

行政院原子能委員會 委託研究計畫研究報告

電漿浸沒離子注入應用於生醫材料表面改質之
理論模擬研究

計畫編號：932001INER012

受委託機關（構）：國立清華大學工程與系統科學
系

計畫主持人：梁正宏

報告日期：2004.11.30

摘要

本研究計畫旨於建立一套完整電漿浸沒離子注入 (plasma immersion ion implantation , 簡稱 PIII) 技術應用於生醫材料 (如 Ti6Al4V) 表面改質製程的電腦模擬計算程式 , 並深入進行理論研究 PIII 製程參數對入射離子於靶材內的累積劑量以及縱深分佈的影響。在 PIII 的理論模式之中 , 主要包括 : 模擬電漿源中的正電荷離子從被負高壓引出、加速、注入、濺射、擴散、以及停留於靶材內部的整個過程 , 亦即計算入射離子在靶材內縱深分佈 , 用以尋求 PIII 於表面改質生醫材料的最佳製程參數。進而 , 藉由核能研究所物理組電漿表面改質實驗室現有的 20 kV PIII 設備以及輝光放電分光儀的量測分析儀器 , 本研究計畫亦實務地進行一系列氮離子注入 Ti6Al4V 靶材的實驗研究 , 並同時進行實驗驗證理論模擬計算的工作。研究結果顯示 : 實驗數據與模擬計算結果相當吻合 , 証實本研究計畫成功地發展完成動態電腦模擬計算程式 , 並充分達成其發展成為 PIII 技術應用於生醫材料表面改質製程的重要輔助工具的主要任務與終極目標。

Abstract

In this research project, a comprehensive computer code in simulating plasma immersion ion implantation (PIII) techniques for surface modification of biological materials has been developed. Additionally, the surface modification effects of biological material (such as Ti6Al4V) are studied in depth using this code, and the calculated results are compared to those of experimental ones. In the code, the incident ions are simulated since they are extracted from the plasma and accelerated to the target by means of a negative-pulse voltage applied at the target. In addition to the collision interaction between incident ions and target atoms, the surface sputtering and ion collection effects due to ion bombardment, and the diffusion effect in ion implantation at elevated temperatures were taken into consideration. In short, the evolutions of implanted-ion depth profiles as well as the optimal PIII processing parameters can be obtained in the code. The good agreement between experimental and calculated results indicated that the code has been successfully developed and can be worked as an important theoretical tool in order to realize the practical applications of PIII techniques in surface modification of biological materials.

目錄

摘要.....	i
目錄.....	iii
附圖目錄.....	v
附表目錄.....	vi
第一章 計畫目的.....	1
第二章 計畫緣起.....	2
第三章 執行方法.....	4
3.1 理論模式建立.....	4
3.1.1 動態鞘層模式.....	4
3.1.2 離子堆積效應.....	5
3.1.3 濺射效應.....	6
3.1.4 熱擴散效應.....	8
3.2 電腦模擬計算程式撰寫.....	8
3.3 實驗驗證.....	8
第四章 結果與討論.....	10
4.1 電漿鞘層厚度擴張特性.....	10
4.2 PIII 製程參數對離子流注入通量的影響.....	11
4.3 濺射效應對注入離子縱深分佈的影響.....	11

4.4 熱激發效應對注入離子縱深分佈的影響.....	12
第五章 結論與建議.....	14
第六章 參考文獻.....	16

附圖目錄

圖一	核能研究所物理組電漿表面改質實驗室現有的 20 kV PIII 設備的示意圖.....	18
圖二	PIII 氮離子電漿源中，其鞘層厚度（相對於 $t = 0$ 的值）隨時間的變化情形.....	19
圖三	PIII 氮離子電漿源中，其入射離子流強度隨時間的變化情形.....	19
圖四	入射離子的總注入通量隨 PIII 製程參數的變化情形.....	20
圖五	Ar^+ 與 N^+ 離子注入鈦靶材時，其濺射率隨入射離子能量的變化情形.....	20
圖六	Ar^+ 與 N^+ 離子注入鋁靶材時，其濺射率隨入射離子能量的變化情形.....	21
圖七	Ar^+ 與 N^+ 離子注入鈔靶材時，其濺射率隨入射離子能量的變化情形.....	21
圖八	30 kV N_2^+ 離子注入於 Ti6Al4V 內，其氮原子縱深分佈隨入射離子通量的變化情形.....	22
圖九	60 kV N_2^+ 離子注入 Ti6Al4V 內，其氮原子縱深分佈隨入射離子通量的變化情形.....	22
圖十	氮離子注入 Ti6Al4V 內，其累積通量隨入射離子通量的變化情形.....	23
圖十一	經由一小時的室溫 PIII 製程，20 kV 氮離子注入於 Ti6Al4V 內，其氮原子的縱深分佈的實驗量測與理論計算結果的比較.....	23

圖十二	經由高溫 PIII 製程，注入於 Ti6Al4V 內的氮原子縱深分佈隨施加脈衝電壓與靶材溫度的變化情形（實驗結果）.....	24
圖十三	經由高溫 PIII 製程，注入於 Ti6Al4V 內的氮原子縱深分佈隨施加脈衝電壓與靶材溫度的變化情形（理論結果）.....	24

附表目錄

表一	PIII 氮化處理 Ti6Al4V 生醫材料的實驗製程參數.....	17
----	------------------------------------	----

第一章 計畫目的

電漿浸沒式離子注入技術(plasma immersion ion implantation , 簡稱 PIII) 是一三維離子注入的材料表面改質技術, 其主要係用以有效地改善傳統離子注入技術的缺點(如二維注入、小面積、低束流、以及高成本等), 並廣泛地應用於刀具、模具、機械零件、引擎、以及生醫元件等產業, 尤其對於提高該等產品的品質與壽命, 增加其在市場的競爭力, 以及協助傳統產業轉型升級, 深具舉足輕重的地位。近年來, 國內生醫材料(如人工關節) 產業乃為藉助傳統精密機械加工, 發展相當成功的一項高附加價值產業。然而, 由於進口生醫材料的強力競爭, 市場佔用率偏低, 因此如何發展先進的生醫材料表面改質技術, 以提升其使用壽命, 甚至開拓其在市場競爭力, 是一相當必要且急迫的課題。有鑑於此, 本研究計畫乃旨於發展一套 PIII 應用於生醫材料表面改質的動態電腦模擬計算程式, 以助於核能研究所在開發 PIII 設備於相關製程時, 能大量縮短研發時程, 儘早推廣給國內生醫材料或其他產業實際使用, 因此, 無論對於學術研究或是工業應用, 均有其不可或缺的價值。

第二章 計畫緣起

生醫材料產業係屬高科技產業，全球市場的需求更高達千億美金以上。因此該一產業，也是近年來，政府積極鼓勵傳統機械加工產業轉型升級的一項高附加價值產業。目前國內已有三家生醫材料及元件製造產商，並以生產人工骨釘、人工骨骼、與人工關節等生醫元件為主。國科會輔導開發的第二代人工關節預計於明年七月量產上市，該一產品主要係針對體型較小的亞洲人而設計，光是以銷售亞洲而言，每年即有約 100 億台幣以上的銷售市場 [1]，商機十足。然而，在龐大的亞洲人工關節市場中，國產人工關節勢必要面臨歐美與日本先進產品的強力競爭，因此如何發展先進生醫材料表面改質技術，以提升人工關節的品質，一直是國內生醫材料產業最為迫切需要的技術。

鈦六鋁四釩合金 (Ti_6Al_4V ，簡稱 $Ti6Al4V$) 是目前最廣為使用的生醫材料，其無論在生物相容性佳、抗蝕性、以及彈性係數上，均與人類骨骼極為接近，可以避免生醫材料與骨頭彈性係數相差過大時，所導致的應力集中與骨質衰弱等問題。此外， $Ti6Al4V$ 又因具有良好的疲勞強度，植入人體時可以大大地減輕患者的負荷。唯其耐磨性較差，因此在使用於人工關節時，磨屑較多，不僅易降低其使用壽命，也易引起患者身體的不適。因此，如何改善 $Ti6Al4V$ 的耐磨性，是素來材料表面改質技術的一大研發重點。

誠如前言所述，PIII 是一藉由三維的離子注入，以改善材料表面性質的先進技術。其主要係將離子以注入材料(如人工關節等)方式，來改變材料表面的特性(如增加耐磨耗能力、強化抗腐蝕特性，延長使用壽命等)，是一舉世著名的技術。而有別於傳統的鍍膜技術，PIII 特別適用於幾何形狀複雜的材料。然而，深入瞭解該一技術的相關製

程參數，係為有效改善表面材質的重要關鍵。因此，本研究係為發展一套 PIII 應用於生醫材料表面改質的動態電腦模擬計算程式，藉由詳細地模擬電漿離子被脈衝負壓引出、加速、以及注入材料等過程的物理現象，以精確地計算該電漿離子注入於材料的通量以及在材料內的縱深分佈（depth profile），並獲致最佳表面改質效果的製程參數。此一研究成果，除可確保產能與良率，並可大大地協助 PIII 設備的開發與製程的技術精進，因此是為本一研究計畫的緣起。

第三章 執行方法

本研究計畫所發展 PIII 應用於生醫材料表面改質的動態電腦模擬計算程式的執行方法包括有三：（一）理論模擬模式建立；（二）電腦模擬計算程式撰寫；以及（三）實驗驗證。所採用的實驗設備分別為：核能研究所物理組電漿表面改質實驗室現有的 20 kV PIII 設備以及輝光放電分光儀（glow discharge spectrometry，簡稱 GDS）。

3.1 理論模擬模式建立

基本上，PIII 工作原理乃是將欲處理的靶材浸泡於電漿內，並在該靶材的外端施加以一固定頻率的脈衝負電壓，當脈衝負電壓出現瞬間，靶材周圍的電子立刻遭負電壓往外推開，形成一層電子匱乏區的離子鞘層（matrix sheath），離子便經由鞘層位降的加速，從四面八方垂直注入於靶材內。在建立此一理論研究的 PIII 理論模擬模式之中，首先係使用動態鞘層模式（dynamic sheath model）[2-5] 以模擬電漿離子被負高壓引出、加速、與注入靶材的遷移過程；再針對注入離子的通量以及靶材的溫度，考量離子堆積（ion collection）、濺射（sputtering）、與熱擴散（thermal diffusion）等效應以更確切模擬注入離子與靶材內原子之間的碰撞與擴散行為。

3.1.1 動態鞘層模式

當以一頻率為 f 的脈衝負壓 V_0 瞬間施加於靶材時，則其單位面積的離子流注入強度 $J(t)$ 、鞘層厚度 $s(t)$ 、陣列鞘層 s_0 （matrix sheath）、總注入通量 D_{total} 、以及第 i 類離子的注入通量 d_i 分別為 [6-8]:

$$J(t) = \frac{4}{9} \epsilon_o \left(\frac{2q}{m} \right)^{1/2} V_o^{3/2} \left(\frac{1}{s(t)^2} + \frac{s_o^2}{s(t)^4} \right), \quad (1)$$

$$s(t) = s_o \left(\frac{2}{3} \omega_{pi} t + 1 \right)^{1/3}, \quad (2)$$

$$s_o = \sqrt{\frac{2\epsilon_o V_o}{qn_o}}, \quad (3)$$

$$D_{total} = \frac{f t}{q} \int_0^{t_p} J(t) dt, \quad (4)$$

$$d_i = k_i D_{total}, \quad (5)$$

$$k_i = n_i / \left(\sum_i^s C_i n_i \right), \quad (6)$$

其中 q 為離子電量, ϵ_o 為磁導率(permittivity), $\alpha_{pi} = \mu_o / s_o$ 為離子電漿角頻率, $\mu_o = \sqrt{2qV_o/m}$ 為離子特性速度, m 為離子質量, t_p 為高壓脈衝寬度, f 為注入頻率, t 為總注入時間, 以及 k_i 為第 i 類離子密度佔總離子密度的比例。

3.1.2 離子堆積效應

當電漿離子注入靶材內, 該等離子便會與靶材內的原子發生劇烈碰撞, 並進行能量轉移作用, 當能量殆盡, 離子最後會停留在靶材內的某一縱深位置。然而因為每一離子的碰撞機率以及能量轉移不盡相同, 因此注入的離子在靶材內形成一縱深分佈, 而呈現某一厚度的改質層。若電漿由 i 類離子組成, 則離子總縱深分佈 $N(x)$ 為所有種類離子的縱深分佈 $N_i(x)$ 的總和:

$$N(x) = \sum_i \frac{d_i}{\sqrt{2\pi\sigma_{pi}^2}} \exp\left(-\frac{(x - R_{pi})^2}{2\sigma_{pi}^2}\right) \quad (7)$$

其中， R_{pi} 為第 i 類離子的射程 (projected range)， σ_{pi} 為第 i 類離子的射程偏差 (range straggling)，而 R_{pi} 與 σ_{pi} 等值可藉由使用目前國際間現有且最廣為使用的離子佈植電腦模擬計算程式 SRIM [9] 來計算獲得。

3.1.3 濺射效應

當入射離子撞擊靶材的瞬間，極可能將靶材表面內的原子濺射 (sputtering) 出來，導致靶材表面的侵蝕 (erosion) 現象，並影響注入離子的縱深分佈，即所謂的濺射效應。濺射不僅濺出靶材原子，也會濺出先行注入的入射離子。當注入靶材內的離子數與濺出的離子數相同時，離子在靶材內的注入量便達到一飽和狀態，此時離子於靶內的累積通量 (retained dose) 無法再增加，亦即離子縱深分佈維持不變，無法增加改質效果。因此，濺射效應在 PIII 製程中極為重要。在此，茲將濺射率 $Y_s(E)$ (sputtering yield) 定義為單一入射離子所濺出靶材原子數目，其為入射離子能量 E 的函數，本研究乃使用 Yamamura 等人所提出的公式 [10] 來計算之，其表示如下：

$$Y_s(E) = 0.42 \frac{\alpha Q S_n(E)}{U_s [1 + 0.35 U_s s_e(\epsilon)]} [1 - (E_{th}/E)^{1/2}]^{2.8}, \quad (8)$$

其中， U_s 為表面束縛能； S_n 為核子能量損失 (nuclear energy loss)，其表示式為：

$$S_n(E) = \frac{8.478 Z_i Z_t}{(Z_i^{2/3} + Z_t^{2/3})^{1/2}} \frac{M_i}{(M_i + M_t)} \left[\frac{3.441 \sqrt{\epsilon} \ln(\epsilon + 2.718)}{1 + 6.355 \sqrt{\epsilon} + \epsilon(6.882 \sqrt{\epsilon} - 1.708)} \right], \quad (9)$$

式中 M_i 為入射離子的質量、 M_t 為靶材原子的質量、 Z_i 為入射離子的原子序、以及 Z_t 為靶材原子的原子序。 s_e 為電子能量損失 (electronic energy loss) , 其表示式為 :

$$s_e(\varepsilon) = 0.079 \frac{(M_i + M_t)^{3/2}}{M_i^{3/2} M_t^{1/2}} \frac{Z_i^{2/3} Z_t^{1/2}}{(Z_i^{2/3} + Z_t^{2/3})^{3/4}} \varepsilon^{1/2} , \quad (10)$$

$$\varepsilon = \frac{0.03255}{Z_i Z_t (Z_i^{2/3} + Z_t^{2/3})^{1/2}} \frac{M_t}{(M_i + M_t)} E(\text{eV}) ; \quad (11)$$

α 為一經驗參數 , 係為入射離子的入射角度、入射離子的質量、以及靶材原子的質量的函數 , 其表示式為 :

$$\alpha = 0.08 + 0.164(M_t / M_i)^{0.4} + 0.0145(M_t / M_i)^{1.29} ; \quad (12)$$

Q 亦為一經驗參數 , 係為入射離子以及靶材原子的原子序的函數。 Q 與 U_s 的數值可參考文獻 [10] 之中的附表 ; 最後 , 濺射起始能量 E_{th} 則如下式所示 :

$$E_{th} = U_s [1.9 + 3.8(M_t / M_i)^{-1} + 0.134(M_t / M_i)^{1.24}] . \quad (13)$$

基本上 , 濺射效應會等效地使靶材表面以 v 的速度向靶材內部移動 , 若靶材某一位置的原始座標訂為 x , 則經時間 t 後 , 該位置的新座標將變為 x' , x 與 x' 之間的關係式為 :

$$x' = x + vt , \quad (14)$$

式中

$$v = \frac{Y_s \phi}{N_t} , \quad (15)$$

ϕ 為入射離子的通量率 (ions/cm²-sec) 。當時間為 t 時 , 入射離子於靶材內的縱深分佈 $N(x, t)$ 的表示式為 :

$$N(x, t) = \int_0^t G(x + vt', t') dt , \quad (16)$$

式中

$$G(x, t) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right], \quad (17)$$

$$N(x, t) = \frac{N_t}{2Y_s} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x + vt - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right) \right]; \quad (18)$$

其中， $G(x, t)$ 為單位時間及單位體積內注入靶內的離子數。而經歷 t 時間的總累積通量 $N_R(t)$ 的表示式則為：

$$N_R(t) = \frac{N_t}{2Y_s} \int_0^\infty \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x + vt - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right) \right] dx. \quad (19)$$

3.1.4 熱擴散效應

氮原子在金屬材料內，當受到熱激發作用，易沿著原子間的細縫（即以間隙型原子型態）進行擴散，其擴散方程式的表示式為：

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} + G(x, t), \quad (20)$$

$$D = D_0 e^{-E_d/kT}, \quad (21)$$

其中 D 為擴散係數， D_0 為擴散常數， E_d 為離子擴散活化能。在本研究的模擬計算之中，所使用氮原子在 Ti6Al4V 的擴散常數 $D_0 = 0.21 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 與擴散活化能 $E_d = 2.32 \text{ eV}$ [11]。

3.2 電腦模擬計算程式撰寫

本研究在解上述的偏微分方程式時，係利用差分法（finite difference method）以及美國 Livermore 國家實驗室所發展出來的 LSODE（Livermore Solver for Ordinary Differential Equation）[12] 軟體來求解。值得一提的是，由於利用 PIII 來氮化金屬時，入射離子的縱深分佈在靠近靶材表面的梯度（gradient）較大，為了有效地節省電腦計算時間，本研究乃將位置座標分割成「前密後疏」的不等距

格點。

3.3 實驗驗證

本實驗研究使用核能研究所物理組電漿表面改質實驗室現有的 20 kV PIII 設備來進行相關的實驗驗證工作，該一 PIII 設備詳如圖一所示，主要包括：(1) 微波式的電子迴旋共振 (electron cyclotron resonance, 簡稱 ECR) 電漿源；(2) 具有冷卻、溫度監測、以及施加脈衝負壓功能的靶台裝置；(3) 高真空系統；(4) 多元供氣系統；(5) 電漿密度監測裝置。其中，電漿的密度約為 $2 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{11}$ ions/cm³ [13-14]；真空度約為 1.5×10^{-6} torr；多元供氣系統可同時供給多種氣體 (如氮氣、氫氣、以及氧氣等)，以產生多種離子混合的電漿源；工作氣壓約為 10^{-3} torr。脈衝偏壓系統可提供 1-20 kV 的電壓，脈衝寬度為 1 - 20 μ s，脈衝頻率為 1 - 1500 Hz。靶材溫度的調整範圍 25 至 600 °C 之間。靶材溫度的量測方法為熱電耦 (thermal couple)，其係置放於試片的基座內，並與試片的基座表面相距 2 mm。至於溫度校正，則使用紅外光溫度計 (pyrometer)，其精確度高達 ± 10 °C。

在本實驗研究之中，所使用的試片為商用的 Ti6Al4V 生醫材料，其直徑與厚度分別為 4 cm 及 0.5 mm，離子注入前，先將試片表面進行鏡面拋光，並置於丙酮或酒精中，然後以超音波震盪 20 分鐘後烘乾。離子注入後的試片，以核能研究所物理組電漿表面改質實驗室現有的 LECO GDS-850 QDP 型輝光放電分光儀來量測試片內氮原子的縱深分佈，以進行理論與實驗的比較與驗證工作。如表一所列為本實驗研究所使用的製程參數。

第四章 結果與討論

在本章節之中，係使用 Ti6Al4V 生醫材料，並針對電漿鞘層擴張特性、離子注入通量、離子在靶材內的累積通量、以及離子在靶材內的縱深分佈等改質參數，隨不同的脈衝電壓、脈衝寬度、脈衝頻率、與靶材溫度等製程參數的影響，進行深入的理論模擬與實驗驗證研究，並將其結果與討論，分述於後。

4.1 電漿鞘層厚度擴張特性

圖二所示為 PIII 氮電漿源中，其鞘層厚度 (s) 隨時間的變化情形，其中所使用的電子密度為 $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ，電子能量為 1 eV。基本上，其中的變化情形可分為三個階段：(一) 起始離子陣列鞘層 ($\sim \text{few ns}$)：當負壓一施加的瞬間，由於電子質量比離子小很多，僅需幾個奈秒，便可感受到該一負壓，而被往外推開，而此時，由於離子尚未感受到負壓，因此形成一層電子匱乏的離子陣列鞘層；(二) 鞘層厚度擴張 ($\sim 1 \mu\text{s}$)：當起始離子陣列鞘層一旦形成之後，鞘層立即建立起一加速電位，並加速鞘層離子，使之注入靶材之內，此時鞘層邊緣約以離子的聲速向外擴張，以滿足電漿維持電中性的要求，亦即，由鞘層注入靶材表面的離子，必須藉由鞘層的擴張來獲得補充；(三) 穩態鞘層 ($\geq 5 \mu\text{s}$)：當離子漂移進入鞘層與電漿界面的離子數目與施加脈衝負壓所注入的離子數目相同時，鞘層便不再擴張，厚度趨於穩態，形成一穩態鞘層。由圖三分別說明氮電漿源中，入射離子流強度隨時間的變化情形，其中所使用的電漿密度為 10^{10} cm^{-3} ，脈衝頻率為 $10 \mu\text{s}$ 。如圖所示，入射離子流強度隨著時間的增加，也隨著鞘層厚度的擴大而增加，最後終趨穩定。除此之外，圖中

亦充分說明施加脈衝電壓越大，電漿離子所受到高壓作用的範圍也越廣，因此，鞘層厚度與入射離子流強度隨施加脈衝電壓的增加而增加。

4.2 PIII 製程參數對離子流注入通量的影響

依式 (4), PIII 製程參數對入射離子的總注入通量 D_{total} 的影響可簡化為：[15]

$$D_{total} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} 2^{1/2} \epsilon_0^{1/3} t f q^{-1/6} n_0^{2/3} M^{-1/6} V_0^{1/2} t_p^{1/3}, \quad (22)$$

由式 (22) 可知，總注入通量 D_{total} 隨 PIII 處理時間 t 的一次方、脈衝頻率 f 的一次方、電漿密度 n_0 的 $2/3$ 次方、脈衝電壓 V_0 的 $1/2$ 次方、與脈衝寬度 t_p 的 $1/3$ 次方的增加而增加，但是隨離子的價電荷 q 的 $1/6$ 次方與離子質量 M 的 $1/6$ 次方增加而減少。因此，在固定 PIII 處理時間與固定電漿源的離子種類與價電荷的情況下，提高總注入通量最有效的製程參數為增加脈衝頻率，其次為增加電漿密度，再其次為增加脈衝電壓，最後再考慮增加脈衝寬度。圖四所示即為 D_{total} 隨 PIII 製程參數的變化情形。

4.3 濺射效應對注入離子縱深分佈的影響

基本上，Ti6Al4V 生醫材料係由鈦、鋁、以及鈮等三種元素所組成，各成份元素的重量百分比分別為鈦（90 wt%）、鋁（6 wt%）、以及鈮（4 wt%）。圖五、圖六、以及圖七所示分別為 Ar^+ 以及 N^+ 離子（垂直）入射於鈦、鋁、以及鈮靶材時，其濺射率隨入射離子能量的變化情形。如圖所示，三種元素的濺射率隨入射離子能量的增加先增至一個最大值，然後再隨入射離子能量的增加而減少；以能量在 10 keV 至 50 keV 之間的入射離子而言，氬離子對於該三種元素的濺射

率較氮離子者要高出很多，此乃為何在 PIII 製程之中，選用氫離子電漿源來清除靶材表面的汙染與氧化物的主要因由。

圖八與圖九所示為 30 與 60 kV 的 N_2^+ 離子分別注入 Ti6Al4V 時，其氮原子的縱深分佈隨入射離子通量的變化情形。圖中顯示當氮離子注入 Ti6Al4V 時，氮離子便立刻與 Ti6Al4V 內原子產生劇烈碰撞及能量轉移作用，最後停留在某一縱深分佈。除此之外，氮離子的濺射效應使 Ti6Al4V 的表面原子（包括注入的氮離子）濺射出來，導致氮原子的縱深分佈隨注入時間增加而受到顯著的影響。當入射離子通量高至某一程度（即飽和注入通量）時，氮原子的縱深分佈則趨向飽和。圖中亦表示，當氮離子的入射能量越高，注入於 Ti6Al4V 內氮原子的縱深分佈的範圍越寬，飽和注入通量值越大，改質效果越佳。圖十說明 30 與 60 kV N_2^+ 離子注入於 Ti6Al4V，30 kV N_2^+ 離子的飽和注入通量為 $5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ ；而 60 kV N_2^+ 離子的飽和注入通量為 $2 \times 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ 。

圖十一所示為經由一小時的室溫（25 °C）PIII 製程，20 kV N_2^+ 離子注入於 Ti6Al4V 內，其氮原子的縱深分佈的實驗量測與理論計算結果的比較。如圖所示，實驗量測與理論計算結果相當吻合，直接證明本研究計畫所開發 PIII 應用於生醫材料表面改質的動態電腦模擬計算程式成功地模擬計算室溫的 PIII 製程，並可精確地預測氮原子在 Ti6Al4V 內的縱深分佈情形。

4.4 熱激發效應對注入離子縱深分佈的影響

由上面室溫 PIII 製程分析結果指出欲增加改質層厚度，唯一的方法就是增加脈衝電壓。其實，尚有一個重要製程參數能夠用來增加

改質層厚度，那就是提高靶材溫度（即 PIII 處理溫度）。一般，靶材溫度越高，改質層厚度越厚，改質效果也越好；但溫度不能太高，否則將失去靶材自身原有的特性。根據 Rinner [16] 與 Fouquet [17] 的研究指出，氮離子注入於 Ti6Al4V 材料時，靶材的溫度必須高過 500 °C，才能形成足夠厚的改質層，其主要原因為氮原子在 Ti6Al4V 內不易擴散所致。圖十二至圖十三分別為在相同製程條件下，靶材溫度分別為 300、400、500、以及 600 °C 時，Ti6Al4V 內氮原子縱深分佈的實驗量測與理論計算結果的比較，如圖所示，氮原子縱深分佈的實驗量測與理論計算結果亦頗為吻合，此亦再度證明本研究計畫所開發 PIII 應用於生醫材料表面改質的動態電腦模擬計算程式，亦可適用於模擬計算高溫的 PIII 製程。此外由圖中亦可清楚地看出當靶材溫度在超過 500 °C 時，改質層厚度才呈現顯著地增加，此一發現與參考文獻結果 [16, 17] 相當一致。此乃由於在 600 °C PIII 製程中，氮原子自最大濃度區向靶材表面及靶材內部兩側擴散。因此，隨著靶材溫度的增加，氮原子的縱深分佈也相對地增加所致。

第五章 結論與建議

總結而言，本研究計畫成功地建立一套 PIII 應用於生醫材料表面改質的動態電腦模擬計算程式，並成功地探討 PIII 製程參數對注入 Ti6Al4V 生醫材料內氮原子縱深分佈的影響，並找出利用 PIII 應用於生醫材料表面改質的最佳參數，有助於開發 PIII 製程生醫材料表面改質的使用。

該套電腦模擬計算程式能夠精確模擬不同施加脈衝電壓、脈衝寬度、脈衝頻率、與靶材溫度等製程參數對於電漿鞘層擴張特性、離子注入通量、入射離子在靶材內的累積通量、以及入射離子在靶材內的縱深分佈等改質參數的影響。此外，本研究計畫亦利用核能研究所物理組電漿表面改質實驗室現有的 PIII 設備與輝光放電分光儀，進行一系列 PIII 氮化製程 Ti6Al4V 的實驗量測與理論計算結果的比較與驗證，發現如下：

- (1) 在 PIII 室溫製程中，提高脈衝電壓，可以顯著增加 Ti6Al4V 改質層厚度；若增加脈衝電壓所增加的改質層厚度，無法滿足實際需求時，亦可考慮使用高溫 PIII 製程，藉由高溫擴散效應，來增加改質層厚度。
- (2) 在 PIII 高溫製程中，靶材溫度需超過 500 °C，研究亦發現 Ti6Al4V 改質層的厚度才會呈現顯著地增加，此一結果與文獻結果十分吻合。
- (3) 無論 PIII 室溫或高溫製程，入射氮離子在 Ti6Al4V 內縱深分佈的實驗量測與理論計算結果相當符合，直接證明本研究計畫所開發的 PIII 應用於生醫材料表面改質的動態電腦模擬計

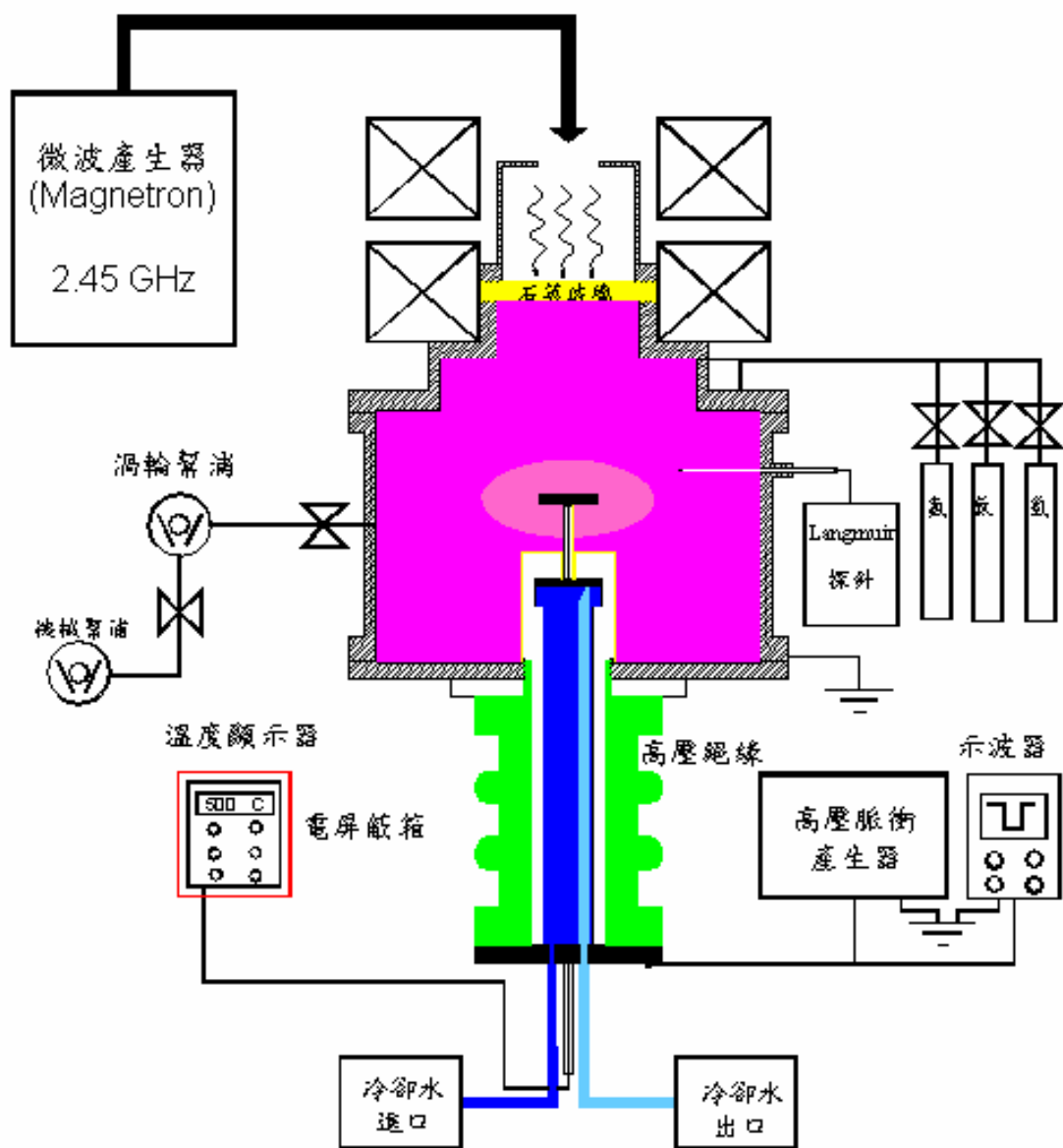
算程式相當成功,並充分顯示該套電腦模擬計算程式在於精確預測入射粒子(如氮)於生醫材料(如 Ti6Al4V)內縱深分佈的可靠度與實用性。

第六章 參考文獻

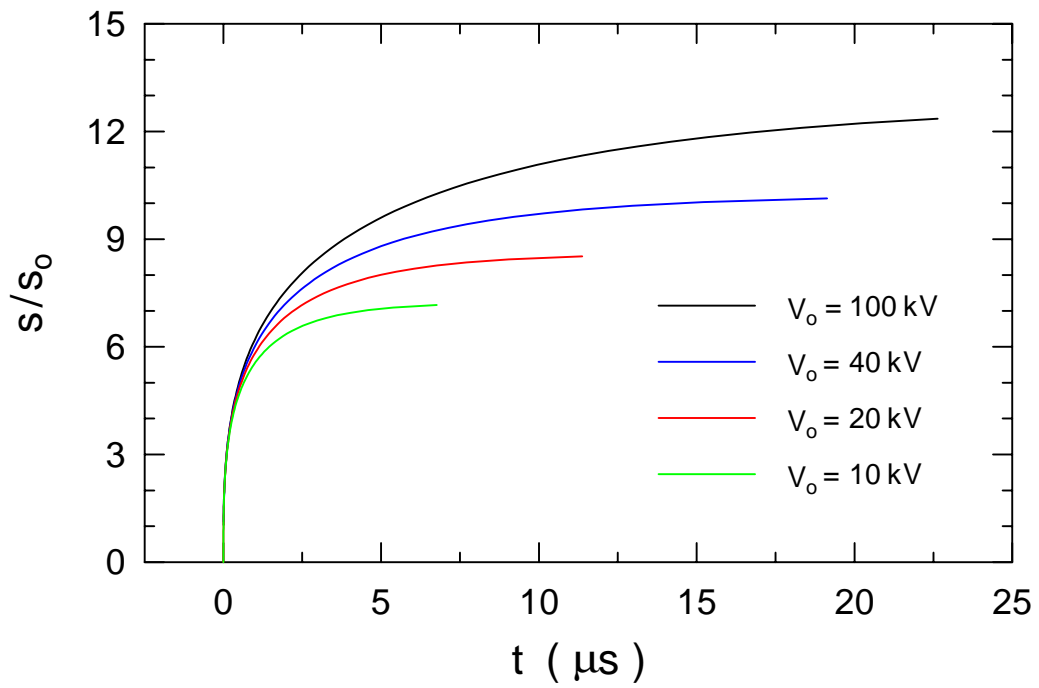
- [1] 華人骨科專業資訊網, “2000-2001年全球骨科市場的發展”, <http://www.chinese-ortho.com/showepaper.php3?id=226>
- [2] P.J. Wilbur, J.A. Davis, R. Wei, J.J. Vajo, D.L. Williamson, *Surf. Coat. Technol.* 83 (1996) 250-254.
- [3] D.L. Williamson, J.A. Davis, P.J. Wilbur, J.J. Vajo, R. Wei, J.N. Matossian, *Nucl. Instr. and Meth.* B127/128, (1997) 930-934.
- [4] S. Miyake, Y. Setsuhara, Y. Sakawa, T. Shoji, *Surf. Coat. Technol.* 131 (2000) 171-176.
- [5] A. Crowe, J.W. McConkey, *J. Phys.* B6 (1973) 2108-2117.
- [6] M.A. Lieberman, *J. Appl. Phys.*, 22 (1989) 1300-1307.
- [7] S. Qin, Z. Jin, C. Chan, *J. Appl. Phys.*, 78 (1995) 55-60.
- [8] S. Qin, C. Chan, Z. Jin, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 3432-3437.
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM: The Stopping and Range of ions in Matter, version 96.07 (IBM-Research, Yorktown, 1996)
- [10] N Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, Nagaya University Report IPPJ-AM-14 (1980).
- [11] A. Anttila, J. Raisanen, J. Keinonen, *Appl. Phys. Lett.*, 42(1983) 498-500.
- [12] A.C. Hindmarsh, in *Scientific Computing*, edited by R.S. Stepleman, M. Carver, R. Peskin, M.F. Ames, R. Vichnevetsky (North-Holland, Amsterdam, 1983) p.55.
- [13] M.K. Lei, Z.L. Zhang, *J. Vac. Sci. Technol.*, A13 (1998) 524-529.
- [14] M.K. Lei, Z.L. Zhang, T.C. Ma, *Surf. Coat. Technol.*, 131 (2000) 317-325.
- [15] X. Tian, P.K. Chu, *Phys. Lett.*, A277 (2000) 42-46.
- [16] M. Rinner, K. Volz, W. Ensinger, W. Assmann, B. Bauschenbach, *Surf. Coat. Technol.*, 100-101 (1998) 366-371.
- [17] V. Fouquet, L. Pichon, A. Straboni, M. Drouet, *Surf. Coat. Technol.*, 186 (2004) 34-39.

表一、PIII 氮化處理 Ti6Al4V 生醫材料的實驗製程參數

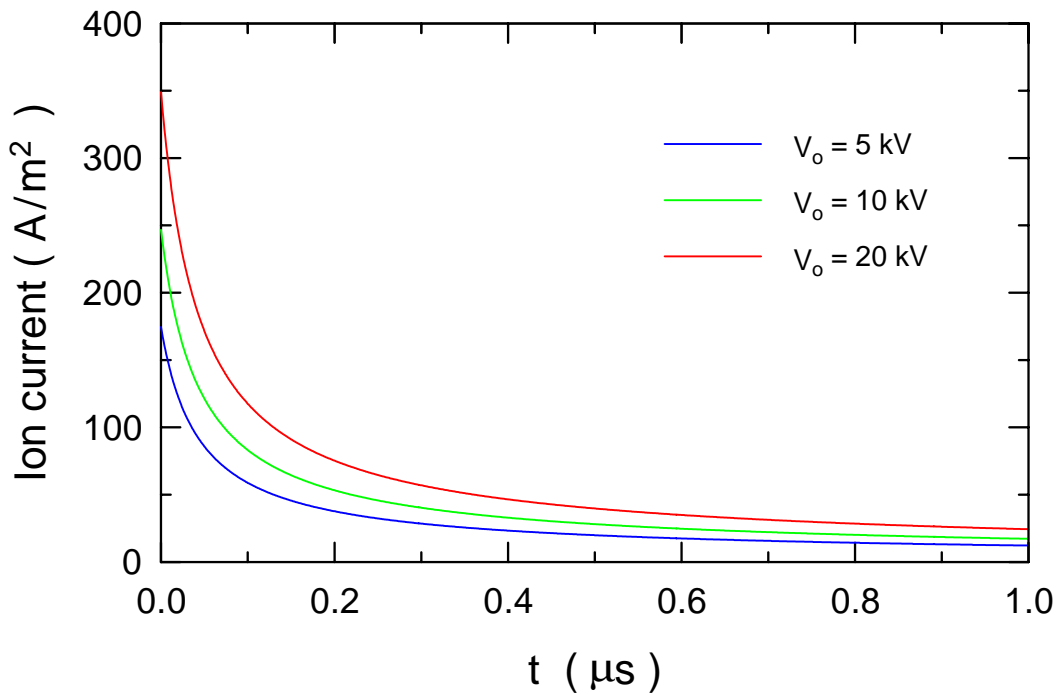
前處理 (氬電漿)					
製程參數	試片 1	試片 2	試片 3	試片 4	試片 5
溫度 T (°C)	25	25 →300	25 →400	25 →500	25 →600
脈衝電壓 V _o (kV)	10	10	10	10	10
脈衝寬度 t _p (μs)	20	20	20	20	20
脈衝頻率 f (Hz)	800	800	1000	1200	1500
工作氣壓 P (mtorr)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
處理時間 t (min)	15	15	15	15	20
氮化處理 (氮氣電漿)					
溫度 T (°C)	25	300	400	500	600
脈衝電壓 V _o (kV)	20	10	10	10	14
脈衝寬度 t _p (μs)	20	20	20	20	20
脈衝頻率 f (Hz)	100	65	140	320	210
氬氣流量 I _H (sccm)	12	12	12	12	12
氮氣流量 I _N (sccm)	3	3	3	3	3
工作氣壓 P (mtorr)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
處理時間 t (h)	1	1	1	1	2



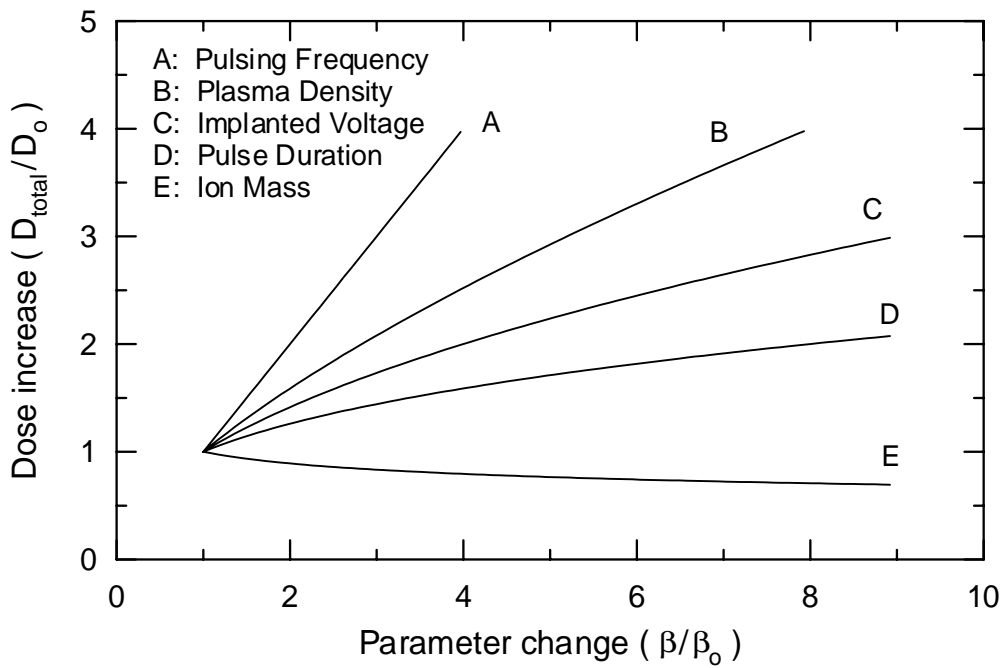
圖一、核能研究所物理組電漿表面改質實驗室現有的 20 kV PIII 設備的示意圖



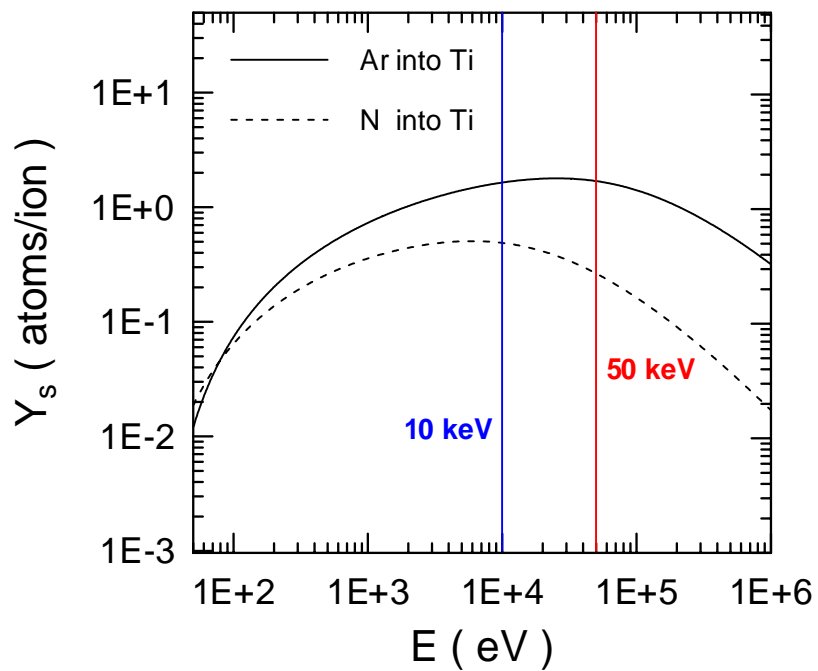
圖二、PIII 氮離子電漿源中，其鞘層厚度（相對於 $t=0$ 的值）隨時間的變化情形



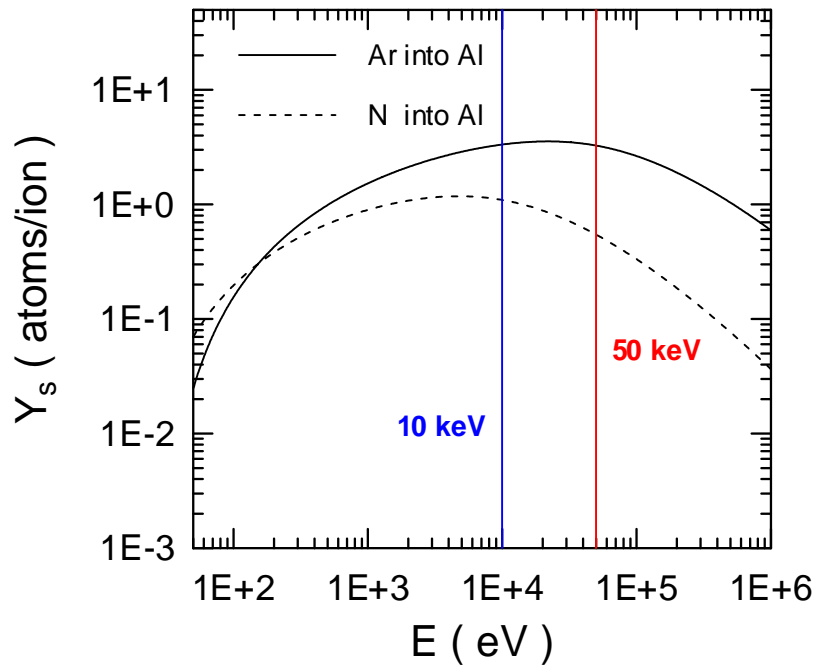
圖三、PIII 氮離子電漿源中，其入射離子流強度隨時間的變化情形



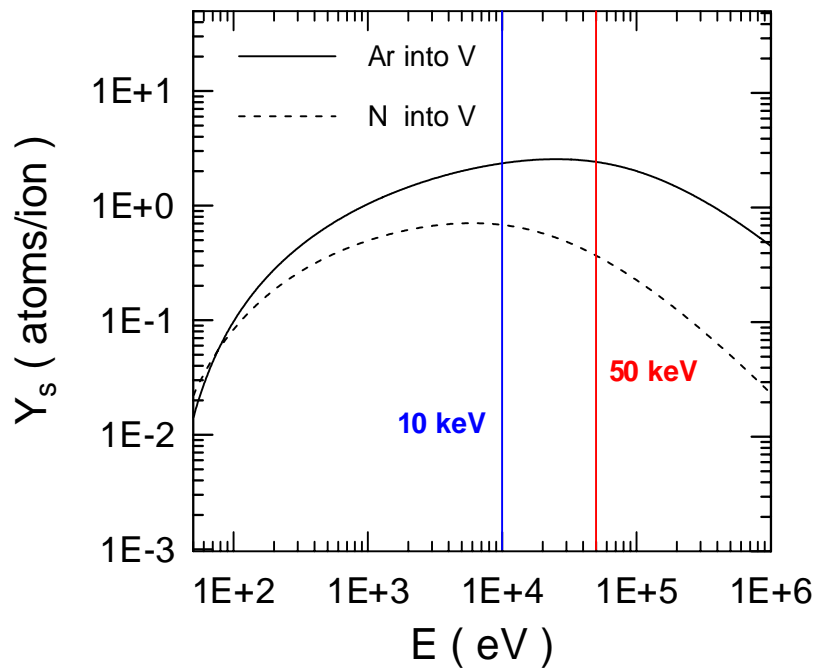
圖四、入射離子的總注入通量隨 PIII 製程參數的變化情形



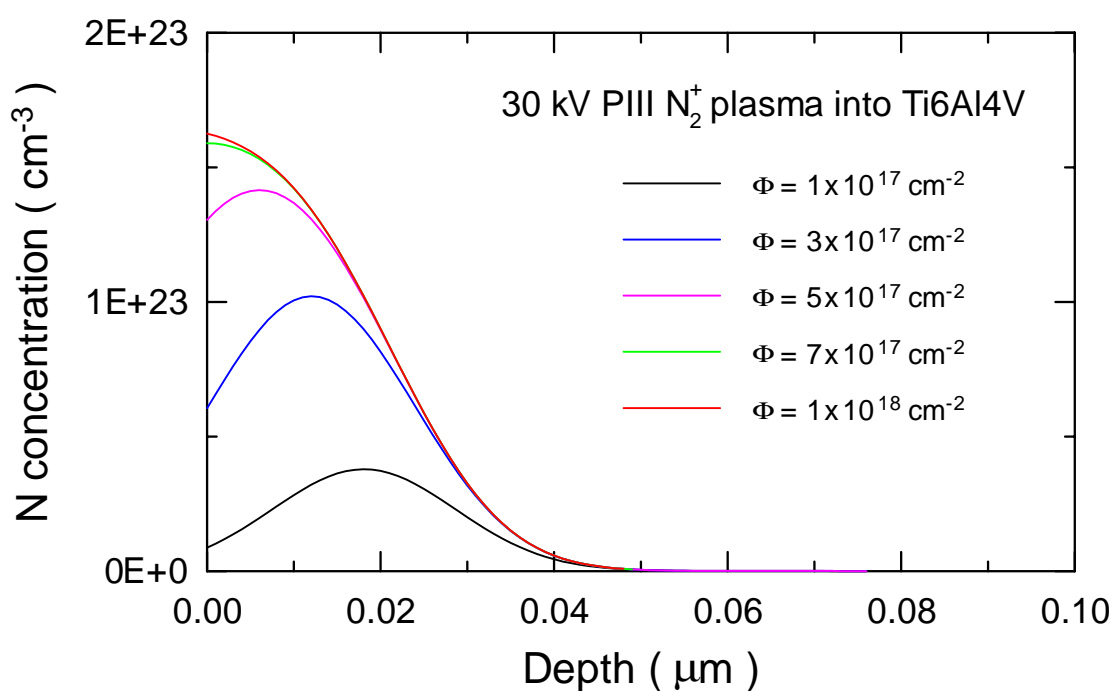
圖五、 Ar^+ 與 N^+ 離子注入鈦靶材時，其濺射率隨入射離子能量的變化情形



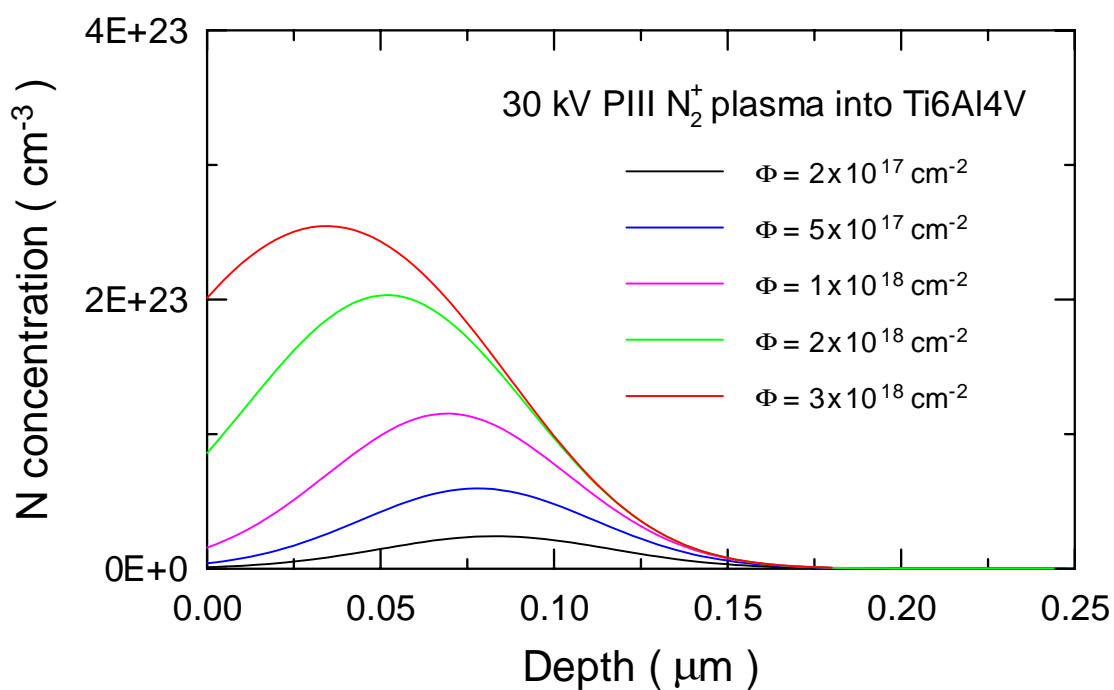
圖六、 Ar^+ 與 N^+ 離子注入鋁靶材時，其濺射率隨入射離子能量的變化情形



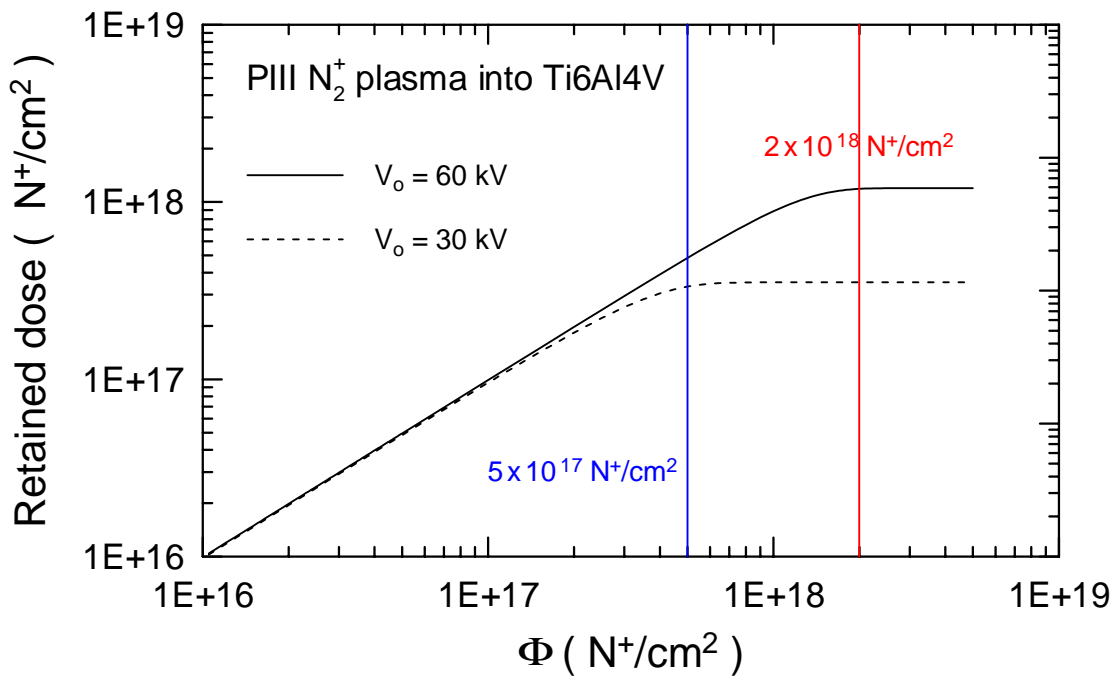
圖七、 Ar^+ 與 N^+ 離子注入鈮靶材時，其濺射率隨入射離子能量的變化情形



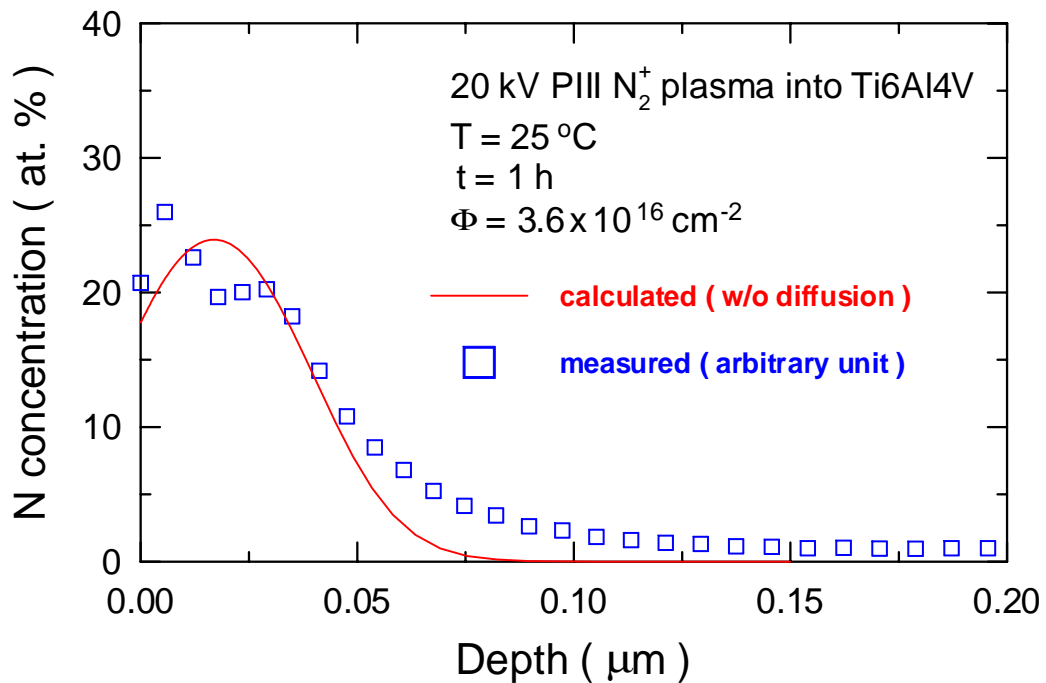
圖八、30 kV N_2^+ 離子注入於 Ti6Al4V 內，其氮原子縱深分佈隨入射離子通量的變化情形



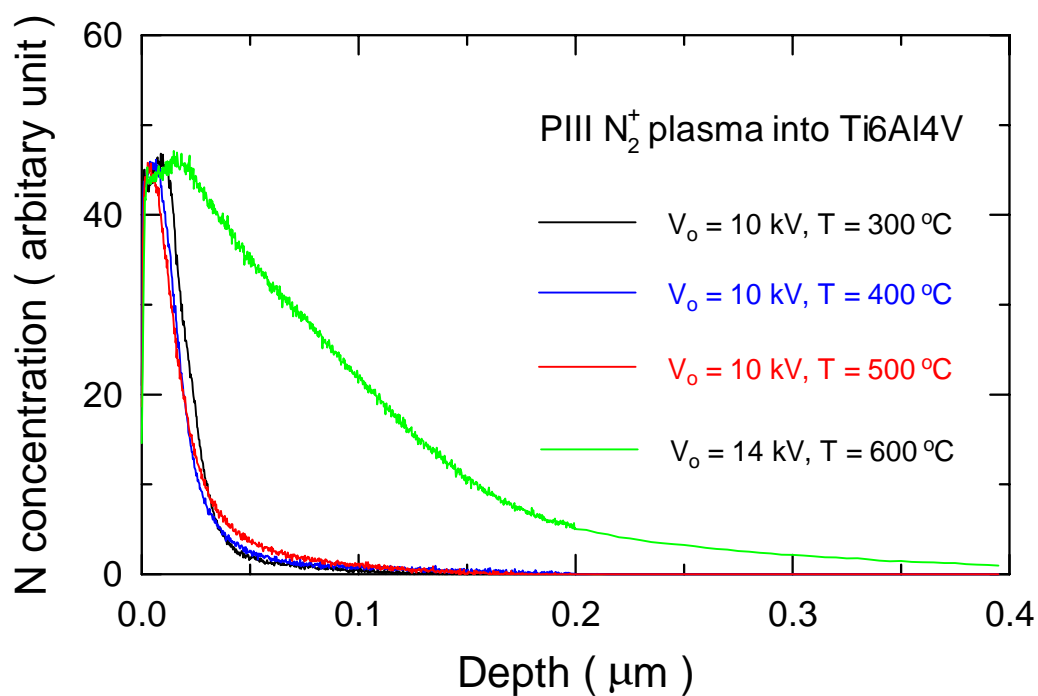
圖九、60 kV N_2^+ 離子注入 Ti6Al4V 內，其氮原子縱深分佈隨入射離子通量的變化情形



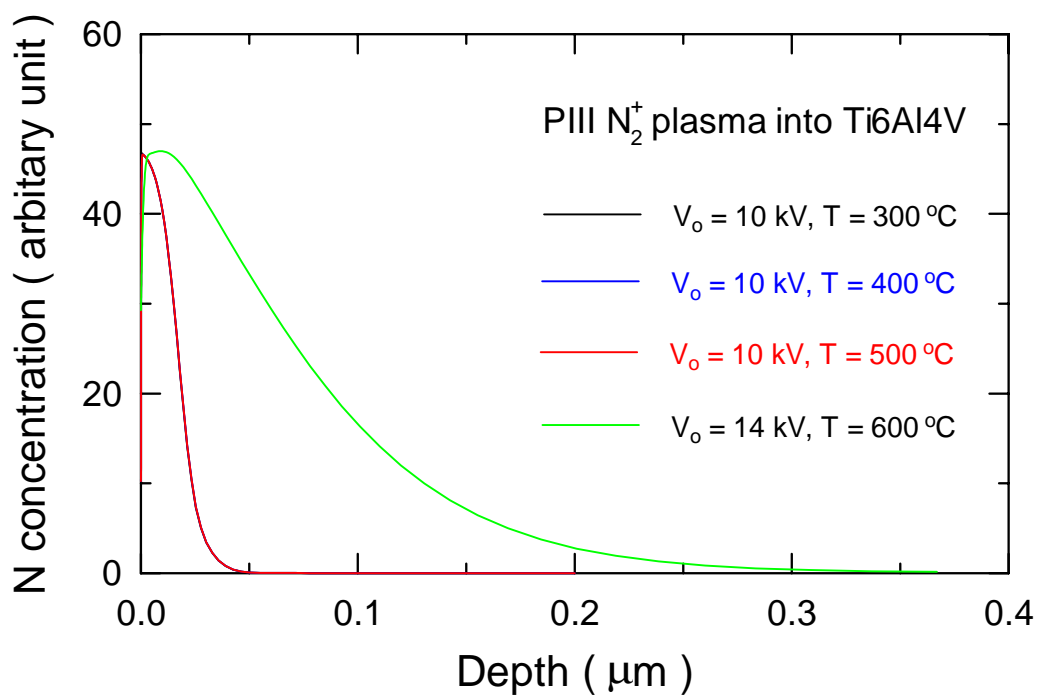
圖十、氮離子注入 Ti6Al4V 內，其累積通量隨入射離子通量的變化情形



圖十一、經由一小時的室溫 PIII 製程，20 kV 氮離子注入於 Ti6Al4V 內，其氮原子的縱深分佈的實驗量測與理論計算結果的比較



圖十二、經由高溫 PIII 製程，注入於 Ti6Al4V 內的氮原子縱深分佈隨施加脈衝電壓與靶材溫度的變化情形（實驗結果）



圖十三、經由高溫 PIII 製程，注入於 Ti6Al4V 內的氮原子縱深分佈隨施加脈衝電壓與靶材溫度的變化情形（理論結果）