



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑧⑦ **EP 0 548 788 B1**

⑩ **DE 692 19 090 T 2**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 23 C 14/22
C 23 C 14/00
C 23 C 14/06

DE 692 19 090 T 2

②① Deutsches Aktenzeichen:	692 19 090.2
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	92 121 447.4
⑧⑥ Europäischer Anmeldetag:	17. 12. 92
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	30. 6. 93
④⑥ Veröffentlichungstag der Patentansprüche in deutscher Übersetzung:	16. 12. 93
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	16. 4. 97
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	20. 11. 97

③⑩ Unionspriorität:

321491 23.12.91 AR

⑦③ Patentinhaber:

Comision Nacional de Energia Atomica, Buenos
Aires, AR

⑦④ Vertreter:

Dreiss, U., Dipl.-Ing. Dr.jur.; Hosenthien, H.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Fuhlendorf, J., Dipl.-Ing.; Leitner,
W., Dipl.-Ing. Dr.techn.; Steimle, J., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 70188 Stuttgart

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

⑦② Erfinder:

Huck, Hugo Alberto, Buenos Aires 1407, AR; Jech,
Alberto Estanislao, Lujan, Prov. de Buenos Aires
6700, AR; Righini, Raul, Lujan, Prov. de Buenos Aires
6700, AR; Halac, Emilia Beatriz, Buenos Aires 1425,
AR; Rodriguez de Benyacar, Maria Angelica,
Martinez, Prov. de Buenos Aires 1640, AR; Nicolai,
Julio Antonio, Moreno, Prov. de Buenos Aires 1744,
AR

⑤④ Verfahren zur Herstellung, auf feste Oberflächen, einer Schicht mit diamantartigen Eigenschaften, so
beschichteten festen Körpern, und so hergestellte selbständige Schicht

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die
Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das
erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und
zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist
(Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht
worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 19 090 T 2

BESCHREIBUNG

Einführung - Anwendungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft hauptsächlich ein Verfahren zum Herstellen einer amorphen Kohlenstoff-Schicht auf einem Festkörper, welche Schicht physikalische und chemische Eigenschaften aufweist, die denen von Diamant ähnlich sind.

Die Erfindung betrifft ferner unter Anwendung dieses Verfahrens beschichtete Festkörper.

Die Erfindung betrifft schließlich auch eine selbsttragende Schicht, die durch Anwendung dieses Verfahrens auf ein festes Substrat erhältlich ist, gefolgt von einem weiteren Verfahrensschritt zum Lösen des Substrats.

Diamant ist eine der kristallinen Formen des Kohlenstoffs, und zwar die am wenigsten stabile, deren Eigenschaften sehr gut bekannt sind. Seine herausragenden Eigenschaften sind die Härte, die Transparenz, der hohe Brechungsindex, die gute thermische Stabilität, der hohe elektrische Widerstand, die hohe thermische Leitfähigkeit und die Tatsache, daß Diamant chemisch inert ist.

Eine andere, stabilere, kristalline Form des Kohlenstoffs ist Graphit, dessen Eigenschaften jedoch von denen von Diamant verschieden sind.

Zahlreiche industrielle Aktivitäten erfordern Teile, deren Oberflächeneigenschaften denen von Diamant gleich sind. So kam die Idee auf, Teile aus anderen Materialien mit Filmen zu beschichten, die diese Eigenschaften aufweisen, zum Beispiel bei der Werkzeugherstellung. Sie sind nicht nur billiger als natürlicher Diamant (welcher teuer und schwer zu bearbeiten

ist, besonders wenn es sich um große Teile handelt), sondern diese Oberflächeneigenschaften können auch mit den gewünschten volumetrischen Eigenschaften der Materialien kombiniert werden.

Wenn zusätzlich, wie bei dem vorliegenden Verfahren der Fall, die gebildeten Schichten glatt und ohne Unregelmäßigkeiten sind, sogar kleine Ungenauigkeiten des Substrats ausgleichen, ist das Anwendungsgebiet recht groß. So können die beschichteten Körper ihre Härte und Glätte erhalten, um in reibenden Mechanismen eingesetzt zu werden, zum Beispiel bei Wellen oder Bürstenmechanismen mit hoher Präzision, Eignung und/oder Zuverlässigkeit.

Dieselben Eigenschaften, zusammen mit der chemischen Inertheit, können auf dem Gebiet der chirurgischen Prothesen genutzt werden. Wenn zum Beispiel die prothetische Kappe, die in einer Hüftgelenksprothese den Kopf des Oberschenkelknochens ersetzt, aus einem Material hergestellt ist, das gegenüber den vorhandenen biologischen Stoffen empfindlich ist, korrodiert sie und wirkt, wenn sie ihre Glätte verliert, als Abrasiv gegenüber dem Gelenkspalt des Darmbeins; dasselbe geschieht, wenn sie ihre Glätte verliert, weil das Material zu weich ist; und all dies wird beschleunigt, wenn die Oberfläche von Anfang an wellig ist. Andererseits findet mit der beschriebenen Beschichtung eine Abrasion nicht statt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet, welches von den erwähnten Eigenschaften zusammen mit der Transparenz, profitieren kann, ist die Beschichtung von Linsen und anderen optischen Vorrichtungen. Eine sehr dünne Schicht aus amorphem Kohlenstoff, zum Beispiel etwa 1 Mikron dick, die sehr hart und glatt sowie chemisch inert und transparent ist, kann mit Linsen versehene Gegenstände gegen Staub, Sand, die Einwirkung von Säurespuren etc. Schützen.

Wie weiter unten ersichtlich ist, ist es möglich, eine selbsttragende Schicht zu erhalten, ohne das Substrat, auf welchem sie gebildet wurde (durch Lösen oder Schmelzen des Substrats). Diese selbsttragende Schicht hat einige wenige besondere Anwendungsgebiete, zum Beispiel als Stripper in bestimmten Typen von Teilchenbeschleunigern, der, wenn ein hochbeschleunigtes Atom durchtritt, bewirkt, daß dieses alle seine Elektronen verliert.

Stand der Technik

Zusätzlich zu dem bekannten Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen mit sehr kleinen Diamanten unter Verwendung von Klebstoffen, dessen Ergebnisse weit entfernt von den gegenwärtigen Anforderungen sind, hat man schon versucht, durch andere Verfahren Teile mit einer Schicht zu versehen, deren Eigenschaften denen von Diamant ähnlich sind.

Unter einer Vielzahl mehr oder weniger erfolgreicher Versuche gibt es derzeit zwei Verfahren (mit einigen Abwandlungen), die industriell anwendbar sind.

Eines dieser Verfahren ist das sogenannte CVD- (Carbon Vapour Deposition)-Verfahren, bei dem ein Plasma aus Kohlenwasserstoff (üblicherweise Methan) erzeugt und in Wasserstoff verdünnt wird und Plasmaionen durch ein elektrisches Feld auf ein auf etwa 800°C erhitztes Substrat aufgebracht werden. Die Grenzen dieses Verfahrens werden zum einen durch die Notwendigkeit bestimmt, das Substrat zu erhitzen, was die Anzahl der geeigneten Materialien einschränkt, und zum anderen durch die Geometrie des zu beschichtenden Teil. Diese ist durch die Tatsache eingeschränkt, daß die Oberfläche dieses Teils eine äquipotentielle Oberfläche für das elektrische Feld sein muß.

Das zweite Verfahren besteht darin, mittels Kohlestoff-

Ionenstrahlen Niederschläge bei Raumtemperatur abzuscheiden. Um die Graphitisierung der Abscheidung zu vermeiden, wird sie gleichzeitig mit einem Argon-Strahl beschossen. Die Energie beider Strahlen liegt in der Größenordnung von 1 KeV. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß man zwei simultane Ionenstrahlen benötigt, wodurch es sich verkompliziert und verteuert.

Ein drittes Verfahren ist in der Zeitschrift "Applied Physics Letters", Vol. 50 (1987). S. 132-134 (A. Antilla, J. Koskinen, R. Lappalainen, J.-P. Hirvonen: "Comparison of diamondlike coatings deposited with C⁺ and various hydrocarbon ion beams"). Dieses Verfahren umfaßt das Erzeugen eines masseseparierten Strahls von Kohlenwasserstoff-Ionen eines einzigen Typs mit einer Energie von 0,5 KeV oder 1 KeV und das Abscheiden auf ein Wo-Co-Hartmetallsubstrat bei einer maximalen Stromdichte von 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ in einem Vakuum von 100 μPa (10^{-9} bar). Die unter diesen Bedingungen aus Kohlenwasserstoff-Ionen gebildeten Filme sind spröde und zeigen nur eine schwache Haftung auf dem Substrat.

JP-A-60 270 370 und "Thin Solid Films", Vol 167, No. 2, S. 211-218 offenbaren beide die Implantation von Kohlenwasserstoff-Ionen mit einer Energie von etwa 30 KeV.

Das erfindungsgemäße Verfahren überwindet die Nachteile und Beschränkungen der bekannten Verfahren.

Kurze Beschreibung der Erfindung

Das Verfahren zum Herstellen einer Schicht mit diamantähnlichen Eigenschaften auf einem festen Substrat ist dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte aufweist:

a) Reinigen und Entfetten der äußeren Oberfläche des festen

Substrats;

b) Einbringen des Substrats in eine erste, im wesentlichen geerdete Kammer, mit einer Anordnung, welche ferner eine Ionenquelle mit gegenüber der Erde hoher positiver Ladung sowie einen Weg zwischen der Ionenquelle und der ersten Kammer umfaßt, wobei in diesem Weg mindestens ein Satz elektrostatischer Linsen und ein magnetischer Massenseparator angeordnet sind und Anlegen eines Vakuums an diese Anordnung;

c) Erzeugen eines ersten Ionenstrahls aus C^+ , CH_n^+ ($n < 5$) in der Ionenquelle bei hoher positiver Spannung im Vergleich zur Erde;

d) Formen und Fokussieren des ersten Ionenstrahls mit dem Satz elektrostatischer Linsen;

e) Homogenisieren des ersten Ionenstrahls mit dem magnetischen Massenseparator, der geeignet ist, die nicht erwünschten Ionen abzulenken, so daß ein zweiter Ionenstrahl mit hydrierten Kohlenstoffionen eines einzigen Typs resultiert, wobei der zweite Ionenstrahl bedingt durch die von der gegenüber der Erde hohen positiven Ladung verursachte Beschleunigung eine Energie von etwa 30 KeV hat;

f) Einwirken des zweiten im magnetischen Massenseparator homogenisierten Ionenstrahls auf die Oberfläche des Substrats bei etwa $2\mu A$ für etwa 10 Stunden, so daß das Substrat mit einem diamantähnlichen Film aus amorphem Kohlenstoff bedeckt ist, der SP2- und SP3-Kohlenstoff enthält, wobei der Film Eigenschaften aufweist, die denen von Diamant ähnlich sind. Dabei ist die Ionenquelle aus Schritt c) vorzugsweise in einer zweiten Kammer mit bezogen auf die Erde hoher positiver Ladung angeordnet, in der ein im Vergleich zu den Wänden der zweiten Kammer negativ geladener thermoemittierender Glühdraht angeordnet ist, der in der Lage ist, Elektronen freizusetzen;

wobei die zweite Kammer mit einem Nadelventil versehen ist, durch welches Methan kontrolliert eindringen kann, so daß ein Bogen zwischen dem Glühdraht und den Wänden gebildet wird, der die Methan-Moleküle ionisiert und fragmentiert, so daß C^{+} -, CH_3^{+} - und CH_4^{+} -haltige Plasmen entstehen, welche, da sie positiv sind, durch das positive Potential der zweiten Kammer stark abgestoßen und in Richtung auf näher an der Erde liegende Potentiale beschleunigt werden.

Da dies ein in Bezug auf den Stand der Technik innovatives Verfahren ist, werden im folgenden die wesentlichen Unterschiede erläutert, mit der Klarstellung, daß es noch weitere, hier nicht aufgeführte Unterschiede gibt.

1) Keines der bekannten Verfahren zur Herstellung diamantähnlicher Beschichtungen bedient sich der Projektion eines Ionenstrahls auf ein Substrat, das sich in einer im wesentlichen geerdeten Kammer befindet. Dadurch wird es möglich, daß das Substrat aus einem beliebigen Material sein kann, sei es elektrisch leitend oder isolierend, unabhängig von der Geometrie des Substrats zur Erzeugung des elektrischen Felds. Auf diese Weise erhält man Beschichtungen von größerer Homogenität.

2) Keines der bekannten Verfahren zur Herstellung diamantähnlicher Beschichtungen umfaßt die Bildung eines Ionenstrahls mit Energien von mehr als 1 KeV in einem Vakuum von weniger als 10^{-9} bar, ohne die Verwendung eines simultanen Edelgasstrahls.

Da die Ionen eine so hohe Energie haben, dringen einige in das Substrat ein und bilden so eine Durchdringungs- oder Zwischenschicht, mit einer geschätzten Dicke zwischen 50 und 300 Å, wodurch der Kohlenstoff-Film recht gut am Substrat haftet und die Ablösung mit mechanischen Mitteln unmöglich ist, es sei denn, die Oberflächenschicht wird zerstört (durch

Abrasion mit Diamantpaste).

Es gibt noch andere Verfahren zur Generierung des ersten Ionenstrahls, die weniger bevorzugt sind (z.B. aus einem anderen Material wie Ethan oder mit einer anderen Energiequelle, wie Radiostrahlung).

Ziele der vorliegenden Erfindung

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht mit diamantähnlichen Eigenschaften: große Härte, hohe chemische und thermische Stabilität, Transparenz, hohe Wärmeleitfähigkeit und hoher elektrischer Widerstand.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht mit diamantähnlichen Eigenschaften auf einem festen Substrat, die bei Raumtemperatur erhältlich ist, wobei das Verfahren einfacher als bekannte Verfahren sein soll.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht mit diamantähnlichen Eigenschaften auf einem festen Substrat, die glatt ist und ferner die kleinen oberflächlichen Unregelmäßigkeiten des verwendeten festen Substrates ausgleicht.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht mit diamantähnlichen Eigenschaften auf einem festen Substrat, ungeachtet der elektrischen Eigenschaften und der Geometrie des Substrats und mit einem Haftungsgrad, der es nicht erlaubt, diese Schicht zu entfernen, außer mit zerstörerischen Mitteln.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung sind ferner die Festkörper aus beliebigen festen Substraten, die gemäß dem vorliegenden

Verfahren beschichtet sind.

Das letzte Ziel der vorliegenden Erfindung ist die selbsttragende Schicht aus amorphem Kohlenstoff, die durch Beschichtung eines festen Substrats gemäß dem vorliegenden Verfahren und anschließendes Lösen oder Schmelzen des Substrats erhältlich ist.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung mittels eines Beispiels

Um die summarisch aufgezählten Vorteile, die Anwender und Fachleute durch zahlreiche andere ergänzen können, klar darzulegen und um das Verständnis der Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens zu erleichtern, beschreiben wir nun beispielhaft ein durchgeführtes Experiment, das lediglich zur Erklärung der grundsätzlichen Konzeption der vorliegenden Erfindung dienen soll.

Dieses Experiment wurde erhalten von einem Isotopen-Separator bei der Nationalen Kommission für Atomenergie der Republik Argentinien.

Ein Silikon-Kristall mit (1,1,1) kristallographischer Orientierung wurde auf Spiegelqualität poliert und mit entfettenden Substanzen unter Ultraschall gewaschen. Dieses Substrat wurde in eine Vakuumkammer eingebracht, in der die Beschichtung durchgeführt wurde.

In eine andere Kammer, die im Vergleich zur Erde eine hohe positive Spannung aufwies (variabel zwischen 1 und 70 KeV), wurde Methan durch ein Nadelventil eingebracht; mit einem heißen Draht (elektronischer Thermo-Emitter), der unter geringerer Spannung stand, wurde ein Bogen zwischen dem Draht und den Wänden der Kammer ausgebildet, der die Methan-Moleküle ionisierte und fragmentierte, wobei ein C^{+} -, CH_n^{+} -Plasma ($n <$

5) entstand. Der Ionenstrahl wurde durch ein System elektrostatischer Linsen geformt und fokussiert und in einen Doppelfokus-Massenseparator vom Skandinavien-Typ eingebracht, der eine hohe Auflösung eines besonderen Ions unter anderen ermöglicht. Dadurch wurde ein neuer CH_3^+ -Ionenstrahl homogenisiert, welcher mit einer Energie von 1 bis 30 KeV auf eine Fläche der Probe bei einem Strom in der Größenordnung von $2\mu\text{A}$ für 10 Stunden appliziert wurde.

Nachdem man die Beschichtung erhalten hatte, wurde sie analysiert.

Das Material mit den diamantähnlichen Eigenschaften schien dasjenige zu sein, das man bei Energien von 30 KeV erhalten hatte; die Daten für diese Probe werden im Folgenden vorgestellt.

Durch ellipsometrische Methoden und ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) wurden bei einer Wellenlänge von 5500 nm eine Dicke von 0.3μ und ein Brechungsindex von 2.2 gemessen. Mit diesen Meßwerten konnte der Widerstand mit $10^{12} \Omega$ bestimmt werden.

Die Härte wurde nach der Mohs-Skala bestimmt durch einen Versuch, die gebildete Schicht mit Materialien bekannter Härte zu zerkratzen; man erhielt einen Wert von 9. Hier muß festgehalten werden, daß andere, auf Druck beruhende, Härtemessungen hier nicht angewendet werden können, weil die Dicke der gebildeten Schicht zu gering ist.

Bei der Raman-Spektroskopie (unter Verwendung der 5145 Å Linie eines Argon LASER) wurde das gestreute Licht mit einem Jarrell-ASH 25-300 Spektrometer in einer 90°-Geometrie analysiert. Es wurde gefunden, daß die Schicht amorph mit einer Mischung aus SP2- und SP3-Bindungen war.

Diese Messungen wurden wiederholt, nachdem die Probe in einer Stickstoff-Atmosphäre für 30 Minuten auf 700°C erhitzt worden war. Man fand, daß Graphit entstanden war.

Die Oberfläche wurde der Einwirkung von Salzsäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure und Salpetersäure sowie Natronlauge ausgesetzt, jedoch ohne daß eine Reaktion auftrat. Man beobachtete, daß wie bei Diamant die Oberfläche mit einer Mischung aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei 200°C oxidiert werden konnte.

Bei direkter Beobachtung unter dem Elektronenmikroskop konnte man erkennen, daß die Beschichtung das Substrat "kopierte" und seine Unregelmäßigkeiten ausglich. Die Haftung war optimal und konnte nur mit Diamantpaste zerstört werden.

Der beschriebene Versuch wurde mit anderen Substraten wiederholt: Kupfer, Stahl, Glas und ein Natriumchlorid-Kristall. Es wurde festgestellt, daß die erhaltenen Eigenschaften im wesentlichen unabhängig vom verwendeten Substrat waren.

Im Fall des Natriumchlorids wurde das Substrat nach dem Aufbringen der Schicht in Wasser gelöst, so daß man eine selbsttragende Schicht erhielt.

Durch Drehen des Substrats während der Anwendung des Verfahrens kann die gesamte Oberfläche beschichtet werden.

Spektrometrische Eigenschaften der erhaltenen Filme

Interessant ist ein detaillierter Blick auf die Raman-Spektroskopie.

Das Raman-Spektrum erster Ordnung von Graphit (charakterisiert durch trigonale SP²-Bindungen) zeigt einen einzigen schmalen

Peak bei 1580 cm^{-1} . Diamant (charakterisiert durch tetraedrale SP^3 -Bindungen) hat ebenfalls eine einzige schmale Raman-aktive Bande erster Ordnung bei 1332 cm^{-1} .

Wenn Graphit amorph wird, wandert die Bande in Richtung geringerer Frequenz (etwa bis zu 1500 cm^{-1}) und verbreitert sich erheblich, was zu einem Spektrum führt, das den State-Density-Berechnungen für amorphe Substanzen mit SP^2 -Bindungen ähnlicher ist.

Das Raman-Spektrum von amorphem Diamant ist unbekannt. State-Density-Berechnungen für SP^3 -Bindungen in einer amorphen Struktur, weisen ebenfalls auf eine verbreiterte Bande zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} hin.

Andererseits zeigt mikrokristallines Graphit, neben der Bande bei 1580 cm^{-1} eine weitere Bande bei etwa 1350 cm^{-1} (abhängig von der Größe der Partikel).

Die Raman-Spektroskopie ist also eine empfindliche Meßmethode sowohl zur Bestimmung des kristallinen oder amorphen Charakters einer Probe als auch für die Zusammensetzung hinsichtlich der SP^2 - und SP^3 -Bindungen.

In den durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Proben (einschließlich der selbsttragenden Schicht) wurde ein Peak bei 1295 cm^{-1} beobachtet, der mit der Struktur von amorphem Diamant korrespondiert. Zur weiteren Untersuchung dieses Punktes wurden bestimmte Experimente durchgeführt, wobei auf geeignete (1,1,1) Silikon-Substrate C^+ - und CH_3^+ -Ionenstrahlen unterschiedlicher Energie aufgebracht wurden. Die Ionen wurden mit dem Massenseparator selektiert.

Mit reinem C^+ und niedrigen Energien (1 KeV) wurde ein einzelner verbreiteter Peak bei 1545 cm^{-1} erhalten. Bei Erhöhung der Energie auf 10 KeV bildete sich eine leichte

Schulter bei niedrigeren Frequenzen. Umgekehrt bildete sich mit reinem CH_3^+ schon bei 1 KeV sowohl ein Peak bei 1520 cm^{-1} als auch eine Schulter (die sich zu niedrigeren Frequenzen hin vergrößerte), welche in der Analyse einem zweiten Peak (mit geringerer Amplitude) bei 1330 cm^{-1} entsprach. Bei 10 KeV war die Schulter größer, mit dem ersten Peak bei 1500 cm^{-1} und dem zweiten Peak bei 1295 cm^{-1} .

Insgesamt erhielt man also bei einer Abscheidung mit C^+ bei niedrigen Energien einen einzigen Peak bei 1545 cm^{-1} , der darauf hindeuten scheint, daß in der Schicht hauptsächlich SP^2 -Bindungen vorhanden sind, wobei ein zweiter Peak erscheint, wenn die Energie des Strahles erhöht wird. Die gleiche Relation zur Energie beobachtet man beim Beschuß mit CH_3^+ . Der Unterschied zwischen den erhaltenen Schichten ist der, daß bei denjenigen, die aus Kohlenwasserstoffen gebildet sind, immer ein zweiter Peak bei niedrigeren Frequenzen vorhanden ist, der darauf hindeuten scheint, daß wasserstoffhaltige Strahlen die Bildung von SP^3 -Bindungen begünstigen.

Die Raman-Spektren der mit Plasma erhaltenen Schichten ähneln den Spektren der mit wasserstoffhaltigen Strahlen erhaltenen Schichten. Aber im allgemeinen zeigen die ersteren Peaks bei höheren Frequenzen.

Es ist zu bedenken, daß das relative Maximum der beiden Peaks nicht dem Verhältnis der Anzahl der SP^2 - und SP^3 -Bindungen entspricht, da spektroskopische Verfahren keine linearen Ergebnisse liefern. Eine Quantifizierung wurde noch nicht vorgenommen.

Der zweite Peak ergab sich aus der Zerlegung des Raman-Spektrums in die Summe der beiden Lorenz-Kurven durch Computerverfahren.

Wenn die diamantähnlichen Schichten in einer inerten Atmosphäre auf 700°C erhitzt werden, zeigen sie deutlich einen Peak bei 1580 cm^{-1} , der Graphit entspricht und einen zweiten Peak bei etwa 1360 cm^{-1} . Dieses Ergebnis wird als Übergang von einem weniger stabilen Zustand (Diamant) in einen stabileren Zustand (Graphit) unter der Einwirkung von Temperatur gedeutet. Zu beachten ist, daß dieselbe Reaktion stattfindet, wenn ein natürlicher (kristalliner) Diamant hohen Temperaturen ausgesetzt wird, mit dem Unterschied, daß die Temperaturen, bei denen diese Reaktion abläuft, höher sind.

Wir untersuchten den Einfluß eines Argon-Strahls auf die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Struktur; die Raman-Spektren vor und nach dem Argon-Beschuß zeigen keine Veränderungen in der Struktur der Abscheidung.

Aus der obigen Erklärung und den erhaltenen Ergebnissen kann man schließen, daß es möglich ist, die gebildete Schicht über einen Peak (nicht den einzigen) bei etwa 1295 cm^{-1} im Raman-Spektrum zu charakterisieren, da dieser nicht in Schichten erscheint, die durch andere Verfahren erhältlich sind.

Wir nehmen an, daß das hier beschriebene Verfahren es ermöglicht, diamantähnliche Schichten mit einem signifikanten Anteil an SP^3 -Bindungen, d.h. die über einen Peak charakterisiert werden können, der ähnlich dem im vorhergehenden Absatz beschriebenen Peak ist, erhältlich sind, wenn der zweite Strahl aus anderen Kohlenwasserstoffen wie CH_4^+ statt CH_3^+ gebildet ist.

Wir haben also einige Beispiele für die Ausführung des Verfahrens zur Herstellung eines diamantähnlichen amorphen Kohlenstoff-Films auf einem festen Substrat beschrieben, welches das Hauptziel der vorliegenden Erfindung ist.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Herstellen eines Films auf einem festen Substrat, dessen Eigenschaften mit denen von Diamant vergleichbar sind und der bei Raumtemperatur erhältlich ist, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Verfahrensschritte aufweist:

- a) Reinigen und Entfetten der äußeren Oberfläche des festen Substrats;
- b) Einbringen des Substrats in eine erste, im wesentlichen geerdete Kammer, mit einer Vorrichtung, die auch eine Ionenquelle mit bezogen auf die Erde hoher positiver Spannung sowie einen Pfad zwischen der Ionenquelle und der ersten Kammer umfaßt, in welchem mindestens ein Satz elektrostatischer Linsen und ein magnetischer Massenseparator angeordnet sind;
- c) Aufbauen eines Vakuums in der Vorrichtung in der Größenordnung von 10^{-5} bar;
- d) Erzeugen eines ersten Ionenstrahls mit C^+ , CH_n^+ ($n < 5$) in der Ionenquelle bei einer bezogen auf die Erde hohen positiven Spannung;
- e) Formen und Fokussieren des ersten Ionenstrahls mit dem Satz elektrostatischer Linsen;

- f) Homogenisieren des ersten Ionenstrahls mit dem magnetischen Massenseparator, der geeignet ist, die nicht erwünschten Ionen abzulenken, so daß ein zweiter Ionenstrahl mit hydrierten Kohlenstoffionen eines einzigen Typs entsteht;
 - g) Einwirken des zweiten homogenisierten Ionenstrahls im Massenseparator auf die Oberfläche des Substrats, bis es mit einem Film bedeckt ist, dessen Eigenschaften denen von Diamant gleichen.
2. Verfahren zum Herstellen eines Films auf einem festen Substrat, dessen Eigenschaften mit denen von Diamant vergleichbar sind nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt d) verwendete Ionenquelle eine zweite Kammer mit bezogen auf die Erde positiver Spannung aufweist, die mit einem Nadelventil versehen ist, durch welches Methan kontrolliert zuführbar ist und in der ein thermoemittierender heißer Faden mit bezogen auf die Wände der zweiten Kammer negativer Spannung angeordnet ist, dem Erzeugen von Elektronen geeignet ist, so daß ein Lichtbogen zwischen dem Faden und den Wänden aufgebaut wird, der die Methanmoleküle ionisiert und fragmentiert und ein Plasma aus C^+ , CH_3^+ und CH_4^+ erzeugt.
3. Verfahren zum Herstellen eines Films auf einem festen Substrat, dessen Eigenschaften mit denen von Diamant vergleichbar sind nach Anspruch 1 oder 2, dadurch

gekennzeichnet, daß der zweite Strahl hydrierter Kohlenstoffionen eines einzigen Typs ein Strahl von CH_3^+ -Ionen ist.

4. Verfahren zum Herstellen eines Films auf einem festen Substrat, dessen Eigenschaften mit denen von Diamant vergleichbar sind nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionen des zweiten Ionenstrahls aufgrund der durch die bezogen auf die Erde positive Spannung verursachten Beschleunigung Energien in der Größenordnung von 30 keV aufweisen.
5. Verfahren zum Herstellen eines Films auf einem festen Substrat, dessen Eigenschaften mit denen von Diamant vergleichbar sind nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ständig gedreht wird, um eine vollständige Bedeckung seiner Oberfläche zu erreichen.
6. Verfahren zum Herstellen eines Films auf einem festen Substrat, dessen Eigenschaften mit denen von Diamant vergleichbar sind nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Schritt g) das feste Substrat in einem Lösemittel gelöst wird, so daß man einen selbsttragenden Film mit Eigenschaften erhält, die denen von Diamant gleichen.

7. Verfahren zum Herstellen eines Films auf einem festen Substrat, dessen Eigenschaften mit denen von Diamant vergleichbar sind nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Schritt g) das feste Substrat geschmolzen wird, so daß man einen selbsttragenden Film mit Eigenschaften erhält, die denen von Diamant gleichen.
8. Verfahren zum Herstellen eines Films auf einem festen Substrat, dessen Eigenschaften mit denen von Diamant vergleichbar sind nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Strahl hydrierter Kohlenstoffionen eines einzigen Typs ein Strahl von CH_4^+ -Ionen ist.
9. Beschichtete feste Körper, erhalten aus einem festen Substrat durch Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das computeranalyisierte Ramanspektrum des entstandenen Films zwei Peaks aufweist, von denen einer bei ungefähr 1295 cm^{-1} liegt.
10. Selbsttragender amorpher Kohlenstofffilm, erhalten durch das Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das computeranalyisierte Ramanspektrum dieses Films zwei Peaks aufweist, von denen einer bei ungefähr 1295 cm^{-1} liegt.