

Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń	7
1. Wprowadzenie	9
1.1. Technologie plazmowe w inżynierii powierzchni	12
1.2. Rodzaje modyfikacji w plazmie	12
1.3. Znaczenie parametrów procesu w zakresie technologii plazmowych	18
2. Stan wiedzy w zakresie modyfikacji powierzchni materiałów w plazmie fluorowej	23
2.1. Znaczenie topografii powierzchni materiałów	23
2.2. Wpływ strukturyzacji powierzchni stopu tytanu na odpowiedź komórkową.....	24
2.3 Wpływ strukturyzacji powierzchni stopu tytanu na właściwości tribologiczne	29
2.4. Modyfikacja powierzchni materiałów w plazmie fluorowej	34
2.4.1. Wpływ parametrów procesu suchego trawienia na efekt modyfikacji	38
2.4.1.1. Wpływ temperatury podłoża na efekty trawienia.....	39
2.4.1.2. Wpływ rodzaju gazów i prędkości ich przepływu na efekty trawienia	42
2.4.1.3. Wpływ wartości ciśnienia na efekty trawienia	43
2.4.2. Trawienie w plazmie fluorowej powierzchni materiałów innych niż krzem	44
2.4.3. Trawienie w plazmie fluorowej powierzchni tytanu i jego stopów	46
2.4.3.1. Wpływ atmosfery gazów roboczych na topografię powierzchni	52
2.4.3.2. Rola produktów reakcji pozostałych na powierzchni, stosowanych gazów trawiących z podłożem.....	53
2.4.3.3. Znaczenie materiału maski, z którego jest wytworzona w kontekście selektywności trawienia w plazmie titanu i jego stopów	54
2.5. Podsumowanie aktualnego stanu wiedzy	55
3. Cel i zakres pracy.....	57
3.1. Cel pracy	57

3.2. Teza pracy	58
3.3. Zakres pracy	59
4. Procesy trawienia powierzchni stopu Ti6Al7Nb w plazmie na bazie gazu SF ₆	61
4.1. Metodyka badawcza	61
4.2. Wpływ parametrów procesu trawienia powierzchni stopu Ti6Al7Nb w plazmie SF ₆ na wybrane właściwości	65
4.2.1. Wpływ parametrów procesu na prędkość trawienia powierzchni	65
4.2.1.1. Wpływ atmosfery gazów roboczych na prędkość trawienia powierzchni	65
4.2.1.2. Wpływ czasu trawienia na jego prędkość	69
4.2.1.3. Wpływ temperatury trawionego podłoża na prędkość trawienia	70
4.2.2. Wpływ parametrów procesu trawienia na morfologię powierzchni	72
4.2.2.1. Wpływ składu chemicznego atmosfery gazów roboczych oraz wartości ciśnienia na morfologię	72
4.2.3. Wpływ parametrów procesu suchego trawienia na skład chemiczny powierzchni	80
4.2.4. Wpływ suchego trawienia na zwilżalność powierzchni	88
4.2.4.1. Wpływ składu chemicznego atmosfery gazów trawiących na zwilżalność i wartość swobodnej energii powierzchniowej	88
4.2.4.2. Wpływ temperatury trawionego podłoża na zwilżalność i wartość swobodnej energii powierzchniowej	91
4.2.5. Wpływ suchego trawienia na właściwości tribologiczne powierzchni	95
4.3. Wnioski	109
5. Procesy trawienia stopu tytanu Ti6Al7Nb w plazmie na bazie gazu CF ₄	110
5.1. Metodyka badawcza	110
5.2. Wpływ parametrów procesu trawienia powierzchni stopu Ti6Al7Nb w plazmie CF ₄ na wybrane właściwości	112
5.2.1. Wpływ parametrów procesu na prędkość trawienia powierzchni	112

5.2.1.1. Wpływ atmosfery gazów roboczych na prędkość trawienia	112
5.2.1.2. Wpływ apertury maski i czasu procesu na prędkość trawienia	115
5.2.2. Wpływ parametrów procesu trawienia na morfologię powierzchni	117
5.2.3. Wpływ parametrów procesu trawienia na skład chemiczny powierzchni	122
5.2.4. Wpływ suchego trawienia na zwilżalność powierzchni	125
5.2.5. Wpływ suchego trawienia na właściwości tribologiczne powierzchni	131
5.3. Wnioski	136
6. Możliwości wykorzystania trawienia w plazmie fluorowej powierzchni materiałów innych niż stopy tytanu	137
6.1. Strukturyzacja powierzchni powłoki węglowej z wykorzystaniem plazmy fluorowej	137
6.2. Strukturyzacja ceramiki ZrO_2 w plazmie fluorowej	142
7. Podsumowanie	147
8. Wnioski	153
9. Bibliografia	159
Wykaz rysunków i tabel	167

Wykaz skrótów i oznaczeń

BP	– punkt wrzenia (ang. <i>boiling point</i>),
COF	– współczynnik tarcia (ang. <i>coefficient of friction</i>),
DLC	– powłoki diamentopodobne (ang. <i>diamond-like carbon</i>),
EEDF	– funkcja rozkładu energii elektronów (ang. <i>electron energy distribution function</i>),
ICP RIE	– reaktywne trawienie jonowe sprzężoną indukcyjnie plazmą (ang. <i>inductively coupled reactive ion etching</i>),
ITU	– Międzynarodowy Związek Telekomunikacyjny (ang. <i>International Telecommunications Union</i>),
LST	– teksturowanie laserowe (ang. <i>laser surface texturing</i>),
MARIO	– technologia anizotropowego reaktywnego trawienia jonowego i utleniania (ang. <i>metal anisotropic reactive ion etching and oxidation</i>),
MEMS	– mikrouządzenie/mikrosystem elektromechaniczny (ang. <i>micro-electromechanical systems</i>),
MS	– rozpylanie magnetronowe (ang. <i>magnetron sputtering</i>),
MW	– mikrofałe (ang. <i>microwave</i>),
PE	– trawienie plazmowe (ang. <i>plasma etching</i>),
PE CVD	– chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą (ang. <i>plasma enhanced chemical vapour deposition</i>),
PS	– rozpylanie plazmowe (ang. <i>physical sputtering</i>),
PVD	– fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>physical vapour deposition</i>),
RF PECVD	– chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą częstotliwości radiowej (ang. <i>radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition</i>),
RF	– częstotliwość radiowa (ang. <i>radio frequency</i>),
RIE	– reaktywne trawienie jonowe (ang. <i>reactive ion etching</i>),
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i>),
SGP	– struktura geometryczna powierzchni,
SEP	– swobodna energia powierzchniowa (ang. <i>surface free energy</i>),
TIDE	– technologia trawienia jonowego powierzchni tytanu w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. <i>titanium inductively coupled plasma deep etching</i>),
ULE	– szkło o bardzo niskim współczynniku rozszerzalności cieplnej (ang. <i>ultra low expansion glass</i>),

- XPS – rentgenowska spektrometria fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*),
- XRD – dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-ray diffraction*),
- Zerodur® – materiał na bazie topionej krzemionki.

1.

WPROWADZENIE

Technologie plazmowe to narzędzia, które umożliwiają przeprowadzenie modyfikacji powierzchni materiałów, a co za tym idzie – również zmianę jej właściwości użytkowych, adekwatnie do wymaganej aplikacji.

W zależności od wybranej techniki, konstrukcji urządzenia, parametrów procesu i zastosowanych prekursorów, technologie plazmowe dostarczają duże możliwości w zakresie modyfikacji powierzchni szerokiej gamy materiałów, począwszy od polimerów, ceramiki i tworzyw metalicznych, kończąc na kompozytach. Obróbka w plazmie wykorzystywana jest do modyfikacji powierzchni materiałów inżynierskich występujących pod wieloma postaciami – zarówno litych, porowatych, jak i sypkich (proszki); wytwarzanych tradycyjnymi metodami, jak i z wykorzystaniem technologii addytywnych.

Wszechstronność technik plazmowych przejawia się także w możliwościach kształtowania właściwości powierzchni materiałów na wielu poziomach – począwszy od syntezy zupełnie nowych materiałów o odmiennym składzie chemicznym, w tym powłok [1–5]; poprzez możliwość zmiany topografii modyfikowanej powierzchni (trawienie) [6,7], jak również działając w obu obszarach jednocześnie (zmiana składu chemicznego powierzchni oraz kształtowanie jej topografii) [8,9]. W związku z tym od wielu dekad technologie te cieszą się nieślabnącym zainteresowaniem ze strony ośrodków naukowych na całym świecie oraz przemysłu.

Jedną z technik plazmowych, umożliwiających przeprowadzenie modyfikacji powierzchni danego materiału zarówno w zakresie składu chemicznego, jak i struktury geometrycznej, jest technika suchego trawienia (opracowana zasadniczo dla potrzeb mikroelektroniki). W światowej literaturze naukowej istnieją doniesienia

na temat wpływu składu chemicznego zastosowanego prekursora gazowego, ciśnienia, parametrów prądowo-napięciowych czy temperatury na efekty suchego trawienia powierzchni krzemu [10–13], a wiele z opracowanych dotąd rozwiązań technologicznych jest obecnie chronionych prawami własności przemysłowej.

Z czasem dostrzeżono potencjał trawienia w plazmie również w sferze obróbki powierzchni materiałów o odmiennym zastosowaniu niż technologie zminiaturyzowanych elementów mechanicznych i elektromechanicznych (MEMS). Materiały te wykorzystywane są w wielu innych gałęziach przemysłu, gdzie istotną rolę odgrywa rozwinięcie powierzchni (w sposób losowy lub poprzez wytworzenie wzoru/strukturyzacji), które przyczynia się między innymi do wzrostu aktywności fotokatalitycznej (powierzchnia TiO_2); oddziałuje na właściwości optyczne, biologiczne (zmiana odpowiedzi komórkowej), zwilżalność, współczynnik tarcia czy choćby korzystnie wpływa na adhezję nanoszonych na nie powłok [14–16]. Opublikowane do tej pory dane pokazują jednak stosunkowo nieliczne próby wykorzystania suchego trawienia w plazmie fluorowej powierzchni materiałów innych niż dobrze poznany do tej pory krzem. Do takich materiałów należą na przykład: dwutlenek tytanu [14], parylen C [15] czy tytan [16], co można postrzegać jako dużą stratę, biorąc pod uwagę fakt, jak wiele możliwości oferuje obróbka w plazmie fluorowej.

Z opublikowanych do tej pory wyników badań w kontekście suchego trawienia powierzchni krzemu można wnioskować, że do istotnych czynników w niniejszym procesie należą: skład chemiczny modyfikowanego materiału, skład chemiczny plazmy, temperatura podłoża, ciśnienie, potencjał autopolaryzacji czy czas trwania procesu. Wpływają one na efekt końcowy modyfikacji: na skład chemiczny powierzchni i jej topografię, a co za tym idzie – na właściwości użytkowe.

W obliczu braku kompleksowych badań w zakresie trawienia w plazmie fluorowej materiałów innych niż krzem, nie ma możliwości pełnej kontroli nad procesem w celu uzyskania pożądaných rezultatów, a co najważniejsze – brakuje odpowiedzi na pytanie: jakie w ogóle możliwości taka obróbka oferuje w kontekście właściwości danego materiału. W związku z tym w ramach niniejszej pracy przedstawione zostały: obecny stan wiedzy w zakresie technik plazmowych, z naciskiem na procesy suchego trawienia w plazmie fluorowej powierzchni materiałów (poza krzemem); znaczenie topografii powierzchni, a także wyniki badań własnych. Badanie te były związane z suchym trawieniem w plazmie na bazie fluoru powierzchni stopu tytanu Ti6Al7Nb z wykorzystaniem maski dla uzyskania odpowiedniej geometrii wytrawionej

powierzchni – jako nowego narzędzia umożliwiającego jednocześnie kształtowanie morfologii i składu chemicznego powierzchni.

W niniejszej pracy wykazano również wpływ procesu suchego trawienia w plazmie na bazie heksafluorku siarki (SF_6) oraz tetrafluorometanu (CF_4) i znaczenie jego parametrów na właściwości powierzchni stopu tytanu Ti6Al7Nb, ukazując odmienny mechanizm trawienia w tych gazach. Ponadto uwydatniono znaczenie parametrów procesu, takich jak ciśnienie, prędkości przepływów gazów, skład chemiczny atmosfery gazów roboczych oraz temperatura substratu na właściwości tak zmodyfikowanych powierzchni. W ramach niniejszej pracy zaprezentowano także przykład wykorzystania procesu trawienia w plazmie fluorowej innych materiałów niż stopy tytanu, do których należą powłoki węglowe DLC oraz ceramika cyrkonowa (ZrO_2), w celu modyfikacji wybranych właściwości, takich jak współczynnik tarcia czy zwilżalność.

Z uwagi na fakt, że stopy tytanu należą do materiałów znajdujących zastosowanie w szerokim spektrum gałęzi przemysłu (m.in. przemysł lotniczy, motoryzacyjny, narzędziowy), a także w medycynie, dodatkowe możliwości modyfikacji jego powierzchni są niezwykle pożądane, ponieważ umożliwiają dalszą zmianę dotychczasowych jej charakterystyk, poszerzając właściwości użytkowe oraz możliwość aplikacji. W literaturze przedmiotu opublikowano dotychczas nieliczne wyniki badań dotyczące trawienia w plazmie fluorowej powierzchni tak szeroko stosowanych w technice materiałów, jakimi są stopy tytanu, w celu uzyskania topografii o zamierzonym profilu odwzorującym geometrię zastosowanej maski. Wiedza dotycząca wpływu parametrów tego procesu na efekt modyfikacji ich powierzchni jest fragmentaryczna i wymaga dogłębnego zbadania oraz usystematyzowania.

Przedstawione w ramach pracy wyniki badań dostępne w literaturze przedmiotu oraz badania własne autorki, dotyczące wpływu parametrów procesu suchego trawienia na morfologię powierzchni materiałów, w tym głównie stopu tytanu, dostarczą wartościowych informacji, które pozwolą na zrozumienie istoty procesu suchego trawienia oraz znaczenia wpływu zastosowanych parametrów na właściwości tak modyfikowanych powierzchni. Ponadto treść niniejszej pracy stanowić może źródło dla poszukujących inspiracji w zakresie możliwości modyfikacji powierzchni materiałów drogą suchego trawienia w kontekście uzyskania pożądanych cech powierzchni dla potrzeb wybranych aplikacji, takich jak, medycyna, optoelektronika, lotnictwo czy przemysł motoryzacyjny.