

CVD-Silizium-Beschichtung von Oberflächen gegen Adsorptionseffekte und Kohlenstoffablagerungen

Dipl.-Ing. (FH) Johannes Kütt

SilcoTek GmbH

Johannes.kuett@silcotekgmbh.de

1. Einleitung:

In der analytischen Messtechnik, unter anderem in der Abgasnachbehandlung, müssen immer niedrigere Nachweisgrenzen reproduzierbar erreicht werden. Dabei stellen vor allem aktive Komponenten wie Ammoniak, SO_x, oder NO_x die Messsysteme vor große Herausforderungen. Kommen aktive Komponenten mit Metalloberflächen der Messsystem in Kontakt können sie adsorbiert und/oder durch katalytische Einflüsse verändert werden. Minderbefunde sind deshalb beobachtbar, in vielen Fällen können diese Substanzen gar nicht mehr nachgewiesen werden. Diese Effekte haben frühzeitig zum Einsatz von Beschichtungen geführt (zum Beispiel Glasbeschichtungen, PTFE etc.), um den Kontakt der Probe mit Metalloberflächen zu unterbinden. Die extreme Miniaturisierung hat jedoch dazu geführt, dass diese Beschichtungen (zum Beispiel glass lined tubing) nicht mehr einsetzbar sind. Die Restek Corporation hat in den frühen 90er Jahren ein CVD Verfahren entwickelt, welches durch die Beschichtung von Metalloberflächen mit amorphem Silizium eine vergleichbare Inertheit erzeugt, wie sie bei Quarzglasoberflächen bekannt ist. Im Laufe der Jahre hat sich diese für die Spurenanalytik entwickelte Oberflächenbeschichtung als weitaus vielseitiger herausgestellt, wie ursprünglich erwartet. Besonders die Möglichkeit der weiteren Funktionalisierung der amorphen Siliziumoberfläche verändert Metalle zu Materialien mit zum Teil außergewöhnlichen Eigenschaften. Die SilcoTek Corporation hat diese Möglichkeiten weiterentwickelt und die CVD Beschichtung mit amorphem Silizium für zahlreiche industrielle Anwendungen geöffnet. In diesem Aufsatz sollen die wesentlichen Vorteile

1. Inertheit
2. Verminderung von Kohlenstoffablagerungen
3. Verminderung von Korrosion
4. Verhinderung von Ausgasungseffekten

beschrieben und mögliche Anwendungsbereiche beleuchtet werden.

2. Der CVD-Silizium-Prozess

In einem hochreinen Ofen werden die Substrate bei Temperaturen um 400°C wechselweise mit den Reaktionsgasen (Verbindungen, welche erst durch die hohen Temperaturen und weiteren Komponenten Si freisetzen) und Vakuum behandelt. Während dieses mehrstufigen Prozesses wird Silizium in situ freigesetzt und scheidet sich schrittweise amorph an der Substratoberfläche ab. Nach diesem Prozess ist die Substratoberfläche weitgehend inert und äußerst temperaturstabil (bis zu 1000°C). Diese inerte Schicht aus amorphem Silizium kann nun erneut aktiviert und die aktiven Stellen je nach Wunsch weiter funktionalisiert werden. So können zum Beispiel durch Funktionalisierung mit C₁₈ Kohlenwasserstoffketten extrem hydrophobe Oberflächen generiert werden.

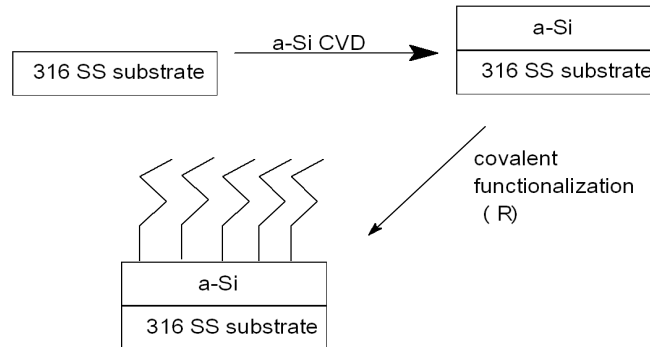


Abbildung 1: Beschichtung mit amorphem Silizium und Funktionalisierung

3. Vorteile der Gasphasenabscheidung:

Die Gasphasenabscheidung des Siliziums während des CVD Prozesses gestattet eine gleichmäßige Schichtbildung auch auf geometrisch komplexen Bauteilen. Kapillarrohre, Ventile, Rohrverbindungsstücke, Filter und viele andere Bauteile mit versteckten Rillen, Löchern oder Riefen werden komplett gleichmäßig beschichtet.

Im Gegensatz zu Pulver- oder Tauchbeschichtungen wird mit der CVD Technik eine Schichtdicke im Nanometer Bereich aufgetragen. Selbst feinste Metall- oder Keramikfilter (μm -Filter) können problemfrei beschichtet werden oder zusätzlich funktionalisiert werden. Auf die Durchlässigkeit der Filter hat die Beschichtung so gut wie keine Auswirkungen.

Wird ein Querschnitt von der Oberfläche bis zum Substrat (hier Edelstahl) genau untersucht, findet man einen Übergangsbereich in der Oberfläche, der sowohl Silizium als auch Eisen zu nahezu gleichen Anteilen enthält. Das bedeutet, dass das amorphe Silizium sehr stark mit der metallischen Struktur in Wechselwirkung tritt. Mikroskopisch beobachtbar ist eine extreme stabile Haftung, die sogar mechanischen Einflüssen (zum Beispiel Biegebeanspruchung) problemfrei standhält.

Diese Eigenschaft unterscheidet die CVD-Silizium-Beschichtung signifikant von einer PTFE Beschichtung.

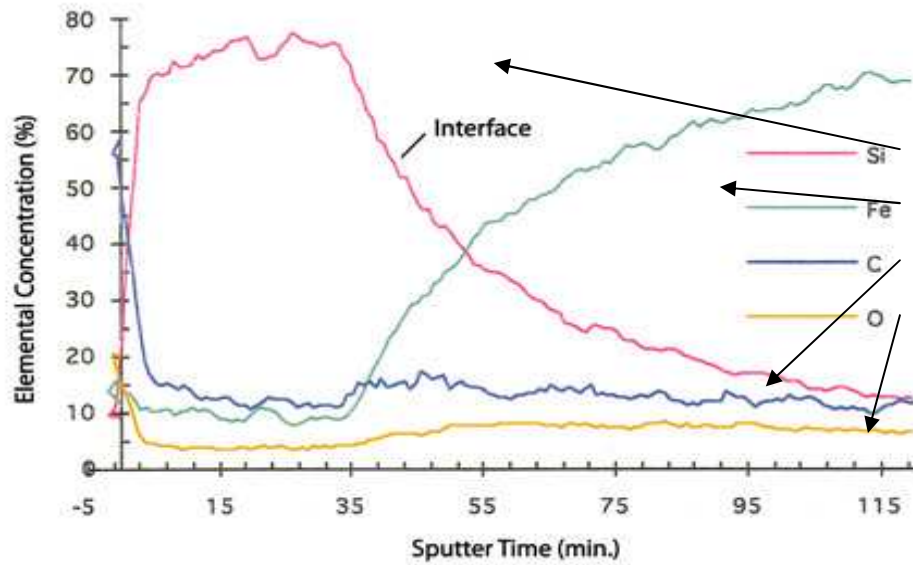


Abbildung 2: Wechselwirkung zwischen Silizium und Substrat

Weitere technische Daten zur CVD-Silizium-Beschichtung:

Schichtdicke	100 - 1000nm
Härte	6.5 moh (entspricht Edelstahl)
kompatibel mit	Edelstahl, Stahl, Glas, Keramik
max. Temperatur	bis 1000°C
min. Temperatur	-210°C
Prozesstemperatur	300°C - 410°C
Resistenz gegen Reibung	schlecht

4. Kein Ausgasen in Ultra-Hoch-Vakuum Systeme

Die Beschichtung von Edelstahlbauteilen mit amorphem Silizium verhindert nicht nur Oberflächenreaktionen mit Komponenten aus dem Probenstrom sondern verhindert auch das Ausgasen der Edelstahlkomponenten in das Ultra-Hoch Vakuum. Die Verhinderung dieser Ionenkontamination verkürzt die Auspumpleistung einer Vakuumkammer um ein Vielfaches.

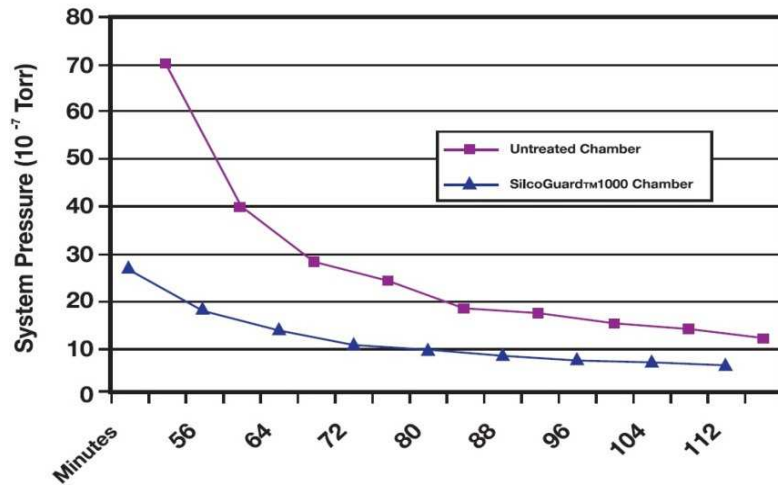


Abbildung 6: Auspumpleistung einer beschichteten und unbeschichteten Vakuumkammer

Die mit amorphem Silizium beschichteten Komponenten ermöglichen es, eine UHV-Umgebung mit einer geringeren Pumpleistung und mit geringerem bis gar keinem Vorreinigen oder Ausheizen zu erreichen und aufrecht zu erhalten.

5. Reduzierung von adsorptiven Effekten auf nicht mehr nachweisbare Level

Mit der für LKW 2013 und für PKW 2014 in Kraft tretenden Euro 6 Norm legt die EU strengere Emissionsgrenzwerte fest. Insbesondere die Emissionen von Partikeln und Stickoxiden (NO_x) müssen von den Automobilherstellern drastisch reduziert werden. Dadurch soll die Belastung der Umwelt durch Strassenfahrzeuge weiter begrenzt werden. Für Personenkraftfahrzeuge die mit einem Dieselmotor ausgerüstet sind ist beispielsweise dann eine maximale Emission von Stickoxiden (NO_x) mit 80 mg/km festgelegt. Gegenüber der aktuellen Euro 5 Norm entspricht das einer Verringerung von über 50% (Tabelle 1).

Typprüfung Serienprüfung	Schadstoff in g/km	EURO 1	EURO 5	EURO 6
		ab 01.01.1992	ab 01.09.2009	ab 01.09.2014
		-	01.01.2011	01.01.2015
Richtlinie/ Verordnung		91/441/EWG	EG 715/2007 ^{##} in Verbindung mit EG 692/2008	
Diesel	CO	2,72	0,5	0,5
	HC+NO _x / THC +NO _x (ab Euro 5)	0,97	0,23	0,17
	NO _x	-	0,18	0,08
	Partikelmasse (PM)	0,14	0,005/ 0,0045	0,005/ 0,0045
	Partiklzahl (PN) (in Anzahl/km)	-	6,0 x 10 ¹¹	6,0 x 10 ¹¹
	NMHC	-	-	-

Tabelle 1: Grenzwerte von Schadstoffemissionen für PKW

Für LKW ist aufgrund der Harnstoffzuführung bei SCR Systemen zusätzlich ein Grenzwert für NH₃ festgelegt. Dieser entspricht 10ppm (Tabelle 2).

	Grenzwerte							
	CO (mg/ kWh)	THC (mg/ kWh)	NMH C (mg/ kWh)	CH ₄ (mg/ kWh)	NO _x (mg/ kWh)	NH ₃ (ppm)	Partikel- masse (mg/ kWh)	Partikel- zahl (#/kWh)
ESC (CI)	1.500	130			400	10	10	
ETC (CI)	4.000	160			400	10	10	
ETC (PI)	4.000		160	500	400	10	10	
WHSC								
WHTC								

Tabelle 2: Euro VI Emissionsgrenzwerte für LKW

Aufgrund dieser niedrigen Konzentrationen werden die Anforderungen an die Messsysteme immer anspruchsvoller. Die Messgenauigkeit wird hierbei unter anderem durch Wechselwirkungen einzelner Probenbestandteile mit den Kontaktflächen auf dem Weg der Probenahme hin zum Detektor beeinträchtigt. Zu diesen Wechselwirkungen zählen vor allem Adsorption (welche zu falsch negativen Ergebnissen führt) aber auch katalytische Effekte, die die ursprüngliche Zusammensetzung der Probe auf dem Weg zum Detektor zum Teil erheblich verändern können.

Adsorption dagegen erfordert, dass die Analytik bei jeder Probe relativ lange benötigt, bis das Messsystem im Bezug auf Ad-/Desorption sich im Gleichgewicht befindet.

Wie in Abbildung 3 verdeutlicht werden sehr niedrige Konzentrationen von Ammoniak (ca. 100 ppbv) in einem 1,8m langen Edelstahlrohr in einem Zeitraum von etwa 30 Minuten nahezu vollständig adsorbiert. Während sich in der unbehandelten Edelstahlleitung selbst nach 30 Minuten noch kein Gleichgewicht Adsorption/Desorption eingestellt hat – dies ist notwendig, um überhaupt den quantitativen Nachweis führen zu können – werden in den CVD-Siliziumbeschichteten Leitungen (Sulfinert[®], Dursan[®]) unmittelbar die niedrigen Konzentrationen an Ammoniak gefunden.

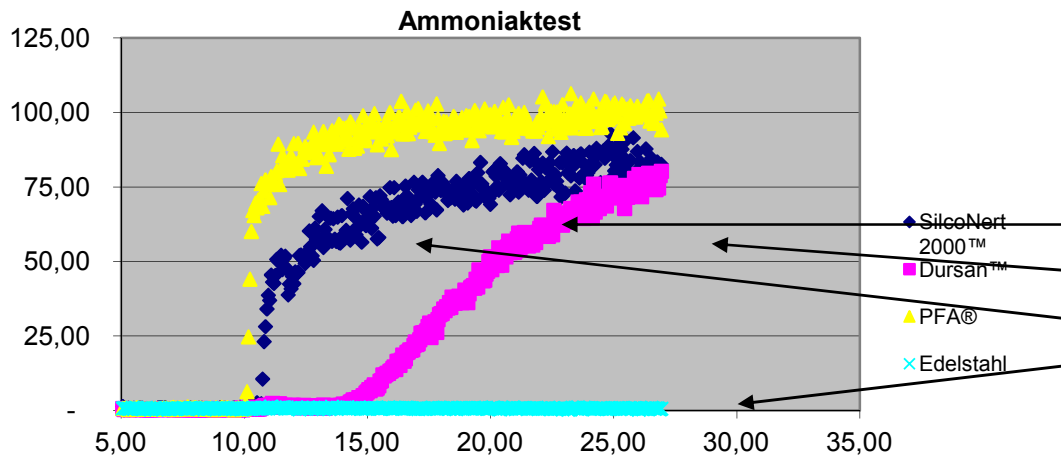


Abbildung 3: Von einem PTR-MS Gerät gemessene Ammoniak Signale (m17). Nach $t=10\text{min}$ wurde der Gasstrom auf die unterschiedlichen 1,8m langen Edelstahlleitungen aufgeteilt. Die PFA und Silizium beschichteten Leitungen sind für Ammoniak-Messungen am besten geeignet, wohingegen die unbehandelte Edelstahlleitung den gesamten Ammoniak im 100ppbv Bereich adsorbiert. Alle Leitungen hatten eine Länge von 1,8m, waren unbeheizt (30°C), der Gasstrom betrug 500 sccm (std. ml/min), 100ppb Ammoniak in N_2 . Datenquelle ist die Firma Ionimed Analytik GmbH.



Der Versuch beweist, dass eine zuverlässige Quantifizierung in niedrigen Konzentrationsbereichen nur mit sehr inerten Messsystemen erreicht werden kann. Die Inertheit von Messsystemen kann durch verschiedene Verfahren erreicht werden:

- Reduzierung der Oberfläche (zum Beispiel elektrolieren)
- Auswahl geeigneter Materialien (zum Beispiel Glas)
- Beschichtungen
- Grundsätzlich können die Systeme natürlich auch bei hohen Temperaturen betrieben werden, um das Ad-/Desorptionsgleichgewicht Richtung Desorption zu verschieben. Dies kann jedoch die Probenintegrität beeinflussen und ist deshalb grundsätzlich nicht zu empfehlen.

Andere kritische Komponenten sind vor allem schwefelhaltige Verbindungen, wie H_2S , COS, CS_2 , Mercaptane, Thiole und ähnliche Verbindungen. Zahlreiche

Untersuchungen mit diesen Substanzklassen haben gezeigt, dass sich die CVD-Silizium-Beschichtung extrem inert verhält. Mit geeigneten Detektoren können solche Verbindungen sicher bis zu Konzentrationen von 1,5 ppbv nachgewiesen werden.

6. Signifikante Steigerung der Korrosionsresistenz

Silizium ist gegenüber starken Mineralsäuren weitgehend stabil. Deshalb bietet die CVD-Silizium Beschichtung einen wirtschaftlichen Schutz gegen solche aggressive Medien. Dabei ist anzumerken, dass die Beschichtung aufgrund ihrer Schichtdicke keinen 100%igen Korrosionsschutz bietet. Dies rührt von Mikroporen her, welche sich in der Schicht befinden. Ist ein korrodierendes Medium durch diese Mikroporen hin zum Substrat gelangt, tritt relativ rasch Korrosion ein. Dieser Prozess ist jedoch im Normalfall durch die Beschichtung um den Faktor 10 und mehr verlangsamt, was zur Folge hat, dass die Lebensdauer des beschichteten Werkstoffs um das 10 fache verlängert wird. Tabelle 3 zeigt das Ergebnis eines Korrosionstest nach ASTM G48 B. Aus wirtschaftlicher Sicht kann es von Vorteil sein, beim Umgang mit aggressiven Medien Werkstücke mit amorphem Silizium zu versehen anstatt auf Hochleistungslegierungen auszuweichen, die nicht nur extrem teuer, sondern auch oftmals schwierig in der Bearbeitung sind (zum Beispiel Inconel[®], Hastelloy[®] etc.).

Probe	Anfangsgewicht (g)	Endgewicht (g)	Verlust (g)	Verlust (g/m ²)
Silizium Sample 1	10.4105	10.3710	0.0395	19
Silizium Sample 2	10.1256	10.0743	0.0513	25
Silizium Sample 3	10.1263	10.0742	0.0521	25
Bare Sample1	10.0444	9.5655	0.4789	231
Bare Sample 2	10.1265	9.6923	0.4342	209
Bare Sample 3	10.1007	9.6276	0.4731	228

Tabelle 3: Ergebnisse des ASTM G48 B Tests

ASTM G48 B Test: Rostfraß und Spaltkorrosion. Bedingungen: 6% Eisenchloridlösung. Testdauer: 72h. Anhand des Gewichtsverlusts wird die Korrosionsbeständigkeit des jeweiligen Testcoupons bestimmt. Aus diesen Daten ergibt sich eine ca. 10-fache Verbesserung der beschichteten Testcoupons gegenüber den unbeschichteten.



Abbildung 4: Zwei Testcoupons des ASTM G48 B Test. Links ein stark korrodiertes unbeschichtetes Coupon. Der beschichtete Coupon auf der rechten Seite zeigt wenig Lochfraß und gar keine Spaltkorrosion.

Die Beschichtung von Edelstahlbauteilen mit amorphem Silizium bietet deswegen eine attraktive Alternative zu teuren Hochleistungslegierungen wie Inconel® oder Hastelloy®.

7. Anti-Adhäsion = Verminderung von Kohlenstoffablagerungen

Die Verkokung von Kohlenwasserstoffen läuft nicht vollständig ab. Neben unverbrannten Kohlenwasserstoffen befindet sich neben CO auch Ruß im Abgas. An geeigneten Oberflächen können sich diese Rußpartikel absetzen. Hat dieser Prozess begonnen, agglomerieren schnell bei weiterhin hohen Temperaturen andere Rußpartikel oder sich zersetzende Kohlenwasserstoffe. Dieser Prozess wird Verkokung genannt und tritt überall auf wo Kohlenwasserstoffe hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Typische betroffene Bauteile aus der Automobilindustrie sind unter anderem:

- Benzin- und Ölleitungen,
- Kolben,
- Abgasrückführungssysteme,
- Ventile
- Brennstoffeinspritzdüsen

Bei Loch- und Zapfendüsen führt eine Verkokung der Spritzlöcher beispielsweise zu einer Abnahme oder Veränderung des hydraulischen Durchflusses. Bei nadelhubgesteuerten Einspritzsystemen (z.B. Common-Rail-System) führt dies zu einer Abnahme der Einspritzmenge und damit zum Leistungsverlust am Motor. Diese Kohlenstoffablagerungen können für Motorenausfälle, häufige Wartungsarbeiten und ungeplante Reparaturen verantwortlich sein.

Die Oberflächenbehandlung der genannten Bauteile mit einer amorphen Silizium Beschichtung verhindert den Kontakt der Metalloberflächen mit den Treibstoffen. Abbildung 5 verdeutlicht diesbezüglich die unterschiedlich starke Verkokung. Auf der linken Seite ist ein beschichteter Kolben abgebildet, der nur minimale Verschmutzungen aufweist. Der unbeschichtete Kolben auf der rechten Seite ist extrem verschmutzt und wahrscheinlich nur noch beschränkt leistungs- und einsatzfähig.



Abbildung 5: Vergleich beschichteter und unbeschichteter Kolben

Der mit amorphem Silizium beschichtete Kolben (links) zeigt eine weitaus geringere Ablagerung von Kohlenstoffen als der unbeschichtete Dieselpilben (rechts).

Im Vergleich zu einer unbehandelten Edelstahloberfläche reduziert die amorphe Silizium Beschichtung den Verkokungseffekt um den Faktor 8 (Abbildung 6).

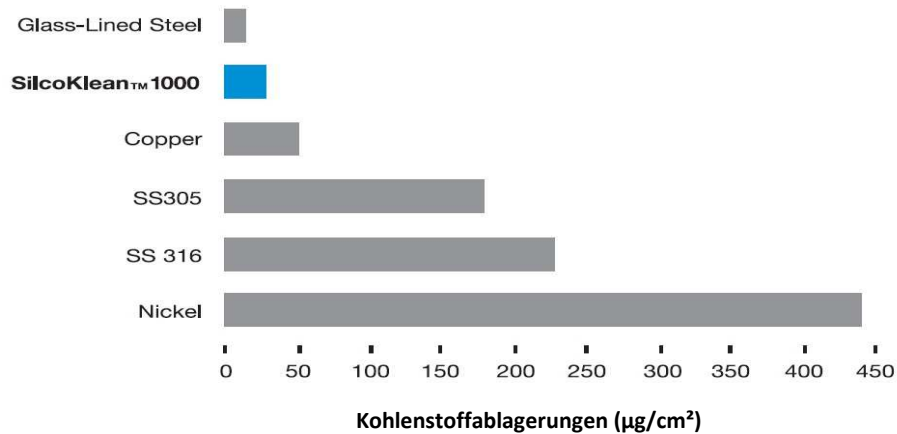


Abbildung 6: Kohlenstoffablagerungen auf verschiedenen Werkstoffen

Die positiven Effekte aufgrund der Verhinderung katalytischer Verkokung sind in erster Linie eine längere Einsatzzeit und Lebensdauer des beschichteten Bauteils. Eine Verringerung der Instandhaltungskosten und die Erhöhung des thermischen Wirkungsgrads sind weitere positive Nebeneffekte. Haben sich Kohlenstoffablagerungen auf der beschichteten Oberfläche gebildet, dann können

diese einfach wieder entfernt werden. Oftmals ist eine Ultraschallbehandlung mit gewöhnlichen Lösungsmitteln ausreichend, um die wenigen Kohlenstoffablagerungen von der beschichteten Oberfläche zu entfernen. Stark verkockte Bauteile die normalerweise durch Neuprodukte ersetzt werden müssen können jetzt gereinigt und wiederverwendet werden.

8. Zusammenfassung

Die CVD-Beschichtung von Werkstoffen mit amorphem Silizium bietet für zahlreiche Problemstellungen in der Analytik, Petrochemie, Automobilindustrie oder Halbleiterindustrie eine wirtschaftliche und nachhaltige Lösung. Herkömmliche Edelstähle werden zu Hochleistungsprodukten modifiziert, welche sich auch unter extremen Bedingungen (hohe Temperaturen und Drücken, Angriffe aggressiver Medien etc.) bewährt haben. Neugewonnene Eigenschaften wie Inertheit, verbesserte Korrosionsbeständigkeit und ein anti-adhäsives Verhalten sind Eigenschaften, welche etliche Problem in der Abgasnachbehandlung lösen. Die Analytik von NO_x, NH₃, SO_x etc. im ppm und ppb Bereich gelingt zuverlässig und ohne Zeitverlust, der Angriff aggressiver Medien wie Chloriden auf Edelstahlbauteile wird extrem verlangsamt und Verschmutzungen wie Kohlenstoffablagerungen minimiert.

9. Literatur

[1] www.umweltbundesamt.de

[2] <http://eur-lex.europa.eu>

[3] www.motorenlexikon.de