



## Felületi technológiák

# Anyagfelvitellel járó felületi technológiák 2. rész

### 4. Gőzfázisból történő bevonatolás

PVD eljárás

CVD eljárás

### 5. Ionimplantáció

6. Passziválás

---



# Áttekintés

---

- A gőzfázisból történő bevonatolások a felületi technológiák egyik leggyorsabban fejlődő csoportját képezik
- Általuk a felületi réteg keménysége, kopásállósága jelentősen nő, tribológiai tulajdonságai kedvezőek lesznek
- Elsősorban a szerszámok élettartam növelésére használják, de jelentős a szerkezeti alkatrészek kopásállóságának növelésében betöltött szerepük is
- Felosztásuk:
  - a fizikai típusúak (PVD, Physical Vapor Deposition).
  - a kémiai típusúak (CVD, Chemical Vapor Deposition)
- A keletkező rétegek tömörök, vastagságuk  $0,1 \div 15 \mu\text{m}$  között folyamatosan szabályozható, több réteg is felvihető egymás után
- A korszerű bevonatok a nanotechnológia legújabb eredményeit is használják



# Az eljárások fizikai alapjai (1)

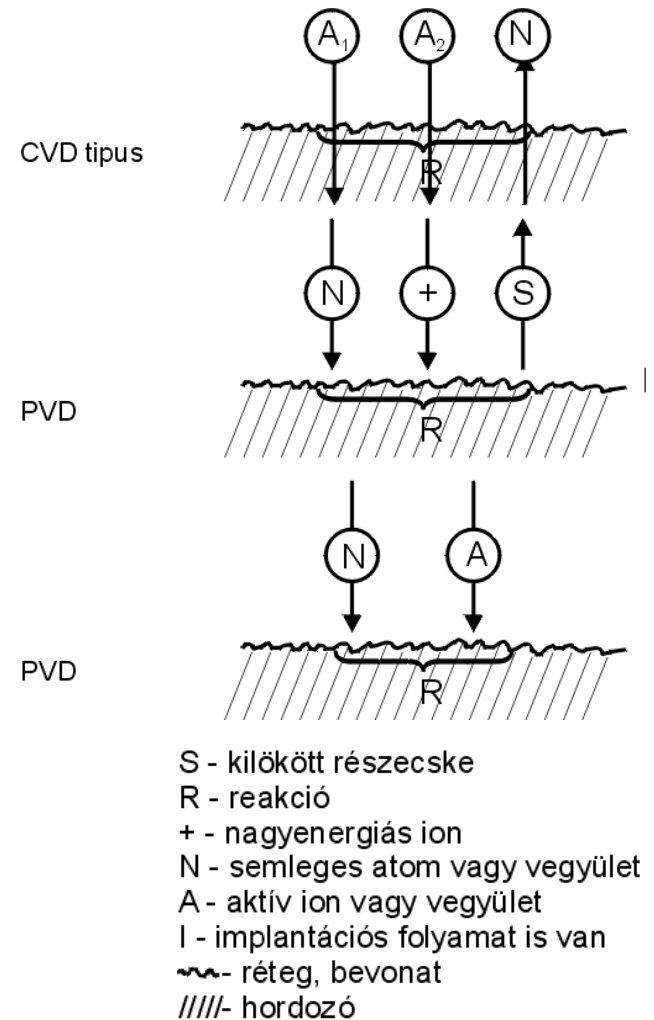
---

- A PVD és CVD eljárások lényege, hogy a felületi bevonat kialakításakor a megfelelő reakciók a gáztérrel körülvett hordozó felületén jönnek létre, biztosítva ezzel a bevonás egyenletes minőségét.
- A PVD eljárásokban a gázfázis átalakítandó vegyületet vagy nem tartalmaz, vagy a meglévő vegyület bomlása még gázfázisban megtörténik fizikai úton.
- A CVD eljárások ezt a célt valamilyen vegyületnek (vagy vegyületeknek) felületen történő termokémiai bontásával és újabb reakcióval érik el.
- Mindkét eljárásban lényeges, hogy a rétegek kialakításához szükséges reakciók a hordozó felületén jöjjenek létre
  - Ezt a feltételt CVD eljárásoknál általában a szubsztrát (bevonatolandó alkatrész) magas hőmérsékletével érik el úgy, hogy a gáztér hőmérséklete a reakcióhoz szükséges érték alatt marad.
  - A PVD technológiák esetében ez más paraméterek kihasználásával történik azáltal, hogy a gáz valamilyen gerjesztett állapota (pl. plazma, termikus gerjesztés stb.) a felületen megszűnik (pl. hideg felületre csapódás; elektron leadási, ionsemlegesítési kényszer stb.).



## Az eljárások fizikai alapjai (2)

- CVD
  - Aktív ionok (A) és semleges atomok (N) eljuttatása a felületre
  - Felületi reakció a felületen
  - A munkadarab hőmérséklete  $900^\circ$  felett van, ezért a CVD eljárással bevont szerszámokat utólag kell hőkezeln
- PVD
  - A felületre juttatott aktív ionok és semleges atomok mellett nagyenergiájú ionok is segítik a kiválást
  - A munkadarab hőmérséklete  $550^\circ$  alatt van, léteznek alacsony hőmérsékletű eljárások is, ezáltal az előzetes hőkezelés paramétereit nem változnak





# Az eljárás változatok rövidítései

<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition	Vegyí bevonás gázfázisból
<b>CNTD</b>	Controlled Nucleation Thermo-chemical Deposition	Vezérelt csiraképződésű termokémiai bevonás
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition	Fizikai bevonás gázból
<b>ARE</b>	Activated Reactive Evaporation	Aktivált reaktív párologtatás
<b>IP</b>	Ion Plating	Ionos bevonás
<b>EARE</b>	Enhanced ARE	Növelt aktiválású reaktív párologtatás
<b>DS-PVD</b>	Diode Sputtering-PVD	Diódás porlasztású PVD
<b>MS-PVD</b>	Magnetron Sputtering-PVD	Magnetronos porlasztású PVD
<b>LPPD</b>	Low pressure Plating Deposition	Alacsony nyomású bevonás



# CVD és PVD bevonatok jellemzői

- **összetétel**
- **típus**
- **azonosító szín**
- bevonatoló eljárás
- bevonatolás hőmérséklete
- rétegszerkezet (mono-, multi-, gradiens-, nano-)
- **rétegvastagság [ $\mu\text{m}$ ]**
- **mikro- vagy nanokeménység (HV0,05)**
- **súrlódási tényező (száraz acélon)**
- hővezetési tényező [ $\text{W/mK}$ ]
- **termikus stabilitás határhőmérséklete (oxidációs hőmérséklet) - maximális alkalmazási hőmérséklet [ $^{\circ}\text{C}$ ]**
- bevonat belső (nyomó) feszültsége [ $\text{GPa}$ ]
- megmunkálható anyagok
- kulcsfontosságú jellemzők ill. előnyök
- korrózióállóság
- vízzoldhatóság
- újrabevonatolhatóság
- alkalmazási adatok - elsődleges alkalmazási javaslatok



# PVD vagy fizikai gőzfázisú bevonás

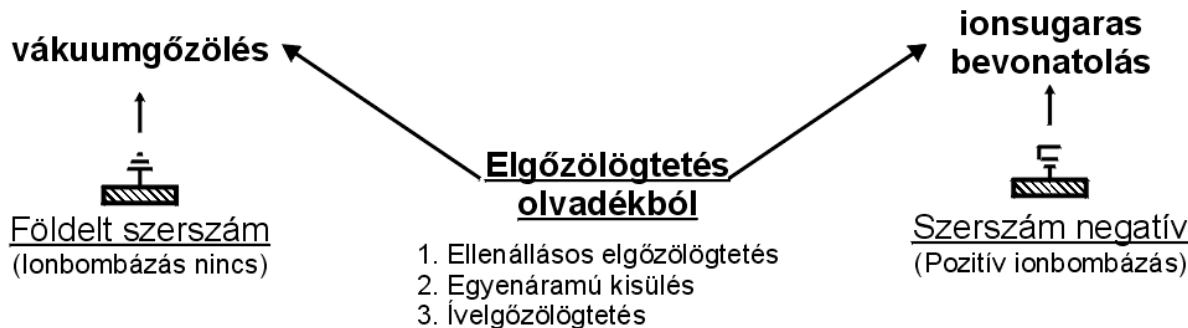
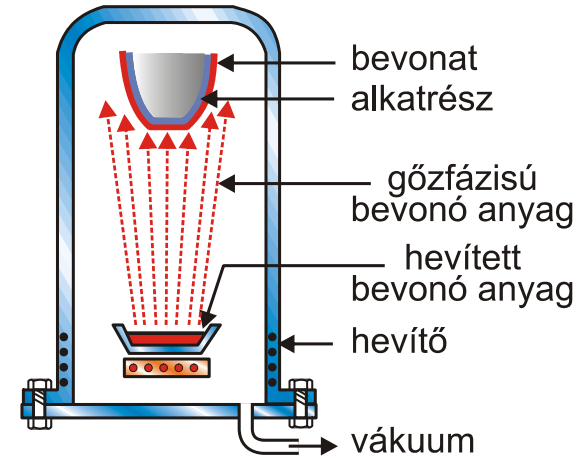
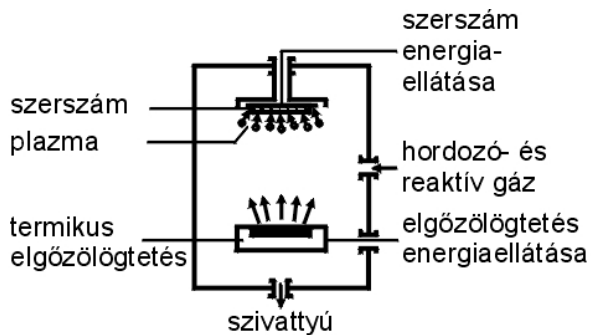
---

- **Fizikai gőzfázisú bevonás** (Physical Vapour Deposition  $\equiv$  PVD) esetében a bevonóanyagot vagy a leendő bevonat komponenseit **fizikai módszerekkel** (párologtatással, porlasztással) szilárd állapotból gőzfázisba viszik és az így létrejött bevonat-alkotórészeket a munkadarab felületére csapatják.
- A kezelés vákuumban történik és a munkadarab-felület hőmérséklete nem haladja meg az 550 °C-ot.
- Az eljárásváltozatok - **vákuumgőzölés, katódporlasztás, ionsugaras bevonatolás** megkülönböztetésének alapja az, hogy megolvasztott párologó vagy hideg atomütköztetéssel porlasztott bevonóanyaggal, illetve elektromosan semleges (földelt), vagy negatív potenciálra kapcsolt bevonandó anyaggal működnek-e?
- Az ionsugaras eljárásváltozatoknál a keletkező plazma lehetővé teszi keményebb, tartósabb rétegek képződését.



# Vákuumgőzölés és ionsugaras bevonatolás elve

- **Vákuumgőzölés folyamata**
  - Forrásanyag hevítése és elgőzöltetése
  - Szabad részecskék eljuttatása a munkadarabra
  - A részecskék lecsapódása a munkadarabra







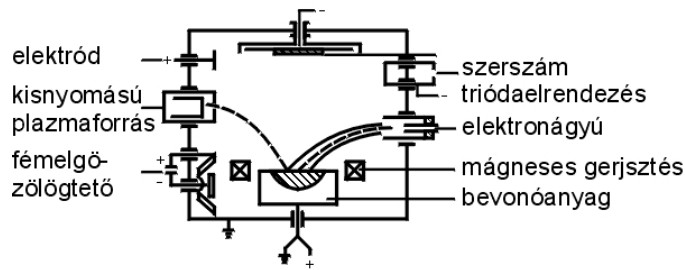
# Katódporlasztás és ionsugaras leválasztás elve

- Katódporlasztásos eljárás folyamatai:
  - A bevonatanyag (forrás) felületét nagyfeszültségű térben felgyorsított gáz ionokkal (rendszerint  $Ar^+$ ) bombázzák
  - A becsapódó ionok és a forrásanyag kölcsönhatásaként a forrásanyagból atomok lépnek ki
  - A forrásanyagból kilépő részecskék (atomok) a vákuumkamrán áthaladva eléri a munkadarab felületét és ott lecsapódnak

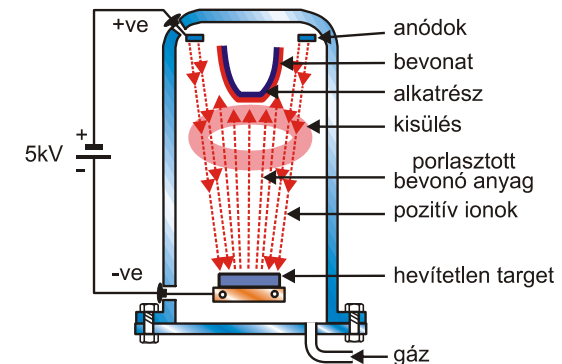
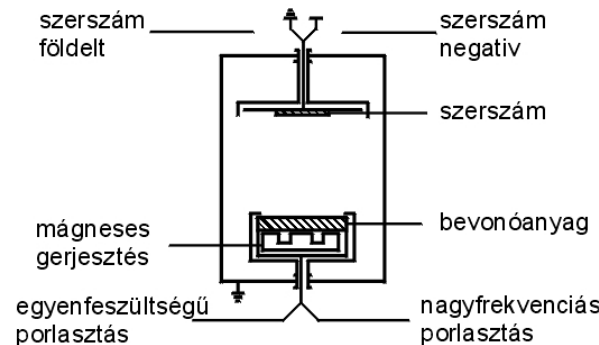
## Hideg ionforrás

4. Mágnesteres gerjesztés
5. Egyenáramú kisülés
6. Váltakozóáramú kisülés

## katódporlasztás



## ionsugaras leválasztás

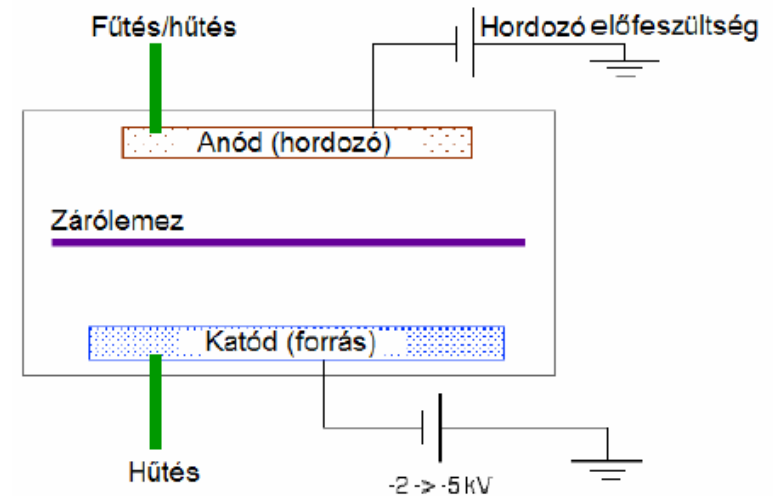
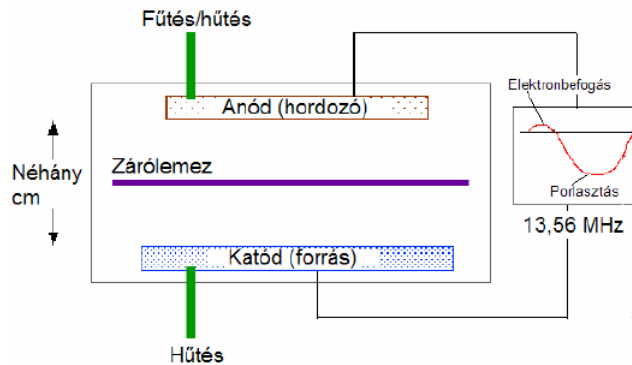
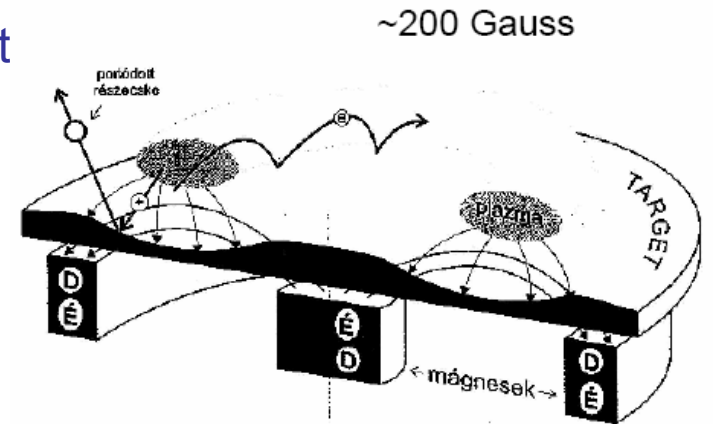




# Porlasztási technikák

A porlasztás módjától függően több eljárás változat alakult ki

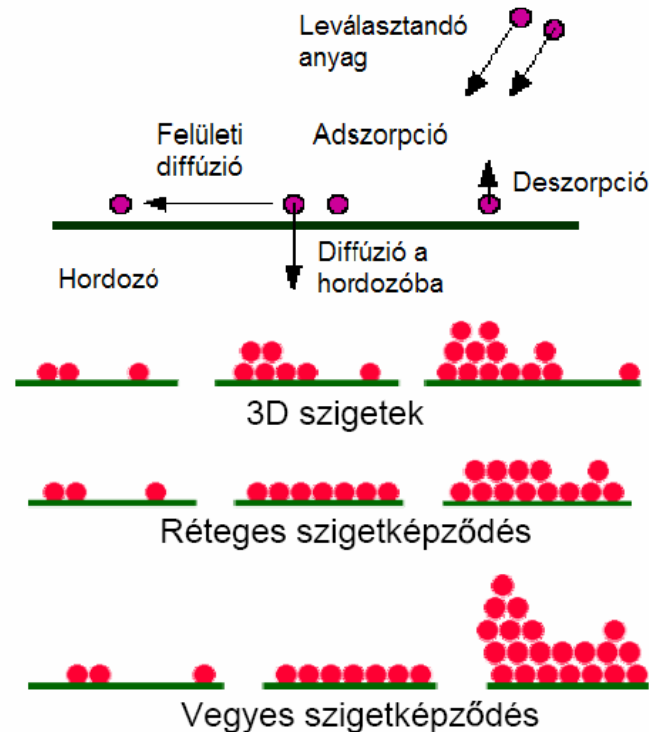
- Magnetronos (mágneseres) porlasztás
  - Kedvező réteg tulajdonságok
- DC (egyenáramú, diódás) porlasztás
  - Gyors, egyenletes réteg növekedés, tömör réteg
- Rádiófrekvenciás (RF porlasztás)
  - 50 kHz alatt változó elektróda polaritású DC porlasztásnak tekinthető
  - Nem vezető anyagok bevonására is alkalmas





# A réteg képzési folyamat lépései

- A forrásanyag gőzfázisba vitele
- A szabad részecskék transzportja a hordozóig (diffúzió)
- A részecskék lecsapódása a hordozóra (adszorpció  $\leftrightarrow$  deszorpció)
- Szemcsék kialakulása (nukleáció)
- Felületi diffúzió (segíti a szigetek és szemcsék kialakulását)
- Szigetek egybeolvadása (a részecskék a felületi energia minimalizálására törekszenek)
- Rétegek vastagodása (0,5  $\mu\text{m}$  - 1 mm)

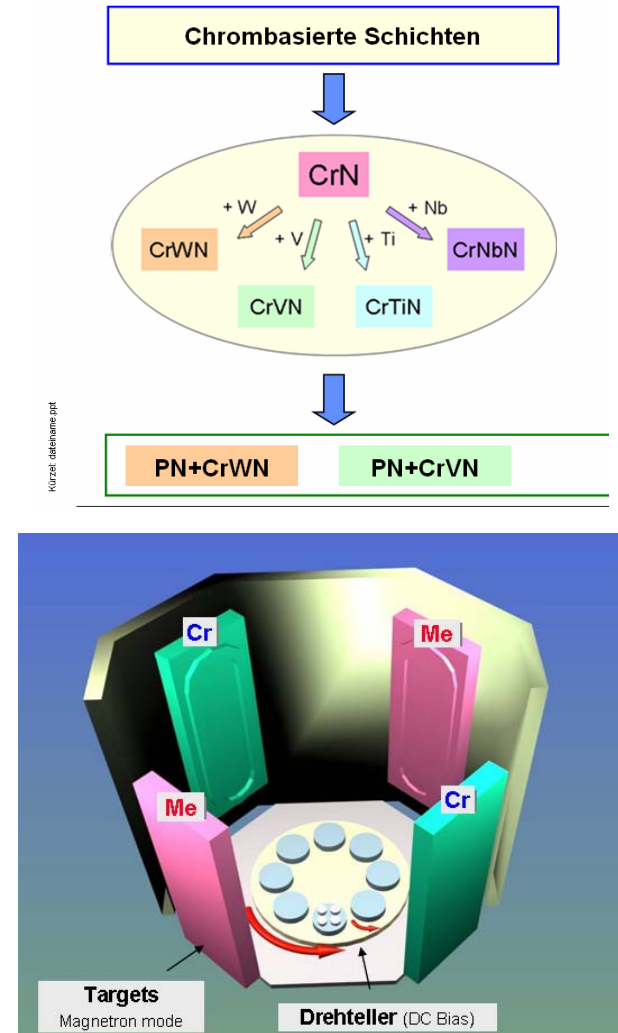


A gázáramlás csak adott irányban történik a térben, ezért a források megfelelő elhelyezésével és a munkadarabok forgatásával érhető el egyenletes bevonat!



# Példa: bevonat típusok

- TiN bevonat
  - Nitrogéndús környezetben titánt elgőzöltetnek vagy porlasztanak
  - A titán a nitrogénnel titánnitridet alkot
  - A TiN az alacsony nyomású térben (2...10 Pa) elhelyezett tárgyak felületén kicsapódik
  - A bevonat színe aransárga
- Krómnitrid bázisú bevonatok
  - A CrN különböző fémekkel kombinálható, így jönnek létre a CrXN típusú bevonatok (CrWN, CrTiN...)
  - Technikai megvalósítás: a bevonatoló kemencében forrásanyagként Cr és egyéb fém (Me) szubsztrátok vannak
  - A forgó asztalon helyezkednek el a munkadarabok





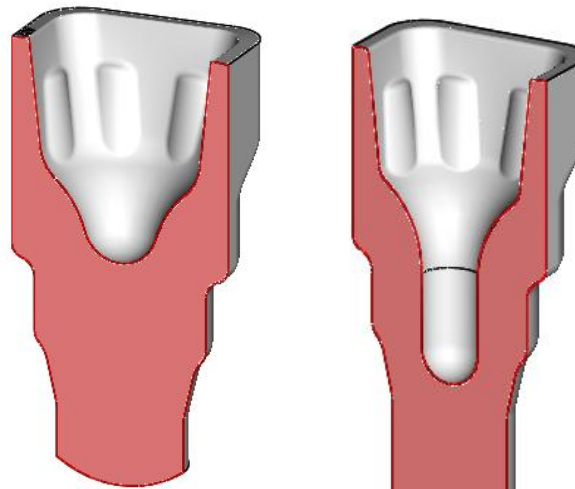
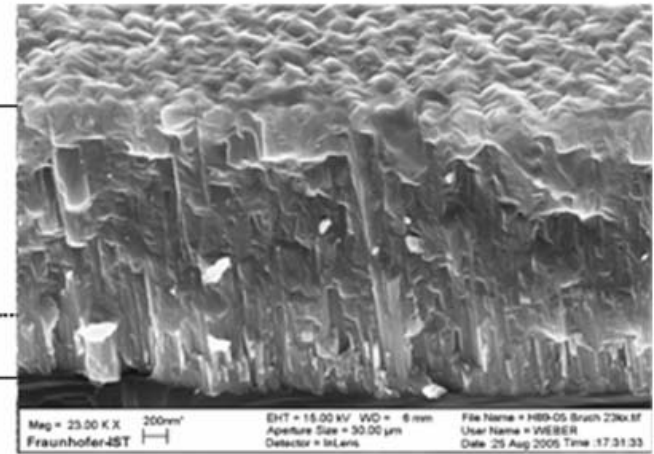
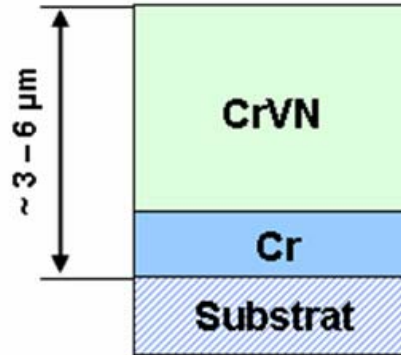
## Példa: Oerlikon-Balzers bevonatok

	Bevonat anyaga	Mikrokeménység* (HV 0,05)	Súrlódási tényező* (acéllal szárazon)	Maximális alkalmazási hőmérséklet (°C)	Bevonat színe
▶ BALINIT® A	TiN	2300	0,4	600	aransárga
▶ BALINIT® ALCRONA	AlCrN	3200	0,35	1100	kékesszürke
▶ BALINIT® ALDURA	TiAlN + AlCrN-based	3300	0,35 - 0,40	>1100	kékesszürke
▶ BALINIT® B	TiCN	3000	0,4	400	kékesszürke
▶ BALINIT® C STAR	CrN + a-C:H:W	1000 / 1500	0,1 – 0,2	300	sötétszürke
▶ BALINIT® C	WC/C (a-C:H:W)	1500 / 1000	0,1 - 0,2	300	sötétszürke
▶ BALINIT® CNI	CrN	1750	0,5	700	ezüstösszürke
▶ BALINIT® CROVEGA	CrN	1750	0,5	700	ezüstösszürke



# Példa: kovácsoló szerszám bevonatolás

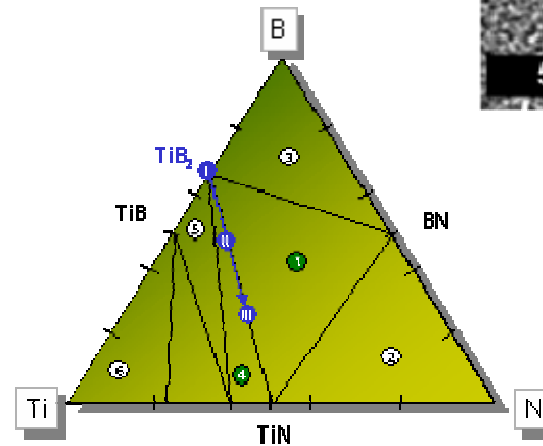
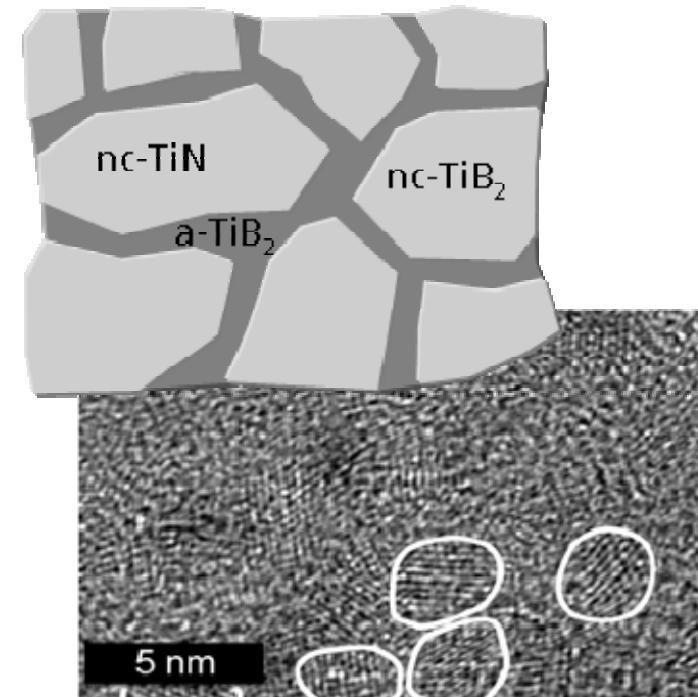
- Kardáncsukló ház folytatás két lépcsőben
- Folyató túske bevonása
  - Plazmanitridálás
  - Cr + CrVN bevonat
- Jelentős élettartam növekedés a Rába Futómű Kft-nél





# Példa: nanokristályos bevonatok

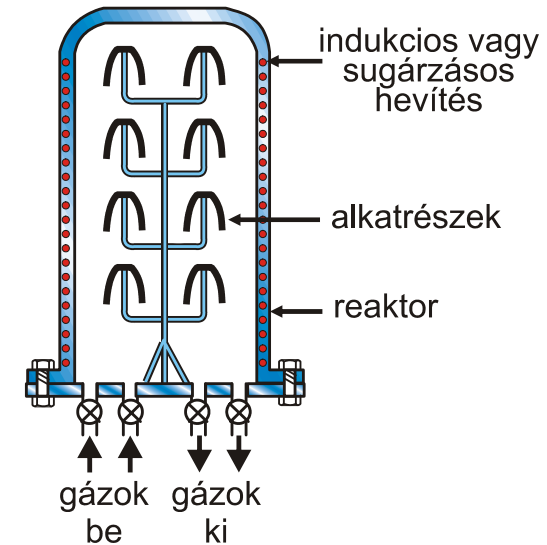
- A nano-bevonatok tovább javítják a PVD bevonatok tulajdonságait
- Jelenleg már minden bevonatóló cég kínál ilyen rétegeket is
- Példa: Ti-B-N nanoréteg
  - TiN, TiB<sub>x</sub> rétegek
  - nagy termikus stabilitás,
  - kémiai ellenállóképesség,
  - tapadásgátló tulajdonság,
  - 4200 HV<sub>0,05</sub> keménység





# Vegyí bevonás gőzfázisból (CVD)

- **Kémiai gőzfázisú bevonás** (Chemical Vapour Deposition  $\equiv$  CVD) során két vagy több szabályozott összetételű, gőz- ill. gázállapotú vegyületet – megfelelő hőközlés mellett – **kémiai reakcióba** visznek, aminek során a bevonandó tárgy felülete közelében termokémiai bomlás és további reakciók játszódhatnak le.
- Az így keletkező gőzfázisú reakciótermék a munkadarab felületére lecsapódva szilárd bevonatréteget képez és rendszerint gázfázisú melléktermékek is keletkeznek.
- A kezelés vákuumban történik, 850÷1050 °C-os hőmérséklet tartományban.



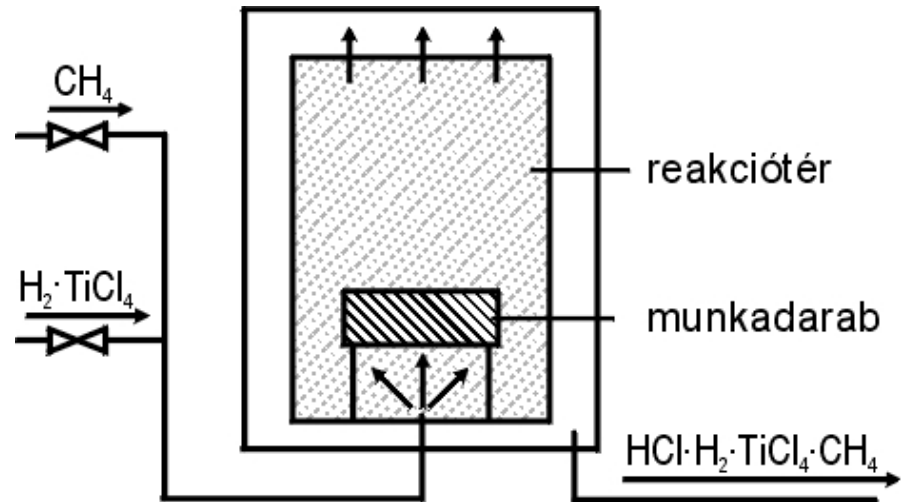
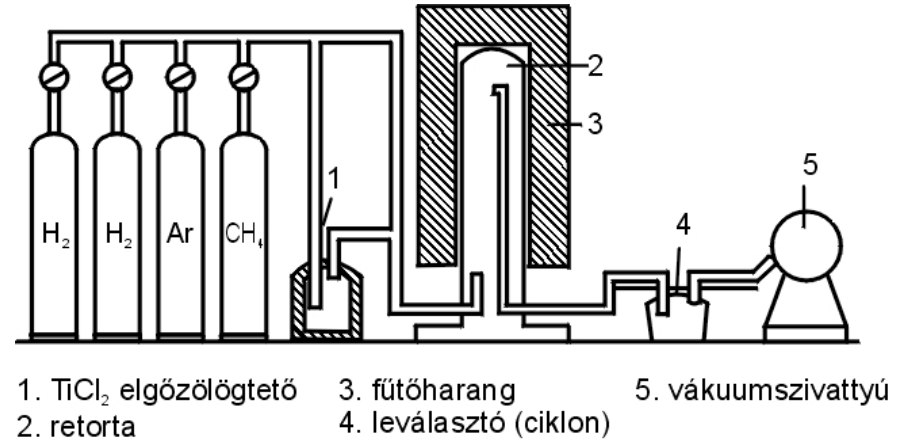
CVD eljárás





# CVD: Technikai megvalósítás (1)

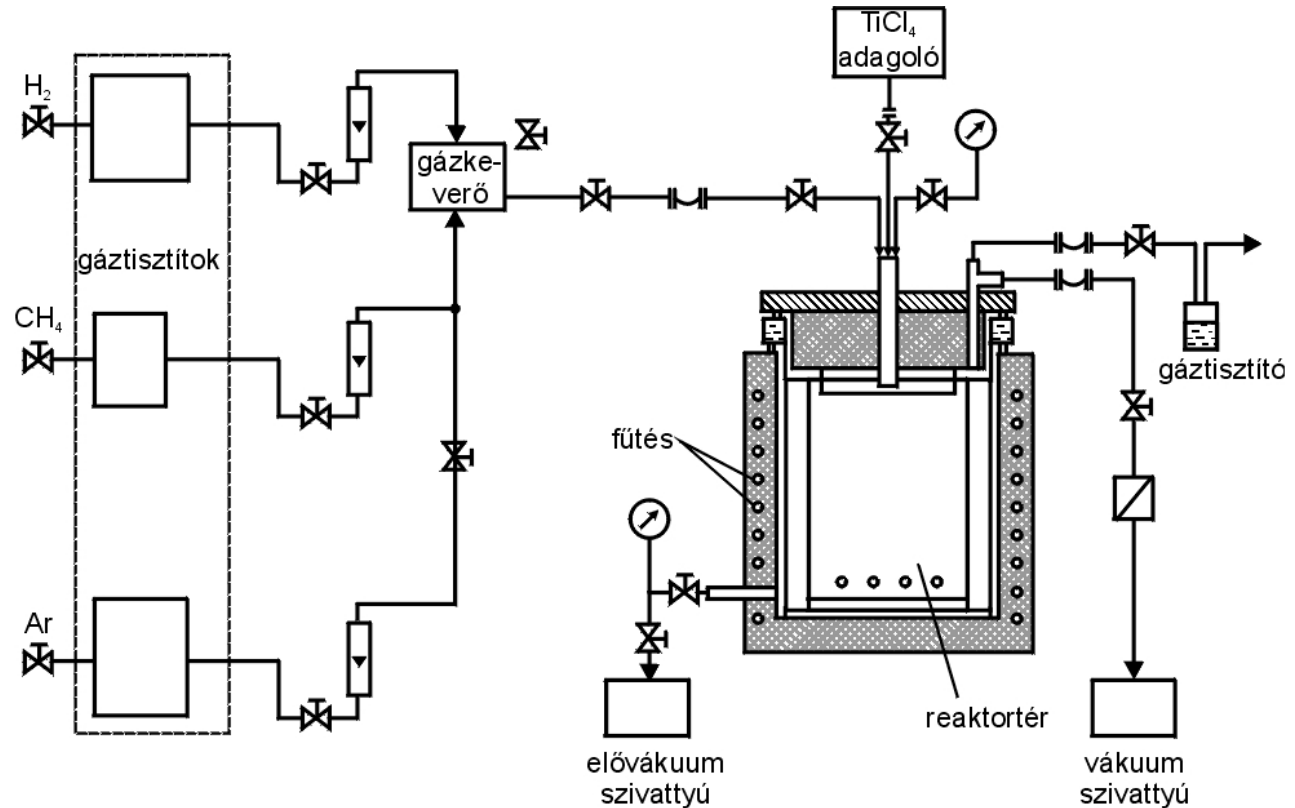
- Eljárásváltozatok:
  - **hagyományos CVD:**  
pl.:  $(\text{TiCl}_4) + \{1/2 \text{N}_2\} + \{2 \text{H}_2\}$   
 $\rightarrow [\text{TiN}] + \{4 \text{HCl}\};$
  - **kombinált CVD:**  
 $\{\text{CH}_4\} \rightarrow [\text{Cgyémánt}] + \{2 \text{H}_2\};$
  - **kémiai szórás:**  
pl.  $(\text{TiCl}_4) + \{\text{CH}_4\} + [2 \text{Fe}]$   
 $\rightarrow [\text{TiC}] + (2 \text{FeCl}_2) + \{2 \text{H}_2\};$
- A bevonat-komponens gőz állapotba vitele párologtatással vagy porlasztással valósítható meg
- A reakciókat hőközlés (hőkezelés) vagy plazma-aktiválás is segítheti





## Technikai megvalósítás (2)

- Acélfelületek titánkarbiddal történő bevonatolása
- „nagy hőmérsékletű” eljárás, 1000 °C-os ill. annál nagyobb hőmérséklet
- általában 8÷10 μm bevonatvastagság elérése
- a bekövetkező kilágylás miatt utólagos hőkezelés (edzés és megeresztés)





## Néhány jellemző CVD reakció

Réteg	Képzési reakció	Vivőgáz	Hőmérséklet (K)	Réteg vastagság mm	Keménység (HV)
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \text{ Y TiC} + 4 \text{ HCl}$ $\text{TiCl}_4 + \text{C} + 2 \text{ H}_2 \text{ Y TiC} + 4 \text{ HCl}$	$\text{H}_2$	1200÷1350	6÷8	>3000
$\text{Cr}_7\text{C}_3$	$\text{CrCl}_2 + \text{H}_2 \text{ Y Cr} + 2 \text{ HCl}$ $7 \text{ CrCl}_2 + 3 \text{ CH}_4 \text{ Y Cr}_7\text{C}_3 + 14 \text{ HCl}$	Ar	1200÷1400	8÷12	~2000
$\text{W}_{2,3}\text{C}$	$2 \text{ WF}_6 + \text{C}_6 + 13 \text{ H}_2 \text{ Y W}_2\text{C} + 5 \text{ CH}_4 + 12 \text{ HF}$ $2 \text{ WF}_6 + \text{CH}_4 + 4 \text{ H}_2 \text{ Y W}_2\text{C} + 12 \text{ HF}$	Ar	600÷800	20÷50	~2000
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2 \text{ Y Al}_2\text{O}_3 + \text{CO} + 6 \text{ HCl}$	$\text{H}_2$	1100÷1500	2÷4	>2400
TiN	$2 \text{ TiCl}_4 + \text{N}_2 + 4 \text{ H}_2 \text{ Y 8 HCl} + 2 \text{ TiN}$	$\text{H}_2$	950÷1300	5÷10	>1800



# Eljárás kombinációk

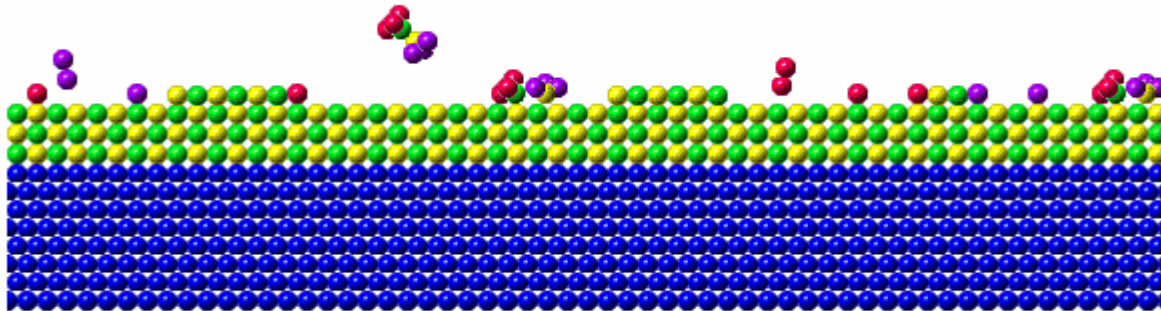
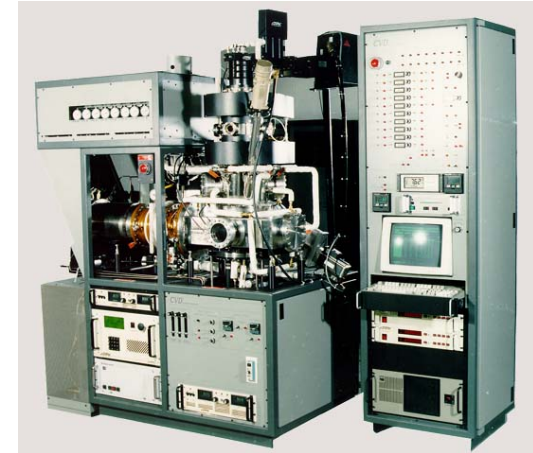
---

- A reaktor nyomás szerinti osztályzás
  - *Atmospheric pressure CVD* (APCVD) - atmoszférikus nyomású CVD
  - *Low-pressure CVD* (LPCVD) – alacsony nyomású CVD
  - *Ultrahigh vacuum CVD* (UHVCVD) – nagyvákuumú CVD
  - A modern CVD eljárások LPCVD vagy UHVCVD típusúak
- A gőzfázis fizikai tulajdonságai szerinti osztályzás
  - *Aerosol assisted CVD* (AACVD) – aerosolos eljárással támogatott CVD
  - *Direct liquid injection CVD* (DLICVD) – direkt folyadék injektálású CVD
- Plazmával támogatott módszerek
  - *Microwave plasma-assisted CVD* (MPCVD) mikrohullámú PA CVD
  - *Plasma-Enhanced CVD* (PECVD) – Plazmával javított CVD
  - *Remote plasma-enhanced CVD* (RPECVD) - a PECVD-hez hasonló, de az elektródák elhelyezése más



# Alkalmazások

- Védőbevonatok
  - Keményfém szerszámok (forgácsoláshoz)
  - Hideg- és melegalakító szerszámok
  - Korróziós közegben működő gépelemek
  - Súrlódó párok
- Félvezető kristályok előállítása
- Integrált áramkörök, optoelektronikai alkatrészek, innovatív szenzorok
- Katalizátorok
- Finom fém- és kerámia porok, nanotechnológiai alapanyagok





# DLC – Gyémánt-szerű karbon rétegek

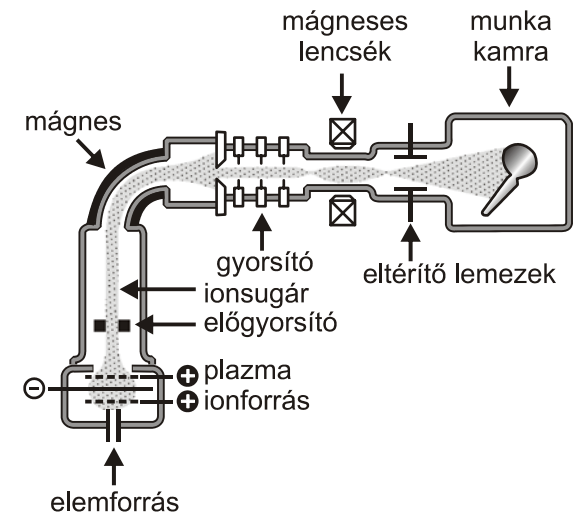
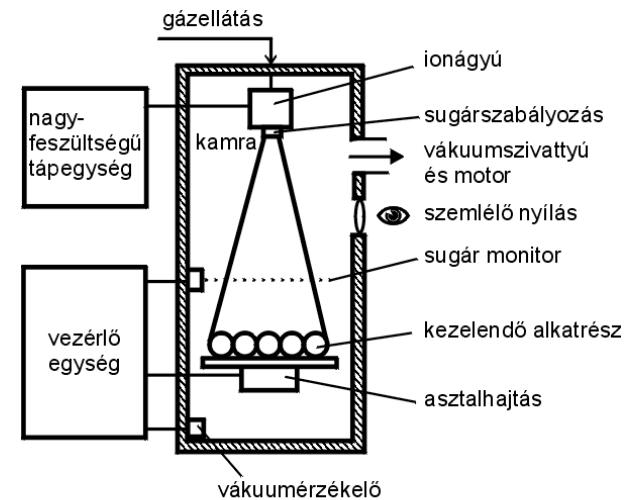
---

- **Diamond-like carbon (DLC)** különféle amorf formájú karbon anyag, melyeket gyakran használnak a bevonatolási technológiában
- A gyémántnak két kristályosodási formája van, a köbös és hexagonális rács. Ezeket különböző arányban keverve a nano-tartományban, kiváló tulajdonságú rétegek nyerhetők, amelyek egyszerre tartalmaznak amorf és kristályos részeket.
- A legkeményebb és legkedvezőbb surlódású keverék a tetrahedrális amorf karbon (*ta-C*).
- Hidrogén, speciális szerkezetű grafit és fémek használhatók töltőanyagként a költségek csökkentése érdekében.
- A DLC bevonatokat elsősorban CVD technikával lehet felvinni, de PVD eljárások is léteznek erre a célra.



## 5. Ionimplantáció – elvi alapok

- **Ionimplantációnál** kb.  $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> mennyiségű, nagy sebességre gyorsított N, Mo, Ti, Co, ... ion bombázza a vákuumban ill. hűtött asztalon elhelyezett tárgy felületi rétegét és max. 1  $\mu$ m mélységre behatol abba, járulékos nyomófeszültséget hoz létre.
- A belőtt ionok vegyületet képezhetnek, növelik a rácshibák számát és így a szilárdságot is. Mivel a kezelés irányfüggő, az éppen kezelés alatt álló felületrész normálisának az ionforrás irányába kell mutatnia, azaz a munkadarabot mozgatni kell.





# Az ionimplantáció alkalmazásai

---

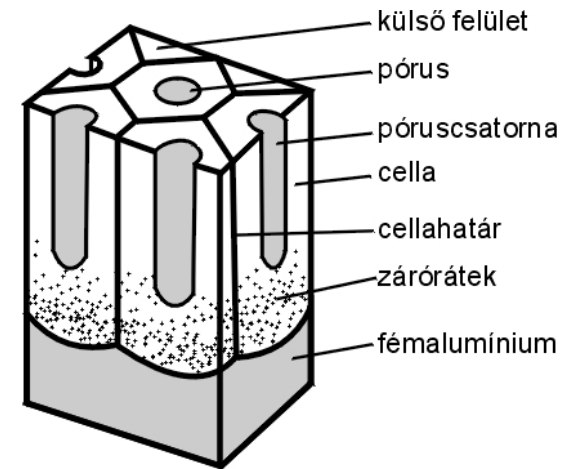
- Fémes és nemfémes anyagok ionsugaras kezelésével olyan anyagszerkezet átalakítás érhető el, mely során az adott gyártmány élettartama, igénybevételekkel, korrózióval szembeni ellenállása jelentősen nő.
- Ugyancsak ezen eljárással oldható meg a mikroelektronikai ipar speciális alapanyagainak előállítására.
- Az eljárás szélesebb ipari alkalmazása elsősorban felületkezelésekre korlátozódik. A felületkezelések lényege: a sugár ionjainak beépítése az alapanyag (gyártmány) szerkezetébe. Példák:
  - az elektronikai iparban használatos nyákfúrók élettartamának növelése,
  - WC-alapú szerszámok élettartamának növelése,
  - abrazív kopásnak kitett felületek kopásellenállásának növelése,
  - korrózióállóság növelése,
- A technológia alkalmas továbbá metastabil szerkezetek előállítására, valamint a termék felületének bizonyos mélységű "atom ötvözésére".





## 6. Passziválás

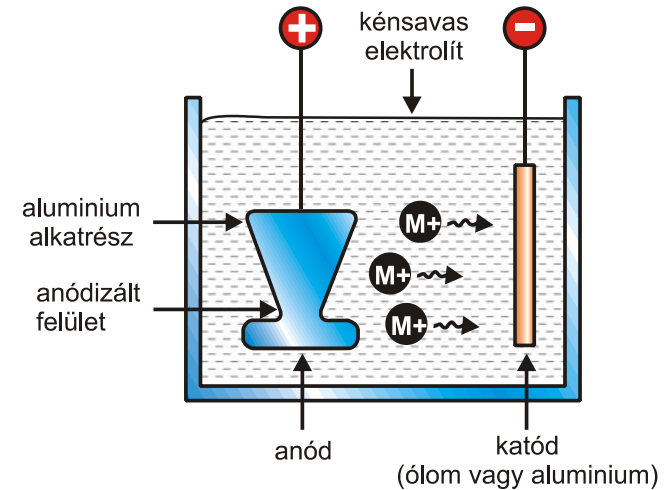
- **Passziválás**kor a kezelendő tárgy felszíni rétege - megfelelő kezelőatmoszférában - kémiai összetételét és szerkezetét tekintve is módosul
- Fajtái:
  - kémiai oxidálás,
  - anódos oxidálás,
  - vegyülréteg-kialakítás
- Ezek célja a termodinamikailag instabil állapotú fém felületén egy alacsonyabb energiaszintű, stabilabb állapotú réteg előállítása a fém azon természetes "törekvésének" kihasználásával, mely összefüggő védőréteg kialakításában nyilvánul meg





# Passzíválási eljárások

- A kémiai oxidálást ritkán alkalmazzák, csak vékony réteg állítható elő,
- Anódos oxidálás
  - savelektrolitokban, áramátvezetéssel (elektrokémiai folyamatként) alumíniumhoz illetve ötvözeteihez alkalmazható
- Vegyületréteg-kialakítás
  - Foszfatozást, kromatozást, oxalátozást jelent savban, sóban, vagy lúgban végezve.
  - Az ilyen kezelés célja lehet többek között hidegalakítás elősegítése, lakktapadás javítása, megmunkáló szerszámok élettartamának növelése



bevonatoló fürdő:  
hatértékű Cr-ionok  
HF/HNO<sub>3</sub> oldatban

