

INDUSTRIJSKA UPORABA PLAZEMSKIH POVRŠINSKIH TEHNOLOGIJ

Peter Panjan, Teodor Krajč*, Miran Mozetič**, Marijan Maček***,

Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1001 Ljubljana, *Saturnus Avtooprema, d.d., Letališka 17, 1000 Ljubljana, **Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, ***Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

Industrial Applications of Plasma Surface Engineering

ABSTRACT

Application of low-temperature plasma processes in various industrial branches is rapidly increasing. They have been used for a long time in the production of microelectronics. Plasma makes possible or enhances PVD and CVD processes as well as surface modifications procedures. A well known industrial application of plasma is the pretreatment of plastic materials for painting and adhesive bonding. Restrictions in the use of halogenated hydrocarbons have promoted the use of plasma cleaning processes. Future applications are expected in the production of flat panel displays, 1 Gbit DRAMs, micromachining, biomedical devices etc. This paper gives an overview of the different methods of plasma treatment and their bandwidth of industrial application as well as the state of the art of plasma techniques in Slovenia.

POVZETEK

Uporaba nizekotemperaturne plazme v različnih vejah industrije naglo narašča. Že dolgo časa se plazemski postopki uporabljajo v proizvodnji mikroelektronskih vezij. Plazma je osnova PVD in CVD postopkov nanašanja tankih plasti in postopkov modifikacije površin. Znana je uporaba plazme za aktivacijo plastičnih materialov pred barvanjem za izboljšanje adhezije. Omejitve pri uporabi halogenidnih ogljikovodikov so odprle pot uporabi plazemskih postopkov čiščenja. Bodočo uporabo plazme lahko pričakujemo pri izdelavi ravnih zaslonov, 1 Gbit-nih spominskih elementov DRAM, pri mikroobdelavi, izdelavi biomedicinskih naprav itd. V članku podajamo pregled različnih plazemskih tehnik in njihovo industrijsko uporabo. Opisanih je tudi nekaj primerov uporabe plazemskih tehnologij v Sloveniji.

1 Uvod

Plazma je delno ioniziran plin. V zadnjih desetletjih je postala osnova številnih sodobnih tehnologij /1-6/. **Termično plazmo** (t.j. plazma, kjer so vsi delci plina v termodinamičnem ravnotežju - zgled: električni lok) uporabljamo za plazemsko rezanje in varjenje, za sintezo keramike, za razgradnjo nevarnih kemijskih odpadkov, za plazemsko pršenje debelih zaščitnih prevlek na orodja in strojne dele, v fuzijskih reaktorjih, itd. Bolj pogosto kot termična plazma se uporablja **termodinamsko neravnovesna**. Primeri uporabe so: vakuumski postopki nanašanja tankih plasti, industrija svetil, laserjev, mikroelektronika, makroelektronika (npr. plazemski prikazalniki), mikroobdelava silicija (npr. proizvodnja silicijevih senzorjev tlaka), proizvodnja spominskih elementov itd. Številni primeri uporabe so še v avtomobilski, optični in vojaški industriji ter v biomedicini. Na naštetih področjih uporabljamo nizkoenergijsko plazmo za eno od naslednjih treh plazemskih procesov: a) plazemsko jedkanje, b) nanašanje organskih (polimerov, amorfnega in diamantu podobnega ogljika) in anorganskih tankih plasti (kovine, polprevodniki, izolatorji), c) modifikacijo lastnosti površin (npr. omočljivost, biokompatibilnost, adhezivnost barv in črnila).



Slika 1 Plazemske tehnologije so osnova sodobne industrije

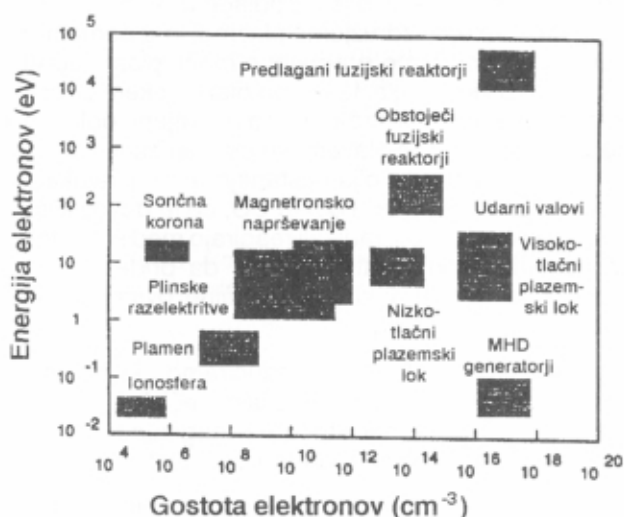
Plazemske tehnologije zagotavljajo visoko kvaliteto in ponovljivost tehnoloških procesov. To dosežemo z natančno kontrolo parametrov plazme, kot so tlak in pretok reaktivnega plina ali plinske mešanice, gostoto razelektrivne moči, temperaturo površine podlag in električnega potenciala na podlagah.

2 Kaj je plazma?

Prehod plina v stanje plazme dosežemo tako, da elektrone pospešimo v električnem polju (enosmernem, radiofrekvenčnem ali mikrovalovnem) do energije, ki jo potrebujejo, da ionizirajo atome oz. molekule plina /1-3/. Plazma lahko nastane v širokem območju tlakov. Razlikujemo **visokotlačno** (~1 bar) in **nizkotlačno** (10^{-3} - 1 mbar) **plazmo**. Glede na stopnjo ionizacije pa jo delimo na šibko in močno ionizirano. Pri nizkih tlakih, t.j. do nekaj milibarov, je povprečna prosta pot elektronov, ki se pospešeno gibljejo v električnem polju, velika. Število trkov z atomi plina pa je relativno majhno. Temperatura elektronov je v takih razmerah med deset in sto tisoč K, temperatura ionov oz. nevtralnih delcev pa je približno stokrat manjša. Takšna plazma je torej nizkotlačna (<1 mbar), nizkotemperaturna (glede na temperaturo ionov oz. nevtralnih delcev) in neravnotežna ($T_e \gg T_i = T_n$). Težji delci v plazmi (plinske molekule in ioni) imajo približno temperaturo stene razelektrivne posode (0,025 eV), medtem ko je energija elektronov precej večja (nekaj eV), zato lahko elektroni razbijejo kovalentne vezi in ionizirajo atome in molekule plina. Nastanek reaktivnih delcev (radikalov, ionov, molekul v vzbujenem stanju) v plazmi je torej posledica neelastičnih trkov med "vročimi" elektroni in atomi oz. molekulami. Verjetnost za ionizacijo je največja, če je energija elektronov 50 do 100 eV. Z magnetnim poljem

lahko stopnjo ionizacije bistveno povečamo. Nizkotlačna plazma se v naravi nahaja v medzvezdnem prostoru in ionosferi.

Pri visokih tlakih se zaradi pogostih trkov elektronov in atomov plina temperaturi obeh vrst delcev izenačita: $T_e = T_i = T_n$. Za takšno plazmo pravimo, da je visokotemperaturna in da je ravnovesna. Nastane npr. pri obločnem varjenju in pri jedrski fuziji. V naravi je visokotemperaturna plazma npr. na Soncu oz. na zvezdah in v strelah.

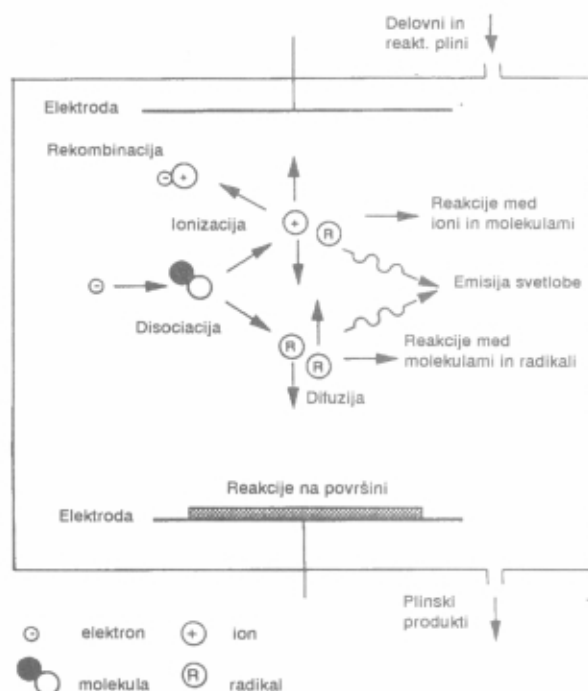


Slika 2 Razdelitev plazme glede na gostoto elektronov in njihovo energijo

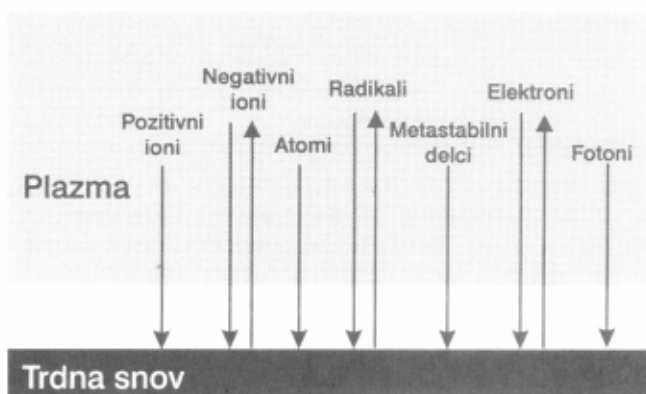
Plazma vsebuje nevtralne atome oz. molekule plina, vzbujene atome v nestabilnem oz. metastabilnem stanju, radikale, pozitivne in negativne ione in nove kemijske delce, ki nastanejo v plazmi, kot je npr. ozon, ki je kemijsko zelo aktiven. Plazmo označujemo z gostoto elektronov, ionov, radikalov in nevtralnih delcev, energijo elektronov in ionov (temperatura plazme) ter električnim potencialom plazme glede na površino podlag, ki so potopljene v plazmo. Pri prehodnih nestabilnih vzbujenih delcev plazme nastane v širokem frekvenčnem območju UV, vidna in infrardeča svetloba.

Delci in UV svetloba, ki nastanejo v plazmi, učinkujejo na površino obdelovanca. Radikali npr. lahko na površinah rekombinirajo, pri čemer se sprošča vezavna energija nekaj eV. Radikali ogljikovodikov lahko s površino podlage tudi kemijsko reagirajo, tako da se rekombinirajo z radikali ogljikovodikov na površini. Ta mehanizem je posebno pomemben pri razmaščevanju, aktivaciji in polimerizaciji. Tudi metastabilni vzbujeni delci lahko na površini podlage sprostijo vzbujevalno energijo (pri argonu je 11 eV). Ta se lahko porabi za desorpcijo atomov oz. molekul s površine, ali pa za kemijske reakcije. Elektroni iz plazme povzročajo desorpcijo adsorbiranih molekul in disociacijo molekul na površini podlag. Ker so gibljivejši od ionov, jih prispe na površino podlag več kot ionov, zato se plazma naelektri pozitivno. Negativni naboj na površini povzroči nastanek potencialne razlike med predmetom in plazmo - t.i. plavajoči potencial. Ta potencial je od nekaj voltov za nizkoenergijske elektrone do več deset

eV za površine, ki jih obstreljujemo z visokoenergijskimi elektroni. Velikost potenciala med podlago in plazmo je določena s parametri plazme, kot so gostota in temperatura elektronov ter masa ionov. Potencialna razlika med podlago in plazmo pospeši ione, ki potem razpršujejo podlago in iz nje izbijajo sekundarne elektrone. Ob trku s površino se sprosti tudi ionizacijska energija ionov. Tudi UV žarki, ki nastanejo v plazmi, so energijsko zelo bogati. V spektru argonske plazme najdemo dve izraziti črti pri valovni dolžini 105 nm. Energija UV žarkov se porabi npr. za tvorbo radikalov na površini polimerov. Ker prodrejo globlje v podlago kot elektroni in ioni, povzročijo zamreženje polimerov po globini. Plasti, ki jih pripravimo s plazemsko polimerizacijo, se zato odlikujejo z izjemno visoko adhezijo na podlago.



Slika 3 Shematski prikaz reakcij, ki potekajo v plazemskih reaktorjih



Slika 4 Interakcija delcev plazme s površino trdne snovi

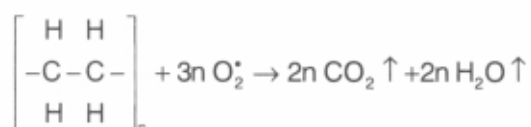
Vsi naštetih procesi v nizkotlačni plazmi omogočajo kemijske reakcije pri temperaturi pod 100°C, medtem ko pri atmosferskem tlaku iste reakcije potekajo pri temperaturi več sto stopinj Celzija. Nosilci energije so predvsem elektroni, ki v električnem polju med elektrodama zaradi velike proste poti in gibljivosti pridobijo veliko energijo (elektronska temperatura je med 20000 in 50000°C). Zato lahko v nizkotlačni plazmi obdelujemo materiale kot je npr. plastika, ki ne prenesejo velikih termičnih obremenitev.

3 Plazemsko čiščenje /1,7,8/

Potem ko je v zadnjih letih prišlo do omejitev pri uporabi halogenidnih ogljikovodikov, so v ospredje zanimanja prišli postopki plazemskega čiščenja. Plazemske postopke uporabimo predvsem, kadar je treba:

- popolnoma odstraniti organske nečistoče
- očistiti komponente, ki so sestavljene iz različnih materialov
- očistiti obdelovance s poljubno obliko in ko je
- mokro čiščenje nezaželeno.

Ioni, ki jih pospeši plazemski potencial proti podlagam, skupaj z elektroni, UV svetlobo in segrevanjem površine (ki je posledica rekombinacijskih procesov v plazmi), odstranijo adsorbirane delce na površini - govorimo o plazemskem čiščenju. Če je nosilni plin v plazmi reaktiven, potem segrevanje površine in obstrlejevanje z energijskimi ioni pospeši kemijske reakcije na površini. Če so reakcijski plini hlapni, potem se površina očisti in proces imenujemo reaktivno plazemsko čiščenje. Zrak (20% O₂) in kisik sta reaktivna plina, ki se najpogosteje uporabljata za odstranjevanje nečistoč, kot so ogljikovodiki. Zgled kemijske reakcije ogljikovodikov s kisikom je:



Vodikova plazma pa se uporablja za čiščenje oksidiranih površin.

Obdelovanec izpostavimo za nekaj sekund oz. minut "hladni" plazmi, ki jo je enostavno vzdrževati in kontrolirati. S plazmo lahko obdelujemo predmete zelo kompliciranih oblik. Ker poteka proces v vakuumu, je poraba kemikalij neznatna, izhodni produkti pa so praviloma okolju neškodljivi plini oz. pare (npr. CO₂, H₂O). Zahtevam uporabnika se lahko prilagodimo z izbiro plina in parametrov plazme.

Kljub intenzivnim raziskavam na tem področju pričakujemo, da plazemski postopki iz ekonomskih razlogov ne bodo mogli zamenjati konvencionalnega kemijskega čiščenja, kadar imamo opraviti z zelo kontaminiranimi ceneni izdelki. Za mnoge zelo precizne strojne dele, prekrte s tanko plastjo organskega kontaminanta, pa je plazemsko čiščenje že zdaj ekonomsko sprejemljivo, hkrati pa okolju prijazno.

Odstranitev organskih nečistoč je posledica kemijske reakcije s kisikom iz plazme (govorimo o hladnem

gorenju). Ogljikovodikove verige pri tem razpadejo na končne produkte (CO₂, H₂O), ki jih odstranimo z vakuumsko črpalko. Z dodatkom ogljikovega fluorida (CF₄) ali žveplovega fluorida (SF₆) močno povečamo hitrost odstranjevanja organskih nečistoč. Tako zlahka odstranimo naravna olja in estre, težje pa npr. mineralna olja (ker nimajo esterske skupine, ki se najlažje cepi v plazmi). Eksperimentalno je bilo ugotovljeno, da pri višjih temperaturah poteka odstranjevanje organskih nečistoč počasneje in da tudi vrsta podlage vpliva na hitrost odstranjevanja organskih nečistoč. Tako je npr. najtežje odstraniti olje s podlage iz aluminija. Tudi energija, s katero vzdružimo plazmo, igra pomembno vlogo. Če uporabimo premajhne moči, plast nečistoč (npr. olja) pa je debela, lahko po plazemskem čiščenju ostanejo na površini strdki. To so neurejene polimerne plasti, ki nastanejo s plazemsko polimerizacijo olja. Pri delovanju plazme na olja nastanejo različni radikali, iz katerih nastanejo CO₂, H₂O in CO, če je dovolj kisika. Če pa kisika ni dovolj, radikali reagirajo med seboj tako, da nastane polimerizat. Pravimo, da pride do "zasmoljevanja" olj. Tudi grobe površine ovirajo proces plazemskega čiščenja.

S plazemsko tehniko lahko reduciramo okside kovin, oksikloride in sulfide, če je plast nečistoč relativno tanka. Neorganske nečistoče ne reagirajo s kisikom, zato jih na tak način ne moremo odstraniti.

Pomembnejša področja uporabe plazemskega čiščenja so:

- razmaščevanje električnih kontaktov
- čiščenje izvrtin v večplastnih tiskanih vezjih
- odstranjevanje fotorezista po suhem jedkanju
- sterilizacija v medicini in biologiji
- pasivizacija površine silicija
- nizkotemperaturna redukcija tankih plasti kovinskih oksidov
- čiščenje in pasivizacija površin arheoloških predmetov.

Glavne prednosti plazemskega čiščenja pred konvencionalnim so:

- kisik, ki se uporablja kot čistilno sredstvo, je poceni
- postopek poteka v zaprti komori in ne zahteva posebnih varnostnih ukrepov
- poraba kemikalij in energije je neznatna
- edini odpadni produkt so majhne količine okolju neškodljivih plinov, kot sta CO₂ in H₂O
- operaterji niso izpostavljeni nevarnim kemikalijam
- avtomatiziranje postopka plazemskega čiščenja je enostavno
- postopek je cenovno konkurenčen
- bistveno lahko izboljšamo omočljivost nepolarnih polimerov
- masti, olja, voske in druge organske nečistoče lahko odstranimo brez ostankov.

Slabi strani plazemskega čiščenja sta:

- relativno dolg čas obdelave (od nekaj sekund do več ur + čas, potreben za črpanje)
- anorganskih delcev ni mogoče odstraniti.

4 Plazemska obdelava površin polimerov /4,9,10/

Zaradi številnih prednosti (npr. masa, odpornost proti koroziji, nizka cena) so polimeri na številnih področjih zamenjali tradicionalne materiale, kot so kovine. Slaba stran polimerov pa je njihova majhna površinska energija (18,5 mN/m za politetrafluoretilen (teflon), 29 mN/m za polipropilen, 31 mN/m za polietilen, 40 mN/m za polivinilklorid, 46 mN/m za poliamid), ki je posledica nepolarnosti njihove površine. Majhna vrednost površinske energije polimerov je vzrok za slabo adhezijo barv, lepil, lakov in tankih plasti. Pred barvanjem, tiskanjem ali lakiranjem moramo zato takšne materiale dodatno obdelati s kemijskimi postopki v kombinaciji z UV svetlobo. Kemijski postopek aktivacije površine je zahteven, drag in škodljiv za okolje. Veliko bolj uspešen je postopek aktivacije površine plastike s plazmo. V plazmi pride do različnih interakcij le-te s površino polimera:

- vpadli ioni povzročijo desorpcijo molekul nečistoč in nastanek radikalov
- elektroni iz plazme lahko sprožijo disociacijo molekul ali celo prepletanje polimernih verig
- radikali plinskih molekul reagirajo na površini polimera, kar poveča reaktivnost le-te (v kisikovi plazmi nastanejo skupine, kot so -C=O, COOR, -OH, ki povečajo površinsko energijo in s tem omočljivost).

Mehanizem aktivacije je torej v bistvu nekompletna oksidacija polimerov, pri katerih vodikove atome nadomestimo s skupinami, kot so npr. -OH, O=C-O-. Pri takšni substituciji ne razgrajujemo ogljikovodikovih verig. Plazemska aktivacija mora potekati pri določenih pogojih. Predolg čas obdelave v plazmi je lahko škodljiv, ker nastanejo "kratkoveržne" prevleke s slabo adhezijo.

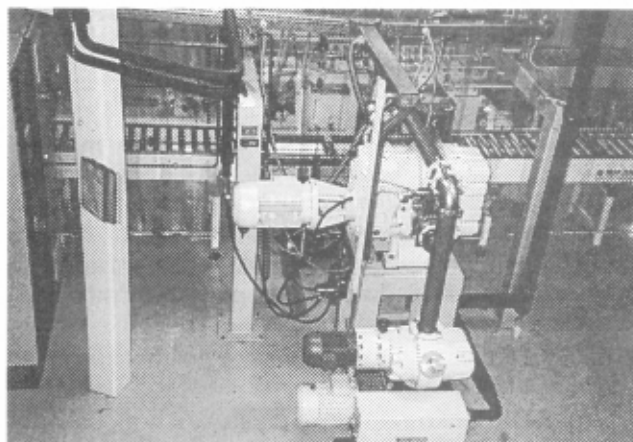
Pri pravilni plazemski obdelavi odstranimo adsorbirane molekule in šibko vezane plasti. Med plazemsko obdelavo nastanejo na površini polimera radikali, ki povečajo omočljivost barv oz. lepil. Pri nekaterih polimerih z argonsko plazmo zamrežimo polimerne verige med seboj in tako izboljšamo mehanske lastnosti površine.

Za aktivacijo površine polimerov lahko uporabimo nizkofrekvenčno, RF ali mikrovalovno plazmo. Pri obdelavi velikih obdelovancev s komplicirano obliko ima nizkofrekvenčna plazma izrazite prednosti, ker zagotavlja uniformno obdelavo po celotni površini, brez dodajanja posebnih elektrod za prilagajanje. Napajalniki so enostavni in relativno poceni.

V normalnih razmerah so lahko nekateri plazemsko obdelani izdelki iz polimera (npr. polietilen, polistirol ali polipropilen) brez škode shranjeni več kot 30 dni pred nadaljnjo obdelavo. Za nekatere druge polimere (npr. polioksimetilen) pa velja, da plazemski obdelavi obdelovancev takoj sledi naslednja tehnološka operacija (npr. lakiranje, tiskanje, nanos tanke plasti).

V primerjavi s kemijsko aktivacijo je plazemska manj selektivna. To nam omogoča obdelavo sestavnih delov, ki vključujejo zelo različne materiale (npr. plastiko, aluminij, jeklo).

Da lahko z nizekotlačno plazmo aktiviramo površino polimerov, so raziskovalci odkrili že na začetku šestdesetih let. Do industrijske uporabe tega postopka pa je prišlo šele v začetku osemdesetih let.



Slika 5 Naprava za plazemsko čiščenje in aktivacijo reflektorjev iz duroplasta BMC pred lakiranjem, ki jo uporabljajo v tovarni Saturnus Avtooprema d.d. v Ljubljani

Opišimo nekaj konkretnih primerov industrijske uporabe plazemskih tehnologij pri obdelavi plastike. V tovarni Saturnus Avtooprema uporabljajo plazmo za čiščenje in aktivacijo površine plastičnih reflektorjev za žaromete pred nanosom laka za izravnavo površine. Naprava, ki jo uporabljajo za plazemsko aktivacijo, je prikazana na naslovni strani. S plazemsko obdelavo površine plastičnih reflektorjev dosega dober oprijemljivost in razlivanje laka.

V isti tovarni bodo v kratkem začeli uporabljati poseben plazemski postopek za aktivacijo utorov plastičnih ohišij žarometov, v katera z lepilom pritrdijo polikarbonatna "stekla". Plazemska aktivacija zagotovi dober oprijem lepila na plastično ohišje.

V Iskri Kondenzatorji v Semiču s plazmo obdelujejo plastična ohišja za kondenzatorje, da lahko nato nanje tiskajo z barvo. Tudi polipropilenske folije, na katere naparavajo plasti Al in Zn za kondenzatorje, pred nanosom obdelajo s koronsko razelektrivjo. To operacijo naredi njihov dobavitelj folije v Nemčiji. S koronsko plazmo obdelane folije so primerne za uporabo naslednjega pol leta.

Znan industrijski zgled uporabe plazme je tudi plazemska obdelava avtomobilskih odbijačev pred barvanjem. Pri izdelavi avtomobilskih pnevmatik pa s plazemsko aktivacijo polietilenskih tereftalatnih niti za ojačanje pnevmatik omogočijo adhezijo le-teh z gumo.

5 Plazemska polimerizacija /3,9/

Pojav plazemske polimerizacije so raziskovalci odkrili že sredi prejšnjega stoletja, ko so začeli raziskovati razelektritve plinov v električnem polju. Pri plazemski polimerizaciji se del ogljikovodikovih, fluoroogljikovih in organskih molekul (npr. acetilena, etilena, stirena ali benzena) ob navzočnosti kisika, dušika ali silicija, izloči na površini podlag in oblikuje polimerno plast. Katere reakcije so tiste, ki vodijo do plazemske polimerizacije,

še danes ne vemo zanesljivo. Tlak delovnega plina je navadno 0,1 do 10^{-4} mbar, električna moč razelektritve 10 do 300W, napajanje pa ali enosmerno ali v radio-frekvenčnem ali mikrovalovnem območju (GHz). Lastnosti plasti določajo poleg naštetih parametrov še tlak nosilnega plina, črpalna hitrost in geometrija reaktorja. Hitrosti nanašanja so navadno 100 nm/min in več.

Plazemska polimerizacija ima pred konvencionalno vrsto prednosti:

- polimerne plasti pripravimo iz skoraj vseh materialov, ki jih lahko uplinimo, tudi iz tistih, iz katerih s klasičnimi postopki ne moremo dobiti polimerov (npr. metan, benzol, ferocen, heksametil disiloksan)
- polimeri, pripravljene s plazemsko polimerizacijo, so visoko zamreženi. Zato so netopni in odlična difuzijska zapora za pline in tekočine
- polimeri, pripravljene s plazemsko polimerizacijo, so temperaturno izredno stabilni
- pripravimo lahko zelo tanke plasti (~10 nm), brez por in na poljubno oblikovane podlage
- plasti se dobro oprijemajo na večino tehnično zanimivih podlag.

Plazemska polimerizacija je včasih, kot npr. pri plazemskem čiščenju, nezaželen proces. Sicer pa je to postopek, ki ga uporabljamo za pripravo zaščitnih prevlek in najrazličnejših tankih plasti za tehnično uporabo. Do tehnične uporabe postopka plazemske polimerizacije pa je prišlo šele v tridesetih letih tega stoletja. Izolacijske organske plasti so takrat začeli uporabljati v elektronski industriji. Nekoliko pozneje so kot dielektrik na titanovi foliji za jedrske baterije uporabili polistirenske prevleke. Od začetka sedemdesetih let se ta postopek uporablja tudi za pripravo optičnih prekritij. Danes pa

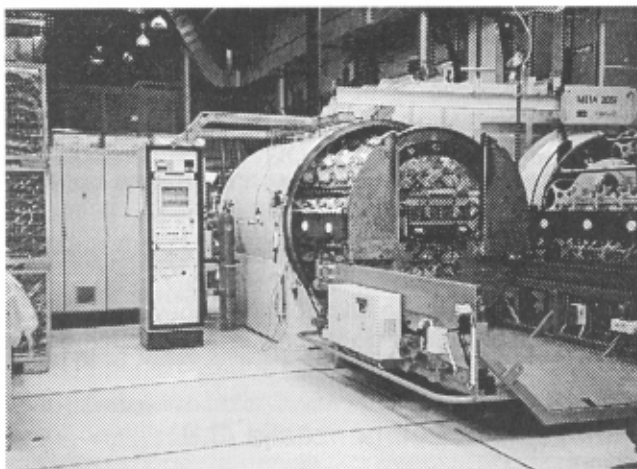
so področja tehnične uporabe zelo široka. V Sloveniji uporabljajo postopek plazemske polimerizacije v tovarni Saturnus Avtooprema v Ljubljani, kjer nanašajo zaščitne prevleke iz heksametil disiloksana (plasil) na reflektorje žarometov, na katere so pred tem naparili aluminijevo odbojno plast. Postopek poteka pri tlaku približno 0,5 mbar.

Da bi zmanjšali težo avtomobila, so tehnologi nadomestili vetrobranska konvencionalna keramična stekla in stekla žarometov s plastičnimi materiali, kakršna sta polikarbonat in polimetilmetakrilat. Takšna stekla vgrajujejo v žaromete tudi v tovarni Saturnus Avtooprema d.d. v Ljubljani. Slaba stran omenjenih materialov pa je, da niso odporni na razenje, na nekatera čistilna sredstva, bencin in podobno. Poškodbe površine plastičnih materialov lahko preprečimo z nanosom zaščitnih prevlek (npr. lakiranjem). Bolj elegantna rešitev je plazemska obdelava površine polikarbonatnih "stekel" s plazmo. V ta namen lahko uporabimo postopek plazemske polimerizacije. Polimeri v tankih plasteh, ki jih nanesemo s plazemsko polimerizacijo, so veliko bolj zamreženi kot masivni polimeri, kar je posledica fragmentacije plinskih monomerov v plazmi. Zato so plasti polimerov zelo goste in neporozne. Zaradi tega so odporne proti kemijskim napadom in so odlične zaporne plasti za tekočine in pline. Zaradi plazemske aktivacije površine podlag je adhezija na podlage odlična. Za dodatno zaščito na površino polikarbonatnih "stekel" s postopkom kemijskega nanašanja iz parne faze nanesemo tanko plast SiO_2 .

Znan je primer plazemske polimerizacije pri nanosu zaporne plasti na stene avtomobilskih plastičnih rezervoarjev za gorivo z namenom, da se zmanjša poroznost rezervoarja za bencin in vlago.

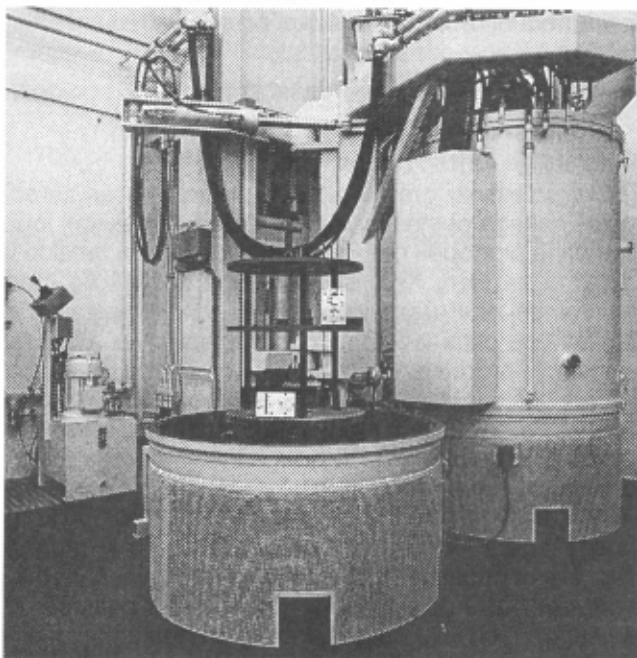
6 Plazemsko nitiranje /11-14/

Plazemsko nitiranje je postopek utrjevanja površin feritnih, titanovih in nekaterih drugih zlitin, ki temelji na segrevanju orodij in strojnih delov z ioni iz tlivne plazme ter na implantaciji in difuziji dušikovih ionov v notranjost podlag. Osnove segrevanja kovin s plazmo je že leta 1920 odkril Nemeč Franz Skaupy. Nekaj let pozneje je postopek plazemskega nitiranja predložil Američan Egan. Praktično pa ga je prvi uspešno preizkusil Nemeč Bernard Berghaus, ki ga je leta 1930 tudi patentiral. Plazemsko nitiranje poteka v vakuumski posodi, v katero uvajamo delovni plin (mešanica dušika in vodika) do tlaka nekaj milibarov. Z napetostjo 100-1500 V med katodo (podlage) in anodo (stene vakuumске posode) "prižgemo" plazmo. Plazemsko čiščenje orodij in strojnih delov poteka v plinski mešanici vodika (85%) in dušika (15%), proces nitiranja pa v plinski mešanici istih plinov, vendar v drugačnem razmerju koncentracij dušika (75%) in vodika (25%). Proces nitiranja poteka v področju t.i. **abnormalnega tlenja**, kjer je zveza med napetostjo in tokom približno linearna in je gostota toka nabitih delcev na površino enolično odvisna od napetosti in zaporedno vezanega upora. Značilne električne moči so od 0,5 do 0,8 W/cm² (pri tlaku -1-8 mbar). Maksimalne moči naprav za ionsko nitiranje dosežejo moč do 1 MW. V tem primeru je lahko masa podlag do 30 ton. Delovna temperatura podlag je 400 do 580°C. Če gostota toka doseže neko kritično vrednost, pride do nastanka plazemskega loka, ki poškoduje površino. Temu pojavu se izognemo tako,



Slika 6 Naprava, ki jo v tovarni Saturnus Avtooprema d.d. v Ljubljani, uporabljajo za nanos odbojne in zaščitne plasti na reflektorje žarometov. Al odbojno plast nanašajo z napajanjem, zaščitno plast na osnovi heksametil disiloksana (plasil) s plazemsko polimerizacijo in SiO_2 zaščitno plast z napajanjem.

da napetost pulzno spreminjamo s frekvenco nekaj deset kHz (govorimo o **nitriranju v pulzirajoči plazmi**). Poleg čiščenja in segrevanja površine, implantacije ionov v površinsko plast, odprševanja in adsorpcije nevtrálnih atomov na površini se med plazemskim nitriranjem na površini tvori tudi plast železovih nitridov. Hkrati poteka difuzija atomov dušika s površine v notranjost. Pri tem se izločajo nitridi legirnih elementov (Al, Cr, Ti, V), ki utrdijo površino. Pomen plazme je torej v tem, da omogoča segrevanje podlag z ioni, čiščenje površine z ionskim razprševanjem in implantacijo dušikovih ionov pod površino, hkrati pa s tvorbo napak na površini podlag, ki so posledica ionskega obstrreljevanja, spodbudi difuzijo dušika. Plazemsko nitriranje je zato hitrejše od klasičnega plinskega nitriranja, nitriranja v solnih kopelih ali nitriranja v prahu (krajši je čas segrevanja in nitriranja). Dodatne prednosti plazemskega nitriranja so še: lažja kontrola sestave in debeline nitridne plasti, velika ponovljivost rezultatov, enakomernost debeline nitridne plasti, optimalna poraba energije in plinske mešanice, dimenzijska stabilnost podlag po nitriranju. Nasprotno od klasičnih postopkov nitriranja je plazemsko nitriranje okolju prijazno. Slaba stran plazemskega nitriranja je velika investicija v napravo. Kljub temu pa je plazemsko nitriranje ekonomsko sprejemljivejše od klasičnih postopkov nitriranja.



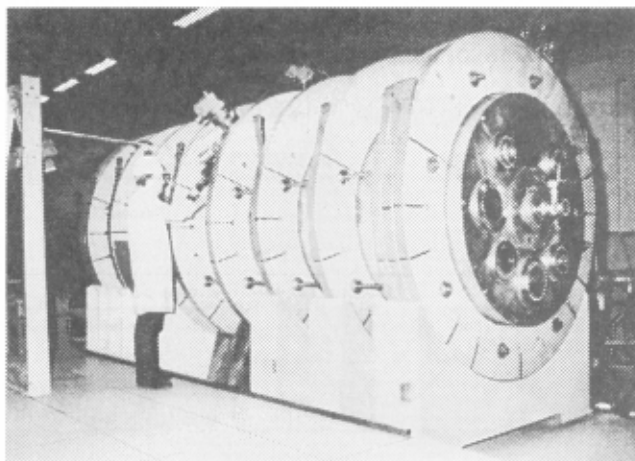
Slika 7 Naprava za pulzno plazemsko nitriranje na Institutu za kovinske tehnologije in materiale v Ljubljani

Poleg plazemskega nitriranja poznamo še nitrocementiranje in cementiranje v plazmi. Nitrocementiranje poteka v plinski mešanici vodika, dušika in metana, cementiranje pa v plinski mešanici vodika in metana.

Plazemsko nitrirana orodja in strojni deli se v slovenski industriji uporabljajo že vrsto let.

7 Plazemska ionska implantacija /9,15/

Bistvo postopka je, da priključimo na obdelovanec negativno visoko prednapetost ("bias", od nekaj kV do 100 kV) v obliki pulzov, ki trajajo od nekaj mikrosekund do 150 μ s. Frekvenca ponavljanja pulza je od nekaj Hz do 3 kHz. Ioni iz plazme, ki obdaja obdelovanec, se pospešijo do energije, ki ustreza priključeni napetosti, in se vgradijo (implantirajo) v podlago. Proces poteka po vsej površini hkrati. V električnem polju, ki nastane v času trajanja pulza, se elektroni, ki so veliko gibljivejši od ionov, pospešijo proč od podlage in zapustijo cono, kjer se nahajajo samo ioni. Ta cona se širi, dokler traja pulz napetosti, potem pa se spet vzpostavi ravnotežno stanje. V naslednji periodi se proces ponovi. Plazmo v vakuumski posodi lahko vzpostavimo na različne načine. Ker ima plazma, ki jo pripravimo z enosmerno razelektivitvijo, majhno gostoto ionov, raje uporabimo radiofrekvenčno. Uporabljamo induktivno sklopitev, da se izognemo kontaminaciji sistema zaradi razprševanja elektrod pri kapacitivni sklopitvi. Zelo obetaven način, s katerim lahko ustvarimo gosto plazmo $10^{11}/\text{cm}^3$ temelji na elektronski ciklotronski resonanci. Mikrovalovno energijo dovajamo v komoro s številnimi hlajenimi antenami, magnetno polje pa ustvarjajo permanentni magneti, ki so razporejeni zunaj komore. Elektroni, ki sledijo magnetnim silnicam, vzbujajo izredno gosto, a "hladno" plazmo (povprečna kinetična energija elektronov je 2-4 eV).



Slika 8 Naprava za plazemsko ionsko implantacijo v Los Alamos National Laboratory /9/

Pri plazemski ionski implantaciji je temperatura podlage bistveno nižja kot pri difuzijskih procesih. Med plazemsko ionsko implantacijo se vgrajujejo vsi pozitivno nabiti delci iz plazme. Njihova energija ni enaka (energijska porazdelitev je odvisna od tlaka v vakuumski posodi in od oblike napetostnega pulza). Doza ionov, ki jo lahko dosežemo, pa je zelo velika (10^{16} ionov $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). Problem so sekundarni elektroni, ki porabijo precej vhodne energije.

8 Pomen plazme pri nanašanju tankih plasti /16,17/

O pomenu plazme pri nanašanju vakuumskih tankih plasti smo v Vakuumistu že pisali /16/. Zato naj tukaj samo na kratko ponovimo. Pomen plazme pri nanašanju vakuumskih tankih plasti je naslednji: a) plazma je izvir elektronov in ionov, s katerimi lahko segrevamo podlage na zahtevano temperaturo; b) z ioni iz plazme jedkamo površino podlag, c) plazma aktivira kemijske reakcije med atomi iz izvira in reaktivnim plinom, d) s plazmo vplivamo na kinetiko rasti in s tem na strukturo in morfologijo plasti. Ključnega pomena je stopnja ionizacije atomov depozita in atomov reaktivnega plina ter njihova kinetična energija. S prednapetostjo ("bias") na podlagah lahko te ione pospešimo do poljubne energije, če je le podlaga električno prevodna. Uporabo prednapetosti pri nanašanju tankih plasti je prvi predložil Berghaus že v tridesetih letih. Pravilno je ugotovil, da lahko na tak način izboljšamo mikrostrukturo in adhezijo plasti.

Bistvena prednost kemijskih postopkov iz parne faze, ki potekajo v plazmi, v primerjavi s konvencionalnim pa je, da lahko na tak način bistveno znižamo temperaturo, pri kateri na podlagah raste plast. Znižanje temperature gre na račun aktivacije kemijskih reakcij s plazmo.

9 Uporaba plazme v mikroelektronskih in mikromehanskih tehnologijah /1-3,18,19/

Brez plazemskih postopkov prav gotovo ne bi bilo elektronske revolucije, ki se je pričela pred več kot tridesetimi leti. Plazma v mikroelektronskih in mikromehanskih tehnologijah se uporablja v glavnem za:

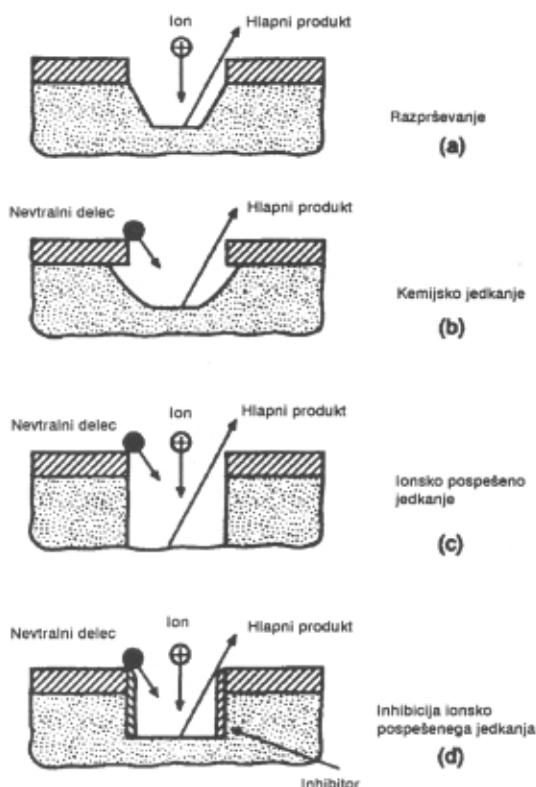
- plazemsko jedkanje
- plazemsko čiščenje (odstranjevanje fotorezista)
- plazemsko pospešen kemijski nanos tankih plasti iz parnih faz (PECVD) in
- plazemsko oksidacijo.

Navedeni postopki imajo že okrog 30% delež v mikro-tehnologijah. Pravzaprav si jih ne znamo več predstavljati brez uporabe plazme. Po drugi strani pa njihova uporaba drastično zmanjša onesnaževanje okolja z odpadnimi kemikalijami, kar se posebej izkaže pri odstranjevanju fotorezista v kisikovi plazmi. Vendar je treba poudariti, da pa le niso okoljsko povsem neškodljive, saj so lahko reakcijski produkti zelo strupeni. Primer je tvorba fosgena COCl_2 kot reakcijskega produkta v CCl_4 plazmi v navzočnosti kisika in vodnih par. Plazemsko jedkanje je brez dvoma najbolj kompleksen način uporabe plazme v sedanjih mikro tehnologijah. Brez njega si ne moremo predstavljati mikroelektronskih ali mikromehanskih tehnologij z dimenzijami pod nekaj mikrometrov oziroma z razmerjem debeline jedkane plasti proti lateralnim dimenzijam, večjim od približno 1:10. Plazemsko jedkanje namreč omogoči anizotropno jedkanje, pri katerem se plast jedka v izbrani smeri mnogo hitreje kot v drugih. Nasprotno pa je konvencionalno mokro jedkanje izotropno. To pomeni, da se polikristalina ali steklasta plast jedka v vseh smereh približno enakomerno. V postopku plazemskega jedkanja so vpleteni štirje med seboj konkurenčni procesi, prikazani na sliki 9 /1/:

- razprševanje
- kemijsko jedkanje (tvorba lahko-hlapnih produktov)
- ionsko pospešeno jedkanje
- inhibicija ionsko pospešenega jedkanja

Pri *razprševanju* gre za povsem fizični proces zaradi površinskega obstreljevanja z visokoenergijskimi ioni. Ker pa je postopek neselektiven in povzroča defekte v snovi ni zaželen. Kemijsko jedkanje je reakcija med nevtralnimi energijsko vzbujenimi radikali, nastalimi iz jedkalnega plina v plazmi in jedkano snovjo. Rezultat so hlapni produkti, ki jih izčrpavamo. Proces je izotropen, odlikuje ga velika jedkalna hitrost, visoka selektivnost in izotropno jedkanje. Ionsko pospešeno jedkanje je kombinacija fizičnega in kemijskega učinkovanja, pri katerem so kemijske reakcije med nevtralnimi radikali na površini jedkanca močno (do 100 krat) pospešene z ionskim bombardiranjem. To je mnogo več, kot bi pričakovali za efekt razprševanja, sam mehanizem pa ni dobro znan. Postopek se odlikuje po anizotropnosti in je osnova modernih postopkov reaktivnega ionskega jedkanja (RIE).

Četrti proces, *inhibicija ionsko pospešenega jedkanja*, je tudi ionsko pospešeni proces, le da je njegov namen pasivacija površin, ki niso podvržene ionsko pospešenemu jedkanju. Rezultat je pasivacija stranskih površin, posledica pa je močno anizotropno jedkanje. Najpreprostejši primer je jedkanje Si v klorovi plazmi. Majhen dodatek kisika povzroči oksidacijo površin, ki niso izpostavljene bombardiranju z ioni. Po drugi strani pa oksid ne more nastati na površini, izpostavljeni ionskemu bombardiranju. Posledica je seveda, da se izotropno kemijsko jedkanje, ki je, zaradi mnogo večje koncentracije nevtralov od ionov v plazmi, vedno prisotno, lahko izvrši le v želeni smeri.



Slika 9 Shematična ponazoritev procesov med plazemskim jedkanjem /1/

Moderni postopki RIE so močno anizotropni, nasprotno od navadnega izotropnega plazemskega jedkanja. S pravilno sestavo jedkalnega plina (CF_4 , SF_6 , O_2 , Cl_2 , CCl_4), pravilno izbiro napetosti na podlagah in temperature lovimo ravnotežje med prej navedenimi procesi. Tako lahko poteka jedkanje povsem anizotropno, lahko je izotropno, mogoče pa je doseči tudi poljuben profil. Sodobni jedkalniki RIE omogočajo jedkanje dielektrične plasti (SiO_2 , Si_3N_4), polimerov, polprevodnih plasti (mono in polikristalinični Si, GaAs), kakor tudi prevodnih plasti (npr. Al). Za tvorbo plazme se navadno uporablja RF (13,56 MHz) plazma, vedno bolj pa se uporablja tudi RIE jedkanje, pospešeno z uporabo magnetnega polja (MERIE) in ECR (2,45 GHz) jedkanje.

Plazemsko čiščenje je postopek, podoben plazemskemu jedkanju, vendar se pri tem uporablja za jedkalni plin kisik. Tako se na čist način sežge neželena plast fotorezista. Uporablja pa se lahko RF, ali še bolje, mikrovalovna plazma.

Plazemsko pospešena kemijska depozicija (PECVD) anorganskih in polimernih plasti je tudi zelo pomemben del uporabe plazme v mikroelektronikah. Medtem ko je za doseganje kvalitetnih kemijsko nanesenih tankih plasti treba uporabljati temperature od 700 do 800°C, se da temperaturo z uporabo plazemskih tehnologij znižati na 300-400°C. To omogoča nanos dielektričnih plasti potem, ko je že nanesena prevodna plast Al.

Primeri so nanos pasivacijske plasti Si_xN_y z dodatkom vodika v RF plazmi. Reakcijo, ki poteka med nevtralnimi radikali, poenostavljeno opišemo kot:



Podobno se da z dodatkom N_2O nanesti oksinitridno plast, pa tudi čisti SiO_2 . Le-tega se da uspešneje nanašati v ECR-plazmi (2,45 GHz) ali z nanašanjem iz tetraetoksilana (tetraetilortosilikata) (TEOS), kar je osnova intermetalnih dielektrikov.

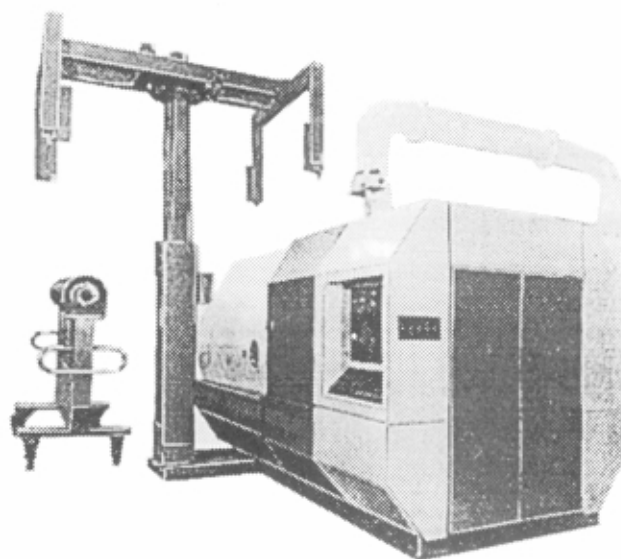
Obstajajo tudi postopki za PECVD nanos SiC, diamantu podobnega ogljika (DLC), diamanta in amorfne Si.

Plazemska oksidacija polprevodnikov je postopek, ki se že dolgo časa uporablja za oksidacijo silicija v mikroelektronikah z zelo veliko gostoto (VLSI). Ta postopek oksidacije poteka pri bistveno nižji temperaturi (300-500°C) kot termična oksidacija, s čimer se izognemo številnim nevšečnostim, kot je npr. difuzija težkih kovin v silicij. O plazemski oksidaciji govorimo, kadar kovinsko ali polprevodniško podlago potopimo v kisikovo plazmo (podlaga je na plavajočem potencialu). Mehanizem rasti oksidne plasti je termična difuzija. Debelina oksidne plasti je zato zelo majhna (manj kot 10 nm pri nizkih temperaturah). Če pa so podlage na pozitivnem potencialu glede na plavajoči potencial, potem je rast oksidne plasti pospešena zaradi tokov skozi oksidno plast. Govorimo o plazemski anodizaciji. Tako lahko pripravimo nekaj mikrometrov debele oksidne plasti. Hitrost rasti oksidne plasti pri 300-500°C je 1-10 nm/min. Pri termični oksidaciji dosežemo enako hitrost oksidacije pri bistveno višjih temperaturah (1100-1200°C).

Prednost plazemskih tehnologij v mikroelektronikah je tudi v tem, da omogočajo visoko ponovljivost rezultatov in da jih je možno avtomatizirati. Opisane plazemske postopke uporabljajo tudi v Laboratoriju za mikroelektroniko na Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani.

10 Drugi primeri uporabe plazemskih tehnologij /6,9/

Strogi predpisi pri zaščiti okolja, ki so bili sprejeti v najbolj razvitih državah sveta, prepovedujejo uporabo mokrega kemijskega kloriranja, ki se v tekstilni industriji uporablja za izboljšanje tiskanja, barvanja in strojnega pranja naravnih (volnenih) in sintetičnih (poliesterskih) tkanin. Mokre kemijske postopke so zato tehnologi nadomestili s plazemskimi. V japonskem podjetju Unitika-Sando Iron Works so razvili napravo, s katero obdelujejo poliesterko tkanino v 13,56 MHz plazmi. Širina blaga je lahko 150 cm, hitrost, s katero potuje skozi napravo, pa je 50 m/min. Podobno napravo s še večjo zmogljivostjo (širina blaga 160 cm, hitrost obdelave 80m/min), ki so jo razvili v Rusiji, je namenjena za obdelavo volne. Wu in sod. /10/ so poročali o plazemski obdelavi svile. V plazmo so uvajali monomere akrilamida, ki so se vezali na svilo in spremenili njene lastnosti. Svila je postala odpornejša proti mečkanju in jo je bilo lažje kationsko barvati.



Slika 10 Naprava za plazemsko obdelavo sintetične tkanine (Technoplasma S.A.)

Plazemske tehnologije so zanimive tudi pri predelavi odpadkov. V ameriškem podjetju Energy and Environmental Research Center v Severni Dakoti so pred nekaj leti ob sofinanciranju NASE konstruirali prototip plazemske naprave za čiščenje kontaminirane zemlje, ki deluje pri nizkih temperaturah (10-40°C) /6/. V takšni napravi naj bi oksidirali vse organske kontaminante, kot so npr. nafta ali pesticidi, v končne produkte kot so CO_2 in H_2O . V reaktorju s prostornino približno 0,3 m³ in priključni moči 10 kW naj bi predelali približno tri tone zemlje na uro.

V Georgia Institute of Technology pa je raziskovalcem uspelo v visokotemperaturni plazmi (7000°C) pretaliti 13 kg azbesta v steklasto maso s 5-krat manjšim volumenom /6/.

Pri pregledu površine manjših sestavnih delov Swissair-ovih letal uporabljajo plazemske postopke za odstranitev debele plasti barve, da preverijo, ali so na površini vitalnih delov letala nastale razpoke, ki bi bile lahko usodne pri nadaljnji uporabi letala. V tem primeru plazemske tehnologije omogočajo učinkovito in okolju prijazno odstranitev barve /4/.

Plazma se uporablja tudi za sterilizacijo kovinskih delov in drugih materialov, ki se uporabljajo v medicini (npr. implantati). Bistvo plazemske sterilizacije je odstranitev organskih (bioloških) snovi pri nizkih temperaturah (govorimo o hladnem sežiganju).

11 Sklepi

Pomen plazme je zelo nazorno pojasnil eden od ameriških raziskovalcev, ki je dejal, da si lahko plazmo predstavljamo kot miniaturno kemijsko tovarno, ki lahko proizvaja nove materiale, kakršnih ni mogoče pripraviti po termodinamsko ravnovesni poti. Kombinacija prostih radikalov, nevtralnih delcev, ionov in elektronov torej ponuja nešteto možnosti za sintezo novih materialov.

Kljub velikim investicijskim stroškom bodo plazemski procesi postali cenovno konkurenčni konvencionalnim procesom, ko bodo plazemske tehnike vpeljane v velikoserijsko industrijo, npr. avtomobilsko, ki proizvede

nekaj milijonov avtomobilov na leto, proizvodnjo ravnih zaslonov itd.

12 Literatura

- /1/ Alfred Grill, Cold Plasma in Materials Fabrication, IEEE Press, New York, 1993
- /2/ B. Chapman, Glow Discharge Processes, John Wiley&Sons, New York, 1980
- /3/ J.L. Vossen and W. Kern, Thin Film Processes II, Academic Press, Inc., Boston, 1991
- /4/ R. Suchentrunk, G. Staudigl, D. Jonke, H.J. Fuesser, Surface and Coat. Tech., 97, 1997, 1-9
- /5/ H. Kaufmann, Surf. Coat. Technol., 74-75, 1995, 23-28
- /6/ M. Kenward, Physics World, June 1995, 31-33
- /7/ M. Mozetič, M. Kveder, Vakuunist, 12, 4, 1992, 7-9
- /8/ G. Liebel, Metaloberfläche, 45, 10, 1991, 443-449
- /9/ Handbook of Thin Film Process Technology, Ed. D.A. Glocker, S.I. Shah, Institut of Physics Publishing, Bristol, 1998
- /10/ Z. Wu, Y. Shi, H. Xie, Y. Chen, J. Zhang, J. Xu, H. Chen, Surface Engineering, 11, 1, 1995, 53-56 Bristol, 1995
- /11/ V. Leskovšek, Vakuunist, 15, 2, 1995, 4-10
- /12/ Saša Javorič, Magistrsko delo, Naravoslovnotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani, 1997
- /13/ Surface Engineering, Ed. K.N. Strafford, R.St.C. Smart, I. Sare, C. Subramanian, Technomic Pub., Lancaster, 1995
- /14/ F. Hombeck, T. Bell, Surface Engineering, 7, 1, 1991, 45-52
- /15/ W. Ensinger, Surface and Coat. Technol., 100-101 (1998) 341-352
- /16/ P. Panjan, B. Navinšek, Vakuunist, 15, 2, 1995, 11-15
- /17/ H. Randhawa, Thin Solid Films, 196, 1991, 329-349
- /18/ R. Gottscho, Physics Word, March 1993, 39-45 Lancaster, 1995
- /19/ D. Resnik, U. Aljančič, D. Vrtačnik, M. Cvar, S. Amon, Vakuunist, 17, 4, 1997, 4-10, in 18, 1, 1998, 4-11

Tabela 1 Primerjava plazemskih postopkov za obdelavo površin

Plazemski postopek	Temperatura podlage (°C)	Tlak (mbar)	Delovni plin	Debelina plasti (µm)	Plast
Plazemsko nitriranje	300-800	0,1-10	N ₂ , H ₂ , Ar, CH ₄	100-600	N-C dif. plast FeN, CrN, AlN
Plazemski CVD postopki nanašanja tankih plasti	300, 500-700	0.1-10	N ₂ , H ₂ , Ar, CH ₄ , TiCl ₄ , AlCl ₃ , CO ₂	1-10	TiN, TiC, TiCN, Al ₂ O ₃
PVD postopki nanašanja tankih plasti	100-500	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	N ₂ , H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂	1-10	TiN, TiC, Ti(C,N), TiAlN
Plazemska ionska implantacija	20-200	0,3	N ₂	<1	N-, C impl. plast
Plazemska polimerizacija	20-100	0.01-1	C _x H _y monomeri	1-100	polimeri
Plazemsko jedkanje	20-200	10 ⁻³ -1	He, H ₂ , Ar		
Plazemsko čiščenje	20-200	10 ⁻³ -1	Ar, H ₂ , O ₂		