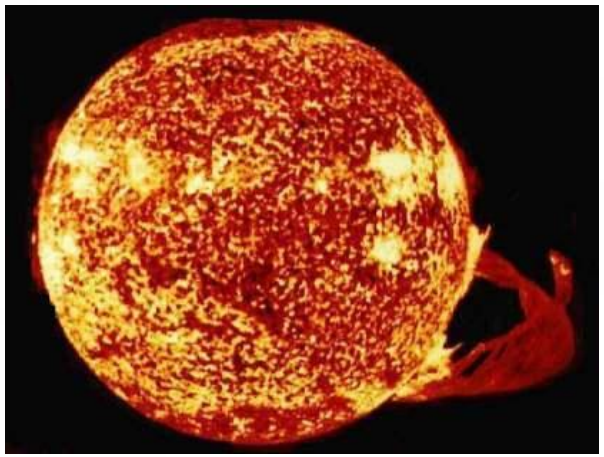
Plazmatické metody pro úpravu povrchů

Aleš Kolouch
Technická Univerzita v Liberci
Studentská 2
461 17 Liberec 1

Obsah

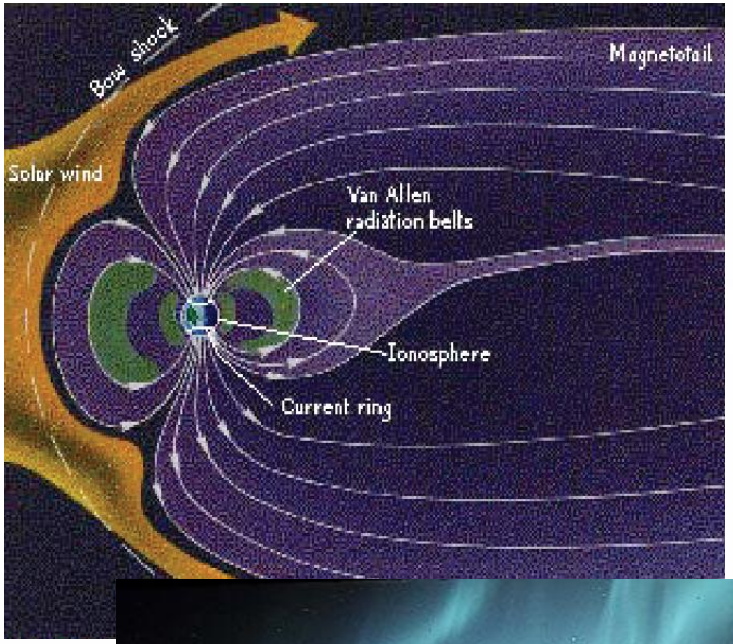
1. Plazma
2. Plazmové stříkání
3. Plazmové leptání
4. PVD
5. PECVD
6. Druhy reaktorů
3. Oxidy titanu
4. PECVD depozice TiOx vrstev
5. Atmosférické výboje

Plazma



slunce

sluneční vítr

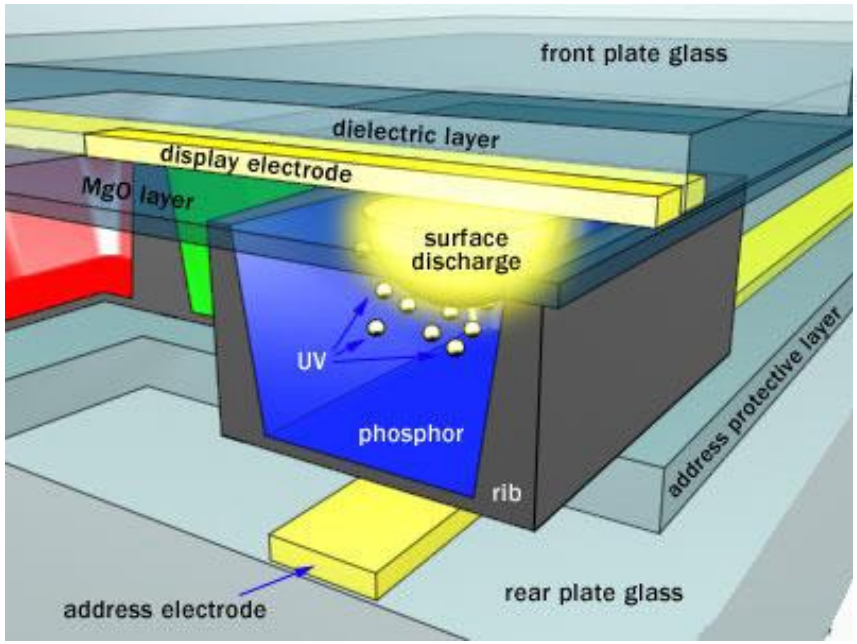


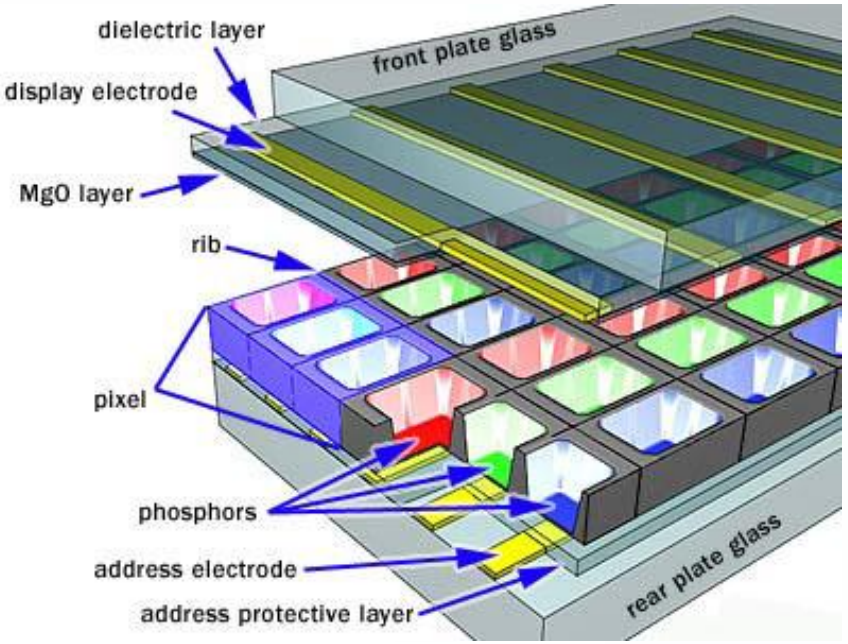
blesk

polární záře

Plazma

plazmový display



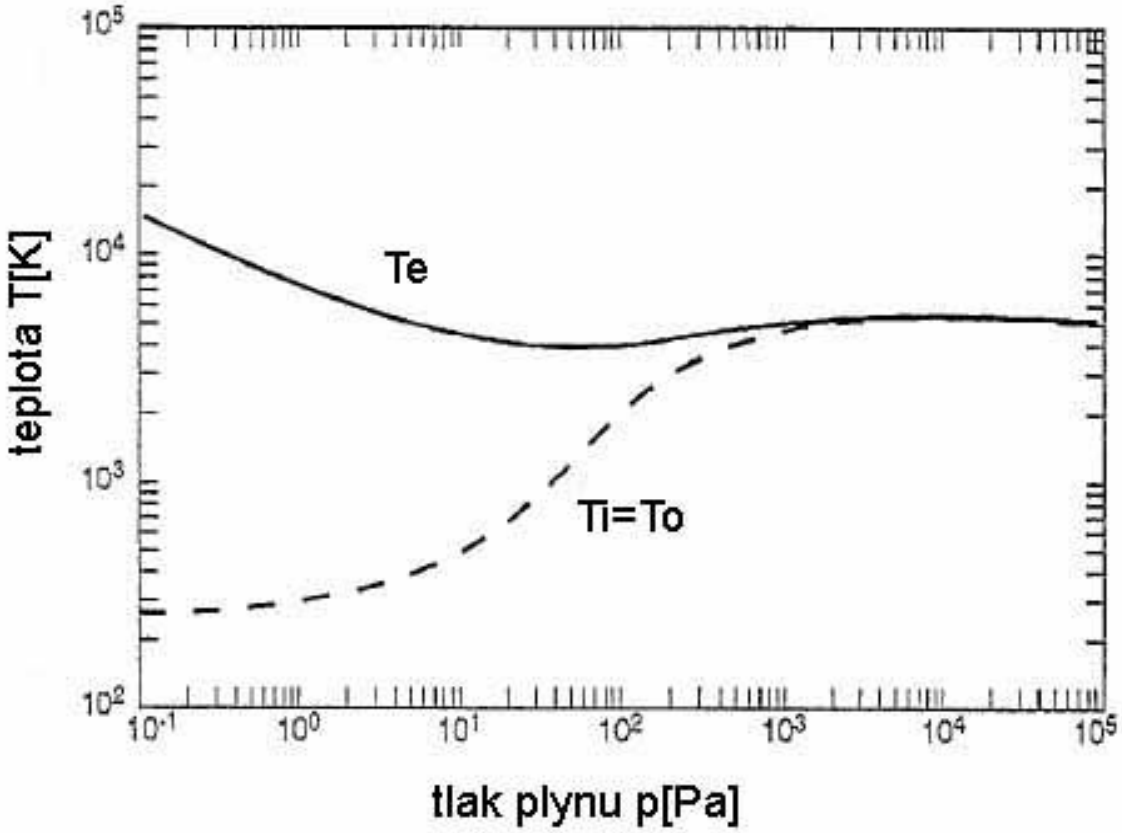


Plazma

neizotermická plazma – studená plazma

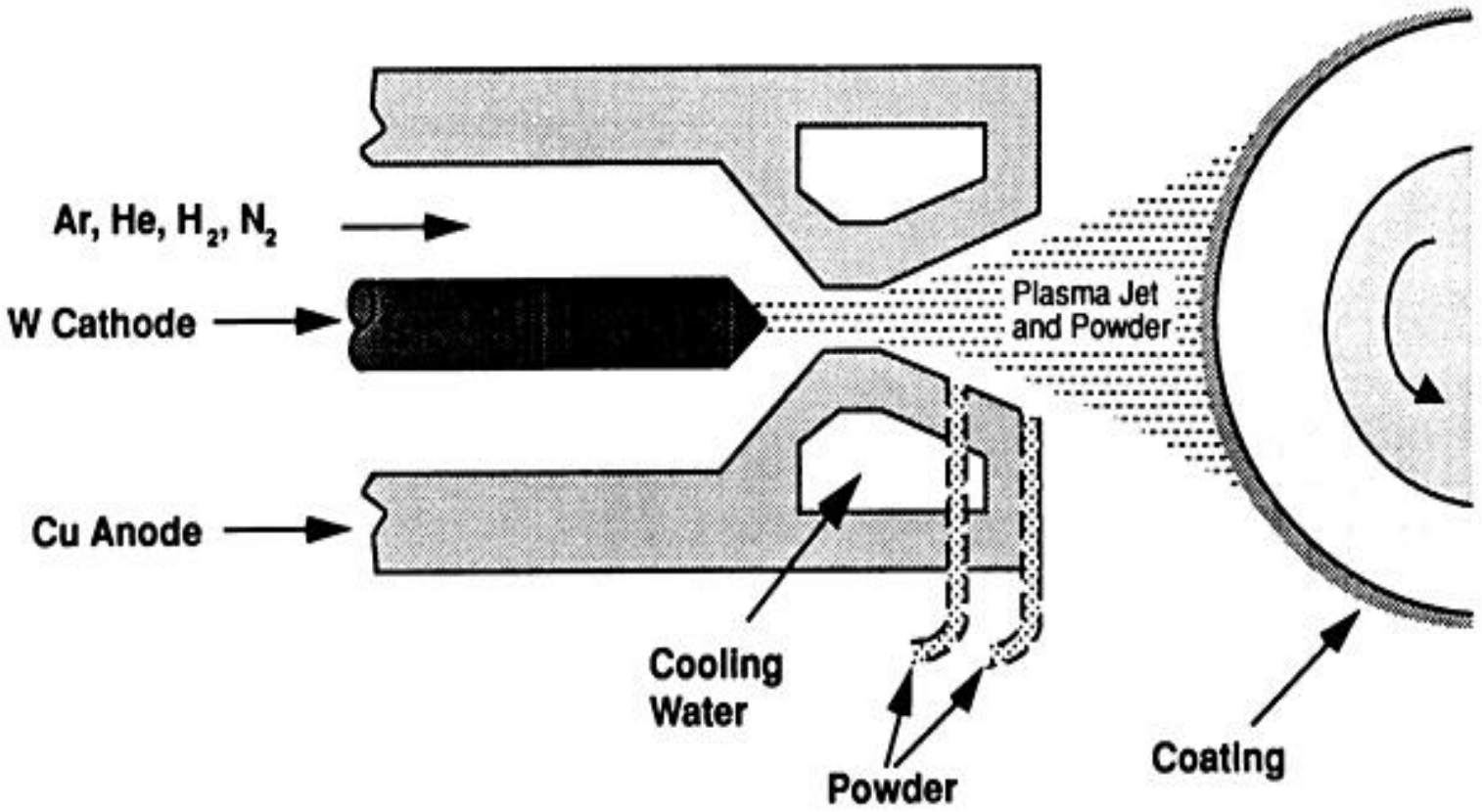
Ti a To – teplota iontů a neutrálních těžkých částic

Te – teplota elektronů



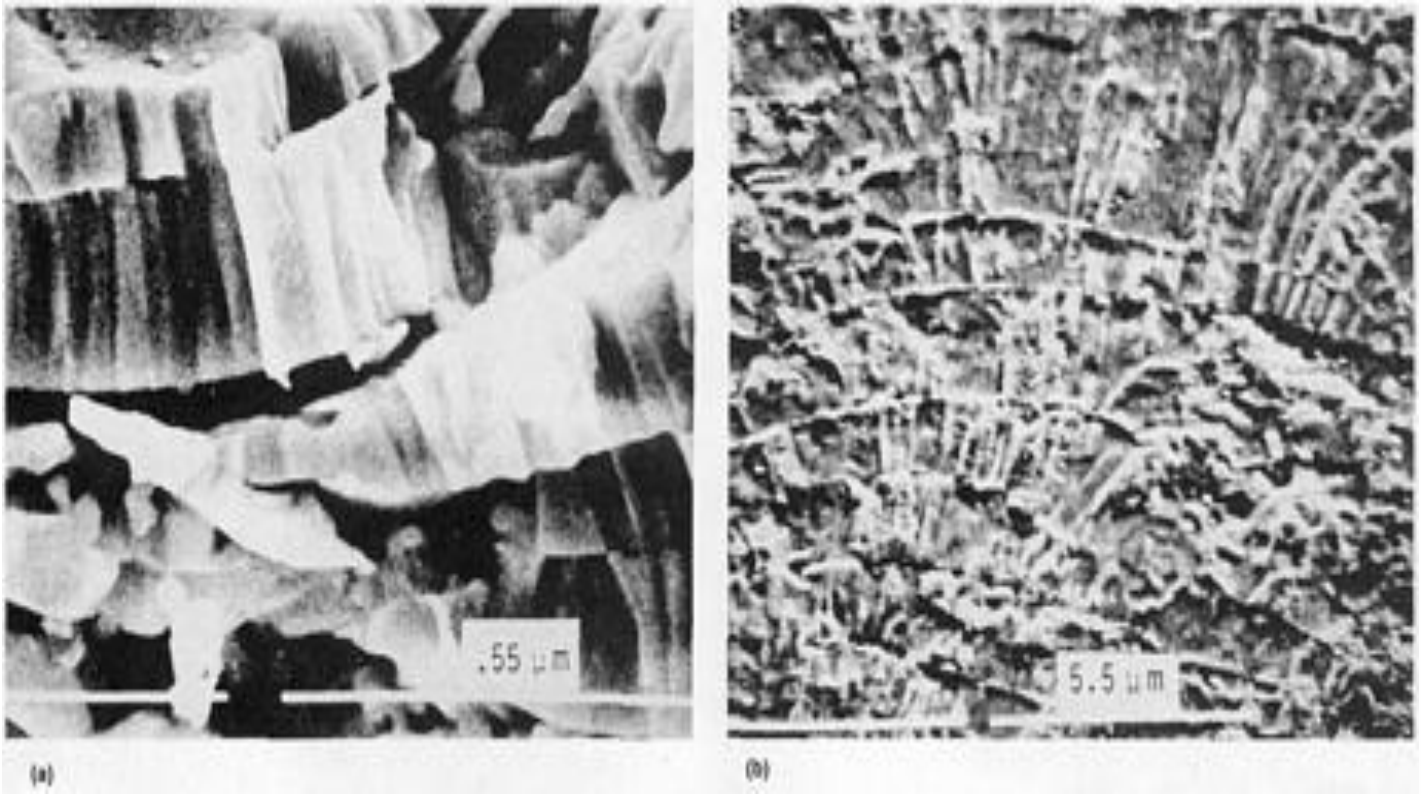
Plazmové stříkání

- Plazmové stříkání



Plazmové stříkání

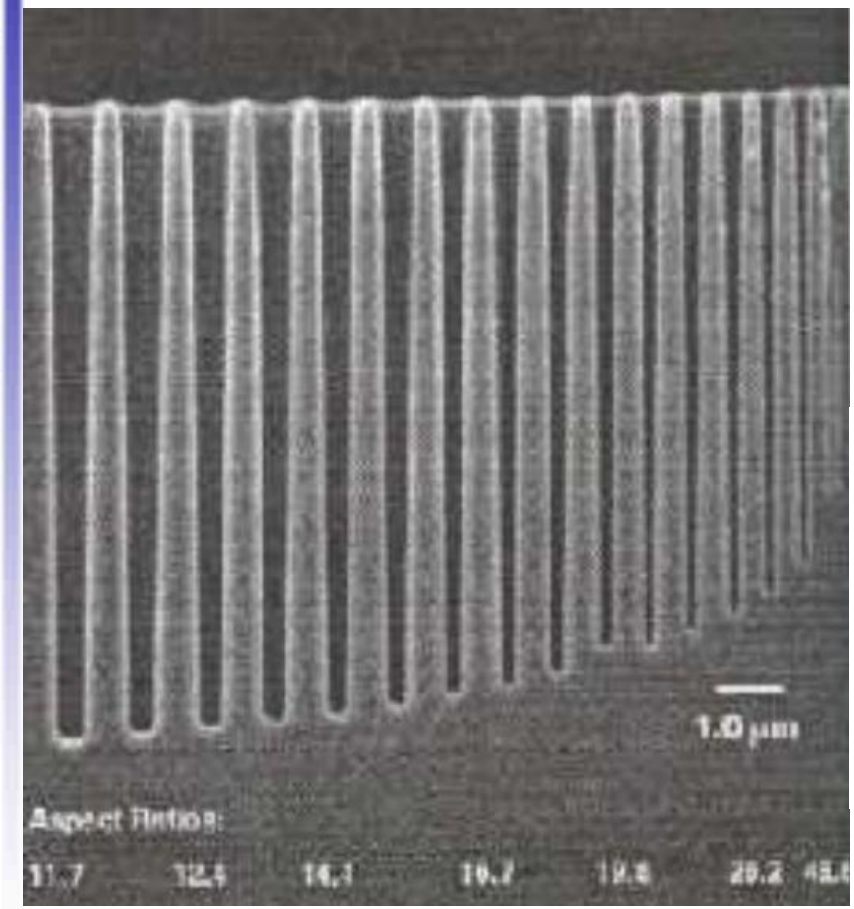
- neatomární růst



Plazmové leptání

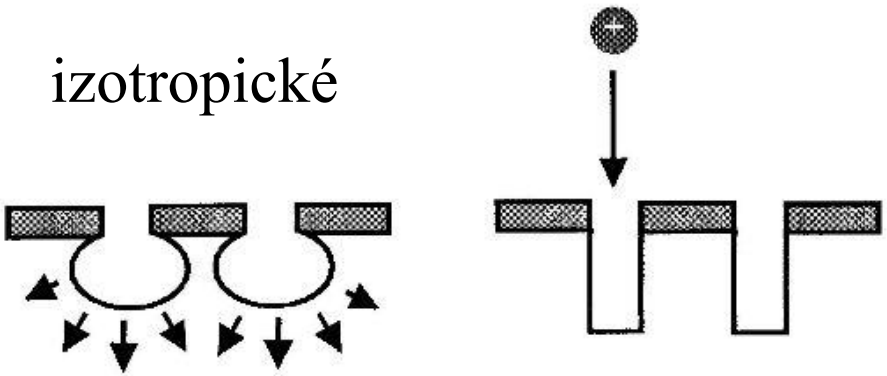
- povrchová reakce vedoucí k tvorbě těkavých sloučenin
- odprašování

$$Si + F = SiF_4$$

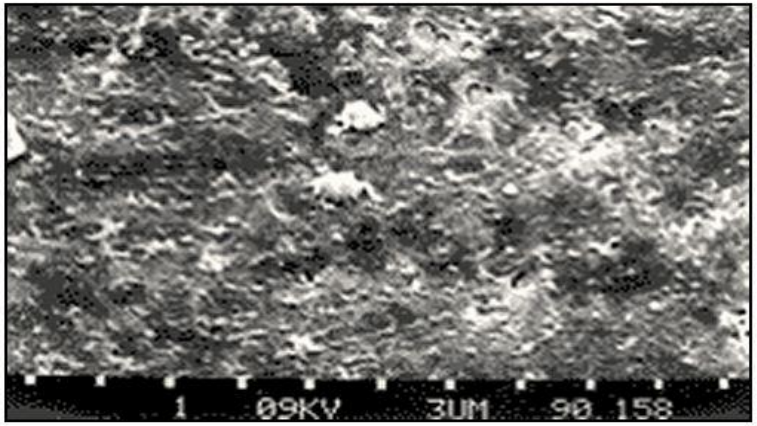


anizotropické

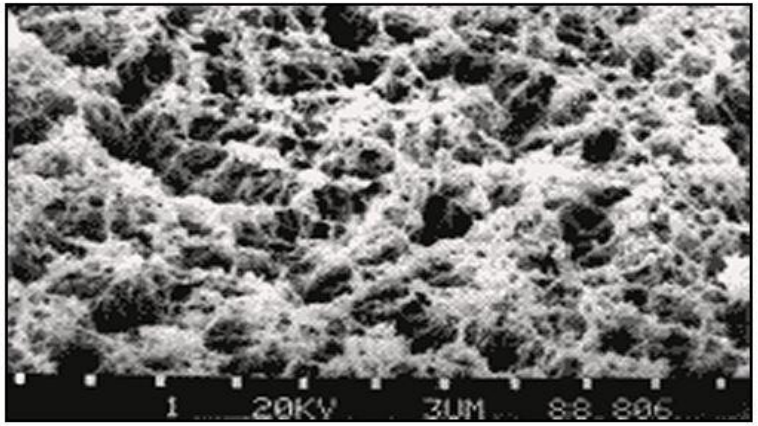
izotropické



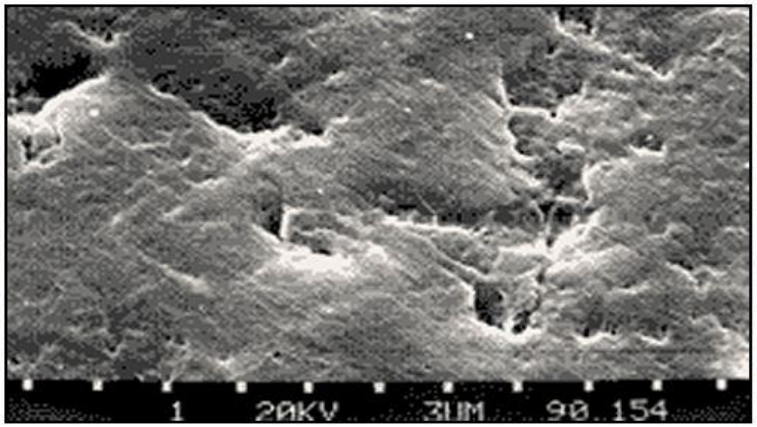
Plazmové leptání



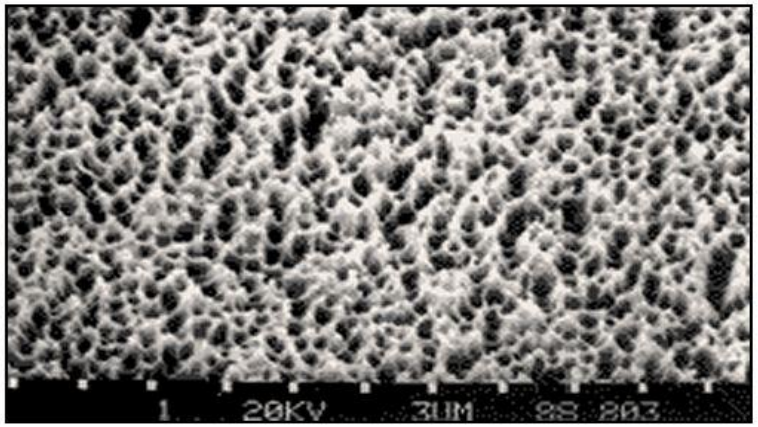
Příklad POM: Před působením plazmy



Po působení plazmy



Příklad PTFE: Před působením plazmy

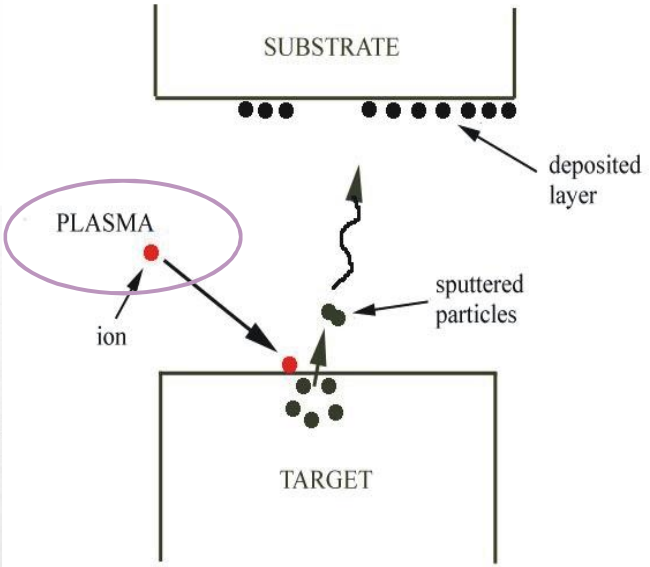


Po působení plazmy

http://www.plasma.de/cz/plasmatechnique/etching.html

PVD – fyzikální nanášení

- napařování
- naprašování
- magnetronové naprašování



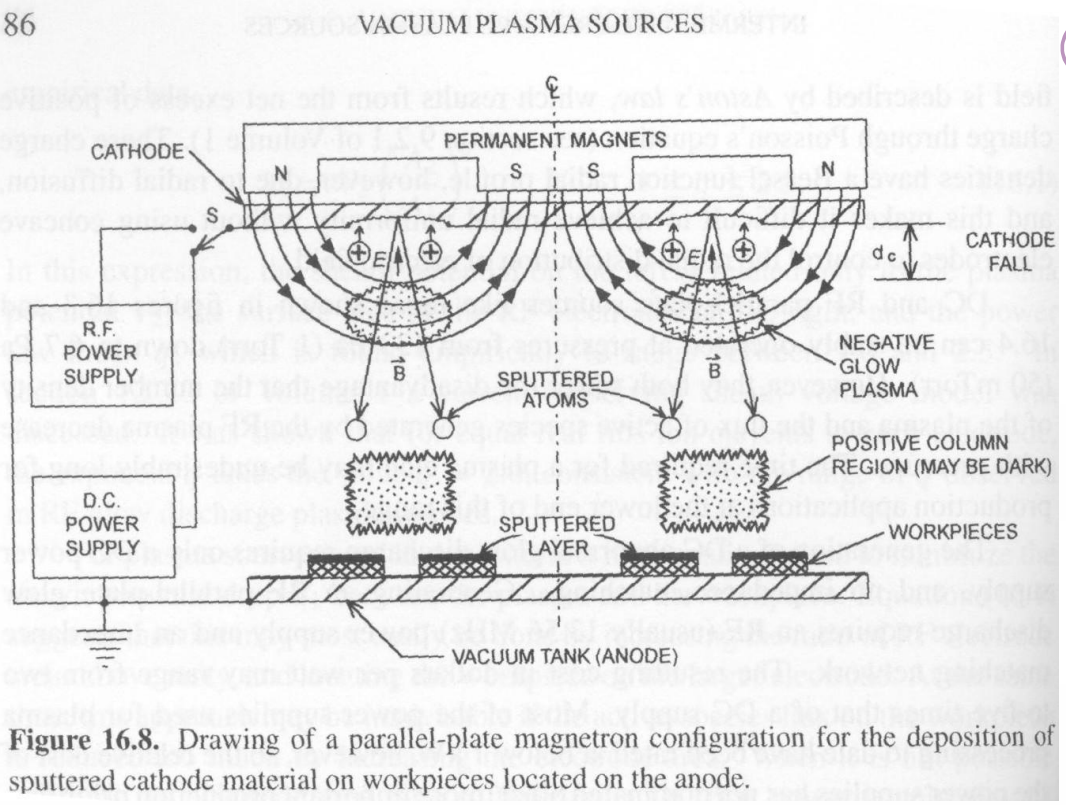
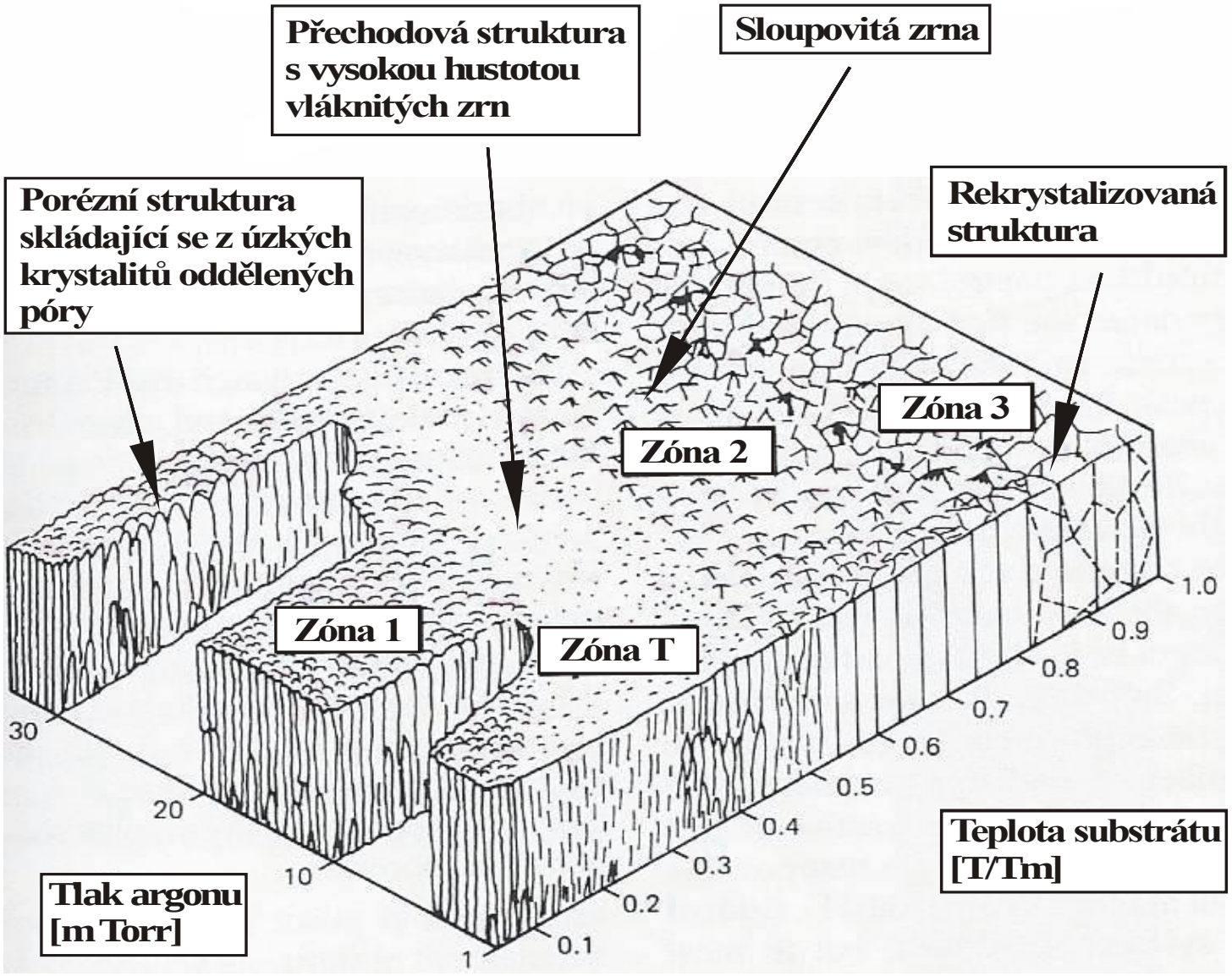


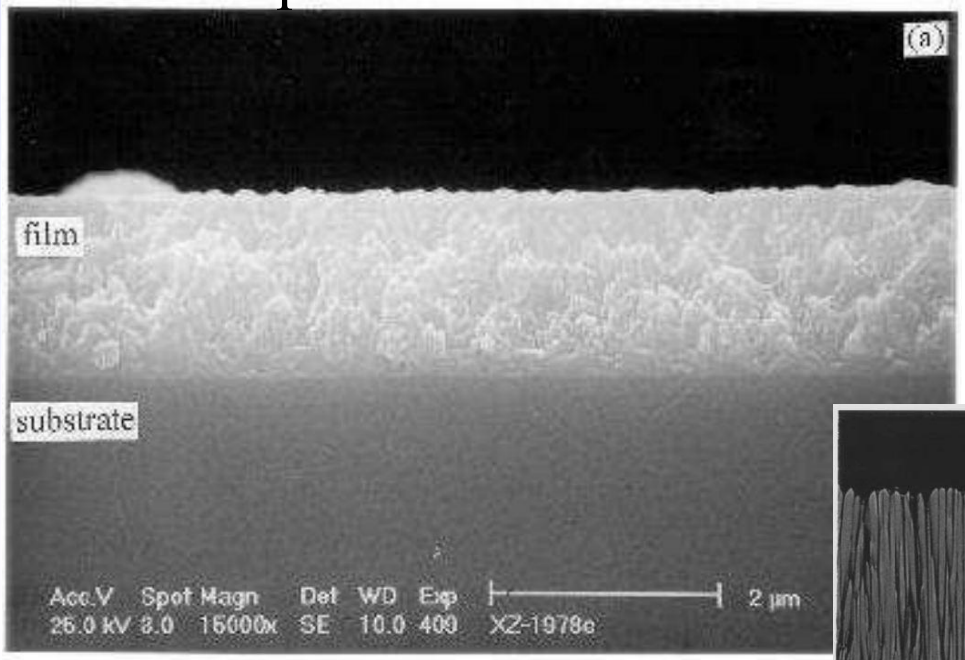
Figure 16.8. Drawing of a parallel-plate magnetron configuration for the deposition of sputtered cathode material on workpieces located on the anode.

Strukturní model

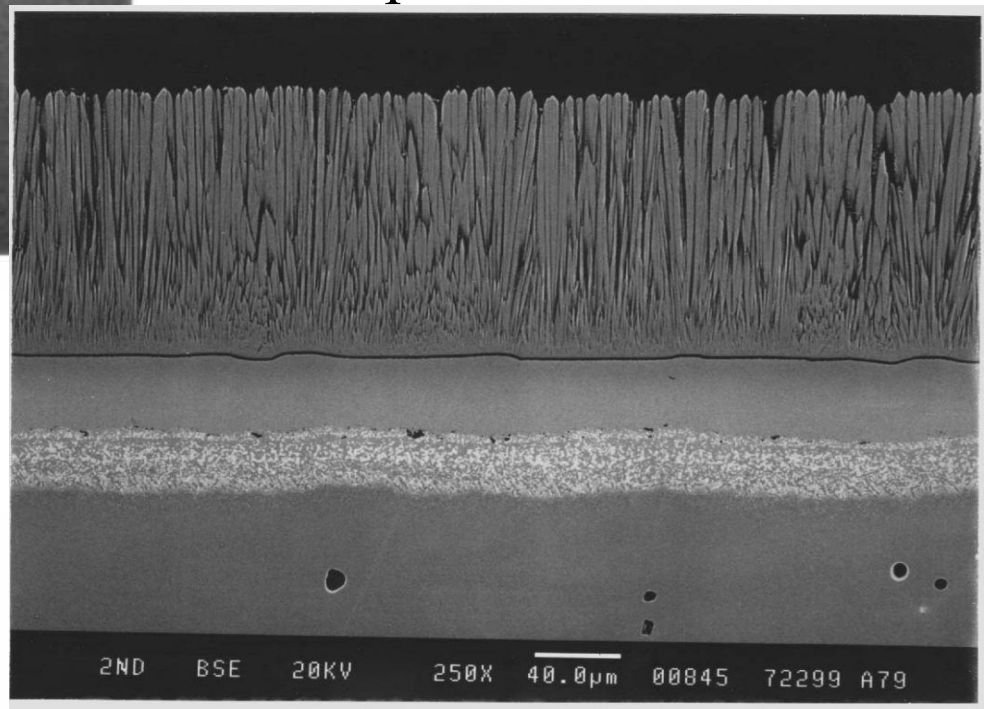


Strukturní model

kompaktní struktura



sloupcovitá struktura

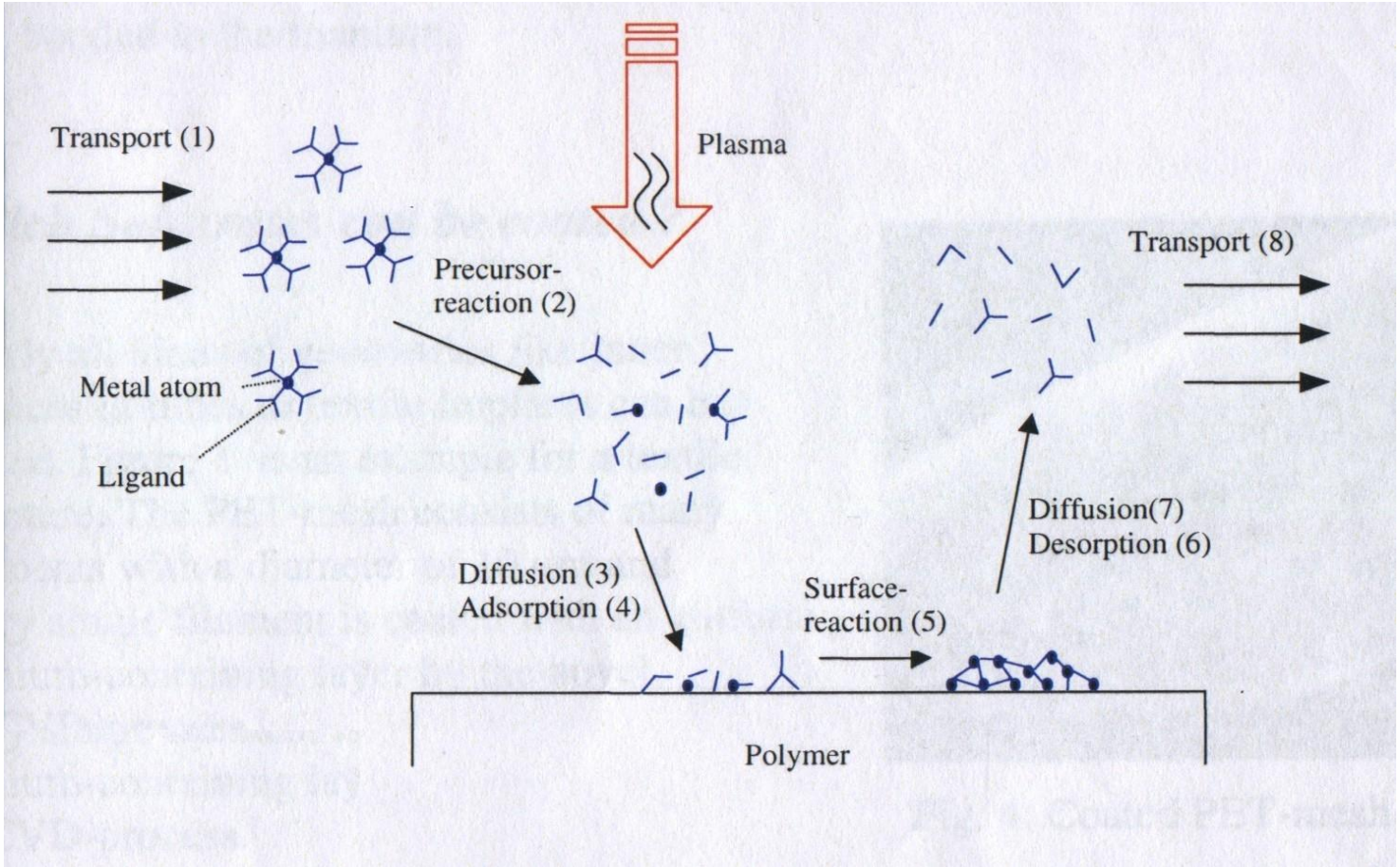


O.Zindulka, SHM s.r.o. Šumperk, www.shm-cz.cz

Povlakované nástroje

Plazmochemické zpracování povrchu - PECVD

- plazmová aktivace směsi plynů a par, snížení procesní teploty
- leptání, modifikace, depozice



Chemické reakce PECVD

Gas-phase reactions

(G1) Ga(CH3)3 →Ga(CH3)2 + CH3*
(G2) Ga(CH3)2 →GaCH3 + CH3*
(G3) CH3* + AsH3 →AsH2 + CH4
(G4) CH3* + H2 →CH4 + H*
(G5) H* + H* +M →H2 + M
(G6) CH3 + H* +M →CH2 + M
(G7) CH3* + CH3* →C2H6
(G8) GaCH3 + CH3* →GaCH2 + CH4
(G9) GaCH2 + H* →GaCH3
(G10) Ga(CH3)3 + CH3 →Ga(CH3)2CH2 + CH4
(G11) Ga(CH3)2CH2 + H* →AsH2 + Ga(CH3)3
(G12) Ga(CH3)2CH2 →Ga(CH3)2 + CH3*
(G13) Ga(CH3)CH2 →Ga(CH2) + CH3*
(G14) Ga(CH3)3 + H* →Ga(CH3)2 + CH4
(G15) Ga(CH3)2 + H* →Ga(CH3) + CH4
(G16) Ga(CH3)2 + CH3* →Ga(CH3) + CH4
(G17) Ga(CH3)CH2 + H* →Ga(CH3)2

trimethyl galium
arsen
výsledek GaAs

Surface reactions

(S1) H* + *S*G →HG*
(S2) H* + *S*A →HA*
(S3) CH3 + *S*G ↔ (CH3)G*
(S4) CH3 + *S*A ↔ (CH3)A*
(S5) GaCH3 + *S*G ↔CH3*
(S6) Ga(CH3)2 + *S*G →GaCH3* + CH3*
(S7) Ga(CH3)3 + *S*G →GaCH3* + 2CH3*
(S8) GaCH2 + *S*G + *S*A →GaC + *H*2
(S9) Ga(CH3)CH2 + *S*G + *S*A →GaC + CH3* + H2
(S10) Ga(CH3)2CH2 + *S*G + *S*A →GaC + 2CH3* + H2
(S11) AsH + *S*A ↔AsH*
(S12) AsH2 + *S*A →AsH* + H*
(S13) AsH3 + *S*A →AsH* + H2
(S14) CH3* + HG* →CH4 + *S*G
(S15) CH3* + HA* →CH4 + *S*A
(S16) H* + (CH)G* →CH4 + *S*G
(S17) H* + (CH)A* →CH4 + *S*A
(S18) HG* + (CH)A* →CH4 + *S*A + *S*G
(S19) HA* + (CH)G* →CH4 + *S*A + *S*G
(S20) HA* + HG* →H2 + *S*A + *S*G
(S21) (CH3)A* + (CH3)A* →C2H6 + *S*A + *S*G
(S22) GaCH3* + AsH* →GaAs + CH4 + *S*A + *S*G
(S23) AsH* + AsH* →As2 + H2 + 2*S*A
(S24) CH3* + AsHG* →As* + CH4
(S25) As* + As* →As2 + CH4
(S26) GaCH3* + As* →GaAs + CH3* + *S*G + *S*A

Zařízení pro kombinovaný proces

Procesní čas cca 35sec

Leybold Optics GmbH

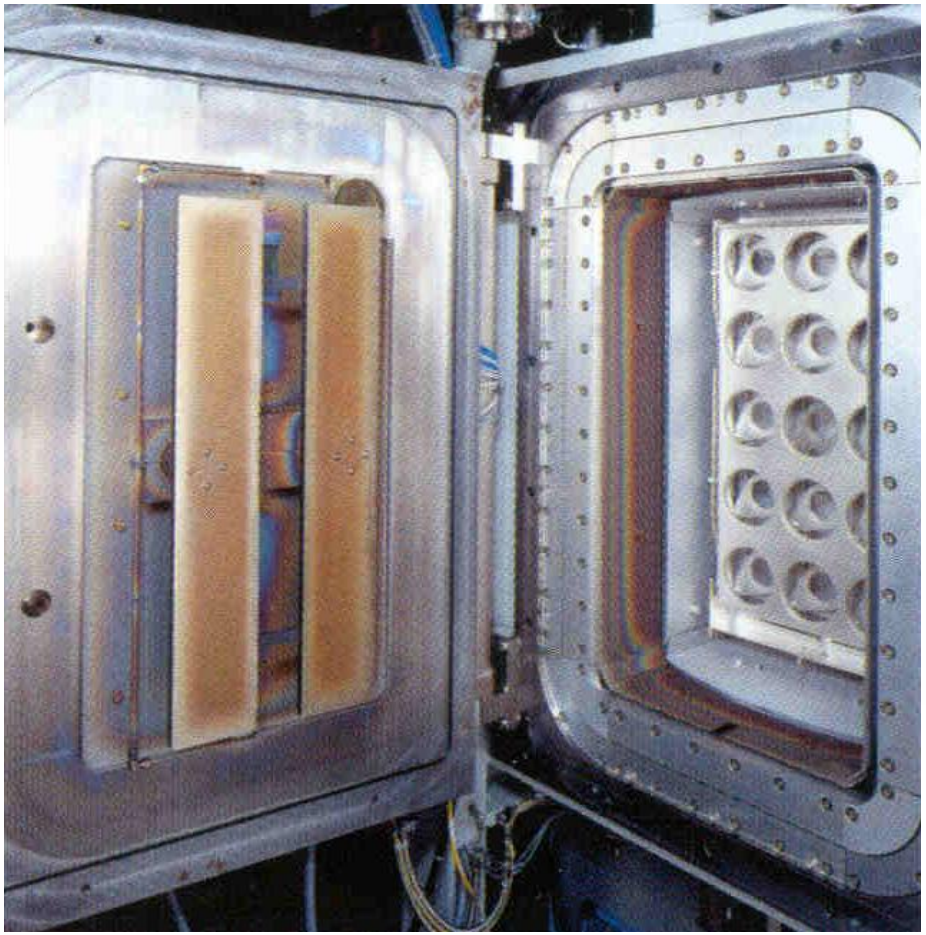
DynaMet 4V

1. předúprava – povrchová modifikace a polymerizace

2. pokovení - PVD

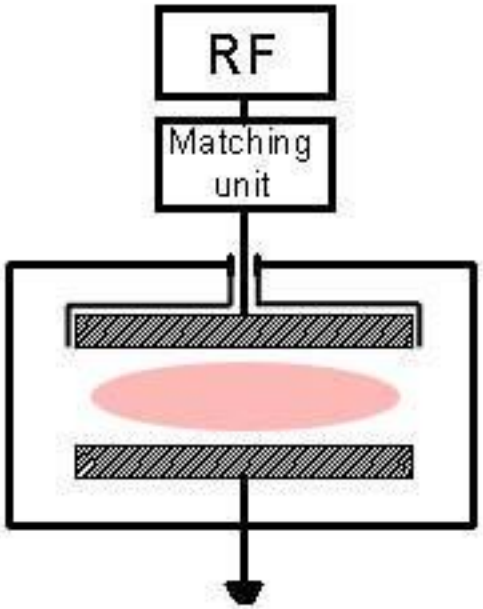
3. ochranná vrstva - PECVD

Zařízení pro kombinovaný proces

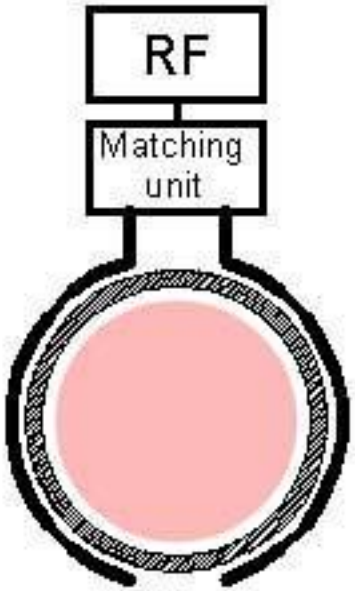


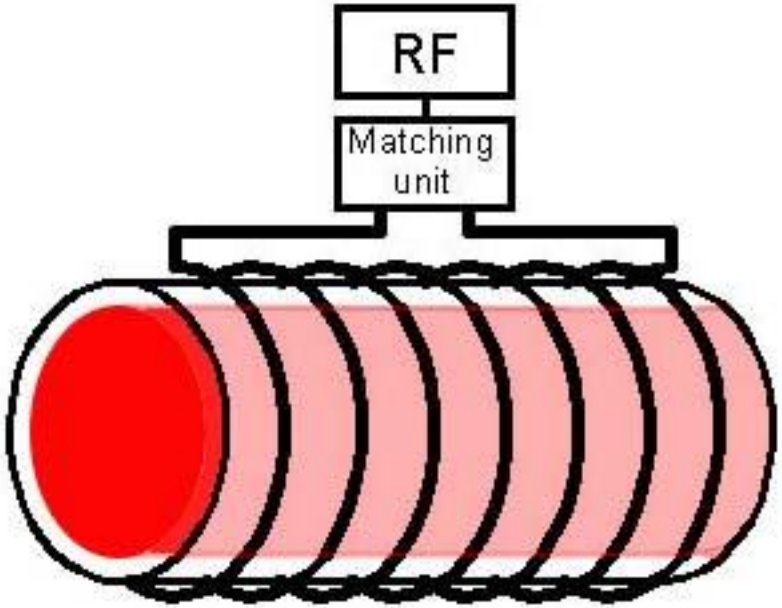
RF reaktory

Kapacitně vázaný výboj

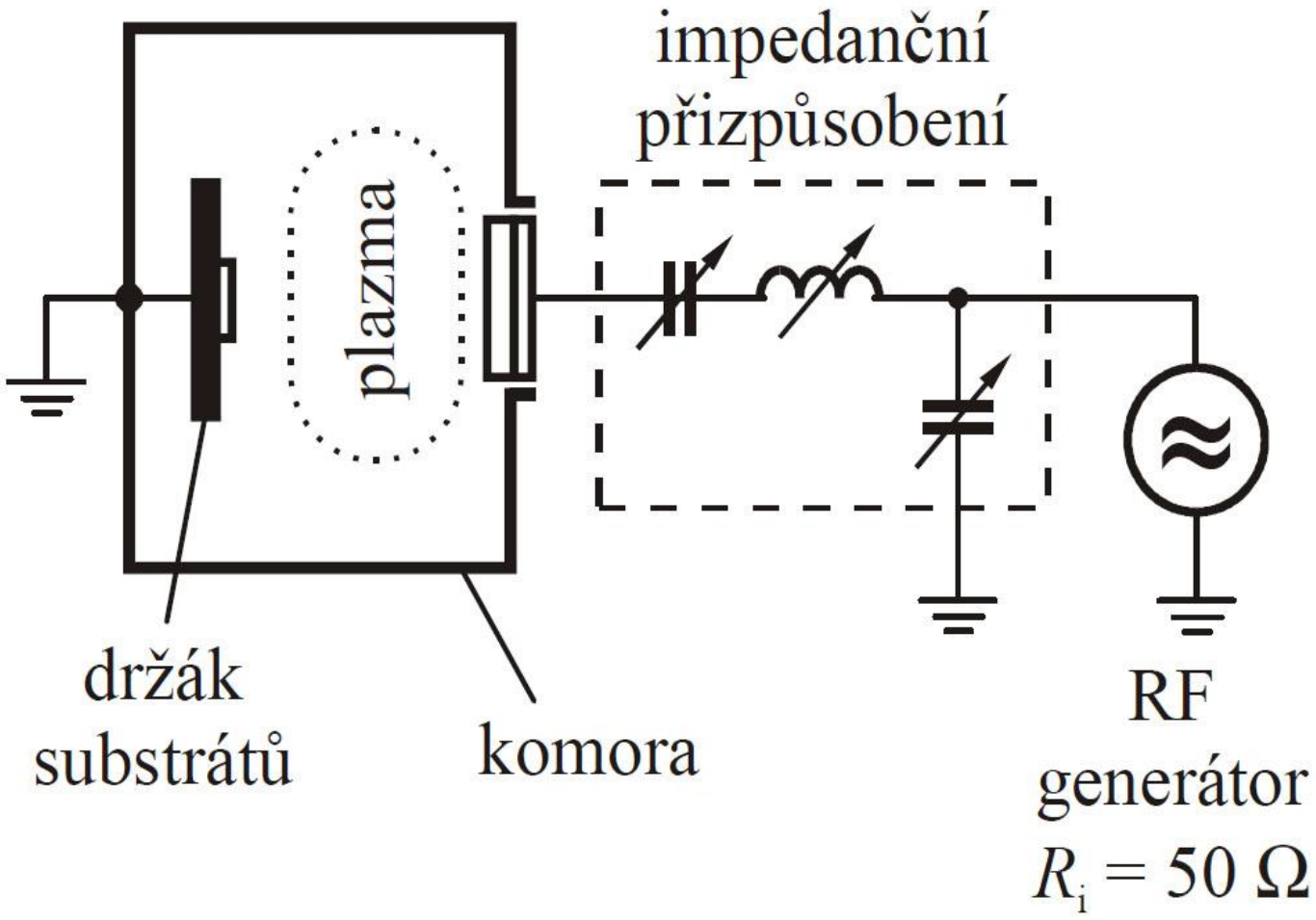


Indukčně vázaný výboj





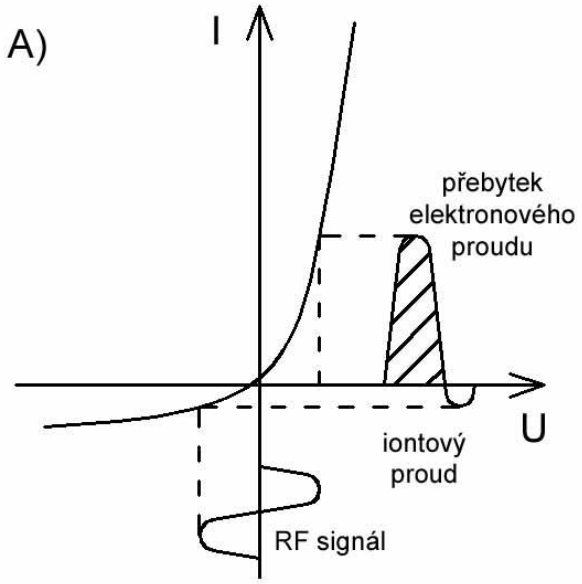
RF reaktory

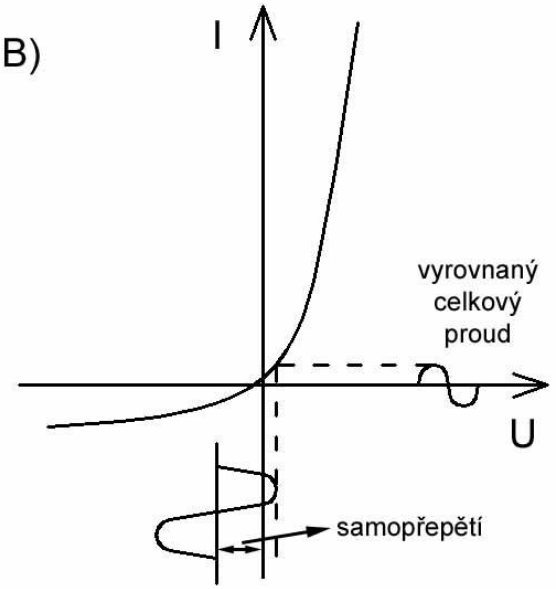

impedanční
přizpůsobení
plazma
držák
substrátů
komora
RF
generátor
$R_i = 50\ \Omega$

Self-bias

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}}$$ plazmová elektronová frekvence ~ GHz

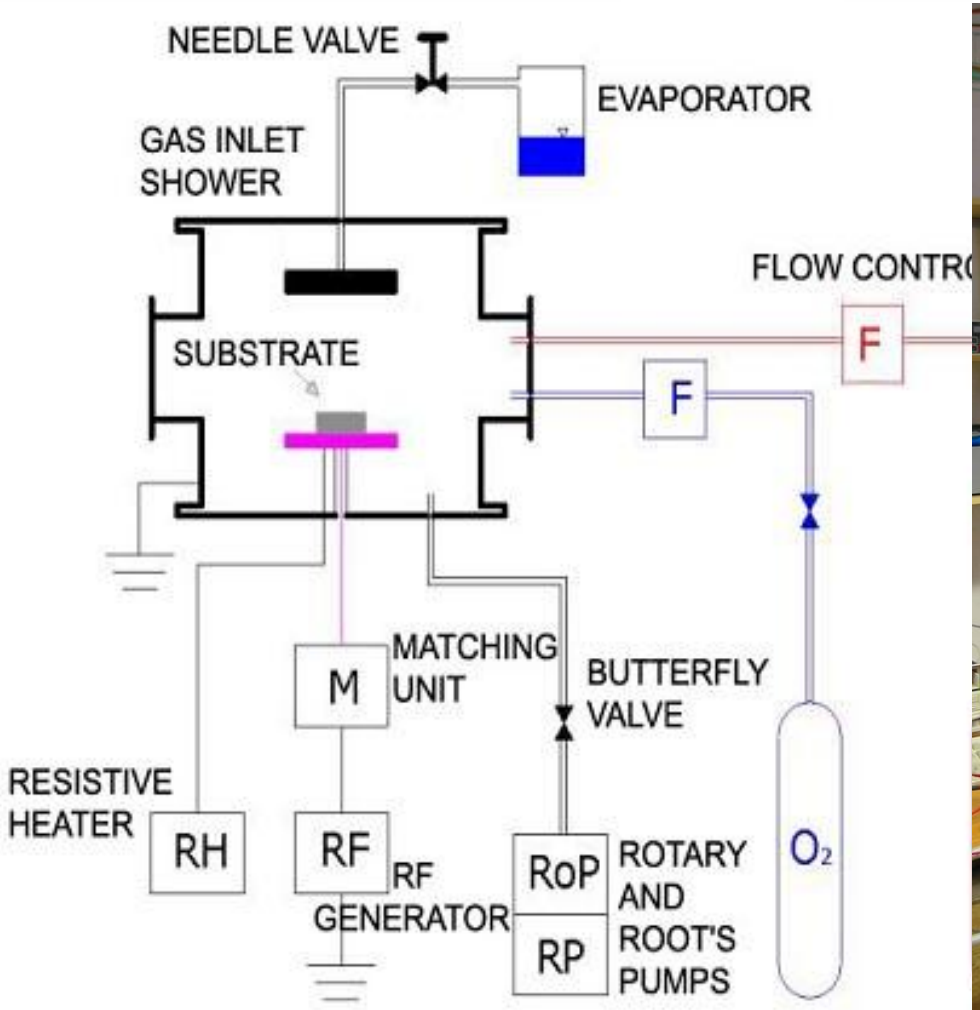
$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 M_i}}$$ plazmová iontová frekvence ~ 100 kHz



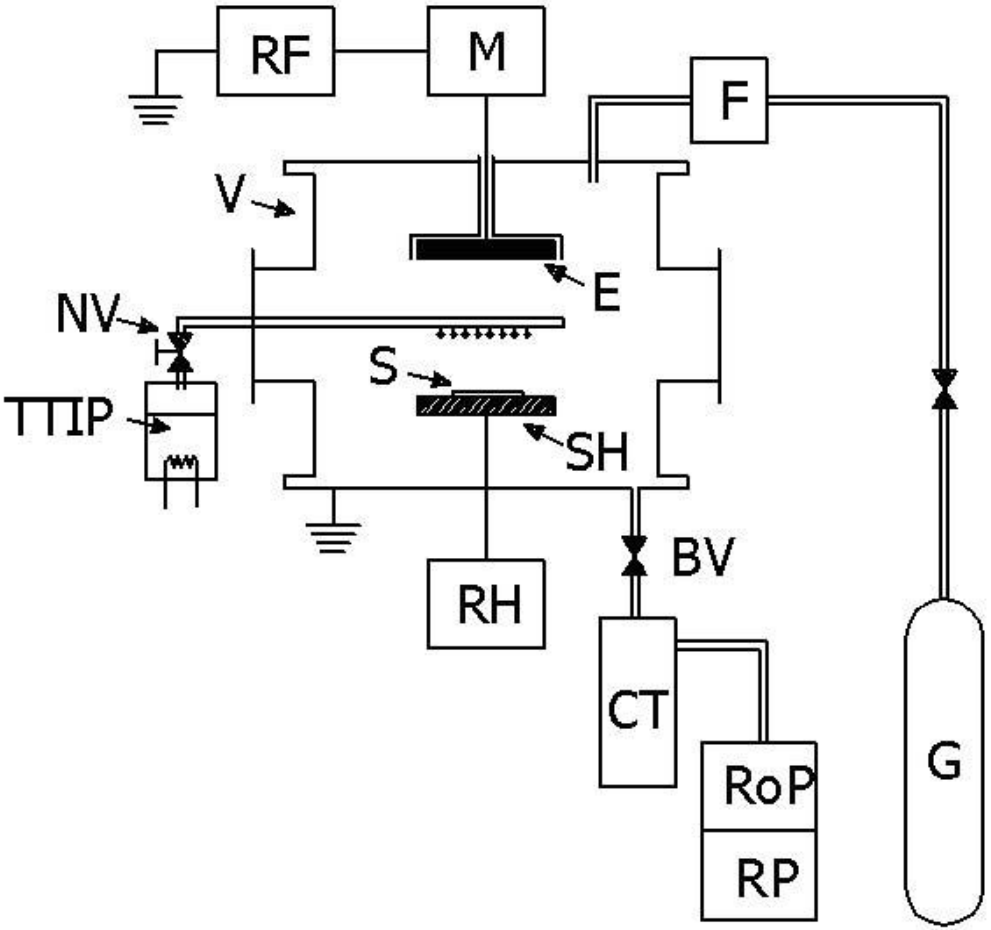


$$\frac{U_A}{U_B} = \left(\frac{S_B}{S_A}\right)^4$$

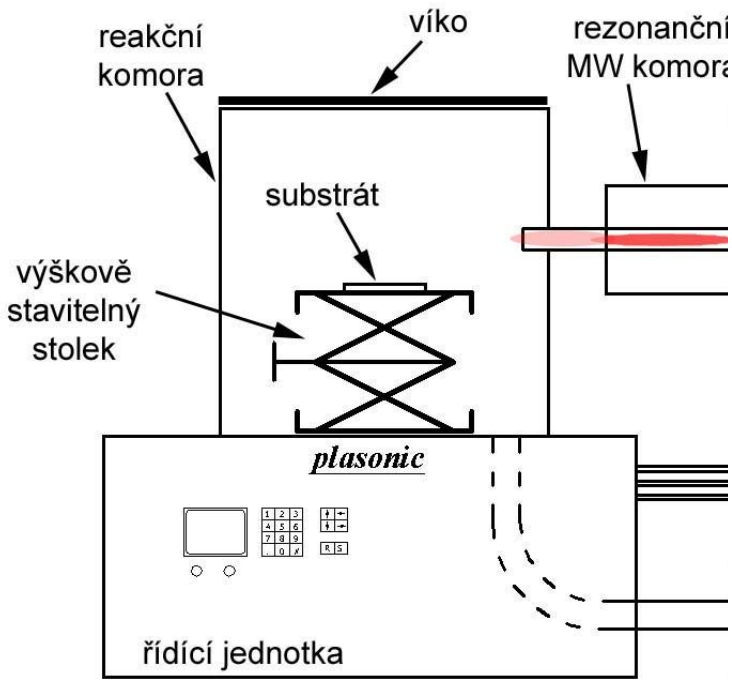
Depoziční zařízení
- depozice na napájené elektrodě

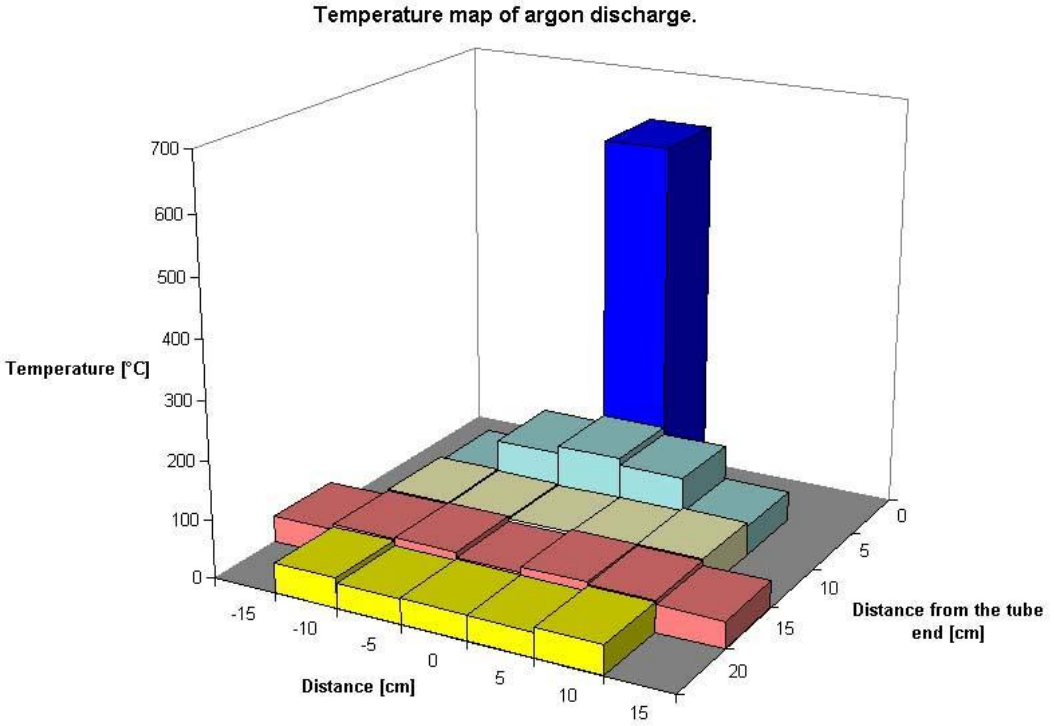


Depoziční aparatura
- depozice na uzemněné elektrodě



MW reaktory


reakční komora
víko
rezonanční MW komora
substrát
výškově stavitelný stolek
plasonic
řídící jednotka


Temperature map of argon discharge.
Temperature [°C]
700
600
500
400
300
200
100
0
-15
-10
-5
0
5
10
15
Distance [cm]
0
5
10
15
20
Distance from the tube end [cm]

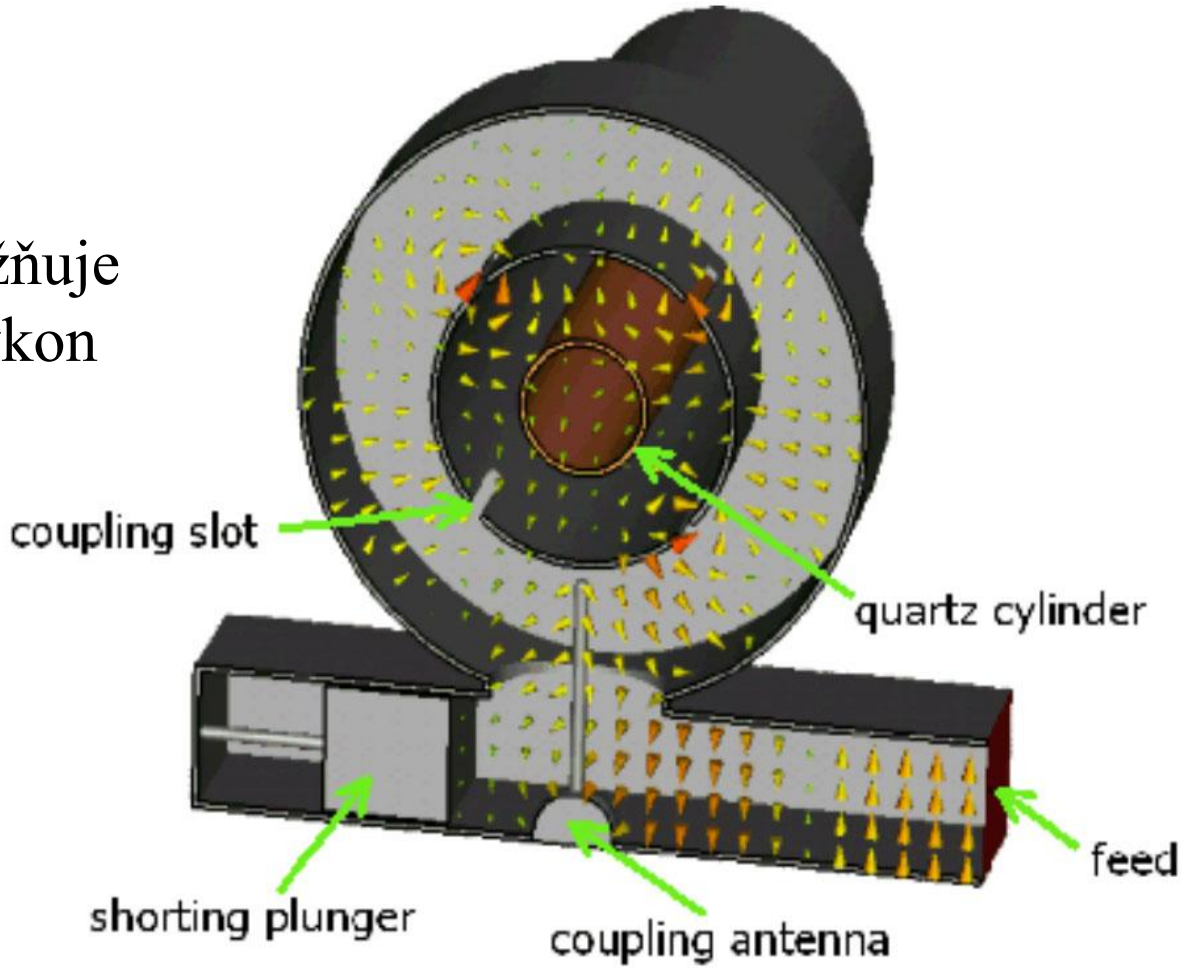
MW reaktory

Slan 1

MW reaktory

mikrovlnný rezonátor SLAN I

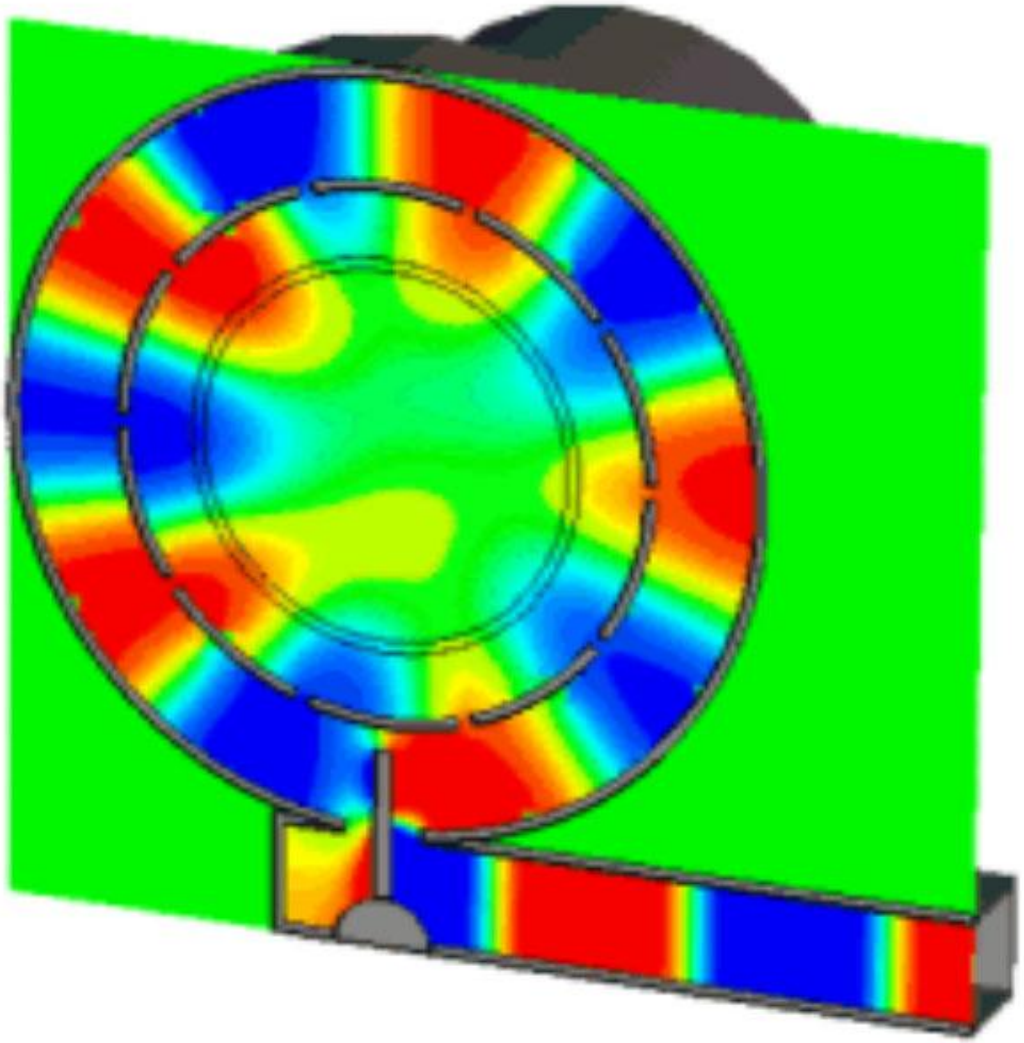
pohyb zkratu umožňuje
ladit přenesený výkon



http://www.cst.com/Content/Applications/Article/Microwave+Plasma+Sources

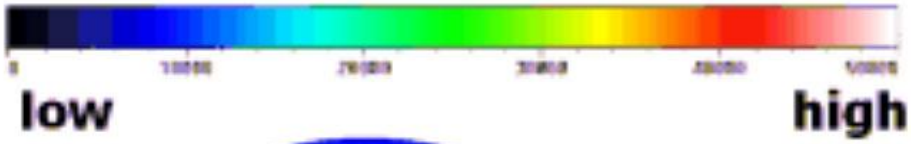
MW reaktory

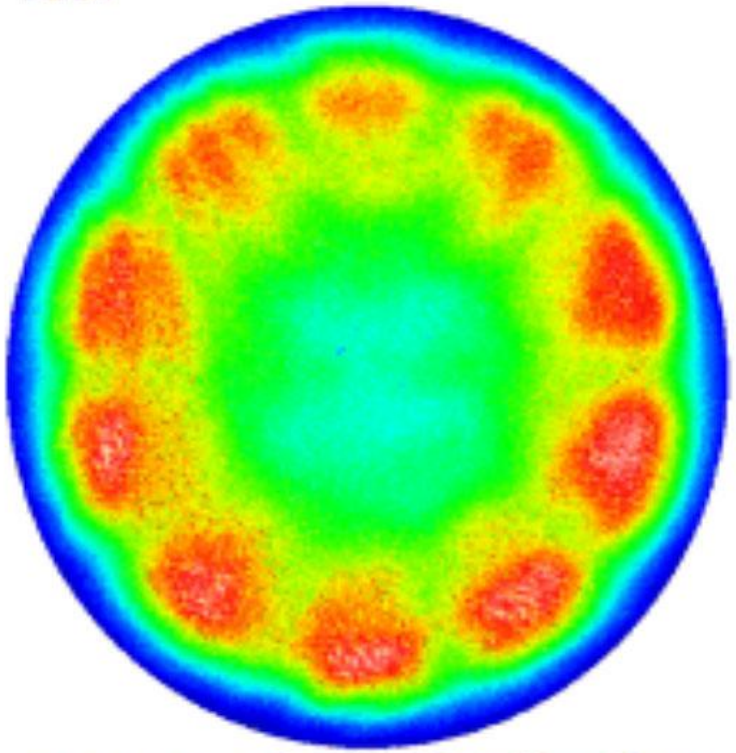
rozložení energie v rezonátoru



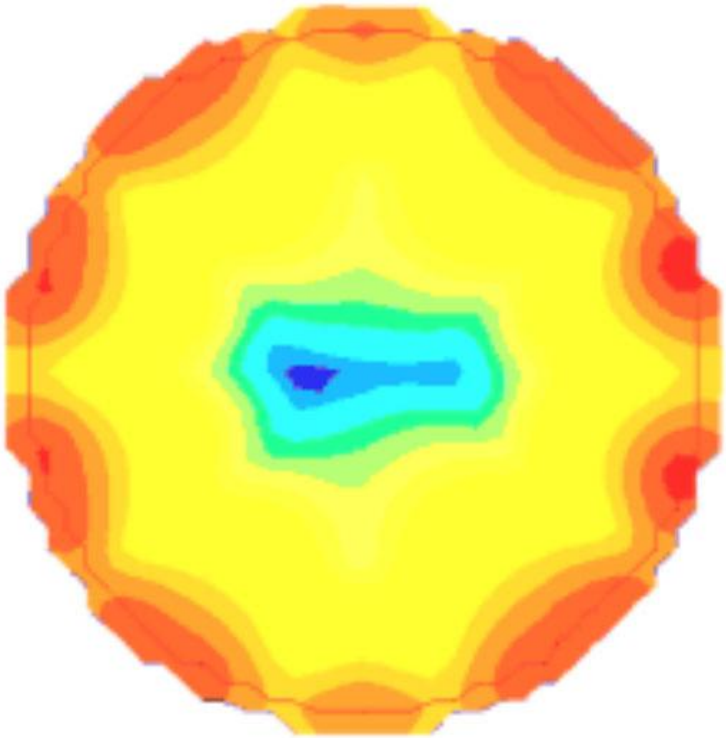
MW reaktory

distribuce aktivních částic a elektrického pole





measured O* distribution

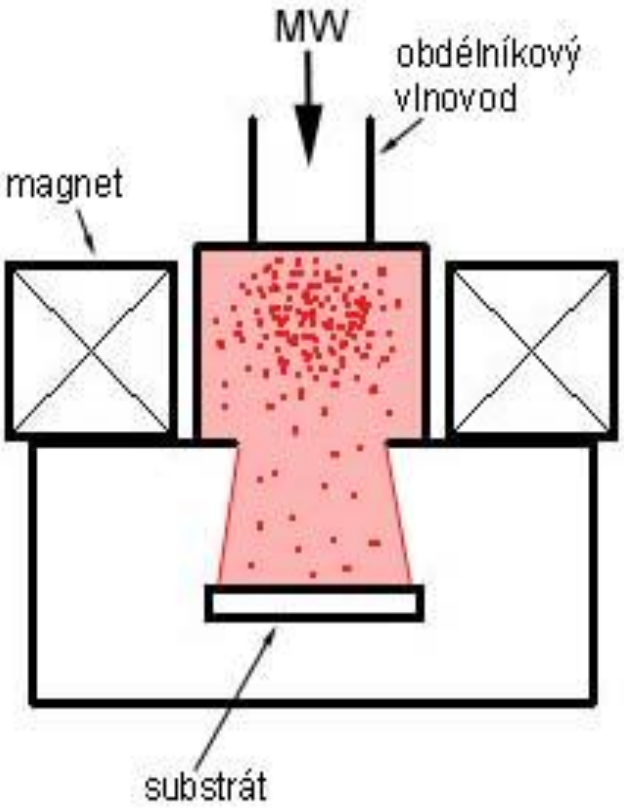


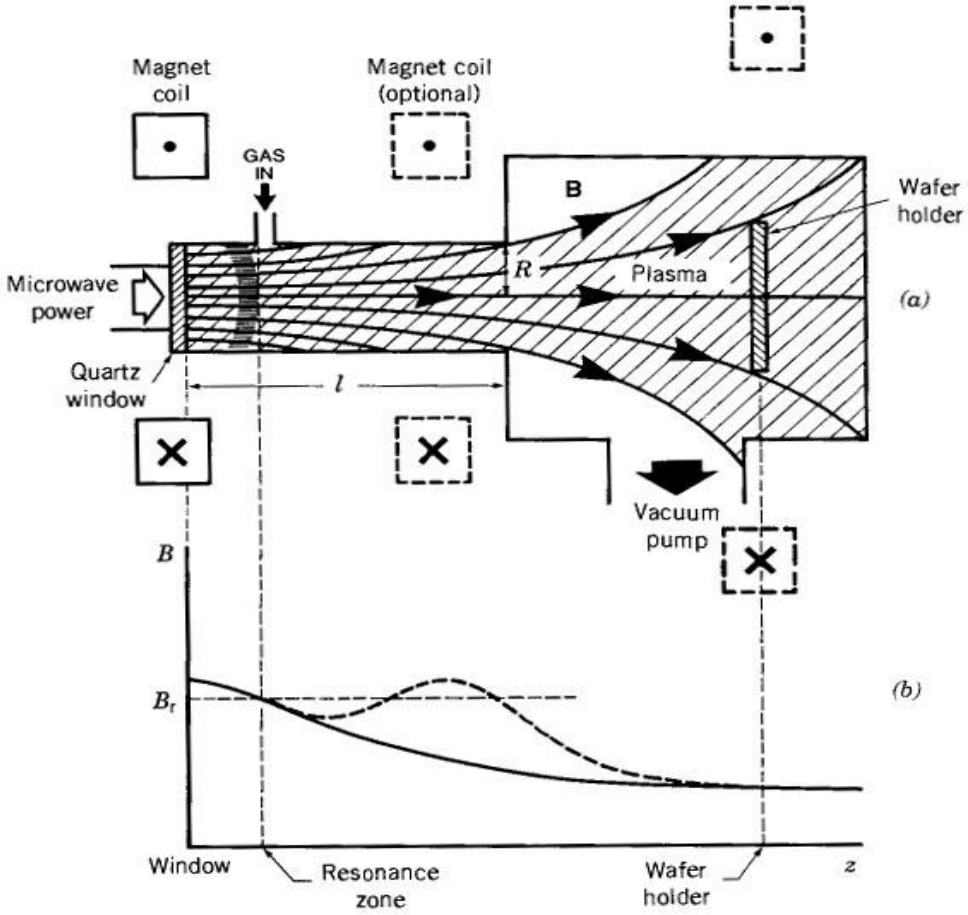
corresponding calculation of electric field

ECR-MW reaktor

ECR (Electron Cyclotron Resonance) – zvýšení hustoty plazmatu

$$\omega_{cc} = \frac{e \cdot B}{m_e}$$





Oxidy titanu

- plnivo barev -> pigment pro kosmetiku, potravinářský a automobilový průmysl, …
- optika –> antireflexní vrstvy
- elektronika -> dielektrické vrstvy, fotovodivé vrstvy, senzory, solární články
- fotokatalytické materiály
- strojírenství -> třecí vrstvy, antikorozní vrstvy

Oxidy titanu

1) Rutil

- tetragonální mřížka, hustota 4,23 g.cm^{-3}

- vysokoteplotní modifikace TiO_2

2) Anatas

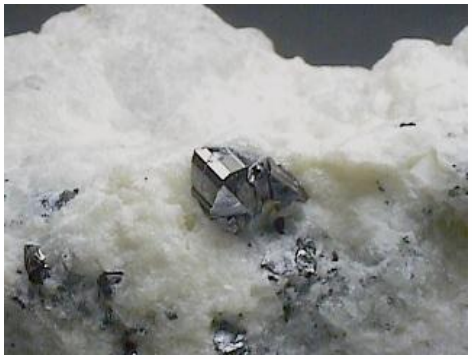
- tetragonální mřížka, hustota 3,8 – 4 g.cm^{-3}

- nízkoteplotní modifikace TiO_2

3) Brookit

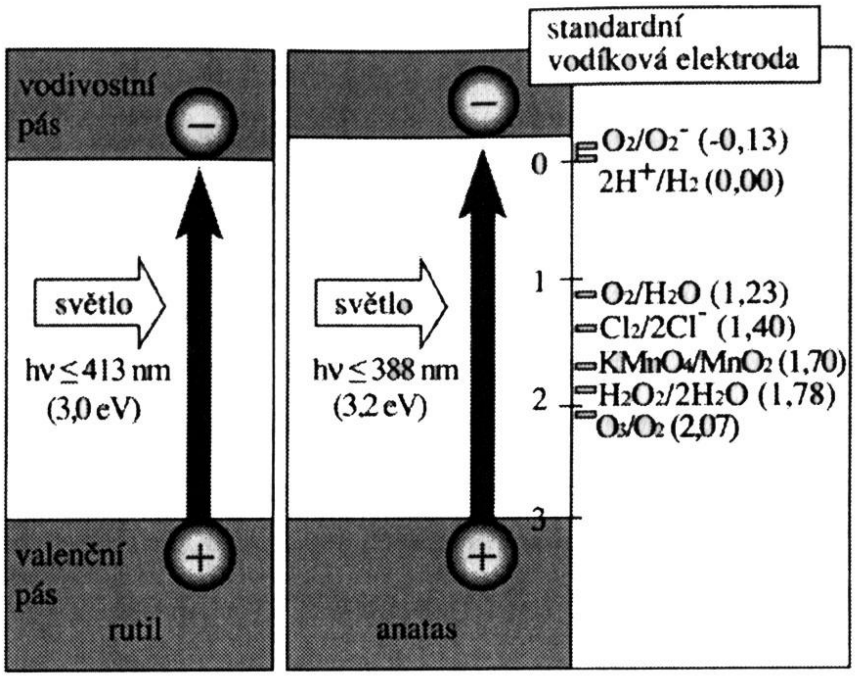
- rombická mřížka, hustota 4,14 g.cm^{-3}

- přechodová struktura



Fotokatalýza

Schopnost rozkládat organické a jiné látky při osvětlení UV zářením



$H_2 + 2\ h^+ \rightarrow 2\ H^+$

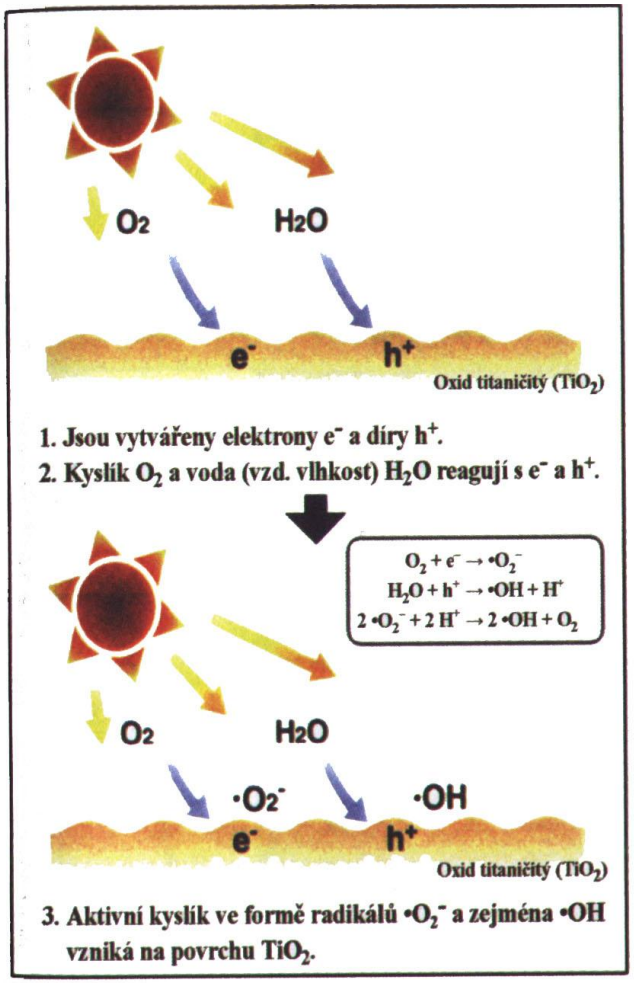
$2\ H_2O + 2\ H^+ + 2\ h^+ \rightarrow 2\ H_2O_2$

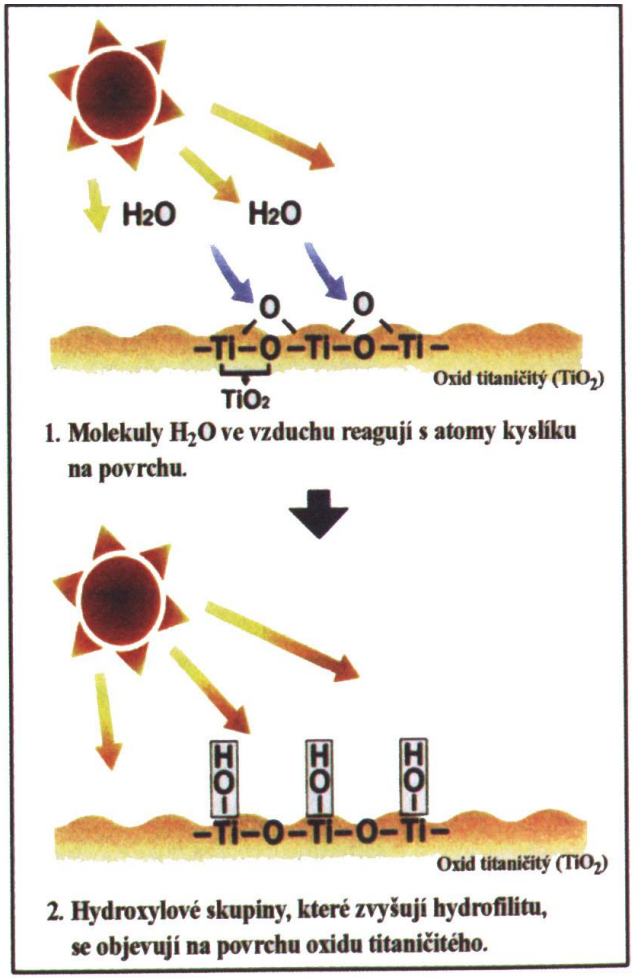
$OH^- + h^+ \rightarrow OH^\cdot$

3.2 eV (anatase) ≈ λ = 388 nm
3.0 eV (rutile) ≈ λ = 414 nm

A. Fujishima, K Hasimoto, T, Watanabe, TiO2 fotokatalýza, základy a aplikace, Silikátový svaz, 2002

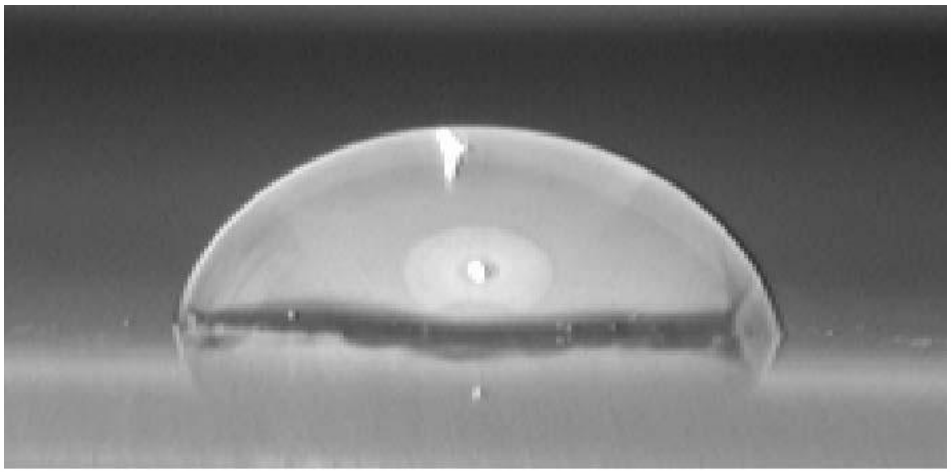
Fotokatalýza + hydrofilita



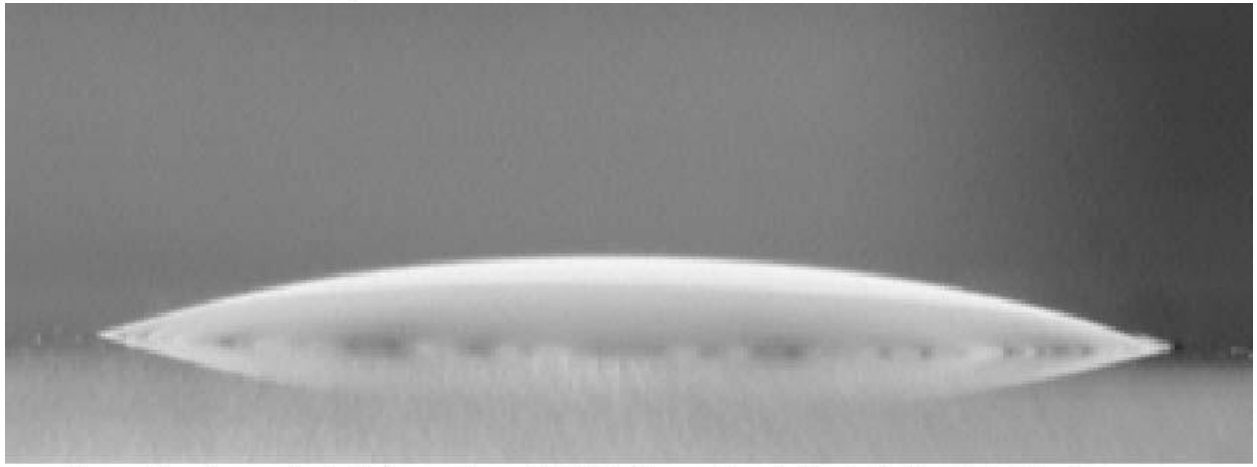


A. Fujishima, K Hasimoto, T, Watanabe, TiO2 fotokatalýza, základy a aplikace, Silikátový svaz, 2002

Indukovaná hydrofilita

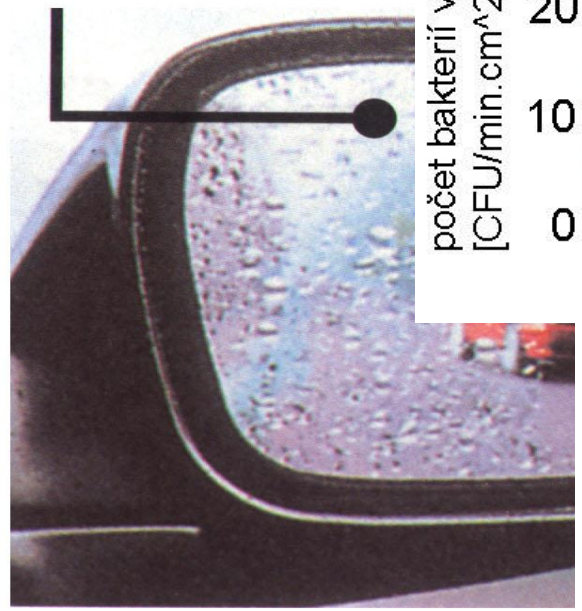


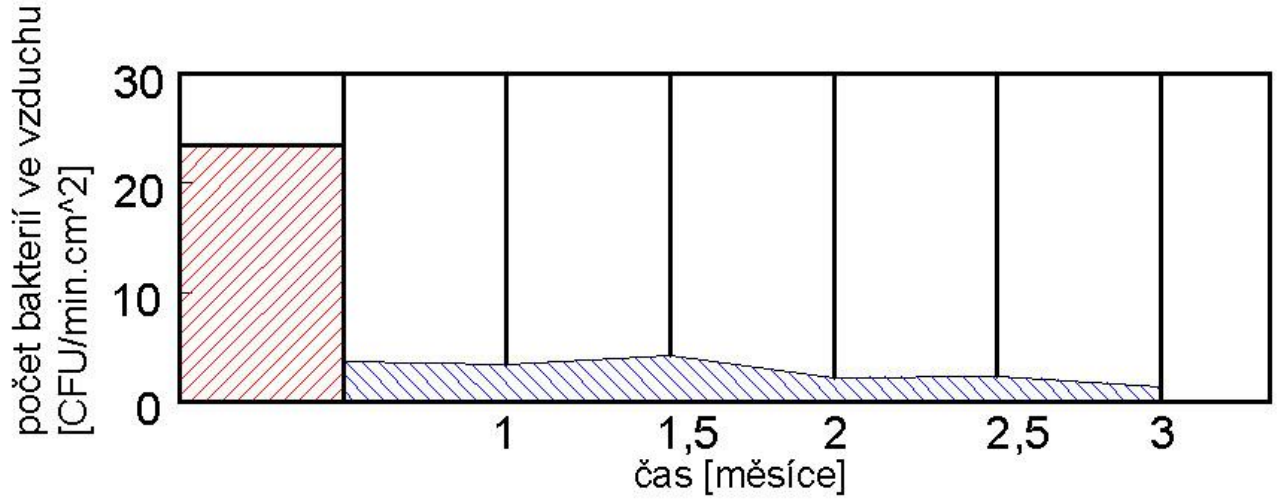
depozice bez předpětí, teplota 450°C, kontaktní úhel 68°, bez UV

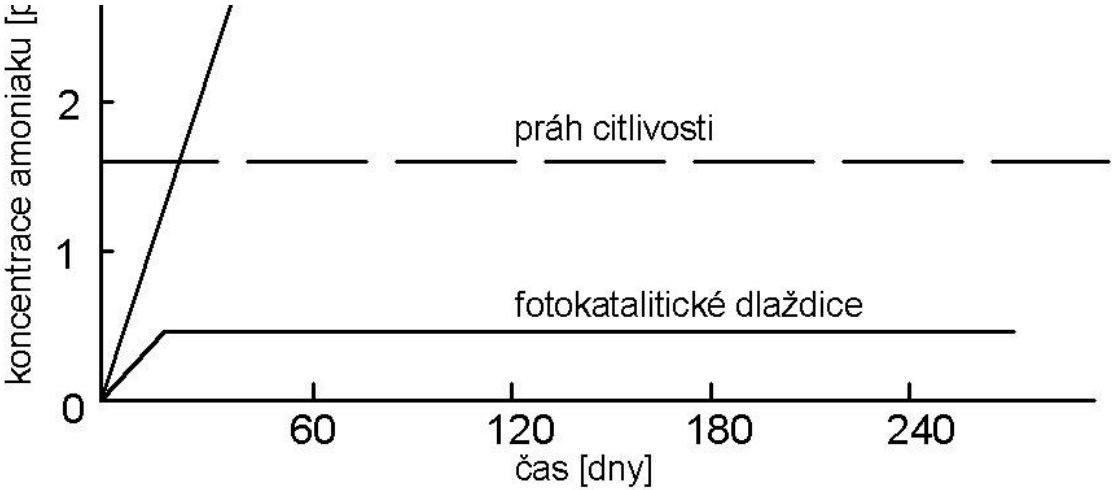


depozice bez předpětí, teplota 450°C, kontaktní úhel 17°, UV 60min

Fotokatalýza - použití

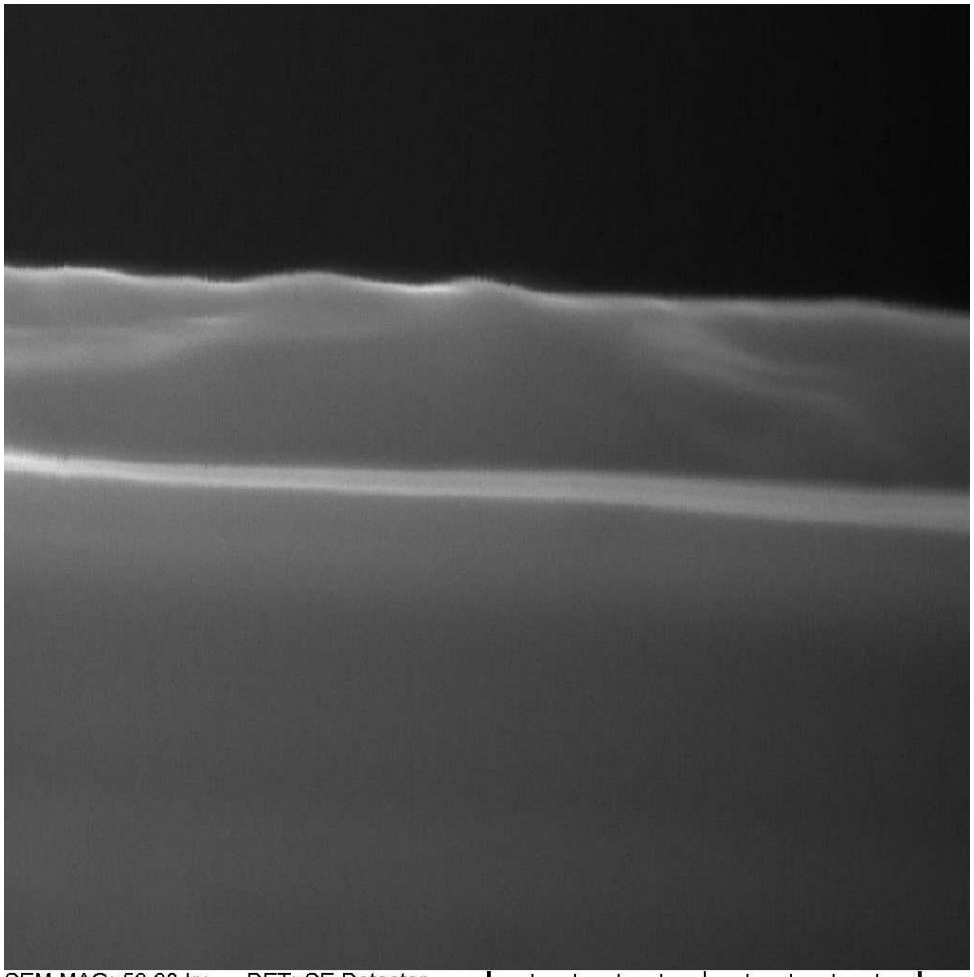




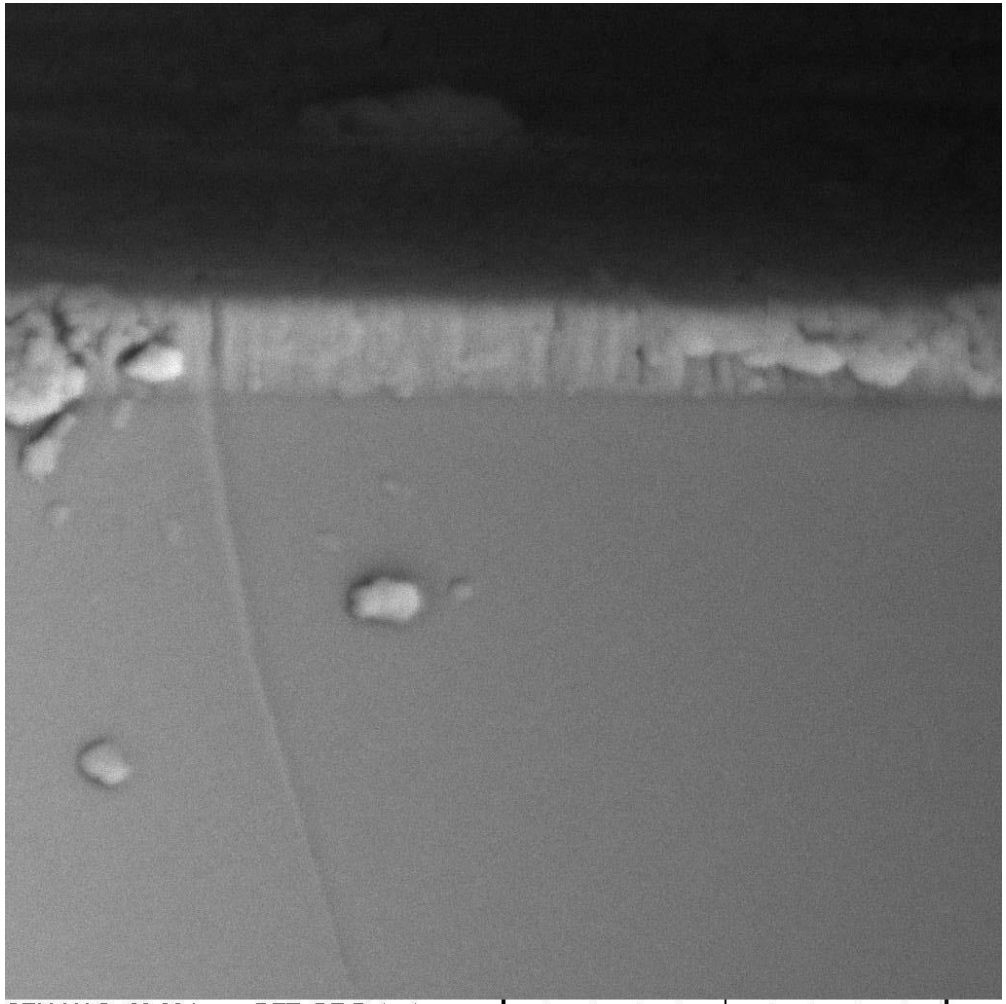


A. Fujishima, K Hasimoto, T, Watanabe, TiO2 fotokatalýza, základy a aplikace, Silikátový svaz, 2002

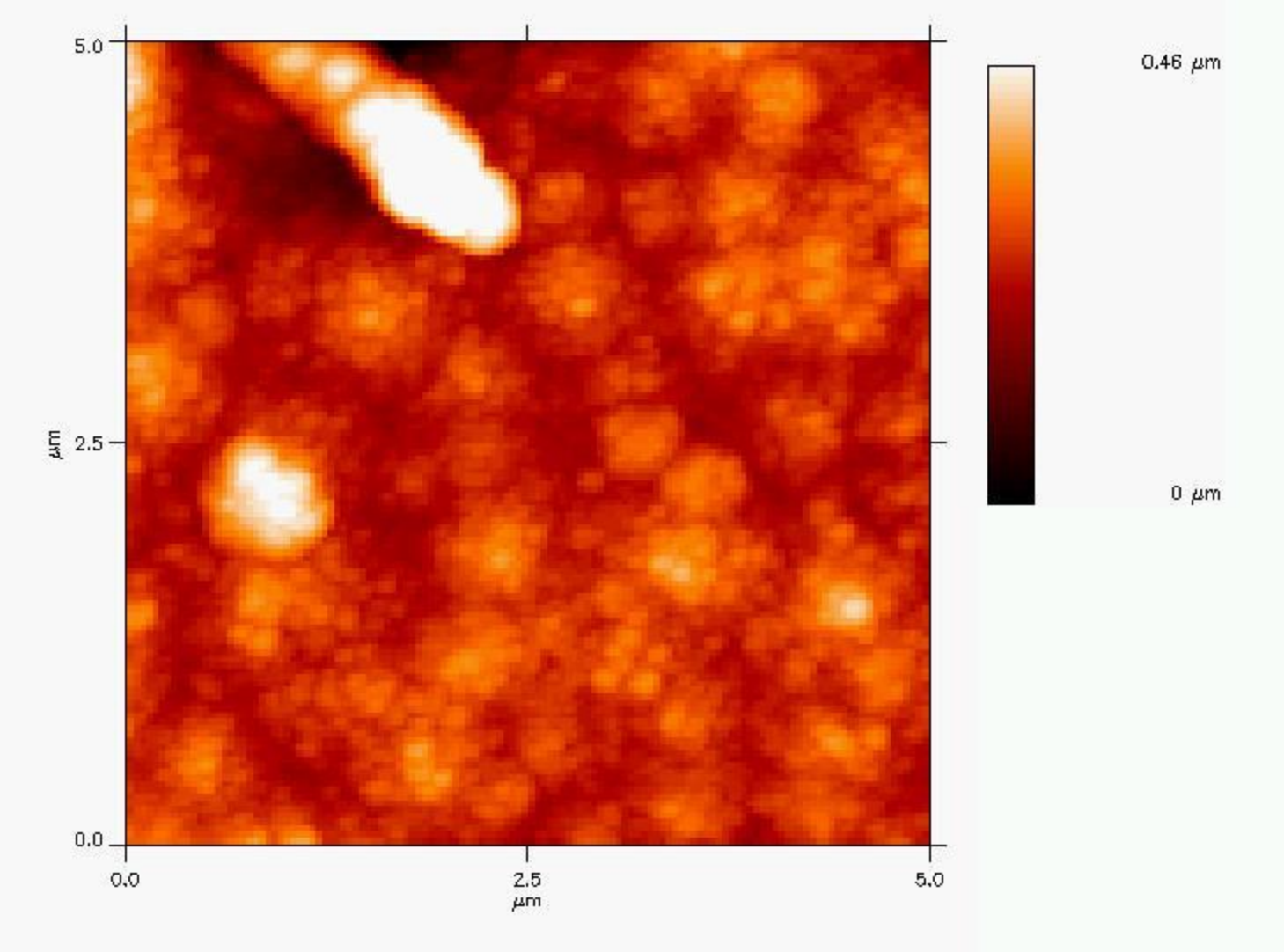
Struktura vrstev – předpětí -450V



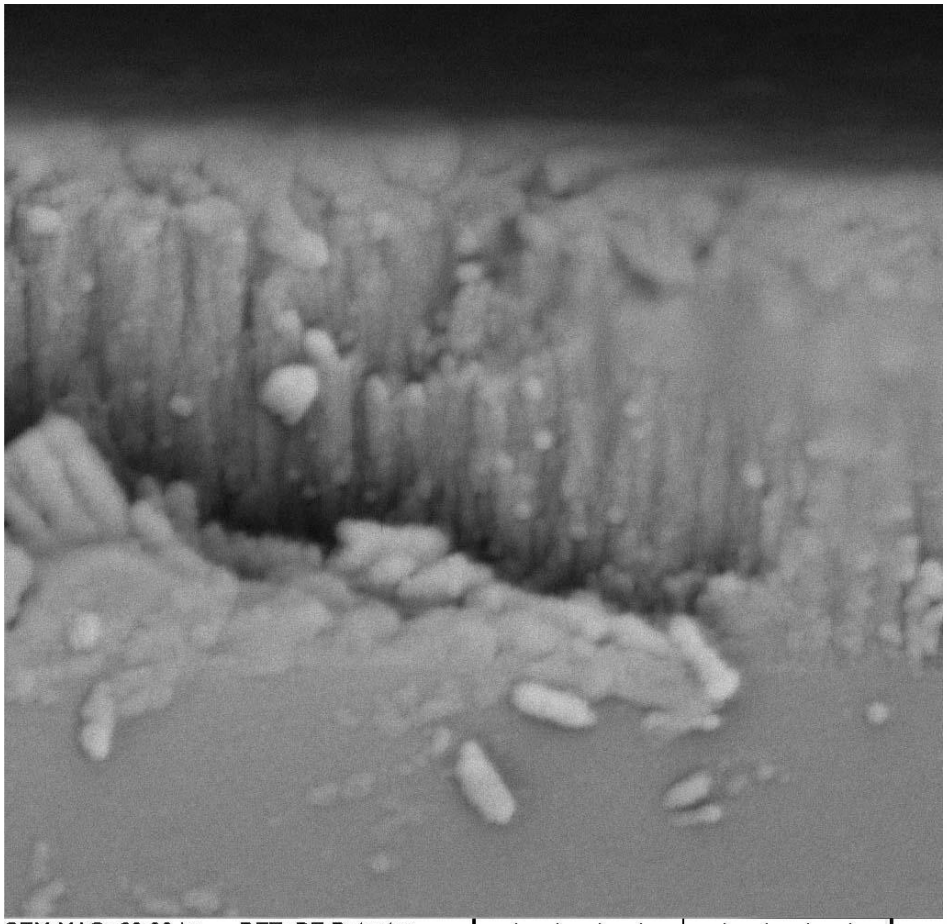
Struktura vrstev – předpětí -50V



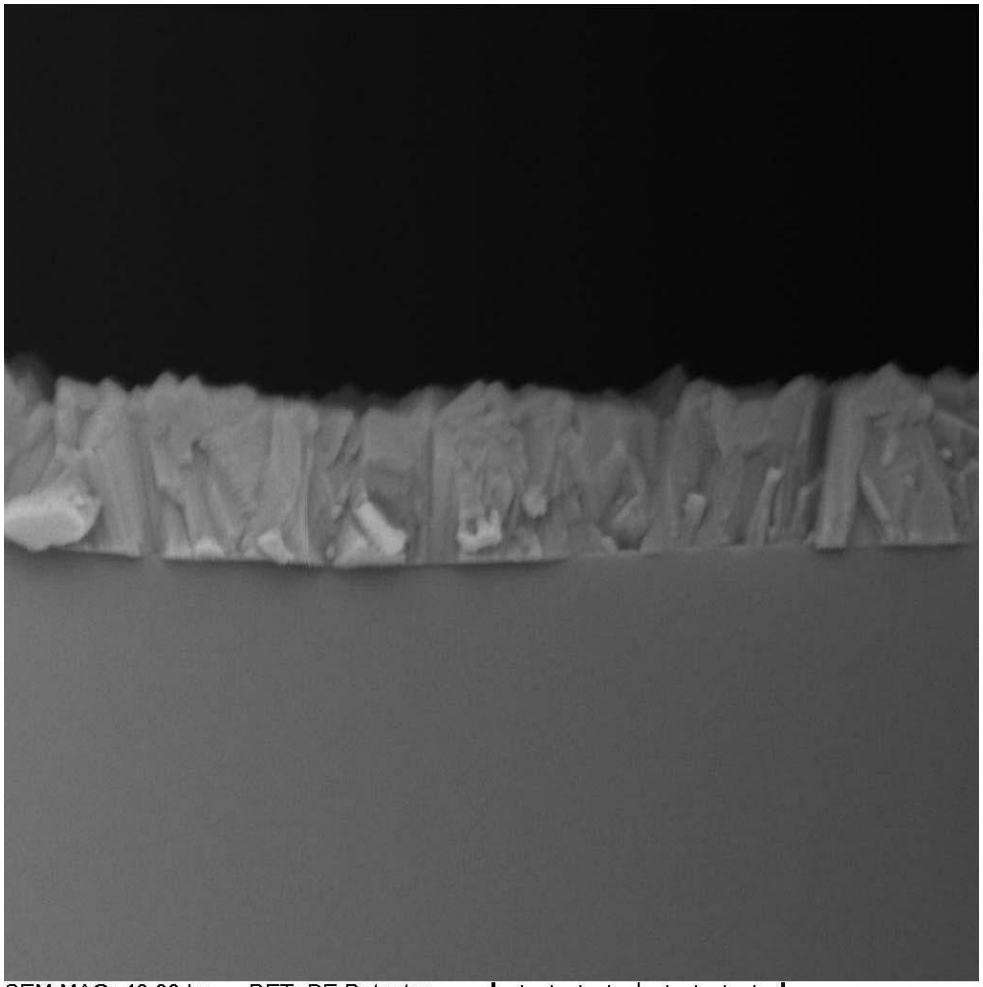
Struktura vrstev – předpětí -50V



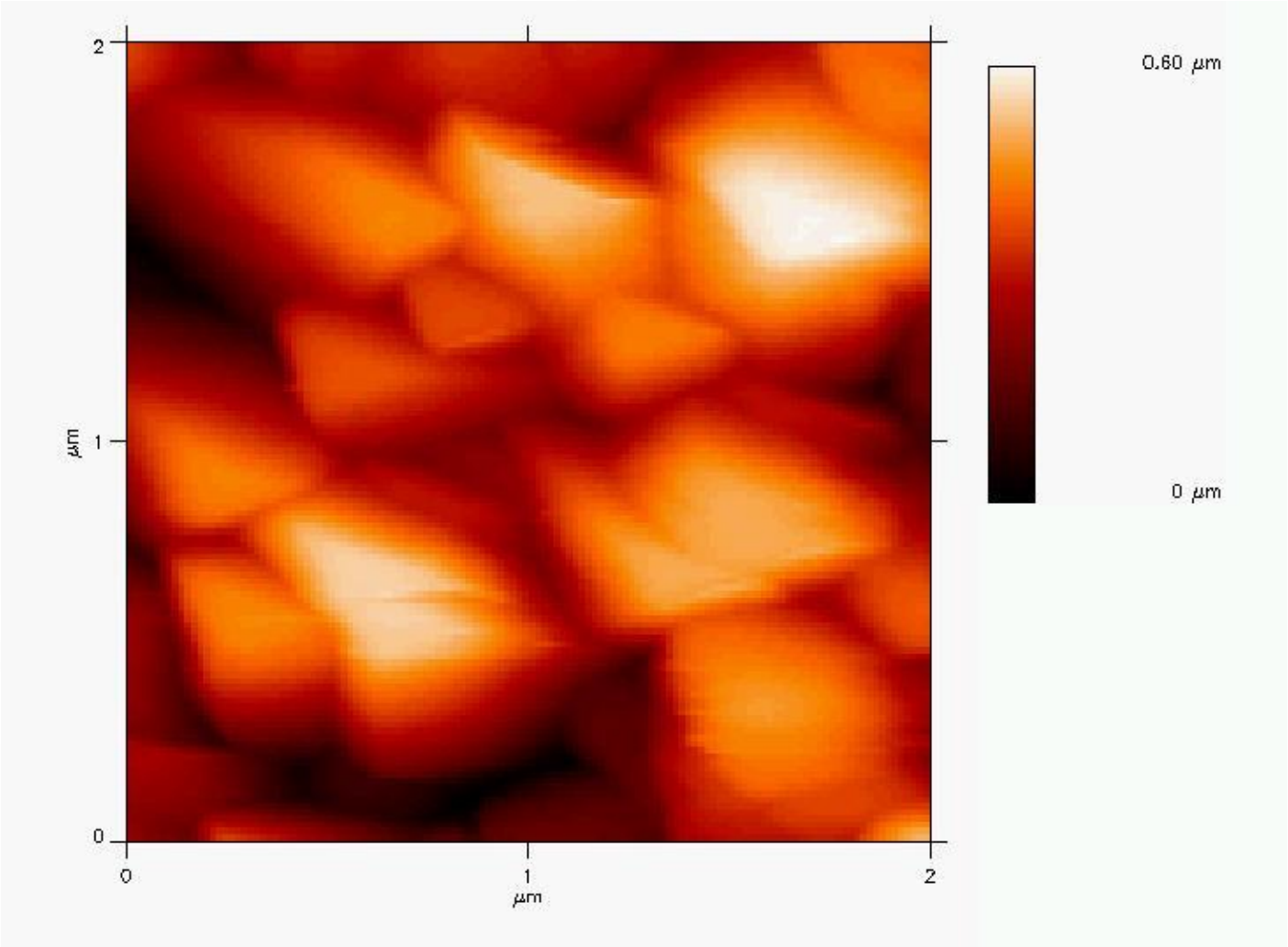
Struktura vrstev – předpětí ~0V



Struktura vrstev – tepelná depozice



Struktura vrstev – tepelná depozice



Předpětí x tvrdost

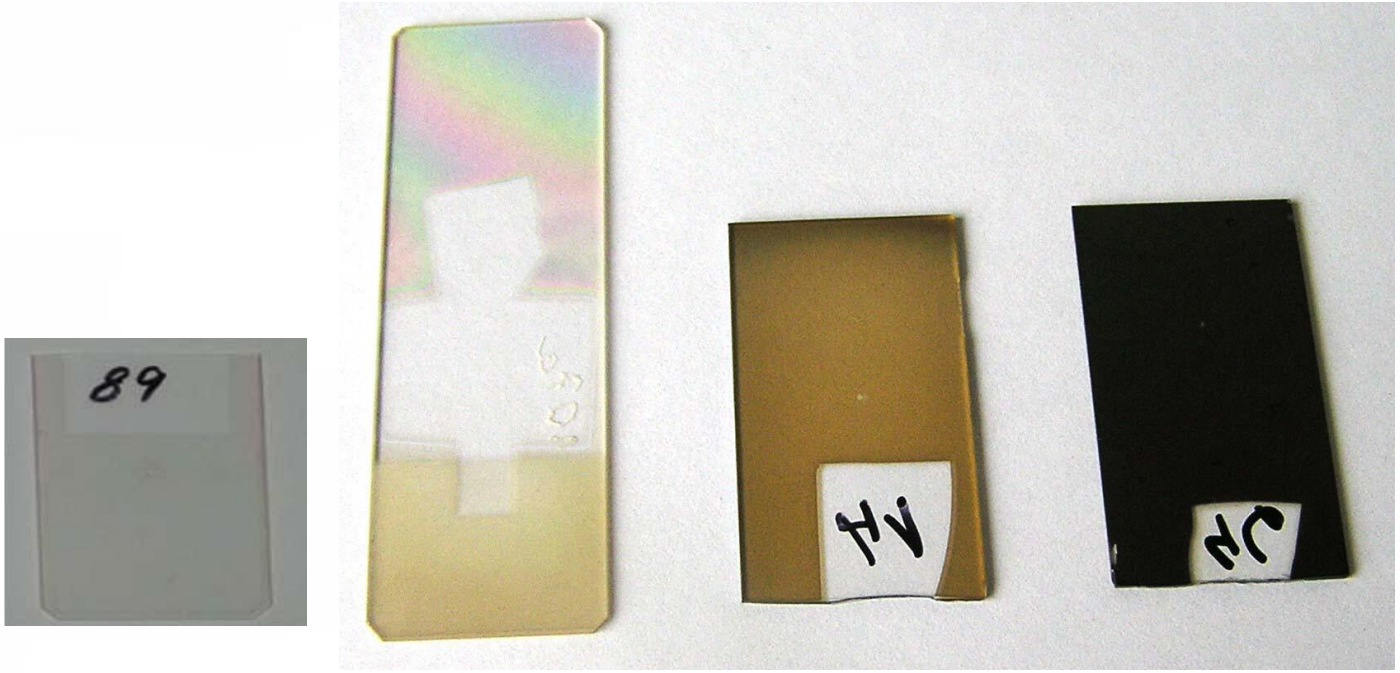
TTIP + O_2, TiO_2

Výkon [W]	Předpětí [V]	Mikrotvrdost [HV]
50	-350	255
100	-470	442
150	-560	605
200	-635	689

TTIP + Ar, Ti_2O_3

Výkon [W]	Předpětí [V]	Mikrotvrdost [HV]
100	-465	1337

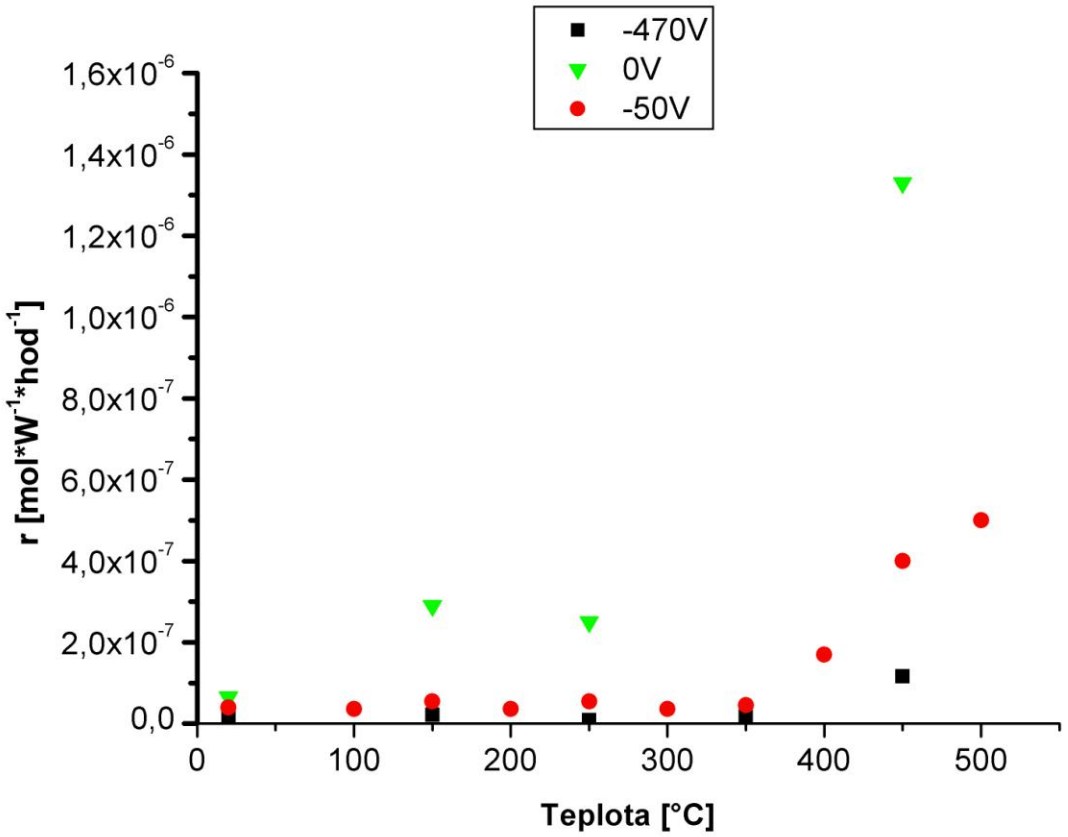
Vzhled vrstev



~0V - 50V - 475V -630V

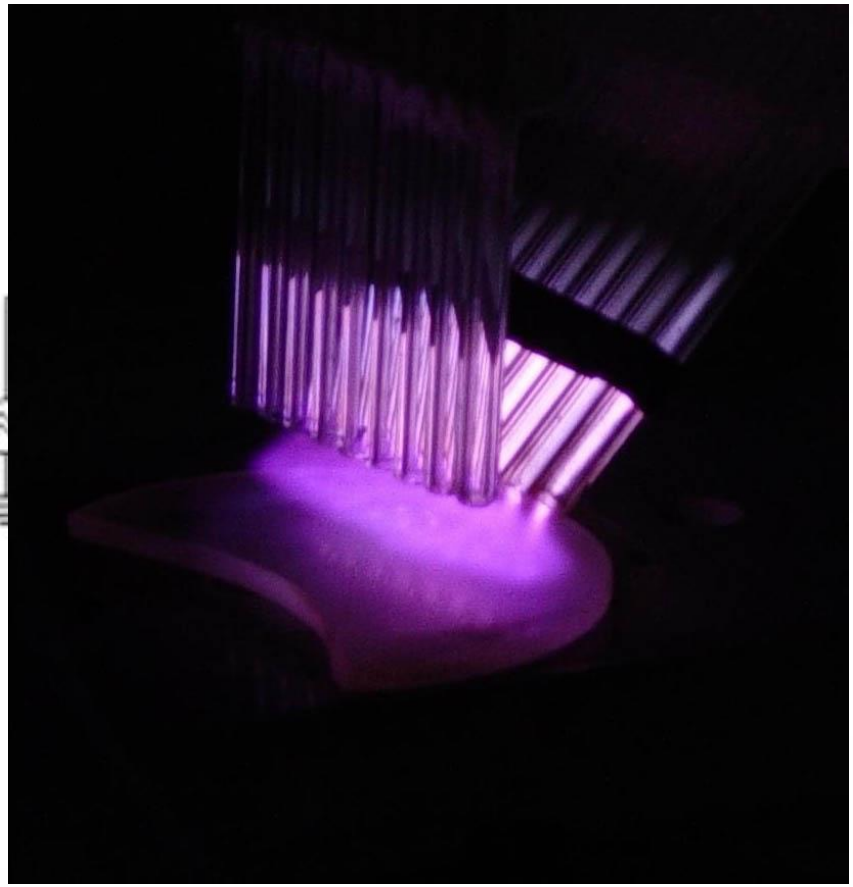
Fotokatalýza - teplota

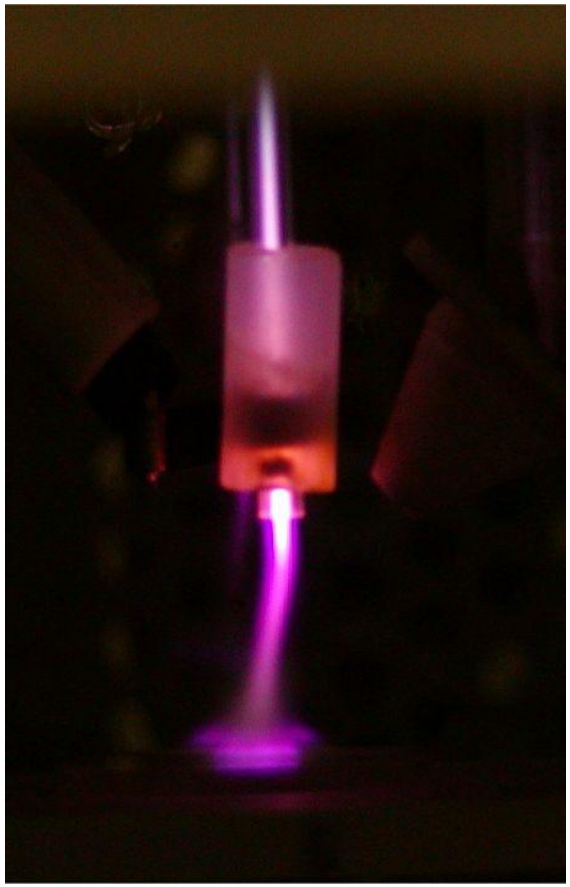
Rozklad organického barviva acid orange 2, UV 360 nm



Atmosférická tryska

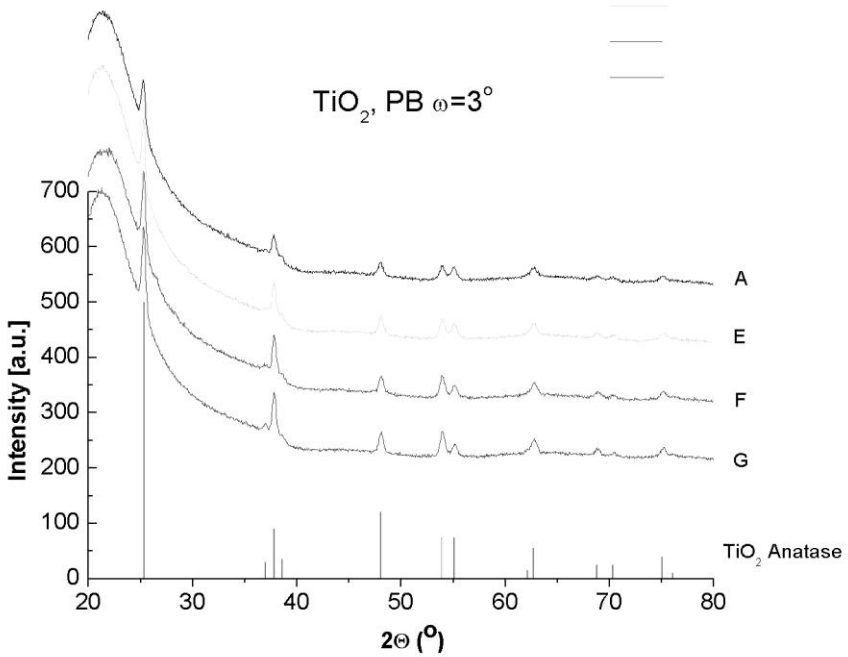
Fyzikální ústav AV ČR, Dr. Zdeněk Hubička a kol.

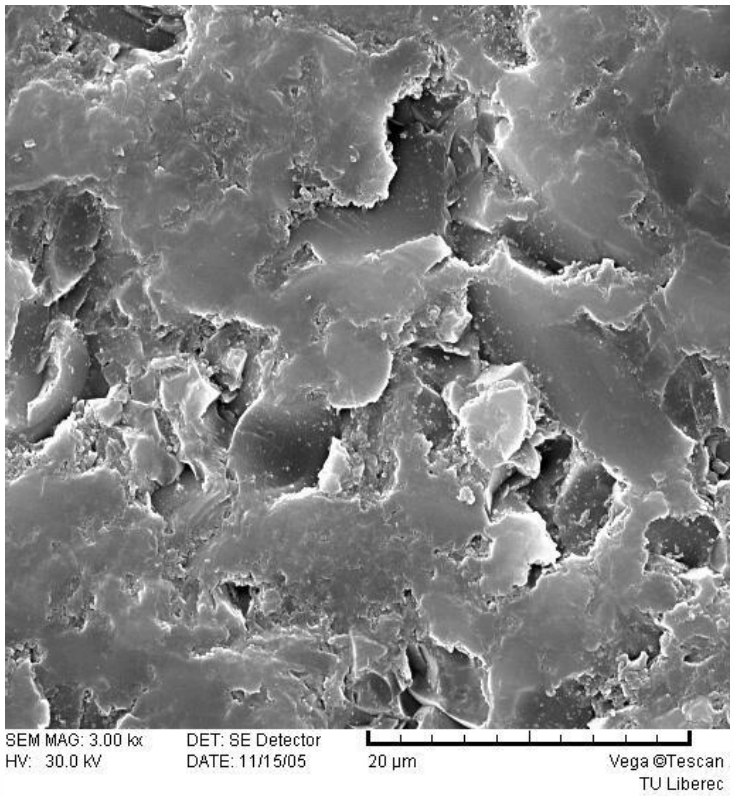




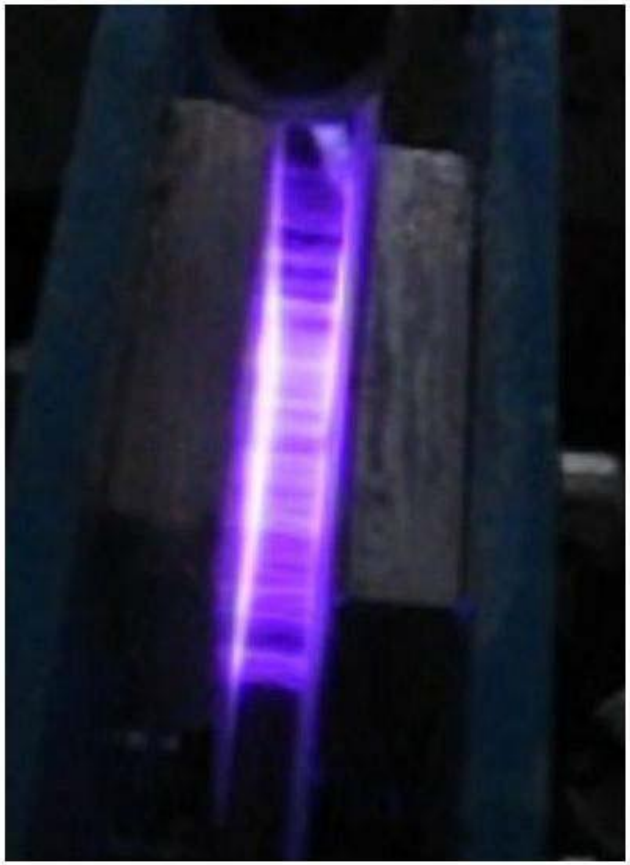
Atmosférická tryska

Fyzikální ústav AV ČR, Dr. Zdeněk Hubička a kol.



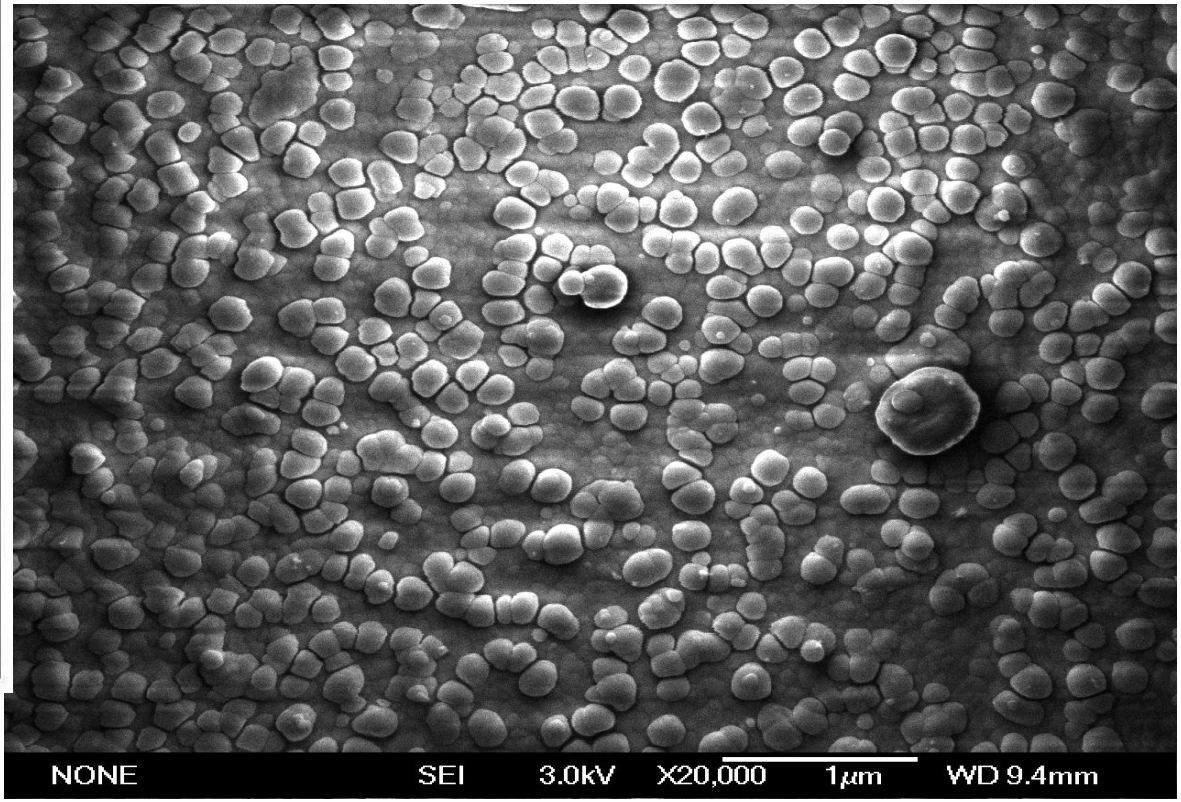


Atmosférický DBD výboj



Dielektrický Bariérový Výboj

Vrstva TiO2 – objemová reakce



Děkuji za pozornost