

4. A FELÜLETMÓDOSÍTÁS KORSZERŰ MÓDSZEREI

Bertóti Imre, Tóth András

MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag-és Környezetkémiai Intézet
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67.

4.1. BEVEZETÉS

A megtervezett tulajdonságú felületek és határfelületek kialakításával kapcsolatos eljárások gyors fejlődése következtében az elmúlt években tanúi lehettünk az anyagtudomány egy új fejezete, nevezetesen a műszaki felülettudomány (surface engineering) kialakulásának. A vonatkozó eljárások során a cél leggyakrabban különféle optikai, tribológiai, korróziógátló, hőszigetelő, dekoratív, stb. bevonatok, vagy vékonyrétegek hatékony kialakítása.

A felületi tulajdonságok módosítása elérhető új réteg leválasztásával, vagy a tömbi anyag felületének a módosításával, illetve esetenként a kettő együttes alkalmazásával. A *rétegnövesztés folyamatai* között a modern gázfázisú módszereknek olyan leegyszerűsítő osztályozása terjedt el a nemzetközi szakirodalomban, melynek rövidítései a hazai szakirodalomban is meghonosodtak: fizikai gőzfázisú leválasztás (physical vapour deposition, PVD), és kémiai gőzfázisú leválasztás (chemical vapour deposition, CVD). Ezek mellett külön tárgyalást igényelnek a termikus szórásos leválasztási módszerek. A *felületmódosítási eljárások* igen gyakran korszerű ionsugaras, plazmás, vagy lézersugaras technikákat alkalmaznak [1, 2].

A vékonyrétegek bővülő alkalmazásai az ipar olyan húzóágazataiban, mint pl. a mikroelektronika, optoelektronika, szenzorika, stb. óriási méretű kísérleti és elméleti ismeretanyag felhalmozásához vezettek és vezetnek ma is. Monográfia jellegű áttekintő munkák számos részterületen jelentek meg [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, stb.], ugyanakkor az eljárások teljes körét áttekintő, részletes mű még nem látott napvilágot. A legfrissebb eredmények, ipari jelentőségüktől függően több-kevesebb késéssel szakfolyóiratokban, pl.

Advanced Materials,
Applied Physics A - Solids & Surfaces,
Applied Surface Science,
Chemical Vapor Deposition,
Journal of Applied Physics,
Journal of Applied Polymer Science,
Journal of Materials Chemistry,
Journal of Materials Research,
Journal of Materials Science,
Journal of Vacuum Science and Technology,
Materials Chemistry and Physics,
Materials Science and Engineering,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,
Optical Engineering,
Surface and Coatings Technology,
Surface and Interface Analysis,
Surface Engineering,

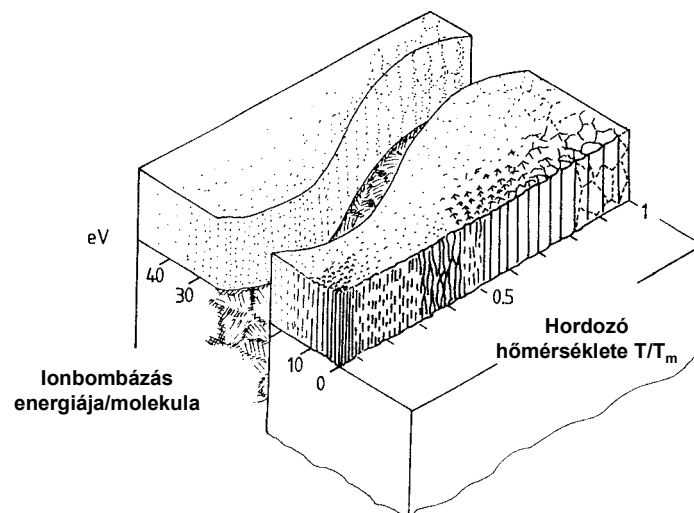
Thin Solid Films,
Vacuum,
stb., illetve konferenciák:
European Conferences on Laser Treatment of Materials,
European Conferences on the Application of Surface and Interface Analysis,
International Colloquia on Plasma Processes,
International Conference on Application of Lasers and Electron Optics,
International Conferences on Metallurgical Coatings and Thin Films,
Ion Beam Modification of Materials,
Ion Implantation Technology,
Meetings of the European Materials Research Society,
Meetings of the Materials Research Society,
Radiation Effects in Insulators,
Surface Modifications of Metals by Ion Beams,
Surface Modification Technologies,
stb. anyagaiban látnak napvilágot.

Az alábbiakban áttekintjük a rétegleválasztás és a felületmódosítás néhány korszerű módszerét. Mivel a jegyzet terjedelme erősen limitált, az áttekintés természetesen csak igen rövid lehet. Az érdeklődő olvasó a hivatkozott irodalmi forrásokból szerezhet bővebb ismereteket. Megemlítendő, hogy az ismertetett eljárások másképpen is csoportosíthatók [6], továbbá, hogy ismereteseek az egyes felületmódosítási eljárások kombinációi is (ún. hibrid eljárások) [13].

4.2. RÉTEGLEVÁLASZTÁS

4.2.1. Fizikai gőzfázisú leválasztás (PVD)

A PVD eljárás során a szilárd forrásanyagot párologtatással vagy porlasztással alkotóira bontva a gőztérbe viszik és leválasztják a szubsztrátumra. Előljáróban aláhúzzuk, hogy a különböző PVD módszerekkel leválasztott rétegek szerkezetét számos tényező befolyásolja. Ezek között általános érvényű a *leválasztás hőmérsékletének hatása* (2.1. ábra).



4.1. ábra. A növekedő réteg szerkezetének függése az aktiválás módjától és mértékétől

A hőmérsékletet a réteget alkotó elem vagy vegyület olvadáspontjának hányadában (T/T_m) szokás feltüntetni. Amennyiben a réteget alkotó anyagok, molekulák, klaszterek felületi mozgékonyasága termikus aktiválással nem biztosított, akkor azok nem képesek az energetikailag legkedvezőbb helyzetet elfoglalni, egyensúlyi (tökéletes) kristályos szerkezetet kiépíteni. A kis hőmérsékleteken ($T/T_m < 0,1$) növesztett rétegek sűrűsége, keménysége, stb., gyakran jóval elmarad a kristályos tömbanyag hasonló paramétereitől. A szerkezet a hordozó felületére merőleges irányban növekvő jellegzetesen túszerű krisztallitokból áll, a felület durva. A hőmérséklet növelése egyre nagyobb, egykristályos tartományokból álló krisztallitok kialakulását segíti. *Ionbombázással* aktivált rétegnövesztéskor a becsapódó ionok által közölt energia megnöveli a rétegalkotók felületi mozgékonyaságát és ezáltal hasonlóan hat, mint a növesztés hőmérsékletének emelése. A 2.1. ábra azt is mutatja, hogy molekulánként átlagosan 20-30 eV energia deponálása már a tömbihez hasonló sűrűségű, finomszerkezetű és sima felületű réteget eredményez (azaz nem alakulnak ki a túszerű krisztallitokra jellemző fázishatárok). Az ionbombázás elősegíti továbbá a réteg összeépülését a hordozóval, ami abban is megnyilvánul, hogy a réteg-hordozó szerkezet törésekor a határfelületen nem alakul ki lépcső [14].

Szennyezők jelenléte szintén lényeges befolyást gyakorolhat a rétegek szerkezetére. A hatás iránya és mértéke a kölcsönhatás jellegének függvénye: amikor a szennyező a rétegalkotóval magas olvadáspontú vegyületet képez, ami a felületi mozgékonyaság csökkenéséhez vezet, akkor annak hatása a növesztési hőmérséklet csökkentéséhez hasonló. Ellentétes hatást fejtenek ki azok a szennyezők, melyek alacsony olvadáspontú, eutektikus összetételű fázist képeznek a réteg anyagával. Egyes szennyezők preferált adszorpciója bizonyos kristálytani síkokon pedig kitüntetett irányú, pl. túszerű növekedést eredményez.

A fenti hatások figyelembevételével határozható meg a növesztés körülményei oly módon, hogy a rétegek szerkezete és morfológiája a kívánt célnak eleget tegyen.

4.2.1.1. Vákuumpárolgatás, lézerablációs párolgatás és molekulasugaras epitaxiás rétegnövesztés

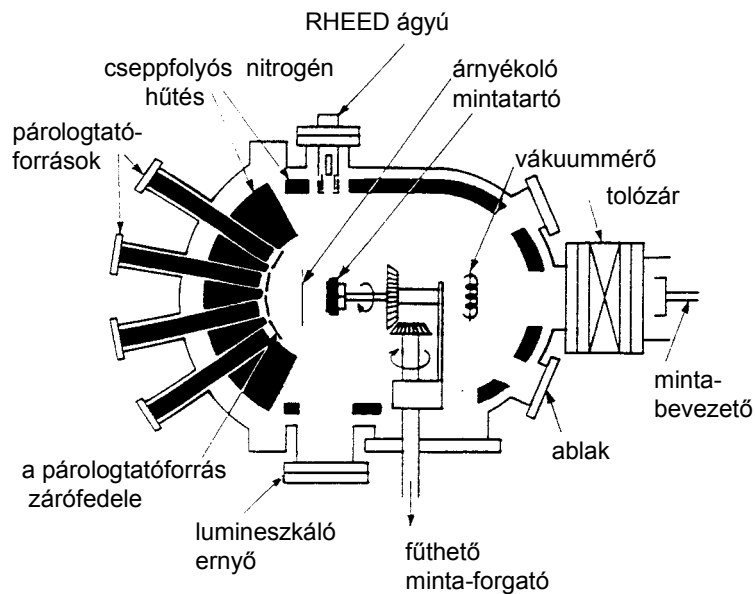
A PVD módszerek [15, 16, 17, 18, 19] közül egyszerűségénél fogva a *vákuumpárolgatás* (másképpen vákuumgőzölés vagy párolgatás) ma is a legelterjedtebb rétegnövesztési módszer. A forrásanyagot vákuumtérben olyan hőmérsékletre melegítik, melyen annak gőznyomása eléri a kb. 10^{-2} mbart. A forrás kívánt hőmérsékletét ellenállásfűtéssel vagy elektronsugaras módszerrel érik el. Az előbbi esetben fűtött W (Mo, Ta) szárlól, az utóbbiban alkalmasan választott anyagú tégyelből párolgatnak [20]. A vákuumtérbe került, nagy szabad úthosszal rendelkező részecskék (atomok, vagy klaszterek) a szubsztrátum (hordozó) felületére kondenzálnak.

Amíg a módszer egykomponensű rendszerek, pl. fémrétegek növesztésére előnyösen alkalmazható, addig többalkotós rétegek, pl. oxidok, halogenidek, vegyület-félvezetők rétegeinek előállítására, a rétegösszetétel reprodukálható beállítására kevésbé alkalmas. Az alkotók gőznyomásának eltérő volta miatt a nem együttesen (azaz inkongruensen) párolgatható vegyületek esetén általában csak utólagos kezeléssel választhatók le sztöchiometrikus összetételű rétegek. Az utóbbira példaként említhetők a különböző összetételű, döntően fémoxid (pl. TiO_2 , SiO_2) alapú optikai célú bevonatok, köztük lézertükrök előállítása.

Új fűtési módszert jelent a lézersugaras energiaközlés, az ún. *lézerablációs párolgatás* (laser ablation PVD, laser assisted PVD, LAPVD) [21], melynél a forrást nagy energiasűrűségű lézerimpulzussal pillanatszerűen elpárologtatják, s az gyakorlatilag

változatlan összetétellel megy át a rétegbe. Így kedvezően növeszthetők pl. sokalkotós YBaCu-oxid alapú magashőmérsékletű szupravezető rétegek.

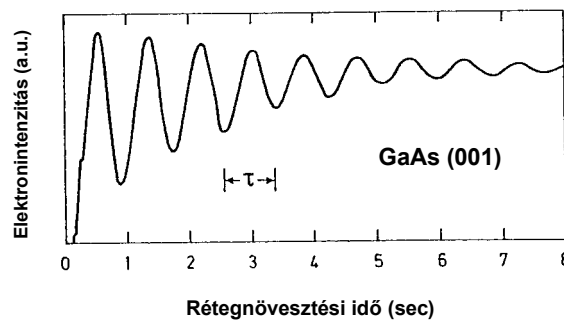
Molekulasugaras epitaxiás rétegnövesztés (molecular beam epitaxy, MBE). A vákuumpárolgatott rétegek szerkezetüket tekintve döntően polikristályosak. Igen tiszta körülmények és fűtött hordozó esetén azonban egykristályos, a hordozóval azonos orientációjú, ún. epitaxiás rétegek is növeszthetők. Az MBE a vákuumpárolgatás új, pontosan szabályozott, számítógéppel vezérelt módszere, amellyel reprodukálható módon növeszthetők atomsoronként változó összetételű rétegek. Mindehhez elengedhetetlen a "környezet" tisztasága, vagyis a növesztő-berendezés ún. háttérnyomását 10^{-10} mbar körüli értékre kell csökkenteni. Ez különleges szerkezeti anyagokból felépített, turbomolekuláris, titán-, ion-, vagy krioszivattyúkkal ellátott, hűtött falú rendszerekben érhető el (2.2. ábra) [20, 22].



4.2. ábra. Molekulasugaras epitaxiás (MBE) rétegnövesztő berendezés vázlatos rajza

A párolgató források hőmérsékletének pontos beállítását követően, azok kiáramló-nyílásai zárólemezének (ld. * a 2.2. ábrán) szabályozott megnyitásával érik el a réteg alkotóinak (és a szükséges adalékanyagoknak) kívánt mértékű adagolását.

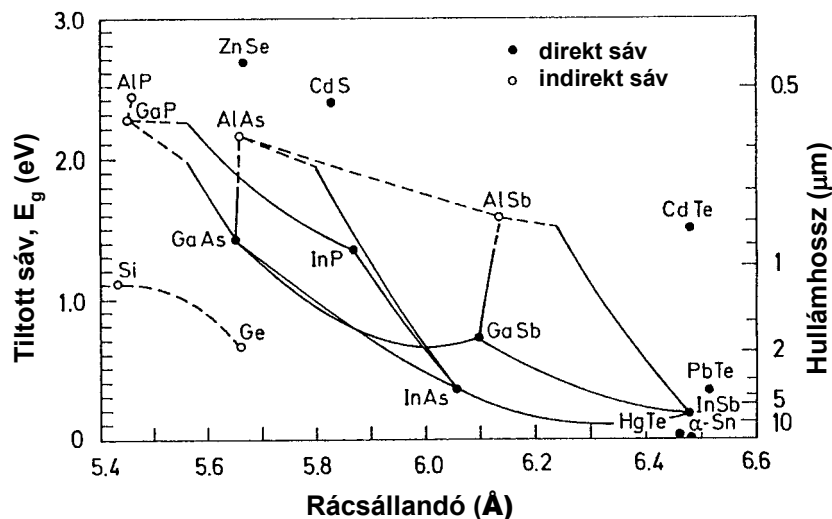
A rétegnövekedést nagyenergiájú reflexiós elektrondiffrakciós (RHEED) módszerrel folyamatosan követik (2.3. ábra).



4.3. ábra. GaAs (001) molekulasugaras epitaxiás (MBE) rétegnövesztésének követése nagyenergiájú reflexiós elektrondiffrakcióval (RHEED)

A tökéletesen kiépült réteg reflektivitása maximális, mely az új magok ráépülésével meginduló újabb monoréteg növekedése során csökken és minimumot ér el akkor, amikor kb. félig borítják magok a felületet. A rétegépülés ilyen pontos követése lehetővé teszi a növesztés igény szerinti leállítását, akár a monoréteg tört részének felépülését követően is. Ilyen vékony rétegekben a töltéshordozó-transzport igen eltérő lehet az azonos anyagból álló tömbtől, ami felhasználható új, nagy működési sebességű félvezetőeszközök kifejlesztésében.

Amikor egykristályos hordozó felületére eltérő összetételű egykristályos réteget növesztenek, akkor ún. *heteroepitaxiás szerkezetet* állítanak elő. A félvezető lézerdiodák esetén hatékony töltéshordozó-injekció hozható létre eltérő tiltottsávú, azaz eltérő összetételű rétegek egymásránövesztésével (band gap engineering) [20, 22]. A határfok szempontjából lényeges a határfelület atomosan pontos, hibamentes összeépülése (illeszkedése), ami csak azonos, vagy igen közeli rácsállandók esetén lehetséges. A 2.4. ábrán láthatók az A_3B_5 típusú félvezetők és szilárd oldataik tiltottsáv - rácsállandó összefüggései, melyek alapján a jól illeszkedő, közeli rácsállandójú, de eltérő tilossávú összetételek kiválaszthatók.



4.4. ábra. Félvezetők tiltottsáv-rácsállandó összefüggései 300 K-en

Példaként említhető, hogy jó hatásfokú lézerdiodák olyan heteroszerkezetekkel érhetők el, melyekben a töltéshordozó-injektálás egy nagyobb tilossávú (E_g) rétegből a kisebb tilossávúba történik, ugyanakkor az átmenet nem terhelt rácsállandó-eltérésből adódó rácshibával (misfit). Ez a feltétel közel azonos rácsállandók esetében teljesül (pl. InP-Ga_{0,4}In_{0,6}As rétegpár esetében).

4.2.1.2. Porlasztásos módszerek

Közös jellemzőjük az, hogy a szilárd halmazállapotú forrásanyagot (target) általában iners, leggyakrabban Ar^+ ionokkal bombázzák, melynek kiporlasztott atomjai a vákuumtérén át a hordozó (szubsztrátum) felületére jutva építik fel a réteget. Elektromosan vezető forrásanyag egyenáramú (DC) porlasztása esetén a targetet negatív potenciálra helyezve, az Ar^+ ionokat a target irányában felgyorsítják. A porlasztás hatékonyságát, ezáltal a

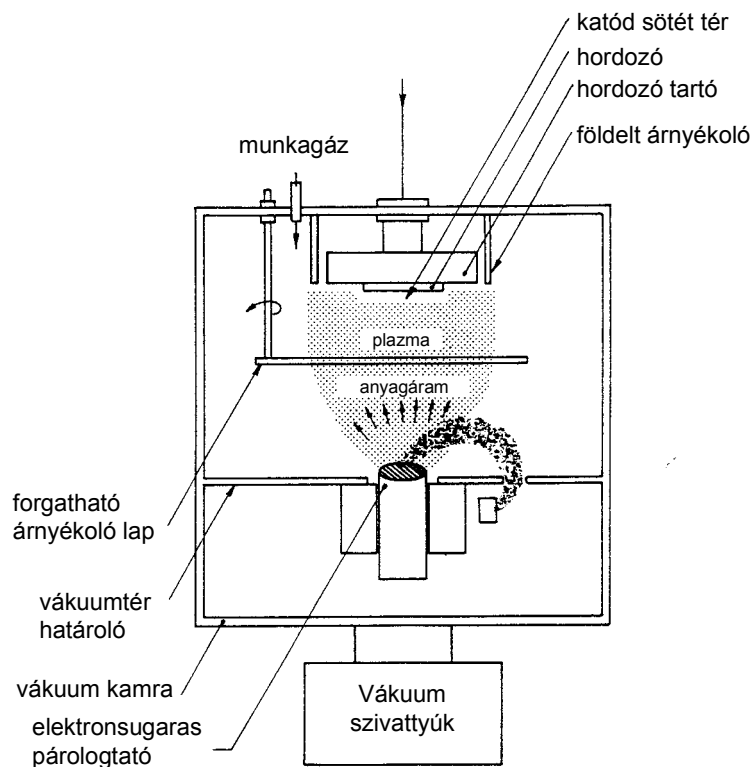
rétegnövesztés sebességét azzal is növelhetik, hogy az Ar^+ koncentrációjának növelése céljából az ionok létrehozására szolgáló elektronok pályáját mágneses tér segítségével megnövelik. Az ilyen típusú porlasztó-forrásokot *magnetron-forrásoknak* nevezik. Szigetelő anyagok porlasztását rádiófrekvenciás energiaközléssel lehet végezni.

Különböző nitrdek, pl. TiN, Si_3N_4 rétegeinek előállítására céljából $Ar-N_2$ gázelegyet felhasználásával ún. *reaktív porlasztást* alkalmaznak. TiN réteg növesztés esetén döntően az Ar^+ végzi a Ti porlasztását, és a hordozó felületére jutó Ti reagál a gerjesztett, atomos, vagy ionizált nitrogénnel.

A széleskörű alkalmazások közül megemlítjük, hogy porlasztással választottak le pl. nagy törésmutatójú, kopásálló, a hordozón jól tapadó CeO_2 , TiO_2 és ZrO_2 optikai filmeket. Magnetronos porlasztással választottak le tömör, 60 rétegig terjedő optikai multirétegeket. Az e módszerrel nyert tipikus, különböző törésmutatójú oxidrétegek: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 és Nb_2O_5 [23].

4.2.1.3. Ionos bevonatolás

Az ionos bevonatolás, vagy ionos gőzölés (ion plating) [15, 24] módszerét a 2.5. ábra szemlélteti. Az eljárás során valamilyen munkagázzal, pl. argonnal, vagy nitrdek növesztésekor nitrogénnel, DC plazmát hoznak létre. A forrásanyag gőzét valamilyen módon (termikus vagy elektronsugaras párologtatással, ionporlasztással, stb.) ebbe a plazmatérbe juttatják, amelynek egy hányada ott szintén ionizálódik. A bevonásra szánt munkadarabot negatív potenciálra előfeszítve, a katódtér közelében létrejövő feszültségesés hatására, a pozitív ionok a felületbe bombáznak. Ezáltal ún. pseudo-diffúziós határfázis jön létre, még akkor is, ha a hordozó és a réteg anyagai esetleg egymásban nem oldódnak. A kialakuló réteg tömör szerkezetű.



4.5. ábra. Ionos bevonatolás vázlatos rajza

A gáztér nyomása általában 10^{-2} - 10^{-3} mbar. A becsapódó ionok energiája a termikus energiától (kb. 0,2 eV) az alkalmazott feszültséggel felgyorsított ionok energiájáig terjed (max. néhány keV).

A 80-as évek elején egy sor termelőberendezést fejlesztettek ki TiN rétegek növesztésére. Fontosságuk miatt itt kivételesen ismertetünk néhány típust közülük. Elektronsugaras párologtató forrással rendelkeznek pl. a Balzers (Lichtenstein), a Tecvac (Anglia) és Ulvac (Japán) készülékek, melyek hatékonyságára jellemző, hogy több ezer fűró bevonatolását képesek egyetlen ciklusban elvégezni. A titán gőzének nagyobb mérvű ionizációját úgy is elérhetik, hogy a korábban említett DC plazmás üzemmód helyett ívkisülést alkalmaznak. Ilyen készülékeket a Multi-Arc és Vac-Tec (USA) cégek gyártanak. Magnetronos porlasztó-forrással működnek a Leybold-Heraeus (NSzK) különböző típusú berendezései, rádiófrekvenciás porlasztóval működik a Dowty (Anglia) és DC plazmás porlasztóval a TI-Abar (Anglia) berendezései.

A módszer döntően azzal vált sikeressé, hogy alkalmazásával olyan, viszonylag kis hőmérsékleten (400 - 500°C) növeszthetők jól tapadó kemény (>2000 kp/mm²), kopás- és korrózióálló rétegek pl. fémmegmunkáló szerszámok felületére, amely hőmérsékleteken azok eredeti kristályszerkezete nem módosul, s így pl. kilágyulásuk nem következik be. A módszer további előnye az, hogy a rétegnövesztés megkezdése előtt argon-plazmával a munkadarabok felülete letisztítható és így a réteg és a hordozó atomos összeépülése biztosítható. Mivel a plazmaáram növelésével nő a réteg hőmérséklete, a plazmaáram szabályozásával a kívánt leválasztási hőmérséklet is beállítható. Mindezekkel a réteg adhéziója növelhető és kristályszerkezete is kedvező irányba befolyásolható.

A TiN bevonatok mellett a jövőben speciális célokra Ti(C,N), (Ti,Al)N és (Ti,Al,V)N bevonatok alkalmazása is várható.

Az ionos bevonatolás kemény rétegek leválasztásán túlmenően előnyösen alkalmazható optikai rétegek (oxidok, fluoridok) növesztésére is. A cél ez esetben tömör, pórusmentes, adott sztöchiometriájú, tehát "kézbentartott" optikai tulajdonságú rétegek előállítása. Megjegyzendő, hogy amíg pl. a fluoridok megőrzik összetételüket a párologtatás során, addig az oxidok, nitrdek csak reaktív porlasztással, azaz oxigén ill. nitrogén jelenlétében növeszthetők.

4.2.1.4. Ionsugárral elősegített leválasztás

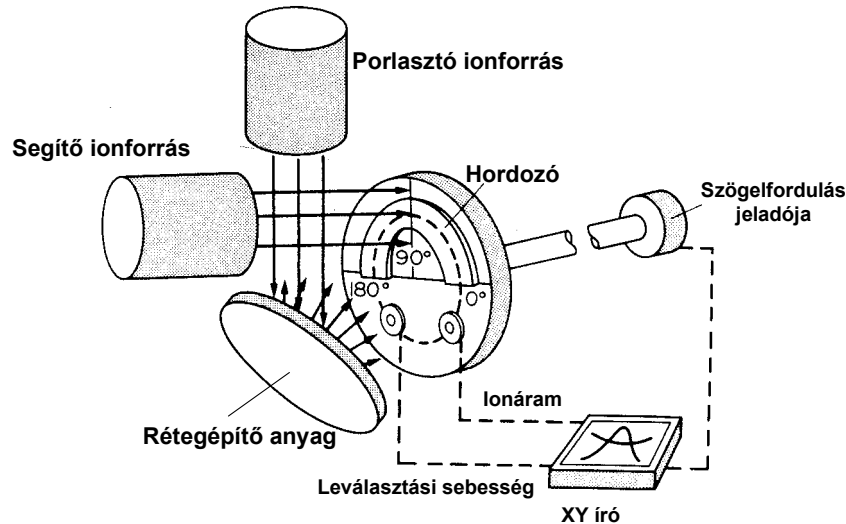
Az ionsugárral elősegített leválasztás (ion beam assisted deposition, IBAD, illetve más megnevezésekkel ion assisted coating, ion assisted deposition, ion vapor deposition, ion beam enhanced deposition, dynamic recoil mixing at high energies) [25, 26, 27, 28] során a szubsztrátumot a rétegnövesztés közben ionokkal bombázzák.

Ez a módszer abban különbözik az előbb ismertetett ionos bevonatolástól, hogy a rétegnövesztést segítő energiadús ionok nem plazmából származnak, hanem egy szabályozott áramú ionforrásból. Ezáltal a réteget építő egyetlen atomra (molekulára) jutó ionenergia pontosan beállítható.

Nagyáramú porlasztó-ionforrással (pl. Kaufman) ellátott elrendezést mutat be a 2.6. ábrán látható vázlat. Ilyen berendezésben növesztettek pl. AlN-et, oly módon, hogy Al forrásanyagot porlasztottak $1,5$ keV Ar^+ -ionokkal, és a leváló Al-réteget egyidejűleg 100 - 500 eV-os N_2^+ -ionokkal bombázták [24]. Ezen túlmenően, O_2^+ -ionos bombázással növesztettek pl. egyrétegű (Ta_2O_5 , Al_2O_3 , CeO_2), valamint lézertükör céljára többretegű (Y_2O_3 és ZrO_2) optikai bevonatokat [23].

Az IBAD módszerrel nemcsak megtervezett összetételű vékonyrétegeket, hanem metastabilis fázisokat is létre lehet hozni [15, 29]. Az e módszerrel növesztett film gyakran

tömörebb és feszültségmentesebb, mint az ionbombázás alkalmazása nélkül növesztett hasonló film. Esetenként megnövelhető az adhézió a szubsztrátum és a réteg között, szabályozható a növesztett réteg textúrája (orientációja), módosíthatók olyan további tulajdonságok, mint optikai paraméterek, keménység, nyújthatóság, kopásállóság, stb. [26].



4.6. ábra. Ionsugárral elősegített leválasztás (IBAD) vázlatos rajza

A kopásálló bevonatok előállításához szükséges nagy átmérőjű sugárnyalábot általában ún. Kaufman-forrással állítják elő. Ezek izzókatódos elektronforrással ellátott, többnyílású ionforrások. A sugárnyaláb átmérője a 300 mm-t is elérheti, az ionsűrűség pedig többszáz mA/cm² is lehet az 500 V - 1000 V feszültségtartományban. Az eljárás során először rendszerint argon-ionokkal megtisztítják a felületet, majd a növekvő réteget célszerűen megválasztott reaktív ionokkal (pl. nitrogén, szén, szilícium, vagy bór-ionokkal) bombázzák.

Az IBAD módszer kézenfekvő hátránya a plazmás módszerekhez képest az, hogy döntően csak sík felületű munkadarabok kezelésére alkalmas, míg a plazmás növesztéseknél a mélyedésekben és belső felületeken is keletkezik bevonat. Az IBAD módszert ezért jelenleg inkább speciális esetekben, elsősorban kutatási-fejlesztési feladatok kidolgozása során alkalmazzák.

4.2.2. Kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD)

A kémiai gőzfázisú leválasztásos módszerek alkalmazása során illékony, gőzfázisba, ill. gázfázisba vitt anyagokból (ún. prekursorokból) valamilyen kémiai reakcióval választják le a hordozó felületére a rétegépítő anyagot [17, 19, 30, 31, 32, 33, 34].

Az eljárás elemi folyamatai a következők:

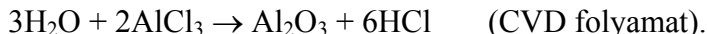
- a reagáló anyagok transzportja a hordozó felszínéhez;
- a reagensek adszorpciója a hordozó felületén;
- kémiai reakció a felületen;
- a keletkezett gázhalmazállapotú melléktermékek deszorpciója;
- a melléktermékek eltávozása a felületről.

A kémiai reakciók típusai:

- kémiai szintézis, pl. $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$, vagy $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$
- bomlás, pl. $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4\text{CO}$

- diszproporcionálódás, pl. $2\text{GeI}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{GeI}_4$

Az ideális CVD reakciókban a homogén gázfázisú reakciók elhanyagolhatók. Bizonyos esetekben azonban a homogén gázfázisú reakciók eredményeként képződik a CVD folyamat prekuzora. Pl. a $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{AlCl}_3$ elegyből történő Al_2O_3 leválasztáskor az első lépésben vízgőz képződik, majd a második lépésben a képződött vízgőz reagál az alumíniumkloridddal:



A CVD folyamat prekuzora szerves molekulák termikus bomlása útján is keletkezhet: pl. di-paraxilén gőzei 650°C -on termikus bomlást szenvednek, és a bomlástermék a szilárd felületen polimerizálva stabilis, kitűnő optikai, dielektromos és gázzáró tulajdonságokkal rendelkező polimerbevonatot képez. A leválasztás a pirolízis-zóna után, szobahőmérsékleten is történhet, és ezért jól alkalmazható pl. nem hőálló gyógyászati eszközök (implantátumok, pacemaker, stb.) bevonására [35].

Egy további speciális CVD módszernek tekinthető a *termokémiai leválasztás*, melynek során a gázfázisú reaktáns reakcióba lép a szubsztrátummal, és így képez réteget. A termokémiai nitridálás, karburizálás, nitrokarburizálás, valamint borid, szilicid, stb. védőréteg-kialakítás tipikusan ilyen folyamatok.

A CVD módszerek főbb alkalmazási területei: a már említett védőréteg-kialakítás (korrózió, mechanikai hatások, diffúzió, elektromos áram, elektromágneses sugárzás, stb. ellen), illetve dekoratív réteg-kialakítás, valamint az elektronika, a száloptika, a kompozit-technológia, a katalízis, stb.

4.2.2.1. Termikus CVD

A termikus CVD során a hordozót fűtik, a gázokat a gáztérben lejátszódó reakciók elkerülése céljából általában hidegen tartják. A fűtést gyakran RF hevítéssel oldják meg. A rendszer igen érzékeny a gázáramlás megfelelő beállítására. Célszerű a leválasztást viszonylag nagy gázáramlási sebességgel végezni abból a célból, hogy a diffúziós határréteg vékony legyen, és így gyorsan pótlódjon a felületen elreagált anyag. Ugyanakkor célszerű a lamináris gázáramlási tartományban maradni. A CVD reaktorok leválasztási paramétereinek optimálása igen komoly feladat.

A reaktortípusok többféleképpen csoportosíthatók, pl. az elrendezés szerint (vízszintes vagy függőleges), a fűtés módja szerint (hidegfalú vagy melegfalú), ill. a reaktortér nyomása szerint (atmoszférikus vagy csökkentett nyomású reaktorok).

4.2.2.2. Plazmával elősegített CVD (PECVD)

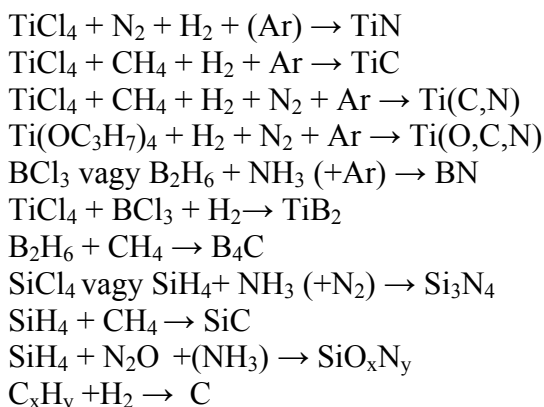
A plazmával elősegített kémiai gőzfázisú leválasztási módszerek (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD, vagy plasma activated chemical vapor deposition, PACVD) során a reakciót kisnyomású (nemegyensúlyi) plazmával aktiválják [4, 11, 34, 36, 37, 38]. A vonatkozó reakciók mechanizmusa és kinetikája igen összetett. Két általános körülményként megemlíthető a leválasztási és a maratási lépések közötti, valamint a gázfázisú és a heterogén reakciók között fellépő kompetíció, amelyek súlya elsősorban a kisülés körülményeitől és a betáplált gázok ("monomerek") anyagi minőségétől függ.

A szakirodalomban különféle elrendezésű reaktorok ismeretesek, amelyek az alábbi csoportokba oszthatók [36]:

- Elektróda nélküli reaktorok csőtápvonalas mikrohullámú (MW), vagy rádiófrekvenciás (RF) energiaközléssel;
- Külső elektródás csőreaktorok (kapacitív, vagy induktív RF térkicsatolással);

- Belső elektródás “párhuzamos lemezes” reaktorok (DC, vagy RF energiaközléssel).
 - Magnetronos reaktorok (azaz a plazmára szuperponált mágneses terű reaktorok).
- DC reaktor esetén az alkalmazott feszültség általában 500V és 1000V között van. Bár a DC-reaktorban a becsapódó ionok fűtik a katódot, gyakran kiegészítő fűtést is alkalmaznak a réteg leválasztásához. Szigetelőanyagok bevonatolása RF reaktorban történhet, leggyakrabban 13.56 MHz - 35 MHz frekvencián.

A plazmának kétféle hatása van a leválasztás során: egyrészt megváltoztatja a gázösszetételt ionok, gerjesztett molekulák, gyökök, stb. képződése útján, másrészt megváltoztatja a felületi reakció kinetikai viszonyait a fellépő ionbombázással. Mindkét hatás csökkenti a szükséges leválasztási hőmérsékletet és növeli a réteg adhézióját. Míg például TiN-et termikus CVD módszerrel 900 °C-on választanak le, addig a PECVD módszeres leválasztáshoz 500 °C is elegendő. Néhány PECVD módszerrel leválasztható anyag: TiN, TiC, Ti(C,N), Ti(O,C,N), BN, TiB₂, B₄C, Si₃N₄, SiC [34], SiO_xN_y [27], gyémánt, illetve gyémántszerű rétegek (diamond-like carbon, DLC) [38] az alábbiak szerint:



A polimertechnológiában a PECVD módszer több változata is ismeretes. Az egyik az ún. plazmapolimerizáció, amellyel új típusú, az ismertektől eltérő tulajdonságú szerves [11, 37, 39, 40], perfluorozott [41], fémtartalmú [36, 42, 43], stb., polimer-filmek állíthatók elő. Ezek általában amorf, pórusmentes és nagy térhálósági fokú rétegek, melyeknek kicsi az oldékonysága, magas az olvadáspontja és nagy a hőstabilitása. A plazmapolimerre olyan alkalmazást nyernek, mint pl. dielektrikumok a mikroelektronikában, fémek és más anyagok felületeinek védőbevonatai, szeparációs membránok működő rétegei, stb.

A PECVD módszer egy másik polimertechnológiai alkalmazása: gázzáró, átlátszó, szervesetlen rétegek leválasztása polimerekre, jó minőségű csomagolóanyagok előállítása céljából. Így például 20-30 nm-es SiO₂ réteg választható le hexametildisziloxán és tetrametildisziloxán elegyéből, oxigén és inersgáz jelenlétében. Bár ezzel a módszerrel kisebb leválasztási sebességek érhetők el, mint SiO₂-párologtatással, ugyanakkor a filmek gázzáró tulajdonságai jobbak [4].

4.2.2.3. Lézerrel aktivált CVD (LACVD)

A lézersugárral aktivált vagy elősegített kémiai gőzfázisú leválasztás (laser assisted CVD, LACVD) [21, 44, 45] során a rétegépítő (fém, kerámia, félvezető, szupravezető) anyag prekursorát lézersugárral bontják. A prekursorok általában illékony hidridek, halogenidek, karbonilok, alkilok, alkoholátok és más vegyületek, illetve gyakran ezek elegyei. Példaként említhetők fémorganikus vegyületek gőzei, mint pl. CH₃Mn(CO)₅+(CH₃)₃SiH (Mn-szilicid leválasztásához), továbbá Si₂H₆+GeH₄ (Si_xGe_{1-x} ötvözet), Ga(C₂H₅)₃+NH₃ (GaN), Si-

tetraacetát (SiO_2), $\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{Xe}$ (gyémánt), $\text{BCl}_3+\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{Ar}$ (bór-karbid), cianogén azid NCN_3 (szén-nitrid), stb. A bomlási folyamat pirolitikus vagy fotolitikus lehet.

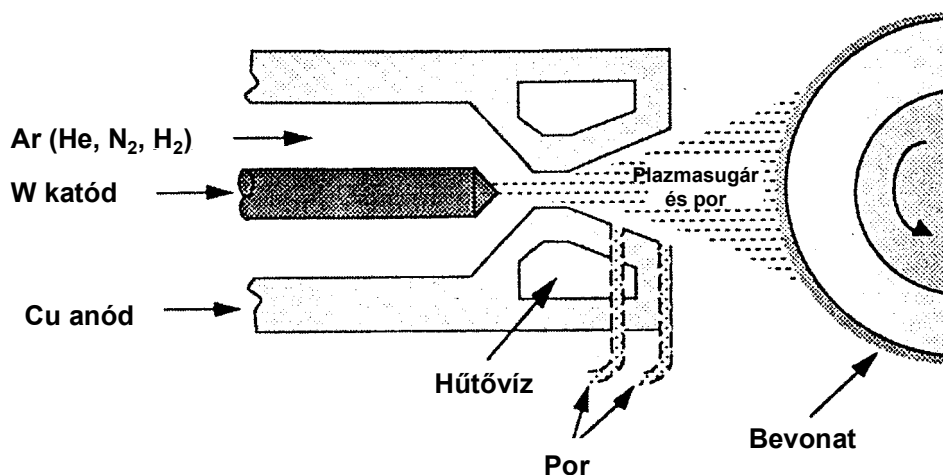
A *pirolitikus módszer* során általában a fókuszált lézersugárral felmelegített szubsztrátum felületén bomlik el a gőz, ütközéses gerjesztési lépést követően. Egyes esetekben azonban ehhez a heterogén bomlási mechanizmushoz gázfázisú (homogén) bomlás is társulhat. Előnyös lehet a két bomlási mechanizmus kombinációja, mivel így kisebb szubsztrátum-hőmérséklet szükséges, nagyobb leválási sebesség érhető el, és egyenletesebb réteg képződhet. Ez két lézersugár egyidejű alkalmazásával érhető el (twin laser pyrolysis).

A *fotolitikus módszer* során a lézersugár energiáját az alkalmazott gáz vagy gőz nyeli el, egy- vagy többfotonos folyamatban. A lézerfotolízis sokoldalúan alkalmazható, termodinamikailag nemegyensúlyi folyamat, amellyel rendkívül nagy fűtési, illetve hűlési sebességek érhetők el. E módszerrel előnyösen választhatók le különféle anyagok, pl. Si, SiC, SiN, ZrB_2 , TiO_2 , Cr, Mo, W, stb. néhány nanométeres részecskeméret-tartományba eső porai is. Egy adott anyagi rendszerben a részecskeméret és a leválási sebesség olyan paraméterektől függ, mint a lézerintenzitás, hullámhossz, gáznyomás, gázáramlási sebesség, stb. [21].

4.2.3. Termikus szórás

A termikus szórás (thermal spray) a fentiekől eltérően nem gázfázisból történő leválasztási módszer, de tekintettel arra, hogy ipari alkalmazása egyre szélesebb, indokolt a tárgyalása a modern leválasztási módszerek között. Az elnevezés egy módszercsaládot jelöl, amelynek tagjaira az jellemző, hogy az anyag (fém, kerámia, fém-kerámia, azaz ún. cermet-anyagok, egyes polimerek) porszemcséit az olvadáspont közelébe, vagy afölé hevítik, valamilyen módon felgyorsítják, és a megolvadt cseppeket, vagy majdnem megolvadt szemcséket a bevonandó felületre irányítják. Ütközéskor ezek foltokban elterülnek, átlapolnak és bevonatot alkotnak. Az alábbiakban a termikus szórási módszerek közül a *plazmaszórást* (plasma spray) [46, 47] részletesebben is ismertetjük.

A berendezés sémáját a 2.7. ábra szemlélteti.



4.7. ábra. Plazmaszórás vázlatos rajza

Egy fűvókának kiképzett vízhűtött rézanód és a belsejében elhelyezett volframkatód között gáz áramlik (általában Ar, de keverhetnek hozzá He, N_2 , sőt H_2 gázt is). Az elektródák között nagyfrekvenciás ívkisülést hoznak létre, amelyet egyenárammal tartanak fenn. A kisüléskor felvett teljesítmény igen nagy, általában 5 kW és 120 kW közötti érték, de

ennél nagyobb is lehet. Az ívfényben a gáz termikus plazmaállapotba kerül, a plazmamag hőmérséklete meghaladhatja a 30000 K-t. A gázáramba nyomás alatt beinjektálják a célszerűen megválasztott port vagy porkeveréket. A fűvókán át a gázplazma szuperszonikus sebességgel áramolhat ki, a szemcsék kiáramlási sebessége azonban a gázplazmáénál jóval kisebb. A kialakuló bevonat minősége elsősorban attól függ, hogy mekkora a szemcsék hőmérséklete és sebessége a bevonandó felülettel történő ütközéskor. Megfelelően nagy kinetikus energia esetén nem szükséges, hogy a szemcsék teljesen olvadt állapotban legyenek. Amennyiben a bevonatolás során nemkívánatos oxidáció léphet fel, a levegő kizárását iners védőgázzal kombinálva oldják meg, vagy vákuumkamrában végzik a műveletet [46, 47].

4.3. FELÜLETMÓDOSÍTÁS

4.3.1. Ionsugaras módszerek

Gyorsított ionok kölcsönhatása szilárd anyagokkal már olyan neves tudósok érdeklődését is felkeltette, mint Bethe, Bohr, Fermi, vagy Wigner. Részletesebben többek között Lindhard, Scharff és Shiøtt foglalkozott a témával (LSS elmélet) [48]. A céltárgyban fellépő energiavesztés fő módjai röviden a következők:

- A bombázóionok ütközése a céltárgy-atomokkal, illetve gyakran azok további ütközései a környező atomokkal ütközési kaszkádfolyamatban (rugalmas kölcsönhatási energiavesztés, nukleáris energiavesztés, vagy nukleáris fékezés).
- Elektrongerjesztés és ionizáció a céltárgyban a bombázóionok által (rugalmatlan kölcsönhatási energiavesztés, elektron-energiavesztés, vagy elektron-fékezés).
- Töltéscsere az ionok és az atomok között.

Az ionok mozgásának irányában az egységnyi úthosszra eső teljes energiavesztés ezen járulékok összege. A töltéscsere járuléka viszonylag kicsi, ezért azt általában elhanyagolják.

A kölcsönhatás során fellépő főbb primer folyamatok: behatolás, ütközés, atomelmozdulás, hibahelyek (vakanciák és intersticiális atomok) és gyökök képződése, részecske-visszaverődés, plazmongerjesztés, rezgési és elektrongerjesztések, ionok és szabad elektronok képződése, stb. Az ezt követő, ún. relaxációs szakaszban olyan folyamatok játszódnak le, mint pl. részecskeemisszó (fotonok, Auger-elektronok, töltés nélküli és töltéssel rendelkező részecskék), atomkeverés, diffúzió, szegregáció, amorfizálódás, kristályosodás, fázisátalakulás, és különféle kémiai reakciók.

4.3.1.1. Ionimplantáció

A legtöbb gyakorlati cél megvalósítására közepes, 30-300 keV energiájú implanterek alkalmazhatók, jóllehet széleskörűen kutadják, és esetenként alkalmazzák a nagyobb, pl. MeV energiájú ionnyalábokat is [25, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, összefoglaló irodalom: 56, 57, 58].

A kívánt célnak megfelelően a belőtt ionok mennyiségét széles, 10^{10} - 10^{19} ion/cm² tartományban változtatják, 0,1-20 mA áramerősséggel. A konvencionális implanterek plazma-gerjesztéses ionforrással rendelkeznek, amely létrehozza a gáz, vagy illékony vegyület formájában bevitt implantálandó elem ionjait. Ezenkívül ismeretesek olyan ionforrások is, amelyekben szilárd kiindulási anyagból porlasztással állítják elő a nyalábot. Külön csoportot képeznek a folyékony-fém ionforrások, amelyekkel speciálisan kialakított ötvözetekből jól fókuszált ($\phi=0,1$ μ m) nyalábbal a felület lokálisan implantálható.

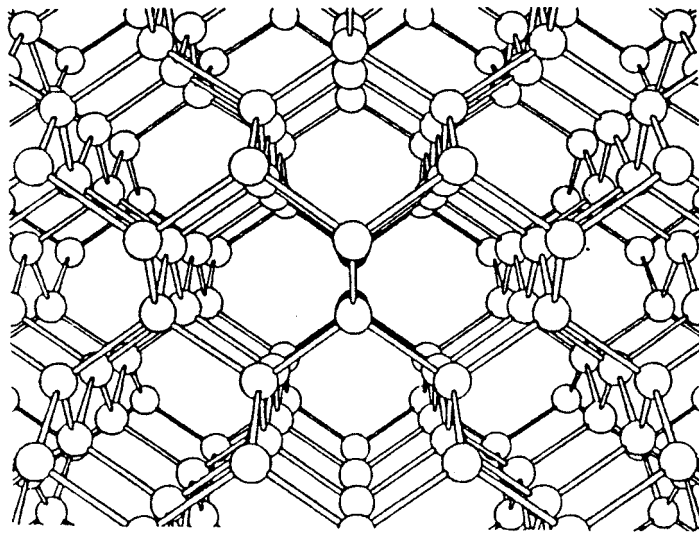
A forrásból kilépő, ill. néhány kV-os térrel kihúzott nyaláb az implantálandó ionokon kívül szennyezőket és lényeges mennyiségben neutrális atomokat is tartalmaz. A célból, hogy ezek eljutását a céltárgyhoz megakadályozzák, a nyalábot mágneses szeparátoron vezetik keresztül, mellyel akár izotóptiszta ionnyaláb is előállítható. A mágneses szeparátorból kilépő "tiszta" nyalábot a kívánt energiára (30-300 keV) gyorsítva és esetenként pásztázva juttatják a céltárgy felületére, amely az igényektől függően 10^{-6} - 10^{-7} mbar háttérnyomású kamrarészben helyezkedik el.

Az implantációt, más ionos felületmódosítási módszerekhez hasonlóan, kezdetben szintén mikroelektronikai technológiai eljárásaként javasolták már az 50-es években. Jelenleg széleskörűen alkalmazzák p és n típusú adalékanyagok bevitelére Si-ba, de előállíthatók ezzel a módszerrel felület alatti, ún. eltemetett (buried) rétegek is, a céltárgy anyagától merőben eltérő összetétellel. A félvezetőanyagok adalékolásánál a módszer azon előnyét használják ki, hogy mind a bevitt anyag mennyisége, mind pedig mélységi eloszlása pontosan szabályozható.

Azt a körülményt, hogy a félvezetőeszközök megfelelő működése egykristályos anyagszerkezetet feltételez, két szempontból is figyelembe kell venni az implantációnál. Az egyik az implantált ionok ún. csatornázódásának a lehetősége, amit a 2.8. ábra szemléltet. A gyémántrács-típusú szilícium <111> kristálytani irányból nézve hatszöges csatornákat tartalmaz. Az e csatornák mentén belőtt ionok lényegesen mélyebbre jutnak be az anyagba (kevésbé szóródnak és fékeződnek), mint a nem csatorna-irányba belőtt ionok. A másik körülmény az, hogy az implantáció során az eredetileg tökéletes kristályrács sérül, a rácsatomok egy része intersticiális helyzetbe kerül, helyükön vakanciák maradnak vissza. Egyetlen becsapódó ion akár 10^4 nagyságrendű rácshibát is generálhat az ütközési kaszkád mentén, ami szélső esetben a felületközeleli réteg amorfizációjához vezethet. A hibás réteg újrakristályosítását hőkezeléssel érik el. A hagyományos izotróp hőkezelés mellett újabban lézer-, vagy elektron-impulzusos hőkezelést is alkalmaznak, sőt fölmerült az implantálással összekapcsolt ionos hőkezelés lehetősége is.

A 80-as évektől kezdve az ionimplantációt egyre szélesebb körben alkalmazzák fémek, ill. a belőlük készült szerkezeti anyagok, szerszámok keménységének és kopásállóságának növelésére. Többek között egyszerű szénacélok, gyors és rozsdamentes acélok, titánötvözetek, alumínium, réz és foszforbronz alkatrészek nitrogénes implantációja terjedt el. A keményedés a kialakuló nitridek és a sugárzás okozta rácskárosodás együttes hatására jön létre.

Oxidok (kvarc, litium-niobát) implantálásával felületük optikai tulajdonságai változtathatók meg. A törésmutatót lecsökkentve pl. kis veszteségű fényvezetők és más optikai eszközök készíthetők. A kerámiák közül megemlíthetők a volfram-karbidból készült dróthúzókövek, résszerszámok és mélyhúzószerszámok. A nitrogénnel implantált polimerek közül lényeges kopásállóság-javulást észleltek nagy molekulásúlyú polietilénnél. A titánötvözetek implantálása nitrogénnel lehetővé tette azok alkalmazását orvosi implantátumok készítésére annak következtében, hogy az implantációval lényegesen növekedett a titán korrózió- és kopásállósága. A korrózióállóság növekedésének járulékos előnyét hasznosítják extrém körülmények között működő golyóscsapágyak működésénél is. Az implantáció alkalmas a felület kémiai tulajdonságainak megváltoztatására is, melyet többek között katalitikus tulajdonságainak kedvező irányú befolyásolására használnak fel.



4.8. ábra. A gyémántrács típusú szilícium hatszöges csatornái az $\langle 111 \rangle$ kristálytani irányból nézve

Az ionimplantáció számos előnye mellett meg kell említeni két korlátozó körülményt is. Az egyik az, hogy a belőtt ionok porlasztják a kezelendő tárgy felületét, ami korlátot szab a bevihető anyag mennyiségnek. A másik a kezelés irányított volta. Bonyolult alakú alkatrészek, belső felületek implantálása csak a tárgy mozgatásával, forgatásával tehető egyenletessé.

4.3.1.2. Kisenergiájú ionsugaras felületmódosítás

Ez esetben az alkalmazott primer ionenergiák kb. 0.1-10 keV tartományba esnek, ahol rendszerint a nukleáris fékezés a döntő energiavesztési folyamat, és a hordozó felületének a porlasztása is jelentős mértékű lehet.

Az ionsugaras felületmódosítás jellegzetességei, hogy nagy a felületi rétegben deponált energiasűrűség, és lehetőség van nagy térbeli felbontású kezelésekre, úgy mélységben, mint oldalirányban.

A kezeléseket nagyvákuum-berendezésben, célszerűen nagy ionáramú, elektronütközéses vagy plazmás ionforrással végzik, leggyakrabban nemesgáz (főleg Ar^+) ionokat alkalmazva. Ezek hatását meghaladó, irányított kémiai átalakulások válthatók ki kémiai kötések létesítésére is alkalmas N_2^+ , O_2^+ , H_2^+ , stb. ionokkal [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66].

Az ionsugaras kezelés egyik alkalmazása az ionporlasztás, melynek során a kémiailag neutrálisnak tekintett, irányított He^+ , Ar^+ , Ne^+ , stb. ionsugarak hatására anyag távozik a mintafelületről, szekunder részecskék formájában. Az ionporlasztást elsősorban a felületek in-situ tisztítására használják. Ionporlasztás során azonban olyan folyamatok is felléphetnek, mint pl. preferált porlasztás, egyes atomfajtáknak a minta belseje felé történő preferált elmozdulása (recoil implantation), kaszkádkeverés, sugárzással stimulált diffúzió, Gibbs-szegregáció, és sugárzással kiváltott szegregáció [67, 68, 69].

Az ionsugaras kezelés egy további alkalmazása során a különféle anyagok felületi összetételét és szerkezetét változtatják meg, a tömbtől eltérő felületi tulajdonságok kialakítása céljából [3, 7]. Ezzel a módszerrel ugyanis jelentősen módosítható pl. fémoxidok és üvegek felületi hibahely-szerkezete, keménysége, kémiai ellenállóképessége, törésmutatója, más optikai tulajdonságai, stb. [70]. Az alkalmazások köre felöleli pl.

antireflexiós rétegek, optikai szálak és fényvezetők kialakítását [70]. Részletes vizsgálat tárgyát képezték például különféle ionbombázott oxidok [60], valamint komplex oxidok, mely utóbbiakban új fázisok keletkezése is kimutatható [61, 62].

Polimerek ionsugaras módosításakor [71, 72] megváltoztatható

- a molekulásúly-eloszlás, ennél fogva az oldhatóság;
- a kémiai összetétel és szerkezet, ennél fogva a nedvesedési és adhéziós tulajdonságok, valamint a biokompatibilitás;
- az elektronszerkezet, ennél fogva az optikai és elektromos tulajdonságok;
- a mikroszerkezet, ennél fogva a mikrokeményység, kopásállóság és az anyagtranszport-tulajdonságok is.

Polimerek ionsugaras kezelési módszere ily módon alkalmazást nyerhet a mikroelektronikában (pl. ionsugaras litográfia, száraz maratás), optikai, optoelektronikai, illetve orvosbiológiai területeken, a membrán-, szenzor- és csomagolótechnikában, stb. Példaként megemlíthető, hogy különféle szilíciumorganikus polimer alapú gázszeparációs membránok szelektivitása részecskesugaras kezeléssel jelentősen növelhető [64, 65].

4.3.2. Plazmás felületmódosítás

A plazmás felületmódosítás széles körben alkalmazott eljárás [4, 73, 74, 75, 76, 77, 78], amelynek során a plazmában keletkező pozitív és negatív ionok, gyökök, gerjesztett részecskék, elektronok, fotonok hatnak kölcsön a szilárdtestek felületével.

A módszer kiterjedt alkalmazását hatékonysága mellett a kezelési paraméterek nagy szabadsági foka is indokolja. Változtathatók pl. az olyan paraméterek, mint az alkalmazott gáz típusa, gázelegyek esetén gázösszetétel, nyomás, áramlási sebesség, kezelési idő, reaktortípus, kamrageometria, mintageometria, az alkalmazott elektromos áram típusa (egyenáram, váltóáram), frekvencia (pl. rádióhullámú (RF) vagy mikrohullámú (MW) tartomány), feszültség, térkicsatolási mód (rezisztív, induktív, kapacitív), esetleg mágneses tér egyidejű alkalmazása [73].

A plazmás felületmódosítás legkiterjedtebb alkalmazási területe a mikroelektronika, ahol felhasználják félvezetőfelületek tisztítására (pl. fém párologtatás előtt), fotorezisztok eltávolítására (pl. oxigén-plazmával), vagy Si, SiO₂, Si₃N₄, stb. maratására, pl. CCl₄, CF₄, C₂F₆, C₃F₈, CF₄ + O₂ gázokkal [73].

Fémek plazmás felületmódosítási módszere alkalmazható vas és acél, valamint különféle színesfémek nitridálása, karbidizálása, szilicidálása terén, a keménység, vagy a nyújthatóság előnyös megváltoztatása céljából [76]. A plazmás módszernek több előnye lehet a hagyományos, termikus módszerekkel szemben. Pl. vas nitridálása esetén a plazmás módszer gyorsabb, energiatakarékosabb, kisebb mérettorzulással jár, és jobban automatizálható [76, 79].

Szintetikus és természetes szerves makromolekuláris anyagok (polimerek, gyapjú, pamut) plazmakezelésre általában igen érzékenyen reagálnak. A kezelt rétegnek megváltozik a mólsúlyeloszlása, összetétele, kötés szerkezete; a réteg oxidálható, redukálható, különféle heteroatomok (nitrogén, halogének...), illetve funkciós csoportok vihetők be, de lehetőség van arra is, hogy a makromolekulák főláncára attól szerkezetileg eltérő oldalláncot vigyenek fel (ojtás) a plazmakezelés után.

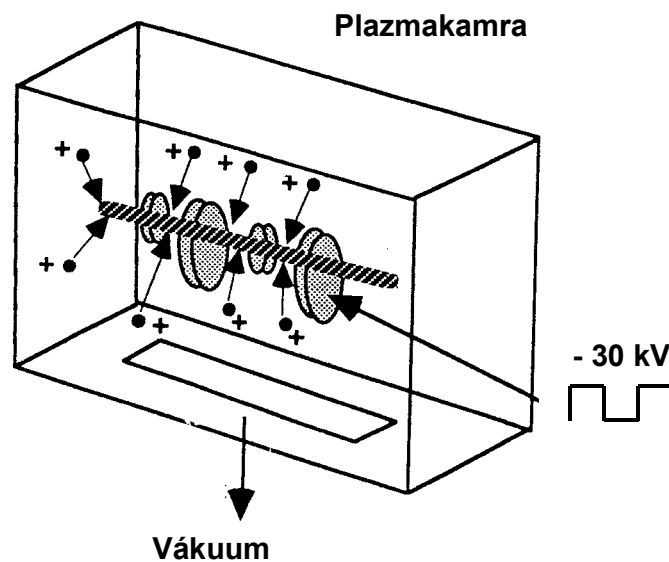
E kezelések megváltoztathatják a felületek nedvesedési és adhéziós tulajdonságait, kémiai reaktivitását, fehérje- és sejtmegkötő képességét, stb. Javítható velük szövetek gyűrődésállósága, színnyomhatósága, festhetősége [76], vagy pl. szeparációs membránok transzporttulajdonságai [80, 81].

A kezelési mélység változtatására ad lehetőséget különféle típusú plazmák alkalmazása: pl. polietilén oxidált felületi rétegének vastagsága induktív kicsatolású RF oxigénplazmában mindössze egy monoréteg, mikrohullámú oxigénplazmában kb. 5 nm, koronakisüléses levegőplazmában pedig meghaladja a 10 nm-t. Az eltérés a különböző plazmákban dominánsan jelenlévő különböző reaktív részecskéknek (oxigénatom, szingulett oxigénmolekula, oxigéntartalmú ionok) a polimerrel szembeni eltérő reaktivitásával, és így eltérő "úthosszával" magyarázható [82].

Megjegyzendő, hogy a plazmakezelt polimerek felülete levegőn megváltozhat a hosszú élettartamú gyökök, gerjesztett állapotú atomok, stb. utóoxidációja miatt. A plazmakezelt polimerfelületek továbbá relaxációs, vagy felületdinamikai változást is szenvedhetnek felületi reorientáció, az oligomerek felületi diffúziója, stb. következtében [4, 83].

4.3.3. Plazmaimmerziós ionimplantáció

A plazmaimmerziós ionimplantáció (plasma immersion ion implantation, PIII, vagy PI^3 , másnéven plasma source ion implantation, PSII) egy új módszer, amelyet nagyméretű, szabálytalan alakú tárgyak felületkezelésére fejlesztettek ki [73, 84, 85, 86]. Ezen eljárás során a céltárgy-munkadarab körül hagyományos módon (pl. RF vagy DC gerjesztésű) kisnyomású plazmát hoznak létre, melyre kisfrekvenciás nagyfeszültségű (kb. 30-50 kV) DC impulzusokat szuperponálnak. A DC-térben a munkadarab képezi a negatív pólust. Ezáltal a plazmatérben keltett pozitív ionok - a katódtérben felgyorsulva - becsapódnak az alkatrészek felületébe, azaz kisenergiájú implantáció megy végbe. Mivel a plazma viszonylag egyenletesen veszi körül a munkadarabot, a szabálytalan alakú tárgyak is egy műveleti lépésben, egyenletesen felületkezelhetők (ld. 2.9. ábra).



4.9. ábra. Plazmaimmerziós ionimplantáció vázlatos rajza

A módszer az alapkutatósi stádiumból gyorsan alkalmazási fázisba került a General Motors, a Los Alamos National Laboratories, és a Wisconsin Egyetem kutatói-fejlesztői által [73]. Az alkalmazások között említhető ausztenites acélok nitridálása, kemény, kopásálló felületi réteg kialakítása céljából.

4.3.4. Lézersugaras felületmódosítás

Az alábbi módszerek - az előzőekben tárgyalt ionsugaras és plazmás módszerektől eltérően - nem gázfázisú felületmódosítási módszerek, növekvő jelentőségük és hatékonyságuk [87, 88] azonban indokolja, hogy röviden ismertessük őket. Megemlítendő, hogy a tématerületen az alkalmazott kutatások végzésére a Kárpát-medencében egyedülálló rendszer került kiépítésre a Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet Demonstrációs és Alkalmazástechnikai Lézerlaboratóriumában.

4.3.4.1. Lézeres felületi olvasztás: lézeres fénnyezés, felületi ötvözés és felületi bevonatolás

A *lézeres fénnyezés* vagy zománcozás (laser glazing) során lézerrel megolvasztják az anyag (pl. rézötvözet) felületi rétegét, amely ezt követően gyorsan lehűlve újra megszilárdul. Az olvadási front a felülettől az anyag belseje felé, a hűlési front pedig az anyag belseje felől kifelé halad. Eközben az összetétel nem változik. Megváltozhat viszont a felületi réteg szerkezete, pl. amorf (üvegfém), vagy mikrokristályos felületi fázis képződhet, ami javíthatja a felület kopás-, vagy korrózióállóságát, vagy csökkentheti a kifáradási hajlamát [21, 45].

A *lézeres felületi ötvözés* (laser surface alloying) során a célszerűen megválasztott összetételű porral vagy vékonyréteggel fedett szubsztrátumot lézerrel kezelik. Ennek hatására megolvad a por (vagy vékonyréteg), valamint a szubsztrátum felületi rétege is, felületi ötvözetréteg képződését eredményezve. A gyors hűlés következtében az interdiffúzió mértéke elhanyagolható. A felületi ötvözetréteg előnyös, a tömbtől eltérő fizikai, kémiai, illetve mechanikai tulajdonságokkal rendelkezhet [21].

A *lézeres felületi bevonatolás*, vagy ráolvasztás, vagy felrakás (laser surface cladding) hasonlít a lézeres felületi ötvözéshez. A különbség az, hogy úgy végzik az eljárást, hogy a szubsztrátumból minél kevesebb olvadjon meg, tehát az minél kevésbé hígítsa a kialakuló bevonatot. Ezzel a módszerrel is megtervezett tulajdonságú felületek állíthatók elő [21].

4.3.4.2. Lézeres felületedzés

A *lézeres felületedzés* (laser surface hardening) során az anyag felületét lézerrel kezelik oly módon, hogy az ne olvadjon meg, ugyanakkor a hőhatásra a felületi rétegben, pl. vasötvözet esetén, martenzites szerkezet alakuljon ki. Ennek hatására megnő a felületi réteg kopásállósága és csökken a kifáradási hajlama [21].

4.3.4.3. Lézeres lökéshullámos keményítés

A *lézeres lökéshullámos keményítés* (shock hardening) során nagy nominális energiafluxusú (10 GW/cm^2), impulzusüzemű (20-40 ns) lézerrel kezelt anyagok (pl. Al-ötvözetek) felületéről a felületi réteg nagy sebességgel elpárolog. A gyors párolgás néhány GPa nagyságú mechanikai lökéshullámokat vált ki (a hőhatás elhanyagolható). A lökéshullámok maradandó feszültséget okoznak a felületi rétegben, ami csökkenti az Al-ötvözetek fáradási hajlamát [21].

4.3.4.4. Polimerek lézeres felületmódosítása

Ezen a területen az egyik legfontosabb eljárás a *lézerabláció*, amelyet pl. a mikrolitográfiában alkalmaznak. Polimerek lézerablációjára nincs általánosan elfogadott mechanizmus, általában termikus, fototermikus, vagy fotokémiai mechanizmust, illetve ezek kombinációit tételezik fel, [88, 89, 90]. *Infralézeres felülettisztítással* adhéziójavulás is elérhető. Térhálósodási folyamat az alapja az ún. *lézeres sztereolitográfiának* [4].

4.4. IRODALOMJEGYZÉK

1. Hondros, E. D., in "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 1-4.
2. Pauleau, Y., (ed.), Materials and Processes for Surface and Interface Engineering, Kluwer, Dordrecht, 1995.
3. Auciello, O., Kelly, R. (eds.), Ion Bombardment Modification of Surfaces: Fundamentals and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1984.
4. Garbassi, F., Morra, M., Occhiello, E., Polymer Surfaces. From Physics to Technology, Wiley, Chichester, 1984.
5. Gissler, W., Jehn, H. A., (eds.), Advanced Techniques for Surface Engineering, Kluwer, Dordrecht, 1992.
6. Holmberg, K., Matthews, A., Coatings Tribology. Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1994.
7. Mazzoldi, P., Arnold, G. W., (eds.), Ion Beam Modification of Insulators, Elsevier, Amsterdam, 1987.
8. Niku-Lari, A., (ed.), Advances in Surface Treatments. Technology - Applications - Effects, Pergamon Press, Oxford, 1986.
9. Poate, J. M., Foti, G., Jacobson, D. C., (eds.), Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams, Plenum, New York, 1983.
10. Strafford, K. N., Smart, R. St. C., Sare, I., Subramanian, C., (eds.), Surface Engineering. Processes and Applications, Technomic Publ. Co. Inc., Lancaster, 1995.
11. Yasuda, H., Plasma Polymerization, Academic Press, San Diego, 1985.
12. Pauleau, Y., Barna, P. B., (eds.), Protective Coatings and Thin Films. Synthesis, Characterization and Applications, Kluwer, Dordrecht, 1997.
13. Freller, H., Lorenz, H. P., in: "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 253-274.
14. Jehn, H. A., in: "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 5-30.
15. Moll, E., in "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 181-197.
16. O'Keefe, M. J., Rigsbee, J. M., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 151-183.
17. Pauleau, Y. in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 475-527.
18. Pauleau, Y., in "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 135-179.
19. Sundgren, J.-E., Hentzell, H. T. G., J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 2259 (1986).
20. Lüth, H., Surfaces and Interfaces of Solid Materials, 3. ed., Springer, Berlin, 1995.

21. Singh, J., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 347-406.
22. Olivier, J., Optoelectronics and Band Gap Engineering, Tempus Short Course, Technical University, Budapest, 1996.
23. Martinez-Duart, J. M., Martin-Palma, R. J., Garcia-Ayuso, G., Gutierrez-Llorente, A., Sanchez-Garrido, O., in: "Protective Coatings and Thin Films. Synthesis, Characterization and Applications, (Pauleau, Y., Barna, P. B., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1997, pp. 523-551.
24. Colligon, J. S., Vacuum 37, 35 (1987).
25. Baglin, J. E. E., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 111-149.
26. Hirvonen, J. K., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 307-346.
27. Martinez-Duart, J. M., Pérez-Casero, R., Bueno, R. M., Garcia-Ayuso, G., Sanchez-Garrido, O., Paule, E., Albella, J. M., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 529-564.
28. Wolf, G. K., Emmerich, R., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 565-595.
29. Bovard, B. G., Thin Solid Films, 206, 224 (1991).
30. Jones, A. C., O'Brien, P., CVD of Compound Semiconductors, VCH, Weinheim, 1996.
31. Kodas, T., Hampden-Smith, M., (eds.), The Chemistry of Metal CVD, VCH, Weinheim, 1994.
32. Laczkó B., Mikroelektronikai technológiai füzetek. Alapvető eljárások. Kémiai gőzfázisú rétegleválasztás, OMIKK, Budapest, 1985.
33. Rees, W. S., Jr. (ed.), CVD of Nonmetals, VCH, Weinheim, 1996.
34. Wahl, G., Decker, W., Klippe, L., Nürnberg, A., Pulver, M., Stolle, R., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 185-243.
35. Williams, D., Medical Device Techn., 6, 7 (1995).
36. d'Agostino, R., Favia, P., Fracassi, F., Lamendola, R., in "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 105-133.
37. Konuma, M., Film Deposition by Plasma Techniques. Springer Series on Atoms and Plasmas, vol. 10, Springer, Berlin, 1992.
38. Rossi, F., in "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 371-397.
39. Bell, A. T., in "Plasma Chemistry", (Vepřek, S., Venugopalan, M., eds.), Akademie-Verlag, Berlin, 1981, pp. 43-68.

40. Millard, M., in "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", (Hollahan, J. R., Bell, A. T., eds), Wiley-Interscience, New York, 1974, pp. 177-213.
41. Kay, E., Coburn, J., Dilks, A., in "Plasma Chemistry", (Vepřek, S., Venugopalan, M., eds.), Akademie-Verlag, Berlin, 1981, pp. 1-42.
42. Dapkus, P. D., *Ann. Rev. Mater. Sci.* 12, 243 (1982).
43. Sadhir, R. K., Saunders, H. E., James, W. J., in "Polymers in Electronics. ACS Symp. Series No. 242 (Davidson, Th., ed.), Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1984, pp. 555-574.
44. Kislov, N. A., Dernovsky, V. I., Malikov, I. V., Aristov, V. V., in "Advances in Surface Treatments. Technology - Applications - Effects", (Niku-Lari, A., ed.), Pergamon Press, Oxford, 1986, pp. 169-175.
45. Frenk, A., Kurz, W., in "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 235-252.
46. McPherson, R., in "Surface Engineering. Processes and Applications, (Strafford, K. N., Smart, R. St. C., Sare, I., Subramanian, C., eds.), Technomic Publ. Co. Inc., Lancaster, 1995, pp. 3-20.
47. Tucker, R. C., Jr., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 245-284.
48. Lindhard, J., Scharff, M. Shiøtt, H. E., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 33, 14 (1963).
49. Armour, D. G., *Vacuum* 37, 423 (1987).
50. Hirvonen, J. K., in "Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams", (Poate, J. M., Foti, G., Jacobson, D. C., eds.), Plenum, New York, 1983, pp. 323-383.
51. Hirvonen, J. K., *Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials*, North Holland, Amsterdam, 1984.
52. Mazzoldi, P., in "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 83-104.
53. Singh, A., in "Advances in Surface Treatments. Technology - Applications - Effects", (Niku-Lari, A., ed.), Pergamon Press, Oxford, 1986, pp. 155-168.
54. Townsend, P. D. in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 285-306.
55. Wilson, I. H., in "Ion Beam Modification of Insulators", (Mazzoldi, P., Arnold, G. W., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, pp. 245-300.
56. Giber J. és mtsai, *Szilárdtestek felületfizikája*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1987.
57. Giber J., Gyulai J., Vargáné Josepovits K., Bíró L. P., *Diffúzió és ionimplantáció szilárd testekben. Egyetemi tankönyv*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 1997.
58. Gyulai, J., "Ion Implantation: Science and Technology", (Ziegler, J. P., ed.), Academic Press, New York, 1984, p. 139.

59. Bertóti I., Szilárdtestek felületén termikusan és gyorsított ionokkal kiváltott kémiai szerkezeti átalakulások. Doktori értekezés, MTA SZKKL, 1994.
60. Bertóti, I., Kelly, R., Mohai, M., Tóth, A., Nucl. Instrum. Meth. B80/81, 1219 (1993).
61. Bertóti, I., Tóth, A., Mohai, M., Kelly, R., Marletta, M., Thin Solid Films 241, 211 (1994).
62. Bertóti, I., Menyhard, M., Tóth, A.: in "Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods for Problem-Solving", (Riviére, J. C., Myhra, S., eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, pp. 297-346.
63. Tóth A., Polimerek felületmódosítása és felületi kémiai szerkezetük jellemzése röntgenfotoelektron-spektroszkópiával. Kandidátusi értekezés, MTA SZKKL, 1994.
64. Tóth, A., Hotyimskij, V.Sz., Fatyejev, N.N., Bertóti I., Székely T., Eljárás gázszeparációs membránok módosítására. Magyar szabadalom 211 184 (1993).
65. Tóth, A., Khotimsky, V. S., Bertóti, I., Marletta, G., J. Appl. Polym. Sci. 60, 1883 (1996).
66. Tóth, A., Bertóti, I., Mohai, M., in: "Nanotechnology: A Dedicated Tool for the Future. A Survey of Increasing Necessity and Feasibility of the Application of Nanotechnology in the CEE Area", (Mojzes, I., Kovács, B., eds.), MIL-ORG Ltd. & NETI, Budapest, 1997, pp. 135-152.
67. Biersack, J. P., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 39-65.
68. Kelly, R., Miotello, A., in: "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 67-110
Kelly, R., Bertóti, I., Miotello, A., Nucl. Instrum. Meth. B80/81, 1154 (1993).
69. Wiedersich, H., in "Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams", (Poate, J. M., Foti, G., Jacobson, D. C., eds.), Plenum, New York, 1983, pp. 261-285.
70. Arnold, G. W., Mazzoldi, P., in "Ion Beam Modification of Insulators", (Mazzoldi, P., Arnold, G. W., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, pp. 195-222.
71. Marletta, G., Iacona, F., in "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 597-640.
72. Venkatesan, T., Calcagno, L., Elman, B. S., Foti, G., in "Ion Beam Modification of Insulators", (Mazzoldi, P., Arnold, G. W., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, pp. 301-379.
73. Anderson, H.M., in: "Materials and Processes for Surface and Interface Engineering", (Pauleau, Y., ed.), Kluwer, Dordrecht, 1995, pp. 1-38.
74. Boenig, H. V., Plasma Science and Technology, Cornell University Press, Ithaca, 1982.
75. Briggs, D., in "Practical Surface Analysis", (Briggs, D., Seah, M. P., eds.), 2nd ed., vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, Chichester, 1990, pp. 437-483.

76. Hollahan, J. R., Bell, A. T., (eds.), *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1974.
77. Oullette, R. P., Barbier, M. M., Cheremisinoff, P. N., *Electrotechnology*, vol. 5, *Low-Temperature Plasma Technology Applications*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980.
78. Yasuda, H. K., in "Polymer Surfaces and Interfaces", (Feast, W. J., Munro, H S., eds.), Wiley, Chichester, 1987, pp. 149-162.
79. Jacquot, P., in "Advanced Techniques for Surface Engineering", (Gissler, W., Jehn, H. A., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 69-82.
80. Wolff, J., Steinhauser, H., Ellinghorst, G., *J. Membrane Sci.*, 36, 207 (1988).
81. Kramer, P. W., Yeh, Y.-S., Yasuda, H., *J. Membrane Sci.*, 46, 1 (1989)
82. Dilks, A., *Anal. Chem.*, 53, 802A (1981).
83. Andrade, J. D. (ed.), *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*, vol. 1, Plenum, New York, 1985.
84. Malik, S. M., Sridharan, K., Fetherston, R. P., Chen, A., Conrad, J. R., *J. Vac. Sci. Technol. B* 12, 843 (1994).
85. Günzel, R., Brutschner, J., Mändl, Möller, W., in "Protective Coatings and Thin Films. Synthesis, Characterization and Applications, (Pauleau, Y., Barna, P. B., eds.), Kluwer, Dordrecht, 1997, pp. 635-647.
86. Hutchings, R., Kenny, M. J., Miller, D. R., Yeung, W. Y., in: "Surface Engineering. Processes and Applications, (Strafford, K. N., Smart, R. St. C., Sare, I., Subramanian, C., eds.), Technomic Publ. Co. Inc., Lancaster, 1995, pp. 187-200.
87. Bäuerle, D., *Laser Processing and Chemistry*, 2nd ed., Springer, Berlin, 1996.
88. Fouassier, J.-P., Rabek, J. F., (eds.), *Lasers in Polymer Science and Technology: Applications*, vol. 1-4, CRC Press, Boca Raton, 1990.
89. Kreutz, E. W., Frerichs, H., Stricker, J., Wesner, D. A., *Nucl. Instrum. Meth. B*105, 245 (1995).
90. Lippert, T., Nakamura, T., Niino, H., Yabe, A., Paper H-V.P53, presented at the E-MRS 1996 Spring Meeting, June 4-7, 1996, Strasbourg, France.