

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund-, und Kieferkrankheiten
der Universität Würzburg

Abteilung für Funktionswerkstoffe der Medizin und der Zahnheilkunde (FMZ)

Vorstand: Professor Dr.-Ing., Dr. rer. nat. habil., Dipl.-Ing. Roger Thull

**Tantalmodifikationen auf Implantat-Stahl für kardiale Stents,
Herstellung und Charakterisierung**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Medizinischen Fakultät
der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

vorgelegt
von
Jochen Bonfig
aus Volkach

Volkach, August 2004

Referent: Professor Dr.-Ing., Dr. rer. nat. habil., Dipl.-Ing. R.Thull

Koreferent: Priv.-Doz. Dr. med. G. Wittenberg

Dekan: Professor Dr. med. S. Silbernagl

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2005

Der Promovend ist Zahnarzt

Inhalt

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Problemstellung	4
2. Beschichtungsverfahren, Materialien und vorbereitende Arbeiten	5
2.1. PVD – Physikalische Gasphasenabscheidung	5
2.2. Verwendete Materialien für Substrat und Schicht	10
2.2.1. X5 CrNi 18-10 Stahl	10
2.2.2. Tantal	11
2.3. Substratpräparation: Auswahl eines geeigneten Polierverfahrens	12
2.4. Entwicklung einer Probenheizung für die PVD-Anlage	15
3. Schichtherstellung	18
3.1. Auswahl des Beschichtungsverfahrens	18
3.2. Definition der Prozessparameter	19
3.3. Plasma-Ätzen und Beschichtung	22
4. Charakterisierungsverfahren und Ergebnisse	24
4.1. Schichtdicke	24
4.1.1. Schichtdickenbestimmung mittels REM	25
4.1.2. Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung	27

4.2. Haftfestigkeit	29
4.2.1. Haftfestigkeitsprüfung mittels Scratch-Test	29
4.2.2. Ergebnisse der Haftfestigkeitsprüfung	32
4.3. Kristallstruktur der Schichten	36
4.3.1. Bestimmung der Gitterstruktur mittels XRD	36
4.3.2. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie	38
4.4. Tiefenprofil-Analyse	42
4.4.1. SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry)	43
4.4.2. Ergebnisse der Tiefenprofile	45
4.5. Makrostruktur der Schichten	52
4.5.1. REM (Raster Elektronen Mikroskopie)	52
4.5.2. Ergebnisse und Interpretation der REM Aufnahmen	53
4.6. Korrosion bei mechanischer Belastung	54
4.6.1. Korrosionsstrom und 4-Punkt-Biegeversuch	55
4.6.2. Ergebnisse der Korrosionsstrom-Messungen	56
5. Diskussion	59
6. Zusammenfassung	64
7. Literaturverzeichnis	66

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Die koronare Herzkrankheit ist die Manifestation der Atherosklerose an den Herzkranzgefäßen - den Koronararterien - und gehört, obwohl seit 1981 rückläufig, zu den häufigsten Todesursachen in Deutschland. Diese Erkrankung, die oft schon in der Jugend beginnt, manifestiert sich erst im mittleren und höheren Lebensalter. Die ursprünglich glatte und elastische Wand der Koronararterien verdickt und versteift sich zunehmend. In der frühen Phase dieser Erkrankung ist die Proliferation von glatten Muskelzellen in den Gefäßen und das Auftreten von fett-speichernden Makrophagen nachweisbar. Das fortgeschrittene Stadium ist gekennzeichnet durch Atherome. Diese beerartigen Herde, die Lipide - vor allem Cholesterinester - und nekrotisches Gewebe enthalten, können nach Verkalkung zum Verschluss von Koronararterien in Form von Thromben oder Embolien führen [1, 2]. Als Risikofaktoren gelten Veranlagung, Rauchen, Hypercholesterinämie, Hypertonie, Diabetes, Adipositas, psychischer Stress und das männliche Geschlecht [2, 3]. Da der Herzmuskel sehr empfindlich auf Anoxie reagiert und kollaterale Gefäßversorgungen am Herzen sehr selten vorkommen, somit ein Herzgefäß in aller Regel die einzige Versorgung eines bestimmten Herzareals darstellt, führt der Verschluss einer Koronararterie zum Absterben von Zellen, dem sogenannten Infarkt.

Zur Vermeidung eines Infarktes treten in der heutigen Zeit bei Symptomen einer koronaren Herzerkrankung, wie Angina pectoris, Herzrhythmusstörungen und Herzinsuffizienz, neben der operativen Therapie mittels Bypass vor allem die nicht operativen Methoden in den Vordergrund. Diese sind für den Patienten weniger belastend und die Multimorbidität vieler Patienten stellt meist keine Kontraindikation dar. Zudem sind diese Verfahren meist auch preiswerter.

Beim 1977 von Andreas Grünzig eingeführten PCTA-Verfahren (perkutane transluminale koronare Angioplastie) wird in Lokalanästhesie ein Ballonkatheter in

den Stenosebereich vorgeschoben, mit bis zu 15 bar aufgeblasen und somit die verengte Stelle geweitet [3, 4]. Da die Gefäße im Bereich der Intima und Media durch diese Ballondilatation verletzt werden, sind sowohl akute Verschlüsse (in bis zu 5% der Behandlungen) als auch Rezidive der Stenosen in den ersten drei bis sechs Monaten (je nach Ausgangssituation in bis zu 50% der Behandlungen) durch Reparations- und Heilungsprozesse häufige Komplikationen [3, 5]. Durch das Einbringen von Stents, benannt nach dem englischen Zahnarzt Charles Stent (1845-1901) konnte die Restenoserate um ca.10% gesenkt werden [6, 7]. Diese kleinen Drahtgeflechte (Abbildung 1) stützen, nachdem sie in den Arterien aufgeweitet wurden, dauerhaft die Gefäßwand und werden heute in Kombination mit Trombozytenaggregationshemmern eingesetzt.



Abbildung 1: Stent in Originalgröße (oben) und Modellstent 10:1 (unten)

Über 90% der eingesetzten Stents sind aus Edelstahl gefertigt, der sich hauptsächlich aufgrund seiner guten mechanischen Eigenschaften für die Anwendung als Stentmaterial eignet. Die damit verbundenen Probleme im Bezug auf die korrosionsbedingt mangelhafte Biokompatibilität und die immer noch hohe Rate von Restenosen führten in den letzten Jahren zu zahlreichen Forschungsansätzen, jedoch ohne dass die Probleme bisher gelöst werden konnten. Vor allem durch das Aufbringen dünner Schichten, aus als biokompatibel bekannten Materialien, auf die Oberfläche wurde versucht die Häufigkeit der Komplikationen zu verringern. Aber weder durch mit Gold [8, 9] noch mit Siliziumcarbid [10] beschichtete Stents konnte die Restenoserate gesenkt werden. Für Carbonbeschichtungen fehlen, nach vielversprechenden ersten Studien [11], noch verwertbare Langzeitergebnisse. Untersuchungen von medikamentös beschichteten Stents wie z.B. mit dem Zytostatikum Paclitaxel [12] oder mit dem Makrolidantibiotikum Rapamycin führten in

den ersten Monaten zu einer Verringerung der Komplikationsrate. Auf lange Sicht konnte dies jedoch nicht bestätigt werden bzw. die Werte von Langzeitstudien stehen noch aus [5, 13]. Einen weiteren Forschungsbereich stellt die Arbeit mit radioaktiven Stents dar, bei welchen mit Hilfe von Radioaktivität die Proliferation von Gewebe während der Heilung verhindert werden soll. Obwohl nur geringe Dosen nötig sind, um Gewebewucherungen zu verringern, stellt dieses Verfahren immer eine Strahlenbelastung für Arzt und Patient dar. Kontrovers diskutiert wird auch ein möglicher Einfluss von allergischen Kontaktreaktionen auf Legierungselemente des Stahls wie Nickel, Chrom oder Molybdän, als ein Triggerfaktor für die Restenose [14, 15].

Aus den oben genannten Gründen wäre es wünschenswert, eine Materialkombination für kardiale Stents zu finden, welche die guten mechanischen Eigenschaften des Edelstahls mit der Biokompatibilität einer geeigneten Beschichtung in sich vereint.

Das Schichtsystem Tantal/Tantaloxid als Beschichtungsmaterial für Edelstahlstents bildet einen neuen Ansatz zur Lösung der beschriebenen Problematik. Durch die hohe Reaktionsfähigkeit des Tantals bildet sich an der Luft - auch ohne weitere Oxidbeschichtung - eine dünne, chemisch inerte und sehr korrosionsbeständige Oxidschicht auf der Tantaloberfläche aus. Ein Herauslösen von Metallionen (Eisen und/oder Legierungselementen), wie dies bei Stahlimplantaten nach längerer Tragezeit der Fall ist, wird wirkungsvoll verhindert und somit allergische Kontaktreaktionen durch Korrosionsprodukte vermieden [16, 17]. Die Biokompatibilität eines Materials ist abhängig von der Funktion, dem Anwendungsort und der Anwendungsdauer und ist keine spezifische Werkstoffeigenschaft [18]. Das Verhalten beim Kontakt mit extrazellulären Elektrolyten und - durch die direkte Lage der Stents im Blutkreislauf - die Interaktion mit den Faktoren der kaskadenartig ablaufenden Blutgerinnung ist entscheidend für die Biokompatibilität dieser [19]. Hier kommt der Oxidschicht auf dem Tantal ebenfalls eine bedeutende Rolle als Ursache für eine gute Gewebeverträglichkeit zu [20]. Zudem sollte sich eine natürliche oder künstliche Oxidschicht nach mechanischer Beschädigung, wie sie beim Expandieren eines Stents auftreten kann, von selbst wieder schließen (Repassivierung) und so den Stent dauerhaft vor Korrosion schützen [16]. Ein weiterer Vorteil einer Tantalbeschichtung ist ein besserer Röntgenkontrast im Vergleich zum reinen Edelstahlstent und damit eine verbesserte Kontrollmöglichkeit der Lage desselben.

1.2 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, unter Variation diverser Prozessparameter unterschiedlich dicke Tantalschichten bzw. Tantal/Tantaloxidschichten auf Edelstahlplatten mit Hilfe der PVD-Technik (**Physikal Vapour Deposition**) herzustellen. Insbesondere soll hier der Einfluss der Substrattemperatur und einer an das Substrat angelegten Vorspannung auf die Eigenschaften der Tantalschicht untersucht werden. Zur Verwirklichung muss aber zuerst eine geeignete Heizvorrichtung entwickelt und in die Anlage integriert werden.

Die Eigenschaften des Systems Stahl/Tantal sollen, sowohl bezüglich der mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche (Haftfestigkeit), als auch bezüglich der Makro- und Mikrostruktur der Grenzfläche bzw. der Schicht, mit physikalischen und werkstoffwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden charakterisiert werden. Zu diesem Zweck stehen ein Scratch-Test zur Bestimmung von Haftfestigkeiten, sowie REM (**Raster Elektronen Mikroskopie**), XRD (**X-Ray Diffraction**) und SNMS (**Sekundär Neutralteilchen Massen- Spektrometrie**) zur Verfügung, um Aufschluss über die Beschaffenheit und Qualität der Schichten zu geben. Abschließend gilt es, die Repassivierungs-Eigenschaften des Systems Stahl/Tantal/Tantaloxid bei statischer mechanischer Belastung zu bestimmen.

Nicht vorgesehen ist die Beschichtung von Stents. Vielmehr soll diese Arbeit im Verbund mit anderen laufenden Arbeiten die Grundkenntnisse liefern, die später für eine erfolgreiche Beschichtung von Stents notwendig sind.

2. Beschichtungsverfahren, Materialien und vorbereitende Arbeiten

2.1 PVD – Physikalische Gasphasenabscheidung

Die physikalische Gasphasenabscheidung PVD (**P**hysical **V**apour **D**eposition) ist neben dem Anodisieren (elektrochemische Schichtabscheidung) das gebräuchlichste Verfahren zur Beschichtung von metallischen Implantatwerkstoffen mit Metall-, Metalloxid-, und Metallnitrid-Schichten. Das Schichtmaterial wird hierbei im Vakuum unter Schutzgasatmosphäre (Argon) oder im Ultrahochvakuum (UHV) verdampft und kondensiert anschließend auf dem Substrat. Unter geeigneten Prozessparametern entsteht auf dem Substratmaterial eine gleichmäßige dichte Schicht. An der Grenzfläche Schicht/Substrat findet dabei keine chemische Reaktion statt. Die Atome der Schicht werden ausschließlich durch physikalische Wechselwirkung an das Substrat gebunden (Adsorption). Metalloxid- oder Metallnitridschichten entstehen durch zusätzliches Einleiten von Sauerstoff bzw. Stickstoff während des Beschichtungsvorgangs bei einem Gesamtgasdruck (Schutzgas und Reaktionsgas) von ca. 10^{-5} mbar [21]. Das Oxid bzw. Nitrid wird durch eine chemische Reaktion während der Adsorption der Metallatome auf dem Substrat gebildet. Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung können vier Verfahrensweisen unterschieden werden, die im Folgenden nur kurz geschildert werden.

Die technisch am leichtesten zu realisierende Beschichtungsmethode ist das Abdampfen von der Oberfläche einer Metallschmelze (Abbildung 2.1). Der Beschichtungswerkstoff wird in einen Tiegel aus Wolfram (Wolframschiffchen) gegeben oder als Perle in einer Wolframdrahtschleife befestigt. Aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes von Wolfram wird das Metall durch Stromfluss zum Schmelzen gebracht. Sobald das gesamte Material geschmolzen ist, beginnen Metallatome von der Schmelzoberfläche abzdampfen. Diese bewegen sich aufgrund ihrer thermischen Energie von 0,1eV bis 0,5eV geradlinig in alle Richtungen von der Verdampfungsquelle weg und kondensieren auf dem Substrat. Die Methode wird hauptsächlich für die Beschichtung kleiner Werkstücke mit hochreinen Schichten

im UHV angewandt. Aufgrund der für das Schmelzen größerer Metallmengen nötigen hohen Energieraten, wird das Verfahren für die Beschichtung von großen Werkstücken oder bei mehreren Werkstücken gleichzeitig schnell unwirtschaftlich.

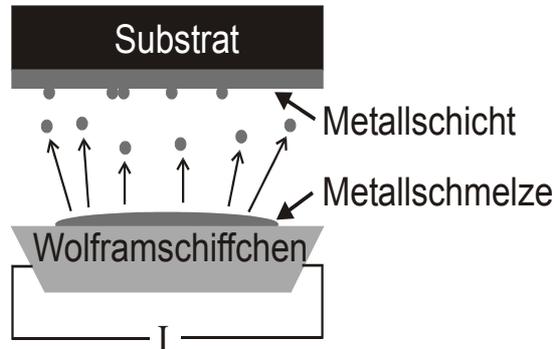


Abbildung 2.1: Beschichtung durch Abdampfen von Metallatomen von der Oberfläche der Schmelze (Erläuterung im Text).

Zur Beschichtung von großen Bauteilen wird das Magnetronspputtern (Abbildung 2.2a) großtechnisch eingesetzt. Diese Methode setzt eine inerte Prozessgasatmosphäre, in der Regel Argon bei einem Gasdruck von 10^{-3} mbar bis 10^{-2} mbar voraus. Dieses Prozessgas wird häufig verwendet, weil es als Edelgas inert ist und somit keine störenden Reaktionen zwischen Gas und Schichtatomen provoziert. Eine Gasentladung wird zwischen der auf Masse liegenden Rezipientenwand (Anode) und dem negativ geladenen Target (Kathode), einer massiven Scheibe aus Beschichtungsmaterial, gezündet (Plasmabrennen). In der Folge werden die positiv geladenen Ionen des Prozessgases zum negativ geladenen Target hin beschleunigt. Beim Auftreffen auf der Kathode wird die kinetische Energie der Gasionen auf das Target übertragen, wodurch Metallatome aus dem Atomverbund herausgeschlagen werden. Dieser Prozess wird als Sputtern bezeichnet. Ein Vorteil des Elements Argon als Prozessgas liegt in seiner relativ hohen Atommasse und der damit verbundenen hohen Impulsübertragung, die wirkungsvoll Targetionen freizusetzen vermag. Die freien Elektronen, die zum Grossteil durch Ionisierung des Prozessgases und zu einem geringeren Teil aus herausgeschlagenen Metallatomen entstanden sind, würden sich in Richtung Anode bewegen. Um aber direkt vor der Kathode die Menge der Gasionen möglichst konstant hochzuhalten, werden die Elektronen mit Hilfe eines Magnetfeldes auf einer Kreisbahn auf der Targetoberfläche eingefangen (Magnetron). Die hohe Elektronendichte dort führt dann vermehrt zu Stößen mit Argonatomen und dadurch

zu einer hohen Sputterionendichte in der Nähe des Targets. Die kinetische Energie der herausgeschlagenen Metallatome liegt in der Größenordnung zwischen 1eV bis 40eV. Wie beim vorher geschilderten Verdampfen von der Oberfläche der Schmelze bewegen sich die Metallatome in allen Richtungen gleichförmig vom Target weg und kondensieren auf dem Substrat.

Als Sputterquellen dienen DC- oder RF-Magnetrons. Die angelegte Gleichspannung an einem DC-Magnetron erlaubt das Sputtern von Metallen und den meisten Halbleitern. Beschichtungen mit nicht leitenden Materialien werden durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselfspannung (RF-Sputtern) erzeugt.

Beim Arc-Verdampfen (Abbildung 2.2b) wird das Beschichtungsmaterial durch Zünden eines Lichtbogens aus dem Target herausgelöst. Der Lichtbogen brennt zwischen einer Metallnadel und dem Target und wird meist durch Argonplasma unterstützt. Am Fuß des Lichtbogens wird das Targetmaterial zum Schmelzen gebracht. Das Metall kondensiert dann wiederum auf dem Substrat. Mit einem Lichtbogen können leitende, halbleitende und nichtleitende Beschichtungen erzeugt werden.

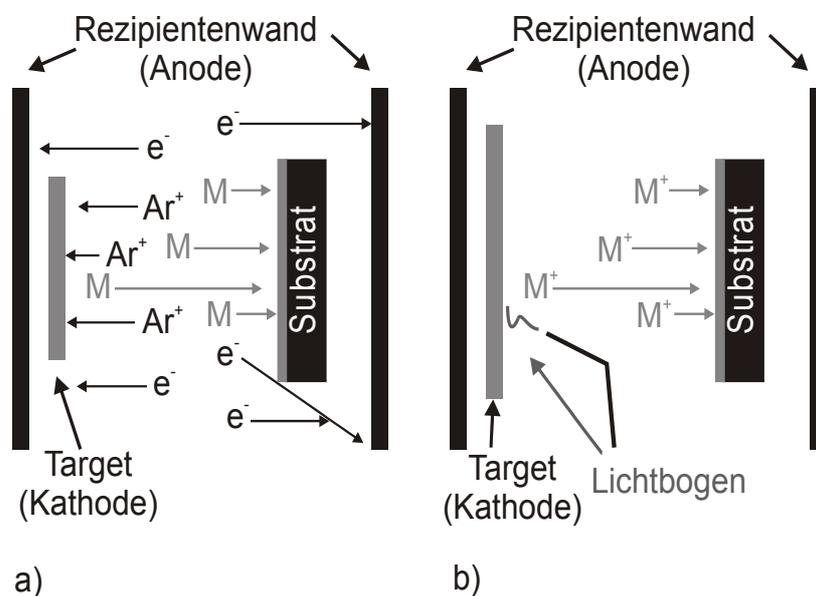


Abbildung 2.2: a) Beschichtung mit Magnetronputtern,
b) Beschichtung mit Lichtbogenverdampfer

Die Unterschiede zwischen der Magnetron- und der Lichtbogenzerstäubung liegen vor allem in der Oberflächenqualität der erzeugten Schichten und der Aktivierung des Beschichtungswerkstoffes. Während mit dem Magnetron erzeugte Schichten, aufgrund der geringeren Beschichtungsrate, eine sehr gute Oberflächenqualität

aufweisen, ist die Homogenität der Oberfläche bei Schichten die mittels Lichtbogenverdampfer und damit bei sehr hohen Beschichtungsraten gebildet werden, oftmals als mäßig bis schlecht zu beurteilen. Die Ursache hierfür sind sogenannte Droplets, Tropfen aus flüssigem Metall, die beim Schmelzen des Targets am Fuß des Lichtbogens entstehen und sich auf dem Substrat niederschlagen. Andererseits wird beim Lichtbogenverdampfen ein Ionisationsgrad der Metallatome von meist mehr als 50 Prozent erreicht. Durch geschicktes Anlegen von Beschleunigungsspannungen können mit dem Lichtbogenverdampfer deshalb auch abgeschattete Teile der Probe beschichtet werden. Im Gegensatz dazu ist das Magnetronspütern mit einem Ionisationsgrad von unter 10% eine reine „on-sight“ Beschichtungsmethode [21, 22, 23].

Als letztes Beschichtungsverfahren soll hier kurz die Ionenimplantation vorgestellt werden. Mittels Lichtbogen oder schnellen Gasionen aus einer Ionenkanone werden Metallionen erzeugt. Diese Ionen werden durch eine, zwischen Target und Substrat angelegte Bias-Spannung auf das Substrat hin beschleunigt. Die Ionen treffen je nach gewähltem Substratpotential mit Energien von 100eV bis zu einigen keV auf dem Substrat auf. Dies bewirkt, dass die Metallatome nicht wie in den anderen genannten Verfahren nur auf der Oberfläche adsorbiert werden, sondern dass die Metallionen in das Substrat eindringen. Die Implantation der Teilchen bewirkt eine Gitteranpassung zwischen Substrat und Schicht innerhalb einiger Monolagen, was die Haftfestigkeit der Schicht deutlich erhöhen kann [21, 24].

Die PVD-Beschichtungsverfahren finden heutzutage Anwendung in vielen industriellen Bereichen. Zum Schutz vor Reibung und Verschleiß sind vor allem mittels Hochleistungskathodenzerstäubung aufgebrachte Titannitridschichten von großer Bedeutung. Bei der Herstellung von Medizinprodukten wird das PVD-Beschichtungsverfahren, meist als Lichtbogenverdampfen, beispielsweise zur Steigerung der Abriebfestigkeit von Gelenkkugeln durch oberflächliche Beschichtungen in künstlichen Kopf-Schaftprothesen des Hüftgelenks angewandt [22, 24, 25].

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden ausschließlich mit Magnetronspütern erzeugt, da hier besonderes Augenmerk auf die Qualität der Schicht zu legen war.

Die Struktur von Metallschichten, die durch Magnetronspputtern erzeugt werden, wird entscheidend vom Argongasdruck und dem Verhältnis von Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials beeinflusst.

In Abbildung 2.3 sind diese Zusammenhänge schematisch im Strukturmodell nach Thornton dargestellt. Dieser unterscheidet vier verschiedene Formen der Gefügestruktur (Zonen) in Abhängigkeit vom Temperaturverhältnis und dem Argon-Partialdruck [26, 27].

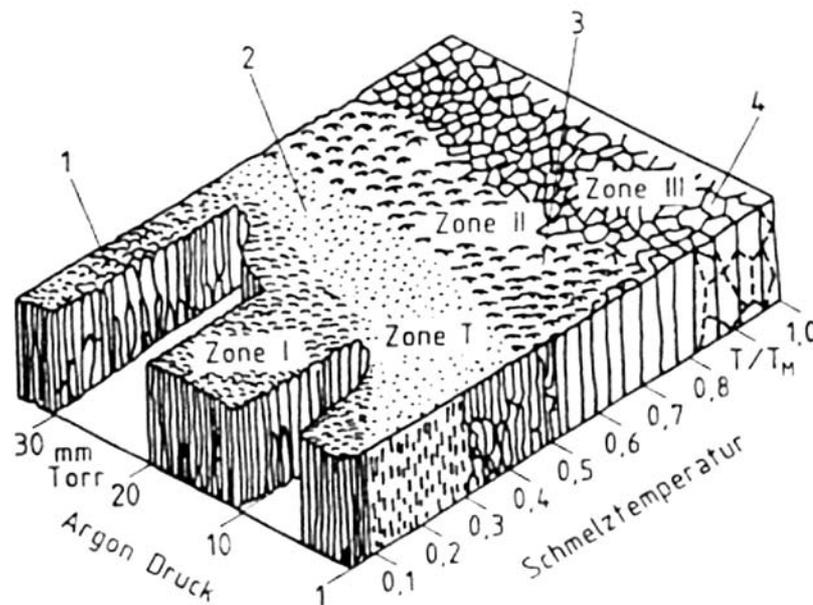


Abbildung 2.3: Gefügestruktur von durch Magnetronspputtern entstandenen Metallschichten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials und dem Argon-Partialdruck [22]

Zone I weist eine poröse, dendritische Struktur mit nadelförmigen Kristalliten und großen dazwischen liegenden Hohlräumen auf, die vor allem bei im Verhältnis zur Schmelztemperatur des Tantal niedrigen Substrattemperaturen während der Beschichtung entsteht. Die Schicht ist durch eine geringe Dichte gekennzeichnet. Zone II zeigt die Kolumnarstruktur. Hier haben die nadelförmigen Kristallite einen größeren Durchmesser (Durchmesser steigt proportional zur Substrattemperatur) und die Schicht eine größere Dichte verglichen mit Zone I. Strukturen wie sie in Zone III abgebildet sind, entstehen bei hohen Substrattemperaturen. Phasenumwandlungen führen hier zu Rekristallisationsprozessen. Dies bewirkt eine hohe Dichte und eine glatte Oberfläche der Schicht. Zone T als Übergangszone

zwischen Zone I und II zeigt eine faserförmige dichtgepackte Gefügestruktur mit einer glatten Schichtoberfläche. Diese Zone berücksichtigt nach Thornton, dass das Schichtwachstum durch das Auftreffen energiereicher Teilchen (Ionen) beeinflusst werden kann, was eine höhere Beweglichkeit der Oberflächenatome zur Folge hat. So wachsen die einzelnen Kristallite enger zusammen und bilden dichtere Strukturen, da die Tendenz zur Schattenbildung der aufwachsenden Kristalle verringert und die Keimbildungsfähigkeit erhöht wird. Verstärkt werden kann dieser Effekt auch bei niedrigen Substrattemperaturen durch das Anlegen einer negativen Bias-Spannung an das Substrat [21, 24].

2.2 Verwendete Materialien für Substrat und Schicht

2.2.1 X5 CrNi 18-10 Stahl

Als Trägermaterial für die Tantalsschicht fand der hochlegierte Chrom-Nickel-Stahl mit der DIN-Kurznummer X5 CrNi 18-10 (X5: hochlegiert mit Kohlenstoffanteil 0,05%, CrNi 18-10 = 18% Chromgehalt und 10% Nickelgehalt) und der Werkstoffnummer 14.301 Anwendung. Dieser austenitische, rostfreie Edelstahl ist, neben dem Hauptbestandteil Eisen, charakterisiert durch einen Chromgehalt zwischen 17,00% – 19,50% und einen Nickelgehalt zwischen 8,00% – 10,50 %, was Beständigkeit gegen Luft, Wasser und zahlreiche Chemikalien, eine hohe Zähigkeit sowie Festigkeit und Verfestigungsfähigkeit bewirkt [28]. Durch Herabsetzen der kritischen Abkühlungsgeschwindigkeit bewirkt Chrom eine Steigerung der Härtebarkeit des Stahls. Ebenso wird die Festigkeit und die Zunderbeständigkeit erhöht [29]. Nickel behindert zusätzlich das Kornwachstum und sorgt für eine gute Alterungsbeständigkeit. Gleichzeitiges Vorhandensein von Cr und Ni wirkt sich günstiger auf die Festigkeitseigenschaften aus, als das Vorhandensein nur eines Legierungselements. Weiterhin sind in geringeren Mengen Stickstoff ($\leq 0,11$ %), Mangan ($\leq 2,0$ %), Silizium ($\leq 1,0$ %) und Kohlenstoff ($\leq 0,07$ %) enthalten. Stickstoff gelangt durch den Kontakt mit Luft in den Stahl und führt zur Versprödung mit zunehmender Härte, abnehmender Verformbarkeit und erhöhter Altersanfälligkeit, weshalb dessen Anteil niedrig zu halten ist [28]. Silizium erniedrigt den Schmelzpunkt, erhöht die Zugfestigkeit, verbessert die Durchhärtung und den Verschleißwiderstand bei guter Elastizität [28]. Mangan bewirkt ähnlich dem Chrom eine Herabsetzung der kritischen Abkühlungsgeschwindigkeit und somit eine Verbesserung der Durchhärtung [28]. Kohlenstoff ist neben dem Eisen wichtigstes

Legierungselement und schon geringe Konzentrationsunterschiede bewirken große Veränderungen in den Eigenschaften des Stahls, so dass Kohlenstoff in Bezug auf die Festigkeitssteigerung ca. zehnmal stärker wirkt als alle anderen Legierungselemente. Der Schmelzpunkt des verwendeten Stahls liegt bei ca. 1350°C. Die Dichte beträgt 7,9g/cm³.

Um eine Untersuchung der Schichten mit reproduzierbaren Ergebnissen zu ermöglichen, musste eine für diesen Zweck geeignete Präparation des Trägerwerkstoffs in Bezug auf dessen Größe und Oberflächenbeschaffenheit durchgeführt werden. Deshalb wurde der Stahl auf Objektträgergröße (L.xB.xT. 7,6x2,6x0,1cm) zugeschnitten und hochglanzpoliert (siehe Kapitel 2.3).

2.2.2 Tantal

Als Beschichtungsmaterial wurde 99,9% reines Tantal verwendet. Der hohe Schmelzpunkt bei 2996°C – nur Wolfram und Rhenium besitzen einen höheren - und der Siedepunkt bei ca. 5425°C verdeutlichen die extreme Hitzeresistenz dieses Metalls. Die Dichte liegt bei 16,7g/cm³ [30]. An Raumluft bildet Tantal auf der Oberfläche, bedingt durch seine hohe Reaktionsfähigkeit, eine dichte natürliche Oxidschicht, die es chemisch stabilisiert und für die hohe Korrosionsfestigkeit verantwortlich ist. Mit Ausnahme von Flusssäure wird es von keiner Säure angegriffen. Als biokompatibles Beschichtungsmaterial eignet sich Tantal aus der V. Gruppe des Periodensystems, im Vergleich zu dem ebenfalls sehr korrosionsbeständigen und damit körperverträglichen Titan (IV. Gruppe), insbesondere aufgrund seiner günstigeren mechanischen Eigenschaften, wie der besseren Verformbarkeit, Verfestigbarkeit und der geringeren Rissanfälligkeit [20, 30]. Für chirurgische Implantate ist Tantal besonders geeignet, da es vom menschlichen Körper nicht abgestoßen wird und aufgrund der passivierenden Oxidschicht nicht mit den Flüssigkeiten des Körpers reagiert. In vivo Untersuchungen bestätigen, dass Fremdkörperreaktionen oder allergische Reaktionen, wie sie von Stahllegierungen bekannt sind [14, 20], bei diesem Metall nicht auftreten. Ebenso findet keine Ionen-Ausschwemmung aus dem Metallverbund in das umgebende Implantatlager statt [20].

2.3 Substratpräparation: Auswahl eines geeigneten Polierverfahrens

Die Beschaffenheit der Substratoberfläche stellt eine wichtige Einflussgröße für die Eigenschaften der sich bildenden Schicht dar. Oberflächenrauigkeiten und Verunreinigungen der Oberfläche können die Haftung der Schicht auf dem Substrat erheblich vermindern. Zusätzlich setzen sich Störungen der Oberfläche in einem ungleichmäßigen Schichtwachstum fort. Dieses kann negative Auswirkungen auf die physikalischen und ebenfalls auf die elektrischen Eigenschaften des Schicht-Substrat-Systems zur Folge haben. Im Hinblick auf die Charakterisierung der Schichten in Abhängigkeit von den Prozessparametern galt es daher, reproduzierbare Ausgangsbedingungen, d.h. hier möglichst störungsfreie Substratoberflächen, zu schaffen. Dies gelang mit dem nachfolgend beschriebenen Politurverfahren.

Die auf Objektträgergröße zugeschnittenen unpolierten Stahlträger zeigten einen ausgeprägten Längsschliff (Abbildung 2.4).



Abbildung 2.4: Längsschliff auf unpoliertem Stahlträger (Foto, ohne zusätzliche Vergrößerung)

Der Versuch mit Hilfe einer chemischen Politur unter Verwendung von Flusssäure eine glatte und reproduzierbare Oberfläche zu schaffen, führte nicht zum Erfolg. Hierbei wurden lediglich die Korngrenzen freigelegt, ohne jedoch die Rauigkeit ausreichend zu verringern.

Alternativ wurde ein mechanisches Politurverfahren gewählt, wobei die einzelnen Präparationsschritte, wie im Folgenden geschildert, zuerst an das Material angepasst werden mussten. Die Stahlplättchen wurden auf einem Polierautomaten (Firma Jean Wirtz / Modell Automata pressair TF250) mit rotierenden, Siliziumcarbid-Scheiben plan geschliffen. Durch einen fortlaufenden Austausch der Scheiben, während der Politur, gegen solche mit reduzierter Körnung, wurde die Tiefe des Schliffmusters sukzessive verringert. Durch den Wechsel der Schliffrichtungen von horizontal zu vertikal und umgekehrt, wurde eine gleichmäßige Reduzierung der Rautiefe erreicht

(Abbildung 2.5). Eine Polierscheibe mit einer bestimmten Körnung wurde genau solange eingesetzt, bis das alte Schliffmuster verschwunden war und sich ein neues, um 90° gedrehtes Muster mit geringerer Tiefe zeigte. Für die groben Körnungen (80/120) war jeweils eine Schleifdauer von ca. fünf Minuten, für die mittleren (180-1200) von ca. jeweils zwei Minuten und für die feinen Körnungen (2400/4000) jeweils bis zu zehn Minuten nötig. Das Ergebnis war eine gerade noch sichtbare Schliifffläche mit einer Rautiefe von 5µm. Zur weiteren Reduzierung der Oberflächenrauigkeit wurde im Anschluss noch eine Hochglanzpolitur mit einer in der Zahntechnik gebräuchlichen Metallpolitur (Universalpolierpaste / Firma Renfert Hilzingen) durchgeführt.

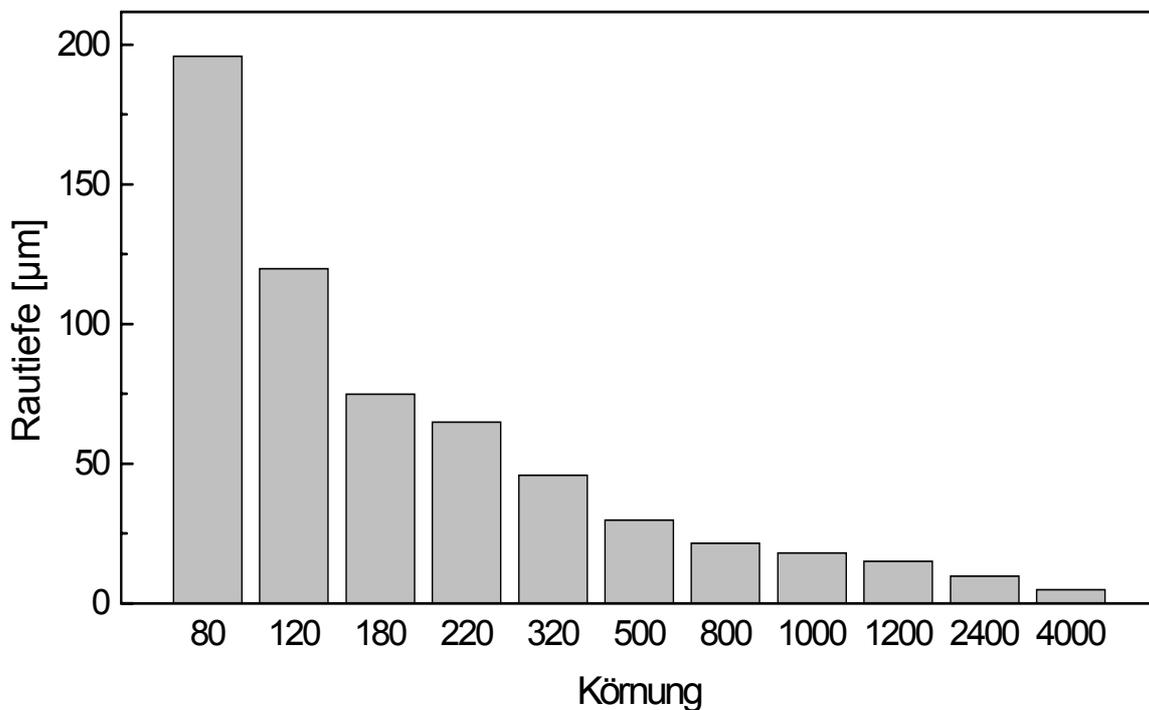


Abbildung 2.5: Erreichte Rautiefe in Abhängigkeit von der Körnung der Siliziumcarbid-Schleifscheiben.

Die Proben wurden ca. 20 Minuten mit Dental-Bürsten aus Kunststoff und Wildleder (Firma Polirapid) an zahntechnischen Poliereinheiten bei 3000 U/Min bearbeitet. Danach war ohne optische Hilfsmittel kein Schliffmuster mehr erkennbar. Die Qualität der Politur wurde am Rasterelektronenmikroskop (Firma Zeiss / DSM 940) überprüft (Abbildung 2.6).

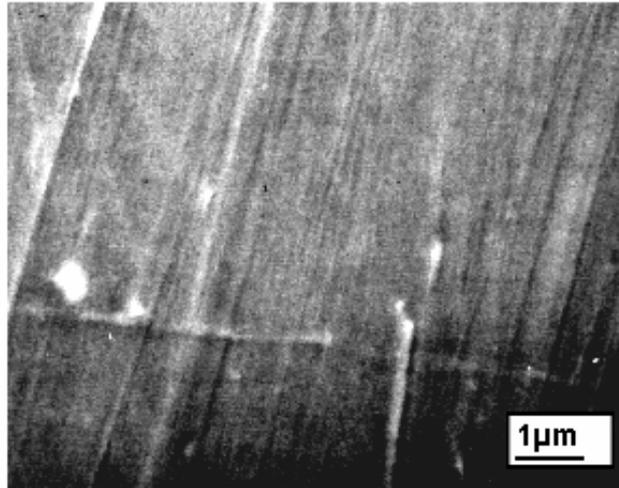


Abbildung 2.6: REM-Aufnahme eines polierten Stahlträgers; 10000fache Vergrößerung

Zur quantitativen Charakterisierung des Rauigkeitsprofils werden im Allgemeinen die folgenden Größen angegeben:

R_a (Mittelrauwert): Arithmetisches Mittel der Beträge aller Werte des Rauigkeitsprofils

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L y(x) dx \quad (2.1)$$

R_q (Mittelrauwert): Quadratisches Mittel aller Werte des Rauigkeitsprofils

$$R_q = \left[\frac{1}{L} \int_0^L y^2(x) dx \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

R_z (gemittelte Rautiefe): Mittelwert aus den Einzelrautiefen aufeinanderfolgender Einzelmessstrecken

$$R_z = \frac{1}{n} \sum_n Z_n \quad (2.3)$$

R_y : Senkrechter Abstand des höchsten zum tiefsten Messpunkt

Mit: L = Länge der Teststrecke, Z = Einzelrautiefe, $y(x)$ = Profilwerte des Rauigkeitsprofils, n = Anzahl der Messungen

Die quantitative Vermessung des Rauigkeitsprofils der polierten Stahlplättchen erfolgte mit Hilfe eines Feinmessgerätes zur Bestimmung von Oberflächenrauigkeiten (Mitutoyo SJ-201). Ein unpoliertes Stahlplättchen wurde als Referenz vermessen. Dabei wurde die Messnadel entlang der Schliiffacette in einer Grube des Schliiffmusters bewegt. Bei Messungen quer zur Schliiffrichtung wurden entsprechend höhere Werte beobachtet. Die ermittelten Rauigkeitswerte sind in Abbildung 2.7 zusammengefasst.

Mit Hilfe des geschilderten Politurverfahrens gelingt es, die Rauigkeit der Substrate um durchschnittlich eine Größenordnung zu verringern, was für die Beschichtung und eine nachfolgende Charakterisierung der Schichten ausreichend ist. Um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden Proben mit im Mikroskop sichtbaren Kratzern von mehr als 500nm Breite aussortiert.

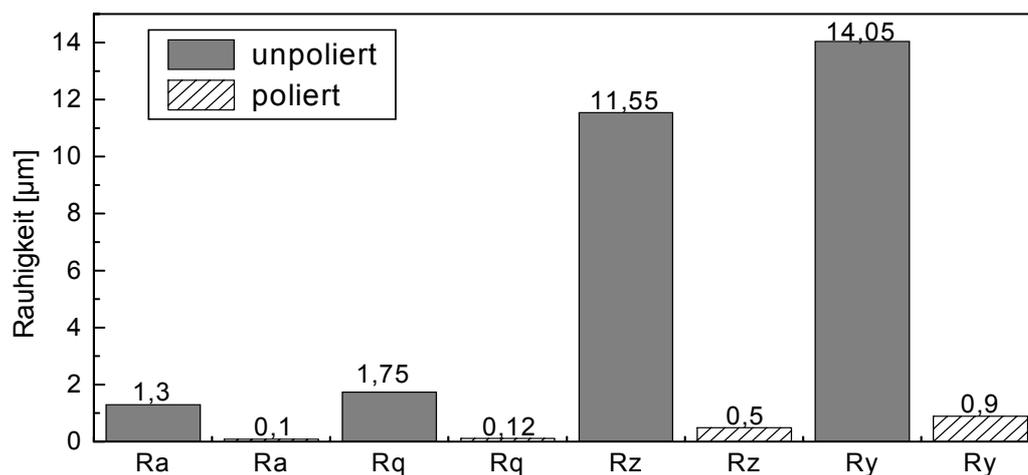


Abbildung 2.7: Vergleich der Rauigkeitsparameter von unpolierten und polierten Stahlsubstraten

Im letzten Schritt der Substrat-Präparation wurden Reste des Hochglanzpoliermittels und andere Verunreinigungen, wie zum Beispiel Fette, mit Isopropanol von den polierten Stahlplättchen entfernt.

2.4 Entwicklung einer Probenheizung für die PVD-Anlage

Neben der Oberflächenrauigkeit hat auch die Substrattemperatur einen großen Einfluss auf das Schichtwachstum. Je wärmer das Substrat ist, desto länger bleiben die adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche beweglich. Das führt temperaturabhängig zu verschiedenen Gitterstrukturen in der Schicht (z.B. Anatas-

bzw. Rutilstruktur bei TiO_2). Im Rahmen dieser Arbeit sollte unter anderem dieser Einfluss auf das Wachstumsverhalten und damit auf die physikalischen Eigenschaften des Systems Schicht/Substrat untersucht werden. Um dies zu verwirklichen, musste zuerst eine geeignete Heizvorrichtung in die PVD-Anlage integriert werden. Ziel war es, die Substrattemperatur während des Beschichtungsvorgangs zwischen Raumtemperatur und ca. 800°C einstellbar zu gestalten. Als Heizelement wurde Wolframdraht verwendet, der durch Stromfluss zum Glühen gebracht wurde. Ein direkter Kontakt zwischen dem Wolfram und den Proben war dabei zu vermeiden, weil zum einen keine leitende Verbindung zwischen der Heizwendel und dem Substrat entstehen darf, und zum anderen Diffusion zwischen Wolfram und Stahl die Zusammensetzung der Probe nachteilig verändern könnte. Der Wolframdraht wurde daher durch eine Stahlplatte geführt, auf der die Substratplättchen festgeschraubt waren (Abbildung 2.8). Leitende Verbindungen zwischen der Stahlplatte und der Drahtschleife konnten nur durch die Isolation des Wolframdrahts mit Aluminiumoxidperlen (Al_2O_3) vermieden werden. Auch außerhalb der Stahlplatte wurde der Wolframdraht so abgeschirmt, um eine Beschichtung zu unterbinden. Zur ungefähren Abschätzung der Substrattemperatur wurde ein ebenfalls isoliertes Ni/CrNi-Thermoelement auf der Heizplatte befestigt.

Vorversuche zur Funktionstüchtigkeit der Heizung ergaben, dass unter Prozessbedingungen (Hochvakuum und Argon-Schutzgas) bei maximaler Heizleistung am Thermoelement nicht die erwarteten 800°C sondern nur ca. 400°C gemessen werden konnten. Dies ist zumindest auch teilweise auf die Isolation, sowohl der Heizwendel, als auch des Thermoelements, zurückzuführen. Dabei konnte nicht geklärt werden, welchen Beitrag die Isolierung des Thermoelements liefert. Auf die Isolation kann allerdings aus den genannten Gründen nicht verzichtet werden.

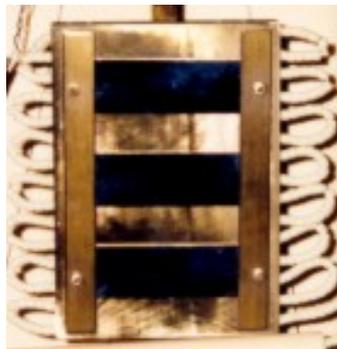


Abbildung 2.8: Probenheizung mit drei eingespannten Stahlsubstraten

Für Metalloxid-Beschichtungen müsste im Gegenteil die Isolierung nochmals verstärkt werden, um eine Oxidation und als Folge ein Verbrennen des Wolframdrahts zu verhindern. Im Folgenden wird entweder die am Thermoelement abgelesene Temperatur oder die angelegte Heizleistung angegeben. Es gilt aber zu berücksichtigen, dass die tatsächliche Substrattemperatur von der gemessenen Substrattemperatur deutlich variieren kann. Im Rahmen dieser Arbeit war ein Umbau bzw. Neubau der Substratheizung leider nicht möglich.

Die Heizanlage wurde mit dem Probengestänge der PVD-Anlage verschraubt. Um eine Beschichtung der Leisten der Probenhalterung und der Keramikisolierung und somit ein mögliches Auftreten von störenden Strömen während der Beschichtung zu vermeiden, wurden diese mit einer Isolierung zum Schutz in Form eines Stahlbleches abgedeckt. Darin war ein Fenster eingearbeitet worden, das nur das Beschichtungsfeld freigab. Abbildung 2.9 zeigt die in die PVD-Beschichtungsanlage eingebrachte Heizvorrichtung.

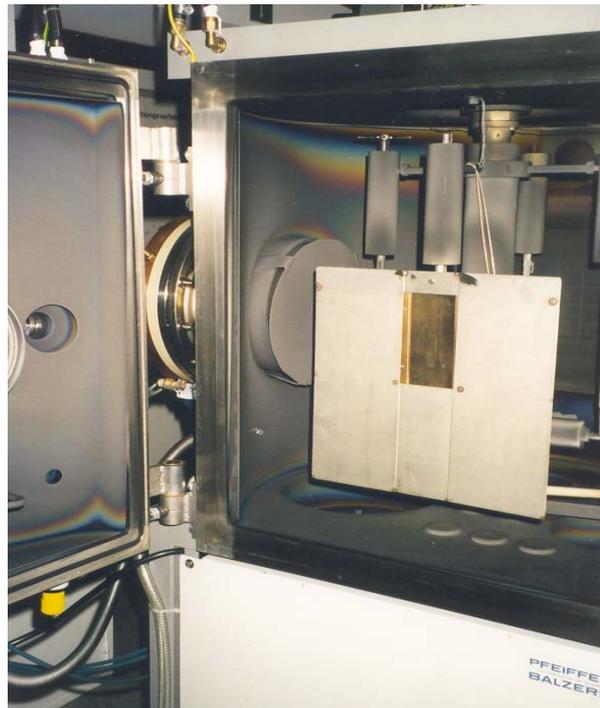


Abbildung 2.9: In die PVD-Anlage eingebaute Heizvorrichtung

3. Schichtherstellung

Nachdem die theoretischen Grundlagen des Beschichtungsverfahrens bereits in Kapitel 2.1 abgehandelt wurden, wird im folgenden Kapitel das im Rahmen dieser Arbeit verwendete bzw. entwickelte experimentelle Set-up vorgestellt. Primäres Ziel war, durch Variation der Prozessparameter optimale Schichteigenschaften zu erreichen. Alle Schichten wurden in einer entsprechend modifizierten (siehe Kapitel 2.4) PVD-Anlage (Firma Balzer / Eigenbau) hergestellt. Die Intension möglichst reine und homogene Tantalschichten zu erhalten, führte, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, zur Wahl des Magnetron-Sputterns als Beschichtungsverfahren.

3.1 Auswahl des Beschichtungsverfahrens

Wie bereits erwähnt, werden beim Magnetron-Sputtern Metallatome durch ein Bombardement mit den Ionen des Schutzgases aus dem Atomverbund des Targets herausgelöst. Dabei findet die Beschleunigung der positiv geladenen Gasteilchen größtenteils im Bereich des sogenannten Kathodenfalls, einem schmalen Areal vor der Kathode, statt. Dort ist der Spannungsabfall zwischen Kathode und Anode im Verhältnis zum Abstand, den beide voneinander haben, am größten. Die auf die Kathode auftreffenden Gasionen verlieren ihre Energie durch Stöße mit den Teilchen des Kathodenmaterials (Target), wobei ca. 75% der kinetischen Energie in Wärme umgewandelt wird. Diese muss, um ein Schmelzen des Targetmaterials zu verhindern, durch Kühlung abgeführt werden. Dennoch ist der Impulsübertrag ausreichend, um vor allem Metallatome, aber auch in geringem Maß Metallionen und Elektronen freizusetzen. Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie bewegen sich die emittierten Atome zunächst mit großer Geschwindigkeit in alle Richtungen vom Target weg. Ihr Geschwindigkeitsprofil entspricht dabei einer Maxwell-Verteilung bei einigen tausend Kelvin. Durch Stöße mit den Ionen des Prozessgases verlieren die Metallatome jedoch schnell an Geschwindigkeit. Deshalb wirkt sich ein geringer Target/Substrat Abstand und ein geringer Prozessgasdruck vorteilhaft auf die

Schichteigenschaften aus. Im Gegensatz zu aufgedampften Schichten (siehe Abbildung 2.1) bewirkt die beim Sputtern erzielte hohe kinetische Energie der Atome eine bessere Haftung der Schichten auf dem Substrat [21, 22, 23].

Auf die Möglichkeit einen größeren Anteil an Ionen bei der Beschichtung zur Verfügung zu haben, wie dies durch Beschichtung mittels Lichtbogenverdampfer der Fall gewesen wäre (siehe Kapitel 2.1), wurde verzichtet, da mittels Magnetron-Sputtern hergestellte Schichten eine bessere Oberflächenqualität besitzen und als Folge eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erwartet werden kann. Mit einem höheren Anteil von Ionen wäre eine Implantation von Tantal in die Stahloberfläche während der Anfangsphase der Beschichtung möglich gewesen. Dies hätte in der Regel eine höhere Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat bewirkt. Als Vorteil des niedrigen Ionisationsgrades aber ist die geringere Reaktionsbereitschaft der Atome zu sehen, was die Reinheit der erzeugten Schichten positiv beeinflusst. Da mit Tantal ein Metall gesputtert wurde, kam ein gleichstrombetriebenes Magnetron zur Anwendung. Dieses arbeitete bei allen Beschichtungsvorgängen mit einer konstanten Leistung von 400W.

Für die in Kapitel 4.6 benötigten Tantaloxidschichten wurde dem Prozessgas Sauerstoff beigemischt, so dass eine Atmosphäre im Verhältnis von 80% Argon und 20% Sauerstoff entstand.

3.2 Definition der Prozessparameter

Der Einfluss von variierenden Beschichtungszeiten, unterschiedlichen an das Substrat angelegten negativen Bias-Spannungen, sowie verschiedenen Substrattemperaturen auf die Schichtqualität, sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Die anderen Beschichtungsparameter wurden bei allen Beschichtungen konstant belassen.

Eine Variation der Beschichtungszeit wirkt sich in erster Linie auf die Schichtdicke aus. Man erwartet umso dickere Schichten je länger beschichtet wird. Der genaue Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Beschichtungszeit sollte bestimmt werden. Zusätzlich war es Ziel der Arbeit eine, in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften, günstige Dicke der Tantalschicht auf den Stahlsubstraten zu ermitteln. Für die angelegte negative Bias-Spannung, die eine Beschleunigung der Metallionen auf das Substrat hin bewirkt, wurde ein Parametersatz von 0V, 500V und 950V festgelegt. 950V entspricht dem aus anlagentechnischen Gründen erreichbaren

Maximalwert. Obwohl beim gewählten Beschichtungsverfahren von einem Ionisierungsgrad der abgesputterten Teilchen von unter zehn Prozent auszugehen ist, wird von den wenigen Ionen ein positiver Einfluss auf den Schichtaufbau besonders im Bereich des Interfaces erhofft (Implantation). Der erwartete Schichtaufbau bei Anlegen einer negativen Vorspannung ist in Abbildung 3.1 gezeigt.



Abbildung 3.1: Schichtaufbau bei angelegter Vorspannung

Dem Interface kommt eine große Bedeutung beim Ausgleich von Spannungen zwischen dem Substrat und der Schicht zu, was letztendlich die Haftfestigkeit der Schicht beeinflusst. Aber auch für das weitere Wachstum von dünnen oberflächlichen Schichten sind erwünschte Effekte durch eine am Substrat anliegende negative Bias-Spannung in der Literatur beschrieben worden [21, 22, 24]. So führt ein permanenter Beschuss des Substrats mit Argonionen während der Beschichtung zum Abtragen von lose haftenden Schichtatomen und adsorbierten Verunreinigungen und bewirkt deshalb besonders reine Schichten mit guter Haftung. Die Dichte der entstehenden Schicht ist ebenfalls durch eine negative Substratspannung beeinflussbar und nimmt bis zu einer Bias-Spannung von 500V kontinuierlich zu. Durch die Erhöhung der Keimbildungsfähigkeit wachsen die einzelnen Kristallite enger zusammen und bilden dichtere Strukturen und somit stabilere Schichten [22, 24]. Die Dichte einer 6µm starken Tantalenschicht in Abhängigkeit von der Substratvorspannung zeigt Abbildung 3.2. Mögliche Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Tantalenschichten auf den Stahlträgern in Abhängigkeit von den festgelegten Substrat-Vorspannungen sollten überprüft und quantifiziert werden.

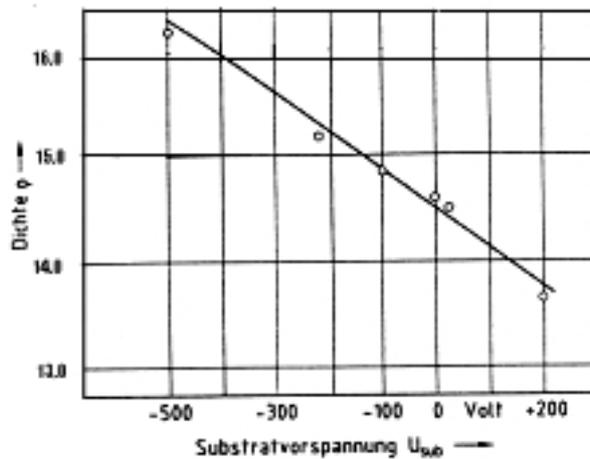


Abbildung 3.2: Dichte vs. Substratvorspannung für eine 6µm dicke Ta-Schicht [24]

Für die Substrattemperatur während der Beschichtung wurden drei verschiedene Werte festgelegt, nämlich Raumtemperatur 20°C (= keine Heizung), 400°C (= halbe Heizleistung) und 800°C (= maximale Heizleistung) (siehe hierzu Kapitel 2.4). Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Tantal und Stahl treten beim Beschichten bei Raumtemperatur Spannungen in der Schicht bzw. am Interface auf, die die Haftfestigkeit negativ beeinflussen. Durch eine erhöhte Substrattemperatur soll die Diffusion von Tantalatomen in die Stahloberfläche erleichtert werden. Als Folge der Angleichung der Gitterkonstanten im Bereich des Interfaces erwartet man sich, wie auch von der Ionenimplantation, einen gezielten Abbau der mechanischen Spannungen und somit letztendlich eine Erhöhung der Haftfestigkeit. Zusätzlich steigt mit der Substrattemperatur auch die Beweglichkeit der adsorbierten Metallatome an, was sich während des Rekristallisationsprozesses positiv auf die Ausheilung eventueller Gitterfehler (Korngrenzen, Defektdichte) auswirkt. Erste Beschichtungsversuche bei maximaler Heizleistung ergaben am Thermoelement nicht die erwarteten 800°C, was einerseits auf die Isolierung des Thermoelements und andererseits auf die Notwendigkeit eines vorzeitigen Abschaltens der Heizleistung aufgrund von auftretenden Störungen der Anlagenregel Elektronik zurückzuführen war. Die Beschichtungen erfolgten deshalb im Folgenden bei Raumtemperatur sowie bei reduzierter Heizleistung und am Thermoelement gemessenen Temperaturen von ca. 400°C.

3.3 Plasma-Ätzen und Beschichtung

Die, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, vorbehandelten Stahlsubstrate wurden an dafür vorgesehenen Halterungen in einem Abstand von ca. 5cm vom Tantaltarget in die Beschichtungsanlage eingebracht. Durch Zuschalten eines Kaltwasserkreislaufes kurz vor dem Beginn der Beschichtung, wurde die Rezipientenwand auf ca. 15°C abgekühlt, um eine Kondensation von Wasserdampf an den Substraten während der Beschichtung zu verhindern (Wasserdampf ist ein Hauptbestandteil der Restgasatmosphäre). Nach dem Erreichen eines Restgasdruckes im Bereich von 10^{-5} mbar nach ca. vier Stunden, konnte die Einleitung des Prozessgases Argon vorgenommen werden. Dies führte zu einem Anstieg des Gasdrucks auf $6,4 \times 10^{-3}$ mbar, der für die weitere Beschichtung möglichst konstant gehalten wurde. Vor der eigentlichen Schichtherstellung wurde zur zusätzlichen Reinigung der Substrate ca. 25 Minuten lang ein Plasma-Ätzen durchgeführt. Indem die Argonionen durch eine negative Bias-Spannung auf die Stahlträger beschleunigt werden und dort zur Desorption von Partikeln führen, wird ein geringer Materialabtrag an der Substratoberfläche erreicht.

Die Zielsetzung des Plasma-Ätzens ist die Erzeugung einer hochreinen Stahloberfläche, die eine notwendige Voraussetzung für eine maximale Haftfestigkeit ist [17]. Die Sputterausbeute Y (Atome/Ion) ist ein Kriterium für die Effektivität des Sputterprozesses. Es gilt:

$$Y \propto \frac{\alpha \cdot t_m \cdot E_{kin}}{U_0} \quad (3.1)$$

Mit: α = dimensionslose Größe, abhängig vom Massenverhältnis der Stoßpartner und vom Einfallswinkel, t_m = Energietransfer-Koeffizient der binären Stoß-Approximation, E_{kin} = Kinetische Energie der Gasionen, U_0 = Gitterenergie des Substrats

Die Sputterausbeute kann durch Erhöhung der negativen Bias-Spannung gesteigert werden. Ab Spannungen von über 100V sind merkliche Sputterraten zu erzielen. Zu

hohe Spannungen allerdings können durch Funkenüberschläge zu Isolationsproblemen führen, weshalb in dieser Arbeit eine Bias-Spannung von 130V bei einer Leistung von 300 W gewählt wurde. Diesem, bei allen Proben identischem Reinigungsprozess, folgte die Beschichtung der Stahlträger mit Tantal. Auf eine Rotation der Proben wurde bei allen Beschichtungen verzichtet, d.h. der Abstand Target/Substrat war während der gesamten Beschichtung konstant.

4. Charakterisierungsverfahren und Ergebnisse

Die Tantalschichten auf Stahl wurden im Anschluss an die Beschichtung mit den zur Verfügung stehenden Methoden charakterisiert. Bestimmt wurden die Schichtdicke (REM, Kapitel 4.1), die Haftfestigkeit (Scratch-Test, Kapitel 4.2), die Kristallstruktur (XRD, Kapitel 4.3), die Materialzusammensetzung der Schicht (SNMS, Kapitel 4.4), die Makrostruktur der Schichten (REM, Kapitel 4.5) sowie die Korrosionseigenschaften der Tantal/Tantaloxidschichten auf Stahl bei mechanischer Belastung (4-Punkt-Biegeversuch, Kapitel 4.6). In Kapitel 4.7 sind alle Ergebnisse in einer Übersicht zusammengefasst.

Da nicht alle Charakterisierungsverfahren an ein und derselben Probe durchgeführt werden konnten, wurden immer drei Proben gleichzeitig beschichtet, um vergleichbare Probeneigenschaften zu erzielen. Für die Bestimmung der Schichtdicke, die Messung der Haftfestigkeit sowie die Aufnahme eines Tiefenprofils mussten die Proben ganz oder teilweise zerstört werden. Teils musste zudem ein anderes Substrat oder eine veränderte Probengeometrie gewählt werden.

4.1 Schichtdicke

Die zentrale Untersuchung zu Beginn galt der Ermittlung der Schichtdicke. Da in der PVD-Beschichtungsanlage kein Tool zur in-situ Bestimmung der Schichtdicke (z.B. Schwingquarz) integriert ist, konnte keine direkte Schichtdickenmessung neben den jeweiligen Beschichtungen stattfinden. Aus diesem Grund musste auf das im folgenden beschriebene, indirekte Verfahren zurückgegriffen werden, um im Hinblick auf künftige Beschichtungen die erwartete lineare Abhängigkeit von Schichtdicke und Beschichtungsdauer zu bestätigen. Die Schichtdicke wurde mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops bestimmt.

4.1.1 Schichtdickenbestimmung mittels REM

Um eine Zerstörung der sehr aufwendig hergestellten, polierten und beschichteten Stahlplättchen zu vermeiden, wurden für die Bestimmung der Schichtdicke Stahlfolien beschichtet. Die Folien mit einer Breite von 13mm und einer Dicke von 100 μ m wurden auf eine Länge von ca. 5cm zurecht geschnitten. Zur Beschichtung wurden diese so an einem geeigneten Probenhalter befestigt, dass der Abstand zwischen der Oberfläche und dem Target (ca. 5cm) identisch mit den Bedingungen bei der Beschichtung der Stahlsubstrate war. Einziger variabler Parameter des Herstellungsprozesses war die Beschichtungsdauer. Der Prozessgasdruck und das Prozessgas Argon entsprachen den folgenden Beschichtungen. Die Substratheizung war nicht in Betrieb und es wurde keine Biasspannung angelegt. Es wurden Beschichtungszeiten zwischen 5 und 135 Minuten gewählt (siehe Tabelle 4.1). Werte unter 5 Minuten führten nicht zu quantifizierbaren Ergebnissen, da die resultierenden Schichtdicken unterhalb des Auflösungsvermögens des REM lagen. Längere Beschichtungszeiten als 135 Minuten wurden aufgrund der bereits erreichten Schichtdicke als nicht notwendig erachtet. Die beschichteten Folien wurden am Rand mit einer Schere eingeschnitten und in flüssigem Stickstoff auf 77K abgekühlt. Dies ermöglichte das Brechen der Folien mitsamt den darauf befindlichen Schichten (Abbildung 4.1) unter minimaler plastischer Verformung des Stahls, mit dem Ziel möglichst scharfe Bruchkanten zu erhalten. Durch das partielle Ablösen des Tantals von der Stahlfolie im Bereich der Bruchkante waren Schicht und Substrat elektronenmikroskopisch gut zu unterscheiden, wodurch die Dicke der Tantalschicht messtechnisch erfassbar wurde.

1. Mit Tantal beschichtete Stahlfolie



2. Gebrochene Stahlfolie



3. Bruchkante die im REM untersucht wurde



● Tantal

● Stahl

Abbildung 4.1: Brechen der beschichteten Stahlfolien bei 77K

Die Bruchkante wurde am Rasterelektronenmikroskop DSM940 (Firma Zeiss, Oberkochen) bei 5.000- bzw. 10.000facher Vergrößerung untersucht. Für die Bestimmung der Schichtdicke wurde die im Mikroskop integrierte Messvorrichtung, wie aus den Abbildungen 4.2a und 4.2b ersichtlich, verwendet. Die Abbildungen 4.2a und 4.2b zeigen Beispiele für die Schichtdickenbestimmung. Rechts im Bild befindet sich jeweils die Stahlfolie. Von dieser deutlich abgehoben ist die Tantalschicht zwischen den Linien der Messvorrichtung zu erkennen.



(a)

(b)

Abbildung 4.2a und b: REM-Aufnahmen zur Schichtdickenbestimmung, Beispiel

4.2.2 Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung

Die Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke wurden, zum einen an der gleichen Folie mehrmals an verschiedenen Stellen, aber auch an unterschiedlichen Proben die unter gleichen Bedingungen beschichtet wurden, durchgeführt. Die in Tabelle 4.1 und Abbildung 4.3 dargelegten Ergebnisse entsprechen den Mittelwerten aus jeweils allen vergleichbaren Messungen. Die zweite Dezimalstelle wurde auf 0 bzw. 5 gerundet. Auf Fehlerbalken in der Graphik wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. Der größte Fehler entsteht sicher beim Eingrenzen der Schicht mit den beiden Strichen der Messvorrichtung, wie in Abbildung 4.2 bereits gut zu erkennen ist. Der hierbei entstehende Fehler ist für dünnere Schichten etwas größer einzuschätzen als für dicke Schichten und bewegt sich für alle Proben um bis zu 10% des Messwertes. Der durch vertikale Verkipfung der Bruchfläche mögliche optische Fehler, der im Bereich von $\pm 2^\circ$ liegt, kann ebenso wie der apparative Fehler durch die Ablesegenauigkeit der Markierung (Balkendicke; verfahrensbedingt bei $\pm 0,03\mu\text{m}$ [21]) vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse bestätigten für Beschichtungszeiten bis ca. 45 Minuten den vermuteten linearen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Beschichtungszeit. Bei längeren Beschichtungszeiten jedoch scheint der Schichtdickenzuwachs pro Zeit nicht immer gleichmäßig zu verlaufen (siehe Wert bei 90 Minuten Beschichtungszeit). Trotzdem ist auch bei längeren Beschichtungszeiten von einem linearen Verhältnis zwischen Schichtdicke und Beschichtungszeit auszugehen. Allein aus den in Tabelle 4.1 aufgeführten Daten kann der erwartete

lineare Kurvenverlauf nur bis etwa 45 Minuten Beschichtungszeit bestätigt werden. Um gesicherte Aussagen über die Schichtdicke bei längeren Beschichtungszeiten treffen zu können, wären deutlich mehr Messdaten und eventuell ein sensitiveres Messverfahren erforderlich. Dies war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgesehen. Für die im folgenden aufgeführten Beschichtungen wurde die Schichtdicke dennoch überwiegend durch die Beschichtungszeit definiert, da dieses Verfahren aufgrund dieser Ergebnisse akzeptable Werte der Schichtdicken für die weiteren Untersuchungen lieferte und vorwiegend Schichten mit einer Beschichtungszeit von bis zu 45 Minuten analysiert wurden.

Beschichtungsdauer [min]	5	10	20	45	90	135
Schichtdicke [μm]	0,25	0,45	0,90	2,30	3,50	6,40

Tabelle 4.1: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungsdauer

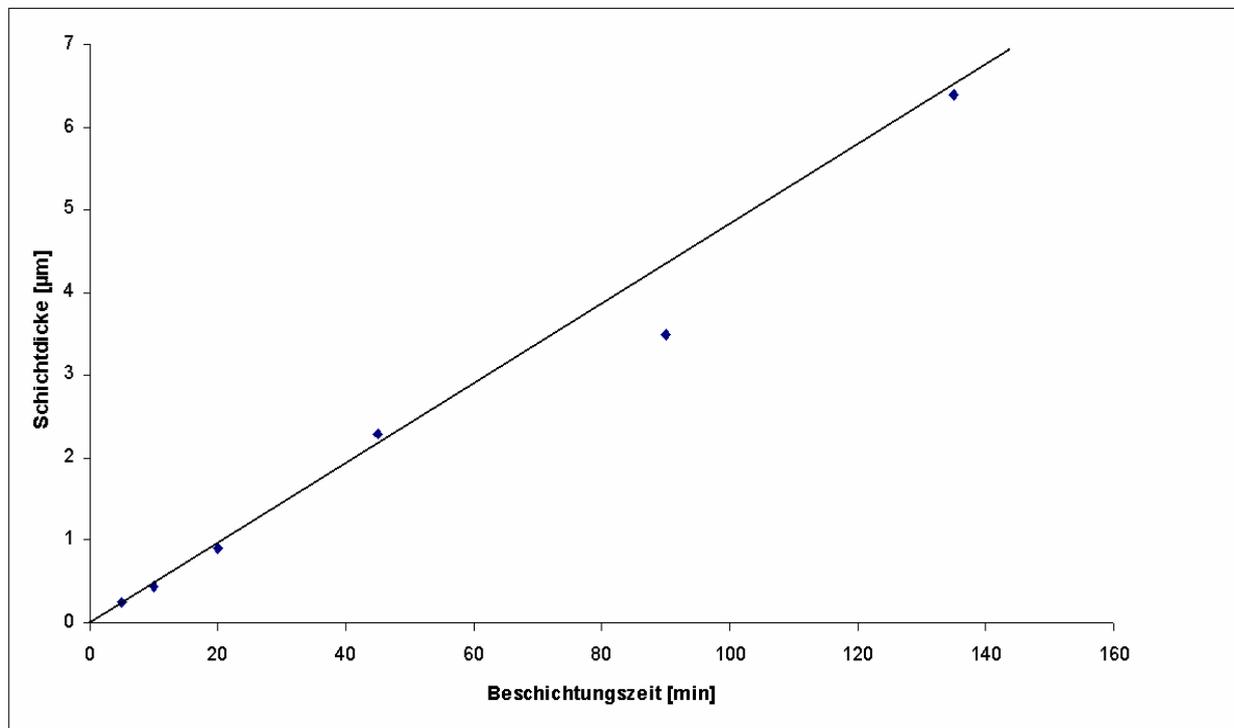


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungszeit
(\blacklozenge Messwerte, — Fit)

4.2 Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit der Tantalschichten auf den Stahlsubstraten wurde mit Hilfe eines Ritztests (Scratch-Test) ermittelt. Dies ist ein Standardverfahren zur Bestimmung von Haftfestigkeiten dünner Schichten und wurde erstmals von P. Benjamin und C. Weaver beschrieben und von H. E. Hintermann weiterentwickelt [31]. Es wurden unterschiedlich dicke Tantalschichten auf polierten Stahlträgern (7,6×2,6×0,1cm) untersucht. Bei der Schichtherstellung waren neben der Beschichtungsdauer, die Substrattemperatur und auch die am Substrat angelegte Vorspannung variiert worden.

4.2.1 Haftfestigkeitsprüfung mittels Scratch-Test

Die mit Tantal beschichteten Stahlproben wurden in der dafür vorgesehenen Halterung des Härteprüfgerätes (Zwick GmbH & Co., Ulm) positioniert. Hierbei war für eine spätere Vergleichbarkeit der Messungen besonders auf den korrekten Abstand zwischen Eindringkörper und Probe zu achten. Als Eindringkörper diente ein genormter Rockwellzylinder, dessen Druck auf die Probenoberfläche gemäß den Versuchsbedingungen variiert werden konnte. Die zu prüfende Probe fuhr dabei mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10mm/min unter dem belasteten Eindringkörper hinweg. Die Laufstrecke wurde am Steuergerät vorgegeben, die Prüfkraft mittels Auflage von Gewichten festgelegt und sukzessive gesteigert. Diesem Test kommt deshalb eine besondere Bedeutung bei der Bewertung dünner Schichten zu, weil bei diesem Verfahren eine beanspruchungsgerechte einsinnige Druck-Schubverformung der Schicht simuliert wird [31].

Begonnen wurde hier mit einer Kraft von einem Newton, gefolgt von einer Erhöhung um jeweils 1N bis auf einen Wert von 12N. Ab diesem Wert wurde die Kraft in Schritten von 5N erhöht. Nach jedem Ritz wurde der Eindringkörper auf Beschädigungen untersucht, gereinigt und für die nächste Gewichtsstufe wieder auf einen unversehrten Bereich der Probe eingestellt. Bei der Auswertung mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurden die Kratzer begutachtet und das Schadensbild jeweils mit standardisierten Beispielen verglichen. Besonderes Augenmerk galt hier den Rändern der Kratzspuren, wo am einfachsten Risse, Aufwölbungen, Abplatzungen oder andere Verformungen zu beobachten sind. Photographien der Kratzspuren

(Abbildung 4.4) dienen einem möglichst objektiven Vergleich von Ergebnissen der Scratch-Tests der unterschiedlichen Proben und erleichterten daher die Auswertung.



Abbildung 4.4: Beispiel für Ritze beim Scratch-Test, erzeugt mit den Belastungen 1N - 11N; 10.000-fache Vergrößerung.

Für die Berechnung der Haftfestigkeit (Gleichung 4.1) ist die Bestimmung der kritischen Last entscheidend, bei welcher die Schicht aufreißt bzw. sich von der Unterlage abhebt. Ein Beispiel für die Festlegung der kritischen Last zeigt Abbildung 4.5a. Die abgebildeten Kratzspuren in der Beschichtung sind durch jeweils um ein Newton unterschiedliche Lasten erzeugt worden, wobei die Last von der linken zur rechten Spur gesteigert wurde. Während die Tantalbeschichtung von der am linken Bildrand dargestellten Kraft durch den Rockwellzylinder nur oberflächlich beschädigt wurde, ist beim Kratzer in der Mitte ein beginnender Abrieb der Schicht zu erkennen. Die hier aufgewandte Kraft entspricht somit der kritischen Last und wird zur Bestimmung des Grenzwertes für das Adhäsionsversagen, also der Haftfestigkeit, verwendet [31]. Um einen zweiten Wert zur Charakterisierung der Haftfestigkeit zu erhalten und die Beobachtungen am Mikroskop besser quantifizieren zu können, wurde zusätzlich bei allen Schichten die Kraft notiert, bei der 20% der Schicht abgeplatzt waren. Dieser Wert war bei allen Schichten gut bestimmbar. Ein Beispiel zeigt Abbildung 4.5b. Bei der mittleren Kratzspur sind etwa 20% der Schicht abgeplatzt, bei der linken deutlich weniger, rechts deutlich mehr.

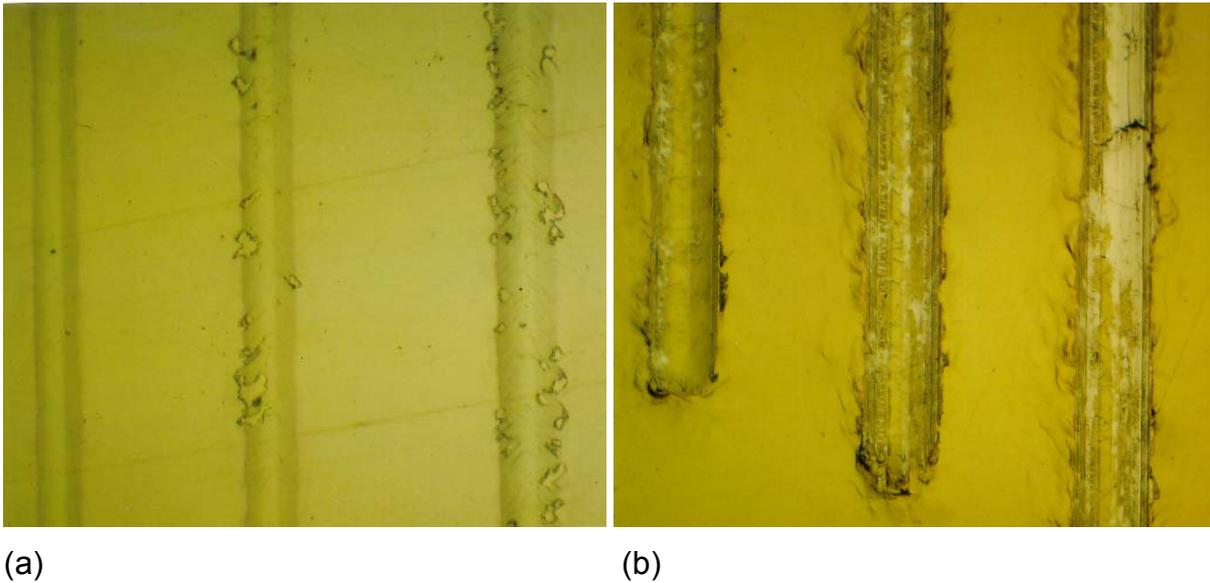


Abbildung 4.5: Bestimmung der kritischen Last (a) und der Last bei 20% Abplatzung (b) mittels Scratch-Test. Relevant ist jeweils der mittlere Kratzer. Lichtmikroskopische Aufnahmen mit 40-facher Vergrößerung.

Die kritische Last, die für die Berechnung der Haftfestigkeit bekannt sein muss, hängt selbst auch von mehreren Parametern ab, die sich aus den Versuchsbedingungen und den Eigenschaften von Substrat- bzw. Schichtmaterial ergeben. Hierzu zählen unter anderem die Ritzgeschwindigkeit, der Radius der Rockwellspitze, die Härte des Substrats, die Schichtdicke, die Rauigkeit von Substrat und Schicht, sowie der Reibungskoeffizient zwischen Schicht und Substrat. Eine feste Definition dieser Parameter ist nötig, um qualitative, theoretische Aussagen über ein Schicht-Substrat-System machen zu können [31, 32].

In dieser Arbeit wurde eine Abschätzung der Haftfestigkeit σ unter Verwendung der experimentell bestimmten kritischen Last durchgeführt. Es gilt [31]:

$$\sigma = K \cdot \frac{\sqrt{L \cdot H}}{\sqrt{R^2 \cdot \pi}} \quad (4.1)$$

Mit: σ = Haftfestigkeit [kg/mm^2], R = Radius der Rockwellspitze [mm] (hier: 0.2mm),
 L = kritische Last [kg], H = Härte des Substrats [kg/mm^2] (hier: $\text{HB} = 150\text{kg}/\text{mm}^2$), K = materialabhängiger Faktor $0.2 < K < 1$ (hier: $K(\text{Tantal}) = 1$)

4.2.2 Ergebnisse der Haftfestigkeitsprüfung

Die Ergebnisse der Haftfestigkeitsprüfung sind zusammen mit den jeweiligen Beschichtungsparametern in Tabelle 4.2 aufgeführt. Neben der für die Berechnung der Haftfestigkeit relevanten kritischen Last, ist die Last angegeben, bei der 20% der Beschichtung abgeplatzt waren. Die Haftfestigkeit σ wurde gemäß Gleichung 4.1 berechnet. Die Schichtdicke ist für die Schichten mit den Parametern $T = 20^{\circ}\text{C}$ und $U = 0\text{V}$ aus Tabelle 4.1 bzw. Abbildung 4.3 abzulesen. Für Beschichtungen die bei erhöhter Substrattemperatur und/oder mit angelegter Bias-Spannung hergestellt wurden, können die Schichtdicken aus Abbildung 4.3 nur als grober Orientierungswert dienen (siehe Kapitel 4.4). Deshalb ist hier die Beschichtungsdauer als relevanter Parameter angegeben.

Nr.	Dauer der Beschichtung [min]	Vorspannung [V]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Kritische Last [N]	Last bei 20% Abplatzung [N]	Haftfestigkeit σ [Mpa]
1	5	0	20	6	12	265
2	5	500	20	9	12	325
3	5	950	20	6	12	265
4	5	950	20	5	12	242
5	5	0	350	3	6	187
6	10	0	20	4	12	216
7	10	500	20	9	12	325
8	10	950	20	8	10	306
9	10	0	300	1	6	108
10	20	0	20	1,5	6	133
11	45	0	20	3	7	187
12	45	0	350	3	3	187

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Haftfestigkeitsprüfung an Tantalschichten auf Stahl; Details im Text

Bei relativ dünnen Schichten bis ca. $0,5\mu\text{m}$ Dicke (Beschichtungszeit $< 10\text{min}$) war im Schnitt eine bessere Adhäsion, d.h. größere Haftfestigkeit, des Tantals auf dem Stahl zu beobachten als bei dickeren Schichten. Die Auswertung mit dem Lichtmikroskop zeigte bei diesen dünnen Schichten Defekte in Form von Abrieb der Schicht von der Unterlage (Abbildung 4.5a), während bei dickeren Schichten immer Abplatzungen zu erkennen waren (Abbildung 4.5b).

Neben der Beschichtungsdauer wurde auch die Substrattemperatur variiert. Bei kurzen Beschichtungszeiten war die Haftfestigkeit bei erwärmtem Substrat deutlich schlechter als ohne Heizung. Auffällig ist im Gegensatz dazu, dass bei längeren Beschichtungszeiten die Haftfestigkeit keine Temperaturabhängigkeit mehr zeigte. Die deutlich niedrigeren σ -Werte deuten zudem auf Temperaturen größer als 20°C auch bei den unbeheizten Substraten hin. Diese Vermutung konnte mit Hilfe der Tiefenprofilanalyse bestätigt werden (siehe Kapitel 4.4). Die Beschichtungen, die auf erwärmten Substraten aufgebracht wurden (Schicht Nr. 5, 9, 12 in Tabelle 2.4), zeigten beim Scratch-Test bereits bei sehr geringen Lasten großflächige Abplatzungen bzw. Ablösen der gesamten Schicht. Dies wird besonders deutlich, wenn man neben der kritischen Last zusätzlich die Last bei 20% Schichtabplatzung betrachtet. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass ein Beschichten bei Substrattemperaturen größer als der Raumtemperatur (RT), aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Tantal, zu Spannungen innerhalb der Tantalschichten, während des abschließenden Abkühlvorgangs, führte. Dies kann mit Hilfe der thermischen Spannung σ_{th} quantifiziert werden:

$$\sigma_{\text{th}} = (\alpha_f - \alpha_s) \cdot (T_0 - T) \cdot E_f^* \quad (4.2a)$$

$$\text{mit } E_f^* = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad (4.2b)$$

Mit: α_f = thermischer Ausdehnungskoeffizient der Schicht ($6,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für Ta),

α_s = thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrats ($17 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für Stahl),

T_0 = Beschichtungstemperatur,

T = Umgebungstemperatur (hier $T = \text{RT} = 20^\circ\text{C}$),

E_f^* = biaxialer E-Modul der Schicht (185,7 GPa für Ta),

ν_f = Querkontraktionszahl der Schicht (0,3 für Ta)

Ziel der Erhöhung der Substrattemperatur war es, durch kontrolliert eingebrachte Druckspannungen, die aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten an der Grenzfläche immer auftretenden Zugspannungen, zu kompensieren und damit die Haftfestigkeit zu steigern. Die thermische Spannung einer Tantalschicht, die bei einer Substrattemperatur von 300°C hergestellt wird, berechnet sich nach der Gleichung 4.2a zu $\sigma_{th} = -780\text{MPa}$. Das negative Vorzeichen gibt an, dass es sich um eine Druckspannung handelt. Wie die Ergebnisse des Scratch-Tests zeigen, konnte die Haftfestigkeit durch eine Beschichtung auf erwärmte Substrate nicht gesteigert werden. Offenbar überwog die beim Abkühlen erzeugte Druckspannung bei weitem und verhinderte somit einen gleichmäßigen Schichtaufbau.

Weiterhin wurde bei höheren Temperaturen ein Ausgleich der Spannungen am Interface aufgrund von Diffusionsprozessen erwartet. Obwohl diese Diffusion stattfand (Kapitel 4.4), konnte die Haftfestigkeit der Schichten dadurch offensichtlich ebenfalls nicht erhöht werden.

Die Alternative, die Schicht nur in der Anfangsphase des Beschichtungsprozesses zu beheizen (der ersten Minute), um das Interface mit Blick auf die mechanischen Eigenschaften positiv zu beeinflussen, den nachfolgenden Aufbau der Schicht aber bei Raumtemperatur fortzusetzen, erwies sich aufgrund der extrem langen Abkühlungsphase von bis zu 24 Stunden, die wegen der hohen Reaktionsfähigkeit des Tantals zur Vermeidung einer Oxidation unter Vakuum erfolgen musste, als unpraktikabel. Ein Beispiel für einen solchen Beschichtungszyklus wird dennoch in Tabelle 4.2 gezeigt (Nr. 5). Ob es eventuell möglich ist, durch wesentlich niedrigere Temperaturen im Bereich 20°C – 150°C das Verhältnis Druck- / Zugspannung gezielt einzustellen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Eine an das Substrat angelegte negative Bias-Spannung ist eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Haftfestigkeit der Schichten [31]. Untersucht wurde hier das Schichtwachstum bei Raumtemperatur und jeweils mit 500V bzw. 950V Vorspannung belegten Substraten. Die Auswertung der Ritztests an den Schichten ergab für Spannungen von 500V bessere Haftfestigkeitswerte als für Proben ohne Vorspannung. Bei Spannungen von ca. 950V waren die Werte dagegen wieder ähnlich denen, von Schichten die ganz ohne negative Substratspannung hergestellt worden waren (siehe Tabelle 4.2).

Wie bereits in Kapitel 3.2 geschildert, werden durch die angelegte Spannung Metallionen in Richtung zum Substrat so stark beschleunigt, dass sie aufgrund ihrer

hohen kinetischen Energie einige Atomlagen tief in die Oberfläche des Substrats eindringen können. Die Gitteranpassung zwischen Stahlsubstrat und Tantalschicht geschieht durch die Ionenimplantation nicht plötzlich, sondern durch die entstehende Übergangsschicht werden am Interface auftretende Spannungen abgebaut. Zudem erhöht sich die Dichte der Schicht (siehe Bild 3.2). Andererseits kann die deutlich verbesserte Haftfestigkeit bei einer Vorspannung von 500V nicht allein durch diesen Implantations-Mechanismus erklärt werden, da beim Magnetron-Sputtern höchstens 10% der emittierten Metallatome ionisiert vorliegen, die Beschichtung also erheblich zu schnell voranschreitet, um eine ausreichend große Implantationsrate nutzen zu können. Offensichtlich werden die Ladungsverhältnisse im Schicht-Substrat System durch eine Vorspannung zusätzlich dahingehend positiv beeinflusst, dass an der Grenzfläche, wie beim Heizen des Substrates, eine Druckspannung aufgebaut wird, die den vorhandenen Zugspannungen entgegenwirkt.

Die geringere Haftfestigkeit bei höheren Vorspannungen ist mit dem Zunehmen des Sputter-Effekts zu erklären. Die kinetische Energie der wenigen vorhandenen Metallionen reichte aus, um beim Auftreffen auf das Substrat bzw. die bereits entstandene Schicht Stoßkaskaden auszulösen, die das weitere Schichtwachstum negativ beeinflussten (Gitterfehler) wenn nicht ganz verhinderten (Desorption von Schichtatomen), woraus dann auch eine, gegenüber kleineren Vorspannungen, schlechtere Haftfestigkeit resultierte. Die Idee, die hohe Vorspannung deshalb nur in der Anfangsphase anzuwenden, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg (Schicht Nr. 4, Tabelle 4.2). Die Vorspannung war hier nur während der ersten Minute eingeschaltet.

Mit Ritztests wurde zusätzlich die Haftfestigkeit von Schichten, im für die Anwendung an kardialen Stents interessanten System Tantalexid/Tantal/Stahl, geprüft.

Nr.	Dauer der Beschichtung [min]	Vorspannung [V]	Temperatur [°C]	Kritische Last [N]	Last bei 20% Abplatzung [N]	Haftfestigkeit σ [Mpa]
A	5+5	0	20	4	6	216
B	20+5	0	20	1,5	7	127
C	45+5	0	20	3	3	186

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Haftfestigkeitsprüfung von Tantalexid/Tantalschichten auf Stahl; Details im Text

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Schichtsysteme unterscheiden sich dabei nur in der Dicke der Tantalschicht, bei konstanter Dicke der Tantaloxidschicht (5 Minuten Beschichtungsdauer der Oxidschicht). Unter „Dauer der Beschichtung“ (Tabelle 4.3) ist der erste Wert die Zeit der reinen Tantalbeschichtung, der zweite gibt die Oxidbeschichtungsdauer wieder. Hier war der gleiche Trend wie bei den reinen Tantalschichten (Tabelle 4.2) zu beobachten. Die größte Haftfestigkeit wurde für die kleinste Schichtdicke (A) erreicht. Mit zunehmender Beschichtungsdauer nahm die Haftfestigkeit tendenziell ab.

Zusammenfassend ergab der Ritztest, dass möglichst große Haftfestigkeiten durch ein Beschichten bei Raumtemperatur und durch das Anlegen einer negativen Vorspannung von 500V erreicht wurden. Bei höheren Temperaturen baute sich am Interface Schicht/Substrat offenbar eine zu große Spannung auf, so dass die Schichten bei Belastung großflächig abplatzen. Ebenso wirkten sich Vorspannungen im Bereich von 950V aus, wobei die schlechte Haftfestigkeit hier zusätzlich durch den zunehmenden Sputter-Effekt bedingt war.

4.3 Kristallstruktur der Schichten

Bis jetzt wurden nur mechanische Eigenschaften der Schichten untersucht und in Zusammenhang mit der Schichtdicke und den Beschichtungsparametern gebracht. Die Untersuchung der Kristallstruktur der Schichten sollte zum einen die bereits gefundenen Zusammenhänge bestätigen, zum anderen aber auch zur Erklärung der beobachteten Effekte dienen. So kann die genaue Kenntnis der Schichtstruktur möglicherweise die unterschiedlichen Haftfestigkeiten der Schichten bei den unterschiedlichen Beschichtungsparametern erklären.

4.3.1 Bestimmung der Gitterstruktur mittels XRD (X-Ray-Diffraction)

Die Röntgendiffraktometrie dient zur Untersuchung der Kristallstruktur, der Kristallorientierung, der Korngrenzen und Kleinwinkelkorngrenzen und der Korn- bzw. Kristallitgröße. Aufgrund der relativ hohen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung wird die Methode hauptsächlich zur Charakterisierung von Volumenmaterial verwendet. Bei der Untersuchung von dünnen Schichten muss immer berücksichtigt werden, dass mit geringer werdender Schichtdicke die Informationen über die Schichteigenschaften zugunsten der Substrateigenschaften kontinuierlich abnehmen. Sehr dünne Schichten werden daher in der Regel unter streifendem Einfall mit den

Röntgenstrahlen beleuchtet, wodurch die Eindringtiefe in das System extrem herabgesetzt wird und die Informationen über die Beschichtung gegenüber dem Substrat wieder in den Vordergrund treten. Eine dementsprechende Versuchsanordnung stand für diese Arbeit leider nicht zur Verfügung. Um verwertbare Ergebnisse zu erhalten wurden deshalb nur relativ dicke Schichten untersucht mit einer Beschichtungszeit ab 45 Minuten.

Bei der Röntgendiffraktometrie wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung (charakteristische Strahlung, häufig CuK_α -Linie) unter variablem Einfallswinkel beleuchtet. In der Probe wird die Strahlung an den einzelnen Netzebenen reflektiert. Je nach Abstand der Netzebenen und dem Einfallswinkel bilden sich durch Überlagerung der reflektierten Strahlen Interferenzmuster aus, die charakteristisch für das untersuchte Material bzw. die Kristallstruktur und die Kristallorientierung sind. Die Minima und Maxima des Interferenzmusters sind dabei durch die Bragg-Bedingung bestimmt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.3)$$

mit: n = Nummerierung der Netzebenen; $n = 1, 2, 3, \dots$

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung (für CuK_α gilt: $\lambda = 0,15405 \text{ nm}$)

d = Abstand der Netzebenen

θ = Einfallswinkel der Röntgenstrahlung (Glanzwinkel)

Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass nur konstruktive Interferenz stattfinden und somit am Detektor ein Signal registriert werden kann, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

Die XRD-Messungen wurden an einem Siemens D5005 Diffraktometer mit Kupferanode in Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt [33]. Dies bedeutet, dass bezogen auf die Probenoberfläche der Einfallswinkel immer gleich dem Ausfallswinkel ist. In dieser Anordnung tragen nur Netzebenen zum detektierten Signal bei, die parallel zur Probenoberfläche orientiert sind. Bei einem großen Anteil „schräger“ Netzebenen kann eventuell das Ergebnis dahingehend verfälscht sein, dass nur ein kleiner Bruchteil der Schicht tatsächlich zum Messsignal beiträgt.

Zur kontinuierlichen Änderung des Einfallswinkels der Röntgenstrahlen wird die Probe hier mit konstanter Winkelgeschwindigkeit (θ/t) und der Detektor mit doppelter

Winkelgeschwindigkeit ($2\theta/t$) gedreht, wie in Abbildung 4.6 dargestellt. Die gemessenen Diffraktogramme an Stahl und an Tantalschichten auf Stahl wurden miteinander und mit den Werten von polykristallinem Tantalpulver, die aus der Anlagensoftware entnommen wurden, verglichen.

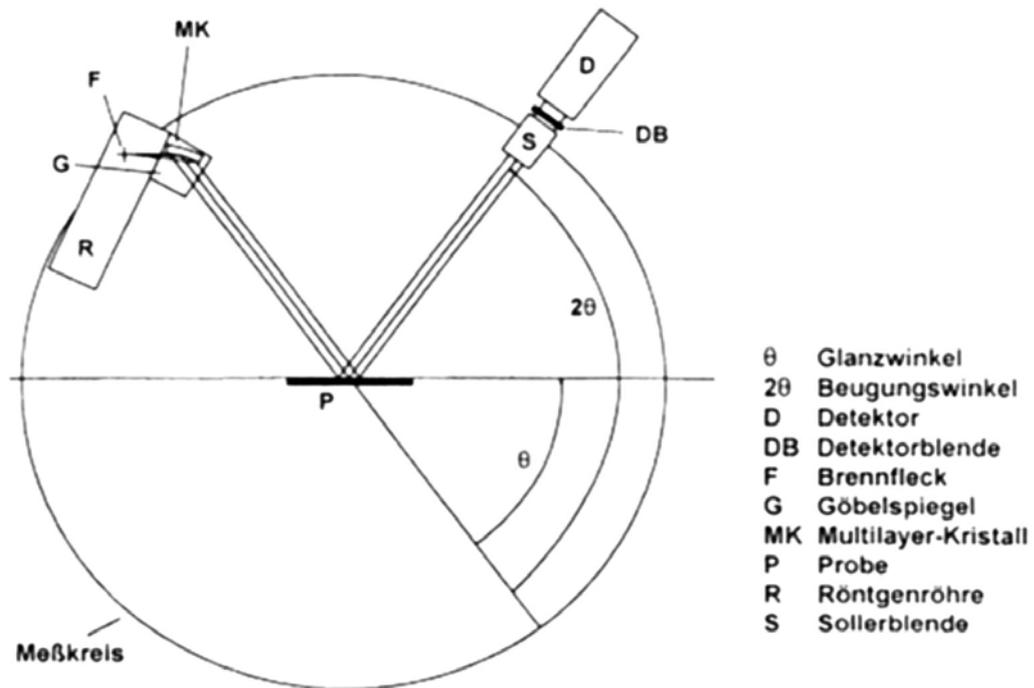


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Meßmethode, Details siehe Text

4.3.2 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Abbildung 4.7 zeigt die Röntgendiffraktogramme des verwendeten Stahlsubstrats (graue Linie), einer bei 20°C Substrattemperatur (Stahl) hergestellten Tantalschicht mit einer Dicke von 2,3µm (schwarze Linie) und von polykristallinem Tantalpulver (Punkte). Diese Werte dienen im Folgenden als Referenzwerte für den Vergleich mit Messungen an Schichten die bei veränderten Bedingungen, d.h. erhöhter Substrattemperatur und/oder Vorspannung, hergestellt wurden.

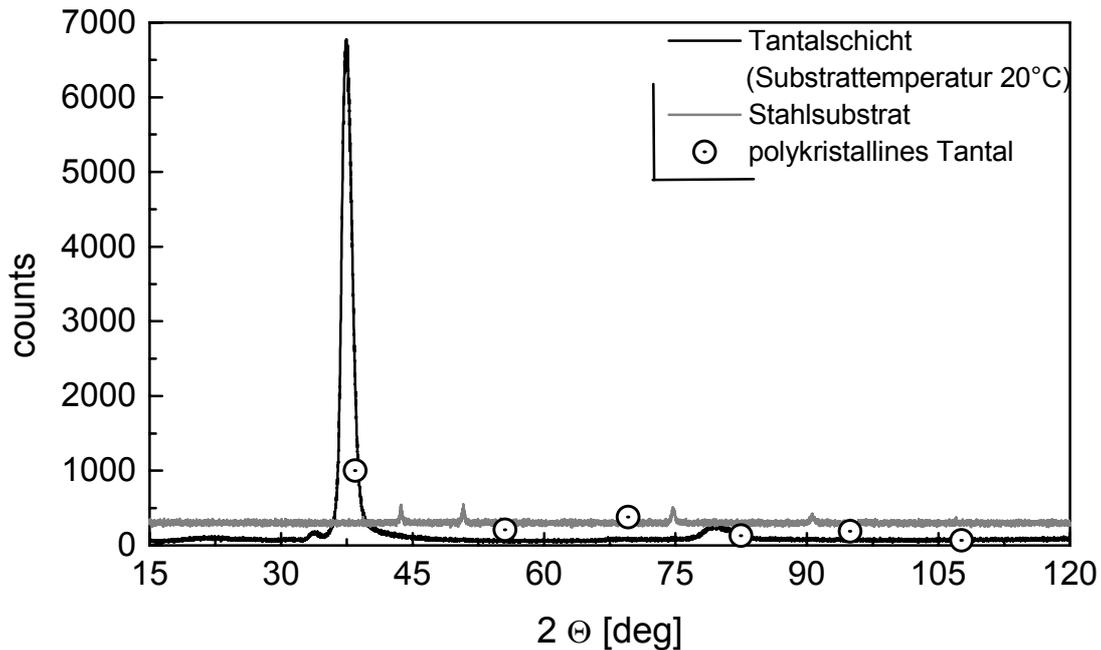


Abbildung 4.7: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von einer auf unbeheiztem Stahl aufgetragenen Tantalschicht, von Stahl und von polykristallinem Tantal

Die Messungen bei verschiedenen Umgebungsvariablen sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Einmal wurde das Substrat auf ca. 350°C vorgewärmt (graue Linie) und einmal wurde eine Vorspannung von 950V angelegt (graue Punkte). Als Vergleichsspektren dienen die in Abbildung 4.7 gezeigten Diffraktogramme einer auf unbeheiztem Substrat aufgetragenen Schicht (schwarze Linie) und von polykristallinem Tantal. Um die Peakpositionen möglichst genau bestimmen zu können, wurden die Spektren in zwei Teile mit jeweils unterschiedlichem Maßstab auf der y-Achse aufgeteilt (Abbildungen 4.8a und 4.8b). Gleich war bei allen gezeigten Spektren die Beschichtungsdauer von 45 Minuten. Beim Auswerten gilt es aber zu berücksichtigen, dass gleiche Beschichtungsdauer, aufgrund der unterschiedlichen Umgebungsvariablen bei den einzelnen Beschichtungen, nicht unbedingt gleiche Schichtdicke bedeuten muss.

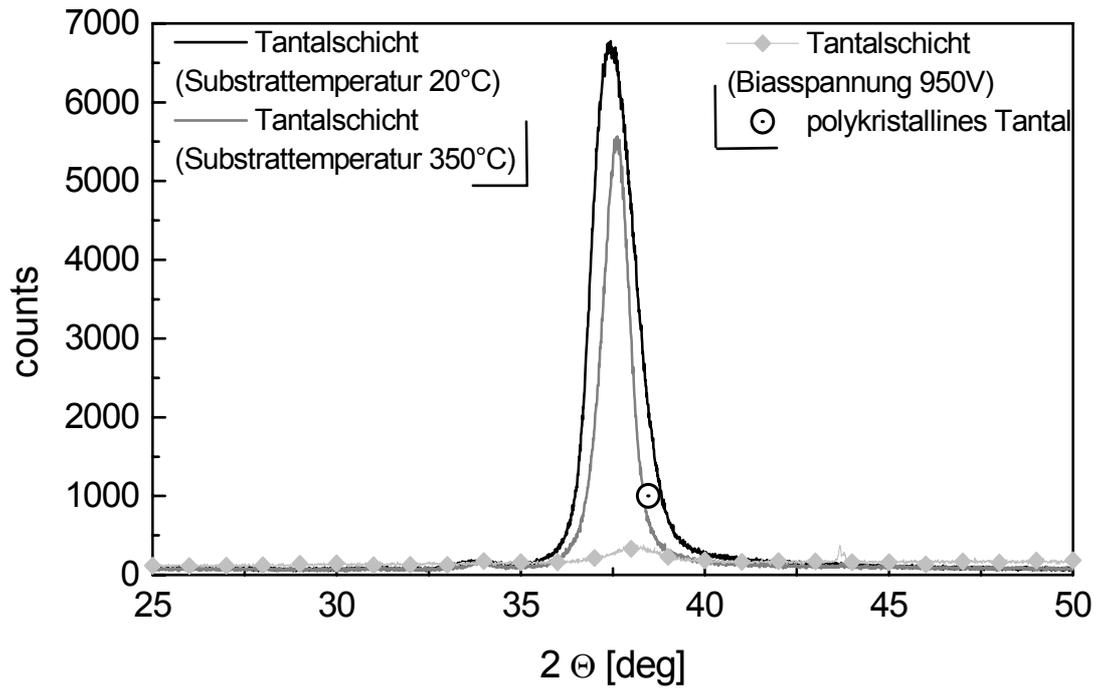


Abbildung 4.8a: Vergleich von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Tantalschichten auf Stahl mit polykristallinem Tantal, Teil 1

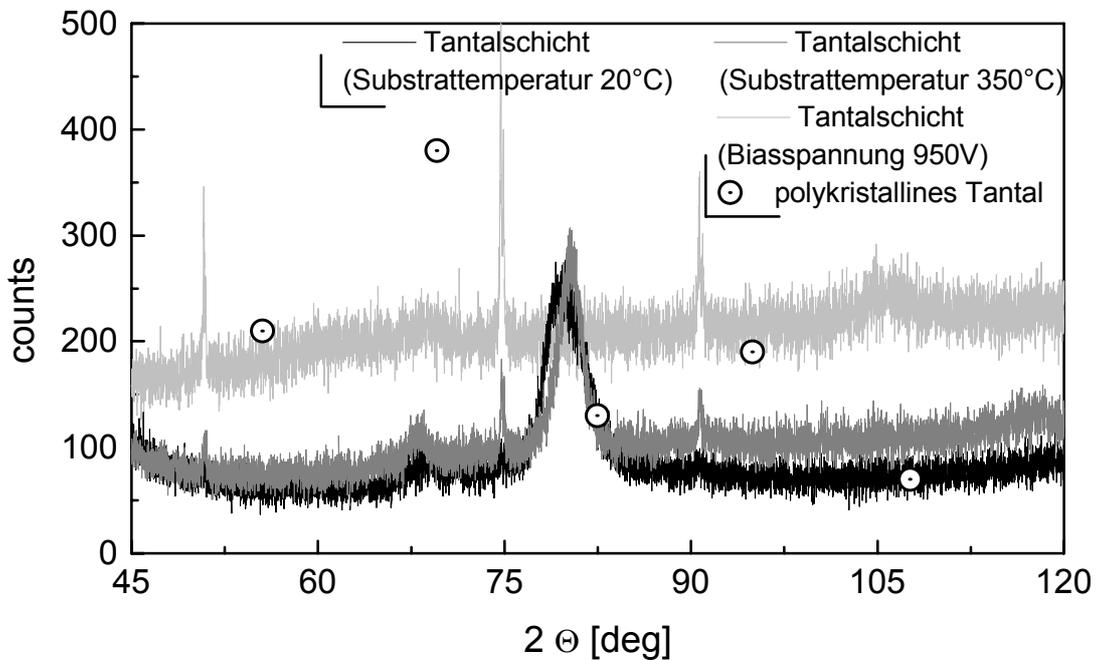


Abbildung 4.8b: Vergleich von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Tantalschichten auf Stahl mit polykristallinem Tantal, Teil 2

Bei den XRD-Messungen an den Tantalschichten wurde insgesamt eine geringere Intensität der Streustrahlung im Vergleich zu den unbeschichteten Stahlproben detektiert (Abbildung 4.7). Dies lässt sich durch die höhere Röntgenabsorption aufgrund der höheren Kernladungszahl des Tantals erklären. Positiver Nebeneffekt tantalbeschichteter Stents sollte somit eine verbesserte röntgenologische Kontrollmöglichkeit im Vergleich zu reinen Stahl-Stents sein.

Auffällig war die gegenüber dem polykristallinen Material und den anderen Peaks überproportionale Erhöhung des Tantal (110)-Peaks bei $37,6^\circ$ bei den unbeheizten und den bei Substrattemperaturen von ca. 350°C hergestellten Tantalschichten. Dies bedeutet, dass die Körner deren Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen vorwiegend in 110-Richtung orientiert sind. Eine solche Vorzugsrichtung der Körner wird auch Textur genannt. Der im Vergleich extrem schwache Peak bei der mit Vorspannung erzeugten Schicht lässt hingegen eher auf eine extrem geringe Schichtdicke, als auf andere Kristalleigenschaften schließen. Die Ursache ist im bereits beschriebenen Sputtereffekt zu suchen (Abschnitt 4.2.2), d.h. einem Ablösen von Oberflächenatomen über Stoßkaskaden. Die Messungen bei 950V zeigten, dass eine Vorspannung in dieser Höhe nicht sinnvoll ist. In früheren Arbeiten wurde an anderen Probenkonfigurationen gezeigt, dass ein nennenswertes Schichtwachstum unter solchen Bedingungen nur erschwert möglich ist [21].

Im Vergleich zum polykristallinen Tantal fällt weiterhin auf, dass alle sichtbaren Peaks der Tantalschichten, unabhängig von den Herstellungsbedingungen, zu kleineren 2θ -Winkeln hin verschoben sind. Betrachtet man wieder den (110)-Peak, so ist dieser von $2\theta = 37,4^\circ$ ($T = 20^\circ\text{C}$, $U = 0\text{V}$) über $2\theta = 37,6^\circ$ ($T = 350^\circ\text{C}$, $U = 0\text{V}$) zu $2\theta = 38,2^\circ$ ($T = 20^\circ\text{C}$, $U = 950\text{V}$) verschoben. Für polykristallines Tantal liegt der Peak bei $2\theta = 38,5^\circ$. Aus der Bragg-Bedingung (Gleichung 4.3) folgt direkt, dass im vermessenen Bereich $0^\circ < \theta < 60^\circ$ kleinere Winkel mit größerem Netzebenenabstand korreliert sind ($d \propto 1/\sin\theta$). Bei allen vermessenen Schichten war damit der Abstand der Netzebenen parallel zur Oberfläche größer als im polykristallinen Tantal. Eine vergrößerter Netzebenenabstand entsteht bei Schichten durch Querkontraktionen, also einer Spannung parallel zur Oberfläche. Diese Spannung scheint folglich bei der unbeheizten und bei der beheizten Probe am größten zu sein. Eine Erhöhung der Temperatur kann die Spannung geringfügig kompensieren. Da die Werte beider Schicht/Substrat Systeme sich in Bezug auf die kritische Last und damit die Haftfestigkeit nicht unterscheiden (siehe Tabelle 4.2 Nummer 11 und 12) ist dieser

Effekt bei dieser Schichtstärke als relativ unbedeutend einzuschätzen. Das Anlegen einer Vorspannung sollte den Kompensationseffekt eigentlich noch verstärken, da eine möglichst geringe Spannung in der Schicht für eine gute Haftfestigkeit verantwortlich ist (siehe vorheriger Abschnitt). Der beschriebene Sputtereffekt wirkt sich jedoch, wie bereits erwähnt, vor allem bei hohen Vorspannungen negativ auf das Schichtwachstum aus. Dieser Ansatz einer Quantifizierung und Bewertung von Ergebnissen aus XRD-Untersuchungen von Tantal/Stahl Systemen wurde nicht weiterverfolgt, weil diese Analyse für dünnere Schichten, die bessere Haftfestigkeitswerte aufwiesen, aus anlagentechnischen Gründen nicht möglich war. Zuletzt zeigt die identische Peakbreite (FWHM = full width at half maximum) des (110)-Peaks, dass durch eine Temperaturveränderung im untersuchten Temperaturbereich keine Unterschiede in den Kristallitgrößen initiiert werden [34, 35, 36].

Zusammenfassend lassen die XRD-Untersuchungen an den bei 20°C und den bei 350°C hergestellten Schichten (jeweils ohne Vorspannung) keine nennenswerten Unterschiede erkennen. Die Tatsache, dass in beiden Fällen die gleichen Peaks erscheinen, bedeutet, dass die Schichten bei beiden Verfahren in die gleiche Vorzugsrichtung wachsen. Eine Temperaturerhöhung hat damit keinen Einfluss auf die grundlegende Kristallstruktur. Die Verschiebung der Peak-Positionen der Probe bei 350°C gegenüber der bei 20°C zu größeren Winkeln hin lässt auf eine geringfügig verringerte Spannung an der Grenzfläche schließen. Die sehr schwach ausgeprägten Peaks der mit 950V Vorspannung hergestellten Probe sind die Folge einer, im Vergleich zu den anderen beiden Proben, deutlich geringeren Schichtdicke. Trotz einer weiteren Reduzierung der Spannung an der Grenzfläche ist eine Beschichtung mit einer solch hohen Vorspannung nicht sinnvoll.

4.4 Tiefenprofil-Analyse

Die Elementzusammensetzung der Probe in verschiedenen Abständen von der Oberfläche (Tiefenprofil) ist eine sehr wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Schichteigenschaften. Durch Interdiffusion an der Grenzfläche können zum Beispiel die Haftfestigkeit einer Schicht und die Spannungen innerhalb einer Schicht nachhaltig beeinflusst werden. Es wurde die im Vergleich zur Elektronenspektroskopie wesentlich empfindlichere Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie genutzt. Da am Institut keine SNMS-Anlage zur Verfügung

stand, wurden die Messungen vom Industriepartner o.m.t. (Oberflächen- und Materialtechnologie GmbH, Gochsheim) durchgeführt. Leider ist eine Tiefenprofilanalyse nicht mit zerstörungsfreien Meßmethoden möglich. Die Probengröße durfte 1cm^2 nicht überschreiten. Deshalb mussten aus den beschichteten Stahlsubstraten mit Objektträgergröße geeignete Untersuchungsobjekte herausgetrennt werden.

4.4.1 SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry)

Die Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) ist ein Verfahren zur Tiefenprofil-Analyse von dünnen Schichten, wobei sowohl Elemente als auch Isotope nachgewiesen werden können. Wie bei der bekannteren Methode SIMS (Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie) werden die Atome an der Probenoberfläche nach und nach durch Beschuss mit hochenergetischen Ionen abgesputtert [37]. Die Sputter-Ionen dringen in die Probe ein und erzeugen dort eine Stoßkaskade von der ein Teil die Oberfläche erreicht und dort ein Herauslösen von Teilchen initiiert (siehe Abbildung 4.9). Einige der abgelösten Teilchen sind selbst wieder ionisiert und werden als Sekundärionen bezeichnet. Nur diese Ionen dienen bei SIMS zur Analyse der Elementzusammensetzung. Damit ist die Methode allerdings stark von der Ionisierungsrate der verschiedenen Elemente und von der chemischen Zusammensetzung der Probe an der Oberfläche (Matrix-Effekt) [38] abhängig und liefert deshalb keine quantitative Information über die Elementzusammensetzung des Untersuchungsobjektes. Bei der SNMS dagegen werden die emittierten Atome in einem getrennten zweiten Schritt durch Elektronen- oder Photonenbeschuss ionisiert und dann erst in einem Massenspektrometer detektiert. Das Verfahren ist somit unabhängig von der Ionisierungsrate der Elemente und der Matrix-Effekt wird überwunden mit der Folge, dass auch quantitative Aussagen möglich werden. Es besteht somit ein linearer Zusammenhang zwischen den gemessenen Intensitäten einzelner Elemente und ihrer Konzentration im Festkörper [38]. Mit der SNMS-Analyse können Elementkonzentrationen $\geq 1\%$ bestimmt werden. Abbildung 4.10 zeigt schematisch den Aufbau einer SNMS-Anlage.

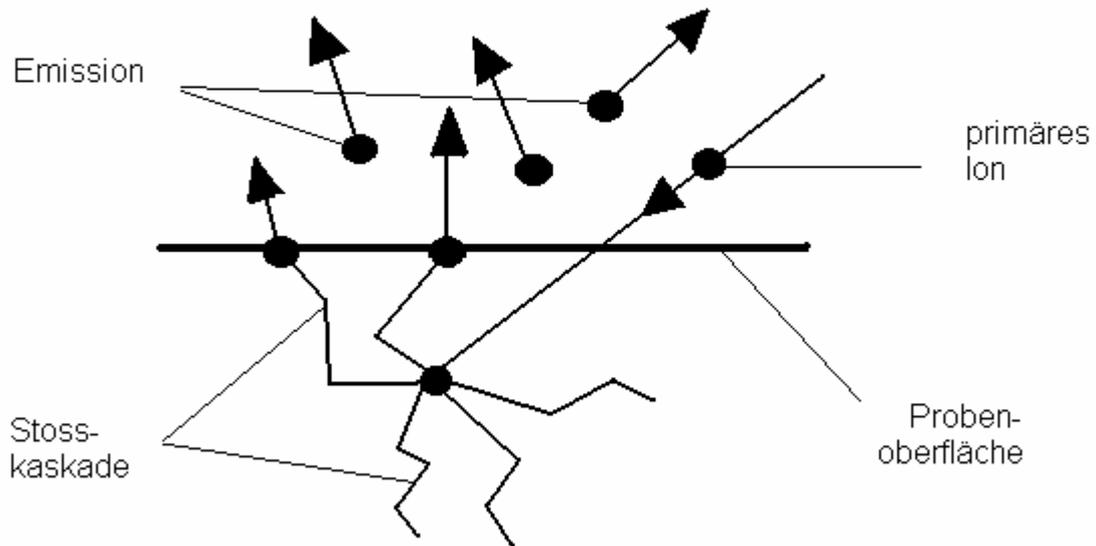


Abbildung 4.9: Prinzip der Emission von Atomen bei der SNMS

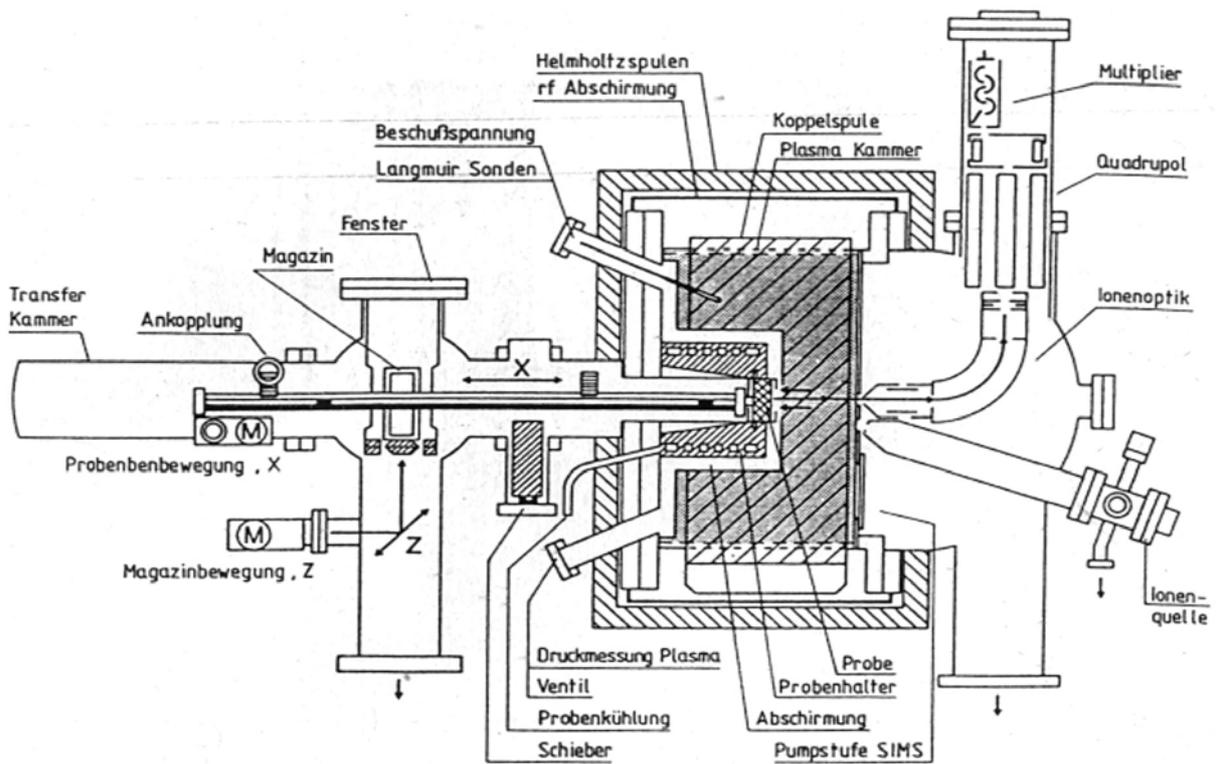


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung eines kombinierten SNMS- und SIMS-Analysegerätes

4.4.2 Ergebnisse der Tiefenprofile

Die Abbildungen 4.11 bis 4.13 zeigen Beispiele für die von der Firma o.m.t durchgeführten Tiefenprofil-Analysen. Auf der x-Achse ist jeweils die Sputterzeit aufgetragen, die - gleiche Sputterraten vorausgesetzt - theoretisch in einem proportionalen Verhältnis zur Schichtdicke bzw. hier zur Sputtertiefe steht. Da die Schichten, die von der Firma o.m.t. analysiert wurden, in ihren Herstellungszeiten zwischen einer Minute und 45 Minuten variierten d.h. Schichtdicken zwischen $0,05\mu\text{m}$ und $2,3\mu\text{m}$ aufwiesen, kamen bei der Analyse unterschiedliche Beschussenergien (zwischen 200V und 600V) zur Anwendung, um die Darstellbarkeit der einzelnen Ergebnisse (Aufnahme des Spektrums) zu erleichtern. Dies bringt den Nachteil mit sich, dass nur Schichten in Bezug auf die Sputterzeit und damit auf die Schichtdicke miteinander verglichen werden können, die auch mit gleicher Beschichtungszeit hergestellt wurden, denn nur diese wurden ebenfalls mit identischer Sputterrate bei der SNMS untersucht. Es können jedoch Erkenntnisse über die Schichtdicken von Beschichtungen, die bei unterschiedlichen Umgebungsvariablen (Temperatur/Vorspannung) in gleicher Beschichtungszeit hergestellt wurden, durch die Ergebnisse der SNMS-Analysen gewonnen werden. Auf der y-Achse ist der Tantal- und Eisenanteil an den nachgewiesenen Ionen in % angegeben. Die Eisenkurve ist immer grau, die Stahlkurve hingegen schwarz gezeichnet.

Abbildung 4.11a zeigt das SNMS-Tiefenprofil einer bei Raumtemperatur ohne Vorspannung in 45 Minuten aufgedampften Tantalschicht auf Stahl. Gemäß den Untersuchungen zur Schichtdicke (Kapitel 4.1) hat diese eine Stärke von ca. $2,3\mu\text{m}$. Bis 270 Sekunden Sputterzeit wurde nur Tantal detektiert, die geringere Tantalkonzentration ganz zu Beginn der Kurve rührt von der Messmethode selbst her und hat keine physikalische Bedeutung. Es folgt ein steiler Abfall der Tantalkonzentration mit gleich starkem Anstieg des Stahlgehalts, bis sich die Kurven bei etwa 420 Sekunden Sputterzeit schneiden. Danach nimmt der Stahlgehalt weiter stetig zu, bzw. der Tantalgehalt ab. Allerdings wird erst ab ca. 1100 Sekunden Sputterzeit kein Tantal mehr detektiert. Die starke Asymmetrie der Kurven bezüglich ihres Schnittpunktes deutet auf eine dicke Interdiffusions-Schicht zwischen der bedeckenden reinen Tantalschicht und dem reinen Stahlsubstrat hin. Dabei ist die Diffusion von Stahl in Tantal (links vom Schnittpunkt) sehr gering, wenn überhaupt

vorhanden. Durch Diffusion von Tantal in Stahl (rechts vom Schnittpunkt) entstand offensichtlich – auch unter Berücksichtigung eventuell unterschiedlicher Sputterraten von Tantal und Stahl – eine Interface-Schicht, die aufgrund der langen Sputterzeit bis nur Stahl detektiert wurde, eine erhebliche Dicke erreicht haben müsste. Eine solch starke Diffusion ist in der Regel nicht bei Beschichtungen bei Raumtemperatur, sondern erst bei deutlich erhöhten Substrattemperaturen zu beobachten [39]. Es muss demnach gefolgert werden, dass sich bei den hier zur Anwendung gekommenen langen Beschichtungszeiten das Substrat durch den permanenten Beschuss mit Ionen und Metallatomen erheblich erwärmte.

Zur Verifizierung oben gemachter Behauptungen, wurde das Tiefenprofil einer identisch lang beschichteten Probe (45 Minuten) vermessen (Abbildung 4.11b). Allerdings war hier das Substrat vor der Beschichtung mittels der Substratheizung auf 350°C erwärmt worden. Die resultierende Kurve ist nahezu deckungsgleich mit der aus Abbildung 4.11a. Die reine Tantalschicht an der Oberfläche scheint beim vorgewärmten Substrat minimal dicker als ohne Substratheizung. Die Sputterzeit zwischen erstem Anstieg der Stahlkonzentration und dem Schnittpunkt der Kurven ist identisch zu Abbildung 4.11a. Ebenfalls fast identisch ist die Sputterzeit zwischen Schnittpunkt und 100% Stahlgehalt und damit die Dicke der entstandenen Interdiffusionsschicht. Damit bestätigt sich die oben geäußerte Vermutung, dass bei so langen Beschichtungszeiten die Substrattemperatur auch ohne externe Heizung erheblich ansteigt, was die Diffusion von Tantal in den Stahl, nicht aber die von Eisen in Tantal deutlich erhöht. Es ist anzunehmen, dass das Tantal vor allem an Korngrenzen entlang in das Substrat eindiffundiert und in dem kubisch raumzentrierten Kristallgitter des Austenits auf den Raumzentren ein eigenes Kristallgitter bildet. Reaktionen mit dem Eisen zu $TaFe_2$ (hexagonales Gitter) sowie mit dem Kohlenstoff zu TaC (auf Raumzentren), können aufgrund der erreichten niedrigen Temperatur ausgeschlossen werden [40]. Bei den XRD-Messungen dieser Probenkonfigurationen wurden zudem keinerlei zusätzliche Peaks beobachtet, die auf chemische Reaktionen schließen lassen (Abbildungen 4.8). Die nahezu identischen Kurven in Abbildung 4.11a und Abbildung 4.11b und die Ergebnisse der XRD-Analysen deuten darauf hin, dass Temperaturunterschiede im untersuchten Bereich kaum Einfluss auf die Schichtdicke bzw. den Schichtaufbau haben.

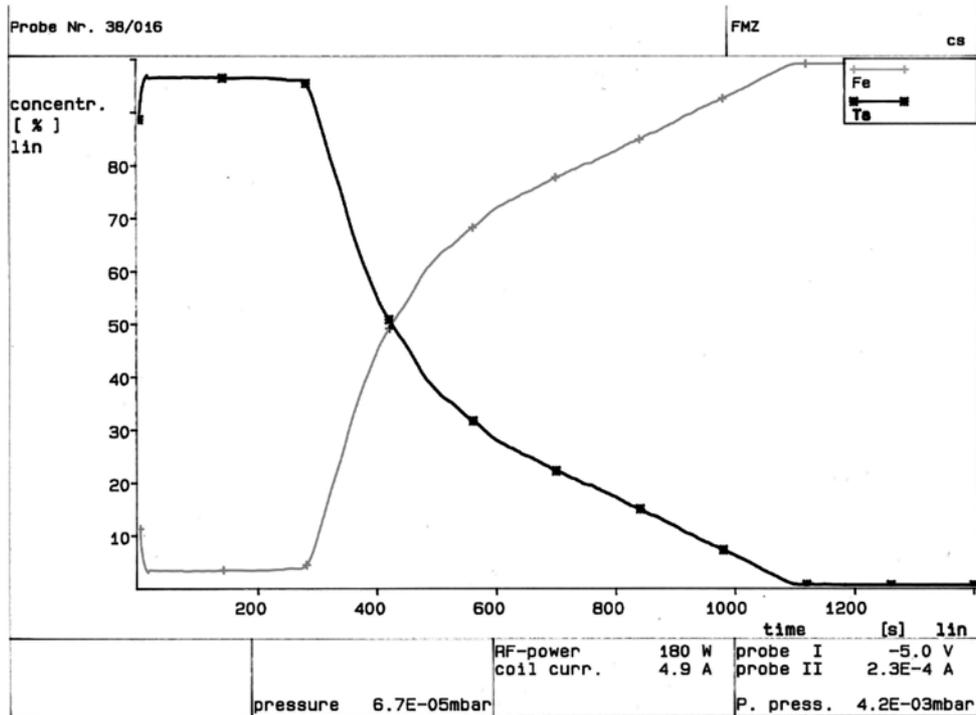


Abbildung 4.11a: SNMS Tiefenprofil einer Tantalenschicht auf Stahl; Aufdampfzeit $t = 45\text{min}$, Aufdampftemperatur $T = 20^\circ\text{C}$, Vorspannung $U = 0\text{V}$

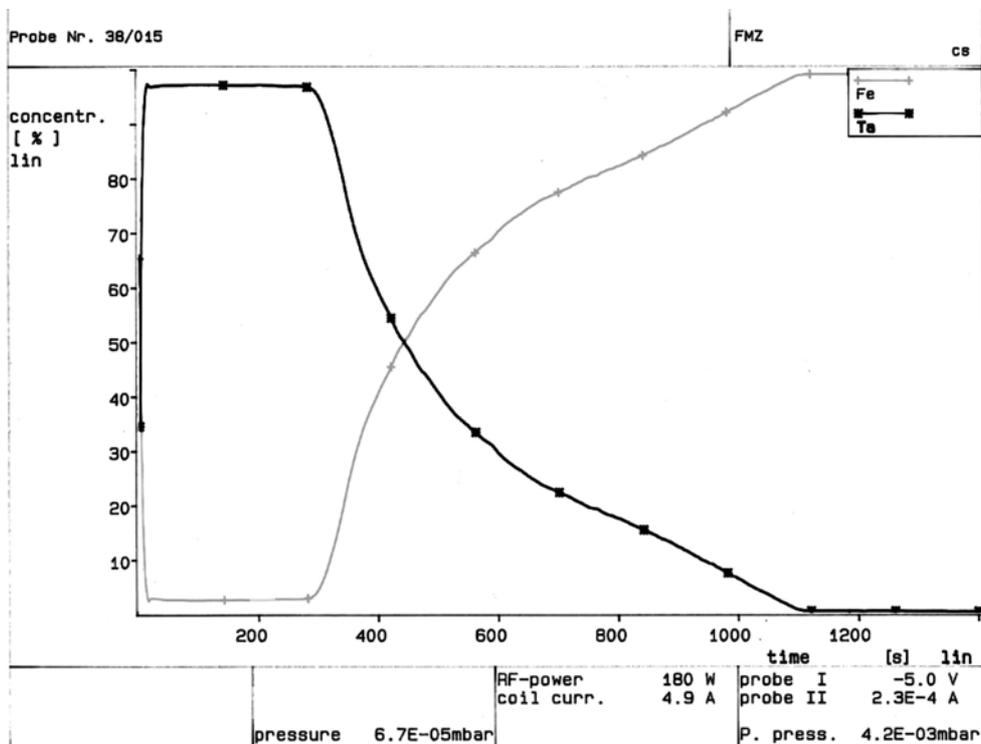


Abbildung 4.11b: SNMS Tiefenprofil einer Tantalenschicht auf Stahl; $t = 45\text{min}$, $T = 350^\circ\text{C}$, $U = 0\text{V}$

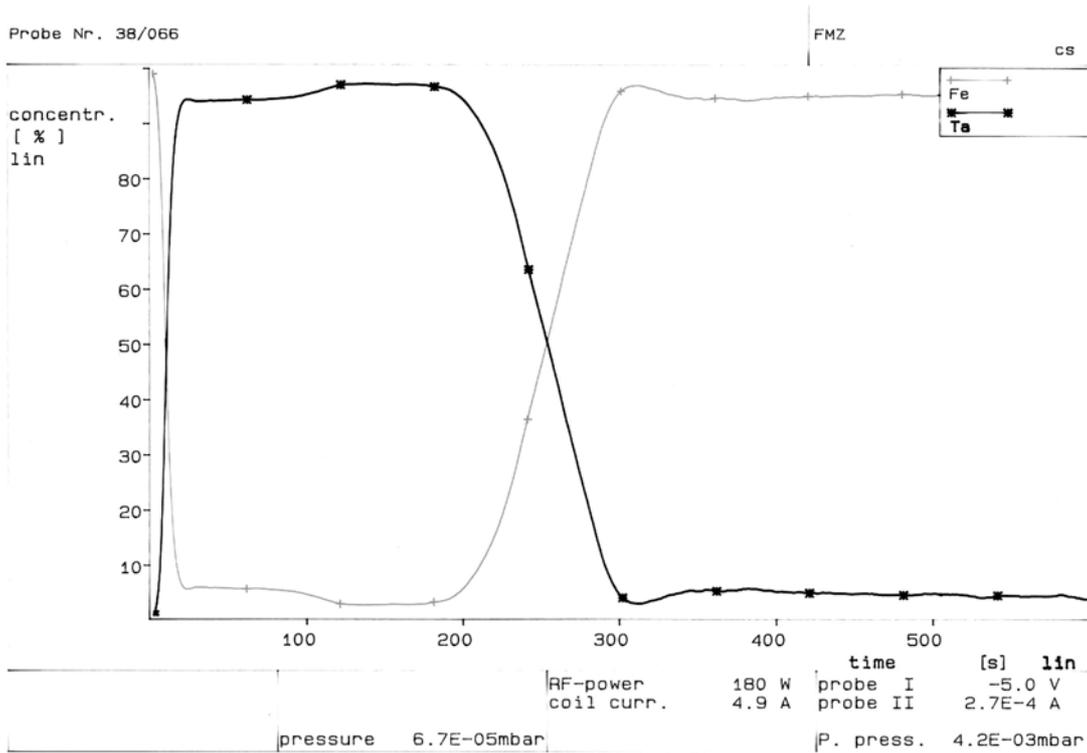


Abbildung 4.12a: SNMS Tiefenprofil einer Tantschicht auf Stahl; $t = 5\text{min}$,
 $T = 20^\circ\text{C}$, $U = 500\text{V}$

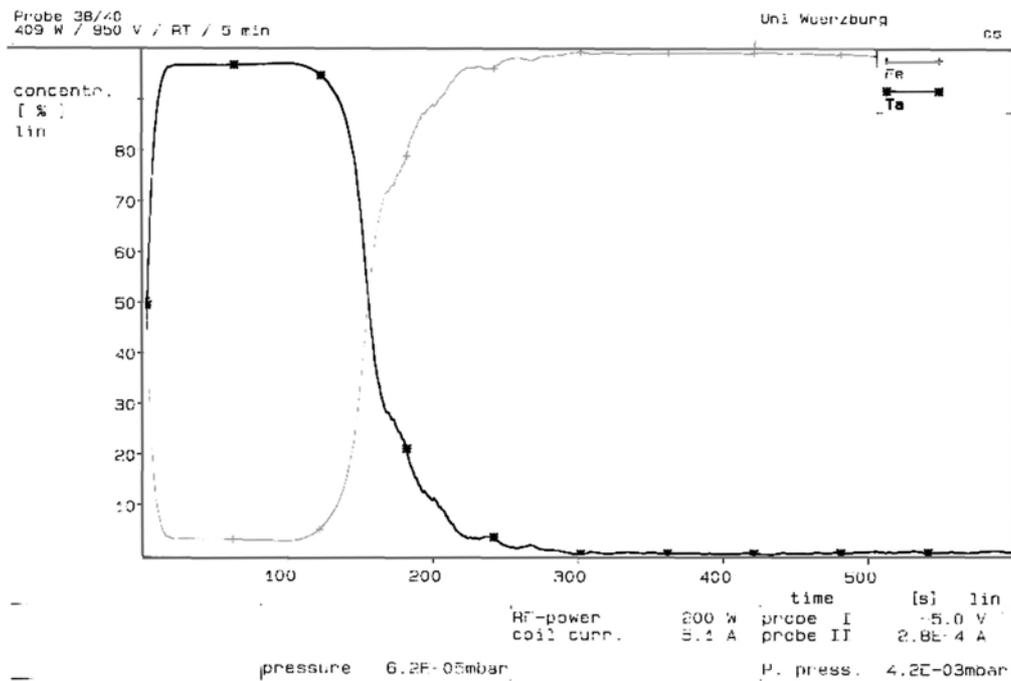


Abbildung 4.12b: SNMS Tiefenprofil einer Tantschicht auf Stahl; $t = 5\text{min}$,
 $T = 20^\circ\text{C}$, $U = 950\text{V}$

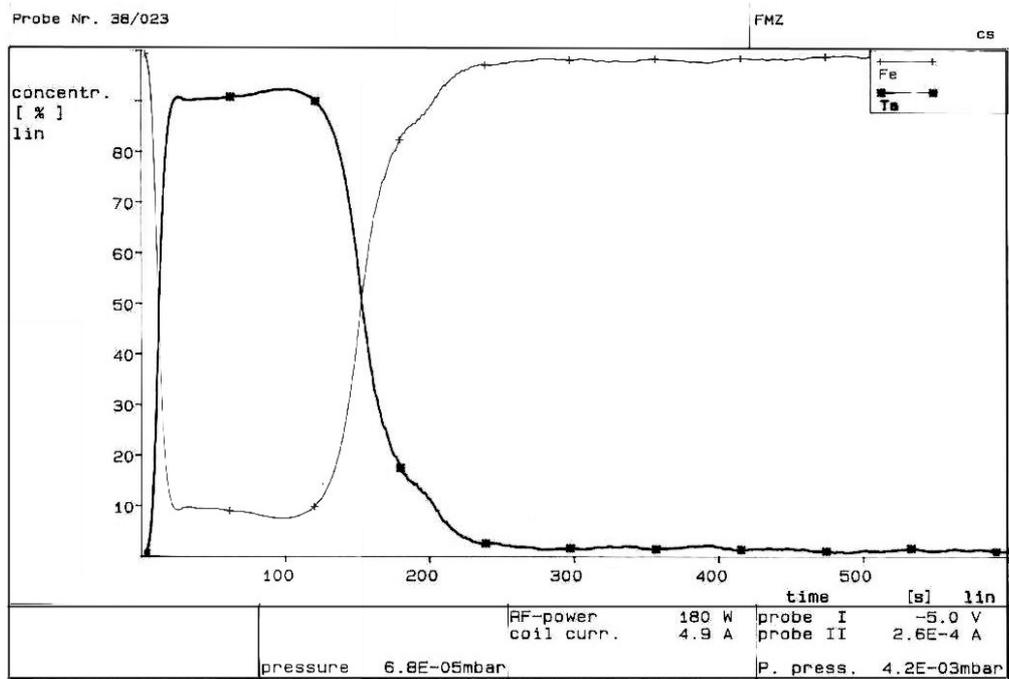


Abbildung 4.13a: SNMS Tiefenprofil einer Tantalschicht auf Stahl; $t = 1\text{ min}$,
 $T = 395^\circ\text{C}$, $U = 0\text{ V}$

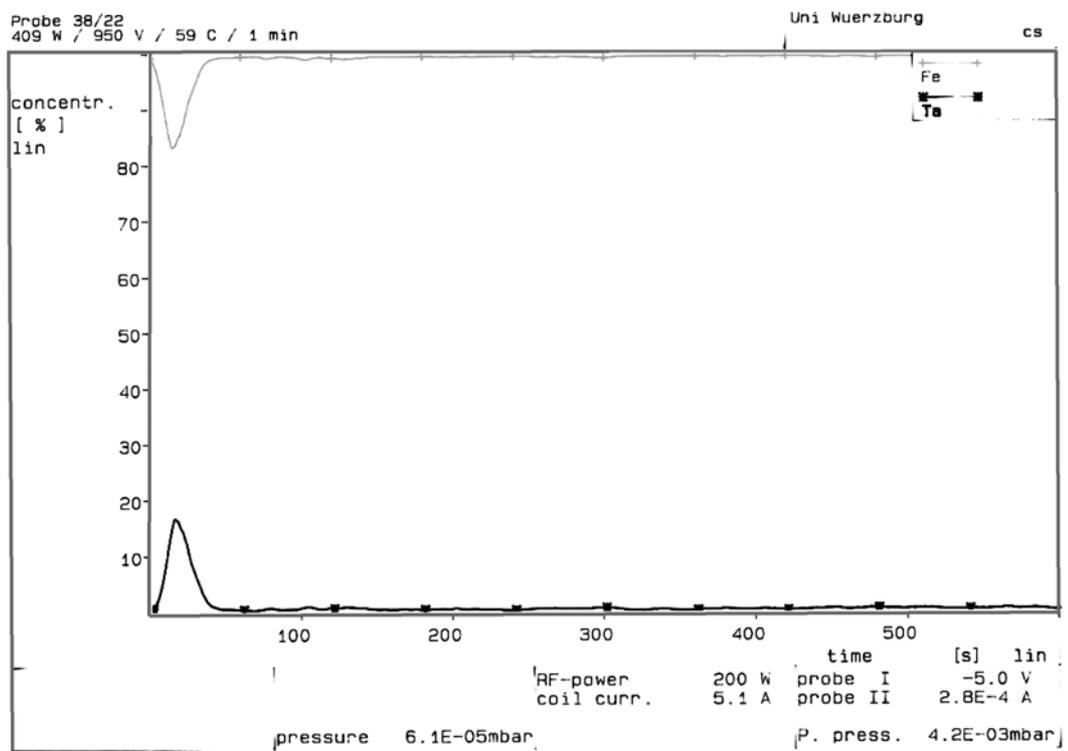


Abbildung 4.13b: SNMS Tiefenprofil einer Tantalschicht auf Stahl; $t = 1\text{ min}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $U = 950\text{ V}$

Im Vergleich zu den beiden dicken Schichten zeigt Abbildung 4.12a eine nach 5 Minuten Beschichtungszeit bei Raumtemperatur mit einer Vorspannung von 500V resultierende, weitestgehend diffusionsfreie Grenzfläche zwischen Tantal und Stahl. Dies wird durch die vollständige Symmetrie der Tiefenprofilkurven bezüglich ihres Schnittpunktes deutlich. Dass hier keine Diffusion nachweisbar ist, ist allerdings keine Folge der angelegten Vorspannung, sondern ist auf die, bei nur wenige Minuten Beschichtungszeit, als niedrig anzunehmende Substrattemperatur zurückzuführen. Vergleicht man diese mit dem SNMS-Profil einer Schicht die bei gleicher Beschichtungszeit, aber ohne Vorspannung und ohne zusätzliche Heizleistung entstand (nicht abgebildet), so stellt man fest, dass bei vergleichbarer Symmetrie der Tiefenprofilkurven, der detektierte Stahlanteil erst bei ca. 450 Sekunden merklich ansteigt und der Schnittpunkt der Tantal- mit der Stahlkurve bei etwa 550 Sekunden liegt. Da beide Analysen bei gleichen Beschussenergien aufgenommen wurden (ebenso Tiefenprofil in Abbildung 4.12b), kann man aus der Sputterzeit schließen, dass eine Schicht, die mit einer angelegten Bias-Spannung von 500V entsteht, in der gleichen Beschichtungszeit nur etwa halb so dick wird, wie eine Schicht ohne diese Vorspannung.

Noch eindeutiger werden die negativen Auswirkungen auf die Wachstumsgeschwindigkeit bzw. die zu erreichende Schichtdicken bei einer noch höheren Vorspannungen von 950V. Dieses wird in Abbildung 4.12b deutlich. Die Beschichtungsparameter Temperatur (20°C) und Beschichtungszeit (5min) sind zu Abbildung 4.12a unverändert. Allein durch die höhere Vorspannung wurde eine um ein Drittel verminderte Schichtdicke erzielt. Zudem wird hier wieder eine Asymmetrie bezüglich des Kurvenschnittpunktes sichtbar. Auch hier war wieder, wie in den Bildern 4.11 Tantal im Stahl zu finden. Allerdings kann der Tantalgehalt im Substrat diesmal nicht auf eine erhöhte Substrattemperatur zurückgeführt werden (siehe Abbildung 4.12a). Bei derart hohen Vorspannungen findet eine Implantation der wenigen beim Magnetron-Sputtern entstehenden Tantalionen statt. Erwartungsgemäß ist die Implantationstiefe allerdings recht gering.

Abbildungen 4.13a und 4.13b zeigen extrem dünne Tantalschichten, die in nur einer Minute Aufdampfzeit hergestellt wurden. Das Substrat war in Abbildung 4.13a auf 395°C erwärmt worden, bevor mit der Beschichtung begonnen wurde (ohne Vorspannung). Die Sputterzeit zwischen Kurvenschnittpunkt und 100% Stahlgehalt ist zwar immer noch länger als die Zeit zwischen 100%Tantal und Schnittpunkt, aber

die Kurve ist wesentlich symmetrischer als die Kurven 4.11a und 4.11b. In diesem Fall ist von einer stark reduzierten Diffusion auszugehen. Die verminderte Diffusion muss aber auf die Erwärmung des Substrats durch die externe Heizung zurückgeführt werden, da wegen der kurzen Beschichtungszeit eine Erwärmung aufgrund des Beschichtungsvorganges ausgeschlossen werden kann. Bei der in Abbildung 4.13a untersuchten Schicht, deren Stärke um die $0,05\mu\text{m}$ (vgl. Kapitel 4.1) liegen muss, scheint es sich trotzdem bereits um eine geschlossene Tantalschicht zu handeln. Dies kann aus der relativ langen Zeit von über 100s geschlossen werden, bis es zu einer detektierbaren Konzentrationsverschiebung zwischen Tantal und Stahl kam. Dass nicht direkt am Beginn der Messung 100% Tantal nachweisbar ist, kann durch den Vergleich mit anderen SNMS-Profilen, als Artefakt gewertet werden. Eine mögliche Erklärung ist in dem mechanischen Heraustrennen der Probe aus dem größeren Beschichtungssubstrat zu suchen und der damit einhergehenden Möglichkeit von Randdefekten. Ein Vergleich zwischen Abbildungen 4.13a und 4.13b (4.13b: Vorspannung 950V; keine Heizleistung) macht noch einmal besonders deutlich wie wirkungsvoll durch Anlegen einer zu hohen Vorspannung das Schichtwachstum komplett verhindert werden kann.

Zusammenfassend ist anzumerken, dass mit der Methode SNMS sehr zuverlässig Aussagen über die Schichtdicke - bei gleichen Beschussenergien - und über eine eventuell vorhandene Diffusion gemacht werden können. Über die Qualität der Schichten, also Gitterstruktur oder Haftfestigkeit können dahingegen keine Informationen gewonnen werden. Zur endgültigen Beurteilung der besten Beschichtungsmethode müssen hier zwingend die anderen Messmethoden mit herangezogen werden. Die SNMS-Daten zeigten aber, dass mit der eingesetzten Substrateheizung offensichtlich die für eine Diffusion benötigten Temperaturen nicht ganz erreicht werden. Zum anderen heizt sich das Substrat durch den Beschuss mit Argonionen von selbst so stark auf, dass für eine lange Beschichtung bei Raumtemperatur das Substrat eventuell gekühlt werden müsste. Eine Abschätzung der Erwärmung gelingt hier leider nicht. Festzuhalten bleibt, dass bei 5 Minuten Beschichtungszeit keine, durch einsetzende Diffusion nachweisbare, Erwärmung, auftritt. Bei 45 Minuten Beschichtung übersteigt die Selbsterwärmung offenbar bereits die Leistung der Heizung. Eine Erwärmung im untersuchten Bereich beeinflusst das Schichtwachstum nicht (siehe auch die Ergebnisse der XRD-Analysen). Das Anlegen einer Vorspannung von 500V führt zu einer Verringerung

der Schichtstärke um ca. 50% bei gleicher Beschichtungszeit. Bei höheren Vorspannungen ist eine Ionenimplantation zu beobachten, allerdings wird die Wachstumsgeschwindigkeit extrem verringert.

4.5 Makrostruktur der Schichten

Die bis hierhin zur Anwendung gekommenen Charakterisierungsverfahren lieferten Informationen, entweder über kleine Bereiche der Probe (Schichtdickenmessung, Scratch-Test, SNMS), oder die gesamte Probe wurde untersucht und ein Mittelwert gebildet (XRD). Um sicher zu gehen, dass die Schichteigenschaften homogen sind, wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Von jeder Schicht wurden mehrere Aufnahmen an verschiedenen Stellen erstellt. Ergeben sich dabei keine nennenswerten Unterschiede, können die „punktuell“ erhaltenen Informationen für die gesamte Probe als gültig angesehen werden.

4.5.1 REM (Raster Elektronen Mikroskopie)

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) kann die Oberflächenbeschaffenheit bzw. die Schichtstruktur von leitenden oder leitend beschichteten Proben analysiert werden. Im sogenannten topographischen Betriebsmodus werden, sowohl die durch Elektronenbeschuss der Probe entstehenden Sekundärelektronen, als auch die rückgestreuten Primärelektronen, jeweils unter streifendem Einfall detektiert (Inclination Contrast). Sämtliche in andere Richtungen gestreuten Sekundärelektronen werden ebenfalls erfasst (Shadowing Contrast). Bei der Zusammensetzung des Bildes aus diesen drei Größen wird zudem berücksichtigt, dass an scharfen Kanten mehr Sekundärelektronen und rückgestreute Elektronen detektiert werden als auf ebenen Flächen (Edge Contrast). Mit dem Verfahren können noch Strukturen im einstelligen Nanometerbereich aufgelöst werden.

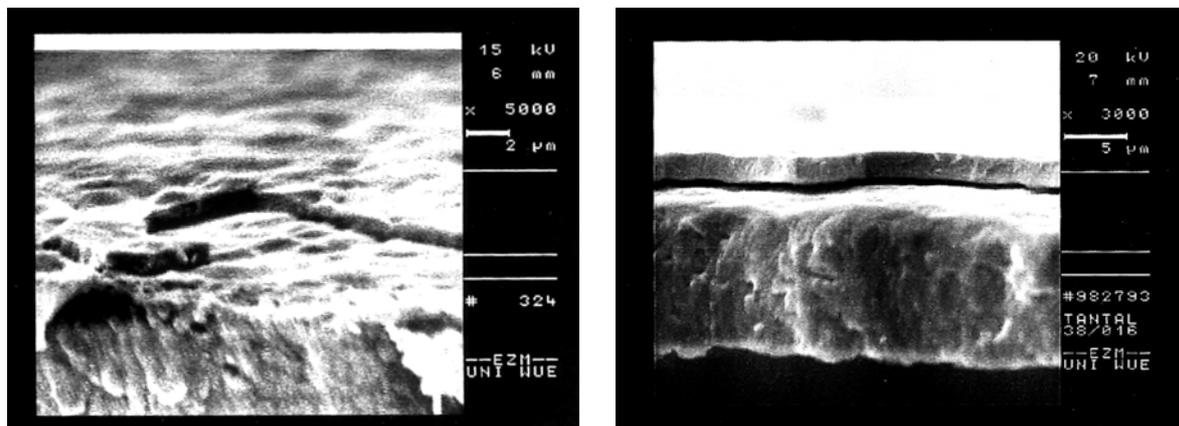
Wenn man die beim Elektronenbeschuss von der Probe emittierten Röntgenstrahlen detektiert, kann eine Analyse der Elementzusammensetzung der Oberfläche durchgeführt werden, da die Energie der K_{α} bzw. L_{α} Strahlung eindeutig den jeweiligen Elementen zuzuordnen ist (EDX = Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) [37]. Das Verfahren kam in dieser Arbeit jedoch nicht zur Anwendung, da die Elementzusammensetzung der Proben bereits ausführlich mittels XRD und SNMS charakterisiert worden war (siehe weiter vorne in diesem Kapitel).

Bei der Untersuchung der beschichteten Proben wurde vor allem Aufmerksamkeit auf die Oberflächenbeschaffenheiten der Schichten (Aufsicht) in Bezug auf eventuell vorhandene großflächige Defekte und Inhomogenitäten, wie etwa durch eine Makropartikelkontamination (vergleichbar den beim Lichtbogen-Beschichten entstehenden Droplets), gerichtet. Zusätzlich wurden die Proben in Seitenansicht auf eventuell vorhandene Inhomogenitäten bezüglich der Schichtdicke und auf die Ausbildung einer Struktur in der Schicht hin analysiert.

Wie bereits zur Bestimmung der Schichtdicke, wurden wieder mit dem Rasterelektronenmikroskop DSM940 (Firma Zeiss, Oberkochen) Tantalschichten auf dünnen Stahlfolien untersucht.

4.5.2 Ergebnisse und Interpretation der REM-Aufnahmen

Alle Schichten stellten sich bei der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop als sehr homogen und ohne nachweisbare Makropartikelkontamination dar. Die Topographie der Oberfläche der Tantalschichten wurde wie erwartet entscheidend von der Oberflächentopographie des Substrats, in diesem Fall der Stahlfolie beeinflusst. Die Schichten bedeckten ohne erkennbare Defekte gleichmäßig die Oberfläche der Stahlsubstrate und bildeten deren Struktur nach (Abbildung 4.13a).



(a)

(b)

Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen von Tantalschichten (oben) auf Stahlfolien (unten), (a) Aufsicht, (b) Seitenansicht.

Abbildung 4.13b zeigt den Schichtaufbau in Seitenansicht. Hierzu wurden die beschichteten Stahlfolien, wie schon in Kapitel 4.1 beschrieben, kurz in flüssigen Stickstoff getaucht und anschließend gebrochen. An der Bruchkante trat deutlich die

Grenze zwischen Schicht und Substrat hervor. Die Dicke der Tantalschicht war entlang der gesamten Bruchkante konstant. Eine spezielle Struktur der Schicht war nicht nachweisbar. Auch in dieser Ansicht waren keine größeren Defekte im Schichtaufbau zu erkennen. Ebenso wenig wurden Abplatzungen festgestellt.

Erwartungsgemäß lieferten die REM-Aufnahmen, außer einer Abschätzung der Schichtdicke und einem Bild der Oberflächentopographie, keine zusätzlichen Informationen, zu den bereits mit anderen Verfahren erhaltenen Ergebnissen. Zudem muss berücksichtigt werden, dass sich das hier verwendete Substrat, die Stahlfolie, sowohl in der Oberflächenbeschaffenheit, als auch in der Materialzusammensetzung und Gefügestruktur stark von den sonst verwendeten Stahlplättchen unterscheiden kann. Die hier aufgeführten Erkenntnisse sollten dennoch weitestgehend auf die topographischen Eigenschaften von Tantalschichten auf den Stahlplättchen übertragbar sein.

4.6 Korrosion bei mechanischer Belastung

Wie bereits in der Einleitung dargestellt, sollen die Tantalschichten auf Stahl speziell in der Anwendung an kardialen Stents zum Einsatz kommen. Um den Stahlstent im Körper dauerhaft vor Korrosion zu schützen, soll auf die Tantalschicht zusätzlich eine passivierende Tantaloxidschicht aufgebracht werden. In den vorausgegangenen Kapiteln wurde das System Stahl/Tantal ausführlich charakterisiert, da Defekte in der Schichtstruktur hauptsächlich an der Grenzfläche Stahl/Tantal zu erwarten sind. Das System Stahl/Tantal/Tantaloxid ist während der Ballondilatation sehr starken mechanischen Belastungen ausgesetzt, weshalb neben einem optimalen Übergang vom Stahlsubstrat zur Tantalschicht auch zusätzlich auf die Grenzfläche Tantal/Tantaloxid zu achten ist. Reißt zum Beispiel bei Dehnung des Stents das gesamte Schichtsystem auf, dringen Körperflüssigkeiten bis zum Stahl vor, der Stahlstent korrodiert und muss eventuell in einer aufwendigen Operation wieder aus dem Körper entfernt werden. Wünschenswert wäre daher ein Schichtsystem, bei dem die passivierende Oxidschicht zwar während der mechanischen Belastung aufreißen kann, diese Risse sich aber möglichst kurz nach dem Aufweiten des Stents wieder schließen (Repassivierung). In wieweit das System Stahl/Tantal/Tantaloxid diese Bedingung erfüllt, wurde im Folgenden untersucht.

4.6.1 Korrosionsstrom und 4-Punkt-Biegeversuch

Zur dauerhaften Aufweitung eines Stents bedarf es einer plastischen Verformung. Das Belastungsprofil wurde an mit Tantal und Tantaloxid beschichteten Stahlplättchen in einem 4-Punkt Biegeversuch nachempfunden (Abbildung 4.14). In einer statischen Materialprüfmaschine (Zwick 1445) wurde das Plättchen mit der Beschichtung nach oben symmetrisch auf den unteren Stützen, bei einer Stützweite von 20mm, aufgelegt. Die Durchbiegung des Plättchens wurde durch ein Absenken der oberen Stützen, mit einer Stützweite von 56mm, erreicht. Die Prüfmaschine wurde dabei in einem weggesteuerten Modus betrieben, d.h. die oberen Stützen wurden mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit von 1mm/min abgesenkt. Anhand des aufgezeichneten Kraft-Weg-Diagramms konnte dabei in-situ kontrolliert werden, wann der elastische Verformungsbereich ($\text{Kraft} \propto \text{Weg}$) verlassen wird. Nach dem Erreichen des plastischen Verformungsbereichs, wurde die Absenkung der oberen Stützen gestoppt, der Kraffteintrag somit weiterhin konstant gehalten. Die Änderung des Kraffteintrags während des gesamten Versuchs ist in Abbildung 4.15 (graue Kurve) gezeigt, wobei hier die Kraft in Abhängigkeit von der Versuchszeit aufgetragen ist, die aber direkt proportional zum Weg ist.

Gleichzeitig mit dem Kraft-Weg-Diagramm, wurde der Korrosionsstrom durch die Probe, ebenfalls abhängig von der Versuchsdauer, gemessen. Hierzu war auf das beschichtete Plättchen ein Kunststoffrohr mit Silikon festgeklebt und anschließend mit NaCl-Lösung, zur Simulation von Körperflüssigkeit, gefüllt worden (Abbildung 4.14). Die Silikon-Verklebung war notwendig, um das Gefäß auch während des Verbiegens des Metallplättchens dicht zu halten. In die NaCl-Lösung wurde ein Platindraht als elektrischer Kontakt eingetaucht. Ein zweiter Platindraht war mit Leitsilber auf dem Stahlsubstrat befestigt worden. Die Messung konnte beginnen, nachdem sich zwischen den beiden Elektroden ein konstantes Ruhepotential eingestellt hatte. Mit Hilfe eines Piko-Ampèremeters (Keithley 236 Source Measure Unit) konnte so der Strom senkrecht zur Schicht gemessen werden. Da es sich bei Tantaloxid um einen Halbleiter handelt, fließt kein Strom solange die Oxidschicht intakt bleibt. Reißt die Oxidschicht, während der plastischen Verformung auf, fließt ein geringer Korrosionsstrom durch Salzwasser, Tantalschicht und Stahlsubstrat. Schließt sich die Oxidschicht, nach der Beendigung des Verbiegens wieder

(Repassivierung), kann kein Strom mehr fließen und die Korrosion des Stahls wird dauerhaft verhindert.



Abbildung 4.14: Versuchsanordnung zur 4-Punkt Biegeprüfung mit gleichzeitiger Messung des Korrosionsstroms.

4.6.2 Ergebnisse der Korrosionsstrom-Messungen

Untersucht wurden mehrere Schichtsysteme, bei denen die Dicke der Tantalschicht zwischen $0,2\mu\text{m}$ und $2,5\mu\text{m}$ variierte, die Schichtdicke des Oxides jedoch mit einer Beschichtungszeit von 5 Minuten immer gleich war. Alle Messungen lieferten stets ähnliche Ergebnisse. Da weder bezüglich der Rissbildung, noch bezüglich der Repassivierung eine Abhängigkeit von der Dicke der Tantalschicht zu beobachten war, ist es ausreichend, die erhaltenen Messdaten an einem Beispiel zu diskutieren. Abbildung 4.15 zeigt die aufgebrachte Kraft und den Korrosionsstrom jeweils in Abhängigkeit von der Messzeit. Die Messzeit musste hier als Parameter gewählt werden, weil bei anderen Größen wie z.B. der Kraft oder der Randspannung, eine Änderung des Korrosionsstroms bei konstantem Kräfteintrag - also genau die hier interessante Repassivierung - nicht darstellbar wäre.

Da die Prüfanlage weggesteuert betrieben wurde, ist die Messzeit in der Kraft(Zeit)-Kurve direkt proportional zum Weg und damit zur Durchbiegung, solange bis die Anlage gestoppt wurde und der Kräfteintrag konstant blieb.

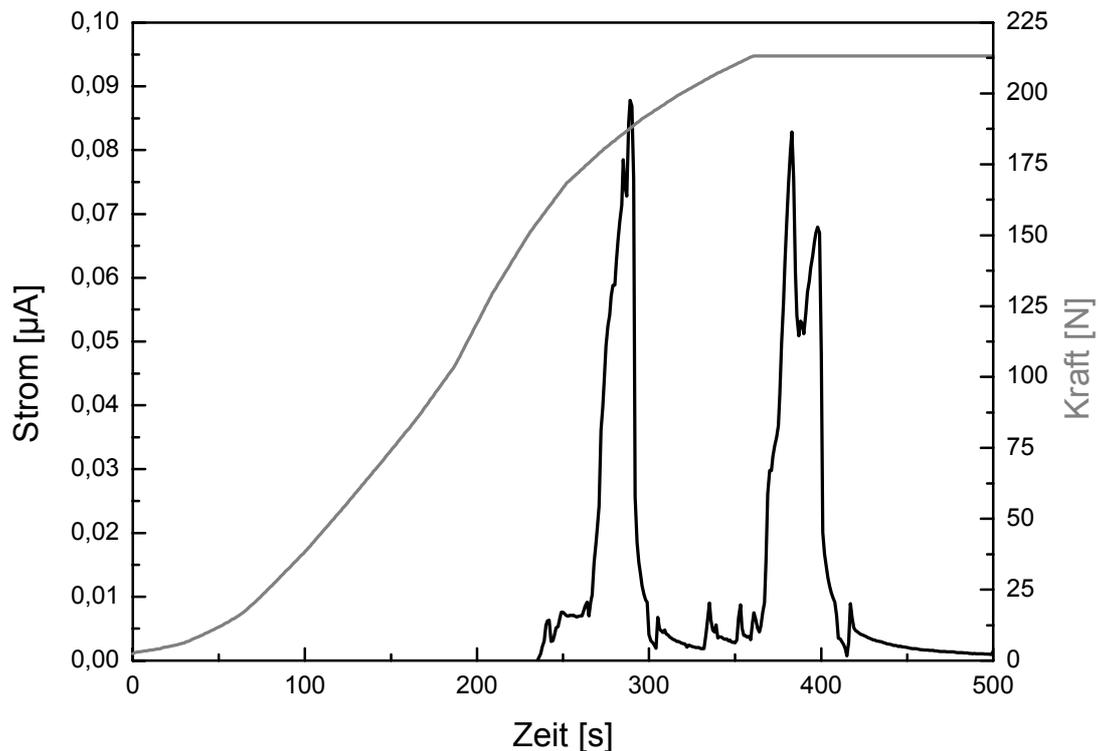


Abbildung 4.15: 4-Punkt Biegeprüfung mit gleichzeitiger Messung des Korrosionsstroms. Die schwarze Kurve (linke y-Achse) zeigt den gemessenen Korrosionsstrom, die graue Kurve (rechte y-Achse) die aufgebrachte Kraft, beides abhängig von der Messzeit.

Die Kraft(Zeit)-Kurve beschreibt zwischen 50 Sekunden und 240 Sekunden annähernd eine Gerade, was für den elastischen Verformungsbereich der Probe charakteristisch ist. Wie erwartet, war hier kein Ausreißen der Oxidschicht zu beobachten, ein Korrosionsstrom war nicht messbar. Bei etwa 240 Sekunden deutet der Knick in der Kraft(Zeit)-Kurve den Übergang in den plastischen Verformungsbereich an. Erwartungsgemäß stieg bei etwa 270 Sekunden der Korrosionsstrom steil an, fiel danach aber sofort wieder ab, wenn auch nicht bis auf Null. Möglicherweise entstanden hier nur sehr feine Risse, die sich noch einmal größtenteils schließen konnten. Kurz nach dem Erreichen des konstanten Kräfteintrags zeigte ein hoher Peak im Korrosionsstrom weiteres Aufreißen der Oxidschicht an. Darauf folgend, ab etwa 400 Sekunden fiel die Korrosionsstrom-Kurve exponentiell ab, was charakteristisch für die Repassivierung ist.

Zusammenfassend wurde bei allen untersuchten Proben ein Aufreißen der Oxidschicht nach Übergang in den plastischen Verformungsbereich, spätestens aber beim konstant Halten der Kraft beobachtet. Nach einem oder mehreren aufeinanderfolgenden Peaks im Korrosionsstrom, zeigte sich immer der geschilderte exponentielle Abfall der Kurve. Bei den meisten Kurven war zwischen 100 Sekunden und 300 Sekunden nach dem letzten Peak der Korrosionsstrom auf nahe Null zurückgegangen. Mit dieser vollständigen und schnell vonstatten gehenden Repassivierung erfüllt Tantal/Tantaloxid eine wichtige Eignungsvoraussetzung als Beschichtungssystem für kardiale Stents.

5. Diskussion

Edelstahl kommt aufgrund seiner besseren mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Dehnbarkeit etc. im Vergleich zum biokompatibleren Titan gewöhnlich als Material für Stents zur Anwendung. Bedingt durch Korrosion beim Kontakt mit den Körperflüssigkeiten, ist bei reinen Stahlimplantaten mit postoperativen Komplikationen zu rechnen. Durch eine Modifikation der Stahloberfläche sollen die biologischen Anforderungen an ein Implantat im Organismus erfüllt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das als körperverschlinglich bekannte Tantal/Tantaloxidsystem als Doppelschichtsystem auf Edelstahlplättchen aufgebracht und im Bezug auf seine mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Während sich die Oxidschicht für die Biokompatibilität verantwortlich zeigt, dient die Tantalzwichenschicht mit ihrer Dehnbarkeit der Adhäsion am Stahl und der Stabilisierung des Oxids, indem Risse in der Oxidschicht, die bei plastischer Deformation entstehen, durch die Oxidation des Tantals beim Kontakt mit Körperflüssigkeit repassivieren können.

Das PVD-Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit für das Aufbringen von Tantal/Tantaloxidmodifikationen auf Stahl angewendet. Das ursprünglich auf Edison zurückgehende Verfahren, der im Jahre 1900 ein Patent zum Besputtern von Schallplatten mit Goldschichten einreichte [41], unterlag in den letzten zwei Jahrzehnten zahlreichen Prozessverbesserungen, die beispielsweise zu höheren Sputteraten, besserer Targetausnutzung oder zu einem höheren Ionisationsgrad mit verbesserten Schichteigenschaften führten. Diese ermöglichten es Schichten mit derart guten Eigenschaften im Bezug auf Haftfestigkeit, Homogenität etc. zu produzieren, die vorher unerreichbar waren [42]. Die Studien von Window und Savvides über den „Unbalanced Magnetron Effekt“ (UBM) legten den Grundstock, um die ursprünglich sehr niedrige Beschichtungsrate des Magnetronsputters so zu erhöhen, dass eine industrielle Nutzung unter ökonomischen Bedingungen möglich wurde [43]. In der Folge führte dies zu einer weiten Verbreitung des Verfahrens, was

nicht zuletzt an zahlreichen Publikationen der letzten Jahre deutlich wird [42]. Industrielle Anwendungen sind im Bereich der Mikroelektronik z.B. bei Halbleiterelementen, bei der Oberflächenvergütung von Werkzeugen, aber auch im Bereich der Medizin zu finden [22, 24]. Die Homogenität, der erzeugten Schichtoberfläche lässt das Magnetronspütern für die Beschichtung von Langzeitimplantaten gegenüber dem Lichtbogen in den Vordergrund treten [23, 44]. Die Sichtung der Modifikationen unter dem Rasterelektronen-Mikroskop ließ keine Auffälligkeiten an den Schichten erkennen. Die Schichtdicke war für die ganze Probe konstant. Die Aufsicht zeigte eine gute Nachbildung der Topographie der Substratoberfläche auch bei dickeren Schichten. Dies weist auf eine relativ geringe Migrationsbewegung der Tantalatome auf dem Stahl hin. Die Schichten waren geschlossen mit glatter Oberfläche. Bedeutend ist dies vor dem Hintergrund, dass das in-vivo Verhalten von Implantaten bezüglich biologischen Reaktionen auch durch die Oberflächenstruktur beeinflusst wird [45].

Die Untersuchung der Mikrostruktur mittels XRD zeigte ebenfalls keine Ergebnisse, die auf größere Störungen in der Schichtstruktur hinwiesen. Der stark ausgeprägte Tantal-(110)-Peak hatte seinen Ursprung in der Textur (Vorzugsrichtung) der parallel zur Oberfläche ausgerichteten Netzebenen. In der Literatur sind ähnliche Vorzugsorientierungen bei anderen Schichtsystemen, die mittels PVD aufgebracht wurden, bereits beschrieben, z. B. für TiN Schichten in (111) Richtung des kubischen Gitters (bei geringer Vorspannung $\sim 300\text{V}$) [21, 46]. Weder das Schichtwachstum bei erhöhten Substrattemperaturen, noch bei angelegter Vorspannung, scheinen diesbezüglich nennenswerte Auswirkungen auf die Mikrostruktur der Schichten zu haben. Bei allen vermessenen Proben ist der Tantal-(110)-Peak gegenüber der Referenz (polykristallines Tantal) verschoben, woraus ein vergrößerter Abstand der Netzebenen parallel zur Oberfläche und damit eine Druckspannung am Übergang Substrat/Schicht resultiert. Um jedoch gesicherte Aussagen über die Spannungen am Interface Tantal/Stahl machen zu können, wäre bei einer noch größeren Anzahl als den hier untersuchten Proben – vor allem auch bei dünneren Schichten - eine sorgfältige Bestimmung des jeweiligen Netzebenenabstands in Abhängigkeit von der Schichtdicke nötig. Treten die Spannungen nämlich als Folge der Gitteranpassung nur direkt am Interface auf, sollte die Verschiebung des Peaks bei Proben mit größerer Schichtdicke geringer ausfallen als bei dünnen Schichten, da die Röntgenbeugung in der verwendeten Versuchsanordnung immer Informationen über

die gesamte Schicht, und somit einen Mittelwert liefert. Mit der vorhandenen Anlage konnten nur relativ dicke Schichten (Beschichtungszeit > 45 Minuten, Dicke > 2µm) analysiert werden. Bei dünneren Schichten wäre auch eine ganz andere Vorzugsorientierung der Schicht möglich, bedingt durch Spannungsenergien, die sich während der Abscheidung in den Schichten aufbauen, denn unter Berücksichtigung eines eventuellen Einflusses der Oberflächenenergie ist es vorstellbar, dass diese Vorzugsorientierung sich erst ab einer bestimmten Dicke der entstehenden Schicht ausbildet [46]. Weil die Schichtdicke in dieser Arbeit auf anderen Substraten (Stahlfolien) als den später hergestellten Proben bestimmt werden musste, sind hierdurch keine quantitativen Aussagen über die Beschaffenheit des Interfaces möglich.

Gerade aber die chemische Situation am Interface beeinflusst die Adhäsion der Schicht auf dem Substrat, so dass z. B. eine einzige Atomschicht dafür entscheidend sein kann, ob eine Schicht haftfest ist oder delaminiert [45]. Aus diesem Grund wurden SNMS Tiefenprofilanalysen der Modifikationen angefertigt, um auch Informationen über die Materialzusammensetzung der Proben direkt am Interface zu gewinnen. Hierbei wurde, abhängig von der Sputtertiefe, die Elementzusammensetzung bestimmt. Es zeigte sich, dass bei langen Beschichtungszeiten die Dicke der Interdiffusionsschicht am Interface zunahm. Die Ursache liegt in einer höheren Substrattemperatur bei langen Beschichtungszeiten. Durch den permanenten Ionenbeschuss (Argonionen, Schutzgas) bedingt, wurde die Probe so stark aufgeheizt, dass im Schichtaufbau keine Unterschiede zu den mit der Heizvorrichtung erwärmten Proben mehr feststellbar war. Die vorgeschaltete Heizvorrichtung beeinflusste das Schichtwachstum im Bezug auf die Schichtdicke im untersuchten Bereich nicht. Eine Vorspannung von 500V hatte dagegen bei gleicher Beschichtungszeit im Vergleich zur Probe ohne Vorspannung bereits eine Verringerung des Schichtwachstums zur Folge. Bei so hergestellten Proben wurde keine Interdiffusionsschicht (bei kurzen Beschichtungszeiten) beobachtet, d.h. die Substrattemperatur blieb niedrig und die Beschleunigung der wenigen vorhandenen Tantalionen reichte nicht aus um eine Ionenimplantation zu bewirken. Mit Hilfe der SNMS konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei Vorspannungen von 950V die Ionenimplantation initiiert wurde, allerdings ist hier aufgrund des Sputtereffekts kaum Schichtwachstum möglich, wie schon von Probst [21] beschrieben.

Ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Beschichtungszeit konnte mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops verifiziert werden. Da die SNMS Analyse mit unterschiedlichen Beschussenergien bei verschiedenen dicken Proben durchgeführt worden war, konnte dieses Verfahren nicht zur Bestätigung der Untersuchungen der Schichtdicke herangezogen werden. Jedoch konnten Unterschiede in Bezug auf die Schichtdicke bei Proben, die mit gleichen Beschichtungszeiten aber Unterschieden bei der Substrattemperatur bzw. der Vorspannung hergestellt wurden, nachgewiesen werden, da für diese die selben Beschussenergien bei der SNMS zur Anwendung kamen.

Die Bestimmung der Haftfestigkeit der Schichten zeigte, dass bei kurzen Beschichtungszeiten die Haftfestigkeit durch das Anlegen einer moderaten Vorspannung (500V) verbessert werden konnte. Dies geht konform mit Untersuchungen von TiN-Schichten, bei denen durch eine negative Bias-Spannung (bis max. 600V) gezielt eine Druckspannung zwischen Schicht und Substrat erzeugt wurde, die eine bei funktioneller Biegebelastung auftretende Zugspannung zumindest zum Teil kompensieren kann [21]. Durch Heizen des Substrats auf 350°C wurde die Haftfestigkeit unabhängig von der Beschichtungszeit deutlich verringert. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der SNMS, bei der eine dicke Interdiffusionsschicht bei langer Beschichtungszeit (hohe Substrattemperatur) nachgewiesen wurde, die eigentlich eine langsame Anpassung der Gitterkonstante und somit eine verbesserte Haftfestigkeit bewirken sollte. Die unabhängig von der Substrattemperatur, schlechtere Haftfestigkeit bei langen Beschichtungszeiten geht hingegen konform mit den Ergebnissen der SNMS. Hier überstieg das Aufheizen des Substrats durch Ionenbeschuss offenbar die Leistungsfähigkeit der Heizung, wodurch die Bedingungen, die eine Diffusion ermöglichen, für alle Proben gleich sind.

Im Korrosionsversuch zeigte das System Stahl/Tantal/Tantaloxid die erhofften Eigenschaften. Bei plastischer Verformung reißt die schützende Tantalschicht auf, schließt sich aber nach kurzer Zeit (max. 300s) wieder. Das Aufreißen der Schicht und die anschließende Repassivierung war bei allen Proben, unabhängig von der Dicke der Tantalschicht und den anderen Eigenschaften der Schichten, zu beobachten. Zusammen mit der nachgewiesenen Biokompatibilität der Tantal/Tantaloxid-Modifikationen [20], die auch im direkten Kontakt mit den Flüssigkeiten des Körpers nicht mit diesen reagieren, stellen die Ergebnisse der

Repassivierung dieses Systems, durch die ein langdauernder Kontakt des Stahls mit den Bestandteilen des Blutkreislaufs verhindert werden kann, einen neuen hoffnungsvollen Forschungsansatz zur Lösung der immer noch bestehenden Restenoseproblematik nach Stentimplantation dar.

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Funktionalität des Systems Tantal/Tantaloxid in Bezug auf die Anwendung als Beschichtungsmaterial für kardiale Stents aus Stahl zu untersuchen. Insbesondere sollten die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Schichtsystems in Abhängigkeit von unterschiedlichen Beschichtungsparametern dargestellt werden.

Die Tantal- und Tantaloxidschichten wurden im PVD-Verfahren hergestellt. Variiert wurden die Dicke der Tantalschicht, die Substrattemperatur und die ans Substrat angelegte Vorspannung. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Scratch-Test, REM, XRD und SNMS. Die Biokompatibilität wurde durch Messung des Korrosionsstroms unter statischer mechanischer Belastung (4-Punkt-Biegeversuch) untersucht.

Eine in die PVD-Anlage integrierte Heizvorrichtung wurde konzipiert und gebaut, um eine Erwärmung des Stahlsubstrats während der Beschichtung auf bis zu 400°C zu erreichen. Die Beschichtung bei höheren Temperaturen als der Raumtemperatur hatte eine Diffusion von Tantal in das Stahlsubstrat zur Folge. Obwohl die Interdiffusionsschicht einen langsamen Übergang in der Gitterkonstante von Stahl zu Tantal gewährleistet, gelang es nicht, die am Interface auftretenden Spannungen auf diese Weise zu reduzieren. Im Gegenteil wurde bei Beschichtungen auf erwärmtem Substrat stets eine deutlich reduzierte Haftfestigkeit gegenüber bei Raumtemperatur hergestellten Proben beobachtet. Eine Beschichtung auf erwärmtem Substrat führt somit nicht zum gewünschten Erfolg und ist auch angesichts des beträchtlichen anlagentechnischen Aufwands nicht als sinnvoll zu erachten. Weiterhin ergab die Charakterisierung der Proben mit SNMS, dass die Substrate bei langen Beschichtungszeiten auch ohne Heizung durch Beschuss mit Ionen des Schutzgases so stark erwärmt werden, dass nahezu identische Schichteigenschaften, wie bei den mit Heizung hergestellten Schichten, zu beobachten waren. Für die Herstellung dicker Schichten wird daher für künftige Beschichtungen empfohlen, entweder die

Beschichtungsrate zu erhöhen, was allerdings vermehrt zu Defekten im Schichtaufbau führen kann, oder bei langsamer Sputterraten das Substrat zu kühlen. Das Anlegen einer moderaten Vorspannung an das Substrat führte zu einer verbesserten Haftfestigkeit, bedingt durch einen geringfügigen Ausgleich der am Interface entstehenden Spannungen, bzw. eine Anpassung der Gitterkonstanten, obwohl weder eine Diffusion noch eine Implantation von Tantalatomen bzw. -ionen in den Stahl zu beobachten war. Hohe Vorspannungen dagegen ermöglichen zwar Ionenimplantation, es resultieren aber dennoch nicht verbesserte Wachstumsbedingungen, da das Schichtwachstum durch den Sputtereffekt nahezu unterbunden wird. Die Beschichtung mit verschiedenen Vorspannungen ist vielversprechend in Bezug auf Verbesserungen der Schichteigenschaften, die optimalen Beschichtungsparameter, insbesondere die Auswirkung der Vorspannung auf Haftfestigkeit, können sicher in einer anschließenden Arbeit mit detaillierteren Messmethoden gefunden werden. Festzuhalten bleibt aber auch, dass vor allem dünne Schichten im Bereich zwischen $0,25\mu\text{m}$ und $0,45\mu\text{m}$ Dicke, die besten Eigenschaften bei den durchgeführten Untersuchungen aufwiesen.

Trotz der variierenden Schichteigenschaften zeigten alle Schichten im Korrosionstest das geforderte Verhalten. Bei plastischer Verformung, wie sie bei der Ballondilatation auftritt, reißt die schützende Tantaloxidschicht zwar auf, repassiviert aber anschließend im Zeitraum weniger Sekunden vollständig.

Wenn es gelingt, die Haftfestigkeit der Schichten durch geeignete Beschichtungsparameter weiter zu erhöhen, ist das System Stahl/Tantal/Tantaloxid aufgrund seiner nachgewiesenen Biokompatibilität in Bezug auf die Korrosion des Stahls hervorragend für die Anwendung als kardiale Stents geeignet. Das untersuchte Schichtsystem stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber den bisher in diesem Bereich verwendeten Materialien dar.

7. Literaturverzeichnis:

1. C. Thomas; Allgemeine Pathologie; Schattauer Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart; (1995); S. 212 ff;
2. J. Barmeyer, H. Reindell; Koronare Herzerkrankung; Witzstrock-Verlag (1977);
3. R. Gross, P. Schölmerich, W. Gerok; Die Innere Medizin; Schattauer Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart; (1996); 205 ff;
4. J. Wagner; Praktische Kardiologie; Walter de Gruyter Verlag, Berlin; (1985);
5. P. Sick, R. Hambrecht, G. Schuler; Restenose-Problematik gelöst?; Cardiovasc (2002) 2, Sonderheft 1; S. 25-28;
6. D. L. Fischman, M. B. Leon, D. S. Baim, R. A. Schatz, M. P. Savage, I. Penn, K. Detre, L. Veltri, D. Ricci, M. Nobuyoshi et al.; A randomized comparison of coronary stent placement and balloon angioplasty in the treatment of coronary artery disease; N. Engl. J. Med., bf 331 (1994) S. 496-501
7. P. W. Serruys, P. De Jaegere, P. Kiemeneij, C. Macaya, W. Rutsch, G. Heyndrickx, H. Emanuelsson, J. Marco, V. Legrand, P. Materne et al.; A comparison of balloon expandable stent implantation with balloon angioplasty in patients with coronary artery disease ; N. Engl. J. Med; bf 331 (1994) 4489-4495;
8. A. Kastrati, N. von Welsch, J. Pache, H. Schuhlen, T. Schilling, C. Schmitt, F. J. Neumann; Increased risk of restenosis after placement of gold-coated stents: results of a randomized trial comparing gold-coated with uncoated stents in patients with coronary artery disease; Circulation 101 (21) (2000), S. 2478-2483;
9. J. vom Dahl, P. K. Haager, E. Grube, M. Gross, C. Beythien, E. P. Kromer, N. Cattelaens, C. W. Hamm, R. Hoffmann, T. Reinecke, H. G. Klues; Effects of gold coating of coronary stents on neointimal proliferation following stent implantation; Am. J. Cardiol. 89 (7) 2002; S. 801-805;
10. R. Simon; SiC-beschichtete Stents bei Patienten mit instabiler Angina pectoris – Ergebnisse einer randomisierten Studie (TRUST); Symposium anlässlich der Frühjahrstagung der Deutschen Gesellschaft für Kardiologie; Mannheim (2002);

11. D. Antoniucci, A. Bartorelli, R. Valenti, P. Montorsi, G. M. Santoro, F. Fabbiocchi, L. Bolognese, A. Loaldi, M. Trapani, D. Trabattoni, G. Moschi, S. Galli; Clinical and angiographic outcome after coronary arterial stenting with the carbostent; *AM. J. Cardiol.* 85 (7) (2000); S. 821-825;
12. F. Liistro, G. Stankovic, C. di Mario, T. Takagi, A. Chieffo, S. Moshiri, M. Montorfano, M. Carlino, C. Briguori, P. Pagnotta, R. Albiero, N. Corvaja, A. Colombo; First clinic experience with a paclitaxel derivat-eluting polymer stent system implantation for in-stent restenosis: immediate and long-term clinical and angiographic outcome; *Circulation* 105 (16) (2002); S. 1883-1886;
13. M. C. Morice, P. W. Serruys, J. E. Sousa, J. Fajadet, H. E. Ban, M. Perin, A. Colombo, G. Schuler, P. Barragan, G. Guagliumi, F. Molnar, R. Falotico; A randomized comparison of a sirolimus-eluting stent with a standard stent for coronary revascularization; *N. Eng. J. Med.* 346 (23) (2002); S. 1773-1780;
14. R. Köster, D. Vieluf, M. Kiehn, M. Sommerauer, J. Kähler, S. Baldus, T. Meinertz, C. W. Hamm; Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis; *The LANCET* Vol 346 (2) (2000); S. 1895-1897;
15. U. Hillen, M. Haude, R. Erbel, M. Goos; Evaluation of metal allergies in patients with coronary stents; *Contact Dermatitis* (47) (2002); S. 353-356;
16. F. Macionczyk, B. Gerold, R. Thull; Repassivating tantalum / tantalum oxide surface modification on stainless steel implants; *Surface and Coating Technology* 142-144 (2001); S. 1084-1087;
17. D. F. Williams; Electrochemical aspects of corrosion in the physiological environment; *Fundamental Aspects of Biocompatibility* Vol.1, CRC Press, Boca Raton (1981); S. 11-42;
18. R. Thull; Biokompatibilitätsbestimmende Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Werkstoff und Biosystem; *Biomaterialien* 1 (1) (2000); S. 6-11;
19. R. Thull; Naturwissenschaftliche Aspekte von Werkstoffen in der Medizin; *Naturwissenschaften* 81 (1994); S. 481-488;
20. L. Rabenseifner; Tantal und Niob als Implantatwerkstoff; *Habilitationschrift Würzburg* (1984);
21. J. Probst; Physikalische Gasabscheidung von (Oxi-)nitridschichten auf Ti-Basis mit gesteuertem Sektorlichtbogen; *Dissertationsschrift Würzburg* (1998);
22. H.-G. Severin; Sputtern – Die Erzeugung dünner Schichten; *Physik in unserer Zeit* 17 (3) (1986); S. 71-79;
23. B. Schultrich, P. Siemroth, J. Vetter, O. Zimmer; Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Vakuumbogenbeschichtung; *Vakuum in Forschung und Praxis* (1) (1998); S. 1-20;

24. W. D. Münz, D. Hofmann; Herstellung harter dekorativer goldfarbener Titanitridschichten mittels Hochleistungskathodenzerstäubung; Metalloberfläche 37 (1983); S. 279-285;
25. W. D. Münz, J. Schroeder, H. Petersein, G. Hakansson, L. Hultman, J. E. Sundgren; Einfluss von Beschichtungsverfahren und Beschichtungsparametern auf die Eigenschaften von TiN-Schichten; Oberflächentechnik Sonderdruck (1989); S. 61-76;
26. B. A. Movchan, A.V. Demchishin; Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxid and Zirconium Dioxide; Fiz. Metal. Metalloved 28 (1969) S. 653-660;
27. J. A. Thornton; Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings; J. Vac. Sci. Technologie 12 (1975) S. 830-835
28. H. Schumann; Metallographie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 11 (1983);
29. W. Beitz, K.-H. Küttner; Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau; Springer-Verlag 18 (1994);
30. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; Verlag Chemie-GmbH, Weinheim 8 (1969);
31. H. E. Hintermann; Verschleißschutzschichten, Schmierschicht und Tribologie; Aus Praxis und Forschung; 28 (1981) S.159-166;
32. P. A. Steinmann, Y. Tardy, H. E. Hintermann; Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on critical load; Thin Solid Films; 154 (1987) S. 333-349;
33. G. Lincke, H.-U. Finzel, J. Cryst. Res. Technol. 31 (1996) S. 451 ;
34. H. P. Klug, C. E. Alexander; X-Ray diffraction procedures, John Wiley (1954) S. 500ff;
35. R. W. Vook in J. W. Matthews (ed.); Epitaxial Growth Part A, Academic Press (1975);
36. K. Häupl, P. Wissmann; Zeitschrift für Naturforschung 39a (1984) S. 481;
37. J. P. Eberhart; Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley & Sons Ltd.; (1991) S. 372ff;
38. W. Pupp, H. Hartmann; Vakuumtechnik, Grundlagen und Anwendungen; (1991) S.487ff;
39. A. Masten; Ellipsometrische Untersuchungen dünner Edelmetallfilme, Dissertation; (2001);

40. G. Volkert, K.-D. Frank (Hrsg.); Durrer/Volkert Metallurgie der Ferrolegerungen; Springer Verlag (1972) S.582ff;
41. R. K. Waits; Edison's vacuum coating patents; J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) S.1666-1673
42. A. Matthews; Plasma-based physical vapor deposition surface engineering processes; J. Vac. Sci. Technol. A21(5) (2003) S. 224-231
43. B. Window, N. Savvides; Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion flux / Unbalanced magnetron ion-assisted deposition and property modification of thin films; J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) S.196ff
44. F. Hollstein, D. Kitta, P. Louda, F. Pacal, J. Meinhardt; Investigation of low-reflektive ZrCN-PVD-arc coatings for application on medical tools for minimally invasive surgery; Surf. & Coat. Tech.; 142-144 (2001) S. 1063-1068
45. R. Hauert, J. Patschneider; From Alloying to Nanocomposites – Improved Performance of Hard Coatings; Advanced Engineering Materials; 2 (5) (2000) S. 247-259
46. R. A. Andrievski; Review, Films of interstitial phases: synthesis and properties; J. of Mat. Sci.; 32 (1997) S. 4463-4484

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung für Funktionswerkstoffe der Medizin und der Zahnheilkunde (FMZ) der Klinik und Polikliniken für Zahn-, Mund-, und Kieferkrankheiten der Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. Roger Thull durchgeführt. Ihm gilt mein Dank für die Vergabe des Themas, die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten und für die verantwortliche Betreuung.

Für die Übernahme des Koreferates möchte ich mich herzlich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. med Wittenberg (Institut für Röntgendiagnostik) bedanken.

Frau Dr. Angelika Gräbner und Herrn Dr. Frank Macionczyk danke ich für die gute Zusammenarbeit, die gewissenhafte Betreuung und die Unterstützung bei der Beseitigung auftretender Probleme während der Anfertigung dieser Arbeit.

Abschließend bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung für Funktionswerkstoffe der Medizin und der Zahnheilkunde für die kollegialen Arbeitsbedingungen und die reibungslose Zusammenarbeit.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Jochen Bonfig
Anschrift: Sindelsdorfer Str. 4
83673 Bichl
Geburtsdatum: 17.06.1975
Geburtsort: Schweinfurt
Eltern: Albert Bonfig,
Rita Bonfig, geb. Braun,
Geschwister: Christian Bonfig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Konfession: r.k.
Familienstand: ledig

Schulischer Werdegang

September 1981 bis Juli 1985 Grundschule Volkach
September 1985 bis Mai 1994 Gymnasium Franken-Landschulheim-Schloss
Gaibach
Schulabschluss: Abitur

Grundwehrdienst

Juli 1994 bis Juni 1995 StOSanZ Veitshöchheim, Pionierbataillon 12

Hochschulausbildung

November 1995 bis Juli 2001 Studium der Zahnmedizin
Bayerische Julius-Maximilians-Universität
Würzburg
Abschluss: Staatsexamen

Beruflicher Werdegang

August 2001 Approbation als Zahnarzt
September 2001 bis Juni 2004 Tätigkeit als Vorbereitungsassistent in
kassenzahnärztlichen Praxen
Seit Juli 2004 Niedergelassen als Vertragszahnarzt in einer
Gemeinschaftspraxis in Bad Wiessee

Würzburg, 31.08.2004

(Jochen Bonfig)

