aus Diagramm 10 vor diesem Hintergrund besonders auffällig. Der Darstellung kann veranschaulichend entnommen werden, dass es einen Einfluss zu haben scheint, ob eine Beschichtung innerhalb eines Beschichtungstages zuerst oder nachfolgend unternommen wurde sowie dass sich die Dauer der ruhenden Standzeit ebenfalls auswirken kann. Mit dem zweiten Beschichtungsversuch innerhalb eines Tages, welcher bei jedem Mal in einem zeitlichen Abstand von 90 Minuten auf die erste Beschichtung erfolgte, wird mit Ausnahme vom ersten Tag ein ähnlicher (Tag 3) beziehungsweise abgesenkter Strom erzielt.

Durch nächtliche ruhende Standzeiten (16 Stunden) kann sich mit der ersten Beschichtung des darauffolgenden Tages ein erhöhter Strom einstellen (Proben 3-2 und 5-2), welcher mit zunehmender Ruhedauer auch weitaus erhöht resultiert (Probe 7-2). Eine dahingehende Gesetzmäßigkeit allerdings kann nicht abgeleitet werden, da sich beim letzten Übergang im Gegenteil ein geringfügig reduzierter Strom einstellt (Probe 9-2).

Werden die Beobachtungen in Zusammenhang mit der Schichterscheinung (Abbildung 30) gesetzt so ist erkennbar, dass sich lediglich mit Probe 7-2 und der demnach ersten Beschichtung im

Anschluss an die längste ruhende Standzeit sowie dem dabei am höchsten erzielten Strom, eine sichtbare Schicht abscheiden lässt.

1-2 2-2 3-2 4-2 5-2 6-2 7-2 8-2 9-2 10-2



Abbildung 30: Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V (Proben 1 bis 10)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen an den drei unterschiedlichen Bauteilpositionen mittig-oben, mittig und unten sind in Abbildung 31 bis Abbildung 33 zusammengetragen und die in Tabelle 26 dargestellten Ergebnisse aus der raman-spektroskopischen Untersuchung belegen durch das Vorhandensein der D- und G-Banden eindeutig, dass es sich hierbei um eine amorphe Kohlenstoffschicht handelt.

Probe 7-2 weist die mittlerweile als typisch zu bezeichnende kornartige Schichtstruktur auf, wobei ausgehend von der mittig-oberen Bauteilposition (Abbildung 31) die Körner im mittigen Bereich (Abbildung 32) mit einem größeren Durchmesser vorliegen. Im unteren Bauteilbereich (Abbildung 33) bedeckt eine überwiegend zusammenhängende Schicht mit feinkörnigem Gefüge das Substrat.

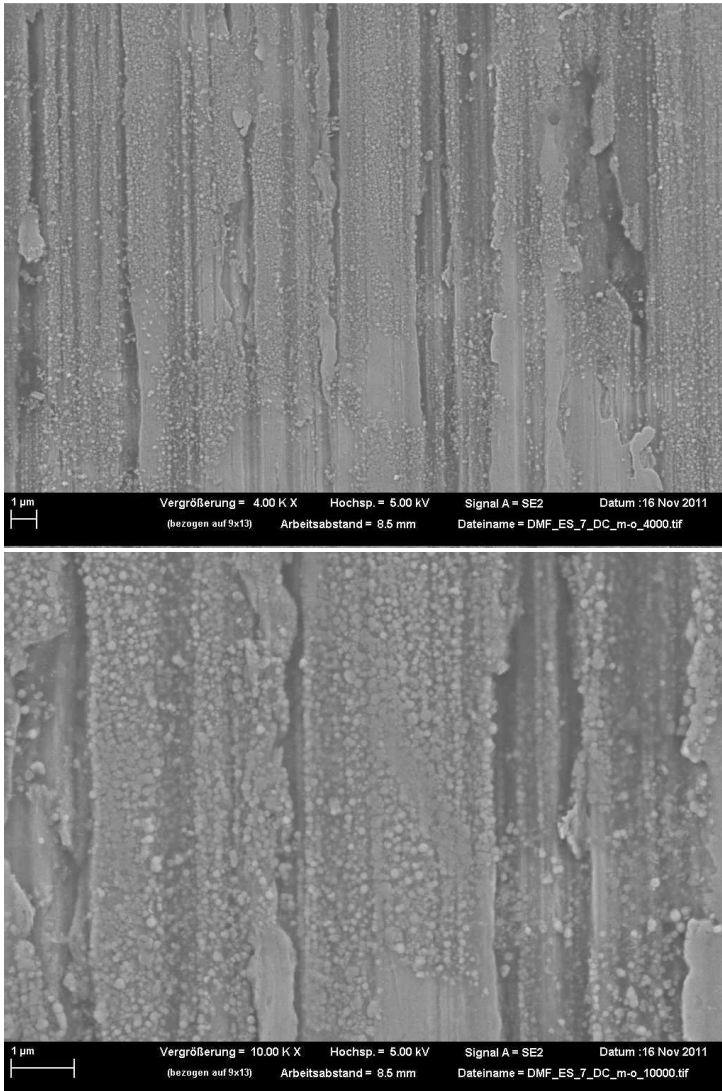


Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7-2 aus DMF auf ES an mittig-oberer Bauteilposition

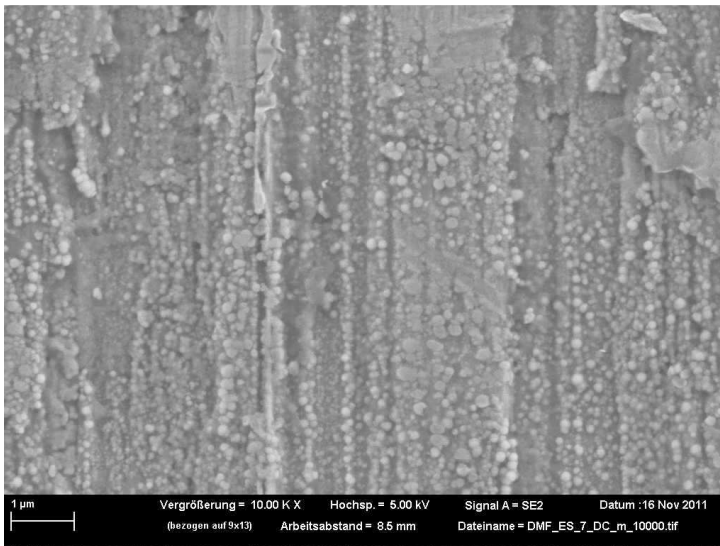


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 7-2 aus DMF auf ES an mittlerer Bauteilposition

Tabelle 26: Relevante Raman-Größen der Probe 7-2 aus DMF auf ES

DMF_ES_7-2 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
mittig-oben				
D-Bande	1357	352	161	0,84
G-Bande	1574	125	192	
mittig				
D-Bande	1370	123	230	0,79
G-Bande	1573	132	292	
mittig-unten				
D-Bande	1348	311	243	0,89
G-Bande	1587	113	273	
unten				
D-Bande	1421	143	37	0,84
G-Bande	1583	136	44	

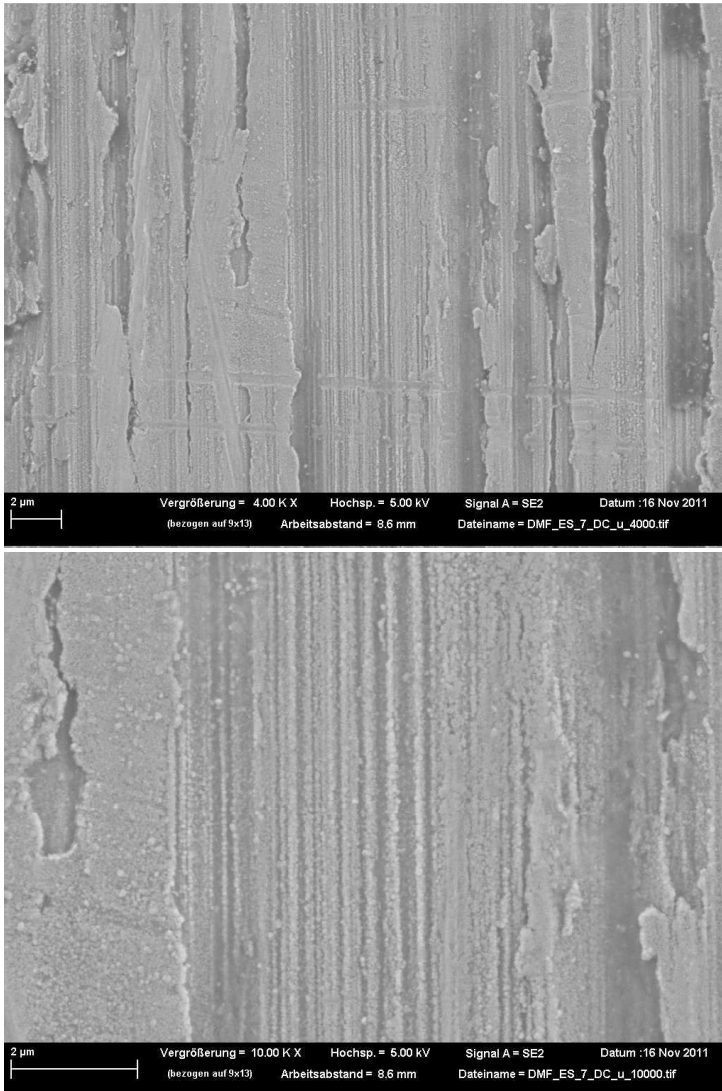


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7-2 aus DMF auf ES an unterer Bauteilposition

Die strukturelle Einordnung der vorliegenden amorphen Kohlenstoffschicht erfolgt über die bereits Diagramm 9 zugrunde liegende Theorie und Vorgehensweise. Für die zusätzliche Vermessung mit einer weiteren Anregungswellenlänge wurden der mittig-untere sowie der untere Bauteilbereich der Probe 7-2 herangezogen. In Tabelle 27 sind die relevanten Raman-Ergebnisse numerisch und in Diagramm 11 veranschaulichend dargestellt.

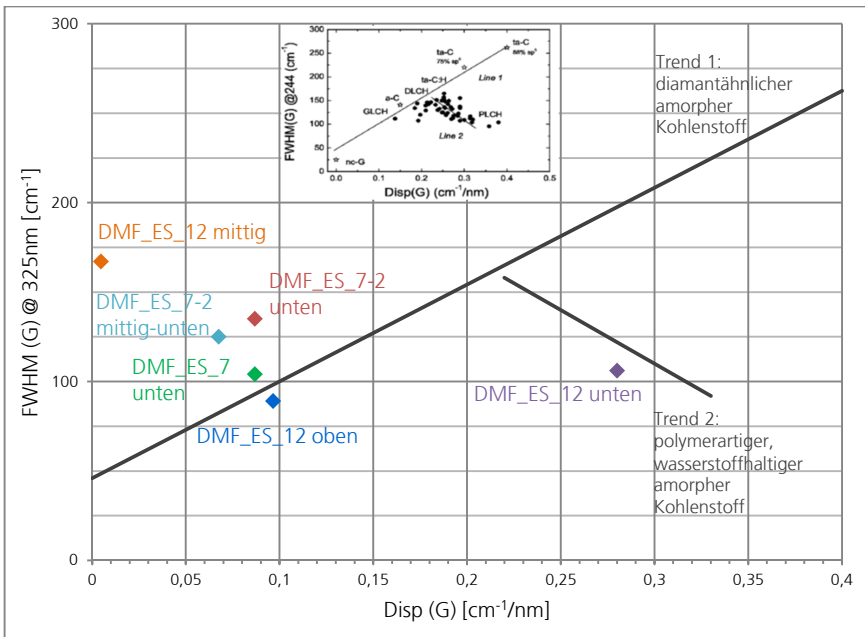


Diagramm 11: Strukturelle Einordnung der amorphen Kohlenstoffschichten (1. Erweiterung)

Die Schicht an beiden Positionen am Bauteil (DMF_ES_7-2 unten und mittig-unten) weist graphitartigen wasserstoffhaltigen amor-

phen Kohlenstoff (GLCH) auf und ähnelt demnach der Schichtstruktur von Probe 7 unten und Probe 12 oben.

Tabelle 27: Relevante Raman-Größen der Probe 7-2 aus DMF auf ES bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen

DMF_ES _7-2	bei 532 nm		bei 325 nm		Disp (G) [cm ⁻¹ /nm]
	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	
mittig-unten					
D-Bande	1348	311	1365	215	0,068
G-Bande	1587	113	1601	125	
unten					
D-Bande	1421	143	1352	218	0,087
G-Bande	1583	136	1601	135	

Probe 7-2 weist darüber hinaus weitere Parallelen mit Probe 7 auf. Die signifikanteste Deckung mit der ursprünglichen Versuchsreihe (Abbildung 17; unter Vernachlässigung der sich dort abzeichnenden Schichterscheinung bei Probe 5, da diese bei 3000 V erzielt wurde, sowie Probe 9, da es sich dort nicht um eine Kohlenstoffschicht handelte) betrifft die übereinstimmende Stelle innerhalb des Versuchsverlaufs, bei welcher es jeweils einzig und ungeachtet einer Stromdifferenz von ungefähr 20 mA zur erfolgreichen Abscheidung einer amorphen Kohlenstoffschicht kam. Eine dahingehende detailliertere Ausarbeitung wird an späterer Stelle vorgenommen. Zudem ähneln der Schichtaufbau und die Schichtverteilung von Probe 7-2 (Abbildung 31 bis Abbildung 33) denen der Probe 7 (Abbildung 23 bis Abbildung 25), wenngleich das Schichtgefüge von Probe 7-2 insgesamt grobkörniger erscheint.

Darüber hinaus und um aus dem Verlauf der Proben 1-2 bis 10-2, ähnlich wie bei der ursprünglichen Versuchsreihe auch, womöglich ableitbare Fehlinterpretationen zu vermeiden, wurden daran anschließend neun weitere Beschichtungen, zu täglich einem Versuch durchgeführt. Die sich einstellenden Ströme sind in Diagramm 12 und die entsprechenden Schichterscheinungen in Abbildung 34 dargestellt.

Vor dem Hintergrund des Einflusses von ruhenden Standzeiten zwischen den Beschichtungsvorgängen zeichnet sich mit dem Übergang von Tag 8 (Diagramm 10) auf Tag 9 (Diagramm 12) ein Stromanstieg ab. Dies entspricht der bisherigen Auswirkung der sonstigen ruhenden Standzeiten innerhalb der Versuchsreihe (Diagramm 10), ausgenommen der vorangegangenen stromabfallenden Tendenz von Tag 7 auf Tag 8.

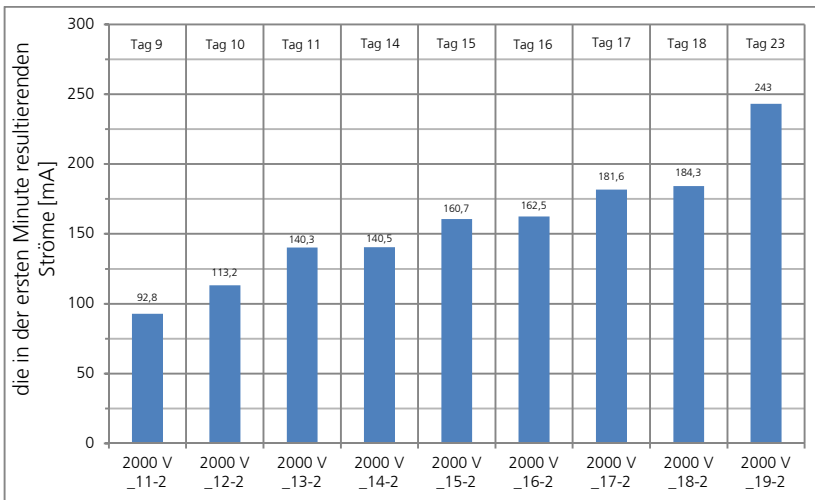


Diagramm 12: Die für die Proben 11 bis 19 der Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V resultierenden Anfangsströme

Ausgehend von Tag 9 (Diagramm 12) ist diese Entwicklung ebenso an den beiden darauffolgenden Tagen 10 und 11 zu beobachten. Ohne Zusammenhang erscheint die Feststellung, dass durch die verlängerte ruhende Standzeit bis Tag 14 dort ein nahezu identischer Strom resultiert wie zuvor auch an Tag 11. Dieser steigt mit Tag 15 zwar wieder an, am nächsten Tag (Tag 16) jedoch stellt sich erneut eine Stagnation ein. Die Stromwertentwicklung von Tag 14 bis Tag 16 (Anstieg, Stagnation) wiederholt sich von Tag 16 bis Tag 18. Mit dem letzten Beschichtungsversuch (Probe 19-2, Tag 23) resultiert nach vier Ruhetagen ein erneuter und umso erhöhter Stromanstieg.

Wenngleich sich einige Entwicklungen zu wiederholen scheinen und grundsätzlich von Tag zu Tag von einer Stromähnlichkeit oder -erhöhung ausgegangen werden kann, ergibt sich keine aus der ruhenden Standzeit ableitbare Gesetzmäßigkeit. Weitere Überlegungen zu darauf Einfluss nehmenden Größen erfolgen an späterer Stelle dieses Abschnitts.



Abbildung 34: Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V (Proben 11 bis 19)

Werden die Stromwerte in Zusammenhang mit der Schichterscheinung (Abbildung 34) gesetzt sowie dies im Vergleich zu den

davor unternommenen zehn Beschichtungsversuchen (1-2 bis 10-2) gesehen, so lässt sich Folgendes festhalten:

Einerseits resultiert in der zweiten dargestellten Versuchshälfte (11-2 bis 19-2) bis auf die letzten drei Proben (17-2 bis 19-2) keinerlei Schichterscheinung. Die letzte Probe 19-2 stellt hierbei nicht zuletzt aufgrund ihrer Erscheinung einen Sonderfall dar, deren Hintergründe hinsichtlich der dort vorherrschenden Temperaturen sowie Ströme an späterer Stelle und in Abschnitt 6.3.4 erläutert werden. Demzufolge wurde seit Probe 8-2 bis Probe 16-2, und zusätzlich durch sich ausgehend mit Probe 12-2 höher einstellenden Strömen als bei Probe 7-2, keine Schicht abgetrennt. Somit kann auch keine Korrelation der Schichtbildung zum fließenden Strom formuliert werden. Es ist davon auszugehen, dass die Kohlenstoffquelle in diesem Zeitraum in keiner für eine erfolgreiche Schichtabscheidung vorausgesetzten Zusammensetzung vorlag. Mit Probe 17-2 schien sich dies infolge der erkennbaren Schichtabscheidungen zu ändern, wogegen allerdings die Analyseergebnisse der raman-spektroskopischen Untersuchungen betrachtet werden müssen.

Tabelle 28: Relevante Raman-Größen der Probe 17-2 aus DMF auf ES

DMF_ES_17-2 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	Id/Ig
mittig-oben				
D-Bande G-Bande	Lumineszenz-Untergrund verhindert Ramanauswertung			
unten				
D-Bande	1333	142	107	0,89
G-Bande	1552	115	120	

Bei Probe 17-2 können eindeutige D- und G-Banden zumindest im unteren Bauteilbereich eindeutig nachgewiesen und die

Schichtart demnach als aus amorphem Kohlenstoff bestehend charakterisiert werden (Tabelle 28). Das Spektrum des zweiten getesteten Bereichs mittig-oben ist durch starken Lumineszenz-Untergrund überlagert und liefert keine auswertbaren Raman-Banden. Bei amorphem Kohlenstoff kann ein erhöhter Lumineszenz-Untergrund durch erhöhte Wasserstoffgehalte und/oder geringe Kristallitgrößen [Casiraghi 2005a] hervorgerufen werden.

Bei Probe 18-2 hingegen konnten trotz verwertbarer Raman-Spektren weder an einer Messstelle im mittig-oberen noch unteren Bauteilbereich Signale detektiert werden, die auf eine amorphe Kohlenstoffschicht hindeuteten.

Entsprechend zeichnete sich im Verlauf ausgehend von einer amorphen Kohlenstoffschichtabscheidung (Probe 7-2) eine Abfolge erfolgloser Beschichtungsbemühungen (Proben 8-2 bis 16-2) bis zu dem Zeitpunkt ab, bei dem sich erneut eine amorphe Kohlenstoffschicht abscheiden ließ (Probe 17-2). Aus der Folgebeschichtung allerdings ging unter nahezu denselben Bedingungen eine zwar erkennbare Schicht, jedoch keine aus amorphem Kohlenstoff bestehende hervor (Probe 18-2).

Die letzte Beschichtungsprobe dieser Versuchsreihe (Probe 19-2) zeichnet sich durch eine abweichende Schichterscheinung ab; insgesamt ist dies auf die wesentlich höhere Schichtdicke zurückzuführen. Auch wenn es sich hierbei nachweislich um eine amorphe Kohlenstoffschicht handelt, sollte diese Probe zur Beurteilung der Ergebnisse innerhalb der Versuchsreihe nicht berücksichtigt werden, da die entsprechenden Hintergründe zur gelungenen Schichtabscheidung auf abweichende Beschichtungs Voraussetzungen zurückzuführen sind. Dies und die aus diesem

Beschichtungsversuch resultierenden Erkenntnisse sind auch Grund dafür, weshalb darauf in einem separaten Abschnitt (6.3.4) detaillierter eingegangen wird.

Dessen ungeachtet kann dennoch festgehalten werden, dass die erfolgreiche Abscheidung einer amorphen Kohlenstoffschicht innerhalb der zugrunde liegenden Versuchsreihe keiner nachvollziehbaren Konsequenz unterliegt. Demnach ist es nicht gelungen zum Ziel gesetzte Gesetzmäßigkeiten und Einflussfaktoren zu erarbeiten, die im Hinblick der Änderung der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle mögliche Voraussetzungen einer erfolgreichen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus elektrochemischen Prozessen bewirken.

Auch die gegen Ende der Versuchsreihe entnommene und mittels gaschromatographischer Massenspektrometrie analysierte Lösemittel-Probe lieferte insbesondere im Vergleich zur unbehandelten Kohlenstoffquelle nicht den notwendigen Aufschluss. Die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) kann ein Gemisch in seine Einzelbestandteile auftrennen und somit Hinweise zu den das Gemisch ausmachenden einzelnen chemischen Verbindungen liefern. Im vorliegenden Fall waren geringfügige Abweichungen im spektralen Verlauf nachweisbar, allerdings war deren Identifizierung und Abgrenzung nicht eindeutig, sodass die Analyse die erhoffte Aufklärung nicht erbrachte.

Aus diesem Grund musste die thematische Auseinandersetzung mit den Auswirkungen eines Volumens einer Kohlenstoffquelle abschließend über die Erarbeitung einer potentiell vorliegenden Systematik von in Betracht zu ziehenden Indikatoren erfolgen.

Indikatoren einer zielführenden Abscheidung

Mittels der den Beschichtungen zugrunde liegenden Parameter wie Ströme (Ausgangs- und Maximalströme, Stromverlauf, Ladungsmenge) und/oder Temperaturen (Maximaltemperatur, Temperaturverlauf) ließe sich, gesetzt den Fall diese könnten durch Übereinstimmung eindeutig erfolgreichen in Abgrenzung zu erfolglosen Schichtabscheidungen zugeordnet werden, eine entsprechende Klassifizierung mit Indikatorwirkung erstellen. Zu diesem Zweck werden während der Beschichtungsversuche aufgenommene Strom- und Temperaturkurvenverläufe der beiden vorangegangenen Versuchsreihen aus N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl anhand der Proben bei 2000 V und sortiert nach erkennbarer und nicht erkennbarer Schichterscheinung in Diagramm 13 bis Diagramm 16 dargestellt.

Auch wenn anfänglich allem Anschein nach die sichtbaren Beschichtungen im Gegensatz zu den erfolglosen Beschichtungsversuchen grundsätzlich mit durchschnittlich höheren Anfangs- und Maximalströmen beziehungsweise Maximaltemperaturen abgeschieden werden, so kann sich dieser Eindruck bei genauerer Betrachtung nicht bestätigen. Bereits innerhalb der Diagramme der sichtbaren Beschichtungen (Diagramm 13 und Diagramm 15) gibt es Unregelmäßigkeiten in den beiden Parametervoraussetzungen Strom und Temperatur hinsichtlich einer daraus ableitbaren Einschätzung zur erfolgreichen Abscheidung. Denn innerhalb der Proben mit sichtbaren Beschichtungen sind nicht alle als amorphe Kohlenstoffschichten identifiziert worden.

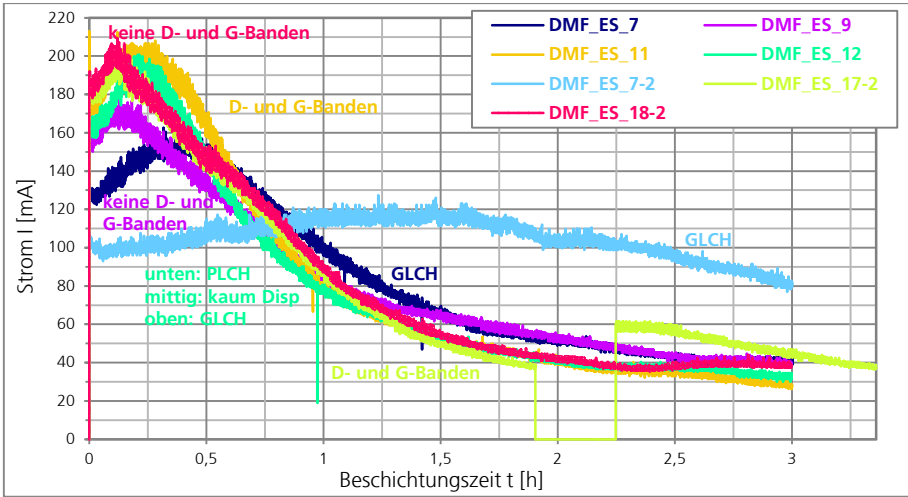


Diagramm 13: Strom-Zeit-Verläufe der Proben mit erkennbarer Schichtabscheidung

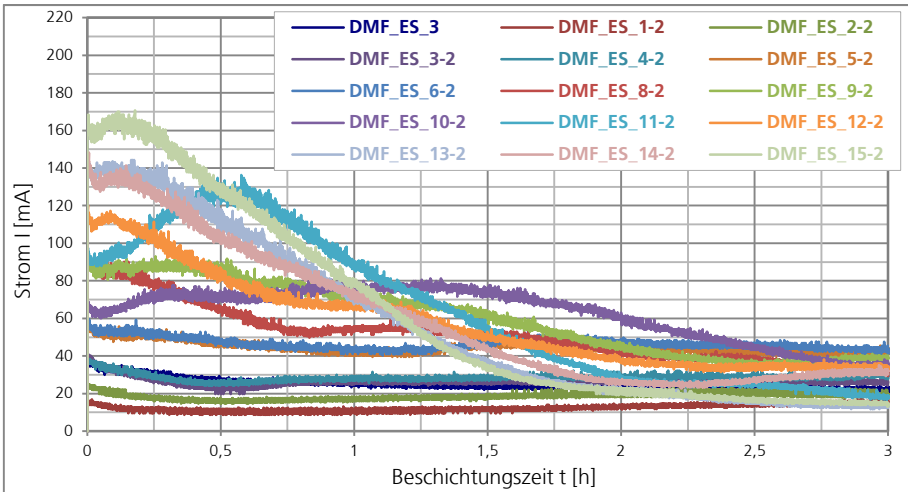


Diagramm 14: Strom-Zeit-Verläufe der Proben mit nicht erkennbarer Schichtabscheidung

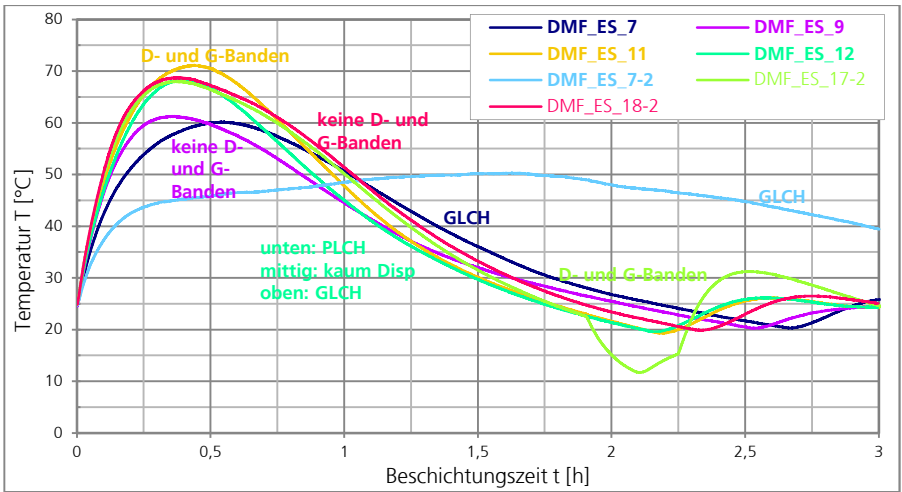


Diagramm 15: Temperatur-Zeit-Verläufe der Proben mit erkennbarer Schichtabscheidung

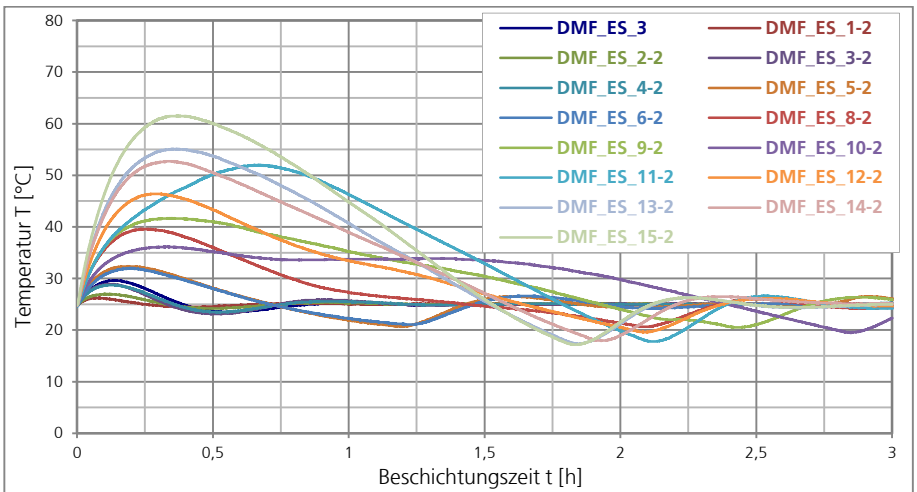


Diagramm 16: Temperatur-Zeit-Verläufe der Proben mit nicht erkennbarer Schichtabscheidung

Die Proben DMF_ES_9 und _18-2 weisen keinerlei charakteristische D- und G-Banden auf, obwohl sich Strom- und Temperaturverläufe im Rahmen der anderen Proben bewegen. Zudem reiht sich Probe DMF_ES_7-2 zwar nicht in die typischen Verläufe ein, bringt allerdings eine in der Struktur der Probe DMF_ES_7 nahezu identische amorphe Kohlenstoffschicht hervor.

Diese Tatsache und zusätzlich die Feststellung, dass dieselbe Schichtcharakteristik auf Proben resultiert, die innerhalb der zeitlichen Abfolge der jeweiligen Versuchsreihe zu identischen Zeitpunkten beschichtet wurden, hat zu Überlegungen hinsichtlich möglicher vergleichbarer Ausgangsbedingungen geführt. Hierbei spielt neben den im Vorfeld durchlaufenen Spannungen auch die in die Kohlenstoffquelle bis zur jeweiligen Beschichtung eingebrachte elektrische Ladungsmenge (Q_{start}) eine mögliche Rolle, da beides einen Effekt auf die sich ausbildenden Bindungen haben könnte.

Der Übersicht halber wurden die zu den und weiteren Überlegungen herangezogenen Kennwerte in Tabelle 29 und Tabelle 30 zusammenfassend dargestellt. Die farbig unterlegten Probenwerte entsprechen den Proben, bei denen eine sichtbare Beschichtung resultierte, wobei rot bedeutet, dass es sich hierbei nicht um eine amorphe Kohlenstoffschicht handelte.

Da mit DMF_ES_7 und den bis dahin durchlaufenen Spannungsvariationen von 1000, 1500, 2000, 2500 und 3000 V dieselbe Schichtcharakteristik erzielt wird wie mit DMF_ES_7-2, bis wohin lediglich immer 2000 V durchlaufen worden sind, lässt sich dahingehend keine Abhängigkeit erkennen.

Auch die elektrische Ladungsmenge zu Beginn einer Beschichtung (Q_{start}) scheint nicht den entscheidenden Einfluss zu neh-

men. Während DMF_ES_7 1443 As zugrunde lagen und sich unter diesem Umstand eine amorphe Kohlenstoffschicht abscheiden ließ, war dies bei DMF_ES_6-2 mit vergleichbaren 1411 As nicht der Fall.

Tabelle 29: Kennwerte zur Versuchsreihe aus DMF auf ES

Ergebnis	Probe	Spannung [V]	Q _{Start} [As]	Q _{Verlauf} [As]	Tag	Strom _{Start} [mA]	Strom _{Max} [mA]	Temp _{Max} [°C]
keine Schicht	DMF_ES_1	1000	0	16	1	4,6	5,9	25,4
keine Schicht	DMF_ES_2	1500	16	71	1	13	15,4	26,6
keine Schicht	DMF_ES_3	2000	87	271	2	36,5	45,4	29,6
keine Schicht	DMF_ES_4	2500	358	505	2	60,3	63	37,9
abgebrochen, ansatzweise Schicht	DMF_ES_5	3000	863	319	3	122,8	241	84
keine Schicht	DMF_ES_6	1000	1182	261	3	40,1	49,8	26,9
Schicht unten: GLCH	DMF_ES_7	2000	1443	889	7	127,6	162,6	60,1
abgebrochen, keine Schicht	DMF_ES_8	3000	2332	232	7	191,2	299,6	84,8
Schicht: keine D- und G-Banden	DMF_ES_9	2000	2564	867	8	154,6	180,2	61,3
keine Schicht	DMF_ES_10	1000	3431	463	8	59,7	73,2	26,9
Schicht unten: D- und G-Banden	DMF_ES_11	2000	4097	871	10	172,6	213,1	71,2
Schicht unten: PLCH Schicht mittig: kaum Disp Schicht oben: GLCH	DMF_ES_12	2000	5146	837	11	162,3	200,7	68,4

Tabelle 30: Kennwerte zur Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V

Ergebnis	Probe	Spannung [V]	Q _{Start} [As]	Q _{Verlauf} [As]	Tag	Strom _{Start} [mA]	Strom _{Max} [mA]	Temp _{Max} [°C]
keine Schicht	DMF_ES_1-2	2000	0	134	1	14,9	16,8	26,2
keine Schicht	DMF_ES_2-2	2000	134	201	1	23,6	24,9	27
keine Schicht	DMF_ES_3-2	2000	335	285	2	39,3	42,5	28,9
keine Schicht	DMF_ES_4-2	2000	620	309	2	37,1	38,8	28,7
keine Schicht	DMF_ES_5-2	2000	929	482	3	54,8	59,3	32,4
keine Schicht	DMF_ES_6-2	2000	1411	504	3	55,9	60,1	32
Schicht: GLCH	DMF_ES_7-2	2000	1915	1132	7	102,6	127,4	50,3
keine Schicht	DMF_ES_8-2	2000	3047	556	7	89,9	99,6	39,6
keine Schicht	DMF_ES_9-2	2000	3603	650	8	89,2	95,2	41,7
keine Schicht	DMF_ES_10-2	2000	4253	679	8	66,1	81,3	36,1
keine Schicht	DMF_ES_11-2	2000	4959	681	9	92,8	136,2	52
keine Schicht	DMF_ES_12-2	2000	5640	622	10	113,2	120,1	46,4
keine Schicht	DMF_ES_13-2	2000	6261	604	11	140,3	149,4	55,1
keine Schicht	DMF_ES_14-2	2000	6865	644	14	140,5	148,7	52,7
keine Schicht	DMF_ES_15-2	2000	7509	665	15	160,7	170,7	61,5
keine Schicht	DMF_ES_16-2	2000	8174	659	16	162,5	168,5	59,3
Schicht mittig-oben: D- und G-Banden	DMF_ES_17-2	2000	8833	899	17	181,6	201,4	68
Schicht mittig-oben: keine D- und G-Banden	DMF_ES_18-2	2000	9732	884	18	184,3	209,5	68,7

Dies fokussiert den Beschichtungszeitpunkt innerhalb der zeitlichen Abfolge der Versuchsreihe (Tag), wodurch an dieser Stelle die den Proben 7 vorangegangenen ruhenden Standzeiten thematisiert werden. Wenngleich sich diese These insbesondere im weiteren Verlauf der Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V nicht (mehr) aufrechterhalten kann, sollte hier nicht gänzlich davon abgesehen werden, zumal es sich anscheinend um den einzigen übereinstimmenden Kennwert handelt.

Die elektrische Ladungsmenge innerhalb des Beschichtungsverlaufs (Q_{Verlauf}) könnte ein Indiz dafür sein, ob sich eine Beschichtung sichtbar abscheidet oder nicht. Unter Betrachtung aller farblich unterlegten und demnach sichtbar beschichteten Proben im Vergleich zu den restlichen unbeschichteten Proben lässt sich festhalten, dass zur erkennbaren Schichtabscheidung mindestens eine elektrische Ladungsmenge von 837 As floss. Alle Beschichtungen mit weniger oder gleich 681 As führten zu keinerlei sichtbaren Schichtabscheidung. Allerdings lässt sich aufgrund der Unstimmigkeiten der Schichtarten innerhalb der sichtbaren Schichtabscheidungen zeitgleich nicht festlegen, dass entsprechende elektrische Ladungsmengen benötigt werden, um zweifelsfrei amorphe Kohlenstoffschichten abzuscheiden.

Eine Auseinandersetzung mit den innerhalb der ersten Minute resultierenden Strömen ($\text{Strom}_{\text{Start}}$) ist im Rahmen der Abscheidungsbeurteilung an den entsprechenden Stellen zuvor bereits erfolgt und kann auf die innerhalb eines Beschichtungsverlaufs erzielten Maximalströme ($\text{Strom}_{\text{Max}}$) übertragen werden, wonach sich auch hieraus keine Korrelation ableiten lässt.

Bei den Temperaturwerten wird insbesondere mit der Versuchsreihe aus DMF auf ES zunächst der Eindruck erweckt, dass sicht-

bare Beschichtungen durch sich einstellende Temperaturmaximalwerte ($Temp_{Max}$) von mindestens 60 °C resultieren (die Werte und Resultate bei 3000 V fließen infolge der verkürzten Beschichtungszeiten nicht in die Bewertung mit ein). Jedoch relativiert sich diese Annahme unter Betrachtung der Werte der Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V. Während mit DMF_ES_7-2 zwar eine sichtbare Schicht mit einer Maximaltemperatur von 50 °C abgeschieden wurde, wiederholt sich dies im Verlauf weder bei 50 noch bei 60 °C. Mit den beiden letzten Beschichtungen (DMF_ES_17-2 und _18-2) wird nach einer Vielzahl von erfolglosen Beschichtungsversuchen eine Schicht dann mit den bis dahin vergleichsweise höchsten Temperaturen von nahezu 70 °C sichtbar abgeschieden. Allerdings lässt sich wie bei der elektrischen Ladungsmenge und den Strömen auch hier nicht verlässlich festlegen, dass eine bestimmte Temperatur benötigt wird um damit tatsächlich amorphe Kohlenstoffschichten abzuscheiden, zumal sich dahingehend bereits Unregelmäßigkeiten innerhalb der erkennbaren Schichtabscheidungen ergeben.

Entsprechend kann keine verlässliche Systematik ausgearbeitet werden, die mögliche Indikatoren für eine erfolgreiche Beschichtung innerhalb der Verwendung eines Volumens einer Kohlenstoffquelle liefert. Das bezieht sich zunächst insbesondere auf die Betrachtung jedes Kennwerts im Einzelnen und schließt nicht zwangsweise aus, dass dies auch für eine kombinierte und differenzierte Betrachtung mehrerer Kennwerte gelten muss. Eine dahingehend verlässliche Beurteilung ist an dieser Stelle allerdings nicht möglich, da für eine derart umfassende Ausarbeitung wesentlich mehr Daten erhoben werden müssten. Dennoch kann festgehalten werden, dass sich die als Kennwerte bezeichneten

Faktoren auf die chemische Zusammensetzung des als Kohlenstoffquelle eingesetzten organischen Lösemittels N,N-Dimethylformamid auswirken, wobei die Zusammensetzung entscheidend Einfluss nehmend und zudem unbekannt ist.

In Zusammenhang damit ist es darüber hinaus von Interesse, die infolge der ruhenden Standzeit(dauer) einhergehenden Einflüsse zu betrachten. Dies betrifft insbesondere die Auswirkungen potentieller Grenzflächenreaktionen der Kohlenstoffquelle mit der Graphitelektrode und/oder der umgebenden Atmosphäre auf die sich im Anschluss daran einstellenden Stromwerte.

Tabelle 31: Auswirkung der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen auf den Strom

vorangegangene 24-stündige Lagerung		Stromdifferenz [%] nach 24 h		
		bei 1000 V	bei 2000 V	bei 3000 V
unter Normalatmosphäre	Graphitelektrode außerhalb (1)	17,5	15,9	11,7
	Graphitelektrode innerhalb (2)	24,4	17,8	15,1
unter N ₂ -Atmosphäre	Graphitelektrode außerhalb (3)	5,7	6,2	5,4
	Graphitelektrode innerhalb (4)	9,5	9,1	6
unter Normalatmosphäre	Graphitelektrode außerhalb (5)	4,5	5,2	5,6
	Graphitelektrode innerhalb (6)	7,9	6,5	8,7
unter N ₂ -Atmosphäre	Graphitelektrode außerhalb (7)	3,3	3,1	1,6
	Graphitelektrode innerhalb (8)	5,3	3,6	5,2

Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsreihe entwickelt, welche entsprechend ihrer Ergebnisse in Tabelle 31 dargestellt ist. Hierbei wurde untersucht, inwiefern sich Lagerungsbedingungen der 24 Stunden vor Beschichtungsbeginn auf den Strom auswirken. Die Grundreihe wird durch die Versuche (1) bis (4) gebildet und mit den Versuchen (5) bis (8) wiederholend ergänzt. Mit den beiden ersten Versuchen wurde der Versuchsstand unter Normalatmosphäre gelagert, wobei sich die Graphitelektrode ausgehend für Versuch (1) außerhalb der Kohlenstoffquelle („Graphitelektrode außerhalb“) befand. Die mit einer Dauer von jeweils einer Minute eingestellten Spannungen von 1000, 2000 und 3000 V ergaben Stromresultate, welche in der Tabelle als Differenz in Prozent zum Vortag aufgetragen sind. Anschließend blieb die Graphitelektrode ausgehend für Versuch (2) in der Kohlenstoffquelle eingetaucht („Graphitelektrode innerhalb“) und mit dem Folgetag (nach 24 Stunden) resultierten bei den Spannungen Stromwerte, welche sich mit den dargestellten Differenzen von den Stromwerten des Vortages aus Versuch (1) unterscheiden. Im Anschluss an Versuch (2) wurde ausgehend für Versuch (3) die Graphitelektrode erneut aus der Kohlenstoffquelle entfernt, die Lageratmosphäre allerdings entsprach der für eine Beschichtung verwendeten Stickstoffatmosphäre („unter N₂-Atmosphäre“). Nach den bei Versuch (3) aufgenommenen Stromwerten blieb ausgehend für Versuch (4) die Graphitelektrode in der Kohlenstoffquelle eingetaucht und auch die Stickstoffatmosphäre wurde aufrechterhalten. Im Anschluss daran wurde der Versuchsvorgang von (1) bis (4) mit den Versuchen (5) bis (8) wiederholt, um eine Aussage hinsichtlich der Verlässlichkeit und Reproduzierbarkeit treffen zu können.

Unter Betrachtung der Versuchsergebnisse (1) bis (4) lässt sich festhalten, dass sich geringere prozentuale Stromwertzunahmen ergeben, wenn sowohl die Graphitelektrode zuvor außerhalb der Kohlenstoffquelle als auch der Versuchsstand unter Stickstoffatmosphäre gelagert wurde. Diese Tendenz bestätigt sich ebenfalls durch die Ergebnisse der Wiederholungsversuchsreihe (5) bis (8). Entsprechend ist davon auszugehen, dass sich diese beiden Gegebenheiten auch unter stromlosen Bedingungen auf die Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle auswirken können. Während bei der eingetauchten Graphitelektrode von Grenzflächenreaktionen ausgegangen werden kann, ist mit der veränderten Atmosphäre denkbar, dass zum einen der innerhalb der Kohlenstoffquelle gelöste Gasanteil und zum anderen der atmosphärische Feuchtigkeitsanteil (Normalatmosphäre: Luftfeuchtigkeit, Stickstoffatmosphäre: getrocknet) Einfluss nehmen.

Auffällig erscheint, dass sich die Zahlenwerte analoger Versuchsergebnisse [(1)+(5), (2)+(6), (3)+(7), (4)+(8)] unterscheiden. Mit der Reihe (5) bis (8) lassen sich unter denselben Bedingungen geringere Stromwertzunahmen verzeichnen wie zuvor mit Reihe (1) bis (4). Zudem lassen sich durch eine übergeordnete Betrachtungsweise der Anodenlagerung außerhalb [(1)+(3)+(5)+(7)] beziehungsweise innerhalb [(2)+(4)+(6)+(8)] der Kohlenstoffquelle von Versuch zu Versuch insgesamt abnehmende Stromdifferenzwerte erkennen. Da sich dies zudem scheinbar gänzlich unabhängig von der umgebenden Atmosphäre einstellt, erscheinen dahingehende zuvor abgeleitete Schlussfolgerungen insbesondere im Vergleich von Versuch (3) und (4) mit (5) und (6) nicht zweifelsfrei. Denn vor dem Hintergrund dieser Betrachtung werden die geringeren Stromwertzunahmen unter Lagerung in

Normalatmosphäre erhalten. Zweifellos jedoch bleibt nach wie vor die Erkenntnis, dass eine eingetauchte Graphitelektrode am Folgetag höhere Stromwerte bewirkt, da die damit hervorgerufenen Differenzen stets höher resultieren.

Abgesehen von den Ergebnissen ist die prozentuale Stromwertveränderung der insgesamt dreiminütigen Elektrolyse gering im Vergleich zu den durch einen dreistündigen Beschichtungsvorgang induzierten Veränderungen in der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle. Dementsprechend werden sich die hier untersuchten Lagerbedingungen auch nicht ausschlaggebend auf die Stromwertänderungen auswirken, sondern der Einfluss vorrangig durch den Beschichtungsvorgang bestimmt werden. Ungeachtet dessen erschienen die Ergebnisse dennoch relevant im Hinblick darauf, dass dadurch wenn auch geringfügige aber dennoch nachweisbare Veränderungen hervorgerufen werden können.

6.3.4 Beschichtung im Siedetemperaturbereich

Probe 19-2 wurde als letzte Probe der Versuchsreihe untersucht und die resultierende Schichterscheinung ist in Abbildung 35 separat dargestellt.

Makroskopisch betrachtet verfügt die Probe über eine höhere Schichtdicke, wobei unterschiedliche Probenbereiche nicht nur durch unterschiedliche Schichtfarben charakterisiert sind, sondern zudem mit unterschiedlichen Haftungseigenschaften einhergehen. Die ockerfarbene Schicht verfügt über eine verminderte Haftfestigkeit zum Substrat und löst sich ab. Der angrenzende graue Bereich erscheint ähnlich rau, allerdings zeichnet sich dieser durch verbesserte Untergrundhaftung aus. Der sich im untersten Bauteilbereich abgeschiedene schmalste schwarze Schichtabschnitt verfügt über eine ebenere Oberflächenbeschaffenheit und auch die Schicht haftet gut auf dem Substrat.



Abbildung 35: Probe 19-2 aus DMF auf ES

Die Gesamtbeschichtungszeit betrug lediglich 1 Stunde und 40 Minuten, sodass der Beschichtung im Siedetemperaturbereich, aufgrund der mit der verminderten Abscheidendauer einhergehenden erhöhten Schichtdicke, eine erhöhte Abscheidengeschwindigkeit zugesprochen werden kann.

Während des Beschichtungsversuchs traten Probleme in der Prozesskontrolle infolge der Joulschen Wärmeentwicklung auf, wes-

halb sich die Beschichtungsdurchführung auch in drei Beschichtungsabschnitte unterteilt. Das für die Darstellung der beiden Prozessparameter Strom und Temperatur aufgenommene Verlaufsdiagramm ist in Diagramm 17 dargestellt.

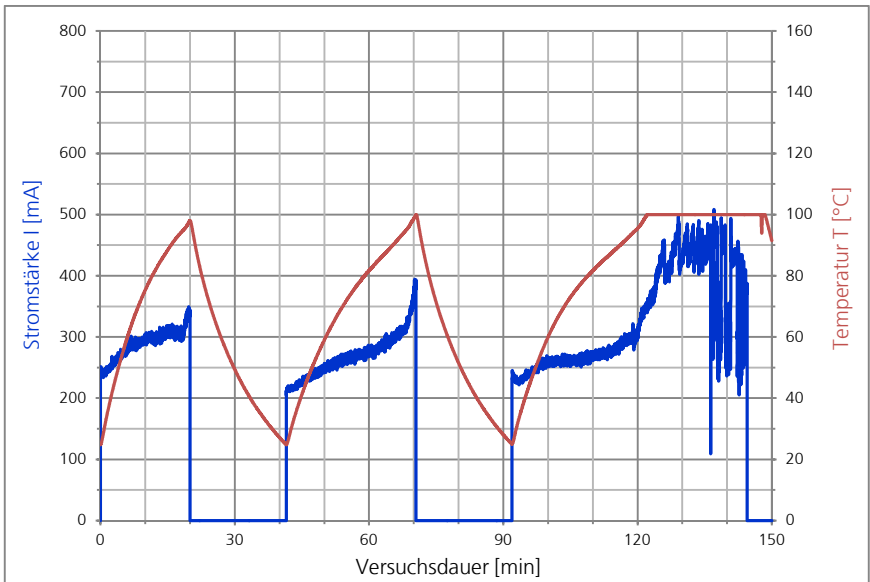


Diagramm 17: Aufgenommenes Verlaufsdiagramm während des Beschichtungsversuches zu Probe 19-2

Die beiden ersten Abschnitte dauerten 20 beziehungsweise 30 Minuten und wurden absichtlich unterbrochen, sobald eine Prozesstemperatur von 100 °C erreicht war. Der jeweils folgende Beschichtungsabschnitt startete nach einer vorangegangenen Abkühlungsphase auf die ursprünglich ausgehenden 25 °C. Mit dem dritten Abschnitt wurde die Beschichtung 50 Minuten lang und ungeachtet der Temperaturentwicklung durchgeführt. Da der Temperaturfühler nicht darauf ausgelegt war Temperaturen

oberhalb von 100 °C darzustellen, resultiert die entlang der 100 °C verlaufende Temperaturlinie. Wird die Temperaturlinie, die sich bis zur 100 °C Marke abzeichnet extrapoliert, so kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass eine Temperatur nahe der Siedetemperatur des N,N-Dimethylformamids (157 °C) erreicht wurde.

Dadurch kann ebenfalls das Stromverhalten veranschaulichend erläutert und insbesondere der zu verzeichnende Stromeinbruch auf beschichtungsbegleitende aufsteigende Verdampfungsblasen (isolierend) zurückgeführt werden.

Ähnliches wurde bereits durch Tosin, Wang, Izake und Paulmier [Tosin 1999, Wang 2001, Izake 2005, Paulmier 2007] dokumentiert. Tosin et al. [Tosin 1999] beschrieben, infolge der während des Beschichtungsprozesses einsetzenden Blasenentwicklung am Substrat, resultierende abgesenkte Abscheideraten sowie eine verschlechterte Schichtqualität mit schlechter Substrathaftung. Dem entgegen stehen die Aussagen von Wang und Yoshimura [Wang 2001], die zeitgleich mit der Ausbildung der Verdampfungsblasen für das bloße Auge erkennbare Funkenentladungen beobachtet haben und daraus vergleichsweise Schichten mit einer kleineren, dichteren und zusammenhängenderen Körnung und zunehmendem diamantartigem Charakter hervorgingen.

Innerhalb der Verdampfungsblasen gezündete Plasmaentladungen wurden ebenso von Izake et al. [Izake 2005] und Paulmier, Bell und Fredericks [Paulmier 2007] beobachtet. Gemäß der Ausführungen hängt das Schichtresultat, was sowohl die Schichtzusammensetzung als auch die -qualität und -haftung betrifft von den zum Einsatz kommenden Spannungen ab. Grundsätzlich resultieren schwarze, homogene und raue Schichten mit guter

Haftung zum Untergrund, welche als graphitartig charakterisiert werden können [Paulmier 2007]. Durch zunehmende Spannungen werden unter steigender Abscheiderate umso mehr Fehlstellen und Defekte in den Graphitkristalliten induziert sowie vermehrt oxidierte Kohlenstoffe (abhängig von der Kohlenstoffquelle) eingebaut. Vergleichsweise sehr hohe Spannungen führen durch hohe Intensitäten und Temperaturen zur Zerstörung der Schicht.

Um die Konsequenzen auf die Schichterscheinung im vorliegenden Fall beurteilen zu können, sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an vier unterschiedlichen Bauteilpositionen im ockerfarbenen (Abbildung 36), grauen (Abbildung 37) und schwarzen (Abbildung 39) sowie im Grenzbereich beim Übergang vom grauen in den schwarzen Bereich (Abbildung 38) dargestellt. Die bereits bekannte kornartige Struktur ist hier ebenfalls erkennbar, wobei infolge der höheren Schichtdicke die Schichtstruktur aus verstärkt zusammenhängenden Schichtbereichen besteht. Die ockerfarbene Schicht (Abbildung 36) bedeckt infolge der Haftungsproblematik und der demnach abgelösten Schichtbereiche das Substrat nur teilweise und die Schicht erscheint als kompakter Zusammenschluss.

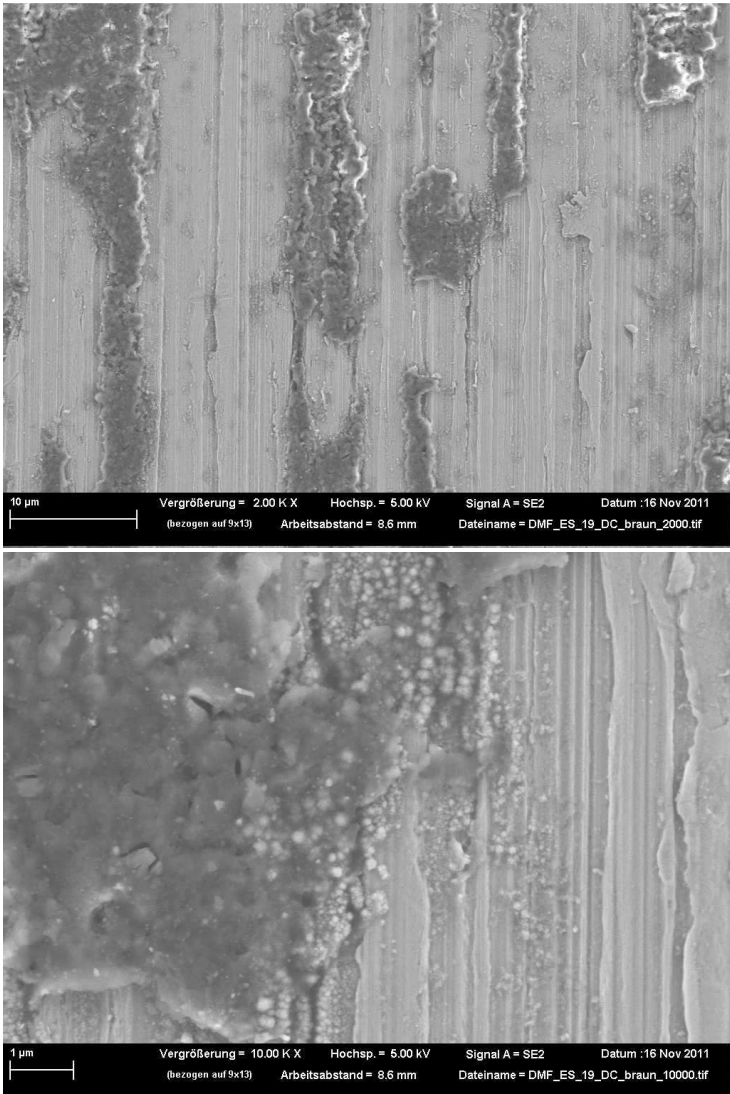


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 19-2 aus DMF auf ES im ockerfarbenen Bauteilbereich

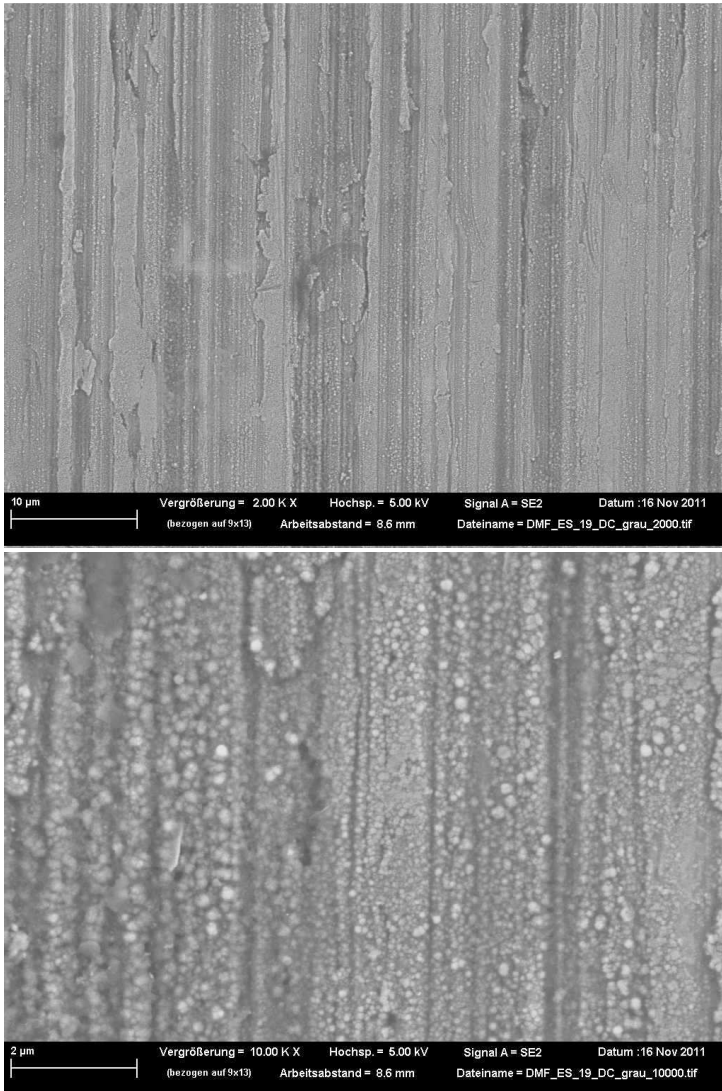


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 19-2 aus DMF auf ES im grauen Bauteilbereich

Die Schicht im grauen Schichtbereich (Abbildung 37) scheint aufgrund der differenzierbaren Körner über eine geringere Schichtdicke zu verfügen, welche durch die erkennbare Kornverdichtung beim Übergang in den schwarzen Schichtbereich (Abbildung 38) allerdings wieder anzusteigen scheint. Im unteren schwarzen Schichtbereich (Abbildung 39) ist die Kornstruktur als solche nicht mehr erkennbar und die Schicht erscheint kompakt und zusammenhängend. Weiße Bereiche könnten auf statische Aufladungen beziehungsweise nicht ableitbare Elektronen und damit vorab auf eine entsprechende Schichtcharakteristik (isolierend infolge eines überwiegend diamantartigen Charakters) hindeuten.

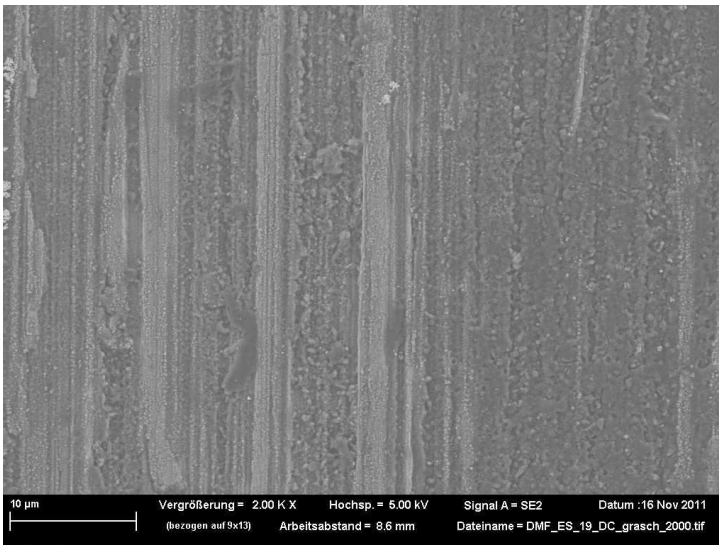


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 19-2 aus DMF auf ES im Übergangsbereich von linksseitig grauer und rechtsseitig schwarzer Beschichtung

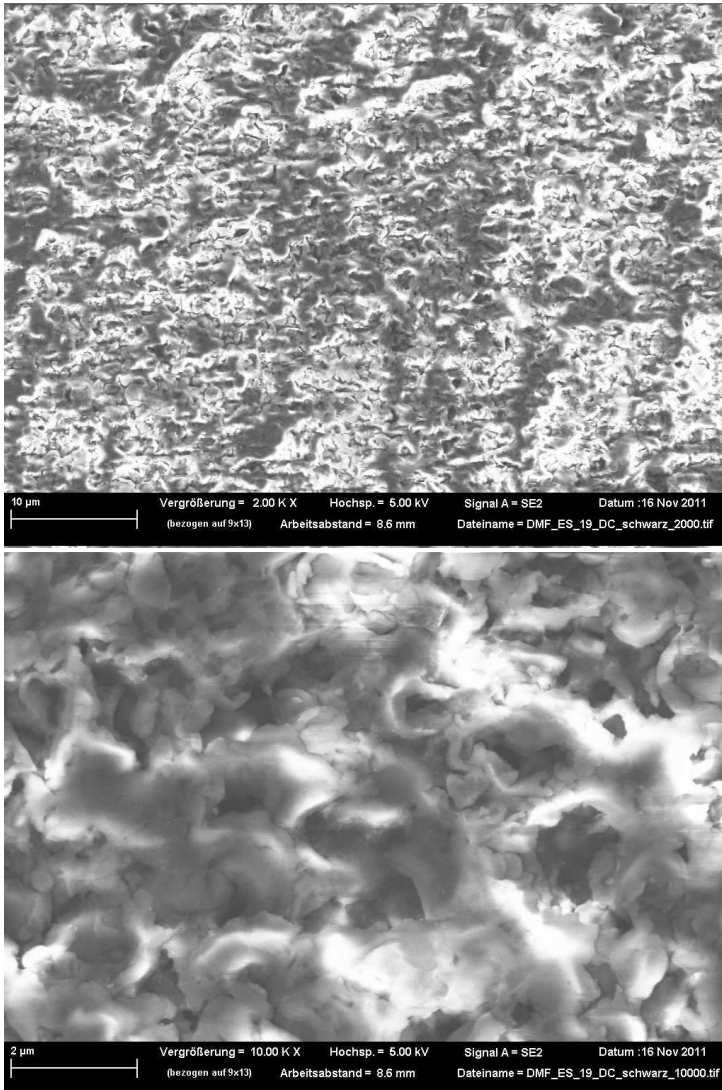


Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 19-2 aus DMF auf ES im schwarzen Bauteilbereich

Die in Tabelle 32 dargestellten Ergebnisse aus der raman-spektroskopischen Untersuchung zumindest der schwarzen Schicht belegen durch das Vorhandensein der D- und G-Banden eindeutig, dass es sich hierbei um eine amorphe Kohlenstoffschicht handelt. Die Spektren der ockerfarbenen und grauen Schichtbereiche sind durch starken Lumineszenz-Untergrund überlagert und liefern keine auswertbaren Raman-Banden. Bei amorphem Kohlenstoff kann ein erhöhter Lumineszenz-Untergrund durch erhöhte Wasserstoffgehalte und/oder geringe Kristallitgrößen [Casiraghi 2005a] hervorgerufen werden.

Tabelle 32: Relevante Raman-Größen der Probe 19-2 aus DMF auf ES

DMF_ES_19-2 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
ockerfarbener Bereich				
D-Bande G-Bande	Lumineszenz-Untergrund verhindert Ramanauswertung			
grauer Bereich				
D-Bande G-Bande	Lumineszenz-Untergrund verhindert Ramanauswertung			
schwarzer Bereich				
D-Bande	1354	281	1706	1,25
G-Bande	1575	180	1360	

Tabelle 33: Relevante Raman-Größen der Probe 19-2 aus DMF auf ES bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen

DMF_ES _19-2	bei 532 nm		bei 325 nm		Disp (G) [cm ⁻¹ /nm]
	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	
schwarzer Bereich					
D-Bande	1354	281	1379	191	0,140
G-Bande	1575	180	1604	105	

Über die bereits Diagramm 9 (und Diagramm 11) zugrunde liegende Theorie und Vorgehensweise erfolgt die strukturelle Einordnung der vorliegenden amorphen Kohlenstoffschicht, wofür Probe 19-2 im schwarzen Bauteilbereich zur zusätzlichen Vermessung mit einer weiteren Anregungswellenlänge herangezogen wurde. In Tabelle 33 sind die relevanten Raman-Ergebnisse numerisch und in Diagramm 18 veranschaulichend dargestellt.

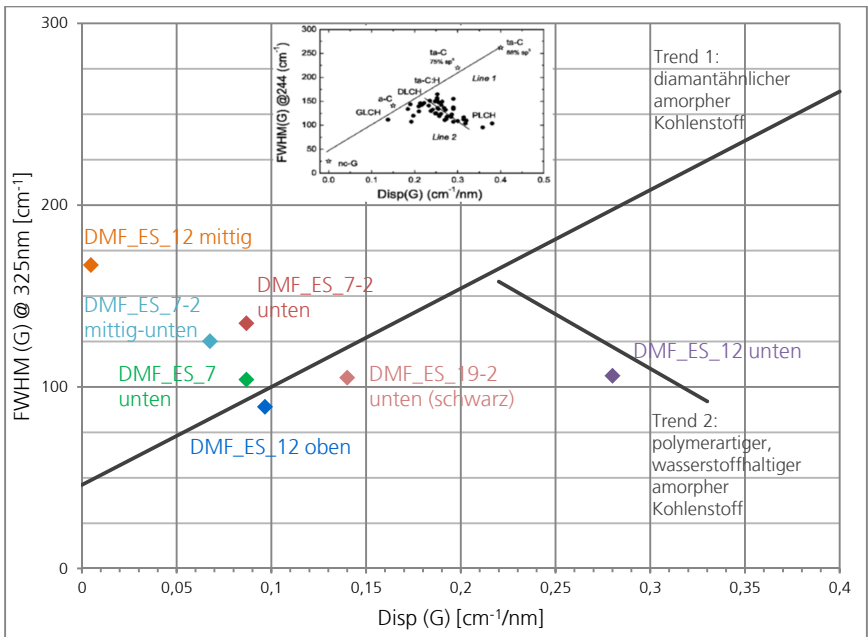


Diagramm 18: Strukturelle Einordnung der amorphen Kohlenstoffschichten (2. Erweiterung)

Die schwarze Schicht am Bauteil („DMF_ES_19-2 unten (schwarz)“) weist graphitartigen wasserstoffhaltigen amorphen

Kohlenstoff (GLCH) auf und ähnelt demnach der Schichtstruktur von Probe 7 und 7-2 unten, Probe 7-2 mittig-unten und Probe 12 oben. Im Vergleich dazu allerdings ist die Dispersion um durchschnittlich $0,05 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$ erhöht und deutet somit auf eine zumindest geringfügig erhöhte topologische Fehlordnung, womöglich infolge vermehrter sp^3 -Hybridisierungsanteile hin. Diese Vermutung könnte die aus der rasterelektronenmikroskopischen Schichterscheinung (Abbildung 39) abgeleitete Annahme zur Schichtcharakteristik bestätigen.

Zusammenfassend betrachtet können durch Beschichtungsvorgänge im Siedetemperaturbereich Schichten mit erhöhter Depositionsrates abgeschrieben werden. Zudem ist bekannt, dass erhöhte Temperaturen darüber hinaus auch zu erhöhten sp^3 -Hybridisierungsanteilen in der Schicht führen können (Abschnitt 4.4). Inwiefern diese Schichteigenschaften bei Vorgängen im Siedetemperaturbereich auf ausschließlich die Temperaturerhöhung zurückzuführen sind, bleibt ungeklärt. In Zusammenhang damit wäre es von Interesse, ob und welche Bedeutung bei elektrischen Durchschlägen durch die Verdampfungsblasen in Erscheinung tretende Funkenentladungen auf sich vergleichbar einstellende Schichterscheinungen und -zusammensetzungen haben können, wenngleich diese nicht beobachtet werden konnten.

Unter Betrachtung der Schichtresultate von Probe 19-2, insbesondere innerhalb des Rahmens des Versuchsreihenverlaufs (Abschnitt 6.3.3) ist erkennbar, dass zusätzlich zu den anfänglichen Beschichtungsvoraussetzungen auch die Bedingungen während einer Beschichtungsphase von Bedeutung sind und Einfluss nehmen können.

6.3.5 Auswirkungen der Chemikaliencharge

Weiterführende Untersuchungen wurden stark beeinträchtigt, da sich ein weiterer Faktor als gravierend Einfluss nehmend herausstellte.

Mit dem Wechsel der Charge des N,N-Dimethylformamids (DMF-Charge) resultierten stark voneinander abweichende Ströme. Demnach ist davon auszugehen, dass ein die Leitfähigkeit beeinflussender Unterschied in der Lösemittelzusammensetzung bereits von Grund auf vorliegt. Hierbei können sich infolge der Reinheitsvarianz von $\leq 0,2\%$ (Reinheit N,N-DMF zur Analyse $\geq 99,8\%$) einschließlich der möglichen Abweichungen im Wassergehalt ($\leq 0,1\%$) Zusammensetzungsunterschiede im N,N-Dimethylformamid einstellen. Mit sich innerhalb der Toleranzgrenzen bewegendem variierenden Verunreinigungsanteilen können auch unterschiedliche Anteile an (potentiellen) Ladungsträgern einhergehen, wodurch die Anfangsleitfähigkeit und letztendlich der resultierende Strom beeinflusst werden. Hierbei führt eine Lösemittelzusammensetzung mit zunehmend an den oberen Toleranzgrenzen liegenden Verunreinigungsanteilen zu vermehrten (potentiellen) Ladungsträgern und einhergehend mit der zunehmenden Leitfähigkeit demnach zu höheren Strömen. Entsprechend bedeutet dies, dass die Ströme umso geringer resultieren, je reiner das Lösemittel vorliegt.

Eine weitere potentielle Erklärung könnte in den, den verschiedenen Chargen unterschiedlich zugrunde liegenden Herstellungsverfahren liegen, wodurch sich mögliche und auch die Leitfähigkeit beeinflussende Nebenprodukte nicht übereinstimmend bilden. Grundsätzlich bestehen zwei großtechnische Herstellungsverfahren, die einen einstufigen (direkte Umsetzung von

Dimethylamin mit Kohlenmonoxid bei erhöhter Temperatur und Druck) sowie einen zweistufigen (Umsetzung von Dimethylamin mit Ameisensäuremethylester unter Bildung von Methanol) Prozess umfassen und eine mehrstufige Destillation zur Produktaufbereitung nutzen. Auch wenn die Bildung nennenswerter Nebenprodukte bei der Synthese gering ist, könnte dies die Ursache für die unterschiedlichen Ausgangsbedingungen sein.

Zur Schaffung einheitlicher und übereinstimmender sowie von herstellerbedingten Einflüssen unabhängiger Grundzustände, müssten die Kohlenstoffquellen vor Gebrauch destilliert (Ausschluss von Verunreinigungen) und getrocknet (Ausschluss von Wasser) werden. Darauf wurde in der vorliegenden Arbeit aus mehreren Gründen verzichtet. Hinsichtlich der industriellen Umsetzung sollte die Prozessfähigkeit gewerblicher Produkte untersucht werden, um den Aufwand (Praktikabilität und Kosten) überschaubar zu halten. Darüber hinaus ist aus vorangegangenen Untersuchungsergebnissen ableitbar, dass in der vorliegenden Kombination aus Kohlenstoffquelle und Substratmaterial eine von Verunreinigungen und Wasser gänzlich freie Kohlenstoffquelle nicht die Voraussetzungen für eine zielführende Schichtabscheidung liefern würde. Vor diesem Hintergrund sind im Gegenteil gewisse (wenn auch noch unbestimmte) Komponenten durch Einarbeitungsvorgänge sogar beabsichtigt in der Kohlenstoffquelle erzeugt zu werden, sodass eine möglichst hohe Reinheit womöglich überhaupt nicht erstrebenswert ist.

Eine gaschromatographische Massenspektrometrie (GC-MS) gibt Aufschluss über die innerhalb eines Gemischs vorliegenden einzelnen chemischen Verbindungen und könnte somit diesbezügliche Hinweise auf in zwei verschiedenen Chargen herrschende

Unterschiede liefern. Die durchgeführte Analyse jedoch erbrachte nicht die notwendige Aufklärung, da erkennbare Abweichungen im spektralen Verlauf, wenngleich geringfügig, weder zweifelsfrei identifiziert noch voneinander abgegrenzt werden konnten.

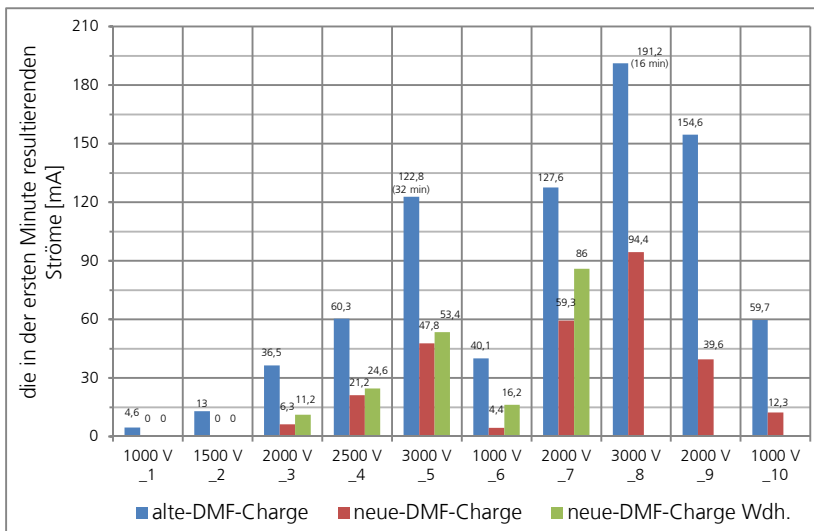


Diagramm 19: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus der alten und neuen DMF-Charge auf ES resultierenden Anfangsströme

Das Ausmaß der sich infolge des Chargenwechsels ergebenden Zusammensetzungsabweichung im N,N-Dimethylformamid wurde insbesondere durch eine mit der neuen DMF-Charge durchgeführte und an der bereits bestehenden Versuchsreihe aus der alten DMF-Charge (DMF_ES wird zu alte-DMF-Charge) orientierte Versuchsreihe (neue-DMF-Charge) verdeutlicht. Die Ergebnisse sind vergleichend in Diagramm 19 dargestellt. Entsprechend rückt spätestens an dieser Stelle die Reproduzierbarkeit der Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten aus elektrochemi-

schen Prozessen in den Fokus der Untersuchungstätigkeiten. Aus diesem Grund ist in Diagramm 19 zusätzlich eine dritte Datenreihe aufgeführt, welche sich aus den resultierenden Strömen einer mit der neuen DMF-Charge durchgeführten Wiederholungsreihe (neue-DMF-Charge Wdh.) ergibt.

Zweifelsfrei können Unterschiede zwischen der Zusammensetzung in der alten und neuen Charge des N,N-Dimethylformamids ausgemacht werden, da aus der Versuchsreihe mit der neuen DMF-Charge signifikant reduzierte Ströme resultieren. Mit den beiden ersten Versuchen können sogar keine im mA-Bereich fließenden Ströme gemessen und diese erst mit der dritten Beschichtung quantitativ festgehalten werden. Entsprechend der vorangegangenen Ausführungen ist davon auszugehen, dass das DMF der neu verwendeten Charge mit weniger Verunreinigungen versehen ist und demnach in reinerer Form vorliegt als das DMF der alten Charge.

Tabelle 34: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus den unterschiedlichen DMF-Chargen auf ES

Spannung	Stromwert [mA]		
	neue-DMF-Charge	alte-DMF-Charge	
1000 V	_1	0	4,6
	_6	4,4	40,1
	_10	12,3	59,7
2000 V	_3	6,3	36,5
	_7	59,3	127,6
	_9	39,6	154,6
3000 V	_5	47,8	122,8
	_8	94,4	191,2

Auch die Stromentwicklungen innerhalb der Versuchsreihen unter Betrachtung derselben eingesetzten Spannung stimmen nicht ganzheitlich überein (Tabelle 34). Während mit der alten DMF-Charge über die mehrmals angefahrenen Spannungen stets ein Stromanstieg verzeichnet wurde, trifft dies bei der neuen DMF-Charge lediglich bei 1000 und 3000 V zu. Mit 2000 V hingegen resultiert mit dem dritten Mal (Probe 9) ein im Vergleich zum zweiten Mal (Probe 7) reduzierter Stromwert.

In Anbetracht der Ergebnisse unter Verwendung der neuen DMF-Charge wurde auf keiner der Proben eine ersichtliche Schicht abgeschieden.

Doch nicht nur mit dem Chargenwechsel einhergehende unterschiedliche Lösemittelzusammensetzungen wirken sich abweichend auf die Leitfähigkeit und die resultierenden Ströme aus. Aus dem Vergleich der in Diagramm 19 dargestellten Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge (neue-DMF-Charge) und einer daraufhin durchgeführten Wiederholungsreihe (neue-DMF-Charge Wdh.) mit frischem Volumen, sind insbesondere über die verlängerte Einsatzdauer zunehmende Abweichungen in den sich einstellenden Stromwerten erkennbar. Eine Aussage hinsichtlich der sich ergebenden Schichtcharakteristika kann nicht getroffen werden, da auch in der Wiederholung mit den erhöhten Stromwerten keine Schichten abgeschieden wurden.

Vor dem Hintergrund der bisherigen Erkenntnisse kann davon ausgegangen werden, dass infolge der unterschiedlich resultierenden und nicht steuerbaren Ausgangsbedingungen zu Beginn einer jeden Beschichtung innerhalb einer Versuchsreihe auch keine verlässliche Reproduzierbarkeit gewährleistet werden kann.

Das Ziel weiterer Untersuchungen mit der neuen Charge des N,N-Dimethylformamids war nun erneut darauf ausgelegt, die erfolgreiche Schichtabscheidung einer amorphen Kohlenstoffschicht auf Edelstahl überhaupt erst wieder zu realisieren. Vor diesem Hintergrund mussten modifizierte Versuchsansätze überprüft werden.

Sofern dies gelingen würde und daraus Schichten hervorgingen, die eine ähnliche Schichterscheinung und -zusammensetzung wie die aus der alten DMF-Charge aufweisen, würden sich daraus zeitgleich Methoden entwickeln, die es ermöglichten amorphe Kohlenstoffschichten ausgehend von unterschiedlichen Ausgangsbedingungen möglicherweise sogar reproduzierbar herzustellen.

Der Erarbeitung modifizierter Versuchsreihen gemäß den oben formulierten Ansprüchen wird in den nachfolgenden Abschnitten nachgekommen. Der Grundgedanke ist, dass für eine erfolgreiche Abscheidung ausreichend hohe Ströme zur Verfügung stehen müssen und demnach zielgebend ist, dass durch die Vorhaben die Leitfähigkeit heraufgesetzt wird.

6.3.5.1 Initiierung der Kohlenstoffquelle

Der hierfür zugrunde liegende Ansatz verfolgte eine sogenannte Einarbeitung der Kohlenstoffquelle („Initiierung“, kurz: Ini), wodurch mittels einer der Versuchsreihe vorgelagerten Abscheidung die Leitfähigkeit zu Beginn der Versuchsreihe bereits heraufgesetzt resultieren sollte. Zu diesem Zweck wurde das N,N-Dimethylformamid im Vorfeld mittels eines dreistündigen Beschichtungsversuchs auf Edelstahl bei 3000 V eingearbeitet.

Die resultierenden Stromwerte sind in Diagramm 20 (Ini-neue-DMF-Charge) vergleichend zu den Stromwerten der alten sowie neuen DMF-Charge dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich durch die vorangegangene Initiierung ähnliche oder zumindest lediglich geringfügig abweichende Stromwerte im Vergleich zur alten DMF-Charge einstellen. Und auch die infolge der Jouschen Wärmeentwicklung resultierenden Defizite in der Prozesskontrolle betreffen dieselben Proben mit ähnlich verkürzten Abscheidzeiten. Zudem sind die Stromwertentwicklungen innerhalb der Versuchsreihen (Tabelle 35) identisch: jeweils ist über jede der mehrmals angefahrenen Spannungen stets ein Stromanstieg zu verzeichnen.

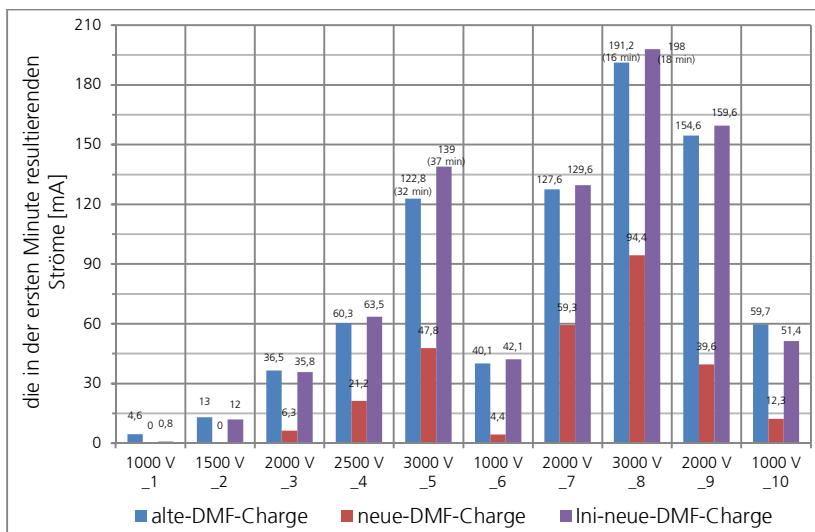


Diagramm 20: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus der alten und neuen, auch initiierten („Ini“) DMF-Charge auf ES resultierenden Anfangsströme

Tabelle 35: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus den unterschiedlichen, auch initiierten DMF-Chargen auf ES

Spannung	Stromwert [mA]			
	Ini-neue-DMF-Charge	neue-DMF-Charge	alte-DMF-Charge	
1000 V	_1	0,8	0	4,6
	_6	42,1	4,4	40,1
	_10	51,4	12,3	59,7
2000 V	_3	35,8	6,3	36,5
	_7	129,6	59,3	127,6
	_9	159,6	39,6	154,6
3000 V	_5	139	47,8	122,8
	_8	198	94,4	191,2

Die erfahrungsgemäß bei Probe 7 und 9 zu erwartenden Schichterscheinungen treten auch hier an den entsprechenden Stellen auf (Abbildung 40) und die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe 7 (Abbildung 41 bis Abbildung 43) liefern einen ähnlichen, wenn auch feinkörnigeren Schichtaufbau als aus der alten DMF-Charge (Abbildung 23 bis Abbildung 25).

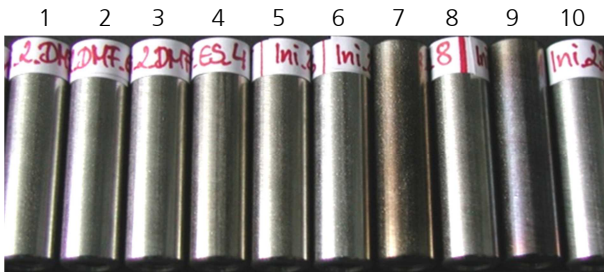


Abbildung 40: Versuchsreihe aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES

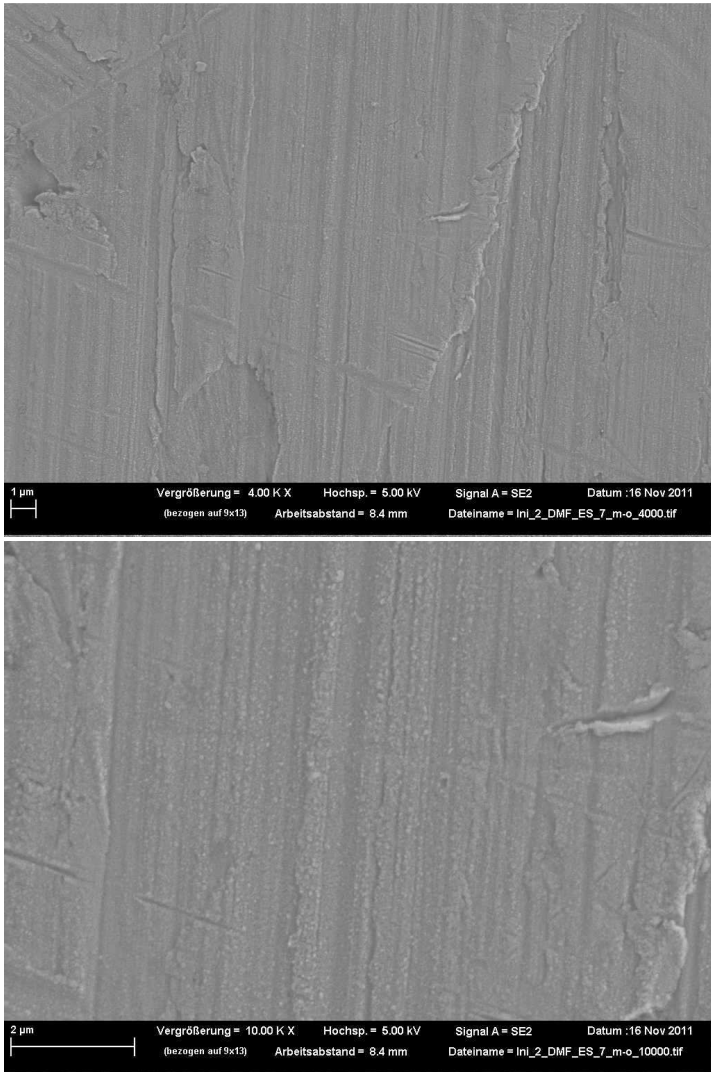


Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an mittig-oberer Bauteilposition

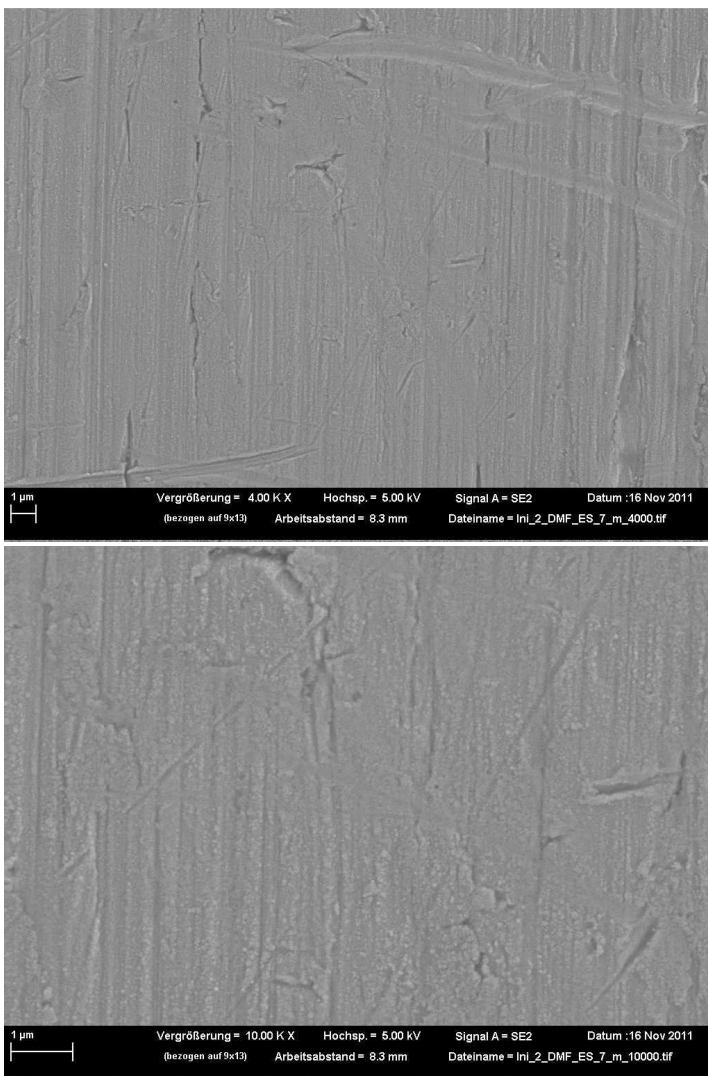


Abbildung 42: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an mittiger Bauteilposition

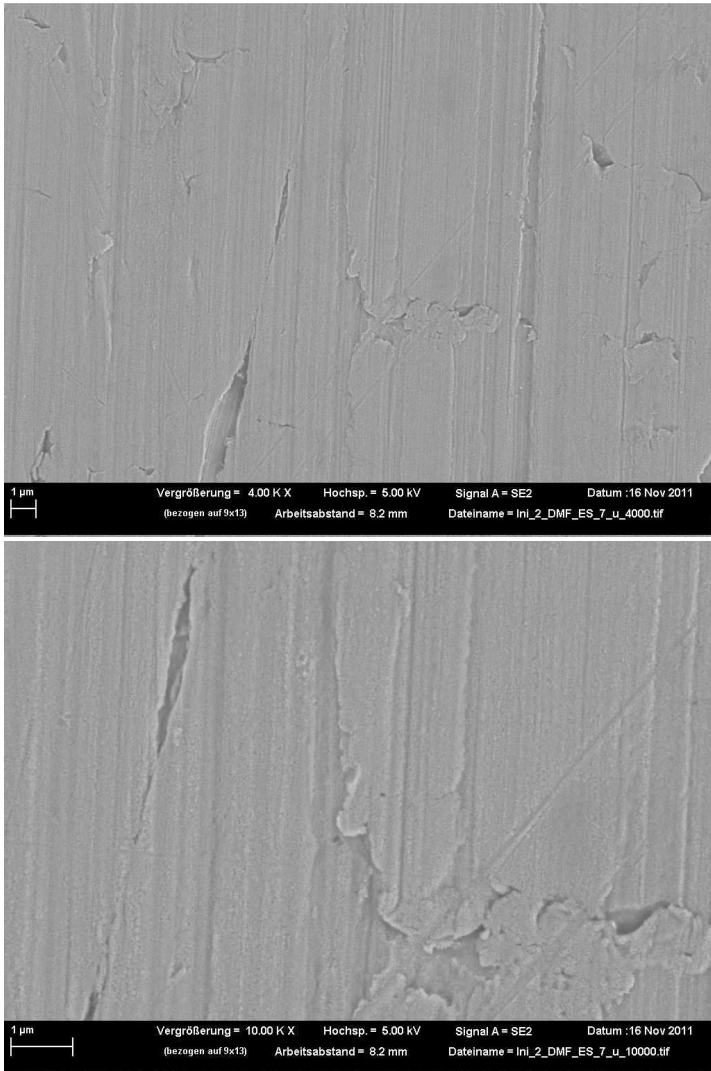


Abbildung 43: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an unterer Bauteilposition

Übereinstimmend lässt sich von oben nach unten eine Belegung mit zunehmender Korndichte erkennen, wobei die Körner an der unteren Bauteilposition eine nahezu zusammenhängende Schicht ausbilden. Diese kann durch die bei der Raman-Spektroskopie nachweisbaren D- und G-Banden (Tabelle 36) zweifelsfrei als amorphe Kohlenstoffschicht beschrieben werden.

Tabelle 36: Relevante Raman-Größen der Probe 7 aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES

Ini-neue-DMF-Charge _7 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
mittig-oben				
D-Bande	1341	239	290	1,24
G-Bande	1562	135	233	
unten				
D-Bande	1341	210	134	1,29
G-Bande	1567	106	104	

Unter Verwendung der zusätzlichen Anregungswellenlänge von 325 nm, hinsichtlich der differenzierten strukturellen Einordnung der Kohlenstoffart, waren keine Anzeichen auf das Vorhandensein von Kohlenstoffphasen ermittelbar. Zudem sind thermisch bedingte Schichtveränderungen an den Messstellen aufgefallen, die auf eine geringere Beständigkeit der Schicht gegenüber UV-Licht und somit spekulativ auf höhere sp²-hybridisierte Kohlenstoffanteile (Erhöhung des Absorptionskoeffizienten) und/oder Kohlenwasserstoffe [Joanneum 2011] hindeuten.

Wenngleich die Schichtcharakteristik nicht derjenigen der Probe 7 aus den Untersuchungen mit der alten DMF-Charge entspricht ist dennoch auffällig, dass in dieser Versuchsreihe ebenfalls wieder Probe 7 mit einer amorphen Kohlenstoffschicht beschichtet

ist. Zur Vergleichsabsicht (mit Tabelle 29) werden deshalb die Kennwerte dieser Versuchsreihe in Tabelle 37 dargestellt.

Tabelle 37: Kennwerte zur Versuchsreihe aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES

Ergebnis	Probe	Spannung [V]	Q _{Start} [As]	Q _{Verlauf} [As]	Tag	Strom _{Start} [mA]	Strom _{Max} [mA]	Temp _{Max} [°C]
keine Schicht	Ini-neue-DMF-Charge_ES_1	1000	47	2	1	0,8	2,2	25,5
keine Schicht	Ini-neue-DMF-Charge_ES_2	1500	49	120	1	12	16,1	26,5
keine Schicht	Ini-neue-DMF-Charge_ES_3	2000	169	349	2	35,8	41	29,9
keine Schicht	Ini-neue-DMF-Charge_ES_4	2500	518	1046	2	63,5	123,1	61
abgebrochen, keine Schicht	Ini-neue-DMF-Charge_ES_5	3000	1564	443	3	139	263,7	100
keine Schicht	Ini-neue-DMF-Charge_ES_6	1000	2007	398	3	42,1	47,6	27,5
Schicht unten: a-C	Ini-neue-DMF-Charge_ES_7	2000	2405	1708	7	129,6	205,1	77,5

Zur Überprüfung der im Rahmen mit der Initiierung einhergehenden Reproduzierbarkeit wurde eine Wiederholungsreihe (Ini-neue-DMF-Charge Wdh I) bis einschließlich Probe 7 durchgeführt. Die hierbei resultierenden Ströme sind im Vergleich mit der Originalreihe (Ini-neue-DMF-Charge) in Diagramm 21 dargestellt. Innerhalb der ersten vier Versuche konnte ein vergleichsweise, zumeist gering erhöhter Strom ausgemacht werden, doch mit Versuch 5 bis 7 resultierten signifikant reduzierte Ströme. In Zusammenhang mit der Schichterscheinung (Abbildung 44) kann hier im vorliegenden Beschichtungssystem zum ersten Mal eine Schichtabscheidung auf Probe 4 verzeichnet werden. Auch Probe 5 erscheint das erste Mal deutlich beschichtet, was womöglich darauf zurückzuführen ist, dass ausreichend hohe Ströme flossen, die im Gegensatz zu vorherigen Beschichtungsreihen allerdings nicht derart hoch waren, dass infolge der Jouleschen Wärmeentwicklung die Beschichtungsdauer von drei Stunden herabgesetzt werden musste. Im Vergleich fällt zeitgleich aber auch auf, dass Probe 7 nahezu unbeschichtet erscheint, was womöglich auf den, abgesehen von der unbehandelten neuen DMF-

Charge, vergleichsweise geringsten erzielten Stromfluss zurückgeführt werden kann.

Im Rahmen einer weiteren Wiederholungsreihe (Ini-neue-DMF-Charge Wdh. II (3000 V)), deren Stromwerte als dritter Datensatz ebenfalls in Diagramm 21 dargestellt sind, war infolge der zu erwarteten geringen Ströme vorgesehen, die Probe 7 bei 3000 V entgegen der ansonsten dort bei 2000 V unterzogenen Beschichtung durchzuführen.

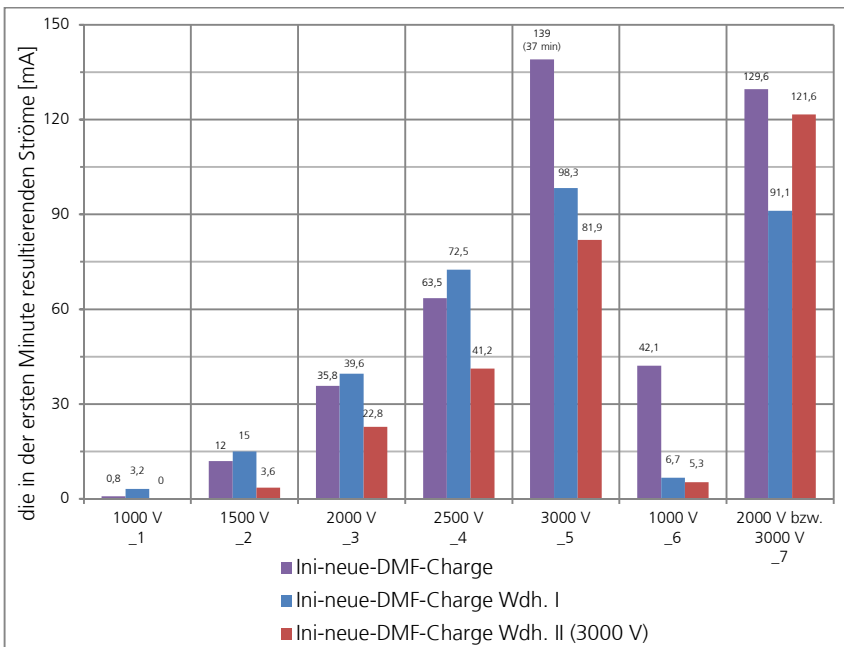


Diagramm 21: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus neuen initiierten DMF-Chargen auf ES resultierenden Anfangsströme

Die Ströme resultierten was sowohl die Original- als auch die erste Wiederholungsreihe betrifft, erneut und teilweise deutlich

abgesenkt. In Anbetracht der Schichterscheinung (Abbildung 45) resultiert eine sichtbare Schichtabscheidung bei Probe 5, wozu dies möglicherweise aus denselben Gründen wie bei der ersten Wiederholungsreihe bereits erläutert, und, wie durch die im Vergleich zur regulär verwendeten hierbei um 1000 V erhöhte Spannung beabsichtigt, auch bei Probe 7.

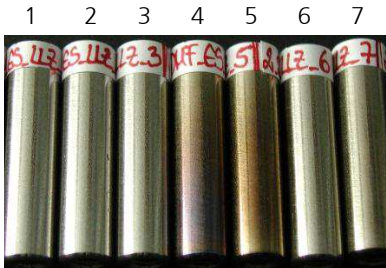


Abbildung 44: Wiederholungsreihe I aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES

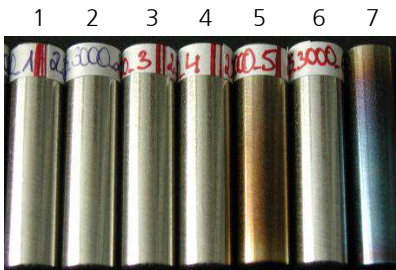


Abbildung 45: Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES mit Probe 7 bei 3000 V

Dass sowohl die Stromwerte als auch die Schichterscheinungen innerhalb der drei dargestellten Versuchsreihen unter eingangs denselben Bedingungen weder im Sinne einer Konsequenz noch einer Reproduzierbarkeit als konstant bezeichnet werden kön-

nen, wird nicht zuletzt durch diese Versuchsreihen eindeutig belegt.

Auch lassen sich keine womöglich absehbaren Tendenzen durch beispielsweise die Betrachtung der während der Initiierungsbeschichtung resultierenden Ströme (Tabelle 38) ableiten. Obwohl mit der Originalreihe bereits auch mit Beginn der Initiierung die höchsten Ströme (7 mA) erzielt werden, könnte aufgrund des zweithöchsten Stromwerts (5,6 mA) angenommen werden, dass Wiederholungsreihe II auch die im Verlauf höheren oder zumindest ähnlichen Ströme liefert wie Wiederholungsreihe I, was aber eindeutig nicht so ist. Eine auf die Initiierungsstromwerte zurückführbare Ableitung erscheint zudem nicht realistisch in Anbetracht der Tatsache, dass die Stromwerte während der Versuchsreihe nicht nachvollziehbare Entwicklungen durchlaufen.

Tabelle 38: Während der Initiierungsbeschichtung resultierende Ströme

Versuchsreihe	Stromwert [mA] bei der Initiierung mit 3000 V
Ini-neue-DMF-Charge	7
Ini-neue-DMF-Charge Wdh. I	4,7
Ini-neue-DMF-Charge Wdh. II 3000 V	5,6

Zur Identifizierung der vorliegenden Schichtarten in Wiederholungsreihe II sei angeführt, dass Probe 5 trotz auswertbarer Raman-Spektren nicht als amorpher Kohlenstoff identifiziert werden konnte, da innerhalb des Spektrenverlaufs keine D- und G-Banden erschienen sind. Anders verhält es sich bei Probe 7 (bei 3000 V), deren schichtcharakteristische Banden, dargestellt in Tabelle 39, das Vorhandensein von amorphem Kohlenstoff eindeutig belegen. Die Schicht erscheint entsprechend der in Abbildung 46 bis Abbildung 48 dargestellten rasterelektronenmikro-

skopischen Aufnahmen über die verschiedenen Bauteilbereiche (mittig-oben, mittig, unten) ähnlich strukturiert. Der kornartige Aufbau ist sehr fein und homogen und lediglich in den Substratfehlstellen sind die einzelnen und dann im Durchmesser größeren Körner eindeutig sichtbar.

Tabelle 39: Relevante Raman-Größen der Probe 7 (3000 V) der Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES

Ini-neue-DMF-Charge Wdh. II (3000 V) _7 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
mittig				
D-Bande	1368	333	76	1,00
G-Bande	1577	152	76	
unten				
D-Bande	1394	162	153	1,43
G-Bande	1577	136	107	

Doch auch hier liefert der Einsatz einer zweiten Anregungswellenlänge keine Hinweise auf vorliegende D- und G-Banden. Zusätzlich zeigt auch diese Schicht eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber der zum Einsatz kommenden ultravioletten Anregungswellenlänge, wodurch es ebenfalls zu thermischen Schichtveränderungen im Bereich des Laserfokus kommt. Dies liefert erneut spekulativ einen Hinweis auf höhere sp²-hybridisierte Kohlenstoffanteile (Erhöhung des Absorptionskoeffizienten) und/oder Kohlenwasserstoffe [Joanneum 2011].

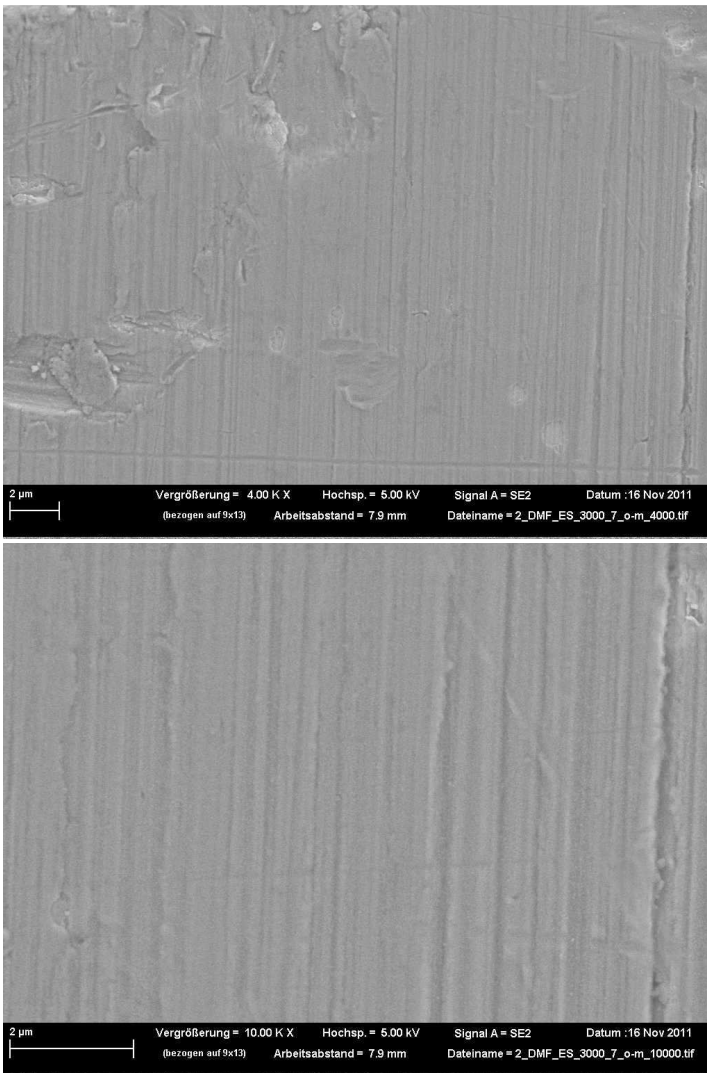


Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 (3000 V) der Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an mittig-oberer Bauteilposition

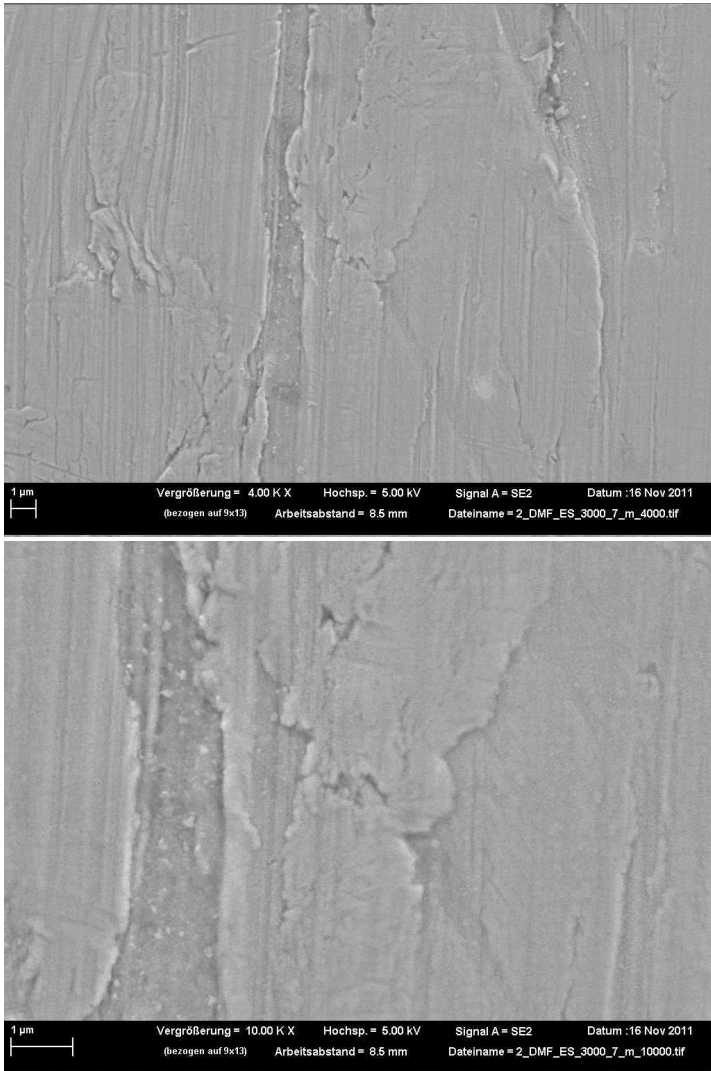


Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 (3000 V) der Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an mittiger Bauteilposition

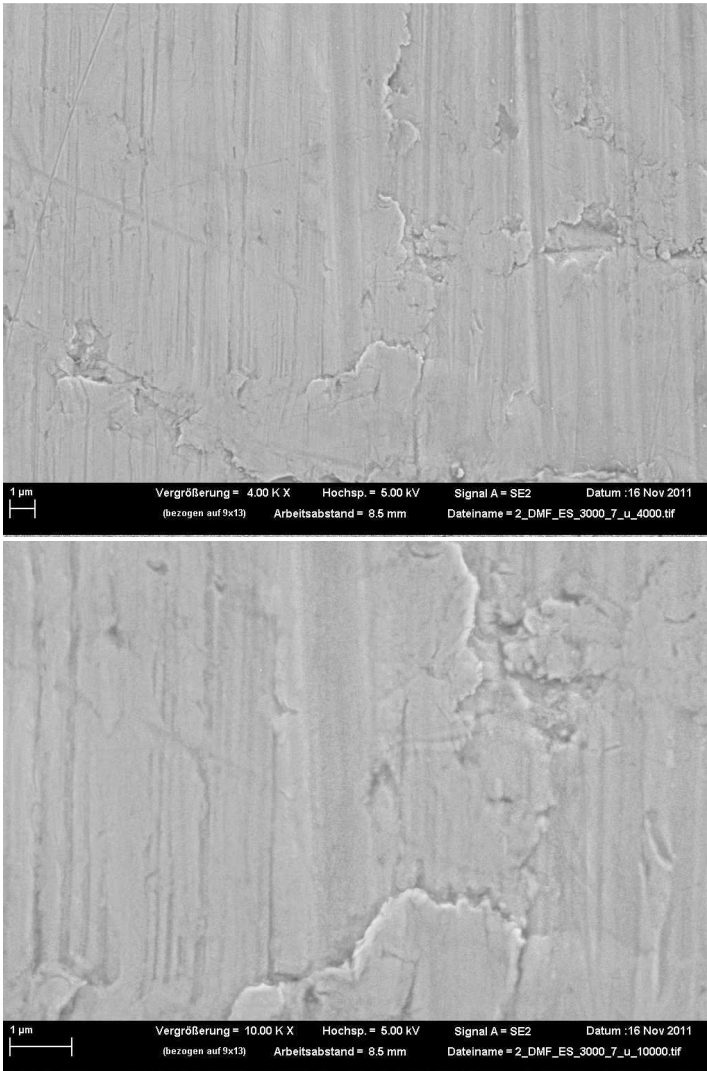


Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 (3000 V) der Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an unterer Bauteilposition

Somit ist es durch die Initiierung zwar gelungen sowohl die Ströme heraufzusetzen als auch erfolgreich amorphe Kohlenstoffschichten abzuscheiden, allerdings entsprechen die Schichtzusammensetzungen nicht den Qualitätskriterien der durch die alte DMF-Charge hervorgebrachten amorphen Kohlenstoffschichten und die Wiederholungsreihen demonstrieren unzweifelhaft erneut die nicht konstanten Beschichtungsbedingungen in der elektrochemischen Abscheidung unter Verwendung desselben Volumens der verwendeten Kohlenstoffquelle.

6.3.5.2 Zusatz von Wasser

Im vorliegenden Ansatz wurde davon ausgegangen, dass entsprechende Leitfähigkeitsunterschiede zwischen den beiden Chargen des N,N-Dimethylformamids (DMF-Chargen) zur Analyse auf sich innerhalb der Toleranz des Wassergehalts von $\leq 0,1$ % bewegend Abweichungen zurückzuführen sind. Wasser dient hierbei nicht nur als potentieller Ladungsträger, sondern kann entsprechend Abschnitt 4.1.4 auch Einfluss auf den Schichtbildungsprozess nehmen.

Wird eine Grenzwertbetrachtung der enthaltenden Wassergehalte zugrunde gelegt, so stützt sich die Annahme darauf, dass das N,N-Dimethylformamid der alten Charge infolge der höheren Leitfähigkeit auch über den höheren Wassergehalt verfügt. Dieser wird an der oberen Toleranzgrenze mit 0,1 % angesetzt. Bei der Zusammensetzung des N,N-Dimethylformamids der neuen Charge wird angenommen, dass ein vergleichsweise reduzierter Wassergehalt vorliegt, welcher durch willkürliche Festlegung auf 0,01 % geschätzt wird. Eine dementsprechende Differenz würde

0,09 % betragen, was es durch Zusatz von Wasser zum N,N-Dimethylformamid der neuen Charge auszugleichen gilt.

Vor Versuchsbeginn wurde die auf 1,5 Liter hochgerechnete Wassermenge der Kohlenstoffquelle zugefügt. Hierbei kam vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) zum Einsatz, um gegenüber Leitungswasser zu verhindern, dass ebenfalls Mineralien (Salze, Ionen), welche als zusätzlich verunreinigende Ladungsträger fungieren können, mit in das Lösemittel eingetragen werden.

Die daraus resultierenden Ströme innerhalb der Versuchsreihe (neue-DMF-Charge + H₂O) sind in Diagramm 22 im Vergleich zu den Stromwerten der alten und neuen DMF-Charge dargestellt.

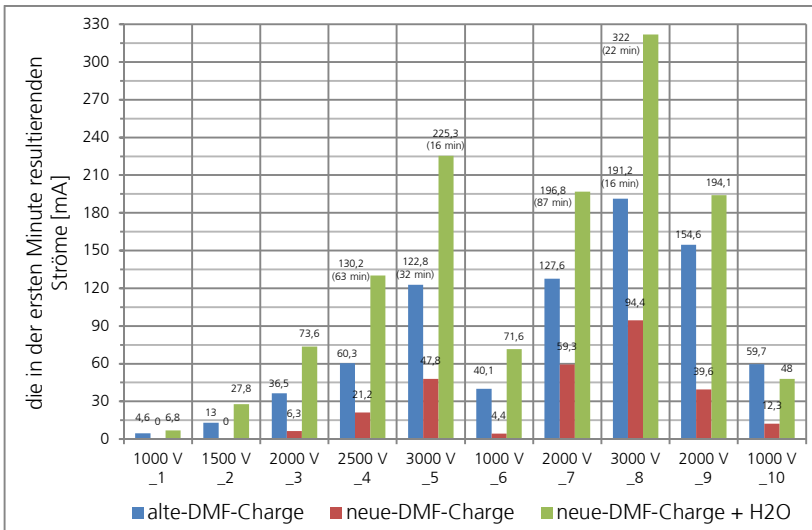


Diagramm 22: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus der alten und neuen, auch mit Wasser (+ H₂O) versetzten DMF-Charge auf ES resultierenden Anfangsströme

Mit Ausnahme von Probe 10 resultierten aus der mit Wasser versetzten Kohlenstoffquelle höhere Ströme, wodurch zeitgleich

die Joulsche Wärmeentwicklung früher und öfter zu unkontrollierbaren Prozessbedingungen führte. Aus diesem Grund mussten die Abscheidezeiten von Probe 4, 5, 7 und 8 ausgehend von drei Stunden verkürzt werden, was durch die in Klammern dargestellten Zeitangaben ausgedrückt wird.

Unter Betrachtung der Stromwertentwicklung über die mehrmals angefahrenen Spannungen (Tabelle 40) lässt sich mit der alten DMF-Charge stets ein Stromanstieg verzeichnen. Dies trifft bei der neuen DMF-Charge lediglich bei 1000 und 3000 V zu. Mit 2000 V hingegen resultiert mit dem dritten Mal (Probe 9) ein im Vergleich zum zweiten Mal (Probe 7) reduzierter Stromwert. Entsprechendes gilt für die mit Wasser versetzte Kohlenstoffquelle, wobei dies hier zusätzlich auch noch bei 1000 V beobachtbar ist, sodass ein Anstieg lediglich bei den beiden unter 3000 V aufgenommenen Werten ausgemacht werden kann.

Tabelle 40: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus den unterschiedlichen, auch mit Wasser versetzten DMF-Chargen auf ES

Spannung	Stromwert [mA]			
	neue-DMF-Charge + H ₂ O	neue-DMF-Charge	alte-DMF-Charge	
1000 V	_1	6,8	0	4,6
	_6	71,6	4,4	40,1
	_10	48	12,3	59,7
2000 V	_3	73,6	6,3	36,5
	_7	196,8	59,3	127,6
	_9	194,1	39,6	154,6
3000 V	_5	225,3	47,8	122,8
	_8	322	94,4	191,2

Unter Betrachtung der Stromwerte in Zusammenhang mit der Schichterscheinung (Abbildung 49) sind auch hier die stark verkürzten Beschichtungszeiten bei den Proben 5 und 8 wahrscheinlich dafür verantwortlich, weshalb keine sichtbare Schichtabscheidung beobachtet werden kann. Ebenso könnte dies eine mögliche Ursache für die ausbleibende Schichtabscheidung bei Probe 4 liefern. Die ausgehend von drei Stunden bei Probe 7 um circa die Hälfte verkürzte Beschichtungszeit hingegen erscheint ausreichend, denn eine Schicht wurde erkennbar abgeschieden. Dies ist insbesondere im Hinblick auf Probe 9 von Interesse, da hier bei einem lediglich geringfügig abgesenkten Strom mit der jedoch vollständigen Beschichtungsdauer zwar eine Schichtabscheidung resultiert, im Vergleich zu Probe 7 allerdings mit offensichtlich geringerer Schichtdicke. Demnach kann auch hier der Stromwert nicht als Indikator für die Beurteilung der Erfolgsaussichten einer Schichtabscheidung innerhalb einer Versuchsreihe verwendet werden.



Abbildung 49: Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge mit H₂O auf ES

Unter Vergleich der Ergebnisse mit der alten DMF-Charge (Abbildung 17) erscheint Probe 7 hieraus sowohl einheitlicher als auch mit höherer Schichtdicke abgeschieden worden zu sein. Dies könnte neben der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle

und ungeachtet der um die Hälfte verkürzten Beschichtungszeit auf den höheren Strom und/oder die infolge der stärkeren Jouleschen Wärmeentwicklung vorherrschenden höheren Temperaturen zurückzuführen sein. Auf Probe 9 wird des Weiteren nicht detaillierter eingegangen, da es sich dabei nicht um eine amorphe Kohlenstoffschicht handelte.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe 7 an den entsprechend Abbildung 22 drei unterschiedlichen Bauteilposition im mittig-oberen (Abbildung 50), mittigen (Abbildung 51) und unteren (Abbildung 52) Bereich zeigen eine körnerartige Struktur, wie sie unter anderem bereits in Probe 7 aus der alten DMF-Charge resultierte (Abbildung 23 bis Abbildung 25). Im Unterschied dazu ist die Schichtstruktur hier feinkörniger, verdichtet sich aber genauso im Bauteilverlauf von oben nach unten, was auf eine zunehmende Schichtdicke zurückgeführt werden kann. Mittels raman-spektroskopischer Vermessung (Tabelle 41) kann die Schicht eindeutig als amorphe Kohlenstoffschicht identifiziert werden.

Tabelle 41: Relevante Raman-Größen der Probe 7 aus der neuen DMF-Charge mit H₂O auf ES

neue-DMF-Charge + H₂O _7 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
unten				
D-Bande	1369	279	96	1,33
G-Bande	1577	144	72	

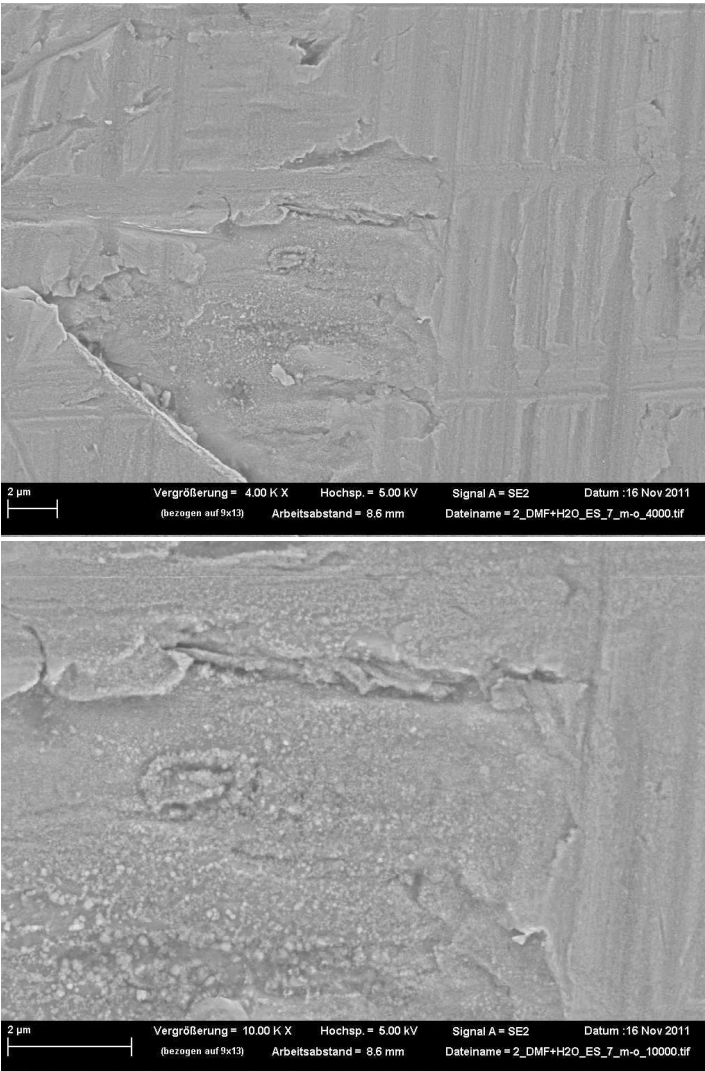


Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen DMF-Charge + H₂O auf ES an mittig-oberer Bauteilposition

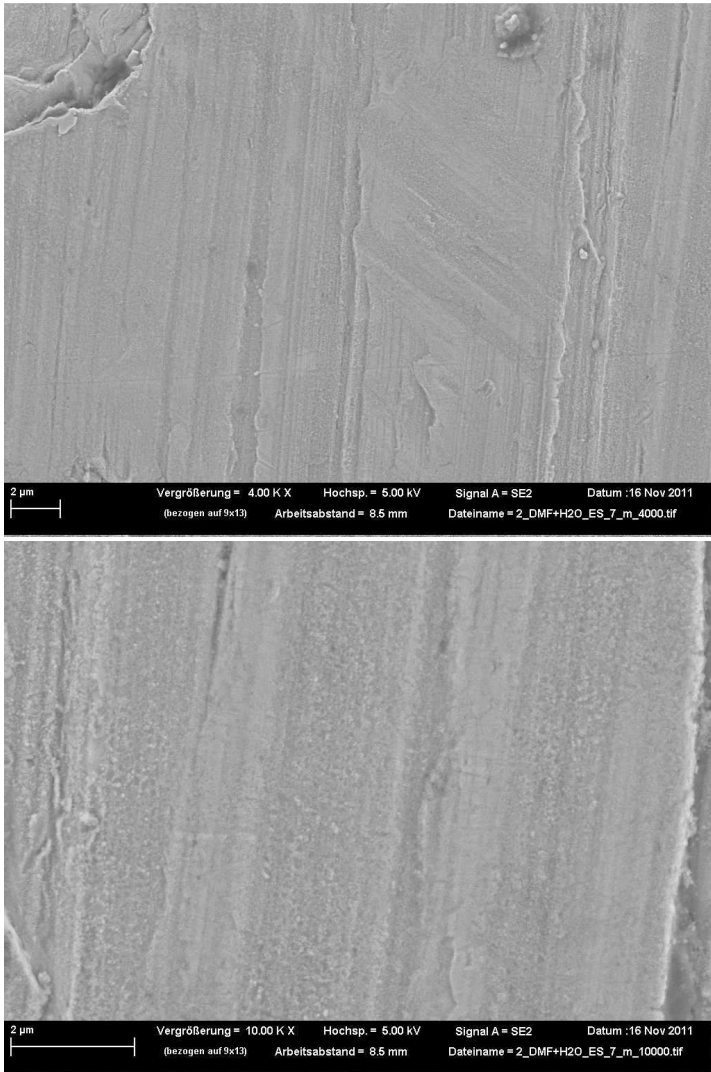


Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen DMF-Charge + H₂O auf ES an mittiger Bauteilposition

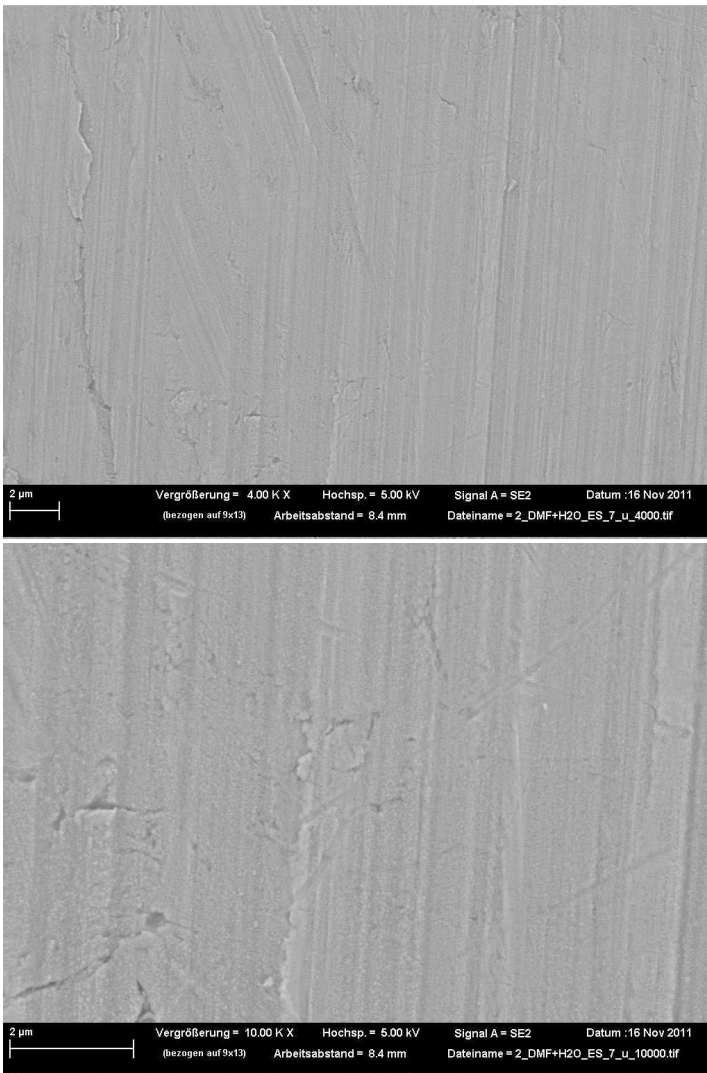


Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen DMF-Charge + H₂O auf ES an unterer Bauteilposition

Ähnlich wie bei den Schichtergebnissen im vorangegangenen Abschnitt (6.3.5.1), konnte die zusätzliche Anregungswellenlänge im UV-Bereich auch hier keine Hinweise auf das Vorhandensein von Kohlenstoffphasen in der Schicht liefern. Ebenso wurden thermisch bedingte Schichtveränderungen auch an den Messstellen dieser Schicht verursacht, was auf eine geringere Beständigkeit der Schicht gegenüber UV-Licht und somit spekulativ auf höhere sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffanteile (Erhöhung des Absorptionskoeffizienten) und/oder Kohlenwasserstoffe [Joanneum 2011] hindeutet.

Somit ist durch Zugabe von Wasser zwar gelungen sowohl die Ströme heraufzusetzen als auch erfolgreich eine amorphe Kohlenstoffschicht abzuscheiden, allerdings treten die Probleme der Prozesskontrolle infolge der Jouleschen Wärmeentwicklung umso präsenter hervor und auch die Schichtzusammensetzung entspricht nicht den Qualitätskriterien der durch die alte DMF-Charge hervorgebrachten amorphen Kohlenstoffschichten.

6.3.5.3 Alternierende Versuchsdurchführung

Nachdem es zuvor mit der neuen und auch modifizierten DMF-Charge und dem ursprünglich zugrunde liegenden Versuchsplan nicht gänzlich gelungen ist amorphe Kohlenstoffschichten ähnlich den Qualitätsansprüchen der aus der alten DMF-Charge resultierenden Schichten herzustellen, wurde in diesem Abschnitt ein dahingehend letzter Ansatz unternommen.

Anspruch ist nach wie vor aber nicht nur die erfolgreiche Abscheidung einer adäquaten Schicht per se, sondern die Erarbeitung von Methoden, aus denen wie im vorliegenden Fall – durch unterschiedliche Ausgangszusammensetzungen der Kohlenstoff-

quelle – amorphe Kohlenstoffschichten derselben Qualität auch unter verschiedenen Ausgangsvoraussetzungen bestenfalls konstant abgeschieden werden können.

Zwar deuten die vorangegangenen Untersuchungsergebnisse an, dass entsprechende Bemühungen schwierig umzusetzen sind, allerdings sollte dies mit dem in diesem Abschnitt verfolgten Ansatz durch alternierend zum Einsatz kommende Spannungen von 3000 V und 2000 V einer letzten Untersuchung unterzogen werden.

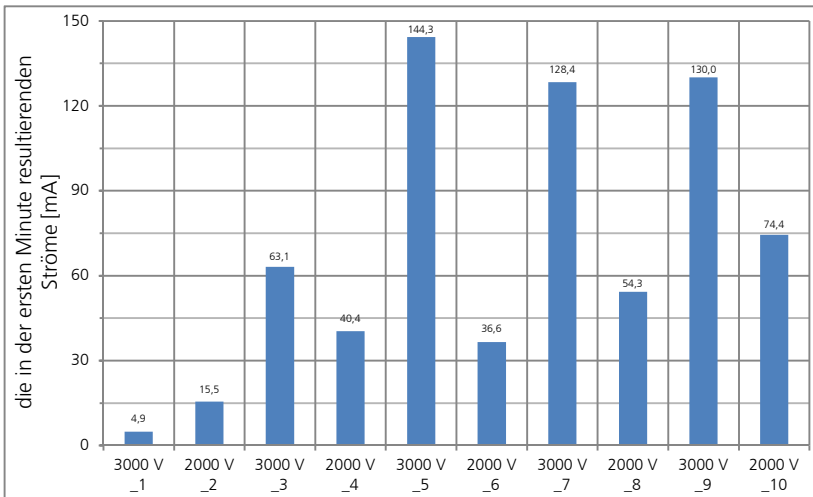


Diagramm 23: Die für die Einzelversuche der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES resultierenden Anfangsströme

Die resultierenden Ströme sind in Diagramm 23 dargestellt und die Stromentwicklungen für die jeweilige Spannung veranschaulichend in Tabelle 42 zusammengefasst.

Tabelle 42: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge

neue-DMF-Charge alternierend	Stromwert [mA]			
	2000 V		3000 V	
	_2	15,5	4,9	_1
_4	40,4	63,1	_3	
_6	36,6	144,3	_5	
_8	52,3	128,4	_7	
_10	74,4	130	_9	

Unter Betrachtung der jeweils bei derselben Spannung hervorgegerufenen Stromwerte (2000 V: Proben 2, 4, 6, 8, 10 und 3000 V: Proben 1, 3, 5, 7, 9) kann mit den ersten vier aufeinanderfolgenden Beschichtungsuntersuchungen jeweils (2000 V: von Probe 2 auf 4 und 3000 V: von Probe 1 auf 3) ein Stromanstieg verzeichnet werden. Mit den anschließenden fünf aufeinanderfolgenden Versuchen allerdings verhält es sich anders. Während mit 3000 V (Probe 5) zunächst ein beachtlicher Stromanstieg und der höchste in der Versuchsreihe resultierende Stromwert erzielt werden, folgt darauf ein Stromabfall (Probe 7) mit anschließend nahezu konstant bleibendem Strom (Probe 9). Mit 2000 V (Probe 6) stellt sich ein im Vergleich zum vorherigen Mal (Probe 4) reduzierter Stromwert ein, welcher dann zunimmt (Probe 8 und Probe 10).

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurde eine Schicht erkennbar lediglich bei einer Spannung von 3000 V und den demnach höchsten Strömen, beginnend mit Probe 5 abgeschlossen (Abbildung 53). Bei 2000 V bildeten sich keine Schichten, höchstwahrscheinlich infolge der vergleichsweise geringen Ströme aus.



Abbildung 53: Alternierende Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES

Während sich die Proben 5 und 9 optisch betrachtet stark ähneln, liefert Probe 7 eine davon abweichende Schichterscheinung, welche auf eine vergleichsweise geringere Schichtdicke hindeutet. Entsprechend der raman-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse (Tabelle 43 bis Tabelle 45) handelt es sich bei den Schichten aller drei Proben um amorphe Kohlenstoffschichten.

Tabelle 43: Relevante Raman-Größen der Probe 5 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES

neue-DMF-Charge alternierend _5 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
mittig				
D-Bande	1391	400	157	1,50
G-Bande	1573	121	105	
unten				
D-Bande	1350	281	54	0,81
G-Bande	1576	162	67	

Tabelle 44: Relevante Raman-Größen der Probe 7 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES

neue-DMF-Charge alternierend_7 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
oben				
D-Bande	1360	269	117	0,92
G-Bande	132	1572	127	
unten				
D-Bande	1318	219	30	0,71
G-Bande	1574	178	42	

Tabelle 45: Relevante Raman-Größen der Probe 9 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES

neue-DMF-Charge alternierend_9 bei 532 nm	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Amplitude [a.u.]	I _D /I _G
mittig				
D-Bande	1395	413	140	1,67
G-Bande	1572	115	84	
unten				
D-Bande	1344	249	67	0,81
G-Bande	1569	171	83	

Probe 9 wurde zusätzlich mit einer weiteren Anregungswellenlänge vermessen, um mittels der darauf bezogenen Verschiebung (Dispersion) der G-Banden-Position (Disp (G)) eine strukturelle differenzierte Einordnung des amorphen Kohlenstoffs vornehmen zu können. Die im ultravioletten Wellenlängenbereich eingesetzte Anregungswellenlänge liefert im unteren Bauteilbereich zwar D- und G-Banden, diese sind allerdings sehr schwach

sowie von einem sehr geringen Signal-zu-Rausch Verhältnis begleitet. Zudem wird die Schicht thermisch bedingt zerstört, sodass auf eine Spektrenentfaltung verzichtet wurde.

Die in Abbildung 54 bis Abbildung 56 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Probe 9 zeigen den typisch kornartigen Schichtaufbau, der sich von oben-mittiger (Abbildung 54) über die mittige (Abbildung 55) bis hin zur unteren (Abbildung 56) Bauteilposition verdichtet und zuletzt eine zusammenhängende Schicht ausbildet.

Somit ist es ebenfalls durch die alternierende Versuchsdurchführung zwar gelungen erfolgreich amorphe Kohlenstoffschichten abzuscheiden, allerdings entspricht die Schichtzusammensetzung auch hier nicht den Qualitätskriterien der durch die alte DMF-Charge hervorgebrachten amorphen Kohlenstoffschichten.

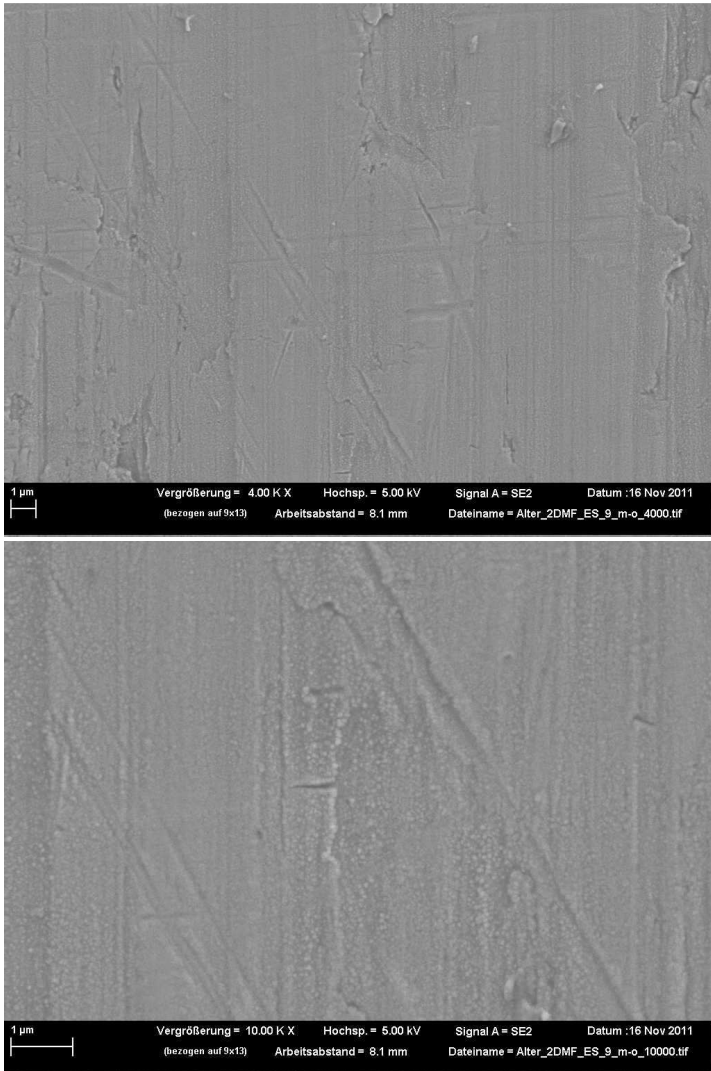


Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 9 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES an mittig-oberer Bauteilposition

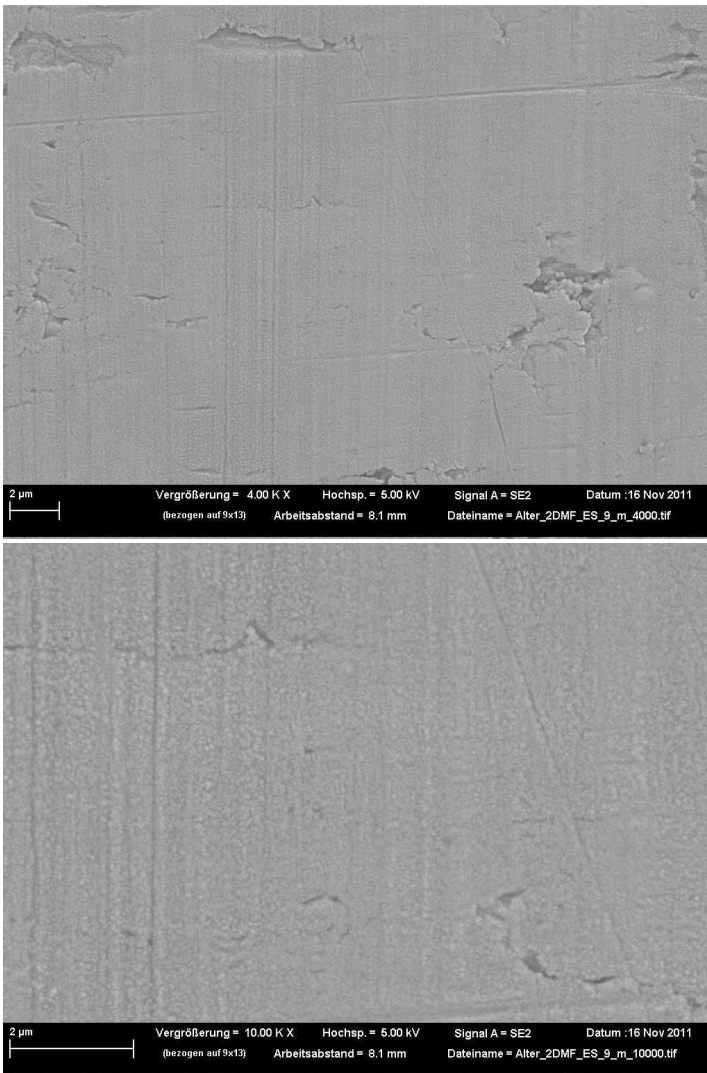


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 9 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES an mittiger Bauteilposition

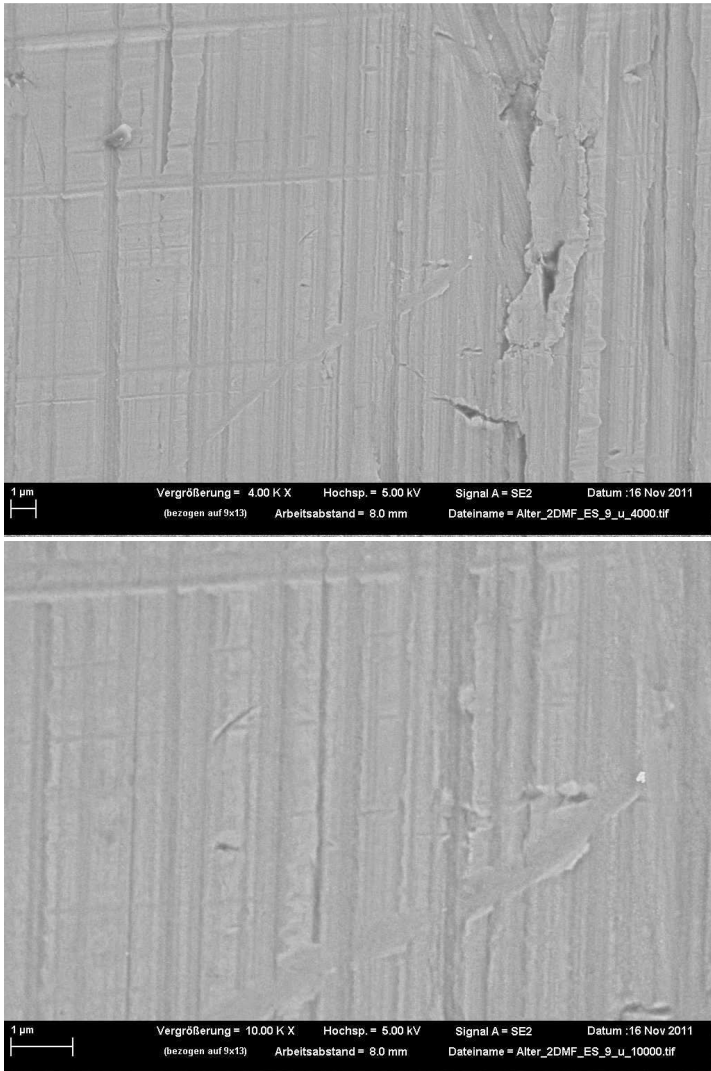


Abbildung 56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 9 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES an unterer Bauteilposition

6.3.6 Einfluss der Chemikalienreinheit

Ausgehend von den Untersuchungsergebnissen und zusätzlich der davon unabhängigen Fragestellung beispielsweise im Hinblick auf Kosteneinsparpotentiale sowie hinsichtlich der Auswirkung einer Kohlenstoffquelle geringerer Reinheit, wurde mit diesem Abschnitt der Ansatz verfolgt N,N-Dimethylformamid mit einer Reinheit von weniger als 99,8 % einzusetzen. Gemäß der Produktpalette der Merck KGaA (Tabelle 46) war das „Emplura“ das unreinste zu erwerbende Produkt.

Tabelle 46: Produktpalette zu N,N-Dimethylformamid der Merck KGaA

Markenname	Reinheit	Anteile Wasser	Abdampfrückstand	Dimethylamin
getrocknet, SeccoSolv®	≥ 99.9 %	≤ 0.003 %	≤ 10 mg/l	≤ 3 ppm
für die Spektroskopie Uvasol®	≥ 99.9 %	≤ 0.02 %	≤ 0.0005 %	-
für die (Headspace) Gaschromatographie SupraSolv®	≥ 99.8 %	≤ 0.05 %	≤ 3.0 mg/l	-
zur Analyse EMSURE® (ACS, ISO, Reag. PhEur)	≥ 99.8 %	≤ 0.1 %	≤ 0.001 %	-
EMPARTA®	≥ 99.5 %	≤ 0.1 %	≤ 0.001 %	-
EMPLURA®	≥ 99 %	≤ 0.1 %	-	-

Innerhalb der Versuchsdurchführung sind zwei Auffälligkeiten erwähnenswert: Zum einen bedarf es eines vorangegangenen Initiierungsversuchs (3000 V, 0,1 mA) und zum anderen wurde Versuch 7 bei 3000 V durchgeführt. Diese Abweichungen vom ursprünglichen Vorhaben ergaben sich aufgrund der unerwartet geringen Ströme. Grundsätzlich wurde davon ausgegangen, dass das N,N-Dimethylformamid durch die geringere Reinheit über

einen höheren Verunreinigungsanteil verfügt, welcher die Leitfähigkeit heraufsetzt. Diese Überlegung würde voraussetzen, dass es sich bei den Verunreinigungen um (potentielle) Ladungsträger handelt und da das Wasser in derselben Größenordnung vorliegt ($\leq 0,1\%$), sind dahingehende Vermutungen hinsichtlich eines erhöhten Anteils an Dimethylamin als wahrscheinlich empfunden worden. Dem allerdings scheint nicht so zu sein, da eine reduzierte Reinheit des N,N-Dimethylformamids zu keiner Erhöhung der Leitfähigkeit und infolgedessen der resultierenden Ströme führte. Demnach handelt es sich bei den Verunreinigungen womöglich um zunehmende Anteile von Schwermetallen, welche in geringen Mengen bereits auch im N,N-Dimethylformamid zur Analyse (Emsure) vorliegen.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe (Ini-DMF-99%_ES) sind in Diagramm 24 dargestellt. Zum Vergleich wurde die zweite Wiederholung der Initiierungsversuchsreihe (Ini-neue-DMF-Charge_ES Wdh. II) herangezogen, da diese im Versuchsverlauf denselben Bedingungen, insbesondere den 3000 V bei Versuch 7 unterliegt. Es ist erkennbar, dass die resultierenden Ströme des N,N-Dimethylformamids geringerer Reinheit in der Größenordnung der Initiierungswiederholungsreihe II liegen. Entsprechend sind diese als gering einzustufen, zumal mit der zweiten im Vergleich zur ersten Wiederholungs- sowie der Originalinitiierungsreihe die im Vergleich bereits geringsten Ströme erzielt wurden (Diagramm 21). Zwar resultieren die Ströme des N,N-Dimethylformamids geringerer Reinheit höher als die aus der neuen DMF-Charge, allerdings ist dies auf die Einarbeitung zurückzuführen und im Vergleich zur alten DMF-Charge resultieren die Ströme dann weiterhin geringer.

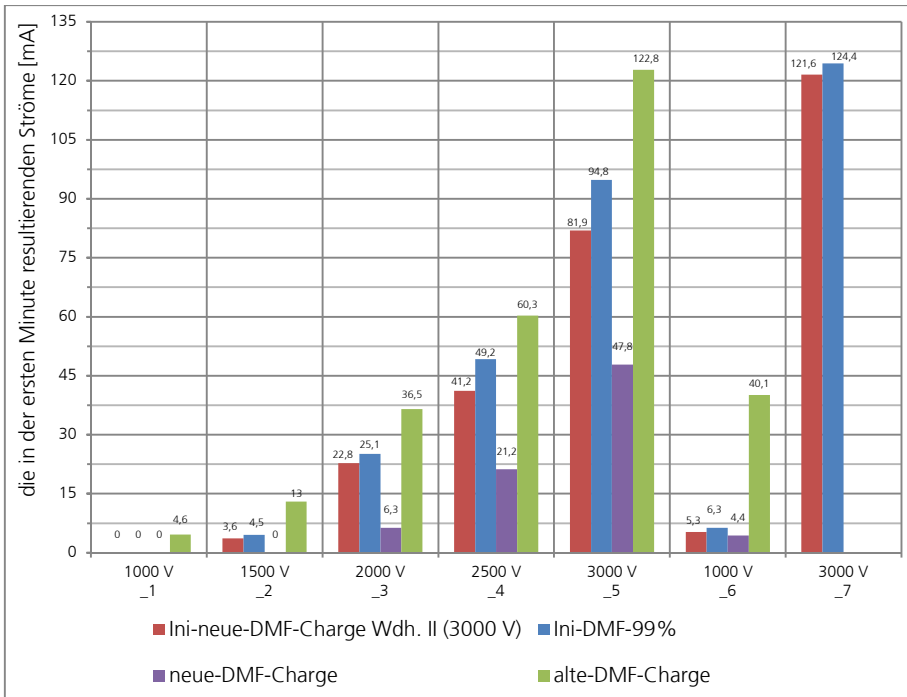


Diagramm 24: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen resultierenden Anfangsströme auf ES

Die entsprechende Schichterscheinung ist in Abbildung 57 dargestellt und eine sichtbare Schichtabscheidung kann ähnlich wie bei der zweiten Wiederholungsreihe der Initiierungsversuche (Abbildung 45) auf Probe 5 und 7 vernommen werden. Die Schichtverteilung entlang der Probe unterscheidet sich jedoch von allen bis dahin beobachteten Schichtabscheidungen. Hier erscheinen die Proben in der nahezu gesamten oberen Hälfte gänzlich unbeschichtet, wohingegen auf der unteren Hälfte Schichten abgeschieden wurden.

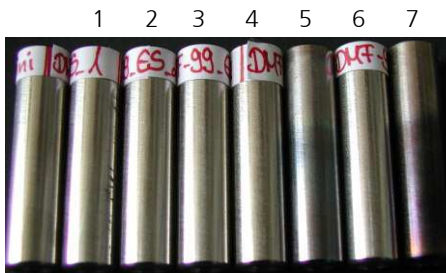


Abbildung 57: Versuchsreihe aus DMF geringerer Reinheit auf ES

Die raman-spektroskopische Untersuchung im entsprechend Abbildung 22 mittig-unteren und unteren Bereich der beiden Proben hat ergeben, dass es sich zumindest nicht eindeutig um amorphe Kohlenstoffschichten handelt. Im unteren Probenbereich werden die D- und G-Banden zwar angedeutet, allerdings ist eine Spektrenentfaltung aufgrund der mit dem geringen Signal-zu-Rausch Verhältnis einhergehenden spektralen Bandparameterfehler nicht durchgeführt worden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es notwendig ist, das als Kohlenstoffquelle ausgewählte Lösemittel in einer bestimmt hohen Reinheit zu verwenden. Zunehmende Verunreinigungen als Konsequenz geringerer Lösemittelreinheit nehmen neben fehlendem positiven Einfluss auf die Leitfähigkeit und die fließenden Ströme zudem negativen Einfluss auf die Schichtverteilung sowie die Abscheidung einer charakteristischen amorphen Kohlenstoffschicht.

6.4 Analyse und Diskussion der Ergebnisse

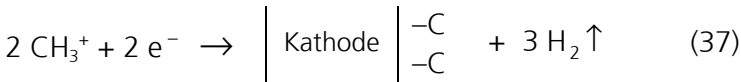
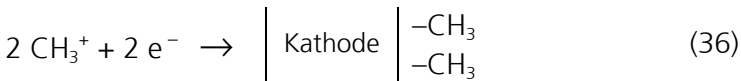
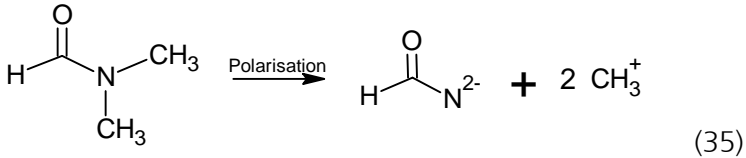
Unter Einbezug der erzielten Untersuchungsergebnisse erfolgt zum Abschluss die Auseinandersetzung mit drei wesentlichen Forschungsgebieten und -thesen der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten: der Schichtbildungstheorie, den Strom-Zeit-Diagrammen und der Schichtverteilung.

Schlussfolgerungen zur Schichtbildungstheorie

Ausgehend von dem in Abschnitt 4.1.2 und Abschnitt 4.1.3 vorgestellten Schichtbildungsmechanismus, dessen theoretische Grundlagen grundsätzlich als stark vereinfacht deklariert werden, soll an dieser Stelle eine ergänzende Ausführung anhand der erarbeiteten Ergebnisse vorgestellt werden. Wie in Abschnitt 4.2.6 erläutert, haben sich bereits einige Wissenschaftler [Sun 2000, He 2005, Izake 2005, Paulmier 2007] damit auseinandergesetzt, dass mit der Elektrolyse von aus molekularen Bindungen bestehenden Kohlenstoffquellen auch diverse Zwischenprodukte gebildet werden, welche zudem Einfluss auf den Schichtbildungsprozess nehmen können [Paulmier 2007].

Die bis zum aktuellen Stand der Technik bestehende Schichtbildungstheorie beschreibt einen auf die eingesetzten organischen methylgruppenhaltigen Lösemittel zutreffenden Reaktionsmechanismus mit der Spaltung der Bindungen in Ionen (Abschnitt 4.1.2, Gleichungen (10) und (11)) und der anschließenden Reduktion der gebildeten Methylkationen an der Kathode (Abschnitt 4.1.3, Gleichungen (12) ff. und (15)) zur Ausbildung einer Kohlenstoffschicht. Gleichungen (35) bis (37) stellen die Situation für das relevante N,N-Dimethylformamid $[(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]$ vor, wo-

bei aus Gleichung (36) anders als aus Gleichung (37) wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten hervorgehen würden.



Aus den Untersuchungsergebnissen der vorliegenden Arbeit kann geschlossen werden, dass die beschriebenen Vorgänge derart zumindest nicht alleingültig sein können.

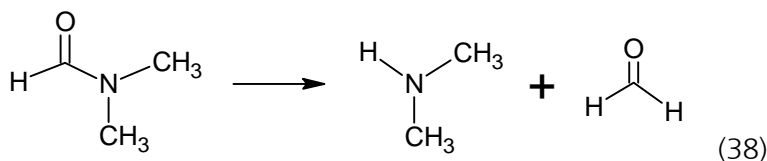
Insbesondere die Inkonsequenz, welche aus der Versuchsreihe aus N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl bei permanent 2000 V hervorgeht (Abschnitt 6.3.3), verdeutlicht dies zweifelsfrei. Würde einzig der Umstand, dass die aus der Bindungsspaltung des organischen Lösemittels hervorgehenden Methylkationen zum Schichtaufbau beitragen gelten, so hätten sich andere Ergebnisse innerhalb des Versuchsreihenverlaufs einstellen müssen. Abgesehen von der Tatsache, dass sich dann womöglich bereits zu Beginn amorphe Kohlenstoffschichten hätten abscheiden lassen, müsste sich spätestens mit Versuch 7-2 die erfolgreiche Schichtabscheidung reproduzierbar wiederholen lassen.

Dementsprechend kann nur bestätigt werden, dass die Methylkationen, welche aus der heterolytischen Spaltung der die Kohlenstoffquelle ausmachenden molekularen Bindungen hervorgehen, zumindest nicht einzig entscheidend Einfluss auf den

Schichtbildungsprozess nehmen. Daneben müssen sich weitere wesentliche, durch die Elektrolyse innerhalb der Kohlenstoffquelle gebildete und diese verändernde, chemische Reaktionsprodukte entscheidend auf den Abscheidemechanismus auswirken.

Ein dahingehend naheliegender Ansatz liegt im Dimethylamin $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ und nicht zuletzt, weil mit dessen zunehmendem Gehalt im N,N-Dimethylformamid die Leitfähigkeit zunimmt (Abschnitt 4.2.6). Damit ließen sich insbesondere die Ergebnisse der Initiierungsreihe (Abschnitt 6.3.5.1) erklären. Eine Verunreinigung durch das Dimethylamin kann durch mehrere Zersetzungsreaktionen des N,N-Dimethylformamids gebildet werden.

Gleichung (38) stellt die Reaktion von N,N-Dimethylformamid zu Dimethylamin und Formaldehyd (CH_2O) vor, wie es bei einer photolytischen und/oder thermischen Zersetzung denkbar ist.

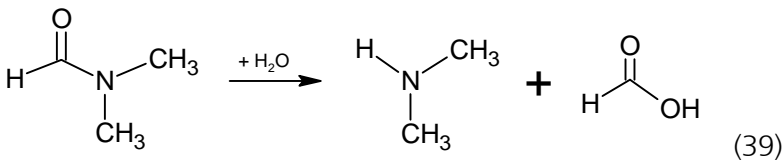


Aus dem Dimethylamin können durch Polarisierung, in Anlehnung an Gleichung (35), zwei Methylkationen gebildet werden, welche anschließend die Kathodenreaktionen (Gleichungen (36) und (37)) durchlaufen.

Da die Zersetzung unter anderem von der Temperatur abhängt und diese wiederum auch von der Spannung beeinflusst wird, besteht die Möglichkeit, dass das Dimethylamin als eine, von den als Indikatoren beschriebenen Parametern (Abschnitt 6.3.3) abhängige Schlüsselgröße wesentlich Einfluss auf die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus N,N-

Dimethylformamid nimmt. Die Tatsache, dass sich das Dimethylamin derart ebenso bereits bei Raumtemperatur, wenn auch langsam durch Einwirkung von Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich bildet, erbringt an dieser Stelle einen weiteren und zudem abstrakten Faktor. Weiterhin sollte bedacht werden, dass ebenso das Formaldehyd über eine polare Bindung (C=O) verfügt, aus welcher durch Polarisierung CH_2^{2+} -Ionen hervorgehen können, die zur Ausbildung von Kohlenstoff an der Kathode beitragen.

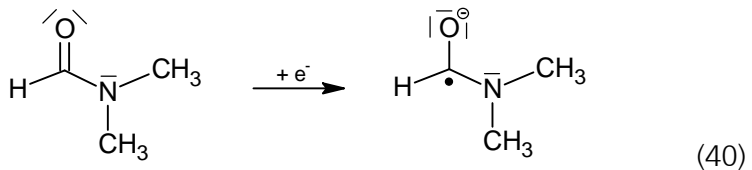
Eine weitere Reaktion zur Bildung von Dimethylamin ausgehend von N,N-Dimethylformamid ist dessen Hydrolyse. Da Wasser eine gängige Verunreinigung von sogar analysenreinem N,N-Dimethylformamid ist, welches aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaft zusätzlich Feuchtigkeit (Wasserdampf) aus der Umgebung binden kann, ist eine entsprechend Gleichung (39) ablaufende Reaktion denkbar. Hierbei bildet sich neben Dimethylamin auch noch Ameisensäure (HCOOH). Der Vollständigkeit halber ist anzuführen, dass eine Erhöhung des Wassergehalts wie beispielsweise in Abschnitt 6.3.5.2 durchgeführt, nicht zwangsweise einen erhöhten Hydrolyseumsatz zur Folge haben muss.



Ähnlich der Darstellung zu Gleichung (38) könnten die beiden Produkte nun polarisiert werden, Kohlenstoffkationen hervorbringen und zu Kathodenreaktionen beitragen. Ameisensäure kann zudem bei höheren Temperaturen zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) zerfallen.

Als weitere Zersetzungsprodukte des N,N-Dimethylformamids sind Stickstoffoxide (NO_x) und Cyanwasserstoff (HCN) zu benennen, als weitere bekannte Verunreinigung Ammoniak (NH_3).

Einen weiteren, vollkommen neuwertigen Ansatz liefert Gleichung (40), wobei angedacht wird, dass das N,N-Dimethylformamid durch Aufnahme eines Elektrons (der Kathode) zu einem „Dimethylformamidradikalanion“ reagiert.



Wenngleich die Ausbildung eines „Anions“ nicht unmittelbar relevant für die kathodische Schichtabscheidung ist, liefert der Ansatz eine weitere chemische Verbindung, die potentiell sowohl Polarisationsreaktionen unterliegen als auch Kombinations- und Elektrodenreaktionen eingehen kann und damit die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle beeinflusst.

Die benannten Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit und die Vielzahl an potentiell ablaufenden Reaktionen in der elektrochemischen Abscheidung aus N,N-Dimethylformamid lassen erahnen, dass die dem Stand der Technik entsprechende vereinfachte Darstellung der Schichtabscheidung die während der Beschichtung ablaufenden und für den Schichtaufbau relevanten Mechanismen nur im Ansatz erfasst und unvollständig ist. Zur vertieften Aufklärung müssten die für die Schichtbildungsreaktion verantwortlichen chemischen Gegebenheiten und darauf Einfluss nehmenden Umstände näher identifiziert werden.

Darüber hinaus deuten die während der Beschichtung aufgenommenen Strom-Zeit-Diagramme auf zusätzliche und innerhalb des Beschichtungsvorgangs beteiligte Reaktionsabläufe hin. Im nachfolgenden Abschnitt werden repräsentativ zwei der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Verläufe dargestellt. Anhand derer werden darüber hinaus vorherrschende und dem Stand der Technik entsprechende Verlaufsinterpretationen einer kritischen Betrachtungsweise unterzogen.

Interpretation der Strom-Zeit-Diagramme

Während der Literaturrecherche sind des Öfteren Strom-Zeit-Kurven dargestellt und interpretiert worden. Der Verlauf der dargestellten Kurven ähnelte nicht ausschließlich, jedoch oftmals dem in Diagramm 25 dargestellten Stromverlauf über die Beschichtungszeit [He 2008, He 2005, Guo 2001, Cai 2000b].

Die Kurvenverläufe werden von den Wissenschaftlern übereinstimmend wie folgt interpretiert: Einsetzend mit dem Beschichtungsbeginn führt die Joulsche Wärmeentwicklung zu einem Temperaturanstieg [He 2005], wodurch die Viskosität der Kohlenstoffquelle abnimmt und zeitgleich eine Erhöhung des Stromes bewirkt wird [He 2005]. Insofern wird der anfängliche Temperatur- und Stromanstieg lediglich durch diese beiden miteinander wechselwirkenden Prozesse aufrechterhalten. Dies ändert sich im Scheitelpunkt des Stromverlaufs, wo ein Maximalstromwert erreicht wird. Die bis dahin aufgebaute amorphe Kohlenstoffschicht, vorausgesetzt diese verfügt über eine sp^3 -geprägte Schichtstruktur, erreicht zu diesem Zeitpunkt eine Schichtdicke, bei welcher die damit einhergehende isolierende Schichtcharakteristik den Strom- und Temperaturverlauf zu beeinflussen be-

ginnt. Ab diesem Zeitpunkt dominieren die elektrischen Schichteigenschaften die bis dahin lediglich durch temperatur- und stromwechselwirkende Prozesse geprägte Temperatur- und Stromentwicklung. Mit zunehmender Beschichtungszeit nimmt die Schichtdicke weiter zu, wodurch sich auch der Widerstand in der Schicht erhöht und dies zu einer fortschreitenden Stromabnahme führt [Manhabosco 2009, Li 2009a, Zeng 2008, He 2005, Roy 2005, Sreejith 2005a, Cao 2000a, Fu 2000a, Fu 1999a]. Infolgedessen nimmt auch die Temperatur wieder ab.

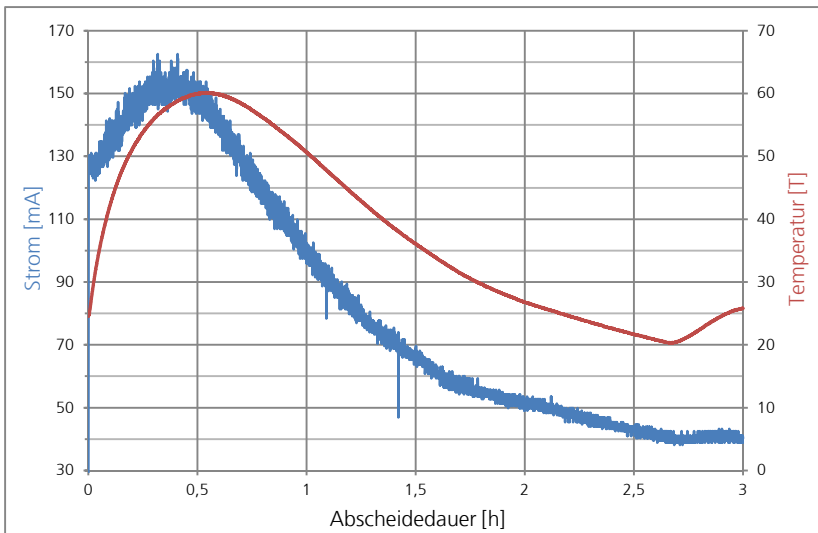


Diagramm 25: Repräsentativer Strom- und Temperaturverlauf einer zur Beschichtung führenden Abscheidung (hier: DMF_ES_7)

Die Interpretation ist in sich schlüssig aufgebaut und insbesondere die schichtunabhängige Temperatur-Strom-Wechselwirkung und Entwicklung kann aus den in dieser Arbeit aufgenommenen Kurven bestätigt werden. Ebenso lässt sich aus den unterschied-

lichen Zeitpunkten, zu denen der Strom- und Temperaturmaximalwert erreicht werden schließen, dass zunächst der Stromwert (beginnend bereits nach 15 min) und erst im Anschluss daran der Temperaturwert (30 min) den Verlaufsscheitelpunkt erreicht. Daraus ist ableitbar, dass sich ein weiterer und den Temperatureinfluss dominierender Faktor maßgeblich auf die Stromwertentwicklung auswirkt. Der anschließend zu verzeichnende Stromabfall zieht nach sich, dass auch die Temperatur infolge der abgesenkten Joulschen Wärmeentwicklung wieder abfallen kann.

Was die Ursache des strombeeinflussenden und letztendlich -senkenden Faktors betrifft, treten aus den Untersuchungen dieser Arbeit begründete Zweifel dahingehend auf, dass es sich hierbei tatsächlich nur um einen auf die isolierende Schichtcharakteristik zurückzuführenden Effekt handelt.

Der in Diagramm 25 dargestellte Strom- und Temperaturverlauf wurde während der Beschichtung von Probe 7 aus N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl aufgenommen. Entsprechend der Einteilung der hierauf abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffschicht (Diagramm 9) handelt es sich um graphitartigen wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoff (GLCH). Demnach besteht die Schichtstruktur in Abgleich mit Abbildung 6 zu mindestens 80 % aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff, wodurch die graphitähnlichen Eigenschaften deutlich überwiegen. Folglich bewegt sich der resultierende Schichtwiderstand auch in Bereichen die dem Graphit (Tabelle 48) zugeordnet werden, wodurch der elektrische Widerstand selbst in Betrachtungsrichtung der weniger leitfähigen z-Achse (senkrecht zu den Flächen) bei einstelligen Ωcm -Werten liegt. Somit ist nicht davon auszugehen, dass

der im Stromverlauf beobachtete Abfall (Diagramm 25) auf die isolierende Schichteigenschaft zurückzuführen ist, sondern vielmehr durch Elektrodenreaktionen hervorgerufene Effekte diesen Stromverlauf bewirken.

Als zusätzliches Indiz dieser Schlussfolgerung erweisen sich die Ergebnisse der Probe 7-2 aus N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl. Der während der Beschichtung aufgenommene Strom- und Temperaturverlauf ist in Diagramm 26 dargestellt und unterscheidet sich erkennbar von dem in Diagramm 25 dargestellten Entwicklungsverlauf.

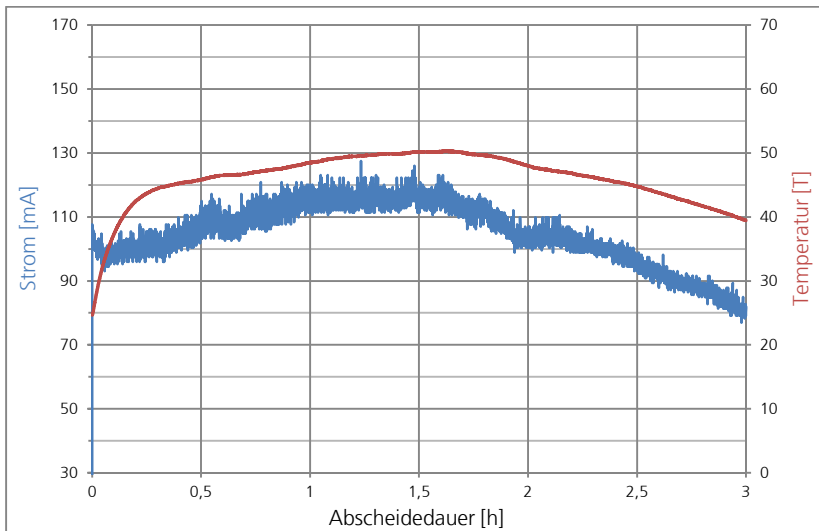


Diagramm 26: Strom- und Temperaturverlauf der zur Beschichtung führenden Abscheidung aus DMF auf ES der Probe 7-2

Allerdings geht aus Probe 7-2 ebenso wie aus Probe 7 auch eine graphitartige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschicht (GLCH) hervor (Diagramm 11). Demnach ergibt sich eine sehr

ähnliche Schichtstruktur und -charakteristik aus zwei unterschiedlichen zugrunde liegenden Stromverläufen. Dies erhärtet die These, dass der Stromverlauf, insbesondere der Stromabfall wie er sich bei den meisten Beschichtungen abzeichnet (Diagramm 25), zumindest nicht nur auf die Eigenschaft der sich ausbildenden Schicht zurückzuführen ist. Entsprechend einer sich darauf beschränkenden Interpretation würde im vorliegenden Fall einer aus überwiegend sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehenden Schicht auch bevorzugt Diagramm 26 nachvollzogen werden können.

Bis dato wurde ein Stromabfall im Verlauf einer Beschichtung von Wissenschaftlern [Manhabosco 2009, Li 2009a, Zeng 2008, He 2005] einzig und allein auf die Ausbildung einer isolierenden und somit den Widerstand erhöhenden Schicht zurückgeführt. Diese These ist in Anbetracht der daraus hervorgegangenen Schichten mit den entsprechenden Schichteigenschaften (hohe sp^3 -C-Anteile, hohe vermessene Schichtwiderstände) auch nahelegend und nachvollziehbar. In den dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen allerdings hat sich gezeigt, dass ein entsprechender Stromverlauf ebenso resultiert, wenn daraus Schichten mit sp^2 -C-Hybridisierungsanteilen von mindestens 80 % hervorgehen. Eine Interpretation der Stromentwicklung sollte demnach nicht (nur) auf vermeintliche elektrische Schichteigenschaften zurückgeführt werden, sondern weitere dafür verantwortliche und womöglich auf ablaufende Elektrodenreaktionen zurückzuführende Effekte ebenso in Betracht ziehen.

Schichtverteilung

Die Form sowie die Dimensionen der eingesetzten Elektroden und insbesondere die resultierenden Schichterscheinungen und -dicken entlang des Zylinderbauteils ermöglichen Schlussfolgerungen hinsichtlich der vorherrschenden Feldlinienverteilungen. So wird in einem ersten Schritt der Eindruck erweckt, dass sich ungeachtet der auf eine gleichmäßige Feldlinienverteilung ausgelegten Elektrodenausrichtung eine erhöhte Feldliniendichte im unteren Bauteilbereich konzentriert, zumal hier die vergleichsweise höchsten Schichtdicken erzielt werden, welche nach oben hin abnehmen. An dieser Stelle ist es denkbar, dass trotz symmetrischer Anordnung die im obersten vergleichsweise zum untersten Bauteilbereich geringer resultierenden Schichtdicken auf den, die obere Bauteilkante nah abschließenden Flüssigkeitsspiegel der Kohlenstoffquelle zurückzuführen sind. Hierbei übernimmt die Flüssigkeitsgrenze durch den geringen Abstand zur oberen Bauteilkante eine diesbezügliche Feldlinienblendenfunktion, welche zuletzt die geringeren Schichtdicken begründen könnte.

Darüber hinaus können zusätzliche während der Beschichtung vernommene Beobachtungen weitere Hinweise auf die ungleichmäßige Schichtdickenverteilung liefern.

So konnte bei allen erfolgreichen Beschichtungen eine sich unterhalb des Anodenbauteils ausbildende Gas- oder Luftblase beobachtet werden. Grundsätzlich blieb diese Blase bis zum Ende des Beschichtungsvorgangs erhalten und erst sekundenspäter nachdem die Spannung abgeschaltet wurde, stieg diese durch den Elektrodenraum nach oben und löste sich unter Geräuschentwicklung auf. Während zwei Beschichtungsvorgängen, denen

der Proben 7 und 12 aus der Versuchsreihe aus N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl, konnte der ansonsten am Beschichtungsende stattfindende Vorgang auch während der Beschichtung und unter anschließender Neubildung der Blase beobachtet werden. Ähnlich wie bei DMF_ES_19-2, wo unter Siedetemperaturbedingungen durch die Ausbildung der Verdampfungsblasen entsprechende Auswirkungen im Stromverlauf erkannt werden konnten, spiegelte sich auch das Aufsteigen der Blase durch den Elektrodenraum in den Stromverläufen von DMF_ES_7 und _12 als punktuell auftretender Stromabfall (Diagramm 27) wieder.

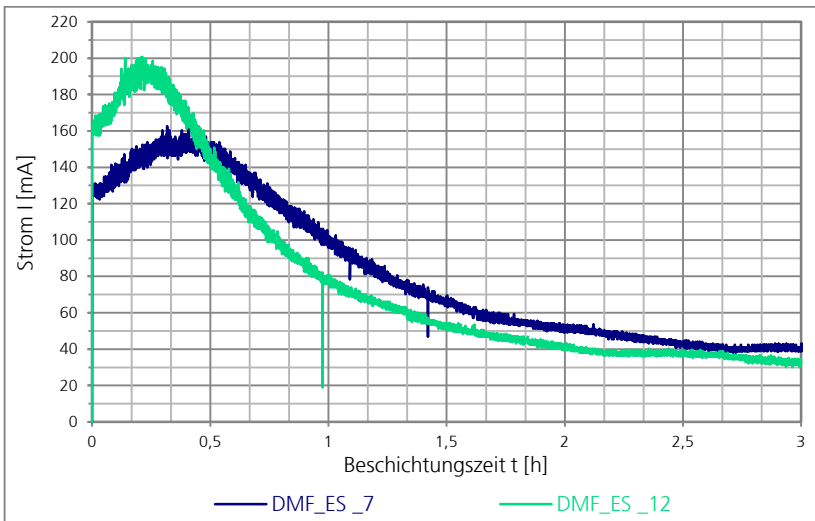


Diagramm 27: Strom-Zeit-Kurven der Proben DMF_ES_7 und _12

In beiden Fällen handelte es sich dabei um einen zeitgleich mit dem optisch beobachteten Elektrodenraumaufstieg der Blase einhergehenden Stromabfall im sonst homogenen Stromverlauf, was bei Probe 7 sogar zweimal vorkam. Entsprechend ist die

Blase, die sich während eines Beschichtungsvorgangs unterhalb des Anodenbauteils aufbaut, isolierenden Charakters.

In Anbetracht dieser Überlegung müsste sich, entgegen dem geltenden Umstand, im unteren Probekörperbereich aufgrund der von der isolierenden Blase einnehmenden Blendenfunktion auch eine reduzierte Schichtabscheidung abzeichnen. Da dies nachweislich allerdings nicht so ist (Abbildung 58), sollten weiterführend die durch die Blase beeinflussten Strömungsgegebenheiten erklärend herangezogen werden.



Abbildung 58: Exemplarische Darstellung einer bis in die Bohrung umgreifenden Beschichtung (hier: DMF_ES_19-2)

Da sich die Blase unterhalb des Anodenbauteils formt, wird die, durch die zentrale Ausrichtung des Magnetrührers grundsätzlich im darüber liegenden Elektrodenraum erzeugte Strömungsbewegung unterbunden. Eine Anströmung erfolgt zwar noch im unteren Bauteilbereich, wirkt sich auf davon weiter entfernte und demnach höher liegende Elektrodenbereiche aber zunehmend nur noch bedingt aus.

Aus den durch die Blasenbildung entsprechend veränderten Strömungsbedingungen lässt sich eine entlang des Bauteils von unten nach oben hin abnehmende Schichtdicke grundsätzlich nachvollziehbar ableiten. Als auffälliges Indiz erschien hierbei insbesondere die teilweise um die untere Kanten bis in die Boh-

rung umgreifende Beschichtung, was exemplarisch in Abbildung 58 anhand Probe DMF_ES_19-2 dargestellt ist. Somit ist denkbar, dass die im unteren Bauteilbereich noch vorherrschende Anströmung zu einem verbesserten Stofftransport/-austausch und demnach günstigeren Bedingungen zur Schichtausbildung führt. Im Gegensatz dazu ist vorstellbar, dass es durch eine abnehmende oder gar ausbleibende Strömungsbewegung entlang der Bauteiloberfläche zu einer dortigen Verarmung an schichtbildenden Ionen und/oder Radikalen während des Beschichtungsvorgangs kommt.

Mit einer reduzierten Durchmischung geht ebenfalls eine ungleichmäßige Abfuhr der Wärme einher, welche infolge der eine Temperaturzunahme bewirkenden Elektrodenreaktionen zudem über den Elektrodenraum aufsteigt. Über das Bauteil verteilte ungleichmäßige Temperaturbedingungen können ebenfalls Einfluss auf die Abscheidebedingungen nehmen. Allerdings stimmt die entlang des Bauteils von unten nach oben hin abnehmende Schichtdickenverteilung nicht damit überein, wie die Schichtabscheidung theoretisch unter den (infolge von im Elektrodenraum stagnierenden Strömungsbewegungen) herrschenden Temperaturen zu erwarten gewesen wäre. Diesbezüglich wäre davon auszugehen, dass steigende Temperaturen im oberen Bauteilbereich zu einer abnehmenden Viskosität und dies zu erhöhtem Stromfluss in Verbindung mit einer erhöhten Abscheidegeschwindigkeit führen. Infolge der Unstimmigkeit wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Eine weitere und lediglich der Vollständigkeit halber eingeschobene Erklärung für die im unteren Probekörperbereich erhöhten

Schichtdicken, die mangels Nachforschung an dieser Stelle als rein spekulativ betrachtet werden muss und von weiteren Betrachtungen ausgeschlossen wird, könnten auch die bereits in Abschnitt 6.3.4 angedachten und beim Durchgang durch die Blase mit den elektrischen Durchschlägen einhergehenden Funkenentladungen liefern.

Die Thematik wird insbesondere dadurch verkompliziert, dass nicht nur Auswirkungen auf eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung, sondern zudem auf unterschiedliche Schichtzusammensetzungen und -strukturen resultieren. Dies wird anhand Probe DMF_ES_12 (Abschnitt 6.3.3), wo durch verschiedene analysierte Substratpositionen im oberen, mittigen und unteren Bauteilbereich auch stark voneinander abweichende Schichtzusammensetzungen identifiziert werden konnten (oben: GLCH, mittig: nc-G, unten: PLCH), zweifelsfrei belegt. Infolgedessen bedarf eine dem zugrunde liegende Auseinandersetzung weiterer Untersuchungen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Amorphe Kohlenstoffschichten sind erfolgreich kathodisch aus analysenreinem N,N-Dimethylformamid auf gereinigtem Edelstahl (WNR. 1.4305) abgeschieden worden. Dies ist als neuartiger Forschungsfortschritt anzusehen. Die aus der elektrochemischen Abscheidung resultierenden Schichten sind dünn (Interferenzfarbenmuster) und verfügen über eine gute Haftung auf dem Substrat. Die Abscheidung war bei einer Temperatur von ausgehend 25 °C, einer Beschichtungszeit von drei Stunden und einer potentiostatischen Regelung mit mindestens 2000 V zielführend. Insgesamt wurden Spannungen im Bereich von 1000 V bis 3000 V mit Spannungsdifferenzen von 500 V untersucht. Als Gegenelektrodenmaterial kam Graphit zum Einsatz. Dieses wurde als Anode (positiv) gepolt und der Elektrodenabstand zur parallel angeordneten Edelstahlkathode betrug 5 mm.

Das 40 mm lange Zylinderbauteil mit einer Substratoberfläche von 12,6 cm² ist stets vollständig mit einer kornartigen Schichtstruktur überzogen. Die entlang des Substratzylinders von oben nach unten hin zunehmende Kornbelegung kann mit einer entsprechend zunehmenden Schichtdicke gleichgesetzt werden. Hierdurch ist erstmals dokumentiert, dass und inwiefern eine elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten auf größeren Bauteilen realisierbar ist. Ein von der Versuchsanordnung ausgehender geometrischer Einfluss sollte in dem Zusammenhang stets berücksichtigt werden.

Die Schichten liegen überwiegend als graphitartige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten (GLCH) vor, daneben sind aber auch polymerartige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten (PLCH) und nanokristalline Graphitstrukturen

nachgewiesen worden. Ähnlich wie die unregelmäßige Schichtdickenverteilung kann auch die Schichtzusammensetzung einer Probe abhängig von der Position auf dem Bauteil variieren.

Das Untersuchungsergebnis der aus analysenreinem N,N-Dimethylformamid unter denselben Umständen erfolglosen Abscheidung auf sowohl gereinigtem Baustahl (WNr. 1.0718) als auch Titan (WNr. 3.7035) verdeutlicht den signifikanten Einfluss des Substratmaterials auf die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten. Die Auswirkungen der, die Substrate bedeckenden natürlichen Oxidschichten können hierbei allerdings nicht beurteilt werden. Zwar ließ sich eine Abscheidung auf dem Edel- im Vergleich zum Baustahl realisieren, das dahingehend ebenso wie der Edelstahl nicht vorbehandelte Titan jedoch konnte nicht erfolgreich beschichtet werden.

Aus analysenreinem Methanol ist unter vergleichbaren Bedingungen auf keinem der drei Substratmaterialien (Edelstahl, Baustahl, Titan) eine amorphe Kohlenstoffschicht abgeschieden worden. Im Hinblick auf die zielführende Beschichtung auf Edelstahl aus analysenreinem N,N-Dimethylformamid kann daraus zweifelsfrei eine dahingehende Abhängigkeit von der Kohlenstoffquelle abgeleitet werden.

Auf Untersuchungen aus analysenreinem Acetonitril musste verzichtet werden, da sich die Graphitelektrode anders als in analysenreinem N,N-Dimethylformamid und Methanol darin oxidationsbedingt auflöste und vom Hersteller keine verlässliche Materialalternative empfohlen werden konnte.

In Anbetracht der Ergebnisse wurden weiterführende Untersuchungen mit dem Kombinationssystem aus analysenreinem N,N-Dimethylformamid und Edelstahl (WNr. 1.4305) durchgeführt.

Untersuchungen von Abscheidungen im Siedetemperaturbereich erbrachten erhöhte Abscheideraten und daraus hervorgehende Schichten, welche über verminderte Haftfestigkeit zum Substrat verfügten und letztendlich einer teilweisen Schichtablösung unterlagen. Dabei handelte es sich um graphitartige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten (GLCH) mit der diesbezüglich auftretenden höchsten Dispersion der G-Banden-Position, was auf vergleichsweise höhere topologische Fehlordnungen, womöglich einhergehend mit einem erhöhten sp^3 -Hybridisierungsanteil, zurückgeführt werden kann. Ob und inwiefern das Schichtresultat zudem von innerhalb der Verdampfungsblasen potentiell stattfindenden Funkenentladungen abhängt, bleibt offen.

Die Verwendung desselben Volumens der Kohlenstoffquelle über den gesamten Einsatzzeitraum einer Versuchsreihe erzielt keine konsequent gelungene Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten. Beschichtungserfolge stellen sich erstmalig zudem erst im Verlauf einer Versuchsreihe ein und wiederholen sich fortschreitend weder zuverlässig noch nachvollziehbar. Damit wird zweifelsfrei belegt, dass die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle entscheidend Einfluss auf die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten nimmt.

Auch geht eine sichtbar zu vernehmende Schichtabscheidung nicht zwangsweise mit der Abscheidung einer amorphen Kohlenstoffschicht einher.

Überdies lässt sich durch die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Untersuchungsergebnisse ebenso wenig eine verlässliche Systematik von als Indikatoren dienenden Prozessgrößen (beispiels-

weise Spannung, Ladungsmenge, Stromwert und -verlauf, Temperatur) im Hinblick auf einen darauf zurückzuführenden Abscheideerfolg ableiten. Zweifelsfrei allerdings wirken sich jene Faktoren auf die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle aus und eine Veränderung in der Zusammensetzung, eindeutig belegt durch die unterschiedlich resultierenden Ströme der Beschichtungsversuche innerhalb einer Versuchsreihe, nimmt entscheidend Einfluss auf die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten. Die Zusammensetzung jedoch ließ sich nicht nachweisen, da mit der standardmäßig zum Einsatz kommenden Gaschromatographie-Massenspektrometrie die chemischen Verbindungen innerhalb der Kohlenstoffquelle nicht eindeutig identifiziert und somit keine aussagekräftigen Analyseergebnisse erzielt werden konnten.

Dies allerdings wäre auch vor dem Hintergrund der Beurteilung der mangelnden Reproduzierbarkeit wünschenswert. Nicht reproduzierbare Untersuchungsergebnisse lassen sich nicht nur aus unterschiedlichen Ergebnissen der wiederholten Durchführung einer Versuchsreihe ableiten, sondern zeichnen sich sehr deutlich auch durch den Chargenwechsel des analysenreinen N,N-Dimethylformamids ab. Damit ist im vorliegenden Fall ein bereits von Grund auf existierender und die Leitfähigkeit beeinflussender Unterschied in der Lösemittelzusammensetzung verbunden. Infolge der mit dem Chargenwechsel einhergehenden reduzierten Ströme lässt sich keine amorphe Kohlenstoffschichtabscheidung mehr realisieren, dem allerdings neben dem Zusatz von Wasser und insbesondere durch eine der Versuchsreihe vorgelagerte „Einarbeitung“ der Kohlenstoffquelle entgegengewirkt werden kann. Daraus resultierende Schichten können zwar als amorpher

Kohlenstoff charakterisiert werden, die Struktur jedoch ist nicht vergleichbar mit derjenigen der vorangegangenen Versuchsreihen. Demnach kann eine reproduzierbare Abscheidung infolge der unterschiedlich resultierenden und nicht steuerbaren Ausgangsbedingungen zu Beginn einer (jeden) Beschichtung auch nicht gewährleistet werden.

Mit der Verwendung der Kohlenstoffquelle einer abgesenkten Chemikalienreinheit wurde irrtümlich davon ausgegangen, dass die erhöhte Verunreinigung auf potentielle Ladungsträger zurückgeführt werden könnte, weshalb eine damit einhergehende höhere Leitfähigkeit erwartet wurde. Infolge von ausbleibenden erhöhten Stromwerten konnte diese Annahme nicht bestätigt werden und zudem führt das N,N-Dimethylformamid indessen zu einer lediglich unvollständigen Beschichtung des Edelstahls. Die abgeschiedenen Schichten sind darüber hinaus nicht eindeutig als amorphe Kohlenstoffschichten identifizierbar.

Die Prozessführung erwies sich insbesondere infolge der erschweren Temperaturkontrolle als Herausforderung. Da es sich bei den verwendeten Kohlenstoffquellen um organische Lösemitel mit sehr hohen elektrischen Widerständen handelt, bewirkt ein darin bei den hohen eingesetzten Spannungen induzierter Stromfluss eine beachtliche Joulesche Wärmeentwicklung. Sogar die zur Wärmeabfuhr eingesetzte Vorrichtung kann dem nicht immer zwangsläufig effektiv entgegenwirken. Dadurch wird nicht nur eine konstante Versuchsdurchführung verkompliziert, sondern ebenso eine abgrenzende parameterbezogene Ergebnisinterpretation, da ein Temperatureinfluss so gut wie nie ausgeschlossen werden kann.

Die Prozessführung, auch infolge der zugrunde liegenden konzentrisch ausgerichteten Bauteilanordnung, unterliegt einer optimalen Magnetrührerdrehgeschwindigkeit. Während zu geringe Umdrehungsgeschwindigkeiten durch verminderte Durchmischung zu Temperatur- und Stromanstieg führen, ergibt sich mit zu stark erhöhten Rotationsgeschwindigkeiten ein infolge der zentralen Sogbildung unterhalb der Probekörperoberkante sinkender Lösemittelspiegel. Dies geht mit einer ungleichmäßigen Umströmung des Substrats und demnach stark schwankenden Strömen einher.

Die Ergebnisauswertung betreffend, erweist sich hinsichtlich der dem Stand der Technik entsprechenden Schichtbildungstheorie relevant, dass in jeder Versuchsreihe übereinstimmend Ergebnisse von nicht nachvollziehbaren Gesetz- oder Regelmäßigkeiten folgenden und inkonsequenten Abscheideergebnissen ausgearbeitet wurden. Daraus ergibt sich, dass die dem eingesetzten methylgruppenhaltigen N,N-Dimethylformamid während des Abscheidvorgangs zugrunde gelegten ablaufenden Mechanismen – eine Spaltung der organischen Lösemittelbindungen in Ionen und die anschließende Reduktion der daraus gebildeten Methylkationen an der Kathode zur Ausbildung einer Kohlenstoffschicht – derart nur im Ansatz erfasst und unvollständig sind. Ein wesentlicher und entscheidender Einfluss muss demnach von den innerhalb der Kohlenstoffquelle aus der Elektrolyse gebildeten und diese somit verändernden chemischen Reaktionsprodukten ausgehen. Hierbei wird vordergründig dem Dimethylamin Bedeutung zugeschrieben, weil es, neben der zusätzlichen parameterabhängigen Bereitstellung weiterer Methylkationen, als

Produkt mehrerer Zersetzungsreaktionen des N,N-Dimethylformamids für dessen Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich ist. Aus den Untersuchungsergebnissen erfolgt eine weitere kritische Auseinandersetzung mit noch einer dem Stand der Technik entsprechenden Theorie, welche die Interpretation von Strom-Zeit-Kurvenverläufen betrifft. Ein im Verlauf einsetzender Stromabfall wurde bis dato ausnahmslos auf die Ausbildung einer, infolge aus überwiegend sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehenden, isolierenden und damit den Widerstand erhöhenden Schicht zurückgeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten zeigen einen zwar vergleichbaren Stromverlauf während der Beschichtung, verfügen jedoch über einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffanteil von 80 %. Zudem resultieren Schichten derselben Struktur und Charakteristik auch aus einem Stromverlauf mit ausbleibendem Stromabfall. Demnach sollte die Deutung eines der Beschichtung zugrunde liegenden Stromverlaufs nicht nur auf vermeintliche elektrische Schichteigenschaften beschränkt werden.

Im Ergebnis wurden durch die hier effektiv sechs untersuchten Beschichtungssysteme (Kombination aus N,N-Dimethylformamid und Methanol mit Edelstahl, Baustahl und Titan), wobei weiterführende Untersuchungen nur noch auf lediglich einer Kombination (N,N-Dimethylformamid und Edelstahl) beruhen, keine endgültig verallgemeinernden Erkenntnisse und Einschätzungen erwartet. Vielmehr haben die Untersuchungsergebnisse einen weiteren Beitrag zur elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus der flüssigen Phase für die betrachteten Materialpaarungen geliefert. Bereits die umfangreiche Auswertung der Literatur belegte, dass trotz vielfältiger Untersu-

chungen der Kombination aus Kohlenstoffquelle und Substratmaterial keine allgemeingültigen Aussagen mit Modellcharakter abgeleitet werden konnten. Somit erfordert die bisher unzureichende Ausarbeitung von verallgemeinernden Schlussfolgerungen stets die separate Betrachtung und Beurteilung jedes zu untersuchenden Systems. Mit der fehlenden Modellierung geht auch dafür ein großer Forschungsaufwand einher, weil beispielsweise ein potentieller Beschichtungsbedarf eines Substratmaterials zunächst die Ermittlung einer darauf abgestimmten Kohlenstoffquelle voraussetzt. Aus den bisherigen Untersuchungen war die Beschichtung von Edelstahl aus N,N-Dimethylformamid von praktischer Bedeutung.

Ebenso deutet die mangelnde Reproduzierbarkeit, im vorliegenden Fall grundlegend bereits durch den Chargenwechsel des analysenreinen N,N-Dimethylformamids demonstriert, auf ein nur bedingt anwendbares Verfahren. Wenngleich an dieser Stelle anzuführen ist, dass dies durch die Wahl einer Kohlenstoffquelle abweichend von einem rein organischen Lösemittel und insbesondere dem unter Normalbedingungen bereits ohnehin gering stabilen N,N-Dimethylformamid womöglich nicht derart ausgeprägt wäre. Ebenso kämen keine Abweichungen im Abscheideerfolg auf, wenn nicht wie im vorliegenden Fall dasselbe Volumen der Kohlenstoffquelle für eine gesamte Versuchsreihe verwendet wird, sondern für jeden Versuch ein frisches Volumen eingesetzt würde. Dies allerdings könnte im Umkehrschluss zur Folge haben, dass potentiell zielführende Beschichtungskombinationen als solche womöglich nicht erkannt würden. Denn eine sich eingangs nicht abzeichnende Schichtabscheidung bedeutet nicht zwangsweise, dass diese grundsätzlich nicht realisierbar ist,

wie es hier aus N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl demonstriert wurde.

Entsprechend sollten, auch unabhängig davon, weitere Forschungsbemühungen darin investiert werden den Schichtbildungsmechanismus nachzuvollziehen und ein zumindest modellhaftes Verständnis für die während der Abscheidung ablaufenden Prozesse zu entwickeln. Dadurch würden amorphe Kohlenstoffschichten durch elektrochemische Prozesse aus flüssigen Phasen nicht nur nachvollziehbar konsequent und reproduzierbar abgeschieden werden können, sondern ferner auch das Grundverständnis zur gezielten Einstellung von Schichtstruktur und -zusammensetzung (beispielsweise Kohlenstoffhybridisierungs- und Wasserstoffanteile) sowie letztendlich der Schichteigenschaften geschaffen werden. Die damit bisher verbundene unzureichende Prozesskontrolle stellt ein wesentliches Manko in der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten dar.

Die Auswertung der innerhalb dieser Arbeit erfassten Forschungsgegenstände deutet an, dass sich die Prozesstechnik der elektrochemischen Verfahren zur Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus flüssigen Phasen nach wie vor in einem frühen Entwicklungsstadium befindet und wesentlicher sowie weitreichender Forschungsinvestitionen bedarf, um als potentielle Alternative zur Abscheidung aus der Gasphase in Betracht gezogen zu werden.

Im Rahmen der fortführenden Verwendung von analysenreinem N,N-Dimethylformamid könnte ein erster Ansatz darin bestehen, das für die Leitfähigkeitsunterschiede höchstwahrscheinlich ver-

antwortliche Dimethylamin separat in das N,N-Dimethylformamid einzubringen und dessen Auswirkungen nicht zuletzt auf die Schichtabscheidung auszuarbeiten. Auch sollten die einzelnen Bestandteile der Kohlenstoffquelle durch ein aussagekräftiges Analyseverfahren nachweisbar sein, um entsprechende Veränderungen in der Zusammensetzung eindeutig identifizieren und dadurch den davon ausgehenden Einfluss auf den Abscheidungsprozess ableiten zu können. Vor diesem Hintergrund ist zudem von Interesse, inwiefern sich eine Vorrichtung in den bestehenden explosionsgeschützten experimentellen Aufbau integrieren lässt, mit welcher sich während der Beschichtung aus dem N,N-Dimethylformamid potentiell bildende Gase (beispielsweise Dimethylamin, Formaldehyd) in situ analysieren ließen.

Zwar geht die in den Untersuchungen aufkommende Problematik der unzureichenden Temperaturkontrolle hauptsächlich von den hohen Widerständen der eingesetzten organischen Lösemittel aus und könnte durch höherleitfähige Kohlenstoffquellen minimiert werden, jedoch sollte dieser Aspekt der Prozesskontrolle auch weiterhin verfolgt werden. Denkbare Möglichkeiten bestehen anfänglich in der Umkonstruktion des Reaktionsgefäßes und im Einsatz eines leistungsfähigeren Temperiersystems.

Die entlang eines geometrisch vergleichsweise großen Bauteils realisierte Komplettbeschichtung stellt einen ersten Schritt fernab der bisher untersuchten Substratmaterialabmaße dar und sollte hinsichtlich der inhomogenen Schichtdickenverteilung und -zusammensetzung näher betrachtet werden. Entsprechende auf den Strömungseinfluss und/oder die Feldlinienverteilung zurückzuführende Rückschlüsse sollten untersucht werden. Hierfür

kann es sinnvoll sein den Versuchsaufbau umzubauen, um auch die Auswirkungen der sich während der Beschichtung ausbildenden Luftblase auszuarbeiten.

Darüber hinaus sollte ebenfalls der wissenschaftlich zunehmend fokussierte und technologisch interessante Bereich der zur Schichtbildung beitragenden Plasmaentladungen (nicht nur durch Abscheidebedingungen im Siedetemperaturbereich) durch Methoden der Plasmaanalytik experimentell erschlossen und der Einfluss auf die Schichtzusammensetzung konkretisiert werden.

8 Anhang

8.1 Hybridisierungstheorie des Kohlenstoffs

In diesem Abschnitt wird fundiertes Grundlagenwissen der den amorphen Kohlenstoffschichten zugrunde liegenden Kohlenstoffchemie unter eingrenzender Darstellung der entsprechenden Orbital- und Hybridisierungstheorie vermittelt.

Der Betrachtung wird die Quanten- oder Wellenmechanik zugrunde gelegt, welche „die verschiedenen Zustände (Wellenfunktionen) der sich um den Kern bewegenden Elektronen mathematisch durch angenäherte Lösungen der Schrödinger-Gleichung“ [Beyer 1998] beschreibt.

Im Periodensystem der Elemente befindet sich der Kohlenstoff in der vierten Hauptgruppe der zweiten Periode und verfügt demnach über sechs Elektronen, von denen vier Valenzelektronen mögliche Bindungen eingehen können.

Der zugrunde liegenden Theorie zu Folge verteilen beziehungsweise bewegen sich Elektronen in sogenannten Orbitalen. Orbitale sind räumliche Bereiche, „in denen sich ein Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit aufhält“ [Beyer 1998].

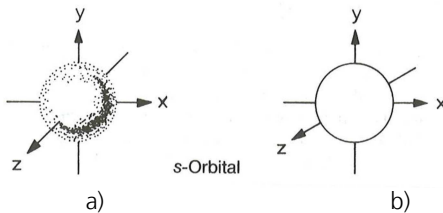


Abbildung 59: Kugelsymmetrische Form des s-Atomorbitals (a) räumlich und (b) im Schnitt dargestellte Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons) [Beyer 1998]

Beispielsweise formt das s-Orbital den Raum einer Kugel (Abbildung 59), während das p-Orbital aus zwei Orbitallappen in hantelförmiger Gestalt gebildet wird (Abbildung 60).

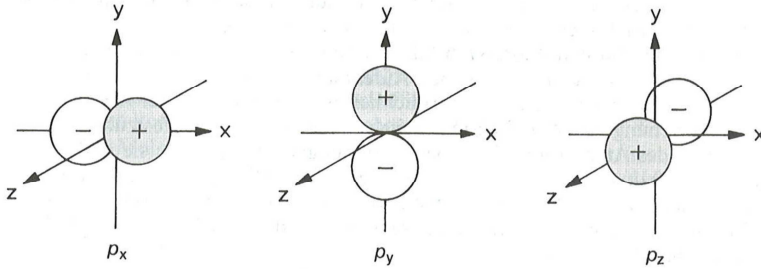


Abbildung 60: Achsialsymmetrische, hantelförmige Gestalt des p-Atomorbitals im Schnitt; die beiden unterschiedlichen Vorzeichen sind auf die Wellenfunktion zurückzuführen [Beyer 1998]

Die Orbitale eines Atoms „werden in der Reihenfolge ihrer Energie mit Elektronen besetzt“ [Beyer 1998]. Einen schematischen Überblick über den Zusammenhang der Energieniveaus der Orbitale eines Atoms liefert Abbildung 61.

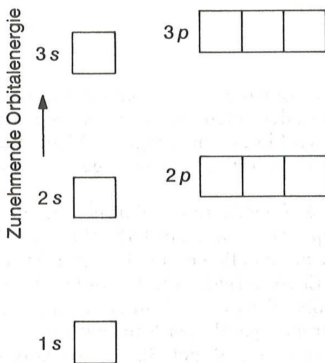


Abbildung 61: Ausschnitt der vergleichenden Darstellung der Atomorbitalenergieniveaus [Beyer 1998]

Es ist abzuleiten, dass das energieärmste Orbital 1s zuerst mit Elektronen besetzt wird und anschließend mit zunehmender Orbitalenergie die Orbitale 2s, 2p usw. folgen. Auf weiterführende Besetzungsregeln wird im Folgenden der Übersicht halber nicht weiter eingegangen, dies kann jedoch in [Beyer 1998] und [Holleman 1995] recherchiert und nachgelesen werden. Zudem setzt sich [Holleman 1995] auch vertieft mit der Quantenzahltheorie, unter deren Gesichtspunkt diverse Zusammenhänge und Bezeichnungen des wellenmechanischen Modells sowie der Orbitaltheorie ausführlich erklärt werden können, auseinander. An dieser Stelle sei lediglich erwähnt, dass die Ziffer vor dem Atomorbital als Hauptquantenzahl den Schalen im Bohrschen Atommodell beziehungsweise der Periode im Periodensystem entspricht. Die Elektronenkonfiguration (Elektronenverteilung auf Atomorbitale) resultiert für Kohlenstoff letztendlich in dem aus Tabelle 47 hergeleiteten Grundzustand. Jeder Pfeil versinnbildlicht ein Elektron und mit den zwei unterschiedlichen Pfeilrichtungen werden die beiden Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins repräsentiert. Numerisch findet sich die, das jeweilige Orbital besetzende Elektronenanzahl in der hochgestellten Ziffer wieder.

Tabelle 47: Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs (in Anlehnung an [Beyer 1998])

1. (K-) Schale s-Orbital	2. (L-) Schale			Grundzustand	
	s-Orbital	p-Orbital			
1 s	2 s	2 p _x	2 p _y	2 p _z	
↑ ↓	↑ ↓	↑	↑		1s ² 2s ² 2p ²

Beim p-Orbital werden im Schriftlaut die einzelnen Ausrichtungen (x, y und z) grundsätzlich nicht mehr unterschieden. Dementsprechend werden die die $p_{x,y,z}$ -Orbitale besetzenden Elektronen ebenfalls in ihrer Anzahl summiert dem p-Orbital als solches zugeordnet.

Da für die weitere Betrachtung lediglich die Elektronen der äußeren und in diesem Fall zweiten Schale von Interesse sind, wird auf die Darstellung der Besetzung der ersten Schale ($1s^2$) verzichtet und diese auf $2s^2 2p^2$ reduziert. Aus der Elektronenkonfiguration der äußeren Schale ließe sich im Grunde ableiten, dass der Kohlenstoff bevorzugt zweibindig vorliegt [Krüger 2007] beziehungsweise die Elektronen, die sich in den beiden p-Orbitalen befinden stabilere Bindungen eingehen, da das p-Orbital einen „stärker gerichteten Charakter“ [Beyer 1998] als das s-Orbital besitzt. „Tatsächlich ist der Kohlenstoff in den allermeisten seiner Verbindungen vierbindig“ [Krüger 2007] realisiert und bildet darüber hinaus „vier völlig gleichwertige“ [Beyer 1998] Bindungen.

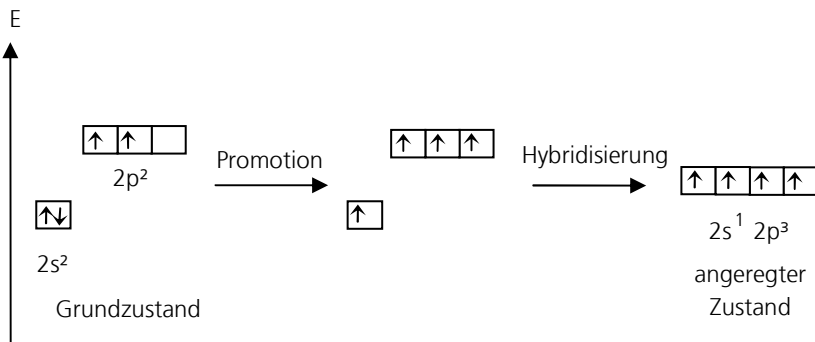


Abbildung 62: Hybridisierungsmodell des Kohlenstoffs anhand der Darstellung des Übergangs in den sp^3 -Hybridzustand (in Anlehnung an [Krüger 2007, Beyer 1998, Holleman 1995])

Dies lässt sich anhand des Hybridisierungsmodells (Abbildung 62) erklären, wobei – vereinfacht ausgedrückt – durch die Kombination der Atomorbitale entsprechende Hybridorbitale mit neuer Geometrie entstehen. Im Beispielfall führt die Kombination des s-Atomorbitals mit den drei p-Atomorbitalen zur Ausbildung eines sp^3 -Hybriden. Dieser besteht dann aus vier äquivalent hybridisierten Orbitalen [Krüger 2007], welche sich gemäß Abbildung 63 a) im Winkel von 109° tetraedrisch zueinander ausrichten. Ergänzend sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Ausrichtung der Hybridorbitale nicht auf die Tatsache der Hybridisierung an sich zurückzuführen ist, sondern auf eine als Elektronenkorrelation bezeichnete Theorie [Beyer 1998].

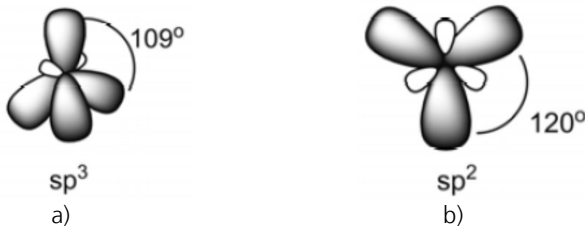


Abbildung 63: a) sp^3 - und b) sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs [Krüger 2007]

Daneben kann ein sp^2 -Hybride mit drei gleichartig hybridisierten Orbitalen entstehen, wenn das s-Orbital mit nur zwei der drei p-Orbitale kombiniert wird, vorstellbar wie in Abbildung 64 schematisch dargestellt. Es resultiert eine trigonal planare Ausrichtung, bei der die drei Hybridorbitale im Abstand von 120° zueinander positioniert sind (Abbildung 63 b) und Abbildung 64).

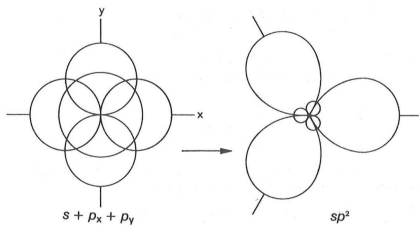


Abbildung 64: Ausbildung der sp^2 -Hybridisierung aus der Kombination des s-Orbitals mit dem p_x - und p_y -Orbital [Beyer 1998]

Senkrecht auf dieser Ebene steht das an der sp^2 -Hybridisierung unbeteiligte dritte p-Orbital (Abbildung 65), dessen Auswirkung bei der Bindungsbetrachtung diskutiert wird.

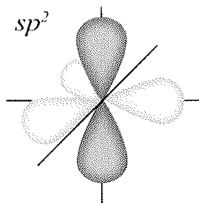


Abbildung 65: sp^2 -Hybridorbitale des Kohlenstoffs (helle Hybridorbitale) mit der zusätzlichen Darstellung des an der Hybridisierung unbeteiligten p-Orbitals (dunkel) [Makowski 2008]

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass daneben noch die Möglichkeit zur Ausbildung eines sp -Hybriden besteht. Auf eine dahingehend detaillierte Ausführung wird allerdings verzichtet, da dies keinen nennenswerten Beitrag vor dem Hintergrund der amorphen Kohlenstoffschichten leistet.

Einer Atombindung (kovalente Bindung) ist die „Vereinigung je eines einsamen Elektrons zweier Atome zu einem Elektronenpaar, ohne dass das einzelne Elektron seinen jeweiligen Atomverband verlässt“ [Beyer 1998]. Im Fall der quantenmechani-

schen Betrachtung kommt die Zusammenführung zu einem die Bindung ausbildenden Elektronenpaar zu Stande, indem sich die beiden beteiligten Atomorbitale – mit ihrem jeweils darin befindlichen Elektron – zu einem Molekülorbital überlappen, welches das Elektronenpaar beinhaltet. „Eine chemische Bindung ist demnach als Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen mit gegenseitiger Überlappung zu definieren“ [Beyer 1998]. Bei den in den amorphen Kohlenstoffschichten aufkommenden Bindungen handelt es sich um sowohl σ - als auch π -Bindungen. „Bindungen, bei denen die Molekülorbitale rotationssymmetrisch um die Kernverbindungsline liegen, werden als σ -Bindungen bezeichnet“ [Beyer 1998]. So weisen sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome untereinander diesen Bindungscharakter auf. Bei der Bindung von zwei sp^2 -Hybriden miteinander bildet sich neben der auf derselben Bindungsachse liegenden Bindung (σ -Bindung) eine weitere sogenannte π -Bindung aus. Diese resultiert aus der Überlappung der jeweils dritten, nicht an der sp^2 -Hybridisierung beteiligten p-Orbitale ober- und unterhalb der Bindungsachse.

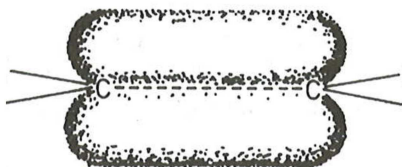


Abbildung 66: Die bei der Bindung von zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und aus der Überlappung der an der Hybridisierung unbeteiligten p-Orbitale resultierende Elektronenverteilung der π -Bindung ober- und unterhalb der gestrichelt dargestellten σ -Bindungsachse [Beyer 1998]

Da die enthaltenen Elektronen innerhalb dieser Bindung delokalisiert und damit frei beweglich sind, ergibt sich eine entsprechend in Abbildung 66 veranschaulichte Elektronenverteilung, die die Begrifflichkeit einer π -Elektronenwolke begründet.

Zur Darstellung der in amorphen Kohlenstoffschichten infolge der sp^2 - und sp^3 -Hybridisierungen resultierenden Bindungsarten, Strukturmerkmale und Eigenschaften, werden diese folgend differenziert anhand der relevanten allotropen Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Diamant betrachtet.

8.1.1 Graphit

Das Kristallgitter des Graphits setzt sich aus mehreren parallel übereinander gelagerten Kohlenstoffschichten (Graphenlagen) zusammen (Abbildung 67). Auf die Darstellung der zweiten Idealform im rhomboedrischen Kristallsystem (beta-Graphit, ABCA-Schichtenfolge) sowie auf die Ausführung diverser Realformen [Krüger 2007] wird verzichtet.

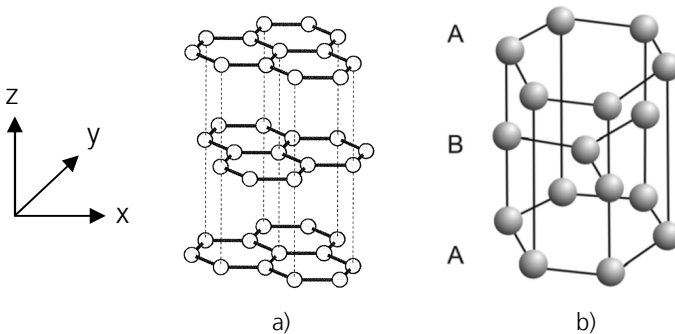


Abbildung 67: Hexagonale Kristallstruktur des Graphits (nach a) [VDI 2840-2009] und b) [Krüger 2007]) entsprechend der vorherrschenden Schichtenfolge ABA

Die in einem Abstand von 335,4 pm aufeinander gestapelten Graphenlagen werden nur durch leichte van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Unter anderem ist dies dafür verantwortlich, dass benachbarte Graphenschichten unter Einwirken äußerer Kräfte parallel gegeneinander verschoben werden können [Krüger 2007]. Darin begründet sich auch die Gleit- beziehungsweise Schmiereigenschaft des Graphits.

Innerhalb einer Graphenlage sind die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet (hexagonales Kristallsystem). Die Ursache dafür ist in der entsprechenden Hybridisierung der Kohlenstoffatome zu finden: diese liegen im Graphit in sp^2 -hybridisierter Form vor. Dies führt dazu, dass sich drei Hybridorbitale in einer Ebene symmetrisch zueinander orientieren (120°) und somit eine trigonal planare Ausrichtung resultiert. Bilden nun, wie hier innerhalb der Graphenlagen, mehrere entsprechend hybridisierte Kohlenstoffatome kovalente Bindungen miteinander aus, so führt das letztendlich zu dem beschriebenen hexagonalen Aufbau. Hinsichtlich der Tatsache, dass das Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen besitzt, im vorliegenden Fall aufgrund der sp^2 -Hybridisierung allerdings nur drei davon stabile σ -Bindungen (Bindungsabstand: 141,5 pm) eingehen, verbleibt jeweils ein Valenzelektron im nicht an der Hybridisierung beteiligten dritten p-Orbital ungebunden. Infolge dessen bauen die jeweils freien Elektronen ein delokalisiertes π -Elektronensystem auf, welches sich „wie ein zweidimensionales Elektronengas“ über die gesamte Ebene hinweg erstreckt [Krüger 2007].

Innerhalb des Graphits ergibt sich die Notwendigkeit einer richtungsabhängigen Eigenschaftsbetrachtung (Anisotropie), je nach Blickwinkel innerhalb der xy-Ebene oder entlang der z-Achse.

Dies betrifft insbesondere die elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften [Krüger 2007]. Beispielsweise resultiert parallel zu den Graphenlagen (xy-Ebenen) aufgrund der delokalisierten π -Elektronenwolke eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, wohingegen Graphit sich entlang der z-Achse eher wie ein Isolator verhält. Weitere relevante Eigenschaften sind in Tabelle 48 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 48: Eigenschaften von Graphit (in Anlehnung an [Krüger 2007])

Eigenschaft	Graphit (thermodynamisch stabilste Form des C)	
	parallel zu den Graphenlagen (xy-Ebenen)	senkrecht zu den Flächen (z-Achse)
Standardbildungsenthalpie	0 kJ/mol	
Dichte	1,5 bis 2,26 g/cm ³ (idealer Graphit)	
molare Wärmekapazität bei RT	0,126 J/(mol·K) in einem relativ ungestörten Gitter; bei Defekten: höher	
Bandlücke	0 eV	
Reflexionsvermögen	1 bis 50 % (wellenlängenabhängig)	
Brechungsindex	2,15 bei 546 nm	1,81 bei 546 nm
spezifischer elektr. Widerstand	0,4 bis 0,5 · 10 ⁻⁴ Ω·cm bzw. 0,4 bis 0,5 · 10 ⁻⁶ Ω·m	0,2 bis 1 Ω·cm bzw. 0,2 bis 1 · 10 ⁻² Ω·m
Wärmeleitfähigkeit bei RT	4,19 W/(K·cm) bzw. 419 W/(K·m)	-
Härte	1 Mohs	4,5 Mohs
E-Modul	18,77 · 10 ⁵ N/cm ² bzw. 18,77 GPa	5,24 · 10 ⁵ N/cm ² bzw. 5,24 GPa
Zugfestigkeit	-	um den Faktor 2,5 höher als parallel

8.1.2 Diamant

Diamant kristallisiert zumeist im kubischen System, wobei die Elementarzelle dann als sich zwei durchdringende kubisch flächenzentrierte Gitter, die entlang der Raumdiagonale der Elementarzelle gegeneinander verschoben sind [Krüger 2007] verstanden werden kann.

Da sich die Kohlenstoffatome innerhalb der Diamantmodifikation im sp^3 -hybridisierten Zustand befinden, richten sich in Zusammenhang damit vier Hybridorbitale in gleichem Winkel zueinander ($109,5^\circ$) aus. Diese Konstellation wird auch als tetraedrische Ausrichtung der Hybridorbitale bezeichnet, wobei alle vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs gebunden werden können. Durch die Orbitalüberlappung entsprechend gleichartig hybridisierter Kohlenstoffatome resultiert das Kristallgitter des Diamanten (Abbildung 68), in dem die Bindungslängen der ausgebildeten kovalenten σ -Bindungen 154,45 pm betragen [Krüger 2007].

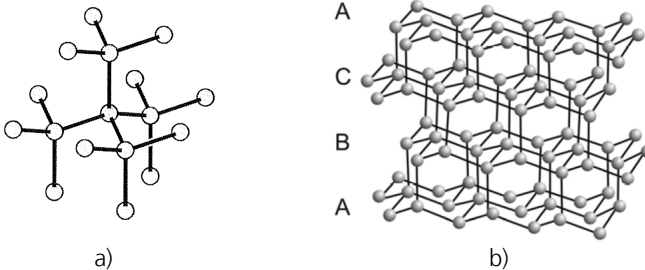


Abbildung 68: Kristallgitter des kubischen Diamanten (nach a) [VDI 2840-2009] und b) [Krüger 2007]) entsprechend der vorherrschenden Schichtenfolge ABCA

Auf die Darstellung der zweiten, selten vorkommenden Kristallform im hexagonalen Kristallsystem (Lonsdaleit, ABA-Schichten-

folge) sowie auf spezifizierte Einteilungen [Krüger 2007] wird verzichtet. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass Diamant stets einen geringen sp^2 -Anteil aufweist, da die Korngrenzen überwiegend aus entsprechend hybridisiertem Kohlenstoff bestehen [VDI 2840-2009].

Aufgrund einer sehr hohen Bindungsenergie, welche bedingt durch die Tetraederanordnung der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome zudem in alle Raumrichtungen wirkt [VDI 2840-2009], resultiert für Diamant die höchste bei natürlichen Materialien jemals gemessene Härte [Krüger 2007]. Weitere relevante Eigenschaften sind in Tabelle 49 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 49: Eigenschaften von Diamant (in Anlehnung an [Krüger 2007])

Eigenschaft	Diamant (metastabiler Zustand)
Standardbildungsenthalpie	1,9 kJ/mol
Dichte	3,514 g/cm ³
molare Wärmekapazität bei RT	6,12 J/(mol·K)
Bandlücke	5,5 eV (defektfrei)
Reflexionsvermögen	30 - 60 % (wellenlängenabhängig)
Brechungsindex	2,43 bei 546 nm 2,54 bei 300 nm 2,7 bei 270 nm
spezif. elektr. Widerstand	10^{14} bis $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ bzw. 10^{12} bis $10^{13} \Omega \cdot \text{m}$
Wärmeleitfähigkeit bei RT	20 W/(K·cm) bzw. 2000 W/(K·m)
Härte	10 Mohs
E-Modul	1000 GPa
Zugfestigkeit	-

8.2 Tabellarische Ausführungen zum Stand der Technik (ohne Anspruch auf Vollständigkeit, Stand: 08/2012)

Tabelle 50: Darstellung der Veröffentlichungen im zeitlichen Verlauf; unterteilt in Forschungsgruppen (römische Zahlen) innerhalb der Länder (Australien-AUS, Brasilien-BR, China-CN, Deutschland-D, Frankreich-F, Indien-IND, Italien-IT, Japan-JP, Russland-RU, Singapur-SGP, Taiwan-TW, Vereinigte Staaten-US, Weißrussland-BY)

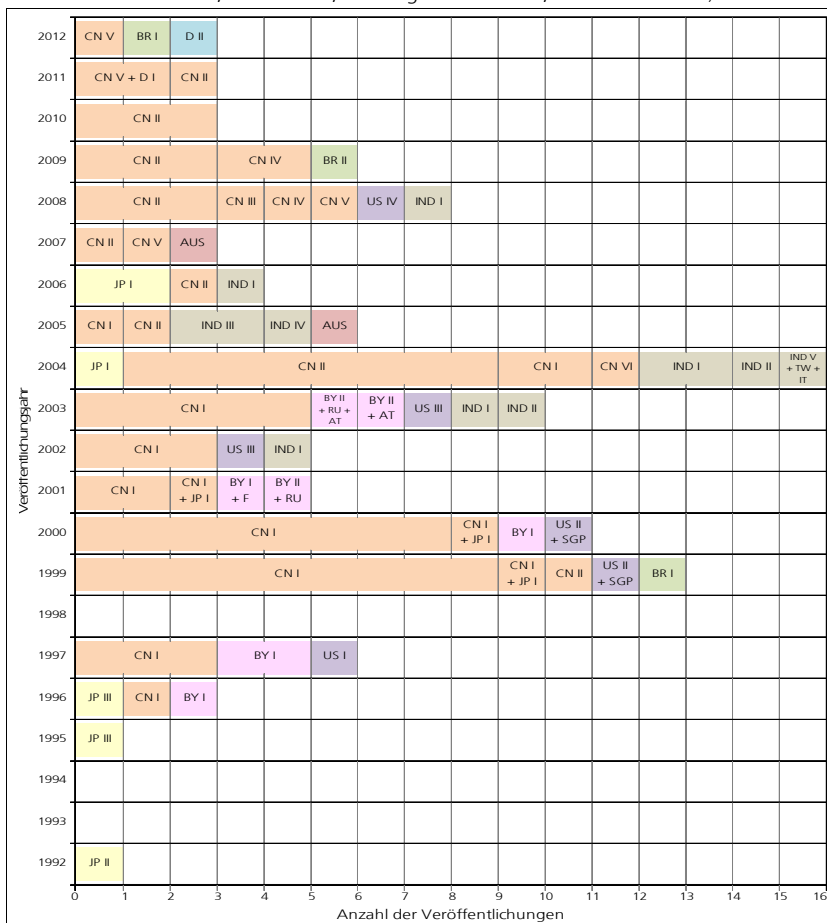


Tabelle 51: Übersicht der Forschungsgruppen und ihren Veröffentlichungen

Forschungsgruppe	Forscher	Veröffentlichungen
JP I	M. Iida, H. Kiyota, M. Yoshimura	[Yasumori 2004, Watanabe 2006, Kiyota 2006]
JP II	Y. Namba	[Namba 1992]
JP III	T. Suzuki	[Suzuki 1995, Suzuki 1996]
CN I	H. Wang, M.-R. Shen, H.-S. Zhu, D. Guo	[Wang 1996, Wang 1997a+b, Shen 1997, Jiu 1999a-c, Fu 1999a-c, Shen 1999, Xu 1999, Cai 1999, Fu 2000a+b, Cai 2000a+b, Cao 2000a+b, Guo 2000a+b, Guo 2001, Jiu 2001, Jiu 2002, Guo 2002, Cao 2002, Zhang 2003a+b, Lim 2003, Zhu 2003, Li 2003, Li 2004a+b, He 2005]
CN I + JP I	H. Wang, H.-S. Zhu, H. Kiyota, M. Iida	[Kiyota 1999, Wang 2000, Wang 2001]
CN II	W. Liu, X. Yan, T. Xu, G. Chen, Q. Xue, L. Huang, J. Zhang	[Sun 1999a, Yan 2004a-e, Jiang 2004a-c, Yan 2005, Huang 2006, Chen 2007, Wan 2008, Zhang 2008, Hu 2008, Wan 2009a+b, Yu 2009, Wan 2010, Yu 2010, Yang 2010b, Huang 2011]
CN III	Q.F. Zeng	[Zeng 2008]
CN IV	R.S. Li	[Li 2008, Li 2009a+b]
CN V	G. Zhang, Y.Y. He	[Du 2007, He 2008, Li 2012]
CN V + D I	Y.Y. He	[He 2011a+b]
CN VI	F. Shen	[Shen 2004]
BY I	V.P. Novikov, V.P. Dymont	[Novikov 1996, Novikov 1997a+b, Dymont 2000]
BY I + F	V.P. Novikov	[Aublanc 2001]
BY II + RU	A. Kulak	[Shevchenko 2001]
BY II + AT		[Kulak 2003a]
BY II + RU + AT		[Kulak 2003b]
US I	S.E. Kwiatek	[Kwiatek 1997]
US II + SGP	Y. Sun	[Sun 1999b, Sun 2000]
US III	M. Chen	[Chen 2002, Chen 2003]
US IV	A.H.C. Sirk	[Sirk 2008]
BR I	A.C. Peterlevitz, V. Baranauskas	[Tosin 1999, Tsukada 2012]
BR II	T. Manhabosco	[Manhabosco 2008]
IND I	A.K. Pal	[Roy 2002, Gupta 2003, Gupta 2004a+b, Hussain 2006, Paul 2008]
IND II	S. Kundoo	[Kundoo 2003, Kundoo 2004]
IND III	K. Sreejith	[Sreejith 2005a+b]
IND IV	M. Roy	[Roy 2005]
IND V + TW + IT	S.C. Ray	[Ray 2004]
AUS	T. Paulmier	[Izake 2005, Paulmier 2007]
D II	K. Altay	[Altay 2012]

Tabelle 52: Abscheidungen aus N,N-Dimethylformamid

C-Quelle: N,N-DIMETHYLFORMAMID (DMF)					
Substratmaterial	Gegenelektrodenmaterial	Abscheidetemperatur [°C]	Spannung [V]	Elektrodenabstand [mm]	Literaturnachweis
Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	50	1600	10	[He 2005]
		80	1000, 2000, 3000, 5000	20	[Yasumori 2004]
		70, 60, 50, 40	2000		
		60	400, 800, 1200, 1600, 2000	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
		60, 40, 25	0 - 2000	4	[Guo 2000a]
		25	0 - 2000	2, 4, 6	
	RT	600 - 1600, 1000	4	[Guo 2002]	
Platin (Anode)	50	1400	6	[Hu 2008]	
Silicium (Kathode, Anode)	Graphit (Anode, Kathode)	60	2800	10	[Wang 2000]
leitendes Glas (Kathode)	Graphit (Anode)	60	1000	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
leitendes Glas (Kathode) -> ITO-beschichtet		50	1600	10	[He 2005]
		RT	2000	7	[Cao 2000a, Fu 2000a]
			400, 600, *800*, 1000, 1200, 1400, 1600	4	[Cai 2000a, *Jiu 1999a*]
		600 - 1600, 1000	4	[Guo 2002]	
Titan (Grade 1, Kathode)	Graphit (Anode)	25	1200	4	[Manhabosco 2009]
Aluminium (Kathode)	Graphit (Anode)	60	800 - 1800	6	[Li 2009b]
		RT + 20 °C	600, 1000	4	[Cai 1999]
			600, 800, 1000	4	[Guo 2001]
		RT	600 - 1600, 1000	4	[Guo 2002]

Tabelle 53: Abscheidungen aus Acetonitril

C-Quelle: ACETONITRIL					
Substratmaterial	Gegenelektrodenmaterial	Abscheidetemperatur [°C]	Spannung [V]	Elektrodenabstand [mm]	Literaturnachweis
Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	60	400, 800, 1200, 1600, 2000	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
			1600	7	[Jiang 2004a]
		50	1600	10	[He 2005]
		RT	600 - 1600	4	[Guo 2002]
Silicium (Anode)	Graphit (Kathode)	55	1200	8	[Yu 2009]
		50	1500	7	[Fu 1999a]
		< 50	1000 - 1500	7 - 10	[Cao 2000b]
			200 - 1000	2 - 3	[Sun 1999a]
		150, 250, 350, 450	2	[Sreejith 2005a]	
Silicium (Kathode, Anode)	Silicium (Anode, Kathode)	50	1500	7	[Fu 1999b]
leitendes Glas (Kathode)	Graphit (Anode)	60	1000	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
leitendes Glas (Kathode) -> ITO-beschichtet		50	1600	10	[He 2005]
		RT	2000	7	[Cao 2000a, Fu 2000a]
			600, 800, 1000, 1600	4	[Guo 2000b]
			600 - 1600	4	[Guo 2002]
			400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600	4	[Cai 2000a]
Titan (Grade 1, Kathode)	Graphit (Anode)	25	1200	4	[Manhabosco 2009]
Aluminium (Kathode)	Graphit (Anode)	RT + 20 °C	600, 800, 1000	4	[Cai 2000b, Guo 2001]
		RT	600 - 1600, 1000	4	[Guo 2002]
C-Quelle: ACETONITRIL - Wasser					
Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	50	200	7	[Zhang 2008]

Tabelle 54: Abscheidungen aus Methanol

C-Quelle: METHANOL					
Substratmaterial	Gegenelektrodenmaterial	Abscheidetemperatur [°C]	Spannung [V]	Elektrodenabstand [mm]	Literaturnachweis
Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	60 +, 50 +	1200, 1600, 2000, 2400	10	[Wang 1996]
		60	400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
			400, 800, 1200, 1600, *2000*, 2400	10	[Wang 1997a, *Kiyota 1999*]
			1000	10	[Wang 1997b]
			1000	3, 6, 9	[He 2011a]
			60 *+/- 2*	1600	6
		55 - 60	1200	7	[Wan 2009b]
		50 - 60	1500	9	[Tosin 1999]
			800	7	[Wan 2010]
		50 +/- 2	800, *1200*, 1600	6	[Yan 2004b, *Yan 2004c*]
		50 +/- 5	1600	10	[Yan 2004d]
		50	1600	10	[He 2005]
			1200	7	[Chen 2007]
	45 - 50	1200	6	[Wan 2009a]	
	20 - 60 (2-5 Schritte)	1600	15	[Lim 2003]	
	RT	600 - 1600	4	[Guo 2002]	
			4	[Jiu 1999b]	
		1000	4	[Jiu 2001]	
	Platin (Anode)	55 +/- 2	1200	8	[Huang 2011]
		60 - 70	1500	9	[He 2008]
50		1600	10	[Yang 2010]	
45 - 50		1200	6	[Wan 2008]	
Silicium		65	1650		[Shen 1997]
beschichtetes (Ti, Al, Cr, Fe, Ni) Silicium (Kathode)	Kohlenstoff (Anode)	60	2000	10	[Kiyota 2006]
leitendes Glas (Kathode)	Graphit (Anode)	60	1000	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
leitendes Glas (Kathode) -> ITO-beschichtet		60	1600	10	[Jiu 1999c]
		50	1600	10	[He 2005]
		RT	2000	7	[Cao 2000a, Fu 2000a]
			400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600	4	[Cai 2000a]
	600 - 1600	4	[Guo 2002]		
Titan (Kathode)	Kohlenstoff (Anode)	62	1650	9	[Shen 2004]
Titan (Anode)	Platin (Kathode)	RT	200, 400, 800, 1200, 1600, 2000	9	[Li 2012]
Aluminium (Kathode)	Graphit (Anode)	50	800, 1000, 1200, 1400	7	[Li 2009a]
		RT + 20 °C	600, 800, 1000	4	[Guo 2001]
		RT	600 - 1600, 1000	4	[Guo 2002]
GCr15-Stahl (Kathode)	Graphit (Anode)	? -> konstant	1600	8	[Zeng 2008]
SS-304 (WNR. 1.4301) blank und SnO2-beschichtet (Kathode)		RT	1000	4	[Roy 2005]
stainless steel		60			[Du 2007]
316L stainless steel (WNR. 1.4404) (Kathode)	Platin (Anode)	60 - 70	1500	9	[He 2008]
C-Quelle: METHANOL - Campher (5g/l)					
Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	77	1000	7	[Kundoo 2004]
C-Quelle: METHANOL - Wasser					
Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	60	1000	3, 6, 9	[He 2011a]
316L stainless steel (WNR. 1.4404) (Kathode)	Platin (Anode)	60 - 70	1500	9	[He 2008]

Tabelle 55: Abscheidungen aus Ethanol

C-Quelle: ETHANOL					
Substratmaterial	Gegenelektrodenmaterial	Abscheidetemperatur [°C]	Spannung [V]	Elektrodenabstand [mm]	Literaturnachweis
Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	60	400, 800, 1200,1600, 2000, 2400	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
			400, 800, 1200,1600, 2000, 2400	10	[Wang 1997a]
			1000	6	[He 2011a]
		RT, 50	1000	7	[Fu 2000b]
	Kohlenstoff (Anode)	40 - 70	200 - 1200	5	[Namba 1992]
	Platin (Anode)	60	800, *400*	5	[Sun 2000, *Sun 1999b*]
	Wolfram-Draht (Anode)	Start: 22,5 nach ~ 900 s: 75	2000	2	[Wang 2001]
Silicium (Anode laut Text, Kathode laut Zeichnung)	Graphit (Kathode laut Text, Anode laut Zeichnung)	RT	80, 150, 300	1	[Sreejith 2005b]
Silicium	Wofram-Nadel (Anode)	RT		x * 100 µ	[Watanabe 2006]
B-dotiertes Silicium (Kathode)	Graphit-Stab (Anode)	20	1000, 1250, 1750, 1850	38	[Kwiatek 1997]
		44	1000, 2000		
		52	1000		
	Platin-Draht (Anode)	47	1220		
	Palladium-Draht (Anode)	20	610		
		49	2000		
leitendes Glas (Kathode)	Graphit (Anode)	60	1000	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
		RT	2000	7	[Cao 2000a, Fu 2000a]
C-Quelle: ETHANOL - Wasser					
Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	60	1000	6	[He 2011a]
	Silicium (Anode)	RT + T-Zunahme	80 - 300	25	[Tsukada 2012]
Wofram-Draht sowie - Blech (Kathode)	Wofram-, Platin- oder Kohlenstoff-Draht (Anode)	Ausgang: RT; keine T-Kontrolle	200 - 1000	25	[Suzuki 1996]
C-Quelle: ETHANOL + Phosphatpuffer + Kaliumchlorid					
Kupfer, Aluminium, Titan (Kathode)	Graphit (Anode)	70	900 - 1200	18,5	[Paulmier 2007]
Kupfer, Aluminium, Titan (Kathode)	Eisen, Aluminium, Graphit (Anode)	76	800, 810, 850, 920, 950	20	[Izake 2005]

Tabelle 56: Abscheidungen aus anderen Kohlenstoffquellen

C-Quelle	Substratmaterial	RESTLICHE C-QUELLEN				Literaturnachweis
		Gegenelektrodenmaterial	Abscheidetemperatur [°C]	Spannung [V]	Elektrodenabstand [mm]	
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Aluminium (Kathode)	Graphit (Anode)	75	150	7	[Jiang 2004b]
	Silicium (Kathode)					[Jiang 2004c]
DMSO + Methanol	GCr15-Stahl (Kathode)		? -> konstant	1600	8	[Zeng 2008]
	Edelstahl EN 1.4301 (Anode)	Edelstahl EN 1.4301 (Kathode)	?	1200	6	[Kulak 2003a]
Lithium-Acetylid in DMSO	Edelstahl EN 1.4301 oder Nickel (Anode)		RT			[Kulak 2003b]
	Pt-beschichtetes Silicium (Anode)	Pt-beschichtetes Silicium (Kathode)				[Shevchenko 2001]
	Gold (Anode)	Platin-Folie (Kathode)	RT			[Sirik 2008]
Aceton	Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)		1000	6	[He 2011a]
Aceton - Wasser		Platin (Anode)		900		[He 2011a, He 2011b]
		Kupfer (Anode)				
		stainless steel (Anode)				
Isopropanol	Edelstahl (Kathode)	Graphit (Anode)	60	1000	24,5 + 6 3, 6, 9	[He 2011a]
				400, 600, 800, 1000 5000, 10000, 15000, 20000	6	
		Platin (Anode)		1000		
Ethylenglykol, Glycerin	Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	60	400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400	4	[Zhu 2003, Jiu 2002]
Aceton, Isopropanol, Tetrahydrofuran, Ethylenglykol, Glycerin					10	[Wang 1997a]
Aceton, Isopropanol, Tetrahydrofuran						
Ethylenglykol-Wasser					Kohlenstoff	0 - 150
Nitromethan, Nitroethan	leitendes Glas (Kathode)	Graphit (Anode)	RT	2000	7	[Fu 2000a]
Essigsäure-Wasser	leitendes Glas (Kathode) -> SnO2-beschichtet	Graphit (Anode)	30 und 85	1000, 2000, 2500	7	[Roy 2002]
			85	0 - 20	7	[Roy 2003]
			85	2, 1	7	[Gupta 2003]
			85	2,13 / 3,3 / 4,26	7	[Gupta 2004a]
			26, 85	2,14	7	[Paul 2008]
Ammoniumacetat in Essigsäure	B-dotiertes Silicium	B-dotiertes Silicium	70 - 75	60	3	[Aublanc 2001]
Ameisensäure-Wasser	leitendes Glas (Kathode) -> SnO2-beschichtet	Graphit (Anode)	27, 87	2,13 / 4,26 / 6,39	7	[Gupta 2004b]
Acetylen in flüssigem Ammoniak	Ni		-40	10		[Dymont 2000]
	Nickel-Folie (Anode)	Platin-Folie (Kathode)	-60 - -40	1,4 - 6		[Chen 2003]
	Ni, Graphit (Anode)		-70 - -33	2 - 5		[Novikov 1997a]
	Ni, Cu, Co, Mo, Messing, Eisen, SS (Anode)	Ni-Cr und Pt (Kathode)	-72 - -37	< 10	4, 5, 8 -14	[Chen 2002]
	Ni, Mo, Messing, SS (Kathode)	Ni-Cr (Anode)	-70 - -45	30	7,5 / 6 / 5 / 3	
	Ni, Co, Fe (Anode)	Ni, Co, Fe (Kathode)		2 - 5		[Novikov 1997b]
	Gold (Anode)	Platin-Folie	-33			[Sirik 2008]
			-55	2,5 - 5		[Novikov 1996]
1/2 NaCl + 1/2 alpha- und beta-Pinenen in Hexan	Si (Anode)	Graphit-Stab (Kathode)	25 - 35	I = 4 - 6 mA (galvanostatisch)	7	[Ray 2004]

Tabelle 57: Abscheidungen dotierter amorpher Kohlenstoffschichten I

Zusatz	Substratmaterial	Gegenelektrodenmaterial	Abscheidetemperatur [°C]	Spannung [V]	Elektrodenabstand [mm]	Literaturnachweis	
C-Quelle: N,N-DIMETHYLFORMAMID (DMF)							
+ mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen	Silicium (Kathode)	Platin (Anode)	50	1400	6	[Hu 2008]	
C-Quelle: ACETONITRIL							
+ Ru ₃ (CO) ₁₂	Silicium (Anode)	Graphit (Kathode)	55	1200	8	[Yu 2009]	
+ Cyanurchlorid und Melamin			25	1200	7	[Li 2004a, Li 2004b]	
+ [Cu(CH ₃ CN) ₄]ClO ₄			60	1600	7	[Jiang 2004a]	
C-Quelle: METHANOL							
+ Kohlenstoffdisulfid	Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	77	1000	7	[Kundoo 2004]	
+ Kohlen säure diamid (Harnstoff)			Kohlenstoff (Anode)	60 +/- 2*	800	6	[Kundoo 2003, Kundoo 2004]
				60	600	4	[Yan 2004a, Yan 2004e, *Yan 2005*]
+ Ammoniakgas		Kohlenstoff (Anode)	60	500	8	[Li 2008]	
+ flüssiges Ammoniak			60	1000	8	[Xu 1999]	
+ Gold-Nanopartikel			40	500	8	[Shen 1999]	
+ Dimethyldiethoxysilan		Graphit (Anode)	50	1200	7	[Chen 2007]	
+ Eisen(III)-2,4-Pentandionat			50 +/- 2	1200	6	[Yan 2004c]	
+ Thiophen			55 - 60	1200	7	[Wan 2009b]	
+ Triphenylphosphan (PPh ₃)			50 - 60	800	7	[Wan 2010]	
+ Wolframtrioxid-Nanopartikel		Platin (Anode)	45 - 50	800	6	[Wan 2008]	
+ PDDA-modifizierte GNS			55 +/- 2	1200	8	[Wan 2009a]	
+ C ₆₀ (NH ₄) ₂ CNClN ₄		Silicium (Anode)	Platin (Kathode)	50	1600	10	[Huang 2011]
+ C ₆₀ (NH ₄) ₂ CNClN ₄		Silicium (Anode)	Platin (Kathode)	55	600	8	[Yang 2010]
C-Quelle: ETHANOL							
+ Dicyandiamid	Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	RT, 50	1000	7	[Fu 2000b]	

Tabelle 58: Abscheidungen dotierter amorpher Kohlenstoffschichten II

RESTLICHE C-QUELLEN						
C-Quelle	Substratmaterial	Gegenelektrodenmaterial	Abscheidetemperatur [°C]	Spannung [V]	Elektrodenabstand [mm]	Literaturnachweis
DMSO + [Cu(CH ₃ CN) ₄]ClO ₄ /CH ₃ CN	Silicium (Kathode)	Graphit (Anode)	70	150	7	[Huang 2006]
Aceton + Dicyandiamid	Silicium (Anode)	Graphit (Kathode)	< 50	1000 - 1500	7 bzw. 10	[Cao 2000b]
	Silicium (Anode, Kathode)	Graphit (Kathode, Anode)	50	1000		[Fu 1999c]
	leitendes Glas (Kathode) -> ITO-beschichtet	Graphit (Anode)	RT	0 - 4000	max. 10, min. 7	[Cao 2002]
			RT	1000 - 2000	7	[Zhang 2003a]
			RT	0 - 4000	max. 10, min. 7	[Cao 2002]
			divers (RT - 54)	1000 - 2000	7	[Zhang 2003a]
divers (RT - 54)	divers (800 - 1300)	7	[Zhang 2003b]			
Aceton + Cyanurtrichlorid und Melamin	Si (Kathode)		25	1200	7	[Li 2003]
Essigsäure-Wasser + Silbernanopartikel mittels Silberacetat	leitendes Glas (Kathode) -> SnO ₂ -beschichtet	Graphit (Anode)	27	1,5 / 2,4 / 3	7	[Hussain 2006]
Acrylnitril	Silicium (Anode, Kathode)	Graphit (Kathode, Anode)	60	2800	10	[Wang 2000]

8.3 Vertiefung zur Raman-Spektroskopie

Dieser Abschnitt dient als Ergänzung zu der unter Abschnitt 5 beschriebenen Darstellung zur Raman-Spektroskopie. Nach Vorstellung des Funktionsprinzips wird folgend detailliert auf weitere, insbesondere auf die Single-Wellenlängen Raman-Spektroskopie beruhenden Auswertemethoden eingegangen. Da die von der Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH durchgeführten Probenmessungen mit dem Infrarotlaser keine auswertbaren Raman-Spektren lieferten, beziehen sich weiterführende Darstellungen auch lediglich auf Resultate unter Einsatz von Wellenlängen im sichtbaren und ultravioletten Bereich. An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, dass die den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten zugrunde liegende Vermessung und Auswertung über die Multi-Wellenlängen Raman-Spektroskopie entsprechend Abschnitt 5 erfolgte. Dennoch wurden die Proben hierfür auch separat mit dem sichtbaren sowie UV-Laser vermessen, weshalb die auf die jeweilige Wellenlänge anwendbare Analyse- und Auswertemethodik hier der Vollständigkeit halber aufgeführt wird. Zudem wird die Single-Wellenlängen Raman-Spektroskopie ungeachtet der Tatsache, dass diese Vorgehensweise als Grundlage von aussagekräftigen und verlässlichen Analyse- und Auswertemethoden seit 2005 nicht mehr Stand der Technik ist, dennoch gängig zur strukturellen Einordnung von amorphen Kohlenstoffschichten verwendet. Nicht zuletzt aus diesem Grund wird ein dahingehend fundiertes Hintergrundwissen aufgebaut.

Das Verfahren der Raman-Spektroskopie beruht auf der Streuung von monochromatischem und üblicherweise Laserlicht an

Molekülen im Festkörper [Dippel 2012, Spieß 1999]. Ein Großteil dieses Lichts (99,99 %) durchstrahlt die Probe, wohingegen ein geringer Anteil der Lichtquanten an den Molekülen elastisch sowie ein noch geringerer Anteil unelastisch gestreut wird (circa 10^{-6} %) [Hesse 2005, Spieß 1999]. Beim elastischen Stoß eines Photons bestimmter Energie mit einem Molekül (Abbildung 69, grüner Pfeil) bleibt dessen Energiezustand erhalten (Abbildung 69 b)) und auch die Frequenz der Streustrahlung ist im Vergleich zur Frequenz der Lichtquanten unverändert [Dippel 2012, Hesse 2005]; diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Probeninformationen können lediglich aus der zweitgenannten unelastischen Streuung, auch als Raman-Streuung bezeichnet, bezogen werden. Hierbei entspricht die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung (Abbildung 69 a) und c)) [Dippel 2012]. Besitzt das Molekül nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie, so weist das energieärmer gewordenen Streulicht (Abbildung 69 a), roter Pfeil) auch eine geringere Frequenz auf und die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet [Dippel 2012]. Im umgekehrten Fall wird von Anti-Stokes-Linien gesprochen, wenn das Molekül nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie besitzt und das gestreute Licht eine ansteigende Energie (Abbildung 69 c), blauer Pfeil) sowie eine höhere Frequenz aufweist. Dies allerdings kommt nur vor, falls sich das Molekül vor dem Stoß in einem höheren Energiezustand (Abbildung 69, N_i) befunden hat [Dippel 2012].

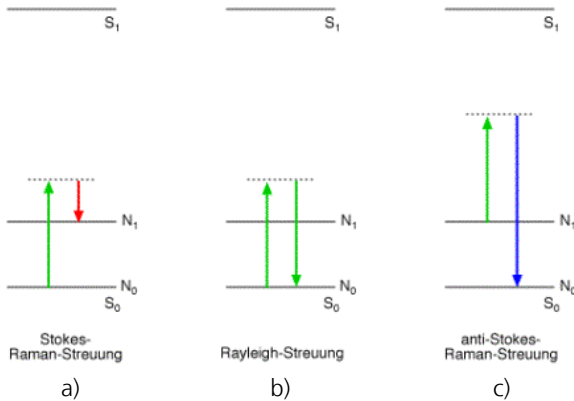


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung [Dippel 2012] mit S_0 und N_0 als Grund- und S_1 und N_1 als angeregter Zustand

Meistens wird der Frequenzunterschied in Wellenzahlen relativ zur Laserfrequenz angegeben (Raman Shift), wobei die Wellenzahl der monochromatischen Lichtquelle gleich null gesetzt wird [Spieß 1999]. Um die Bande der Rayleigh-Strahlung lassen sich die Raman-Banden der Stokes- und Anti-Stokes-Strahlung zwar symmetrisch (derselbe Raman Shift mit umgekehrtem Vorzeichen), aber mit deutlich unterschiedlichen Intensitäten beobachten (Abbildung 70) [Dippel 2012]. Üblicherweise sind die zu niedrigeren Wellenzahlen verschobenen Stokes-Raman-Banden wesentlich intensiver und werden deshalb für qualitative und/oder quantitative Auswertungen verwendet.

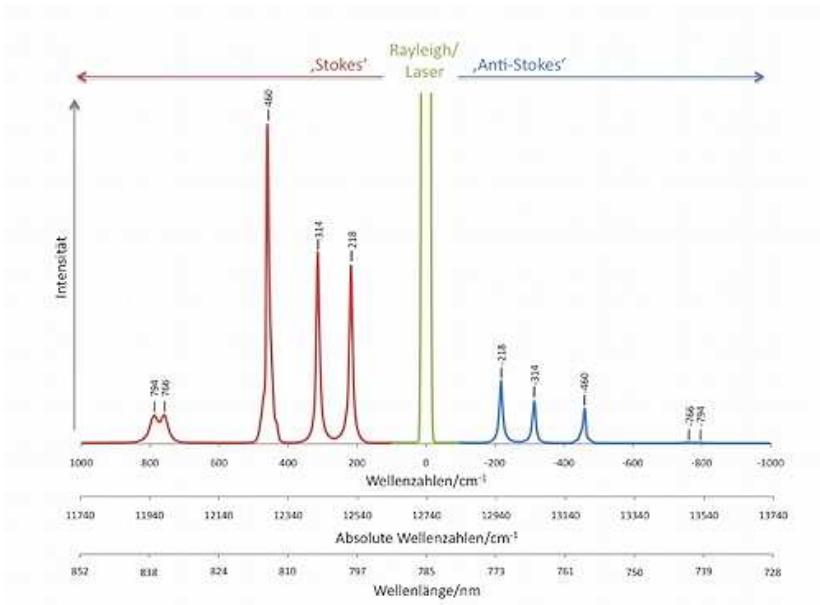


Abbildung 70: Signalintensitäten von Rayleigh- und Raman-Streuung [Dipfel 2012]

Da die Raman-Streuung um mehrere Größenordnungen geringere Intensitäten aufweist als Rayleigh-Streuung, Fluoreszenz und thermische Emission, kann diese auch leicht durch beide zuletzt genannten verdeckt werden, wodurch die Messung des Raman-Streulichts erschwert wird oder erst gar nicht möglich ist [Dipfel 2012].

Die aus dem Raman-Spektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht entsprechend Abbildung 9 ableitbaren Größen liefern Hinweise auf die vorliegende Struktur der untersuchten Schicht. Sofern nicht anders beschrieben, beziehen sich die Ausführungen auf eine Laseranregung im sichtbaren Wellenlängenbereich.

Abbildung 71 stellt die Änderung der Halbwertsbreite der G-Bande und Abbildung 72 die des I_D/I_G -Verhältnisses in Abhängigkeit von der sp^2 -Korngröße (L_a) dar.

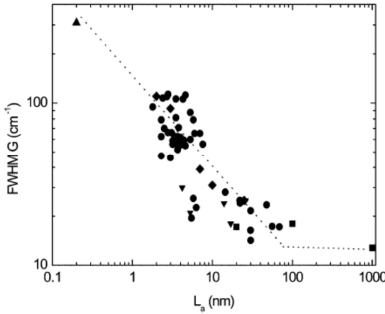


Abbildung 71: Die Änderung der Halbwertsbreite der G-Bande in Abhängigkeit von der sp^2 -Korngröße (L_a) [Ferrari 2004a+b]

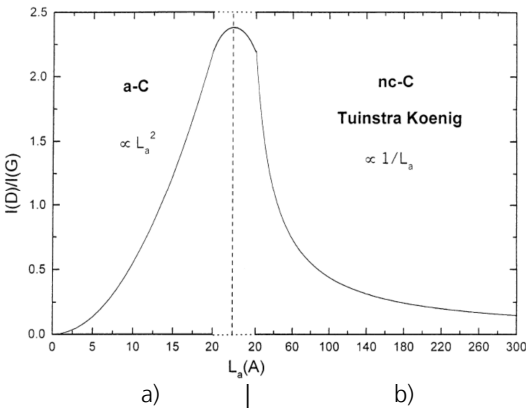


Abbildung 72: Die Änderung des I_D/I_G -Verhältnisses in Abhängigkeit von der sp^2 -Korngröße (L_a in Å) [Robertson 2002]

Die Korngröße liefert einen ersten Hinweis auf die vorliegende sp^2 -Konfiguration. Ausgehend vom monokristallinen Graphit

deuten abnehmende Korngrößen bis zum Bereich von 1 bis 2 nm auf reine sp^2 -Strukturen hin und charakterisieren nanokristallinen Graphit (Abbildung 72 b) und Abbildung 73 Übergang [1]).

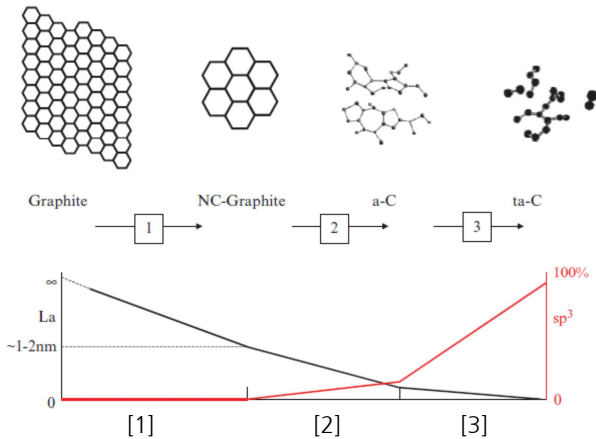


Abbildung 73: Änderung der sp^2 -Konfiguration entlang der drei Amorphisierungsphasen (oben) mit dem darauf bezogenen Entwicklungsvergleich von sp^2 -Korngröße (L_a) und prozentualem sp^3 -Gehalt (unten) [Ferrari 2008, Casiraghi 2007]

Amorpher Kohlenstoff (a-C) beginnt bei sp^2 -Korngrößen kleiner 1 bis 2 nm (Abbildung 72 a) und Abbildung 73 Übergang [2]) und ist zeitgleich durch einen erscheinenden sp^3 -Anteil charakterisiert. Somit zeichnet sich der Übergang durch eine mit auftretenden Fehlstellen einhergehende Unordnung in der hexagonalen Struktur aus, die zum Verlust der Kristallinität führt. Durch fortlaufende Amorphisierung nimmt die sp^2 -Korngröße infolge des Übergangs der ringförmigen Anordnung in zunehmend kettenähnliche Strukturen weiterhin deutlich ab. Dies wird durch einen schwachen sp^3 -Anstieg begleitet (Abbildung 73 Phase [2]).

Mit dem Übergang zum tetraedrisch (wasserstofffreien) amorphen Kohlenstoff (ta-C) kann mit der schwachen Abnahme der sp^2 -Korngröße bei zeitgleich deutlicher Zunahme des sp^3 -Anteils eine entgegengesetzte Entwicklung beobachtet werden (Abbildung 73 Phase [3]).

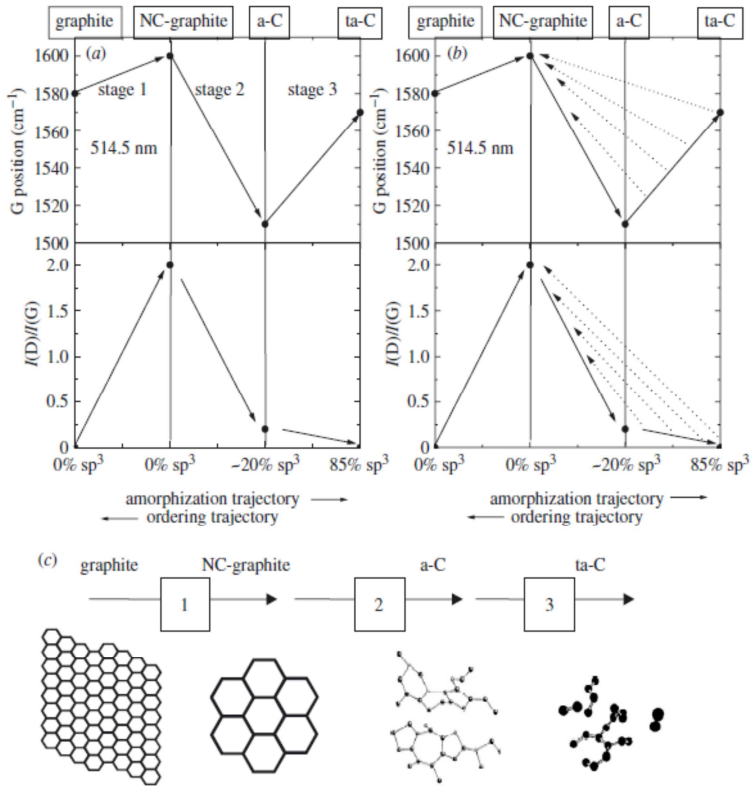


Abbildung 74: Abhängigkeit der G-Banden-Position und des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses von sp^2 -Konfiguration entlang der Amorphisierungsphasen (die in b) dargestellten gestrichelten Linien entsprechen der Hysterese) [Ferrari 2004b]

Neben der Halbwertsbreite der G-Bande und dem I_D/I_G -Verhältnis liefert das Raman-Spektrum über die Position der G-Bande ebenso Hinweise auf die in einer amorphen Kohlenstoffschicht vorliegende Konfiguration. Die in Abbildung 74 a) und b) dargestellte Amorphisierungstrajektorie setzt das I_D/I_G -Verhältnis und die Position der G-Bande in Verhältnis zur entsprechenden sp^2 -Konfiguration. Die Darstellung erfolgt entlang der drei Amorphisierungsphasen, welche zur Veranschaulichung in Abbildung 74 c) erneut dargestellt sind.

Darüber hinaus entwickelten Ferrari und Robertson ein Orientierungsdiagramm unter dessen Zuhilfenahme auch noch heute aus der Position der G-Bande sowie des I_D/I_G -Verhältnisses Rückschlüsse auf den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffanteil in einer wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschicht (a-C:H) gezogen werden können (Abbildung 75). Eine derartige indirekte Ermittlung von sp^3 -hybridisierten Bindungen ist bei der Raman-Spektroskopie im sichtbaren Bereich infolge der geringeren Sensibilität gegenüber der im Vergleich zu sp^2 -hybridisierten Bindungen 50- bis 230-mal geringen Querschnittsfläche notwendig [Paulkowski 2009, Robertson 2002]. Die Bezugsdaten erhielten die Wissenschaftler aus diversen Messmethoden, mittels welcher der sp^3 -Gehalt direkt bestimmt werden kann, so beispielsweise NMR und EELS.

Cui et al. [Cui 2010] liefern den Bezug zum sp^3 -Kohlenstoffgehalt in wasserstofffreien amorphen Kohlenstoffschichten (a-C) durch Ableitung von der Halbwertsbreite der G-Bande (Abbildung 76).

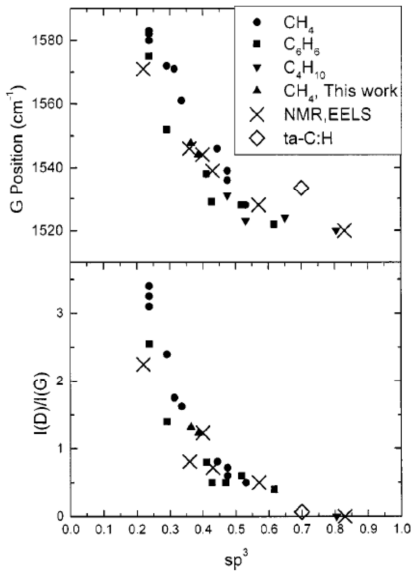


Abbildung 75: G-Banden-Position und I_D/I_G -Verhältnis in Abhängigkeit vom sp^3 -C-Gehalt in einer a-C:H-Schicht [Ferrari 2000, Robertson 2001, Robertson 2002, Robertson 2003a, Ferrari 2004b]

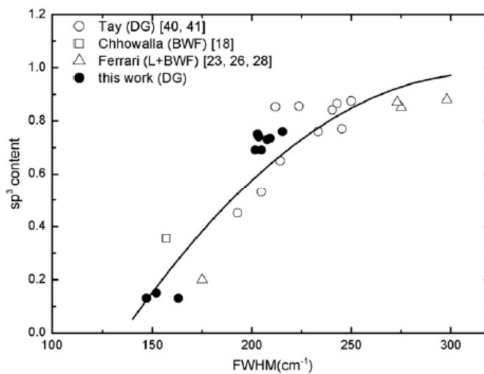


Abbildung 76: Verhältnis von sp^3 -C-Gehalt in einer a-C-Schicht zur Halbwertsbreite der G-Bande [Cui 2010]

Neben dem Gehalt an sp^2 - beziehungsweise sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen nimmt auch der Wasserstoffgehalt in der Schicht wesentlichen Einfluss auf die Schichtstruktur und -eigenschaften. Dieser kann zudem ebenfalls über die Raman-Größen der G-Banden-Position sowie des I_D/I_G -Verhältnisses abgeschätzt werden und in Abhängigkeit dieser Größen voneinander kann weiterhin eine strukturelle Einteilung der amorphen Kohlenstoffschicht erfolgen (Abbildung 77). Die Realdaten stammen aus den Wasserstoffgehalt direkt bestimmenden Charakterisierungsmethoden und die Messungen wurden auf Schichten angewandt, die aus verschiedenen Gasphasenverfahren, beispielsweise PA-CVD (auch PE-CVD), abgeschieden wurden.

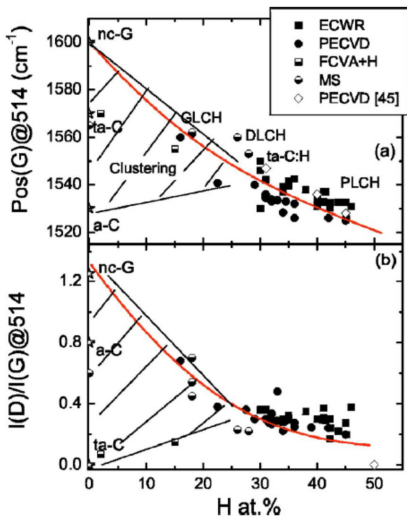


Abbildung 77: Strukturelle Einordnung von amorphen Kohlenstoffschichten über den Zusammenhang von G-Banden-Position und I_D/I_G -Verhältnis in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt [Casiraghi 2005a, Ferrari 2008]

Darüber hinaus ist eine Vielzahl von Diagrammen verfügbar, aus denen verschiedene Zusammenhänge miteinander in Beziehung gesetzt werden wie beispielsweise die Halbwertsbreite der G-Bande mit der Dichte [Casiraghi 2005a+b] oder dem Elastizitätsmodul [Casiraghi 2005a].

Nicht zuletzt das Bestreben nach einer direkten Quantifizierung des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffanteils in den Schichten erfordert die Anwendung der UV-Raman-Spektroskopie. Mittels Laserstrahlung im Ultraviolettbereich werden sp^3 -hybridisierte Bindungen unmittelbar angeregt und dadurch als zusätzliche, sogenannte T-Bande im Bereich von 1050 bis 1100 cm^{-1} im spektralen Verlauf dargestellt [Ferrari 2001, Robertson 2002, Ferrari 2008].

Die G-Bande ist nach wie vor vorhanden, jedoch zu höheren Wellenlängen verschoben [Robertson 2002]. Die Position der G-Bande liefert weiterhin, neben dem I_D/I_G -Verhältnis, Hinweis auf die Kohlenstoffkonfiguration (Abbildung 78) sowie die Möglichkeit zur strukturellen Einteilung der amorphen Kohlenstoffschichten über den Wasserstoffgehalt (Abbildung 79). Letzteres kann zudem über die Halbwertsbreite der G-Bande erfolgen (Abbildung 79), ebenso wie darüber unverändert auch bei Laseranregung im UV-Wellenlängenbereich Zusammenhänge zu Dichte oder Elastizitätsmodul bestehen [Ferrari 2008, Casiraghi 2005a+b, Ferrari 2004b].

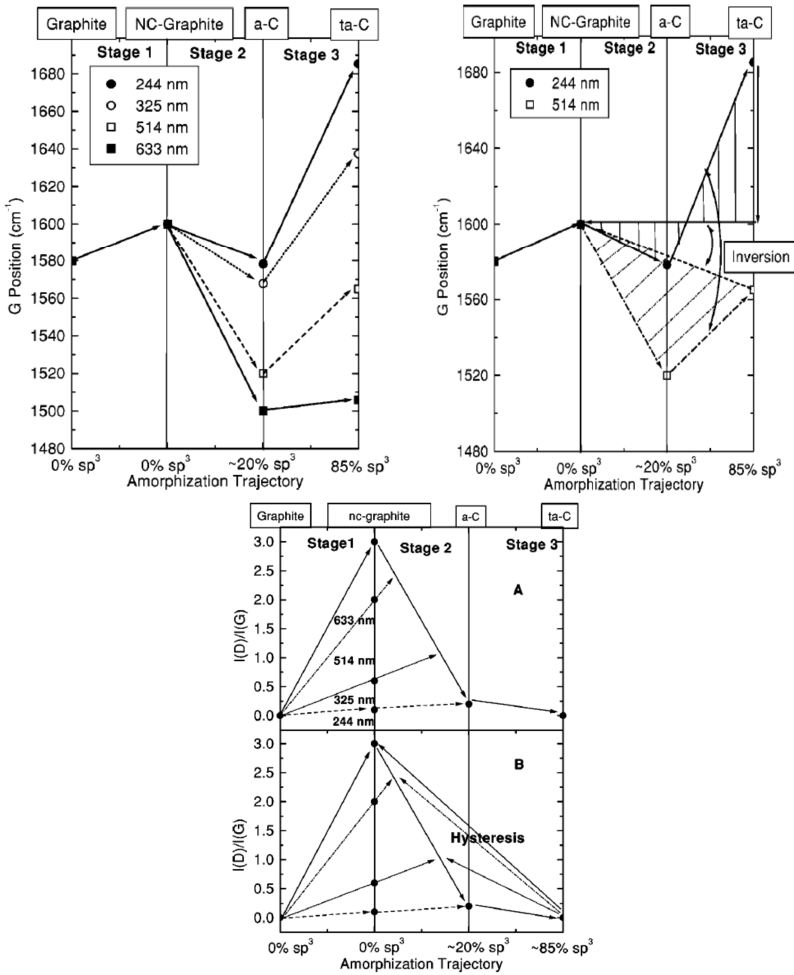


Abbildung 78: Änderung der G-Banden-Position (oben) bzw. des I(D)/I(G)-Verhältnisses (unten) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge und den Amorphisierungsphasen, einschließlich der Darstellung der Hysterese (rechts) [Ferrari 2001, Ferrari 2004b]

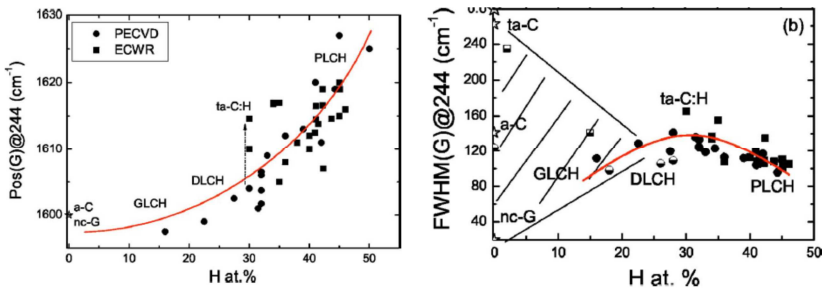


Abbildung 79: Strukturelle Einordnung von amorphen Kohlenstoffschichten über den Zusammenhang von G-Banden-Position und der Halbwertsbreite der G-Bande bei UV-Anregung in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt [Casiraghi 2005a, Ferrari 2008]

8.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein gebündelter Elektronenstrahl (Primärelektronen) zeilenweise über die Probenoberfläche geführt (gerastert), wobei ein Abbild der darauf stattfindenden Wechselwirkungsprozesse (beispielsweise Sekundärelektronen) zur Darstellung der Probenoberfläche genutzt wird [Schmidt 1994].

Die Energie mit der die Primärelektronen, infolge der zum Elektronendurchmesser vergleichsweise großen Abstände der Objektmaterialatomkerne, in das Objektmaterial eindringen ist proportional zur Beschleunigungsspannung, ähnlich wie die Eindringtiefe, die zudem von der Ordnungszahl des Objektmaterials abhängt [Schmidt 1994]. Beim Eindringen der Primärelektronen kommt es zu Wechselwirkungen mit den Atomkernen beziehungsweise den Elektronen der Atomhülle, wodurch eine Vielzahl verschiedener Signale erzeugt wird.

Beispielsweise kann ein Primärelektron in den Wirkungsbereich des elektrischen Feldes eines positiv geladenen Atomkerns gelangen und durch Coulomb-Kräfte aus seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt werden. Das Primärelektron erfährt demnach eine Richtungsänderung ohne einen im Vergleich zur Beschleunigungsspannung nennenswerten Energieverlust („elastische Streuung“) und tritt infolge von Einfach- oder Mehrfachstreuung als sogenanntes Rückstreuелеktron (RE oder englisch BSE - back-scattered electron) aus der Objektoberfläche aus.

Ein weiteres Szenario kann durch den Zusammenstoß eines Primärelektrons mit einem Elektron der Atomhülle beschrieben werden, wodurch das Primärelektron einen hohen Energieverlust unter lediglich bedingter Richtungsänderung erfährt („unelastische Streuung“) und als Sekundärelektron, genauer SE1 beschrieben wird. Bei einem SE2 handelt es sich um ein durch ein Rückstreuелеktron im Objektmaterial ausgelöstes Sekundärelektron.

Daneben können aus weiteren Wechselwirkungen auch noch andere Signale erzeugt werden, auf die der Übersicht halber nicht eingegangen wird.

Die Austrittstiefe und der Austrittsort der Rückstreu- und Sekundärelektronen ist in Abbildung 80 dargestellt. Die Austrittstiefe von Sekundärelektronen beträgt zwischen 5 (Metalle) und 50 (Isolatoren) nm, wohingegen sich die Austrittstiefe der Rückstreuелеktronen abhängig von Beschleunigungsspannung und Ordnungszahl des Materials bis zu der Hälfte der Reichweite der Primärelektronen (maximal 6 μm) erstrecken kann.

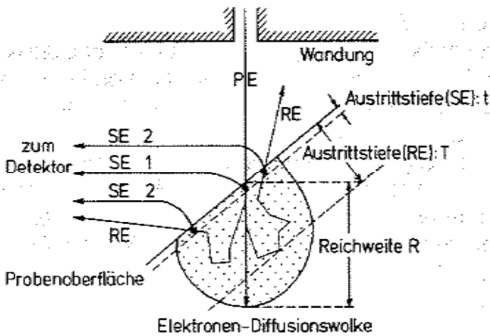


Abbildung 80: Eindringtiefe der Primärelektronen und Wechselwirkungsvolumen der Rückstreu- und Sekundärelektronen [Schmidt 1994]

Mittels Sekundärelektronen dargestellte Abbildungen enthalten vornehmlich Informationen über Oberflächenstrukturen. Im Vergleich zu Rückstreuerelektronen werden dahingehend bevorzugt Sekundärelektronen detektiert, da die Rückstreuerelektronen aufgrund der größeren Austrittstiefe und des weiterreichenden Wechselwirkungsvolumens keine Einzelheiten der Oberflächenstruktur infolge der schlechteren Auflösung liefern können [Schmidt 1994]. Zudem können Sekundärelektronen, sofern es sich um SE2 handelt, auch Informationen über Strukturen enthalten, die unterhalb der Oberfläche liegen. Die Beschleunigungsspannung nimmt insofern Einfluss, als dass sich die Information im SE-Bild mit abnehmenden Beschleunigungsspannungen (entspricht geringeren Reichweiten der Primärelektronen) zunehmend auf die Abbildung oberflächennaher Bereiche beschränkt. Eine auf Rückstreuerelektronen basierende Abbildung wird bevorzugt beispielsweise zur Darstellung von Materialkontrasten (Objektmaterial bestehend aus Elementen unterschiedlicher Ordnungszahlen) verwendet. Da in Materialien hoher Ord-

nungszahl die Eindringtiefe der Primärelektronen ab- und der Streuwinkel zunimmt, ist die Rückstreuung der Primärelektronen hier größer und die Bereiche werden entsprechend heller dargestellt als bei Materialien niedriger Ordnungszahl [Schmidt 1994].

Im Rahmen der Rasterelektronenmikroskopie kann eine weitere Wechselwirkung-Signal-Beziehung zur Analyse von Elementen genutzt werden. Durch die Wechselwirkung eines Primärelektrons mit einem Elektron einer inneren Schale eines Atoms kann dieses Elektron herausgelöst werden und hinterlässt einen freien Elektronenplatz (Abbildung 81 a)).

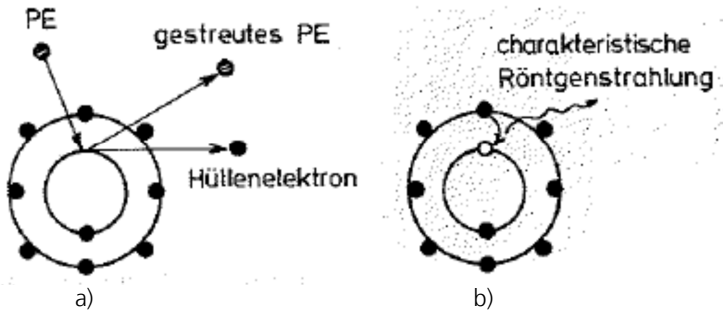


Abbildung 81: Entstehung von Röntgenstrahlung durch die Ionisation innerer Schalen [Schmidt 1994]

Der chemisch angestrebte ist der energetisch günstigste Zustand und wird im vorliegenden Fall von den jeweils kernnächsten Schalen dargestellt. Darauf frei werdende Plätze werden unmittelbar mit auf energetisch ungünstigeren (höheren) Schalen befindlichen Elektronen durch „Nachrutschen“ freiwillig besetzt. Die bei diesem Vorgang freigesetzte Energie (Energiedifferenz) wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Da die Energie der durch den Elektronensprung erzeugten Röntgenquanten

aufgrund der definierten Elektronenbahnradien (Energielevel) für das jeweilige Atom (Element) charakteristisch ist, wird diese Röntgenstrahlung auch charakteristische Röntgenstrahlung genannt (Abbildung 81 b)) [Schmidt 1994].

Da verschiedene innere Schalen (K-, L-, M-Schale) ionisiert werden und die Lücken von unterschiedlichen äußeren Schalen aufgefüllt werden können, besitzen viele Elemente ein Spektrum von charakteristischen Röntgenstrahlen, beispielsweise $K\alpha$ oder $K\beta$ – der freie Elektronenplatz befindet sich auf der K-Schale und das Elektron rutscht aus der nächsthöheren Schale (α : L-Schale) beziehungsweise der zweithöheren Schale (β : M-Schale) nach.

Entsprechend kann die charakteristische Röntgenstrahlung zur Analyse der Elemente durch Bestimmung der Energie der Röntgenquanten genutzt werden. Das Verfahren der Röntgenspektroskopie wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bezeichnet, sofern wie im vorliegenden Fall „energiedispersive“ Detektoren zum Einsatz kommen.

Tabelle 59 stellt abschließend die den Untersuchungen zugrunde liegenden Gerätespezifikationen vor.

Tabelle 59: Die den rasterelektronenmikroskopischen und EDX-Untersuchungen zugrunde liegenden Gerätespezifikationen

Bezeichnung	Spezifikation	Hersteller
REM, Software	Supra 35 VP, SMART-SEM	Carl Zeiss SMT Ltd.
EDX, Software	EDAX Microanalysensystem Typ Phönix, Genesis Spectrum	Ametek GmbH

8.5 Untersuchungen zur Rotationsgeschwindigkeit

Relevant vor dem Hintergrund, die jeweils optimale Parametergröße von Magnetrührer- und Substrathalterdrehgeschwindigkeit zu bestimmen, waren die Anlagentechnik betreffende Auswirkungen auf den Beschichtungsprozess. Ein davon ausgehender Einfluss auf den Schichtbildungsprozess konnte nicht berücksichtigt werden, da zu Beginn keinerlei Beurteilungsgrundlage dahingehend bestand. Die Parametrisierung erfüllte somit lediglich den Zweck zwei konstante Größen festzulegen, bei denen die Untersuchungen unter anlagentechnisch vertretbaren Bedingungen durchführbar waren. Den Anspruch auch optimal im Hinblick auf die Schichtbildungsprozesse zu sein, müssen die ausgewählten Parametergrößen nicht zwangsweise erfüllen.

Durch die Untersuchungsreihe zu den Rotationsgeschwindigkeiten konnten signifikante Prozessmerkmale, auch in Verbindung mit dem ausgearbeiteten Versuchsaufbau erarbeitet werden. Tabelle 60 und Diagramm 28 stellen den Untersuchungsplan und die resultierenden Auswirkungen auf den Strom- und Temperaturverlauf dar.

Die untersuchten Rotationsgeschwindigkeiten innerhalb bestimmter eingehaltener Zeitintervalle sind mittels farbiger Abschnitte dargestellt und beschrieben. Somit kann Diagramm 28 veranschaulichend entnommen werden, dass die Untersuchungsreihe aus insgesamt 12 Abschnitten besteht.

Tabelle 60: Versuchsplan zu den Untersuchungen der Rotationsgeschwindigkeiten

Substralthalderdrehgeschwindigkeit [U/min (%)]		Magnetrührerdrehgeschwindigkeit im UZS [U/min]				
		0	150	300	425	550
entgegen UZS	0			11. ähnlich Ausgangssituation		
	168 (20)	7. signifikante Stromzunahme, starke und unregelmäßige Stromschwankungen, rapide Temperaturzunahme	5. erkennbare Stromzunahme, zunehmende aber gleichmäßige Stromschwankungen, ansteigende Temperaturzunahme	Ausgangssituation: 1, 4, 6, 8.	2. ähnlich Ausgangssituation	3. signifikante Stromabnahme, enorme und unregelmäßige Stromschwankungen, geringe Temperaturabnahme
	420 (50)			9. ähnlich Ausgangssituation		
	840 (100)			10. ähnlich Ausgangssituation		
im UZS	0					
	168 (20)			12. leichte Stromzunahme, ähnlich Ausgangssituation		
	420 (50)					
	840 (100)					

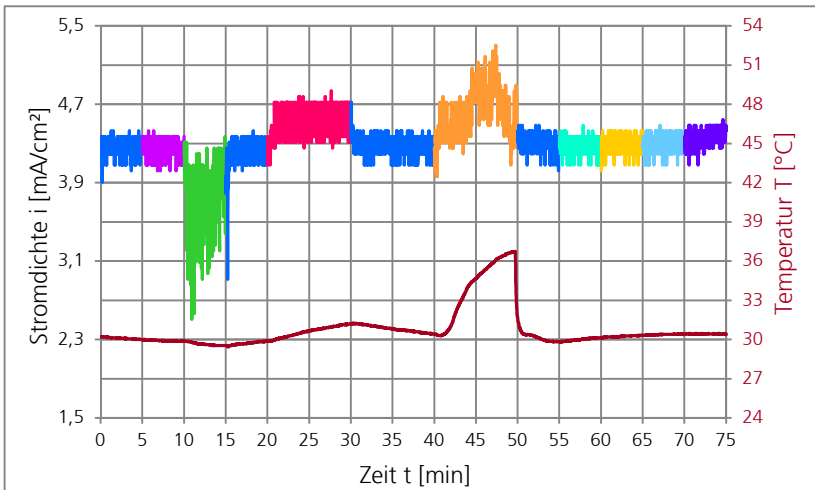


Diagramm 28: Auswirkungen variierender Magnetrührer- und Substralthalderdrehgeschwindigkeiten auf den Strom und die Temperatur bei 1000 V auf Edelstahl in N,N-Dimethylformamid

Zur Schaffung einer willkürlichen Ausgangssituation wurde die Drehgeschwindigkeit des Magnetrührers, mit feststehender Rotationsrichtung im Uhrzeigersinn (UZS), auf 300 U/min und die des Substralthalters auf 168 U/min (20 %) mit einer Rotationsbewegung entgegen der Drehrichtung des Magnetrührers (entgegen Uhrzeigersinn) eingestellt (dunkelblaue Abschnitte 1, 4, 6 und 8). Diese Parametergrößen wurden ausgehend vom Beginn (Abschnitt 1) innerhalb der Versuchsreihe mehrfach (Abschnitt 4, 6 und 8) angefahren, um die durch die Rotationsgeschwindigkeiten hervorgerufenen Unterschiede zu verdeutlichen. Bei den ersten acht Abschnitten wurde die Substralthalterdrehgeschwindigkeit konstant auf 168 U/min gegen Magnetrührer gehalten, so dass hieraus die Auswirkungen unterschiedlicher Magnetrührerdrehgeschwindigkeiten ausgearbeitet werden können.

Zunächst wurde die Geschwindigkeit des Magnetrührers auf 425 U/min (lilauer Abschnitt 2) heraufgesetzt und es konnten weder im Strom- noch im Temperaturverlauf Veränderung festgestellt werden.

Zunehmende Magnetrührerdrehgeschwindigkeiten verursachen eine umso stärker ausgeprägte Sogbildung, welche infolge der zentralen Ausrichtung von Magnetrührer- und Bauteilpositionierung unmittelbar das Substratbauteil umspült. Bei einer Rotationsgeschwindigkeit des Magnetrührers von 425 U/min sank der Lösemittelspiegel infolge der zentralen Sogbildung so weit, dass dieser gerade noch mit der Oberkante des Probekörpers abschloss; der Probekörper wurde also gerade noch gänzlich vom Lösemittel umspült.

Die Auswirkungen einer Magnetrührerdrehgeschwindigkeit, bei welcher der Lösemittelspiegel unter die Probekörperoberkante

sank und der Probekörper nun nicht mehr gänzlich und zudem turbulent vom Lösemittel umspült wurde, konnten eindeutig bei eingestellten 550 U/min (grüner Abschnitt 3) beobachtet werden. Durch die reduzierte Elektrodenfläche A [m²] nimmt die Leitfähigkeit σ [S] gemäß der Beziehung [Kelterer 2004]

$$\sigma = \sigma_{\text{spezif}} \cdot \frac{A}{d} \quad (41)$$

mit: σ_{spezif} - Spezifische Leitfähigkeit [S/m], d - Elektrodenabstand [m]

ab und infolge der direkten Proportionalität von Leitfähigkeit und Strom [Kelterer 2004], resultiert auch dieser insgesamt reduziert. Zudem sind starke Stromschwankungen erkennbar, da mit der turbulenten Umströmung die zur Verfügung stehende Elektrodenfläche variiert. Währenddessen sinkt die Temperatur leicht ab, was auf die mit dem abgesenkten Strom einhergehende abgenommene Leistung und letztendlich elektrische Energie (Gleichung (33)) zurückzuführen ist.

Sobald die Magnetrührerdrehgeschwindigkeit wieder auf 300 U/min herabgesetzt wird (dunkelblauer Abschnitt 4), stellt sich der Ausgangszustand erneut ein.

Mit einer fortschreitenden Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit des Magnetrührers auf 150 U/min (roter Abschnitt 5) resultieren sowohl die Temperatur als auch der Strom erhöht. Durch verminderte Durchmischung kommt es zu einer verzögerten oder gar verringerten Abfuhr der Wärme und zeitgleich womöglich zu verlangsamttem Stoffaustausch. Dadurch könnten mehr im Elektrodenraum erzeugte Ladungsträger dort verbleiben und einen Anstieg des Stromes erklären. Bei gänzlich ausbleibender Durchmischung (orangener Abschnitt 7) konnten die soeben erläuterten Beobachtungen mit einer umso stärkeren Ausprägung beobachtet werden.

Als Fazit der Untersuchungen zur Rotationsgeschwindigkeit des Magnetrührers kann festgehalten werden, dass was sowohl den Prozess als auch den Versuchsaufbau betrifft, die voreingestellte Drehgeschwindigkeit von 300 U/min für die nachfolgenden Versuchsreihen als geeignet angenommen wurde.

Ausgehend vom Ausgangszustand (dunkelblauer Abschnitt 8) wurden bei einer konstant bleibenden Magnetrührerdrehgeschwindigkeit von 300 U/min die Rotationsgeschwindigkeiten des Substrathalters mit Abschnitt 9 (türkis), 10 (gelb) und 11 (hellblau) untersucht. Die Variation nahm keinerlei Auswirkungen auf den Strom oder die Temperatur, der Einfluss auf den Schichtaufbau kann nicht beurteilt werden. Wurde die Drehrichtung dahingehend geändert, dass der Substrathalter nun in dieselbe Richtung rotiert wie der Magnetrührer (im Uhrzeigersinn, violetter Abschnitt 12), so ließ sich ein geringfügiger Stromanstieg verzeichnen. Zudem kann bei derselben Drehrichtung und Positionierung von Magnetrührer und Substrathalter davon ausgegangen werden, dass ein reduzierter Strömungseinfluss auf das Substrat wirkt.

Aus diesen Gründen wurde sich wie schon bei der Drehgeschwindigkeit des Magnetrührers von 300 U/min dafür entschieden, auch die den Substrathalter betreffenden Voreinstellungen mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 168 U/min entgegen der Drehrichtung des Magnetrührers (zur verbesserten Anströmung) beizubehalten.

9 Verzeichnisse

9.1 Literaturverzeichnis

- Altay 2012 Altay, K. et al.: Electrochemical deposition of amorphous carbon coatings. 2nd Austrian Symposium on Carbon Based Coatings, 30. und 31. Mai 2012, Leoben
- Aublanc 2001 Aublanc, P. et al.: Diamond synthesis by electrolysis of acetates. In: Diamond and Related Materials 10 (2001), S. 942-946
- Beyer 1998 Beyer, H.; Walter, W.; Wittko, F.: Lehrbuch der organischen Chemie. 23. Auflage. Stuttgart/Leipzig: S. Hirzel, 1998
- Boghe 2009 Boghe, M.: Weniger Emissionen mit DLC-Beschichtung. In: Motortechnische Zeitschrift 3 (2009), S. 238-241
- Cai 1999 Cai, K.; Cao, C.; Zhu, H.S.: Deposition of diamond-like carbon films on aluminium in the liquid phase by an electrochemical method. In: Carbon 37 (1999), S. 1860-1862
- Cai 2000a Cai, K. et al.: Evaluation of diamond-like carbon films deposited on conductive glass from organic liquids using pulsed current. In: Surface and Coatings Technology 130 (2000), S. 266-273
- Cai 2000b Cai, K. et al.: Electrodeposition of diamond-like amorphous carbon films on al-

- uminiu from acetonitrile. In: Applied Physics A 71 (2000), S. 227-228
- Cao 2000a Cao, C.; Zhu, H.S.; Wang, H.: Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids. In: Thin Solid Films 368 (2000), S. 203-207
- Cao 2000b Cao, C.; Wang, H.; Zhu, H.S.: Carbon nitride films deposited from organic solutions by electrodeposition. In: Diamond and Related Materials 9 (2000), S. 1786-1789
- Cao 2002 Cao, C.; Fu, J.; Zhu, H.S.: Carbon nitride thin films deposited by cathodic electrodeposition. In: International Journal of Modern Physics B 16 (2002), S. 1138-1142
- Casiraghi 2005a Casiraghi, C.; Ferrari, A.C.; Robertson, J.: Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon. In: Physical Review B 72 (2005), S. 085401
- Casiraghi 2005b Casiraghi, C. et al.: Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. In: Diamond and Related Materials 14 (2005), S. 1098-1102
- Casiraghi 2007 Casiraghi, C.; Robertson, J.; Ferrari, A.C.: Diamond-like carbon for data and beer storage. In: Materials Today 10 (2007), S. 44-53

- Chen 2002 Chen, A.M.: Electrodeposition of diamond-like carbon films. Denton, University of North Texas, Masterthesis, 2002
- Chen 2003 Chen, A.M.; Pingsuthiwong, C.; T.D. Golden: Electrodeposition of diamondlike carbon films on nickel substrates. In: Journal of Materials Research 18 (2003), S. 1561-1565
- Chen 2007 Chen, G.; Zhang, J.; Yang, S.: A novel method for the synthesis of Au nanoparticles incorporated amorphous hydrogenated carbon films. In: Electrochemistry Communications 9 (2007), S. 1053-1056
- Cui 2010 W.G. Cui et al.: Quantitative measurements of sp^3 content in DLC films with Raman spectroscopy. In: Surface and Coatings Technology 205 (2010), S. 1995-1999
- DE102009030904A1 Schutzrecht DE 102009030904 A1 (Anmeldetag: 26.06.2009), Krohne AG
- DE102004013600A1 Schutzrecht DE 102004013600 A1 (Anmeldetag: 19.03.2004), Robert Bosch GmbH
- DE102005020091A1 Schutzrecht DE 102005020091 A1 (Anmeldetag: 29.04.2005), Infineon Technologies Austria AG
- DE 60216297 T2 Schutzrecht DE 60216297 T2 (Anmeldetag: 19.09.2002), 3M Innovative Properties Co.

- DE 60009570 T2 Schutzrecht DE 60009570 T2 (Anmelde-
tag: 13.09.2001), 3M Innovative Proper-
ties Co.
- DE 69805544 T2 Schutzrecht DE 69805544 T2 (Anmelde-
tag: 07.10.1998), Minnesota Mining &
Manufacturing Company
- DE 69533546 T2 Schutzrecht DE 69533546 T2 (Anmelde-
tag: 01.03.1995), Morgan Advanced Ce-
ramics, Inc.
- DE 69730851 T2 Schutzrecht DE 69730851 T2 (Anmelde-
tag: 06.10.1997), The Regents of the Uni-
versity of California
- DE 69605118 T2 Schutzrecht DE 69605118 T2 (Anmelde-
tag: 12.08.1996), E.I. du Pont de Nemours
and Co.
- DE 19825860 A1 Schutzrecht DE 19825860 A1 (Anmelde-
tag: 10.06.1998), Elgan-Diamantwerkzeu-
ge GmbH & Co. KG
- DE 4127639 C2 Schutzrecht DE 4127639 C2 (Anmelde-
tag: 21.08.1991), Dr. Detlef Repenning
- Dilger 2011 Dilger, H.: Skript für physikalisch-
chemisches Fortgeschrittenenpraktikum.
Universität Stuttgart, Institut für physikali-
sche Chemie, 2011
- Dippel 2012 Dippel, B.: Grundlagen, Techniken und
Anwendungen zur Raman-Spektroskopie,
2001. <http://www.raman.de> (29.08.2012)
- Du 2007 Du, J. et al.: Diamond-like-carbon film
prepared on stainless steel substrates by

- liquid phase electrochemical deposition. In: Journal of Electrochemistry 13 (2007), S. 58-62
- Duran 2012 Duran Group GmbH: Duran® properties. <http://www.duran-group.com/en/about-duran/duran-properties.html> (14.09.2012)
- Dymont 2000 Dymont, V.P.; Samtsov, M.P.; Nekrashevich, E.M.: Effect of thermal annealing on spectral properties of electrodeposited carbon films. In: Technical Physics 45 (2000), S. 905-908
- Dzur 2011 Dzur, B.: Praktische Plasmaoberflächentechnik; Leitfaden für Studium und Anwendung. 1. Auflage. Bad Saulgau: Eugen G. Leuze, 2011
- Ellis 2010 Ellis, G.; Hodkiewicz, J.: Introduction to Raman spectroscopy as a characterization tool for grapheme and carbon nanostructures. Materials Today Webinar, 09.03.2010
- Enomoto 2010 Enomoto, K. et al.: Controlling the drug release rate from biocompatible polymers with micro-patterned diamond-like carbon (DLC) coatings. In: Diamond and Related Materials 19 (2010), S. 806-813
- Ferrari 2000 Ferrari, A.C.; Robertson, J.: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. In: Physical Review B 61 (2000), S. 14095-14107

- Ferrari 2001 Ferrari, A.C.; Robertson, J.: Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. In: Physical Review B 64 (2001), S. 075414-1 - -13
- Ferrari 2004a Ferrari, A.C.: Diamond-like carbon for magnetic storage disks. In: Surface and Coatings Technology 180-181 (2004), S. 190-206
- Ferrari 2004b Ferrari, A.C.; Robertson, J.: Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. In: Philosophical Transactions of the Royal Society Lond. A 362 (2004), S. 2477-2512
- Ferrari 2008 Ferrari, A.C.: Non-destructive characterization of carbon films. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: Tribology of diamond-dike carbon films; Fundamentals and applications. 1. Auflage. New York: Springer, 2008, S. 25-82
- Fu 1999a Fu, Q. et al.: Attempt to deposit carbon nitride films by electrodeposition from an organic liquid. In: Physical Review B 59 (1999), S. 1693-1696
- Fu 1999b Fu, Q. et al.: Simultaneous formation of diamond-like carbon and carbon nitride films in the electrodeposition of an organic liquid. In: Chemical Physics Letters 301 (1999), S. 87-90

- Fu 1999c Fu, Q.; Cao, C.; Zhu, H.S.: Preparation of carbon nitride films with high nitrogen content by electrodeposition from an organic solution. In: Journal of Materials Science Letters 18 (1999), S. 1485-1488
- Fu 2000a Fu, Q. et al.: Electrodeposition of carbon films from various organic liquids. In: Surface and Coatings Technology 124 (2000), S. 196-200
- Fu 2000b Fu, Q.; Cao, C.; Zhu, H.S.: Synthesis of nitrogenated carbon films by cathodic electrodeposition at the solid - liquid interface. In: Materials Letters 42 (2000), S. 166-170
- Gahlin 2001 Gahlin, R.; Larsson, M.; Hedenqvist, P.: ME-C:H coatings in motor vehicles. In: Wear 249 (2001), S. 302-309
- GESTIS 2012 Gefahrstoffinformationssystem (GESTIS-Stoffdatenbank) der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut für Arbeitsschutz (IFA), 2012
- Gradowski 2003 Gradowski, M.v. et al.: Ramanspektroskopische Charakterisierung von ultradünnen Kohlenstoff-Schutzschichten für die Magnetspeichertechnologie. In: Vakuum in Forschung und Praxis 15 (2003), S. 139-145
- Guo 2000a Guo, D. et al.: Electrodeposition of diamond-like amorphous carbon films on Si

- from N,N-dimethylformamide. In: Chemical Physics Letters 329 (2000), S. 346-350
- Guo 2000b Guo, D. et al.: Preparation of hydrogenated diamond-like carbon films on conductive glass from an organic liquid using pulsed power. In: Chemical Physics Letters 325 (2000), S. 499-502
- Guo 2001 Guo, D. et al.: Evaluation of diamond-like carbon films electrodeposited on an Al substrate from the liquid phase with pulse-modulated power. In: Carbon 39 (2001), S. 1395-1398
- Guo 2002 Guo, D. et al.: Evaluation of carbon films electrodeposited on different substrates from different organic solvents. In: Applied Physics A 74 (2002), S. 69-72
- Gupta 2003 Gupta, S. et al.: Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films. In: Materials Letters 57 (2003), S. 3479-3485
- Gupta 2004a Gupta, S.; Chowdhury, M.P.; Pal, A.K.: Field emission characteristics of diamond-like carbon films synthesized by electrodeposition technique. In: Applied Surface Science 236 (2004), S. 426-434
- Gupta 2004b Gupta, S.; Chowdhury, M.P.; Pal, A.K.: Synthesis of DLC films by electrodeposition technique using formic acid as electrolyte. In: Diamond and Related Materials 13 (2004), S. 1680-1689

- Hauert 2004 Hauert, R.: An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. In: *Tribology International* 37 (2004), S. 991-1003
- He 2005 He, W.-L. et al.: Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes. In: *Carbon* 43 (2005), S. 2000-2006
- He 2008 He, Y.Y. et al.: Deposition of amorphous diamond films on different substrates by electrolysis of methanol solution. In: *Key Engineering Materials* 373-374 (2008), S. 264-267
- He 2011a He, Y.Y.: Deposition of diamond-like carbon films by liquid electrochemical technique. Duisburg-Essen, Universität, Dissertation, 2011
- He 2011b He, Y.Y.; Zhang, G.F.; Buck, V.: Effects of reactors on the deposition of DLC films using liquid electrochemical technique. In: *Diamond and Related Materials* 20 (2011), S. 97-100
- Hesse 2005 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 7. Auflage. Stuttgart: Georg Thieme, 2005
- Holleman 1995 Holleman, A.; Wiberg, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage.

- Berlin, New York: Walter de Gruyter, 1995
- Hu 2008 Hu, H.; Chen, G.; Zhang, J.: Facile synthesis of CNTs-doped diamond-like carbon film by electrodeposition. In: Surface and Coatings Technology 202 (2008), S. 5943-5946
- Hu 2012 Hu, Z; Schubnov, A.; Vollertsen, F.: Tribological behaviour of DLC-films and their application in micro deep drawing. In: Journal of Materials Processing Technology 212 (2012), S. 647-652
- Huang 2006 Huang, L. et al.: Synthesis of copper nanoparticles containing diamond-like carbon films by electrochemical method. In: Electrochemistry Communications 8 (2006), S. 262-266
- Huang 2011 Huang, D.; Wang, L.; Xue, Q.: Deposition of WO₃ doped amorphous hydrogenated carbon film by using liquid phase electrodeposition technique and its mechanical properties. In: Solid State Sciences 13 (2011), S. 653-657
- Hussain 2006 Hussain, S.; Roy, R.K., Pal, A.K.: Incorporation of silver nanoparticles in DLC matrix and surface plasmon resonance effect. In: Materials Chemistry and Physics 99 (2006), S. 375-381

- Hünig 2006 Hünig, S. et al.: Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie. Berlin: Lehmanns, 2006
- Izake 2005 Izake, E.L. et al.: Characterization of reaction products and mechanisms in atmospheric pressure plasma deposition of carbon films from ethanol. In: Journal of Materials Chemistry 15 (2005), S. 300-306
- Jacob 1993 Jacob, W.; Möller, W.: On the structure of thin hydrocarbon films. In: Applied Physics Letters 63 (1993), S. 1771-1773
- Janiak 1998 Janiak: Trocknung von N,N-Dimethylformamid mit Phosphor(V)-oxid. Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie, 1998
- Jiang 2004a Jiang, H. et al.: Facile deposition of copper-doped diamond-like carbon nanocomposite films by a liquid-phase electrochemical route. In: Chemical Communications (2004), S. 2196-2197
- Jiang 2004b Jiang, H. et al.: Deposition of nanostructured diamond-like carbon films on Al substrate by facile electrochemical route. In: Chemistry Letters 33 (2004), S. 378-379
- Jiang 2004c Jiang, H. et al.: Synthesis of DLC films by electrolysis of dimethyl sulfoxide. In: Electrochemical and Solid-State Letters 7 (2004), S. D19-D21

- Jiu 1999a Jiu, J.-T. et al.: Liquid deposition of hydrogenated carbon films in N,N-dimethyl formamide solution. In: Materials Letters 41 (1999), S. 63-66
- Jiu 1999b Jiu, J.-T. et al.: The effect of annealing temperature on the structure of diamond-like carbon films by electrodeposition technique. In: Journal of Materials Science 34 (1999), S. 5205-5209
- Jiu 1999c Jiu, J.-T. et al.: Liquid phase deposition of hydrogenated diamond-like carbon films on conductive glass substrates using a pulse-modulated source. In: Materials Research Bulletin 34 (1999), S. 1501-1506
- Jiu 2001 Jiu, J.-T. et al.: Deposition of diamond-like carbon films by using liquid phase electrodeposition technique and its electron emission properties. In: Journal of Materials Science 36 (2001), S. 5801-5804
- Jiu 2002 Jiu, J.-T. et al.: Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique. In: Journal of Inorganic Materials 17 (2002), S. 571-578
- Joanneum 2011 Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH, Materials - Funktionelle Oberflächen: Raman-Messungen (532 und 325 nm) an galvanisch abgeschiedenen Kohlenstoffschichten - Probenserie 2. Ni-

- klasdorf, 2011 – Untersuchungsbericht (MAT.05-11.AF.901-04)
- Jones 2010 Jones, B.J. et al.: Diamond-like carbon coating of alternative metal alloys for medical and surgical applications. In: Diamond and Related Materials 19 (2010), S. 685-689
- Kahn 2007 Kahn, M. et al.: Properties of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by DC magnetron sputtering. In: Plasma Processes and Polymers 4 (2007), S. S200-S204
- Kahn 2008 Kahn, M. et al.: Accurate Raman spectroscopy of diamond-like carbon films deposited by an anode layer source. In: Diamond and Related Materials 17 (2008), S. 1647-1651
- Kahn 2009a Kahn, M. et al.: Structural and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by an anode layer source. In: Thin Solid Films 517 (2009), S. 6502-6507
- Kahn 2009b Kahn, M.: Room-temperature deposition of DLC films by an ionbeam method, reactive magnetron sputtering and pulsed laser deposition: process design, film structure and film properties. Leoben, Universität, Dissertation, 2009
- Kahn 2010a Kahn, M. et al.: The relationship between structure and mechanical properties of

- hydrogenated amorphous carbon films. In: Diamond and Related Materials 19 (2010), S. 1245-1248
- Kahn 2010b Kahn, M.; Waldhauser, W.: Raman spectroscopy of carbon based films – spectra interpretation and selected applications. In: Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 155 (2010), S. 534-540
- Kahn 2010c Kahn, M.: Laser-Raman-Spektroskopie an amorphen Kohlenstoffschichten. In: Lasermagazin 3 (2010)
- Kelterer 2004 Kelterer, A.-M.: Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen. Wintersemester 2004/2005, Technische Universität Graz, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, 2004
- Kiyota 1999 Kiyota, H. et al.: Electron field emission from diamond-like carbon films deposited by electrolysis of methanol liquid. In: Applied Physics Letters 75 (1999), S. 2331-2333
- Kiyota 2006 Kiyota, H. et al.: Field emission from amorphous carbon films grown by electrochemical deposition using methanol liquid. In: Journal of Applied Physics 99 (2006), S. 0949031-0949036
- Kreitmeier 2001 Kreitmeier, P.: Einführung in die apparativen Methoden in der Organischen Chemie. Universität Regensburg, 2001

- Krüger 2007 Krüger, A.: Neue Kohlenstoffmaterialien; Eine Einführung. 1. Auflage. Wiesbaden: B.G. Teubner, 2007 (Teubner Studienbücher Chemie)
- Kulak 2003a Kulak, A.I. et al.: Electrochemical pulsed deposition of diamond-like films by powerful coulstatic discharge in dimethylsulfoxide solution of lithium acetylide. In: Chemical Physics Letters 378 (2003), S. 95-100
- Kulak 2003b Kulak, A.I. et al.: Electrodeposition of nanostructured diamond-like films by oxidation of lithium acetylide. In: Electrochemistry Communications 5 (2003), S. 301-305
- Kundoo 2003 Kundoo, S. et al.: Synthesis of crystalline carbon nitride thin films by electrolysis of methanol-urea solution. In: Materials Letters 57 (2003), S. 2193-2197
- Kundoo 2004 Kundoo, S.; Saha, P.; Chattopadhyay, K.K.: Electron field emission from nitrogen and sulfur-doped diamond-like carbon films deposited by simple electrochemical route. In: Materials Letters 58 (2004), S. 3920-3924
- Kwiatek 1997 Kwiatek, S.E. et al.: Characterization of cathodically deposited carbonaceous films on a silicon substrate. In: Journal of Materials Science 32 (1997), S. 3123-3128

- Laube 2007 Laube, N. et al.: Diamond-like carbon coatings on ureteral stents - A new strategy for decreasing the formation of crystalline bacterial biofilms? In: The Journal of Urology 177 (2007), S. 1923-1927
- Li 2003 Li, C.; Cao, C.; Zhu, H.: Preparation of graphitic carbon nitride by electrodeposition. In: Chinese Science Bulletin 48 (2003), S. 1737-1740
- Li 2004a Li, C. et al.: Electrodeposition route to prepare graphite-like carbon nitride. In: Materials Science and Engineering B 106 (2004), S. 308-312
- Li 2004b Li, C.; Cao, C.; Zhu, H.: Graphitic carbon nitride thin films deposited by electrodeposition. In: Materials Letters 58 (2004), S. 1903-1906
- Li 2008 Li, R.S. et al.: Field emission properties of nitrogen incorporated DLC films prepared by electrodeposition. In: Applied Surface Science 255 (2008), S. 2787-2790
- Li 2009a Li, R.S. et al.: Effect of deposition voltage on the field emission properties of electrodeposited diamond-like carbon films. In: Applied Surface Science 255 (2009), S. 4754-4757
- Li 2009b Li, R.S. et al.: Simultaneous deposition of diamondlike carbon films on both surfaces of aluminum substrate by electrochemical

- technique. In: Journal of Applied Physics 105 (2009), S. 066107
- Li 2012 Li, Y. et al.: Synthesis and tribological properties of diamond-like carbon films by electrochemical anode deposition. In: Applied Surface Science 258 (2012), S. 6527-6530
- Lim 2003 Lim, P.-K.; Shen, M.; Cao, W.: Temperature-dependence of carbon film growth by electrolysis of a methanol solution. In: Carbon 41 (2003), S. 594-598
- Lin 2008 Lin, Z. et al.: Effect of bias voltage on Diamond-like carbon film deposited on PMMA substrate. In: Surface and Coatings Technology 202 (2008), S. 5386-5389
- Machner 1958 Machner, K.: Zur Kontrolle der Reinheit und der Stabilität von Dimethylformamid. In: Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 164 (1958), S. 343
- Makowski 2008 Makowski, S.: Anwendungsnahe Charakterisierung von ta-C-Schichten. Dresden, Technische Universität, Diplomarbeit, 2008
- Manhabosco 2009 Manhabosco, T.M; Muller, I.L.: Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti. In: Applied Surface Science 255 (2009), S. 4082-4086
- Marton 2010 Marton, M. et al.: Study of adhesion of carbon nitride thin films on medical alloy

- substrates. In: Vacuum 84 (2010), S. 65-67
- McLaughlin 2008 McLaughlin, J.A.; Maguire, P.D. et al.: Advances on the use of carbon based materials at the biological and surface interface for applications in medical implants. In: Diamond and Related Materials 17 (2008), S. 873-877
- Murakawa 1998 Murakawa, M. et al.: Tribological behavior of amorphous hard carbon films against zinc-plated steel sheets. In: Surface and Coatings Technology 108-109 (1998), S. 425-430
- Namba 1992 Namba, Y.: Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. In: Journal of Vacuum Science & Technology A 10 (1992), S. 3368-3370
- Novikov 1996 Novikov, V.P.; Dymont, V.P.: Synthesis of diamond-like phases of carbon by an electrochemical method. In: Technical Physics Letters 22 (1996), S. 283-285
- Novikov 1997a Novikov, V.P.; Dymont, V.P.: Mechanism for electrochemical synthesis of diamond-like carbon. In: Technical Physics Letters 23 (1997), S. 350-351
- Novikov 1997b Novikov, V.P.; Dymont, V.P.: Synthesis of diamondlike films by an electrochemical method at atmospheric pressure and low

- temperature. In: Applied Physic Letters 70 (1997), S. 200-202
- Ohr 2003 Ohr, R. et al.: Analytical and functional characterization of ultrathin carbon coatings for future magnetic storage devices. In: Surface and Coatings Technology 174-175 (2003), S. 1135-1139
- Paul 2008 Paul, R. et al.: Hydrophobicity in DLC films prepared by electrodeposition technique. In: Applied Surface Science 255 (2008), S. 1705-1711
- Paulkowski 2009 Paulkowski, D.: Strukturelle Eigenschaften von dünnen amorphen Kohlenstoffschichten und ihre Auswirkungen auf Mikrotribologie und Deformationsverhalten. Braunschweig, Technische Universität, Dissertation, 2009
- Paulmier 2007 Paulmier, T.; Bell, J.M.; Fredericks, P.M.: Deposition of nano-crystalline graphite films by cathodic plasma electrolysis. In: Thin Solid Films 515 (2007), S. 2926-2934
- Pham 2011 Pham, D.C. et al.: Wetting behavior and nanotribological properties of silicon nanopatterns combined with diamond-like carbon and perfluoropolyether films. In: Nanotechnology 22 (2011), S. 395303
- Poulsen 2012 Poulsen & Graf GmbH: B - Borosilikatglas. <http://www.poulsen-graf.de/service/info-von-a-z/borosilikatglas/> (14.09.2012)

- Pribyl 1967 Pribyl, M.; Nedbalkova, J.: Spektrophotometrische Bestimmung von Dimethylamin in Dimethylformamid. In: Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 232 (1967), S. 261-267
- Ray 2004 Ray, S.C. et al.: Deposition and characterization of diamond-like carbon thin films by electro-deposition technique using organic liquid. In: Journal of Materials Research 19 (2004), S. 1126-1132
- Referat des Landesumweltamts Brandenburg 2003 Landesumweltamt Brandenburg: Referat Altlasten; Informationen zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg Nr.2; Bildung und Nachweis von Dimethylamin. Brandenburg, 2003
- Robertson 1994 Robertson, J.: Diamond-like carbon. In: Pure & Applied Chemistry 66 (1994), S. 1789-1796
- Robertson 1997 Robertson, J.: Gap states in diamond-like amorphous carbon. In: Philosophical Magazine B 76 (1997), S. 335-350
- Robertson 2001 Robertson, J.: Ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology. In: Thin Solid Films 383 (2001), S. 81-88
- Robertson 2002 Robertson, J.: Diamond-like amorphous carbon. In: Materials Science and Engineering R 37 (2002), S. 129-281
- Robertson 2003a Robertson, J.: Requirements of ultrathin carbon coatings for magnetic storage

- technology. Tribology International 36 (2003), S. 405-415
- Robertson 2003b Robertson, J.: Electronic and atomic structure of diamond-like carbon. In: Semiconductor Science and Technology 18 (2003), S. S12-S19
- Robertson 2008 Robertson, J.: Classification of Diamond-like Carbons. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: Tribology of diamond-dike carbon films; Fundamentals and applications. 1. Auflage. New York: Springer, 2008, S. 13-24
- Roy 2002 Roy, R.K. et al.: Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route. In: Thin Solid Films 422 (2002), S. 92-97
- Roy 2003 Roy, R.K. et al.: Electron field emission properties of electro-deposited diamond-like carbon coatings. In: Vacuum 70 (2003), S. 543-549
- Roy 2005 Roy, M.; Dua A.K.; Satpati, A.K.: Electrodeposition of adherent films of H₂-free quality diamond-like carbon materials on SS-304 substrates using nanocrystalline SnO₂ interlayer. In: Diamond and Related Materials 14 (2005), S. 60-67
- Santos 2010 Santos, C.B. et al.: Wear corrosion resistance of DLC / CoCrMo systems for medical implants with different surface

- finishing. In: Tribology Letters 37 (2010), S. 251-259
- Schmidt 1994 Schmidt, P.F.: Einführung in die Raster-elektronenmikroskopie. In: Schmidt, P.F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. 1. Auflage. Münster: Expert, 1994, S. 1-26
- Schunk 2004 Schunk Kohlenstofftechnik GmbH: Herstellung und Eigenschaften von Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen. Heuchelheim, 2004 - Firmenschrift
- Sharma 2010 Sharma, R. et al.: Diamond like carbon films as a protective surface on PMMA for biomedical applications. In: Surface and Coatings Technology 205 (2010), S. 2495-2502
- Shen 1997 Shen, M.-R. et al.: Enhanced diamond nucleation on pretreated silicon substrates. In: Thin Solid Films 301 (1997), S. 77-81
- Shen 1999 Shen, M.-R. et al.: Preparation of nitrogen-containing carbon films by electrolysis of organic solutions. In: Thin Solid Films 339 (1999), S. 34-37
- Shen 2004 Shen, F.; Wang, H.; Wen, D.: Preparation of diamond-like carbon films on the surface of Ti alloy by electro-deposition. In: Journal of Materials Science and Technology 20 (2004), S. 367-368

- Shevchenko 2001 Shevchenko, E. et al.: Synthesis of carbon films with diamond-like structure by electrochemical oxidation of lithium acetylide. In: Chemical Communications 4 (2001), S. 317-318
- Sirk 2008 Sirk, A.H.C.; Sadoway, D.R.: Electrochemical synthesis of diamondlike carbon films. In: Journal of the Electrochemical Society 155 (2008), S. E49-E55
- Spieß 1999 Spieß, G.; Klapötke, T.: Eine einfache Einführung in die Raman-Spektroskopie. Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999
- Sreejith 2005a Sreejith, K.; Nuwad, J.; Pillai, C.G.S.: Low voltage electrodeposition of CN_x films and study of the effect of the deposition voltage on bonding configurations. In: Applied Surface Science 252 (2005), S. 321-329
- Sreejith 2005b Sreejith, K.; Nuwad, J.; Pillai, C.G.S.: Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC). In: Applied Surface Science 252 (2005), S. 296-302
- Sun 1999a Sun, J. et al.: Amorphous CN_x films prepared by electrochemical deposition. In: Materials Letters 38 (1999), S.98-102
- Sun 1999b Sun, Z.; Wang, X.; Sun, Y.: Diamond film growth on the carbon films from electrol-

- ysis of ethanol. In: Materials Science and Engineering B65 (1999), S. 194-198
- Sun 2000 Sun, Z.; Sun, Y.; Wang, X.: Investigation of phases in the carbon films deposited by electrolysis of ethanol liquid phase using Raman scattering. In: Chemical Physics Letters 318 (2000), S. 471-475
- Suzuki 1995 Suzuki, T. et al.: Deposition of carbon films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution. In: Journal of Materials Science 30 (1995), S. 2067-2069
- Suzuki 1996 Suzuki, T. et al.: Carbon deposition by electrolytic heating of a water-ethanol solution. In: Journal of Materials Science 31 (1996), S. 3743-3746
- Tosin 1999 Tosin, M.C. et al.: Deposition of diamond and diamond-like carbon nuclei by electrolysis of alcohol solutions. In: Applied Surface Science 144-145 (1999), S. 260-264
- Tsai 1987 Tsai, H.; Bogy, D.B.: Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording. In: Journal of Vacuum Science and Technology A 5 (1987), S. 3287-3315
- Tsukada 2012 Tsukada, J. et al.: Electro-deposition of carbon structures at mid voltage and room temperature using ethanol/aqueous

- solutions. In: Journal of the Electrochemical Society 159 (2012), S. D159-D161
- VDI 2840-2009 Richtlinie VDI 2840-2009, November 2005, Kohlenstoffschichten: Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften
- Wan 2008 Wan, S. et al.: Synthesis and characterization of high voltage electrodeposited phosphorus doped DLC films. In: Electrochemistry Communications 10 (2008), S. 461-465
- Wan 2009a Wan, S. et al.: Field emission properties of DLC and phosphorus-doped DLC films prepared by electrochemical deposition process. In: Applied Surface Science 255 (2009), S. 3817-3821
- Wan 2009b Wan, S.; Wang, L.; Xue, Q.: An electrochemical strategy to incorporate iron into diamond like carbon films with magnetic properties. In: Electrochemistry Communications 11 (2009), 99-102
- Wan 2010 Wan, S.; Wang, L.; Xue, Q.: Electrochemical deposition of sulfur doped DLC nanocomposite film at atmospheric pressure. In: Electrochemistry Communications 12 (2010), S. 61-65
- Wang 1996 Wang, H. et al.: Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution. In: Applied Physics Letters 69 (1996), S. 1074-1076

- Wang 1997a Wang, H. et al.: Deposition of unhydrogenated diamond-like amorphous carbon films by electrolysis of organic solutions. In: *Thin Solid Films* 293 (1997), S. 87-90
- Wang 1997b Wang, H. et al.: Pulsed electrodeposition of diamond-like carbon films. In: *Journal of Materials Research* 12 (1997), S. 3102-3104
- Wang 2000 Wang, H. et al.: Amorphous carbon and carbon nitride films synthesized by electrolysis of nitrogen-containing liquid. In: *Diamond and Related Materials* 9 (2000), S. 1307-1311
- Wang 2001 Wang, H.; Yoshimura, M.: Electrodeposition of diamond-like carbon films in organic solvents using a thin wire anode. In: *Chemical Physics Letters* 348 (2001), S. 7-10
- Watanabe 2006 Watanabe, T. et al.: Direct carbon patterning on a conducting substrate in an organic liquid. In: *Carbon* 44 (2006), S. 799-801
- Weiler 1994 Weiler, M. et al.: Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source. In: *Applied Physics Letters* 64 (1994), S. 2797-2799

- Wikipedia 2012 Wikipedia: Borosilikatglas. <http://de.wikipedia.org/wiki/Borosilikatglas> (14.09.2012)
- Xu 1999 Xu, Q.-A. et al.: CN_x films deposition by organic solution electrolysis. In: Surface and Coatings Technology 122 (1999), S. 188-190
- Yan 2004a Yan, X. et al.: Study of structure, tribological properties and growth mechanism of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by electrochemical technique. In: Applied Surface Science 236 (2004), S. 328-335
- Yan 2004b Yan, X. et al.: Effect of deposition voltage on the microstructure of electrochemically deposited hydrogenated amorphous carbon films. In: Carbon 42 (2004), S. 3103-3108
- Yan 2004c Yan, X. et al.: Synthesis of diamond-like carbon/nanosilica composite films by an electrochemical method. In: Electrochemistry Communications 6 (2004), S. 1159-1162
- Yan 2004d Yan, X. et al.: Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate. In: Journal of Physics D: Applied Physics 37 (2004), S. 2416-2424

- Yan 2004e Yan, X. et al.: Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate. In: Journal of Physics D: Applied Physics 37 (2004), S. 907-913
- Yan 2005 Yan, X. et al.: Field-emission properties of diamond-like-carbon and nitrogen-doped diamond-like-carbon films prepared by electrochemical deposition. In: Applied Physics A 81 (2005), S. 41-46
- Yang 2010a Yang, P. et al.: Wettability and bloodcompatibility of a-C:N:H films deposited by PIII-D. In: Surface and Coatings Technology 204 (2010), S. 3039-3042
- Yang 2010b Yang, J. et al.: Synthesis of a graphene nanosheet film with attached amorphous carbon nanoparticles by their simultaneous electrodeposition. In: Carbon 48 (2010), S. 2644-2673
- Yasumori 2004 Yasumori, Y. et al.: Electrodeposition of diamond-like carbon films on silicon substrates using N,N-dimethylformamid. In: Japanese Journal of Applied Physics 43 (2004), S. L1133-L1136
- Yin 2008 Yin, Y. et al.: Surface adsorption and wetting properties of amorphous diamond-like carbon thin films for biomedical applications. In: Thin Solid Films 516 (2008), S. 5157-5161

- Yoshikawa 1990 Yoshikawa, M.: Raman Spectra of Diamondlike Amorphous Carbon Films. In: Materials Science Forum 52-53 (1990), S. 365-386
- Yu 2009 Yu, Y.; Zhang, B.; Zhang, J.: Fabrication of highly conductive Ru/a-CN_x:H composite films by anode deposit. In: Electrochemistry Communications 11 (2009), S. 772-775
- Yu 2010 Yu, Y.; Zhang, J.: Ultrafast electrodeposition of amorphous carbon nitride films from fullerene derivative. In: Electrochemistry Communications 12 (2010), S. 390-393
- Yu 2011 Yu, H.; Li, P.; Robertson, J.: Fabrication and bio-functionalization of tetrahedral amorphous carbon thin films for bio sensor applications. In: Diamond and Related Materials 20 (2011), S. 1020-1025
- Zeng 2008 Zeng, Q.F.; Dong, G.; Xie, Y.: Structure and tribological properties of amorphous carbon films deposited by electrochemical method on GCr15 steel substrate. In: Applied Surface Science 254 (2008), S. 2425-2430
- Zhang 2003a Zhang, J. et al.: Optical and electrical properties of carbon nitride films deposited by cathode electrodeposition. In: Jour-

- nal of Materials Science 38 (2003), S. 2559-2562
- Zhang 2003b Zhang, J. et al.: The preparation and characterization of CN_x film with high nitrogen content by cathode electrodeposition. In: Applied Surface Science 214 (2003), S. 364-369
- Zhang 2008 Zhang, J. et al.: Synthesis and tribological behaviors of diamond-like carbon films by electrodeposition from solution of acetonitrile and water. In: Applied Surface Science 254 (2008), S. 3896-3901
- Zhu 2003 Zhu, H.S. et al.: Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique. In: Journal of Materials Science 38 (2003), S. 141-145

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Auswahl an den für das jeweilige Anwendungsgebiet charakteristischen Eigenschaften	12
Tabelle 2:	Die dem Stand der Technik sowie der im Rahmen dieser Arbeit entsprechenden Untersuchungskombinationen im Bereich der elektrochemischen Abscheidung.....	32
Tabelle 3:	Auflistung der permanenten Dipolmomente einiger ausgewählter Kohlenstoffquellen und Wasser	58
Tabelle 4:	Auflistung der Permittivitäten einiger ausgewählter Kohlenstoffquellen und Wasser.....	60
Tabelle 5:	Auflistung der dynamischen Viskositäten einiger ausgewählter Kohlenstoffquellen und Wasser.....	61
Tabelle 6:	Werte der Elektronegativität einiger ausgewählter Elemente.....	74
Tabelle 7:	Die den Raman-Untersuchungen an der Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH zugrunde liegenden Gerätespezifikationen und Parameter	97
Tabelle 8:	Spezifische Herstellerangaben der eingesetzten Kohlenstoffquellen bei Anlieferung im verschlossenen Gefäß	103
Tabelle 9:	Spezifische Lieferantenangaben der eingesetzten Substratmaterialien.....	104
Tabelle 10:	Spezifische Lieferantenangaben des eingesetzten Genelektrodenmaterials	105
Tabelle 11:	Zusammensetzung von Borosilikatglas.....	107
Tabelle 12:	Die mittels EDX-Analyse nachgewiesenen Elementanteile auf einer unbeschichteten sowie einer mit einer	

amorphen Kohlenstoffschicht beschichteten Edelstahl- oberfläche.....	107
Tabelle 13: Zusammensetzung von Edelstahl 1.4305 (X8CrNiS18-9) nach DIN EN 10088-3	109
Tabelle 14: Auszug wesentlicher Gerätespezifikationen	115
Tabelle 15: Auszug wesentlicher Anlagenmaterialspezifikationen	116
Tabelle 16: Zusammenfassende Übersicht aller untersuchungs- relevanten Informationen.....	117
Tabelle 17: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus Methanol	130
Tabelle 18: EDX-Analyseergebnisse der Ti-Referenz und unterschiedlicher Positionen auf Probe 3 der Ver- suchsreihe aus MeOH auf Ti.....	133
Tabelle 19: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus DMF.....	136
Tabelle 20: Die mittels EDX-Analyse nachgewiesenen Elementan- teile auf der Edelstahlreferenz, Probe 7 und Probe 9	146
Tabelle 21: Relevante Raman-Größen der Probe 7 aus DMF auf ES	147
Tabelle 22: Die mittels EDX-Analyse nachgewiesenen Elementan- teile auf der Edelstahlreferenz sowie auf den Proben 7, 9, 11 und 12	152
Tabelle 23: Relevante Raman-Größen der Probe 11 aus DMF auf ES	156
Tabelle 24: Relevante Raman-Größen der Probe 12 aus DMF auf ES	156

Tabelle 25: Relevante Raman-Größen der Proben 7 und 12 aus DMF auf ES bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen	157
Tabelle 26: Relevante Raman-Größen der Probe 7-2 aus DMF auf ES	164
Tabelle 27: Relevante Raman-Größen der Probe 7-2 aus DMF auf ES bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen	167
Tabelle 28: Relevante Raman-Größen der Probe 17-2 aus DMF auf ES	170
Tabelle 29: Kennwerte zur Versuchsreihe aus DMF auf ES	177
Tabelle 30: Kennwerte zur Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V	177
Tabelle 31: Auswirkung der unterschiedlichen Lagerungsbedingungen auf den Strom.....	180
Tabelle 32: Relevante Raman-Größen der Probe 19-2 aus DMF auf ES	192
Tabelle 33: Relevante Raman-Größen der Probe 19-2 aus DMF auf ES bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen	192
Tabelle 34: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus den unterschiedlichen DMF-Chargen auf ES.....	198
Tabelle 35: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus den unterschiedlichen, auch initiierten DMF-Chargen auf ES.....	202
Tabelle 36: Relevante Raman-Größen der Probe 7 aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES.....	206
Tabelle 37: Kennwerte zur Versuchsreihe aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES.....	207

Tabelle 38: Während der Initiierungsbeschichtung resultierende Ströme	210
Tabelle 39: Relevante Raman-Größen der Probe 7 (3000 V) der Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES	211
Tabelle 40: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der Versuchsreihen aus den unterschiedlichen, auch mit Wasser versetzten DMF-Chargen auf ES	217
Tabelle 41: Relevante Raman-Größen der Probe 7 aus der neuen DMF-Charge mit H ₂ O auf ES	219
Tabelle 42: Spannungssortierte Auflistung der Stromwerte innerhalb der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge.....	225
Tabelle 43: Relevante Raman-Größen der Probe 5 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES	226
Tabelle 44: Relevante Raman-Größen der Probe 7 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES	227
Tabelle 45: Relevante Raman-Größen der Probe 9 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES	227
Tabelle 46: Produktpalette zu N,N-Dimethylformamid der Merck KGaA.....	232
Tabelle 47: Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs	267
Tabelle 48: Eigenschaften von Graphit	274
Tabelle 49: Eigenschaften von Diamant.....	276

Tabelle 50: Darstellung der Veröffentlichungen im zeitlichen Verlauf; unterteilt in Forschungsgruppen (römische Zahlen) innerhalb der Länder (Australien-AUS, Brasilien-BR, China-CN, Deutschland-D, Frankreich-F, Indien-IND, Italien-IT, Japan-JP, Russland-RU, Singapur-SGP, Taiwan-TW, Vereinigte Staaten-US, Weißrussland-BY)	277
Tabelle 51: Übersicht der Forschungsgruppen und ihren Veröffentlichungen.....	278
Tabelle 52: Abscheidungen aus N,N-Dimethylformamid	279
Tabelle 53: Abscheidungen aus Acetonitril.....	279
Tabelle 54: Abscheidungen aus Methanol.....	280
Tabelle 55: Abscheidungen aus Ethanol.....	281
Tabelle 56: Abscheidungen aus anderen Kohlenstoffquellen.	282
Tabelle 57: Abscheidungen dotierter amorpher Kohlenstoffschichten I.....	283
Tabelle 58: Abscheidungen dotierter amorpher Kohlenstoffschichten II.....	283
Tabelle 59: Die den rasterelektronenmikroskopischen und EDX-Untersuchungen zugrunde liegenden Gerätespezifikationen.....	301
Tabelle 60: Versuchsplan zu den Untersuchungen der Rotationsgeschwindigkeiten.....	304

9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kristalline Struktur von a) Diamant und c) Graphit sowie b) Beispielstruktur von amorphem Kohlenstoff	7
Abbildung 2:	Schematische Darstellung der Netzwerke von amorphen Kohlenstoffschichten (zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen Netzwerke).....	9
Abbildung 3:	Schematische Einteilung der Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit von Wasserstoffgehalt und Härte.....	13
Abbildung 4:	Übersicht der Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt und vom Verhältnis der sp^2 -/ sp^3 -Hybridisierungen der C-C-Bindungen	21
Abbildung 5:	Das von Robertson, Ferrari und Casiraghi erstellte Dreiphasendiagramm des amorphen Kohlenstoffs in zeitlicher Entwicklung: a) 2004, b) 2005, c) 2007, d) 2008.....	22
Abbildung 6:	Im deutsch- und englischsprachigen Raum etablierte Einteilung, Bezeichnung und Definition von amorphen Kohlenstoffschichten.....	24
Abbildung 7:	Schematische Darstellung eines denkbaren Dehydrierungsprozesses.....	46
Abbildung 8:	Schematische Darstellung eines denkbaren Dehydrierungsprozesses mittels zusätzlichen Wasserstoffs.....	49
Abbildung 9:	Repräsentatives Raman-Spektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht mit den, den resultieren-	

	den spektralen Verlauf beeinflussenden Größen	92
Abbildung 10:	Zusammenhang zwischen Dispersion und Halbwertsbreite der G-Bande	95
Abbildung 11:	Zusammenhang zwischen Disp (G) und dem sp ³ -C-C- sowie sp ³ -C-H-Gehalt in aus der Gasphase synthetisierten amorphen Kohlenstoffschichten	96
Abbildung 12:	Querschnitt durch das Reaktionsgefäß	111
Abbildung 13:	Versuchsstand (links) und Beschichtungskammer (rechts) mit herabgelassenem Kathodenhalter.	113
Abbildung 14:	Versuchsreihe aus MeOH auf ES einschließlich der Referenz	131
Abbildung 15:	Versuchsreihe aus MeOH auf BS einschließlich der Referenz	131
Abbildung 16:	Versuchsreihe aus MeOH auf Ti einschließlich der Referenz	131
Abbildung 17:	Versuchsreihe aus DMF auf ES	137
Abbildung 18:	Versuchsreihe aus DMF auf BS	137
Abbildung 19:	Versuchsreihe aus DMF auf Ti	137
Abbildung 20:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Edelstahlreferenz	140
Abbildung 21:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus DMF auf ES	141
Abbildung 22:	Positionierung und Kennzeichnung von möglichen Untersuchungsstellen entlang des Bauteils	142

Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus DMF auf ES an mittig-oberer Bauteilposition	143
Abbildung 24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus DMF auf ES an mittiger Bauteilposition	144
Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus DMF auf ES an unterer Bauteilposition	145
Abbildung 26: Versuchsreihe aus DMF auf ES ergänzt um Probe 11 und 12	151
Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 12 aus DMF auf ES an mittig-oberer Bauteilposition.....	153
Abbildung 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 12 aus DMF auf ES an mittiger Bauteilposition	154
Abbildung 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 12 aus DMF auf ES an unterer Bauteilposition	155
Abbildung 30: Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V (Proben 1 bis 10).....	162
Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7-2 aus DMF auf ES an mittig-oberer Bauteilposition.....	163
Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 7-2 aus DMF auf ES an mittiger Bauteilposition	164

Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7-2 aus DMF auf ES an unterer Bauteilposition	165
Abbildung 34: Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V (Proben 11 bis 19).....	169
Abbildung 35: Probe 19-2 aus DMF auf ES	184
Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 19-2 aus DMF auf ES im ockerfarbenen Bauteilbereich	188
Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 19-2 aus DMF auf ES im grauen Bauteilbereich	189
Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 19-2 aus DMF auf ES im Übergangsbereich von linksseitig grauer und rechtsseitig schwarzer Beschichtung	190
Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 19-2 aus DMF auf ES im schwarzen Bauteilbereich.....	191
Abbildung 40: Versuchsreihe aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES.....	202
Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an mittig-oberer Bauteilposition	203
Abbildung 42: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an mittlerer Bauteilposition	204

Abbildung 43: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an unterer Bauteilposition	205
Abbildung 44: Wiederholungsreihe I aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES.....	209
Abbildung 45: Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES mit Probe 7 bei 3000 V..	209
Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 (3000 V) der Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an mittig-oberer Bauteilposition	212
Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 (3000 V) der Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an mittlerer Bauteilposition	213
Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 (3000 V) der Wiederholungsreihe II aus der neuen initiierten DMF-Charge auf ES an unterer Bauteilposition	214
Abbildung 49: Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge mit H ₂ O auf ES.....	218
Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen DMF-Charge + H ₂ O auf ES an mittig-oberer Bauteilposition	220
Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen DMF-Charge + H ₂ O auf ES an mittlerer Bauteilposition	221

Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 7 aus der neuen DMF-Charge + H ₂ O auf ES an unterer Bauteilposition	222
Abbildung 53: Alternierende Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES	226
Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 9 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES an mittig-oberer Bauteilposition	229
Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 9 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES an mittlerer Bauteilposition	230
Abbildung 56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 9 der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES an unterer Bauteilposition	231
Abbildung 57: Versuchsreihe aus DMF geringerer Reinheit auf ES	235
Abbildung 58: Exemplarische Darstellung einer bis in die Bohrung umgreifenden Beschichtung (hier: DMF_ES_19-2)	249
Abbildung 59: Kugelsymmetrische Form des s-Atomorbitals (a) räumlich und b) im Schnitt dargestellte Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons)	265
Abbildung 60: Achsialsymmetrische, hantelförmige Gestalt des p-Atomorbitals im Schnitt; die beiden unterschiedlichen Vorzeichen sind auf die Wellenfunktion zurückzuführen	266

Abbildung 61: Ausschnitt der vergleichenden Darstellung der Atomorbitalenergieniveaus.....	266
Abbildung 62: Hybridisierungsmodell des Kohlenstoffs anhand der Darstellung des Übergangs in den sp^3 -Hybridzustand.....	268
Abbildung 63: a) sp^3 - und b) sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs	269
Abbildung 64: Ausbildung der sp^2 -Hybridisierung aus der Kombination des s-Orbitals mit dem p_x - und p_y -Orbital.....	270
Abbildung 65: sp^2 -Hybridorbitale des Kohlenstoffs (helle Hybridorbitale) mit der zusätzlichen Darstellung des an der Hybridisierung unbeteiligten p-Orbitals (dunkel)	270
Abbildung 66: Die bei der Bindung von zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und aus der Überlappung der an der Hybridisierung unbeteiligten p-Orbitale resultierende Elektronenverteilung der π -Bindung ober- und unterhalb der gestrichelt dargestellten σ -Bindungsachse.....	271
Abbildung 67: Hexagonale Kristallstruktur des Graphits entsprechend der vorherrschenden Schichtenfolge ABA	272
Abbildung 68: Kristallgitter des kubischen Diamanten entsprechend der vorherrschenden Schichtenfolge ABCA	275
Abbildung 69: Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung mit S_0	

	und N_0 als Grund- und S_1 und N_1 als angeregter Zustand	287
Abbildung 70:	Signalintensitäten von Rayleigh- und Raman-Streuung.....	288
Abbildung 71:	Die Änderung der Halbwertsbreite der G-Bande in Abhängigkeit von der sp^2 -Korngröße (L_a)..	289
Abbildung 72:	Die Änderung des ID/IG-Verhältnisses in Abhängigkeit von der sp^2 -Korngröße (L_a in Å)	289
Abbildung 73:	Änderung der sp^2 -Konfiguration entlang der drei Amorphisierungsphasen (oben) mit dem darauf bezogenen Entwicklungsvergleich von sp^2 -Korngröße (L_a) und prozentualem sp^3 -Gehalt (unten)	290
Abbildung 74:	Abhängigkeit der G-Banden-Position und des ID/IG-Verhältnisses von sp^2 -Konfiguration entlang der Amorphisierungsphasen (die in b) dargestellten gestrichelten Linien entsprechen der Hysterese).....	291
Abbildung 75:	G-Banden-Position und ID/IG-Verhältnis in Abhängigkeit vom sp^3 -C-Gehalt in einer a-C:H-Schicht	293
Abbildung 76:	Verhältnis von sp^3 -C-Gehalt in einer a-C-Schicht zur Halbwertsbreite der G-Bande.....	293
Abbildung 77:	Strukturelle Einordnung von amorphen Kohlenstoffschichten über den Zusammenhang von G-Banden-Position und ID/IG-Verhältnis in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt.....	294

Abbildung 78: Änderung der G-Banden-Position (oben) bzw. des ID/IG-Verhältnisses (unten) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge und den Amorphisierungsphasen, einschließlich der Darstellung der Hysterese (rechts).....	296
Abbildung 79: Strukturelle Einordnung von amorphen Kohlenstoffschichten über den Zusammenhang von G-Banden-Position und der Halbwertsbreite der G-Bande bei UV-Anregung in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt.....	297
Abbildung 80: Eindringtiefe der Primärelektronen und Wechselwirkungsvolumen der Rückstreu- und Sekundärelektronen.....	299
Abbildung 81: Entstehung von Röntgenstrahlung durch die Ionisation innerer Schalen.....	300

9.4 Diagrammverzeichnis

Diagramm 1:	Strom- und Temperaturverlauf bei 2000 V in N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl	119
Diagramm 2:	Temperatur- und Stromverlauf bei 1000 V in N,N-Dimethylformamid auf Edelstahl	121
Diagramm 3:	Untersuchte Systemkombinationen mit der jeweils durchgeführten Versuchsreihe einschließlich der Nummerierung.....	124
Diagramm 4:	Die für die Versuche der Versuchsreihe aus Aceto auf ES resultierenden Anfangsströme.....	127
Diagramm 5:	Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus MeOH auf ES, BS und Ti resultierenden Anfangsströme.....	129
Diagramm 6:	Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus DMF auf ES, BS und Ti resultierenden Anfangsströme.....	135
Diagramm 7:	Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus MeOH und DMF auf ES, BS und Ti resultierenden Anfangsströme	149
Diagramm 8:	Die für die Proben der Versuchsreihe aus DMF auf ES resultierenden Anfangsströme bei 2000 V	151
Diagramm 9:	Strukturelle Einordnung der amorphen Kohlenstoffschichten	158
Diagramm 10:	Die für die Proben 1 bis 10 der Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V resultierenden Anfangsströme.....	160
Diagramm 11:	Strukturelle Einordnung der amorphen Kohlenstoffschichten (1. Erweiterung)	166

Diagramm 12: Die für die Proben 11 bis 19 der Versuchsreihe aus DMF auf ES bei permanent 2000 V resultierenden Anfangsströme.....	168
Diagramm 13: Strom-Zeit-Verläufe der Proben mit erkennbarer Schichtabscheidung	174
Diagramm 14: Strom-Zeit-Verläufe der Proben mit nicht erkennbarer Schichtabscheidung.....	174
Diagramm 15: Temperatur-Zeit-Verläufe der Proben mit erkennbarer Schichtabscheidung.....	175
Diagramm 16: Temperatur-Zeit-Verläufe der Proben mit nicht erkennbarer Schichtabscheidung	175
Diagramm 17: Aufgenommenes Verlaufsdiagramm während des Beschichtungsversuches zu Probe 19-2 ...	185
Diagramm 18: Strukturelle Einordnung der amorphen Kohlenstoffschichten (2. Erweiterung)	193
Diagramm 19: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus der alten und neuen DMF-Charge auf ES resultierenden Anfangsströme.....	197
Diagramm 20: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus der alten und neuen, auch initiierten („Ini“) DMF-Charge auf ES resultierenden Anfangsströme	201
Diagramm 21: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus neuen initiierten DMF-Chargen auf ES resultierenden Anfangsströme.....	208
Diagramm 22: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen aus der alten und neuen, auch mit Wasser (+ H ₂ O) versetzten DMF-Charge auf ES resultierenden Anfangsströme	216

Diagramm 23: Die für die Einzelversuche der alternierenden Versuchsreihe aus der neuen DMF-Charge auf ES resultierenden Anfangsströme	224
Diagramm 24: Die für die Einzelversuche der Versuchsreihen resultierenden Anfangsströme auf ES	234
Diagramm 25: Repräsentativer Strom- und Temperaturverlauf einer zur Beschichtung führenden Abscheidung (hier: DMF_ES_7).....	243
Diagramm 26: Strom- und Temperaturverlauf der zur Beschichtung führenden Abscheidung aus DMF auf ES der Probe 7-2.....	245
Diagramm 27: Strom-Zeit-Kurven der Proben DMF_ES_7 und _12	248
Diagramm 28: Auswirkungen variierender Magnetrüher- und Substrathalterdrehgeschwindigkeiten auf den Strom und die Temperatur bei 1000 V auf Edelstahl in N,N-Dimethylformamid.....	304

9.5 Abkürzungsverzeichnis

$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	N,N-Dimethylformamid
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Dimethylamin
a.u.	arbitrary units, zu Deutsch willkürliche (unskalier- te) Einheiten
a-C	Amorpher Kohlenstoff beziehungsweise wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschicht
a-C:H	Wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschicht
a-C:H:Me	Metallhaltige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschicht
a-C:H:X	Modifizierte wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschicht
a-C:Me	Metallhaltige wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten
Aceto	Acetonitril
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BS	Baustahl
C	Kohlenstoff(-atom)
C_2H_2	Acetylen
CaO	Calciumoxid
C-C	Kohlenstoffbindung
CH_2O	Formaldehyd
CH_3^+	Methylkation
$\text{CH}_3\cdot$	Methylradikal
CH_3CN	Acetonitril
CH_3OH	Methanol
CH_4	Methan
C-Quelle	Kohlenstoffquelle

D-Bande	Disordered-Bande
DIN	Deutsches Institut für Normung
Disp (G)	Dispersion der G-Bande [cm^{-1}/nm]
DLC	Diamond Like Carbon, diamantähnlicher Kohlenstoff
DLCH	Diamond-like a-C:H, diamantartiger wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
e ⁻	Elektron
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Europäische Norm
ES	Edelstahl
FWHM	Full Width at Half Maximum, Halbwertsbreite
G-Bande	Graphit-Bande
Gew.-%	Gewichtsprozent
GLCH	Graphite-like a-C:H, graphitartiger wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
H	Wasserstoff(-atom)
H ⁺	Wasserstoffkation
H ₂	Wasserstoffgas
H ₂ O	Wasser
HCN	Cyanwasserstoff
HCOOH	Ameisensäure
I _D /I _G	Verhältnis der D- und G-Bandenintensität
Ini	Initiierung
ITO	Indium-Zinn-Oxid
K	Kathode
M ⁻	Verallgemeinerndes Anion

Max	Maximal
MeOH	Methanol
NH ₃	Ammoniak
NO _x	Stickstoffoxide
PLCH	Polymer-like a-C:H, polymerartiger wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
Pos (G)	Position der G-Bande [cm ⁻¹]
PTFE	Polytetrafluorethylen
Ref	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SiO ₂	Quarz, Siliciumdioxid
SnO ₂	Zinn(IV)-Oxid
sp ² -C	sp ² -hybridisierte Kohlenstoffatome
sp ² -C-C	Bindungen aus sp ² -hybridisierten Kohlenstoffatomen
sp ² -C-H	Bindungen aus sp ² -hybridisierten Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen
sp ³ -C	sp ³ -hybridisierte Kohlenstoffatome
sp ³ -C-C	Bindungen aus sp ³ -hybridisierten Kohlenstoffatomen
sp ³ -C-H	Bindungen aus sp ³ -hybridisierten Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen
ta-C	Tetraedrische wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschicht
ta-C:H	Tetraedrische wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschicht
Ti	Titan
UZS	Uhrzeigersinn
VDI	Verein Deutscher Ingenieure

Wdh.
WNr

Wiederholung
Werkstoffnummer

9.6 Symbolverzeichnis

μ	Dipolmoment [Cm]
a	Abstand der Ladungsschwerpunkte [m]
A	Elektrodenfläche [m ²]
d	Elektrodenabstand [m]
e	Ladung [C]
E	Elektrische Energie [Ws], Elektrische Feldstärke [V/m], Elastizitätsmodul [Pa]
E_A	Aktivierungsenergie [J/mol]
I	Strom [A]
k	Boltzmannkonstante [(CV)/K]
l	Länge [m]
M	Molare Masse [kg/mol]
n	Natürliche Zahl
N_A	Avogadrokonstante [mol ⁻¹]
P	Leistung [W], Polarisation [C/m ²]
P_{mol}	Molare Polarisation [m ³ /mol]
Q	Ladungsmenge [As=C]
R	Elektrischer Widerstand [Ohm], Allgemeine Gaskonstante [J/(molK)]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K, °C]
U	Umdrehung [min ⁻¹], Spannung [V]
W	Elektrische Arbeit [Ws]
α	Elektrische Polarisierbarkeit [(Cm ²)/V]
δ^+	Positive Teilladung
δ^-	Negative Teilladung
ϵ	Permittivität [C/(Vm)]
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante [C/(Vm)]

ϵ_r	Relative Permittivität [-]
η	Dynamische Viskosität [(Ns)/m ²]
η_0	Materialkonstante
λ	Wellenlänge [nm]
ρ	Dichte [kg/m ³]
σ	Leitfähigkeit [S]
σ_{spezif}	Spezifische Leitfähigkeit [S/m]

10 Thesen zur Dissertation

- 1) Erfolgreiche kathodische elektrochemische Abscheidung von dünnen und gut haftenden amorphen Kohlenstoffschichten aus analysenreinem N,N-Dimethylformamid auf gereinigtem Edelstahl (WNR. 1.4305) bei einer Temperatur von ausgehend 25 °C, einer Beschichtungszeit von 3 Stunden, einer potentiostatischen Regelung mit mindestens 2000 V innerhalb eines untersuchten Spannungsbereichs von 1000 V bis 3000 V und Graphit als anodisch (positiv) gepoltem Gegenelektrodenmaterial in einem Elektrodenabstand von 5 mm zur koaxial angeordneten Edelstahlkathode.

- 2) Die Schichtstruktur ist kornartig und die Kornbelegung nimmt, beeinflusst durch die Versuchsanordnung, entlang des 40 mm langen Substratzylinders ($A = 12,6 \text{ cm}^2$) vertikal betrachtet von oben nach unten zu.

Auch die Schichtzusammensetzung der nachgewiesenen Strukturen von überwiegend graphitartigen wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten (GLCH), polymerartigen wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten (PLCH) und nanokristallinen Graphitstrukturen kann in Abhängigkeit von der Position auf dem Probekörper variieren.

- 3) Die vergleichsweise erfolglose elektrochemische Abscheidung aus analysenreinem N,N-Dimethylformamid auf gereinigtem Baustahl (WNR. 1.0718) oder Titan (WNR. 3.7035) verdeutlicht den signifikanten Einfluss des unbehandelten Substratmaterials auf die elektrochemische Ab-

scheidung von amorphen Kohlenstoffschichten, jedoch ohne die Auswirkungen der das jeweilige Substrat bedeckenden natürlichen Oxidschicht explizit beurteilen zu können.

- 4) Die erfolglose elektrochemische Abscheidung aus analysenreinem Methanol auf jedem der drei Substratmaterialien (Edelstahl, Baustahl, Titan) verdeutlicht hinsichtlich des Abscheideerfolgs auf Edelstahl aus analysenreinem N,N-Dimethylformamid eindeutig den Einfluss der Kohlenstoffquelle im Elektrolyten.
- 5) Abscheidungen im Siedetemperaturbereich erbrachten erhöhte Abscheideraten und schlecht zum Untergrund haftende graphitartige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten (GLCH) mit einem womöglich erhöhten sp^3 -Hybridisierungsanteil.
- 6) Die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle nimmt entscheidend Einfluss auf die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten.

Dies wird durch den innerhalb einer Versuchsreihe inkonsequenten Abscheideerfolg unter Verwendung desselben Volumens der Kohlenstoffquelle (Standzeit), durch die erstmalig erfolgreiche und fortschreitend nicht reproduzierbare Schichtabscheidung erst im Verlauf und nicht bereits zu Beginn einer Versuchsreihe sowie durch die Abhängigkeit eines Beschichtungserfolgs von der Chemikaliencharge verdeutlicht. Zudem wurden nicht alle abgeschiedenen Schichten als amorphe Kohlenstoffschichten charakterisiert.

- 7) Die Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle und damit auch diesbezügliche Veränderungen ließen sich analytisch weder qualitativ noch quantitativ nachweisen, da mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Standardmethode) keine eindeutige Identifizierung der chemischen Verbindungen in der Kohlenstoffquelle und somit keine aussagekräftigen Analyseergebnisse erzielt wurden. Demnach wurden abweichende Zusammensetzungen lediglich indirekt aus der Änderung in den Abscheideparametern oder aus den unterschiedlichen Abscheidungserfolgen beziehungsweise Schichteigenschaften abgeleitet.
- 8) Die stark variierenden Abscheideerfolge innerhalb einer Versuchsreihe verdeutlichen des Weiteren, dass die dem eingesetzten methylgruppenhaltigen N,N-Dimethylformamid während des Abscheidevorgangs zugrunde gelegten vereinfachten Mechanismen – Bindungsspaltung und anschließende Reduktion der Methylkationen an der Kathode zur Ausbildung einer Kohlenstoffschicht – die tatsächlich ablaufenden Mechanismen nur im Ansatz erfassen und diese zusätzlich wesentlich von den aus der Elektrolyse gebildeten Reaktionsprodukten abhängen müssen.

Zudem bestätigen die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Untersuchungsergebnisse, dass keine verlässliche Systematik aus den Prozessgrößen (beispielsweise Spannung, Ladungsmenge, Stromwert und -verlauf, Temperatur) im Hinblick auf einen darauf zurückzuführenden Abscheideerfolg ableitbar ist. Jene Faktoren wirken sich jedoch zweifelsfrei auf die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle aus (beispielsweise Entstehung von Zerset-

zungsprodukten) und beeinflussen so die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten.

Abweichungen in den Untersuchungsergebnissen bei der wiederholten Durchführung einer Versuchsreihe und durch den Wechsel der Charge des analysenreinen N,N-Dimethylformamids verdeutlichen die dahingehend mangelnde Reproduzierbarkeit. Mit einer neuen Charge des N,N-Dimethylformamids gingen im vorliegenden Fall reduzierte Ströme einher und es wurden keine Schichten mehr abgeschieden, womit ein bereits von Grund auf existierender und die Leitfähigkeit beeinflussender Unterschied in der Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle verbunden ist. Dem entgegenwirkende Maßnahmen wie der Zusatz von Wasser und insbesondere eine der Versuchsreihe vorgelagerte „Einarbeitung“ der Kohlenstoffquelle erbrachten zwar amorphe Kohlenstoffschichten, deren Struktur jedoch ist nicht vergleichbar mit den aus den vorangegangenen Versuchsreihen hervorgebrachten Schichten.

- 9) Eine wesentliche Anforderung an die Prozessführung in der elektrochemischen Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus organischen Lösemitteln stellt insbesondere die Temperaturkontrolle dar.

Die Joulsche Wärmeentwicklung, welcher trotz eingesetzter Vorrichtung zur Wärmeabfuhr nicht immer effektiv entgegengewirkt werden konnte, verkompliziert nicht nur eine konstante Versuchsdurchführung, sondern ebenso eine abgrenzende parameterbezogene Ergebnisinterpretati-

on, da ein Temperatureinfluss nicht ausgeschlossen werden kann.

- 10) Dass graphitartige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten (GLCH) mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffanteil von 80 % aus einer Beschichtung mit einem im Verlauf einsetzenden Stromabfall hervorgehen verdeutlicht, dass gängige Interpretationen ähnlicher Stromverläufe, die den Abfall ausnahmslos auf die Ausbildung einer (infolge von überwiegend sp^3 -C) isolierenden und damit den Widerstand erhöhenden Schicht zurückführen, in der Art und Weise zumindest nicht alleingültig sein können.
- 11) Aus den eigenen sowie den aus der Literatur bekannten Untersuchungsergebnissen konnten keine allgemeingültigen Aussagen mit Modellcharakter für die elektrochemische Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus der flüssigen Phase abgeleitet werden. Die bisher unzureichende Ausarbeitung von verallgemeinernden Schlussfolgerungen erfordert bereits bei der Kombination aus Kohlenstoffquelle und Substratmaterial stets die separate Betrachtung und Beurteilung jedes zu untersuchenden Systems für sich beziehungsweise setzt ein potentieller Beschichtungsbedarf eines Substratmaterials zunächst die Ermittlung einer darauf abgestimmten Kohlenstoffquelle voraus.

Zudem verhindert das unzureichende modellhafte Verständnis für die während der Abscheidung ablaufenden Prozesse neben einer nachvollziehbaren Schichtabscheidung ebenso die gezielte Einstellung von Schichtstruktur

und -zusammensetzung (beispielsweise Kohlenstoffhybridierungs- und Wasserstoffanteile) sowie letztendlich der Schichteigenschaften.

- 12) Die Bewertung der innerhalb dieser Arbeit erfassten Forschungsgebiete deutet an, dass sich die Prozesstechnik der elektrochemischen Verfahren zur Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten aus flüssigen Phasen nach wie vor in einem frühen Entwicklungsstadium befindet und wesentlicher sowie weitreichender Forschungsinvestitionen bedarf, um als potentielle Alternative zur Abscheidung aus der Gasphase in Betracht gezogen zu werden.

11 Eidesstattliche Erklärung

Ich, Katarzyna Altay, geboren am 31.03.1984 in Kattowitz, versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Magstadt, den 03.02.2014