

Mechanizm i technika implantowania plazmowego (PSII)

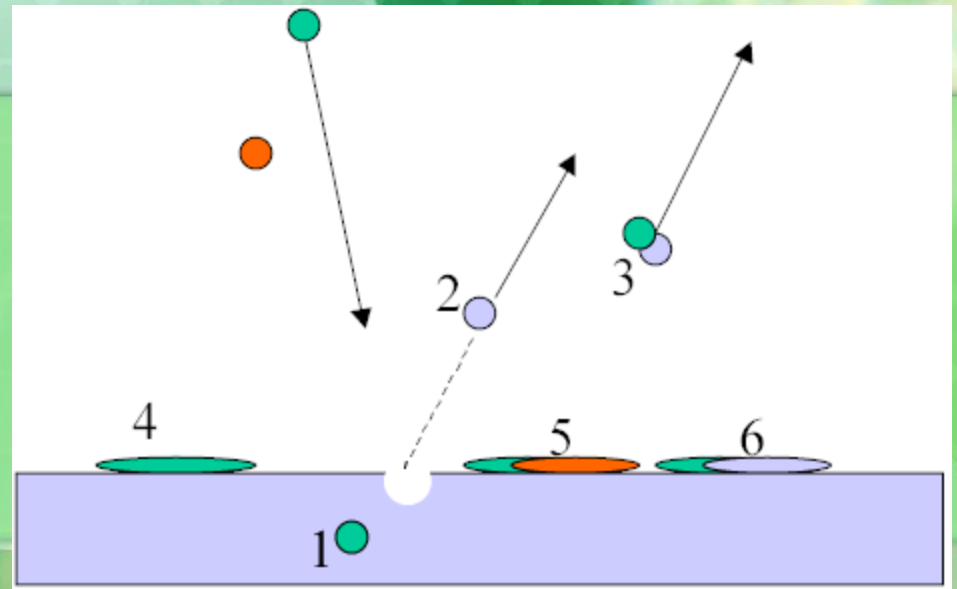
**Wykład opracował:
dr hab. inż. Zdzisław Ławrynowicz, prof. nadzw. UTP
Zakład Inżynierii Materiałowej,
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy**

Plan wykładu

- Implantowanie wiązkowe / implantowanie w plazmie - porównanie
- Grubość powłok jonowych i profile potencjału
- Problem implantowanej dawki
- Równomierność implantowanej dawki
- Gęstość plazmy a efekt implantowania
- Implantatory
- Wnioski

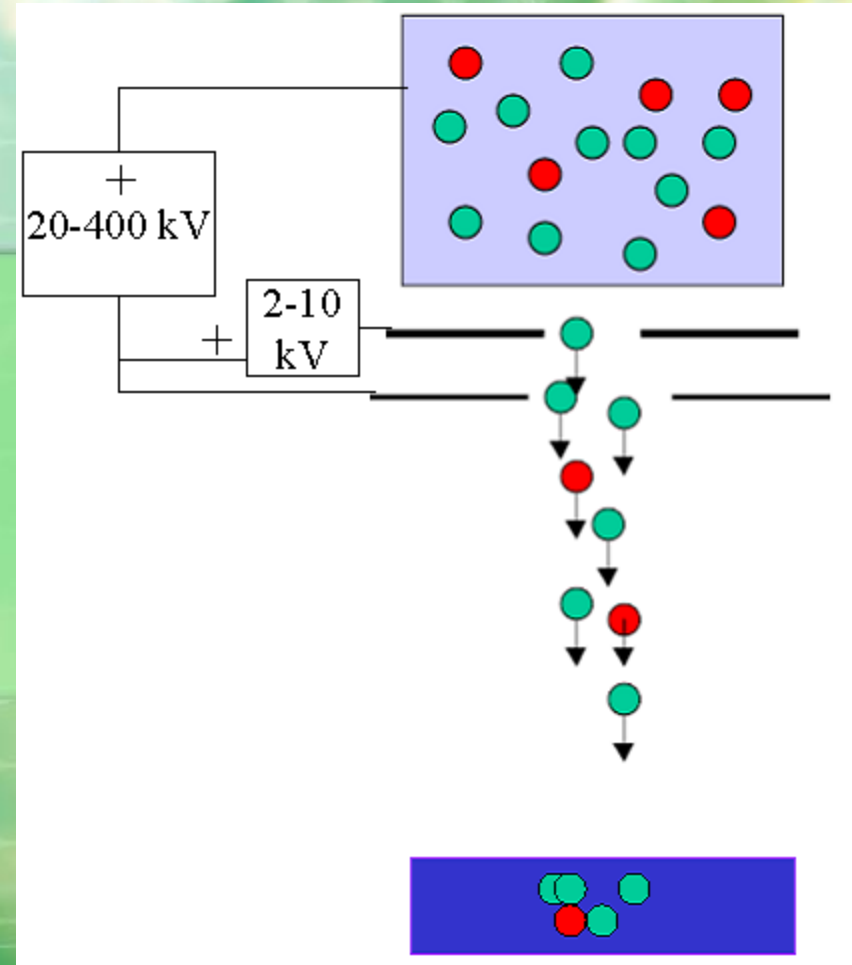
Procesy oddziaływania: plazma-podłoże

- Implantowanie (1)
- Rozpylanie (2)
- Trawienie (3)
- Osadzanie
 - Fizyczne (4)
 - Chemiczne (5,6)



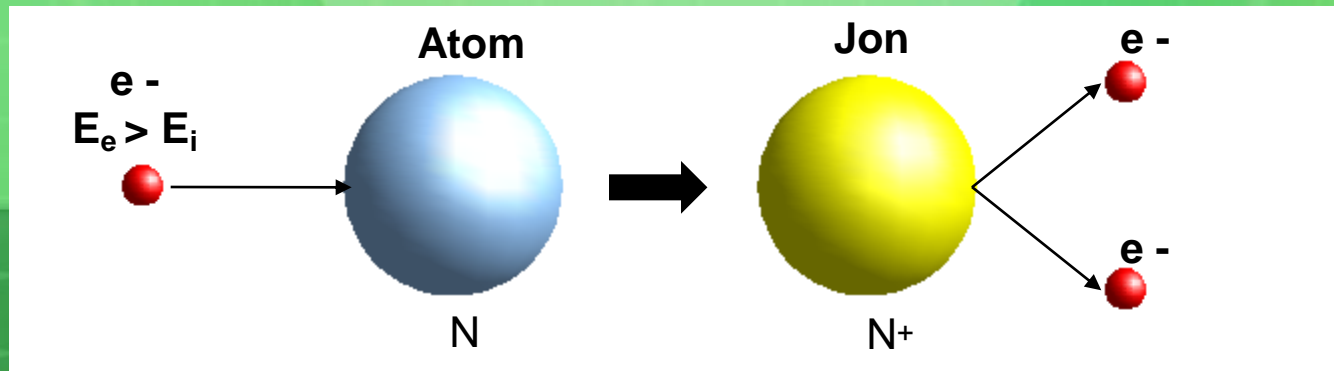
Konwencjonalne implantowanie wiązkowe

- wytwarzanie plazmy,
- ekstrakcja jonów z plazmy,
- jony są przyspieszane do dużej energii,
- formowanie wiązki,
- implantowanie jonowe,
- brak selekcji jonów.



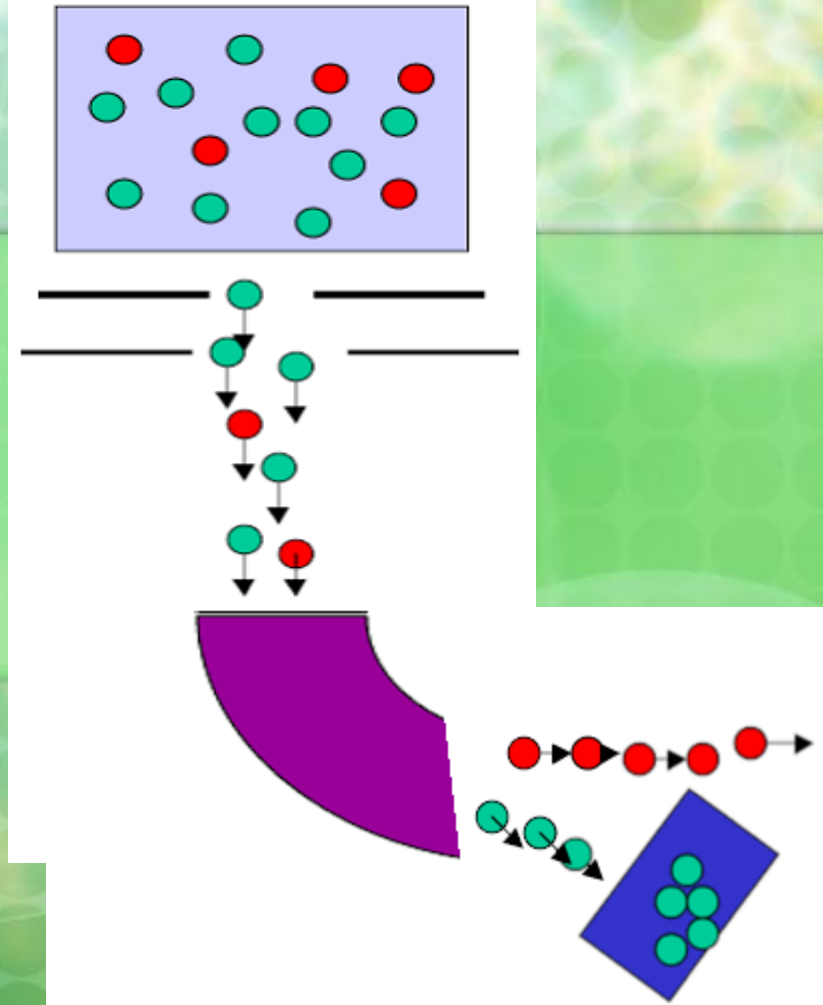
Jonizacja

- Kolizja elektronu z neutralnym atomem
- Gdy energia kolidującego elektronu jest wystarczająca, $E_e > E_i \Rightarrow$ wtedy wybijany jest kolejny elektron walencyjny

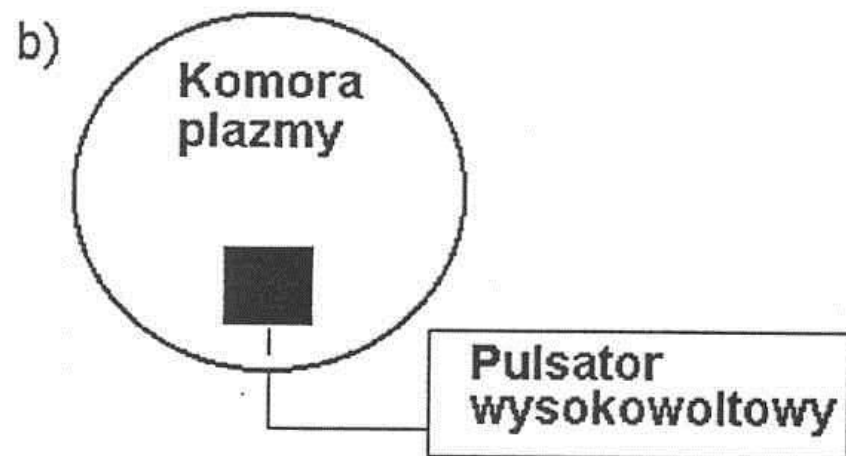
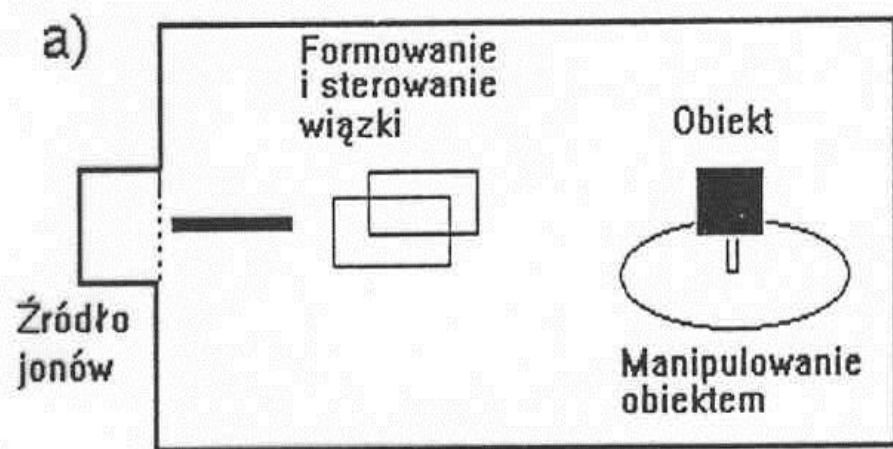


Konwencjonalne implantowanie wiązkowe

- wytwarzanie plazmy,
- ekstrakcja jonów z plazmy,
- przyśpieszanie jonów do dużej energii,
- formowanie wiązki,
- implantowanie jonowe,
- magnetyczna separacja jonów,
- implantowanie jonowe po rozdzieleniu.

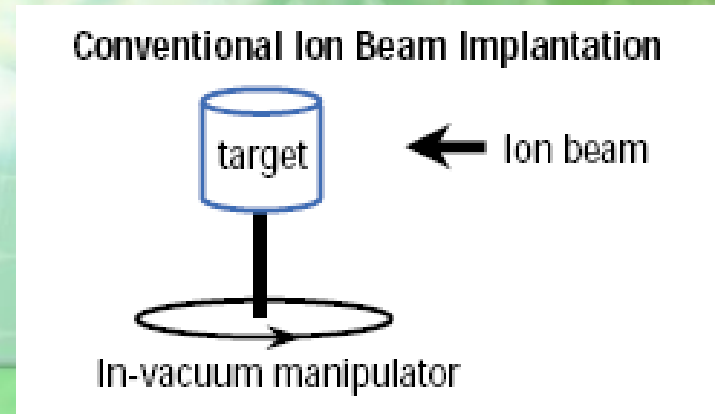


Porównanie: implantowanie wiązkowe / implantowanie w plazmie

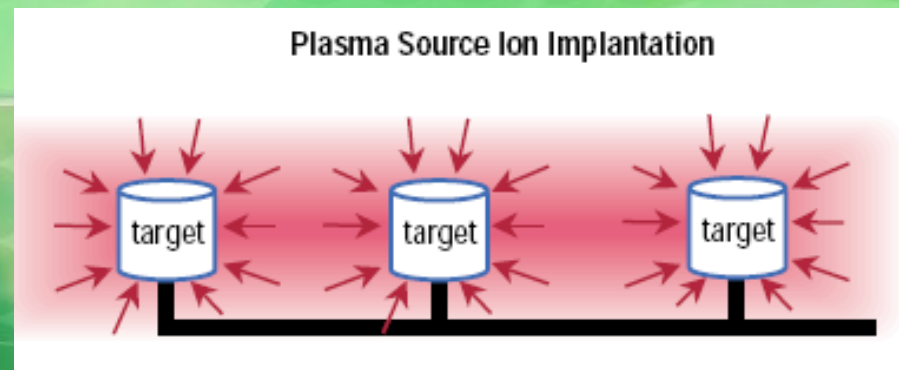


Implantowanie jonowe wiązkowe

- Implantowanie wiązkowe: wysoki koszt



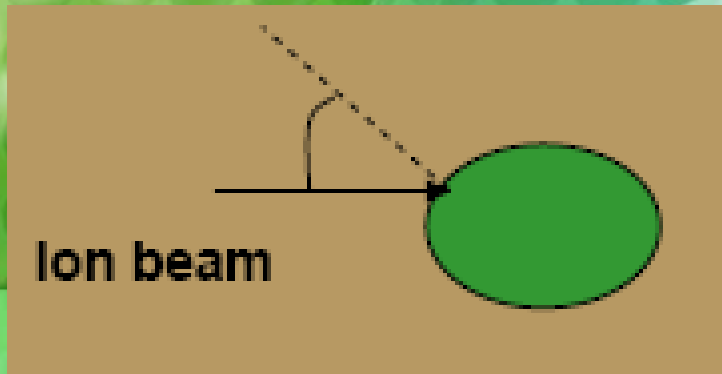
- Implantowanie plazmowe PSII: niski koszt



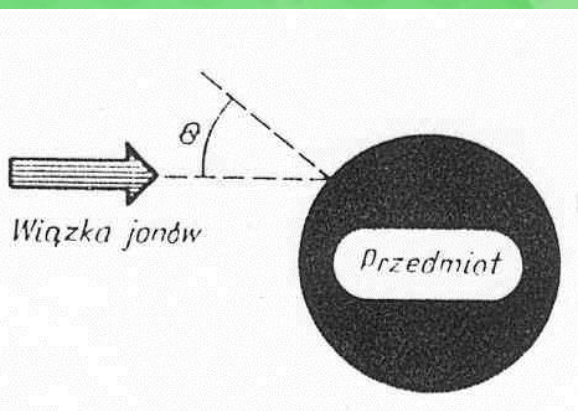
Zalety implantowania w plazmie PSII:

- zdolność wprowadzenia każdego jonów do obszaru powierzchni każdej substancji bez ograniczeń termodynamicznych,
- zdolność do wykonania procesu implantowania w niskich temperaturach,
- możliwość wykonania implantowania bez dalszej obróbki cieplnej i powierzchniowej (szlifowanie),
- brak występowania jakichkolwiek problemów związanych z adhezją warstwy implantowanej,
- możliwość jednoczesnego implantowania całych partii elementów o zakrzywionej powierzchni zewnętrznej.

Implantowana dawka jonów



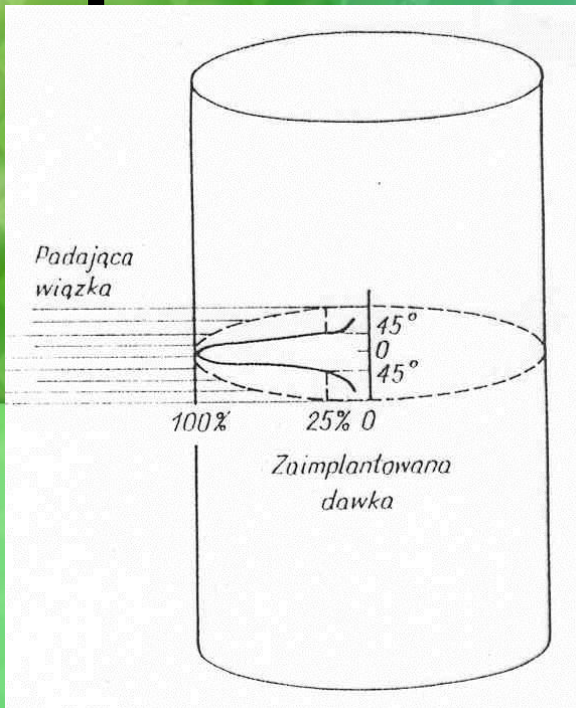
Maksimum implantowanej dawki dla implantowania wiązki jest zależne od kąta padania wiązki na przedmiot



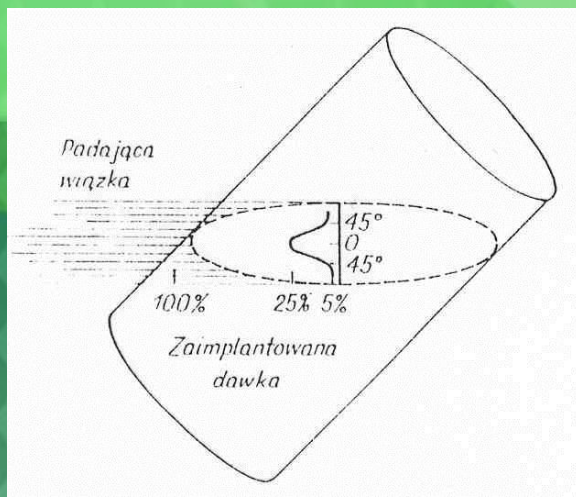
Dla niskoenergetycznej wiązki wielkość dawki zależy tylko od kąta padania wiązki:

$$D = \phi_0 \cos \theta$$

Implantowana dawka jonów



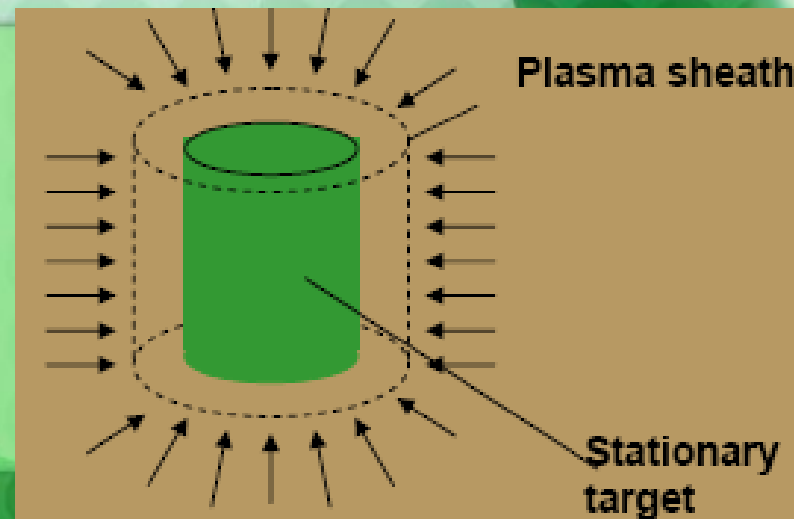
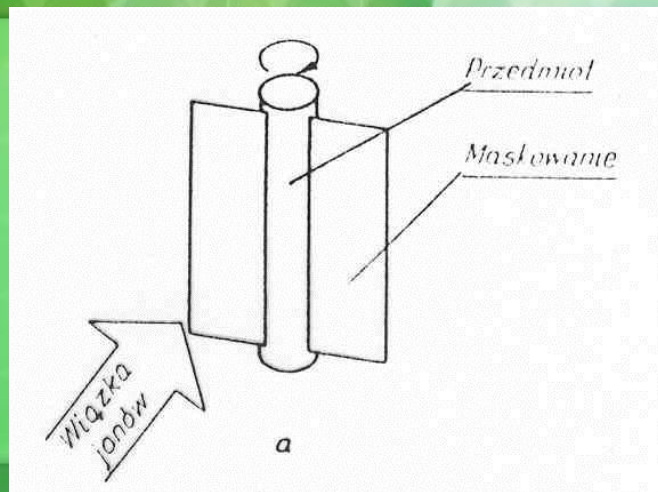
Implantowana dawka wokół walca implantowanego prostopadle do jego osi



Wartość implantowanej dawki wokół walca pochylonego o 45° w stosunku do kierunku wiązki wskazuje na konieczność implantowania pod kątem prostym do jego osi

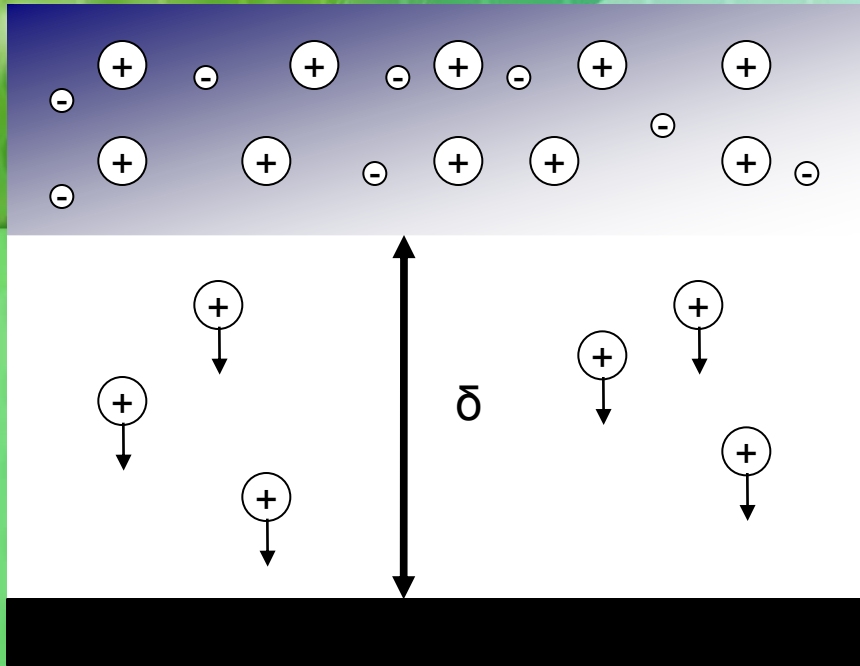
Implantowana dawka jonów

W przypadku wysokoenergetycznych wiązek, najczęściej używanych do modyfikacji powierzchni materiałów, zachodzi konkurencja między procesem implantowania oraz procesem rozpylania jonowego, która również prowadzi do obniżenia możliwej do uzyskania implantowanej dawki.



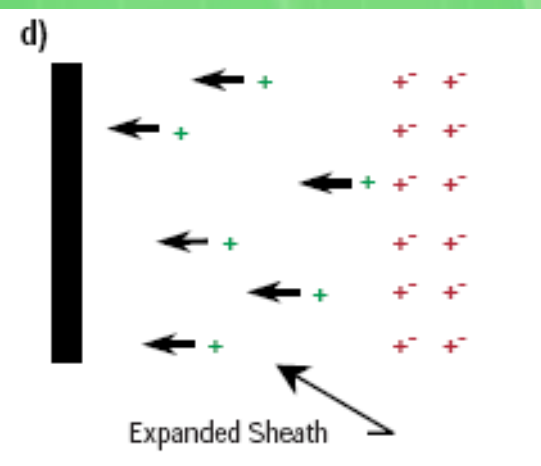
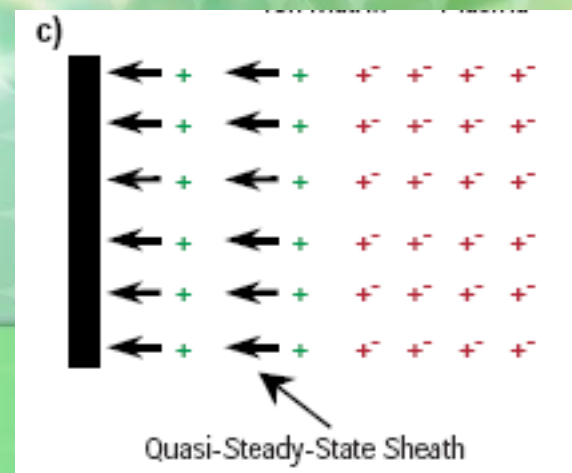
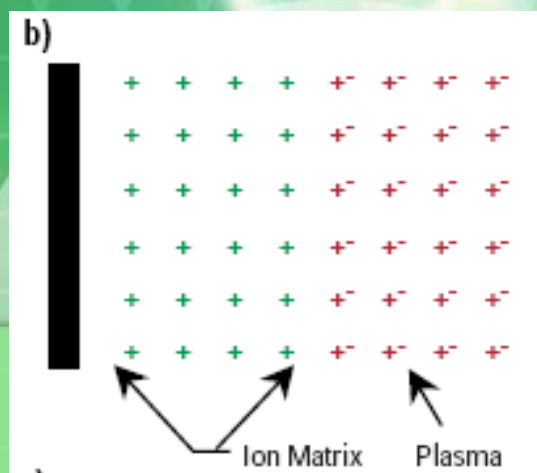
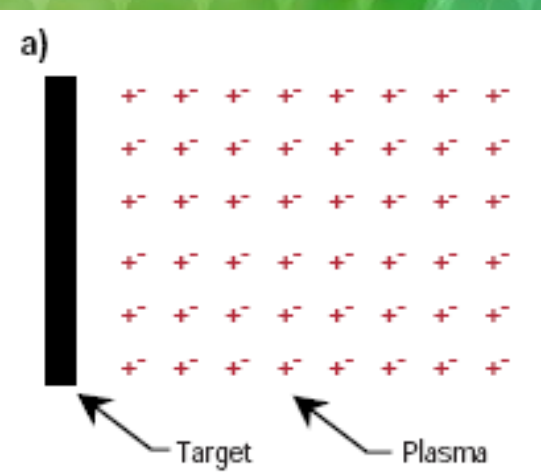
Porównanie techniki konwencjonalnego implantowania i implantowania plazmowego ze względu na problem implantowanej dawki, a - konwencjonalne implantacje wiązkowe często wymaga maskowania wypukłych przedmiotów w celu maksymalizacji implantowanej dawki (minimalizacji jonowego rozpylania), b - prostopadły kierunek padania jonów na powierzchnię w metodzie PSII eliminuje konieczność maskowania przedmiotu.

Przemieszczenia w strefie powłoki



- Powierzchnia plazmy = powierzchni jonów
- Dodatnie jony są przyciągane z plazmy

Etapy rozwoju jonowej powłoki



Zmiana w czasie stanu powłoki dla płaskiej powierzchni.

- Początkowo plazma stanowi jednorodną konfigurację otaczającą obiekt,
- powstawanie warstwy jonów po usunięciu elektronów z rejonu przyległego do obiektu,
- jony w powłoce są przyśpieszane w kierunku powierzchni obiektu,
- rozszerzona powłoka w trakcie pulsu

Grubość powłok jonowych i profile potencjału dla elektrod płaskich, walcowych i kulistych

gdy czas $t = 0$, elektroda posiada zerowy potencjał;

-gdy potencjał U_0 został przyłożony do elektrody, elektrony znajdujące się w pobliżu elektrody są wydalane z tego obszaru. W tym okresie czasu ruch jonów jest nieistotny (zachowują swoje dotychczasowe położenie). Tak więc, po wycofaniu się elektronów, pozostaje za nimi obszar o niemal jednorodnym dodatnim ładunku przestrzennym, który ustanawia tzw. profil potencjału,

-następnie jony przyspieszane są w kierunku elektrody i wpadają na nią,

- ostatecznie, w dłuższym okresie czasu (wielokrotność) obniżająca się gęstość jonów wewnątrz obszaru powłoki powoduje odpowiednie obniżenie gęstości elektronów i obrzeże powłoki rozszerza się.

Grubość powłok jonowych i profile potencjału dla elektrod płaskich, walcowych i kulistych

Profil potencjału uzyskano z równania Poissona:

$$\frac{d^2U}{dr^2} + \frac{\alpha}{r} \times \frac{dU}{dr} = -4\pi e(n_i - n_e) \quad (1)$$

gdzie:

U - potencjał,

n_i, n_e - gęstość jonów i elektronów,

α - współczynnik odpowiednio równy 0, 1 i 2 dla płaskich, walcowych i kulistych elektrod,

r - promień powłoki.

Założmy, że przed przyłożeniem potencjału do elektrody, plazma posiada równomierną gęstość, tj. $n_o = n_i = n_e$.

Grubość powłok jonowych i profile potencjału dla elektrod płaskich, walcowych i kulistych

Do rozwiązania równania (1) przyjęto następujące warunki brzegowe:

-potencjał na powierzchni elektrody w pozycji r_0 musi być równy przyłożonemu potencjałowi U_0 ,

-pole elektryczne musi zanikać na obrzeżu powłoki jonów r_s , tj.:

$U=U_0 = eU_0/Te$ przy $r=r_0/\lambda_D$
 λ_D - długość Deby'a

$$\frac{dU}{dr} = 0 \quad , \text{ przy } r=r_s/\lambda_D$$

Rozwiązania równania różniczkowego (1) przy wymienionych warunkach brzegowych i różnej geometrii elektrody są następujące:

Profile potencjału dla elektrod płaskich, walcowych i kulistych

- powierzchnia płaska:

$$U(r) = -U_0 + r_s(r - r_0) + (r_0^2 - r^2)/2 \quad (1)$$

- powierzchnia walcowa

$$U(r) = -U_0 + (r_s/2 \ln(r/r_0)) + (r_0^2 - r^2)/4 \quad (2)$$

- powierzchnia kulista

$$U(r) = -U_0 + (r_s^3/3(1/r_0 - 1/r)) + (r_0^2 - r^2)/6 \quad (3)$$

Profile potencjału dla elektrod płaskich, walcowych i kulistych

Podstawiając do równań (1-3) potencjał równy zero, można uzyskać wyrażenia określające położenie obrzeża powłoki jonów.

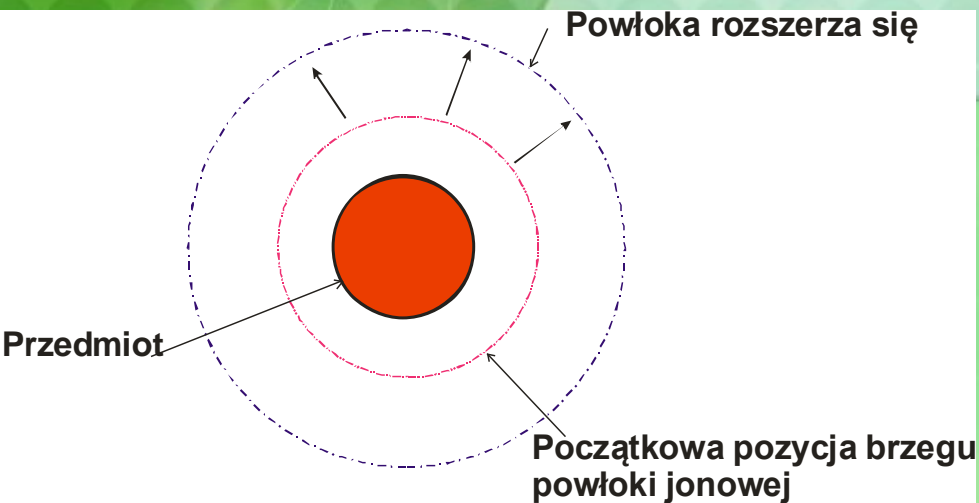
Grubość powłoki jonowej zdeterminowana jest przez:

- gęstość plazmy,
- promień krzywizny elektrody (tj. promień krzywizny implantowanego obiektu) oraz
- zastosowany potencjał implantowania.

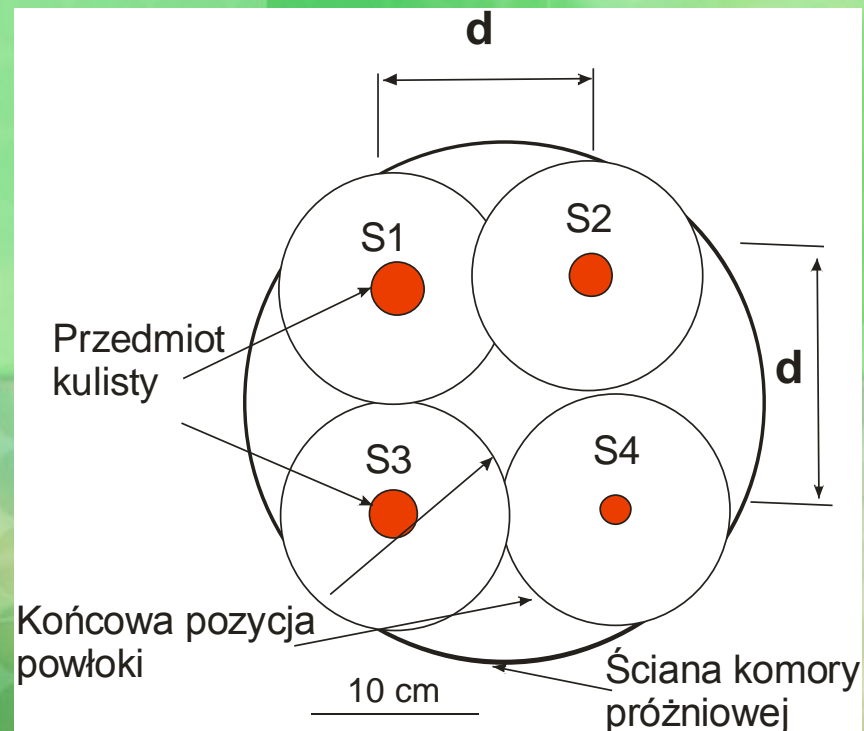
Długość pulsu w urządzeniu do implantowania plazmowego powinna być wybrana tak, ażeby rozszerzająca się powłoka jonów nie stykała się ani ze ścianami komory próżniowej, ani z innymi powłokami otaczającymi sąsiednie implantowane przedmioty, co ma miejsce w przypadku jednoczesnego implantowania wielu przedmiotów w komorze.

Równomierność implantowanej dawki jonów

Model powłoki jonowej wokół przedmiotu implantowanego metodą PSII (na jeden puls)



Końcowe położenie powłoki jonowej przy parametrach zamieszczonych w tabeli 1



Umiejscowienie obiektu	Promień obiektu, cm	Obliczone promienie jonowej powłoki	
		początkowy, cm	końcowy, cm
S1	1,6	4,48	8,23
S2	1,4	4,17	7,92
S3	1,6	4,48	8,23
S4	1,1	3,74	7,49

Równomierność implantowanej dawki jonów

TABELA 1. Parametry implantowania w plazmie metodą PSII

Rodzaj implantowanych jonów	N^+, N_2^+
Energia implantowania	50keV
Dawka	3×10^{17} jonów/cm ²
Implantowany materiał	Ti-6Al-4V
Promień implantowanego przedmiotu	R = 1,4 cm
Gęstość plazmy	3×10^9 cm ⁻³
Temperatura elektronowa	2 eV
Ciśnienie neutralnego azotu	2×10^{-4} Torr
Częstotliwość powtarzania impulsów PSII	100 Hz
Długość pulsu PSII	15 ms
Czas implantowania	2,6 h

Równomierność implantowanej dawki jonów

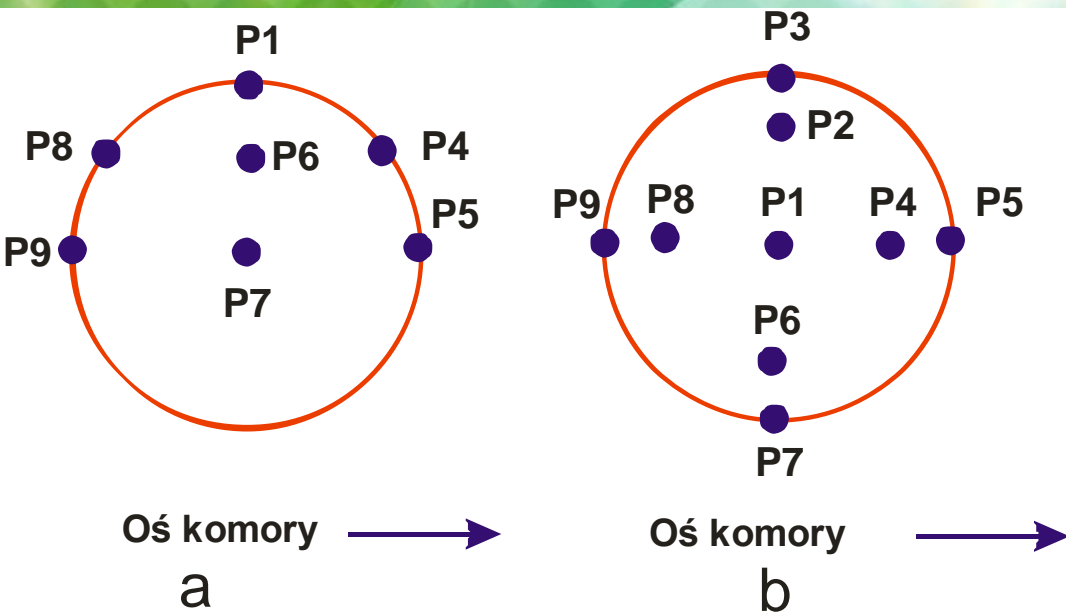


TABELA 3. Wartość implantowanej dawki i średnia głębokość implantowania

Miej-sce	Dawka 10^{17} jonów/cm ²	Głębokość implantow. nm
P1	3,5	105,0
P2	2,4	80,0
P3	2,7	90,0
P4	2,	85,0
P5	3,0	105,0
P6	2,8	90,0
P7	2,5	80,0
P8	2,4	75,0
P9	2,3	65,0

Dziewięć miejsc na implantowanym przedmiocie, w których zmierzono rozkład implantowanych jonów azotu: a - widok z boku, b - widok z góry

Wpływ gęstości plazmy na efekt implantowania

Czas implantowania do wymaganej dawki obniża się przy wzroście gęstości plazmy.

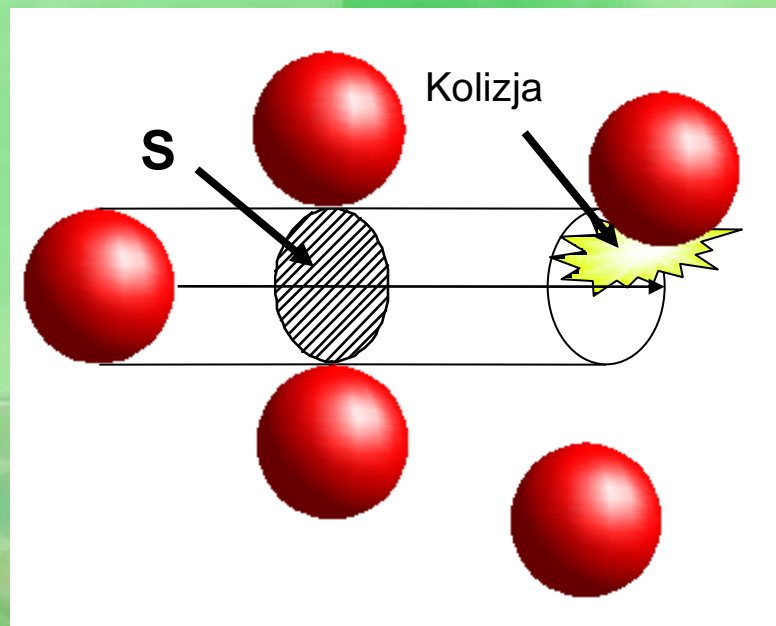
Większe gęstości plazmy powodują obniżenie grubości powłoki, co oznacza, iż w przypadku przedmiotów o złożonym kształcie mogą one być implantowane bardziej równomiernie.

Definicja: Średnia droga swobodna

Średnia droga swobodna jest średnią odległością między kolejnymi kolizjami

$$\lambda = \frac{1}{NS}$$

S= pole przekroju,
N= liczba cząstek w
jednostce objętości



Wpływ gęstości plazmy na efekt implantowania

Plazma azotu:

o niskiej gęstości: $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

o średniej gęstości: $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$

i wysokiej gęstości: $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

Która gęstość jest odpowiednia dla metody PSII?

Wpływ gęstości plazmy na efekt implantowania

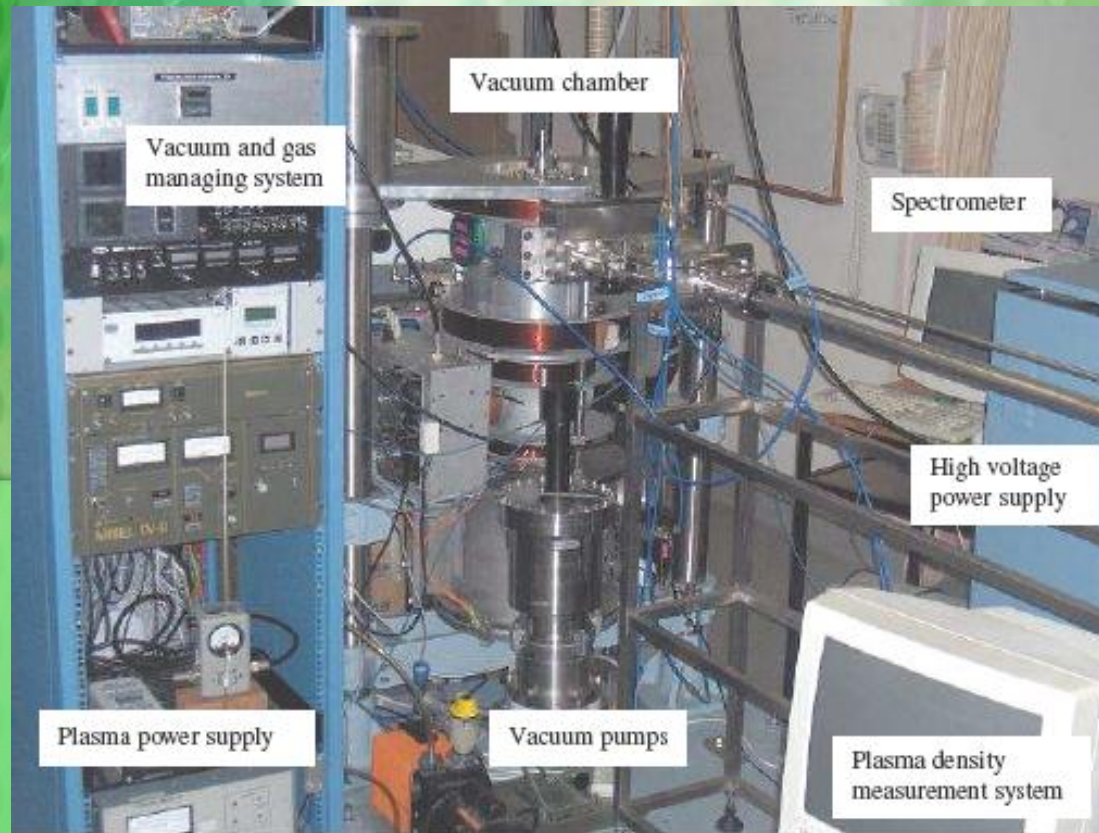
Przy gęstości: $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ implantowano używając około 400 pulsów o czasie trwania $80 \mu\text{s}$. Prąd jonowy wynosił 300mA, czasami obserwowano impulsy 500mA, które odpowiadały zajarzeniu się łuku.

Na implantowanej powierzchni zaobserwowano erozję spowodowaną zajarzeniem się łuku.

Implantatory plazmowe PSII

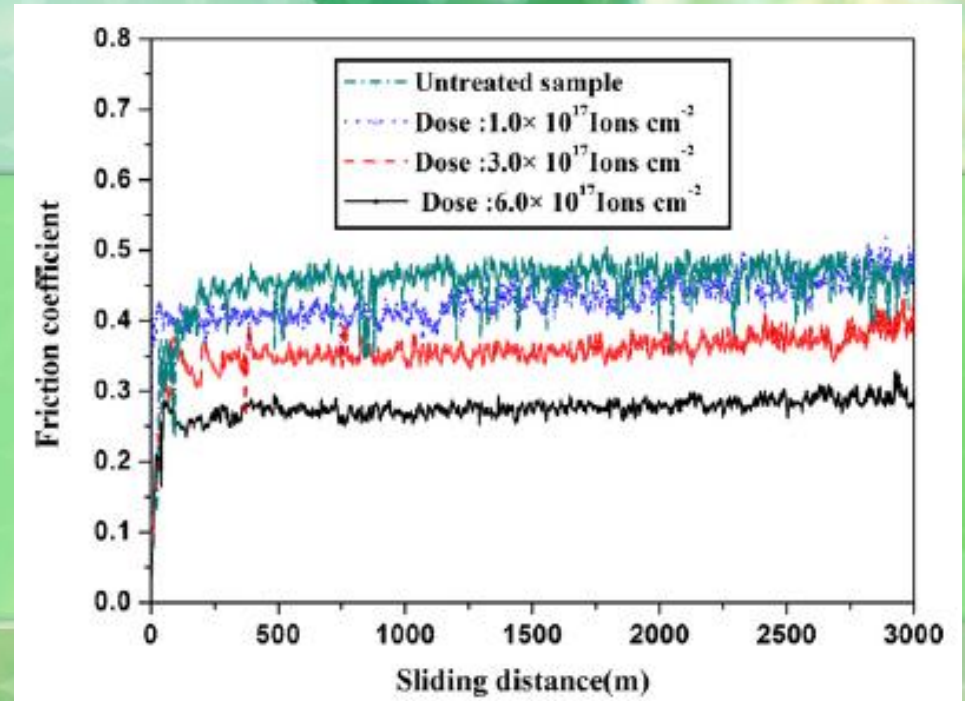
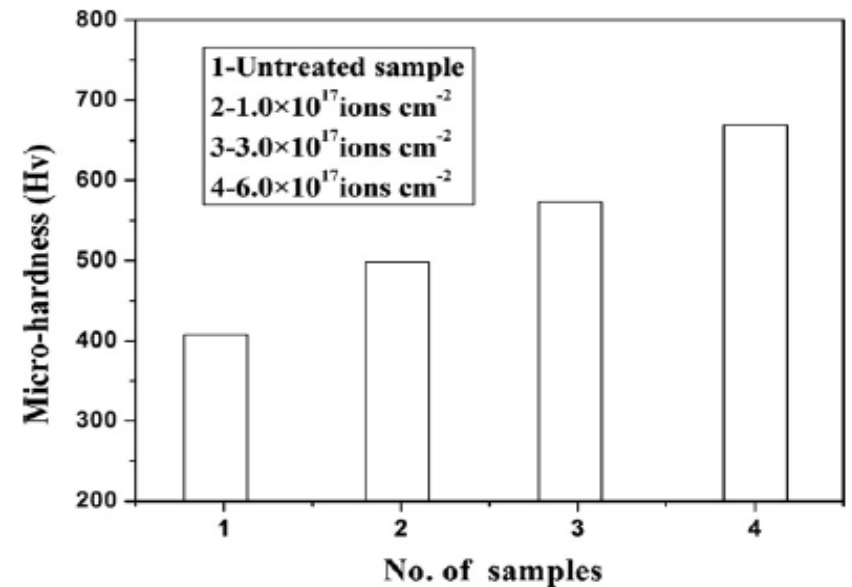
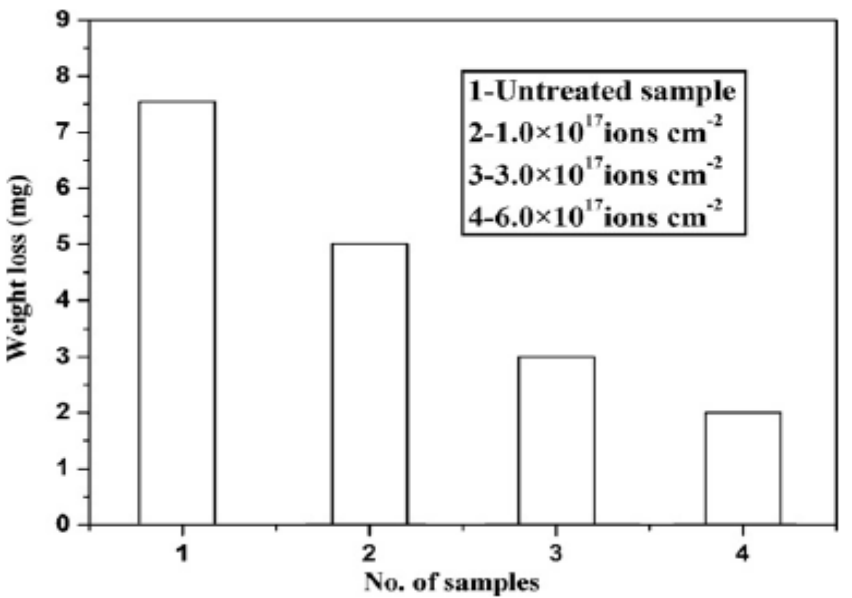
- Wyeliminowanie urządzeń do manipulowania implantowanym obiektem jest szczególną zaletą metody PSII.
- Ponadto brak urządzeń przyspieszających jony i formujących z nich wiązkę czyni technologię implantowania plazmowego prostszą i bardziej efektywną aniżeli konwencjonalne implantowanie wiązkowe. W przypadku implantowania obiektów o dużych powierzchniach lub jednoczesnego implantowania szeregu małych obiektów, przewaga metody PSII staje się szczególnie widoczna.
- Wydajność implantowania wiązkowego oraz plazmowego pojedynczych małych przedmiotów ograniczona jest przez tzw. uwarunkowania wymiany ciepła, tzn. prędkość uzyskanie maksymalnej zaimplantowanej dawki ograniczona jest przez szybkość odprowadzania ciepła z obiektu. Jednakże dla dużych przedmiotów o dużej pojemności cieplnej lub dużych partii małych przedmiotów, większa średnia wydajność prądowa technologii PSII faworyzuje tę metodę pod względem wydajności.
- Wysokoprądowe implantatory wiązkowe zapewniają na ogół prąd wiązki rzędu 10-50 mA. W implantatorach plazmowych z powodu pulsującej natury implantowania, konieczne jest rozważenie dwóch aspektów prądu jonowego. Po pierwsze, wysokowoltowy modulator pulsów musi zapewnić taką szczytową wartość prądu, która określona została przez wielkość powierzchni przedmiotu, jego geometrię, wartość potencjału implantowania oraz parametry plazmy. Po drugie, wysokowoltowy kondensator wyładowując się musi zapewnić średnią wartość prądu, która określona jest przez szczytową wartość prądu, czas trwania pulsu i częstotliwość powtarzania pulsów.

Implantatory plazmowe PSII



Plazma wytwarzana jest w komorze za pomocą wyładowania konwencjonalnego, które jonizuje gaz roboczy (najczęściej azot, rzadziej wodór, hel, argon, metan). Implantator pracuje przy ciśnieniu $2,66 \times 10^{-2}$ Pa (2×10^{-4} Tr). Gęstość plazmy może być zmieniana od 10^7 do 10^{11} cm⁻³ poprzez regulowanie prądu żarzenia i napięcia wyładowania. Segment sublimator/parownik zapewnia możliwość osadzania warstw dla dynamicznego mieszania jonowego (ion mixing implantation). Generator pulsów dostarcza do implantowanego przedmiotu napięcie do 100 kV. Amplituda pulsów, ich czas trwania oraz przerwy między nimi mogą być niezależnie od siebie zmieniane w sposób ciągły. Do mierzenia gęstości plazmy i temperatury elektronów używany jest próbnik Langmuira. Temperatura implantowanego przedmiotu śledzona jest za pomocą pirometru promieniowania podczerwonego. Implantowane przedmioty mogą być chłodzone przepływającą wodą lub olejem przez wydrążony w środku stolik przedmiotowy.

Właściwości tribologiczne stali 20CrMo po PSII jonami azotu



Przykłady zastosowania PSII

Zastosowanie	Materiał narzędzia	Wzrost trwałości, dodatkowe korzyści
Tłocznik wiek aluminiowych puszek do napojów	D2, (NC11LV)	3x
Walcowanie wykończeniowe prętów Cu	1H13	nieistotne zużycie po pracy 3x dłuższej jak przy normalnej trwałości, poprawa gładkości powierzchni wyrobu
Nóż krążkowy do papieru	1,6%Cr, 1,0%C	3x
Rolki do walcowania gwintów	M2 , (SW7M)	5x
Precyzyjny stempel dla elektronicznych elementów	WC-15%Co	2x
Ciągadło dla stalowego drutu	WC-6%Co	3x

Podsumowanie

Reasumując należy stwierdzić, iż nowo opracowana technologia implantowania plazmowego (metoda PSII), pozwala w wydajny sposób na implantowanie materiałów do wymaganej głębokości i koncentracji jonów w celu modyfikacji własności powierzchni materiałów. Implantowane przedmioty o powierzchniach zakrzywionych posiadały zadowalającą równomierność implantowanej dawki, nawet gdy procesowi implantowania poddawana była jednocześnie cała partia przedmiotów. Należy sądzić, iż metoda ta, z uwagi na mniejsze koszty, będzie zyskiwała coraz większe praktyczne zastosowanie przy produkcji przedmiotów o wyższych własnościach warstwy wierzchniej.

Wnioski

- Implantowanie plazmowe jest tanim sposobem implantowania jonowego.
- PSII stwarza możliwość jednoczesnego implantowania całych partii elementów o zakrzywionej powierzchni zewnętrznej.
- Równomierność implantowanej dawki po PSII jest wysoka.