

# 行政院原子能委員會 委託研究計畫研究報告

電漿離子注入應用於人工關節表面改質之性能研究

計畫編號：942001INER002

受委託機關（構）：國立陽明大學

計畫主持人：蔡瑞瑩

所內共同主持人：蔡文發

報告日期：94.12.06

## 目錄

一、中文摘要.....	1
二、英文摘要.....	2
三、計畫緣起.....	3
四、計畫目的.....	6
五、執行方法與進度說明.....	7
六、結果與討論.....	16
七、結論與建議.....	27
八、參考文獻.....	28

## 一、中文摘要

人工關節超高分子量聚乙烯元件與對磨金屬之磨耗問題，為造成置換手術失敗之主要原因。諸多文獻指出，電漿離子浸沒注入(PIII)技術，應用於生醫用金屬元件之表面改質，極具潛力。在探討 PIII 技術應用之可能性時，注入離子之濃度分佈，需受到良好的調控。本研究使用 TRIM 模擬軟體分析  $N_2$  電漿注入 Ti-6Al-4V 合金與 304-不鏽鋼基材之效應，探討改變脈衝負電壓 ( $V_0$ )、電壓上升時間( $t_r$ )、與  $N_2^+/N^+$  離子比率，其對離子濃度分佈之影響。理論分析結果顯示，氮離子濃度分佈在兩種基材中，均現一偏斜之分佈。當提高脈衝負電壓時，氮離子滲透深度也將增加，同時，濃度之最大值由表面往材料內部移動。探討電壓上升時間( $t_r$ )效應，顯示在較高之  $t_r$  值時，將使氮離子濃度之最大值提高，並往表面移動。推斷產生此效應之因素為在脈衝負電壓上升期間，電漿離子獲得較少能量所致。分析亦顯示，改變  $N_2^+/N^+$  離子比率 (50%、75%、90%)，對注入離子濃度分佈無顯著之效應。實驗測量結果顯示表面粗糙度隨電壓強度與注入劑量上升而升高。摩擦係數測試與表面型態觀察，結果顯示，以 35KV、3 小時進行 PIII 處理可得到最低之摩擦係數值，並且注入離子之深度與劑量，對材料之抗磨耗表現有關鍵性之影響。

## 二、英文摘要(Abstract)

Wear arising from the counter-friction of UHMWPE element against metal is one of the major causes for the failure of joint arthroplasty. Previous studies showed promising results for some metal surfaces modified with plasma immersion ion implantation (PIII) technique. To explore the feasibility of PIII technique in such applications, one needs to well control the distributions of the implanted ions. In this study the effects of implantation parameters, such as the voltage pulse amplitude, rise time ( $t_r$ ) and ratio of  $N_2^+/N^+$ , on the implantation dose and depth profiles of implanted nitrogen in Ti-6Al-4V and 304 stainless steel are analyzed using plasma and TRIM simulations. The simulated depth profiles of nitrogen show a skew distribution. By increasing the implantation voltage, the penetration depth increases while the peak concentration decreases. As for the effect of rise time, it is found that a larger value of  $t_r$  leads to a higher peak value of nitrogen concentration at a place closer to surface. It is believed that this effect is due to the lower energy of an ion obtained during the rise time of the voltage pulse. The results also show that there is no apparent difference on the depth profile of implanted nitrogen for  $N_2^+/N^+$  ratio changing from 90/10 to 50/50. The results of roughness tests demonstrate that increasing the implanted voltage and dose, the Ra increases. Friction tests and morphological observation show PIII treatment with 35KV for 3hours gives the lowest friction coefficient, and the depth and dose of implanted ions are key factors to the wear resistance property.

### 三、計畫緣起

目前用來治療退化性關節炎之方法，主要為對患者進行人工關節置換術。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)背襯元件與鈷鉻鉬合金(Co-Cr-Mo alloy)球頭，廣泛地使用在人工關節中。而 UHMWPE 與金屬元件因長時間摩擦所產生之磨屑，將導致人體產生骨溶蝕現象，進而造成元件鬆拖與置換手術失敗[1]。近年來諸多學者分針對 PE 與金屬元件進行改質，例如對 PE 元件進行交聯化處理，或是對金屬元件進行表面修飾，以其提高人工關節之使用年限。用於植入之金屬生醫材料，需具有無生物毒性、高的表面強度、低摩擦阻力...等特性[2]。近年來諸多文獻分別針對 Co-Cr-Mo 與 Ti-6Al-4V 合金，提出表面修飾之方法，以期提高表面硬度、降低磨耗、改善生物相容性。其中尤以離子注入(ion implantation)改質，最具潛力。

離子植入(ion implantation, II)法用於材料之表面性質修飾，最早可追溯自 1950 年代，而自 70 年代起，該技術更被成功地應用於半導體產業及冶金工業，作為改善材料表面抗磨耗、抗腐蝕、電性...等性質之應用[3]。今日離子植入法已成為半導體業製程中例行之一環，同時，隨著電漿離子浸沒注入技術(plasma immersion ion implantation, PIII)於 80 年代後期的被提出[4]，此技術應用於生醫材料表面修飾的可能性大幅提高，因而近年來相關之研究，日益受到廣泛之重視。

電漿離子浸沒注入法，相對於傳統之離子注入法，可針對複雜形狀之工業元件，進行 3-D 之離子注入[5]。其技術之原理為將材料浸在電漿源內，藉由外加於材料上的負壓，將周圍的電漿離子由各方向同時正向注入材料內，當離子獲得一定動能後，可進入材料一定深度之格隙位置，造成材料表面結構變化，形成數十至數千奈米深度之處理層。由於離子的動能與大小的差異，此方法之電漿離子的種類及所植入離子的深度，可透過植入參數之設計來加以調控[6]。PIII 方法相較於傳統離子注入(Ion Implantation, II)之特點，為不必經過離子傳輸、聚焦與掃瞄等裝置，便能處理形狀複雜之元件，同時它可在低溫或高溫下進行處理、在基材形成漸進之擴散層，不會有明顯介面、可精確控制摻入基體之雜質濃度分佈、具高的表面潔靜度[4]。目前電漿浸沒離子佈植方法最廣泛之應用主要在半導體，可在矽晶片上作離子植佈，依照電路設計與晶體電性要求不同，摻雜(dope)入不同原子(例如:N,As,B)，藉以控制

導電度與邏輯運算。PIII 技術在醫療方面有許多潛在之用途，諸如，在外科手術器具之應用上，如手術刀，經過離子植佈後，在掃描式電子顯微鏡(SEM)下觀察，手術刀之邊緣可長時間保持平滑。另外，亦有研究，嘗試將放射線物質作離子植佈後，植入靠近人體腫瘤處，加速癌症治療。目前，PIII 技術應用於醫療方面，仍以生醫材料，尤其是植入式生醫材料，表面性質之修飾較被重視。

Ti 合金在植入性生醫材料上，因其具有良好生物相容性、無毒性、與高耐衝擊強度[7,8]，因而有廣泛之應用。唯其低抗磨耗阻力，使之應用於諸如：人工關節金屬球頭、或是人工心臟瓣膜等元件之可行性受到限制。由文獻報導指出，使用 PIII 技術，對材料表面進行氮化處理，可有效地提升 Ti 合金之表面硬度，並提升材料之抗磨耗性質[9]。由 ERD(Elastic recoil detection)測試結果，說明材料表面硬度分佈，將受到注入離子濃度分佈之影響[9]。提高電漿源功率與注入劑量，將提升材料表面微硬度[10]。一般咸信，增加注入劑量可使材料硬度提升，且減少磨耗之發生[10]。然而，高能量離子也將於基材表面引起濺射(sputtering)，並使基材表面粗化[9]。文獻結果並指出表面粗糙度將主導材料表面之摩擦性質[11]。綜而言之，欲以 PIII 技術改善材料表面力學性質，須先針對 PIII 製程參數對於注入劑量與離子濃度分佈之影響，進行深入之探討。

Kappelin 等人[12]，針對 PIII 系統參數對產生電漿之特性進行探討。結果顯示，電漿密度將隨著電漿產生器功率與工作壓力之提升而增加。於電漿組成方面，以氮氣作為電漿源，其電漿主要成分為為  $N_2^+$  離子(80-90%)與  $N^+$  離子(10-20%)。Tian 等人，針對注入劑量與離子濃度分佈之模擬估算方法，發展了一系列之理論模型[13,14,15]。於 2000 年，以 Child-Langmuir 定律為基礎，發表一維分析模型，可用於描述電漿參數與注入劑量之間的關聯性。在脈衝式(pulsed)PIII 系統，脈衝電壓之波型，將影響離子吸收能量之大小。Tian 等人在不考慮離子於電漿中碰撞之前提下，以 Child-Langmuir 定律為基礎，並考量電漿鞘之擴張現象，發展了一理論模型，可用以預測入射離子由施加之脈衝負電壓中，吸收能量之分率。使用電漿模型與 TRIM 模擬程式[16]，Tian 等人針對鐵基材，探討注入參數對離子濃度分佈之效應。

目前對於金屬材料之表面修飾技術，以採用 N，O 離子浸沒植入為主，文

獻報導結果，初步顯示了此技術之可行性。然而由於生醫材料在應用上嚴格之規格要求，因此有必要針對特定應用，進行深入之 PIII 處理參數之調控與篩選。

## 四、計畫目的

由於電漿離子浸沒注入(PIII)技術，可有效地提升材料表面之抗磨耗性質。而注入劑量與離子濃度分佈，對於材料表面力學性質之表現，有關鍵性之影響，因此，欲以 PIII 技術改善材料表面力學性質，須先針對 PIII 製程參數對於注入劑量與離子濃度分佈之影響，進行深入之探討。

本計畫擬針對電漿浸沒離子注入(PIII)技術，應用於人工關節金屬元件表面改質之效應進行探討。研究首先將針對製程參數對於注入劑量與離子濃度分佈之效應，進行理論模擬分析，以期對 PIII 製程參數調控，有初步之掌握。其後設計不同製程條件，以 Ti-6Al-4V 合金為基材，進行 PIII 處理。並配合相關之表面性質檢測，以確認製程參數之正確性。研究成果，將可提供作為核研所未來發展商業化電漿處理人工關節金屬球頭之參考。



## 五、執行方法與進度說明

針對電漿離子浸沒注入方法，應用於人工關節表面改質之性能研究，本計劃借重核研所在電漿改質技術之製程調控能力與已建構之 PIII 設備，考量人工關節應用之特殊需求，在符合現有 PIII 設備之情況下，設計不同離子注入參數，對材料進行表面改質處理。研究首先利用 TRIM 理論模型分析，探討各製程參數對 N<sub>2</sub> 電漿植入 Ti-6Al-4V 合金與 304 不鏽鋼基材之行為，並調控不同參數，製備電漿。注入改質之試樣，其表面性質配合進行相關檢測，以了解不同製程參數對表面性質之效應。電漿改質之成效，藉由摩擦與磨耗係數測試而評斷。

### 5.1 研究材料與設備

執行本計畫所使用之主要實驗材料與測試設備茲分述如下：

#### (A)實驗材料

UHMWPE	聯合骨科, GUR 4150
Ti-6Al-4V	精剛精密科技, ELI 等級
Bovine Serum	萊富科技, 100%, model No:16170-078
甲醇	景明化工, 95%

#### (B)儀器設備

二次離子質譜儀	Cameca, IMS-4f, 法國
輝光放電分光儀	LECO, GDS-750A, 美國
奈米硬度試驗機	MTS, XP, 美國
粗糙度儀	Taylor Hobson, 112/557, 英國
摩擦測試機	陽明大學人工關節中心
拋光機	Metaserv 2000, 美國

### 5.2 研究背景

針對文獻上關於 PIII 技術，應用於人工關節用金屬元件之改質效應，進行

收集與整理。主要收集研讀方向，第一部分為 PIII 系統參數效應與表面檢測分析。主要為以 RF/Microwave PIII 系統架構下，使用 N、O 離子源，以 Co-Cr-Mo 合金或 Ti-6Al-4V 合金為基材，整理不同系統參數與製程參數，整理結果列於表 5.1。現今 PIII 技術在生醫合金上之應用主要為 Ti-6Al-4V，主要原因為 Ti-6Al-4V 所需之改質負電壓較低(<50KV)，即可有表面改質成效，而對 Co-Cr-Mo 合金需使用較高之負電壓(約 100KV)[20]，設備成本需求非常昂貴，且技術門檻需求高，故目前文獻上仍以 Ti-6Al-4V 為探討對象。電漿產生器主要有 RF 與 Microwave 兩種，功率在 300-600W 之間。主要研究方向，為探討不同製程參數，包含脈衝負電壓、脈衝時間、脈衝頻率、與後續熱處理，對材料之注入離子濃度分佈、表面微硬度、表面粗糙度、摩擦與磨耗性質之效應，以針對 PIII 技術應用於 Ti-6Al-4V 之表面改質技術可能性進行探討。

表 5.1、PIII 技術應用於人工關節用金屬元件之相關文獻整理

Substrate	PIII	ion type	Source power W	Microwave/ RF excitation GHz	Pulsed length μs	Pulsed voltage (-kV)	plasma density x10 <sup>19</sup> ions/cm <sup>3</sup>	Work P Pa	Pulsed repetition Hz	process time min	annealing temp. °C	implanted dose x10 <sup>17</sup> ion /cm <sup>2</sup>	test item	reference
Ti-6Al-4V	ECR	N <sup>+</sup>	600	2.45	15	45	**	4	50-400	15-120	x	1-1.7	RBS, SEM, Microhardness, Friction, Wear	[18]
Ti-6Al-4V	ECR	O	800	2.45	15	40	4.44	0.43	400,600	180-360	X	0.3-1	ERDA, SEM, Microhardness, Friction, Wear	[9]
Ti-6Al-4V	RF	N <sup>+</sup>	400	13.56MHz	15	30	2.87 x10 <sup>-9</sup>	1	100	*	x	0.5-5	SEM, Microhardness, Friction, Wear	[10]
Ti-6Al-4V	ECR	N <sup>+</sup>	350	**	5	40	**	0.2	**	**	300-600	1.5-2	ERDA, SEM, Microhardness, Friction, Wear	[19]
Co_Cr_Mo	**	N <sup>+</sup>	**	**	**	100	**	**	**	**	x	1	Friction, Wear	[20]

\*\*文獻未詳述      x:未進行退火處理      RBS: Rutherford Backscattering spectroscopy      ERD:Elastic Recoil Detection

第二部份為針對離子注入方法，應用於人工關節超高分子量聚乙烯(UHMWPE)元件之改質效能分析。整理結果列於表 5.2。現今離子注入對於 UHMWPE 之應用，主要為使用高能離子撞擊分子鏈，使其斷鍵產生自由基，再藉由熱處理程序進行誘發交聯，以提升材料之耐磨性。而 PIII 技術應用於 UHMWPE 之表面改質技術，目前仍在初步發展階段。

表 5.2、離子注入技術應用於人工關節用 UHMWPE 元件之相關文獻整理

Ion tpye	ion generation	Power	work P	work T	ion Energy	Dose	Ref.
N <sup>+</sup>	RF plasma	**	**	**	100keV	<10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup>	[21]
N <sub>2</sub>	***	**	10 <sup>-6</sup> mBar	**	1kV	10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup>	[22]
**	e-beam accelerator	50kW	**	125°C	10 MeV	**	[23]
**	van de Graaf generator	**	**	140°C	2 MeV	**	[24]
**	electron beam	60kW	**	**	1-20MeV	**	[25]
**	electron beam	**	**	**	10 MeV	**	[26]

\*\*：文獻中未敘述

### 5.3 檢測方法建立

生醫用金屬合金，如 Co-Cr-Mo 合金或 Ti-6Al-4V 合金，經 PIII 處理改質修飾後，其表面性質，如硬度、粗糙度、表面型態、摩擦與磨耗性質，將受到注入離子之能量、深度、濃度所影響。欲瞭解製程參數調控之效應，本研究分別使用二次離子質譜儀(Second Ion Mass Spectroscopy, SIMS)、奈米硬度試驗機(nano-indentor)、粗糙度儀(roughness tester)、偏光顯微鏡、摩擦測試機(friction tester)、磨耗測試機(wear tester)等裝置分析材料表面性質。

#### (A) 注入離子濃度分佈測試

注入離子濃度分佈之測試，本研究分別使用輝光放電分光儀(Glow Discharge Spectrometer, GDS)與二次離子質譜儀(Second Ion Mass Spectroscopy, SIMS)。SIMS之工作原理，為利用能量由數百至數萬電子伏特(eV)的帶電粒子(一次離子)，撞擊固體材料樣品的表面，偵測由其表面上所撞擊濺射(sputtering)出來的各種粒子之中的帶電粒子(二次離子)的質量(質量/電荷)。本研究使用Cameca, IMS-4f，對注入後基材中離子之濃度分佈與深度進行量測，其解析度約為10,000，質量範圍約為280。主要測量參數，使用一次Cs<sup>+</sup>離子，以電子槍方式，能量5.5KeV、電子束電流40nA、光柵覆蓋面積96.7X96.7μm下，進行測試。主要分析元素包含:鈦、鋁、鈮、氮。經SIMS測試，可得到相對離子濃度對深度之變化值，以Ti原子密度作為計算基準，可對N離子絕對濃度進行估算。GDS之工作原理為使用電漿對置於陰極之試片進行濺射，分析受激發之原子回到低能階時產生之特徵光譜。本研究使用美國

LECO公司之GDS-750A，其具有750mm分光室120-800nm分光範圍58條分光頻道，其濃度解析度可達百萬分之一(ppm)，深度解析度可達2nm。測試程序參數為以14W之直流電產生Ar<sup>+</sup>電漿，負電壓為900V，對注入後基材中離子之濃度分佈與深度進行量測。經GDS測試，可得相對離子濃度百分率對深度之變化值。絕對濃度之估算，分別將GDS與SIMS之N原子分佈曲線之進行線下面積積分，計算線下面積比值，作為校正參數，推估GDS之N原子絕對濃度分佈曲線。

### (B)奈米硬度試驗機(nano-indentor)

本研究探討經 PIII 處理後，基材表面之微硬度變化。由文獻結果顯示，使用 N 離子注入在 Ti-6Al-4V 合金中，其深度範圍約在 400nm 內，其微硬度荷重範圍約在 10mN 之下[9]。故無法使用一般之洛氏微硬度機，進行測量，需使用奈米硬度試驗機，以探討注入離子濃度分佈，對表面硬度之效應。

在本實驗過程中，所使用的奈米硬度試驗機(nano-indentor)為 MTS 所組裝的 XP 機型，其探頭形狀則為三個斜邊所形成角錐的 Berkovich 形式，最大測試深度為 500  $\mu$ m，深度解析度可達 0.01nm，最大施加荷重可達 500mN，荷重解析度可達 50 mN。為了能夠準確的量測薄膜厚度小於 200nm 之微硬度性質，在實驗過程中選定解析度較為精密的動態接觸量測模組配合連續剛性量測(Continuous Stiffness Measurement, 簡稱 CSM)原理，進行楊氏係數與微硬度之量測，即在同一次壓痕深度測試過程中，可以得到薄膜楊氏係數與微硬度隨壓痕深度變化的情形。其測試主要參數，其應變速率(strain rate)設定為 0.5 sec<sup>-1</sup>。

### (C)表面粗糙度測試

材料表面粗糙或是平滑，可藉由一量化定義來加以區分。一般材料之表面粗糙度可藉由粗糙度儀(roughness tester)進行測試求得。其做法為在待測之表面選定一段測量長度(transverse length)，得到此表面區間之實際輪廓曲線(profile curve)，進而得到粗糙度曲線(roughness curve)。於該曲線間取一直線，使曲線至直線之偏差距離的平方總和最小，稱此線為最小平方平均線(least square mean line)。與此線平行，有一直線能使其與粗糙度曲線上下包圍之面積相等，即為粗糙度曲線之中心線(center line of profile)。本研究使用

中心線平均粗糙度(center line average, Ra)，作為表面粗糙度之定量方式。其 Ra 之定義為：

$$Ra = \frac{1}{S} \int_0^S |f(x)| dx \quad (5-1)$$

f(x)為在 x 位置之實際輪廓曲線與中心線之距離。表面粗糙度測試，採用 Taylor Hobson 之 112/557 機型進行測試，測試距離為 10mm。

#### (D) 摩擦測試機(friction tester)

摩擦係數測試系統，主要依照 ASTM F732-98 之規範，使用往覆式 Pin-on-disk 摩擦方式，由陽明大學自行研發設計而成，其操作參數與測試環境需求均符合規範要求。其測試資訊，詳細列於表 5.3。

表 5.3、摩擦測試系統操作參數與環境需求

測試參數	需求
測試型式	往覆式 pin-on-flat
接觸型式	flat-on-flat
接觸面積	64.5mm <sup>2</sup> (0.10in. <sup>2</sup> )
對摩表面粗糙度	0.025-0.1μm(1-4μin.)
摩擦距離/cycle	50mm(2in.)
運行方式	oscillatory
頻率	1 cycle/s
對應表面	50mm/s(2in./s)
軸應力	223 N(50lbf)
正向接觸應力	3.45 Mpa(500 psi)
潤滑液	小牛血清

#### (E) 磨耗測試機(wear tester)

磨耗係數測試系統，主要依照 ASTM F732-00 之規範，使用多方向 (mutli-direction) 往覆式之測頭，以 Pin-on-disk 摩擦方式，由陽明大學自行研發設計而成，其操作參數與測試環境需求，均符合規範要求。

### 5.4 PIII 表面改質試樣製備

用於注入之金屬合金，使用醫療等級之 Ti-6Al-4V 合金與標準型 304 不鏽鋼基材。預備注入之試樣將配合摩擦試驗系統需求，設計為碟型化試樣，尺寸為直徑 60mm，厚度 3mm。所有試樣均須先經過鏡面研磨拋光處理，將粗糙度維持在 0.03μm 之下。其餘用於作為表面性質分析之樣品，則依需要切裁

為 1x1cm 尺寸大小。

## 5.5 表面改質系統參數與製程參數設計

在人工關節表面改質參數設計上，可調控之變數主要包含基材之選擇、注入離子之種類、機台之控制參數與注入時之製程參數。本研究著重於製程參數對材料表面性質之效應探討。基材之選擇，主要以材料之整體力學性質(bulk mechanical properties)符合人工關節之需求；同時符合 FDA 對植入式生醫材料之生物相容性規範要求為考量，因此主要以現行普遍被採用於生醫用途之 Ti-6Al-4V 合金為對象，進行測試。而進行 PIII 處理時，則使用氮離子作為離子源。所使用之 PIII 系統，以 RF 為射源，功率 350W(180V, 18.7A)產生電漿，氮氣流量為 50sccm，工作壓力維持在  $10^{-3}$ Pa。電漿密度為  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ ， $\text{N}_2^+/\text{N}^+$  離子之比率為 90%，操作之脈衝負電壓控制在 40KV 之下，電壓脈衝總時間與電壓上升時間分別為 20 $\mu\text{s}$  與 3 $\mu\text{s}$ 。研究將改變不同脈衝負電壓與注入時間探討其製程參數效應。

## 5.6 理論模擬方法建立與製程參數效應分析

在製程參數效應探討上，主要改變不同脈衝負電壓與注入時間，在基材上注入不同濃度與深度之氮離子，並配合相關之表面性質測試，探討 PIII 製程對人工關節用金屬合金表面改質之效應。由於合金價格昂貴、注入費時，在進行 PIII 處理前，首先依據文獻上電漿離子能量分佈理論，使用 TRIM 軟體，針對不同脈衝負電壓、 $\text{N}_2^+/\text{N}^+$  離子之比率、脈衝週期，對氮離子濃度與深度分佈之效應，進行理論模擬探討，以掌握 PIII 製程之特性，並估算在不同製程參數下進行 PIII 處理後，注入離子之濃度與深度範圍，再據理論分析之結果，設計不同製程參數，並配合相關表面性質檢測，以確認 PIII 製程參數調控之正確性。

### (A)理論注入劑量估算與注入離子之能量分佈

Tian 等人[13,14,15]針對 PIII 技術之應用，建構兩個理論模型，可分別用來計算注入之劑量與注入離子之能量分佈。依照 Tian 等人之模型，注入計量之計算可以下列公式描述：

$$D_{total} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} 2^{1/2} \epsilon_0^{1/3} t f q^{-1/6} n_0^{2/3} m^{-1/6} V_0^{1/2} t_w^{1/3} \quad (5-2)$$

其中， $D_{total}$  代表單位面積注入之離子數， $n_0$  為電漿密度， $V_0$  為施加之負電壓， $m$  為離子之質量， $t$  為總注入時間， $f$  為脈衝頻率， $t_w$  為脈衝時間， $\epsilon_0$  為介電常數， $q$  為離子電荷數。使用此公式可對注入之劑量作一估算。

在脈衝式 PIII 系統中，脈衝週期可區分成三個區域時間：電壓上升區域的時間(the time of raise voltage zone,  $t_r$ )、電壓平原區域的時間(the time of voltage plateau zone,  $t_p$ )、電壓下降區域的時間(the time of fall voltage zone,  $t_f$ )。理論模型假設施加負電壓在  $t_r$  區域時，電壓由 0 上升至  $V_0$ ，之後在  $V_0$  維持經過  $t_p$ 。在  $t_r$  時，假設離子接收之能量可以被忽略。依照 Keppelin 等人[12] 的研究，以 PIII 系統使用氮氣作為離子源所產生之電漿，將由多種離子所構成。其中主要為  $N_2^+$  離子(80-90%)與  $N^+$  離子(10-20%)。因所有電漿離子在過程中均可能被注入，且  $N_2^+$  離子注入後的每個 N 原子將只具有  $N^+$  離子一半之能量。據此，Tian 等人推導出能量介於  $W_1$  與  $W_2$  間之注入離子分率  $\delta_{a,W_1,W_2}$ ，可由下式表示：

0  $W < 0.5 eV_0$  (from  $N^+/N_2^+$  plasma)

$$\delta_{a,W_1,W_2} = 0.7368 \times \frac{(W_2^{5/6} - W_1^{5/6}) \times (2.5636 \times \eta + 1)}{(\chi - 0.6)^{1/3} \times (\eta + 1)} \quad (5-3a)$$

0.5  $eV_0$   $W < eV_0$  (from  $N^+$  plasma)

$$\delta_{a,W_1,W_2} = 0.7368 \times \frac{(W_2^{5/6} - W_1^{5/6}) \times (1 - \eta)}{(\chi - 0.6)^{1/3} \times (1 + \eta)} \quad (5-3b)$$

其中， $\chi = t_w/t_r$ ， $t_w = t_p + t_r$ ， $N_2^+/N^+ = \eta/(1-\eta)$ 。

經由理論模型之應用，可計算出在施加一負電壓時，射入基材之離子帶有之能量與數目。並依據理論模型之推估結果，可作為之後 TRIM 模擬程式所用。

## (B)TRIM 模擬軟體

TRIM[16]是由 James F. Ziegler 在 1980 年所發展之模擬軟體，可用於計算離子/原子在獲得能量且射入基材後，撞擊之能量消耗與移動之範圍。其計算原理與方法，是根據物理撞擊理論與蒙地卡羅方法而設計。在離子注入程序中，入射離子由施加之負電壓獲得能量，並注入基材中，離子開始與基材原子產生碰撞，可能發生原子的彈跳(recoil)、移位 (displacement)、缺位 (vacancy)。當能量耗盡時，入射離子將停留在基材中。

在本研究中，分別使用式 5-2 與式 5-3 計算注入之劑量與入射離子之能量分率。TRIM 軟體採用 SRIM 公司 2003 年之版本[17]。在 TRIM 模擬之前，分別針對 Ti-6Al-4V 合金與 304 不鏽鋼基材，以不同注入能量(5-40KeV)與離子數目(1500-50000)，在注入深度 200nm 內，進行收斂性試驗，以 TRIM 軟體分析離子濃度對植入深度圖形所輸出之散亂度(stragglng)、不對稱度(skewness)、陡峭度(Kurtosis)等參數作為指標，測試使模擬系統收斂所需要之最少離子數量。

收斂性測試結果整理於表 5.4。由收斂性測試結果顯示，在低注入能量下(5keV)，所需之離子數量較少，約為 5000，推論是因在較低注入能量時，離子所攜帶之能量較小，產生撞擊、彈跳、缺位現象機率較少與滲透深度較低所致。隨著注入能量提高，所需之離子數量也隨之增加，40KeV 時離子數約需 10000，推論因其能量較高，滲透深度較深，碰撞機率相對地提高，所需收斂離子數目也相對提升。由式 5-3，入射離子之能量分率僅與  $t_w/t_r$  和  $N_2^+/N^+$  有關，配合收斂性測試結果，不同操作參數下之能量分率與離子數量整理於表 5.5。

表 5.4、TRIM 模擬收斂性試驗，(a)304 不不鏽鋼、(b) Ti-6Al-4V

		(a)304 stainless steel								
keV	ion distribution	ion number								
		1500	3000	5000	8000	10000	15000	20000	40000	50000
5	ion range	80	80	80	80	80	79	79		
	stragglng	44	45	45	44	44	44	44		
	skewness	0.4768	0.4891	0.4900	0.4922	0.4931	0.4935	0.4966		
	kurtosis	2.8100	2.7614	2.7263	2.7781	2.7801	2.7803	2.8094		
10	ion range	140	189	140	141	141	141	140		
	stragglng	76	76	75	75	75	75	75		
	skewness	0.4754	0.4795	0.4431	0.4356	0.4372	0.4401	0.4358		
	kurtosis	2.7987	2.8807	2.8353	2.7936	2.7996	2.7994	2.7673		
30	ion range	374	373	369	369	370	368	368	369	369
	stragglng	197	178	176	178	177	176	175	175	175
	skewness	0.1723	0.1707	0.1610	0.1660	0.1540	0.1580	0.1674	0.1763	0.1790
	kurtosis	2.4591	2.4633	2.4459	2.4357	2.4185	2.4519	2.4519	2.4878	2.4959
40	ion range	480	486	478	486	478	481	478	477	483
	stragglng	224	221	215	219	214	218	213	213	219
	skewness	0.0680	0.0218	-0.0800	0.0624	0.0044	0.0995	0.0110	0.0024	0.0917
	kurtosis	2.3494	2.4121	2.3332	2.4761	2.3446	2.4938	2.3493	2.3482	2.4880



(b)Ti-6Al-4V										
keV	ion distribution	ion number								
		1500	3000	5000	8000	10000	15000	20000	30000	50000
5	ion range	124	125	124	123	123	123	123		
	stragglng	68	67	67	66	66	66	66		
	skewness	0.4328	0.4551	0.4581	0.4636	0.4635	0.4728	0.4439		
	kurtosis	2.7428	2.8224	2.8160	2.8264	2.8441	2.8515	2.7995		
10	ion range	216	215	215	216	216	217	219		
	stragglng	113	111	111	111	111	111	111		
	skewness	0.3653	0.3257	0.3297	0.3697	0.3602	0.3321	0.3138		
	kurtosis	2.7072	2.6902	2.6427	2.7392	2.7089	2.6924	2.6286		
30	ion range	573	575	575	575	571		572	571	571
	stragglng	258	251	251	251	253		252	253	253
	skewness	0.0354	0.0360	0.0360	0.0360	0.0303		0.0317	0.0440	0.0046
	kurtosis	2.4379	2.5149	2.5149	2.5149	2.4683		2.4743	2.4834	2.4895
40	ion range	732	732	733	731	734		730	732	731
	stragglng	304	309	307	306	306		306	306	307
	skewness	-0.1390	-0.0991	-0.0908	-0.0698	-0.0635		-0.0386	-0.0436	-0.0334
	kurtosis	2.4780	2.4482	2.4503	2.4830	2.4787		2.5116	2.5148	2.5068

表 5.5、不同操作參數下之能量分率與離子數量

$t_w/t_r$	$N_2^+/N^+$	energy distribution										
		% V0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
20/0.5	90/10	99999	7.5	6	5	4	79	0	0	0	0	4
20/1.0			7.5	6	5	4	74	0	0	0	0	4.1
20/3.0			7.5	6	5	4	65	0	0	0	0	3.6
20/5.0			7.5	6	5	4	59	0	0	0	0	3
20/10.0			7.5	6	5	4	48	0	0	0	0	2.6
20/3.0			75/25	7.5	6	5	4	58.6	0	0	0	0
	50/50	7.5	6	5	4	45.6	0	0	0	0	22.8	

## 5.7 改質材料效能測試

製備之試樣分別以 SIMS 與 GDS 偵測其表面成份分佈曲線。表面粗糙度，以粗糙度儀進行測試。表面微硬度，以奈米硬度儀偵測。經 PIII 改質後之 Ti-6Al-4V 合金，並以摩擦試驗機與磨耗試驗機測試，驗證改質之成效。

## 六、結果與討論

本研究分別由理論及實驗測試，探討改變 PIII 製程參數，對於 Ti-6Al-4V 合金與 304 不鏽鋼基材滲氮改質效果，茲分述如次：

### 6.1.理論模擬分析

本研究使用文獻之理論模型，並配合 TRIM 模擬軟體，分別針對 Ti-6Al-4V 合金與 304-不鏽鋼，進行製程參數效應分析。製程參數包含：脈衝負電壓、 $N_2^+/N^+$ 離子之比率、脈衝週期，以藉由理論模擬，對 PIII 系統製程特性進行初步之掌握。

#### (A)理論注入劑量估算

理論注入劑量之估算，依照式 5-2，可計算出在固定系統參數下，改變脈衝負電壓，所得到之理論注入劑量。將系統參數與所得之理論注入劑量整理於表 6.1。其中  $n_0$  係根據核能所以 Lanmuir probe 針對 PIII 系統偵測所得之結果。

表 6.1、固定系統參數下，改變脈衝負電壓，所得到之理論注入劑量之整理。

parameter name	dielectric constant	implanted time	pulsed rate	constant	plasma density	ion mass	pulsed voltage	pulsed duration	implanted dose
symbol	$\epsilon$	t (sec)	f (Hz)	q	$n_0$ (ion/cm <sup>3</sup> )	m (kg)	$V_0$ (voltage)	$t_w$ (sec)	ion/cm <sup>2</sup>
value	$8.85 \times 10^{-12}$	3600	100	$1.6 \times 10^{-19}$	$1.00 \times 10^{10}$	$4.65 \times 10^{-26}$	10,000		$1.75 \times 10^{16}$
							15,000		$2.14 \times 10^{16}$
							20,000		$2.47 \times 10^{16}$
							25,000	$2.00 \times 10^{-5}$	$2.76 \times 10^{16}$
							30,000		$3.03 \times 10^{16}$
							35,000		$3.27 \times 10^{16}$

#### (B)改變脈衝負電壓( $V_0$ )對注入離子濃度分佈

氮氣體分子在進入 RF 電漿產生器後，將因撞擊形成  $N_2^+/N^+$ 離子，離子吸收負電壓所給與之能量，對基材表面進行衝擊。而離子所吸收之能量多寡，將受到  $N_2^+/N^+$ 離子比率與脈衝電壓之波型特性( $t_w/t_r$ )所影響，進而影響注入離子濃度分佈。本研究首先探討在相同系統參數下，假設  $N_2^+/N^+$ 離子比率為

90/10， $t_w$  為  $20\mu s$ ， $t_r$  為  $3\mu s$ ，以 Ti-6Al-4V 合金與 304-不鏽鋼為基材，進行 TRIM 理論模擬。分別探討 10-40KV 下對注入離子濃度分佈之影響效應進行分析。模擬結果於圖 6.1。由模擬結果顯示，氮離子濃度分佈在兩種基材中，均呈現一偏斜之分佈，最大值相對地接近表面。當提高脈衝負電壓時，氮離子滲透深度也將增加，在此同時，也因離子由施加負電壓所獲得能量之提升，使得濃度之最大值由表面往材料內部移動。若比較相同模擬參數下，對兩種不同基材之效應，可以發現，在 Ti-6Al-4V 合金中，其濃度最大值較低，且滲透深度較深。這可能是因 Ti-6Al-4V 合金之密度，較 304-不鏽鋼低所致 (Ti-6Al-4V 合金: $4.38\text{ g/cm}^3$ 、304-不鏽鋼低: $7.9\text{ g/cm}^3$ )。

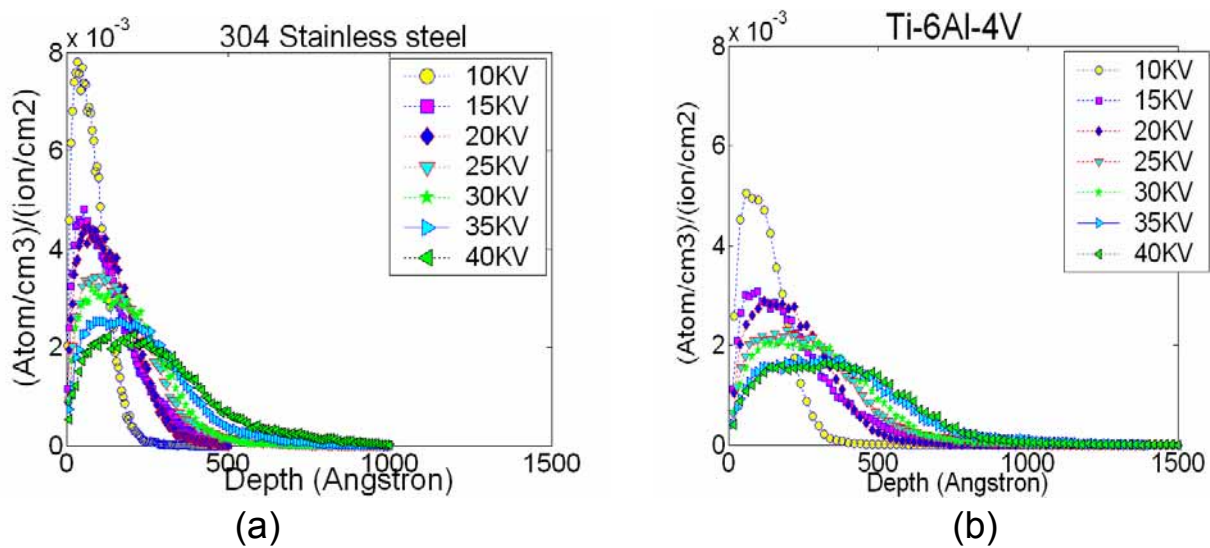


圖 6.1、TRIM 模擬 PIII 處理，探討改變脈衝電壓( $V_0$ )對氮離子濃度分佈之效應。(a) 304-不鏽鋼、(b) Ti-6Al-4V 合金。單位 $(\text{atom/cm}^3)/(\text{ion/cm}^2)$ 表示單位注入劑量下之離子濃度。 $N_2^+/N^+$ 離子比率為 90/10， $t_w$  為  $20\mu s$ ， $t_r$  為  $3\mu s$ 。

### (C) 改變脈衝負電壓上升時間( $t_r$ )對注入離子濃度分佈

本研究探討在相同系統參數下，以 Ti-6Al-4V 合金與 304-不鏽鋼為基材，假設電漿中  $N_2^+/N^+$ 離子比率為 90/10，在固定脈衝負電壓為 30KV 下， $t_w$  為  $20\mu s$ ，改變  $t_r(0.1-20\mu s)$ ，進行 TRIM 理論模擬，探討之  $t_r$  對 PIII 系統之效應。模擬結果於圖 6.2。由結果可以發現，在較高之  $t_r$  值時，將使氮離子濃度之最大值提升，並往表面移動。推斷產生此效應之因素為在脈衝負電壓上升時間下，離子獲得較少的能量。除外，由結果可以發現，若使用連續式直流電壓 (DC)，其濃度分佈將趨近一高斯分佈 (Gaussian distribution)，推斷因注入離子由連續式負電壓，沒有脈衝負電壓有上升時間的問題，因此整個過程都是

以最大負壓將離子注入。

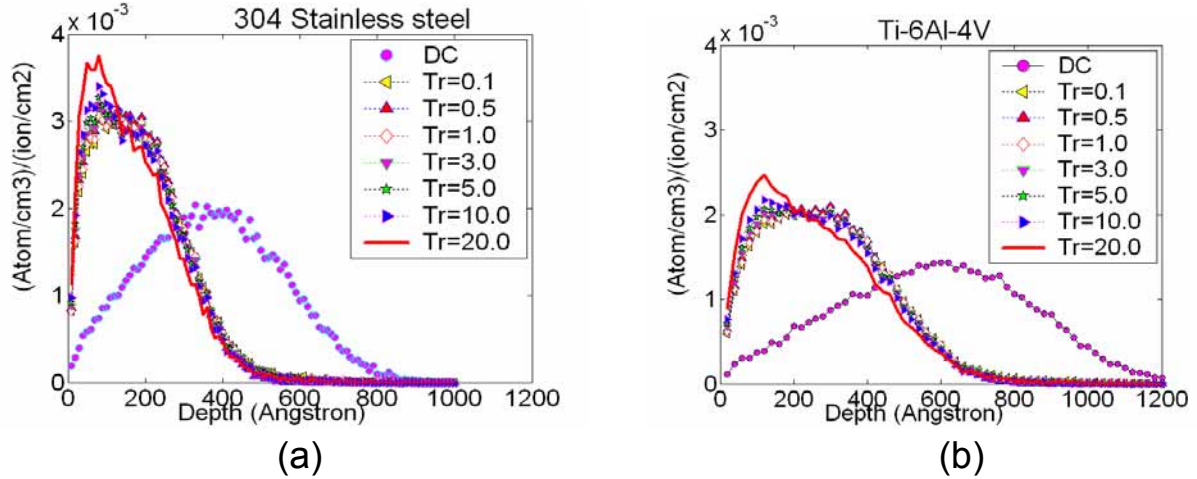


圖 6.2、TRIM 模擬 PIII 處理，探討改變  $t_r$  對氮離子濃度分佈之效應。(a) 304-不鏽鋼、(b) Ti-6Al-4V 合金。單位  $(\text{atom}/\text{cm}^3)/(\text{ion}/\text{cm}^2)$  表示單位注入劑量下之離子濃度。脈衝負電壓為 30KV， $\text{N}_2^+/\text{N}^+$  離子比率為 90/10， $t_w$  為  $20\mu\text{s}$ 。

(D) 改變  $\text{N}_2^+/\text{N}^+$  離子比率對注入離子濃度分佈

在氮離子 PIII 系統中，電漿主要之成份為  $\text{N}_2^+$  與  $\text{N}^+$  離子。當  $\text{N}_2^+$  離子被注入基材時，一個  $\text{N}_2^+$  離子將分解成兩個  $\text{N}^+$  離子，每一個分解形成的  $\text{N}^+$  離子，將僅帶有電漿中  $\text{N}^+$  離子一半之能量。使用式 5.3，計算不同  $\text{N}_2^+/\text{N}^+$  離子比率下之離子能量分佈。

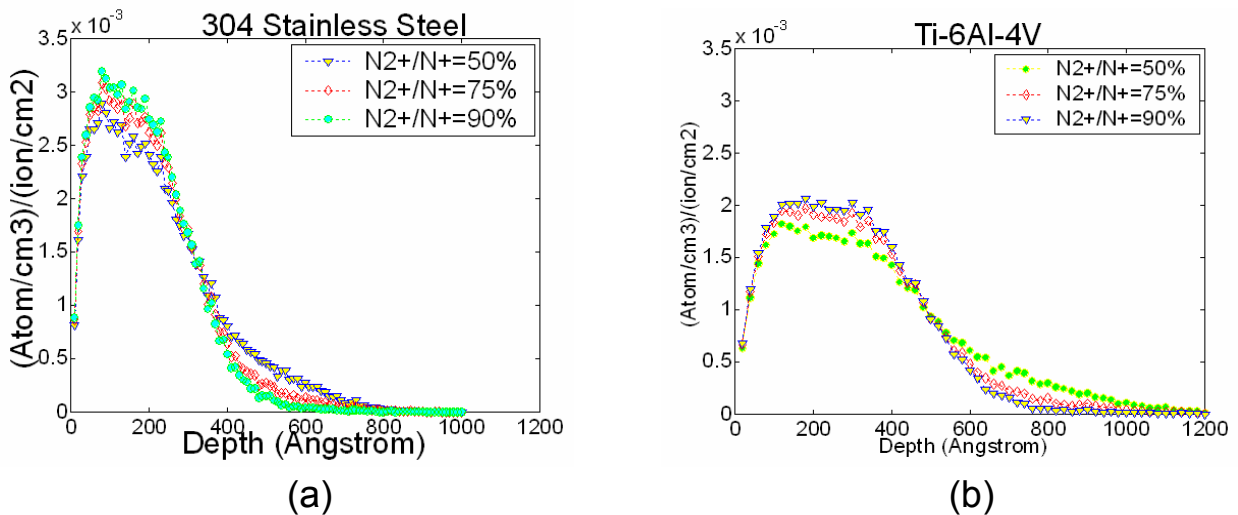


圖 6.3、TRIM 模擬 PIII 處理，探討改變  $\text{N}_2^+/\text{N}^+$  離子比率對氮離子濃度分佈之效應。(a) 304-不鏽鋼、(b) Ti-6Al-4V 合金。單位  $(\text{atom}/\text{cm}^3)/(\text{ion}/\text{cm}^2)$  表示單位注入劑量下之離子濃度。脈衝負電壓為 30KV， $t_w$  為  $20\mu\text{s}$ ， $t_r$  為  $3\mu\text{s}$ 。

本研究探討改變  $N_2^+/N^+$  離子比率對注入離子濃度分佈之效應，脈衝負電壓為 30KV， $t_w$  為 20 $\mu$ s， $t_r$  為 3 $\mu$ s。結果於圖 6.3。由結果顯示， $N_2^+/N^+$  離子比率(50%、75%、90%)影響離子濃度分佈的穿透深度與最高濃度值，此乃  $N_2^+$  離子注入材料內分成兩個氮離子，每個氮離子僅有原來  $N_2^+$  離子能量的一半，亦即能量僅為  $N^+$  離子的一半，所以  $N^+$  離子濃度愈高，穿透深度愈深，但是最高濃度值會因  $N_2^+$  離子的含量較少而降低。

## 6.2.材料表面性質測試

### 6.2.1.離子濃度分佈測試

生醫用金屬材料，可藉由 PIII 技術進行改質處理，改善材料在力學上的表現。而注入離子之能量與濃度分佈，將與材料表面性質，如粗糙度、硬度、摩擦、磨耗，有直接或間接之關聯性。PIII 處理後之基材離子濃度分佈，可藉由二次離子質譜儀(SIMS)及輝光放電分光儀(GDS)進行測試。本研究以 PIII 系統在固定系統參數下，基材為 Ti-6Al-4V 合金，分別以 15、25、35KV 之脈衝負電壓，進行氮離子注入。並同時進行 TRIM 程式模擬，比較分析實驗與模擬之吻合性。結果顯示於圖 6.4。由 SIMS 測試可得到 Ti、Al、V、N 原子之相對濃度隨深度之分佈曲線，因 Ti-6Al-4V 之主要元素為 Ti 原子，故由合金密度(4.38 g/cm<sup>3</sup>)與 Ti 之重量百分率(90wt%)估算材料中之 Ti 原子密度(4.95x10<sup>22</sup> atom/cm<sup>3</sup>)作為計算基準，配合 Ti 與 N 原子濃度分部曲線線下面積之比值，推估 N 原子絕對濃度分部曲線。GDS 測試可得到 Ti、Al、V、N、O、H、C 等元素之相對原子百分率隨深度分佈之曲線，分別將 GDS 與 SIMS 之 N 原子分佈曲線之進行線下面積積分，計算線下面積比值，作為校正參數，推估 GDS 之 N 原子絕對濃度分佈曲線。由 SIMS 及 GDS 測試，並配合 TRIM 模擬，結果顯示，TRIM 與 SIMS 有較高的吻合度，推斷因 GDS 測試無適化之 N 原子校正曲線所致。此外，使用較高之脈衝負電壓時，結果顯示有較深之滲透深度，同時濃度曲線峰值向材料內部移動，推論在高脈衝負電壓下，離子帶有較高的能量，將提高滲氮深度。雖然由 TRIM 模擬結果顯示(圖 6.1)，高脈衝負電壓時，單位注入劑量下之離子濃度峰值較低，但其注入劑量提高(表 6.1)，使得不同脈衝負電壓之濃度分佈曲線峰值，無顯著之差異。經由分析比較實驗與模擬之吻合性，說明了 TRIM 程式為一可用於預測離子濃度分佈之

適當工具。

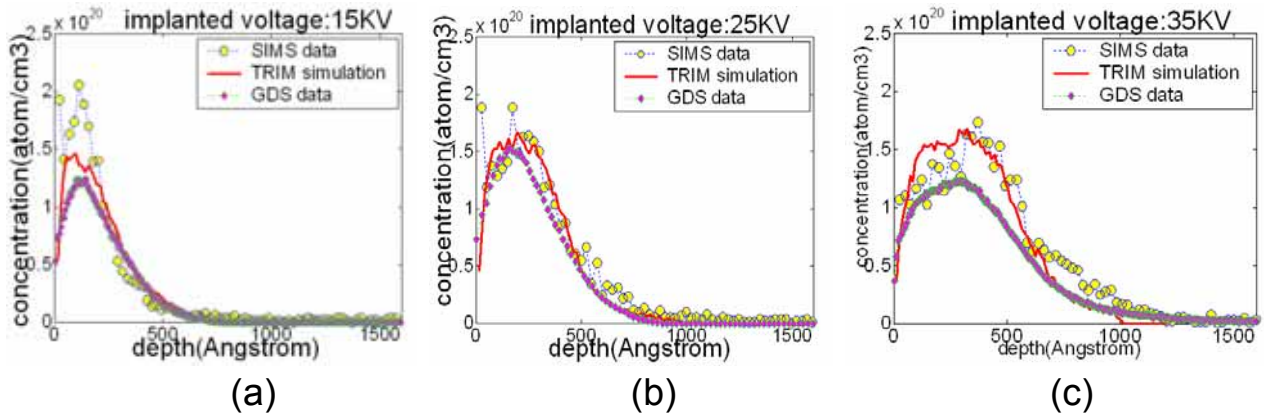
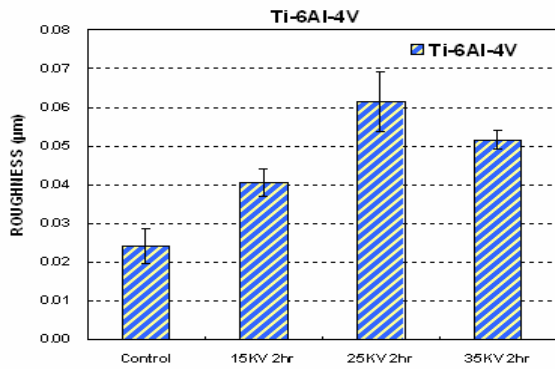


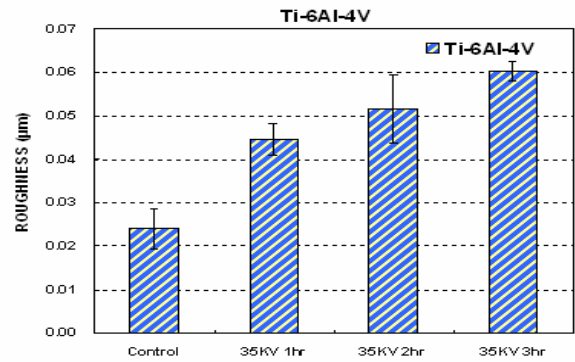
圖 6.4、在固定系統參數下，基材為 Ti-6Al-4V 合金，分別以 15、25、35KV 之脈衝負電壓，進行氮離子注入。使用 SIMS 與 GDS 測量氮離子濃度分佈。並同時進行 TRIM 程式模擬，比較分析實驗與模擬之吻合性。

### 6.2.2.表面粗糙度測試

於 PIII 系統中，當離子自施加脈衝負電壓中獲得能量，對基材表面進行衝擊(impact)與濺射(sputtering)，將造成基材表面之粗糙度升高，有可能進一步提高磨耗與摩擦係數。而應用於全人工髖關節(total hip)之金屬元件，依照 ISO 7206-2 與 ASTM 2033-00a 所規範，金屬球頭之表面粗糙度需在 0.05  $\mu\text{m}$  之下。本研究使用粗糙度儀，針對 PIII 處理前後，Ti-6Al-4V 合金表面粗糙度進行測試，每一樣品進行五次測試，取平均之結果整理於圖 6.5。並同時以 TRIM 程式模擬改變脈衝負壓與處理時間下，高能離子造成表面 Ti、Al、V 原子濺射(sputtering)之程度，以分析表面濺射與材料粗化之關聯性，分析結果可得材料內各原子之濺射率(sputtering yield)，其定義為單位入射離子所產生濺射之平均原子數量，乘上入射離子通量即為單位面積產生濺射之平均原子數，模擬結果整理於圖 6.6。粗糙度測試結果顯示，當 Ti-6Al-4V 合金以 PIII 處理後，表面粗糙度將嚴重地上升，推論為帶有能量之離子衝擊基材表面在表面引起濺射，使材料粗化。模擬結果為低的脈衝負電壓有高的濺射率(Ti 原子，15KV:0.8287、25KV:0.7366、35KV:0.6884)，但因高脈衝負電壓產生較高的入射離子通量，使得高電壓產生高的平均濺射原子數。而比較不同處理時間之效應，表面粗化之程度將隨注入劑量之提高而上升，推論為提高注入時間將使表面原子被濺射數目增加，造成表面粗糙度上升。

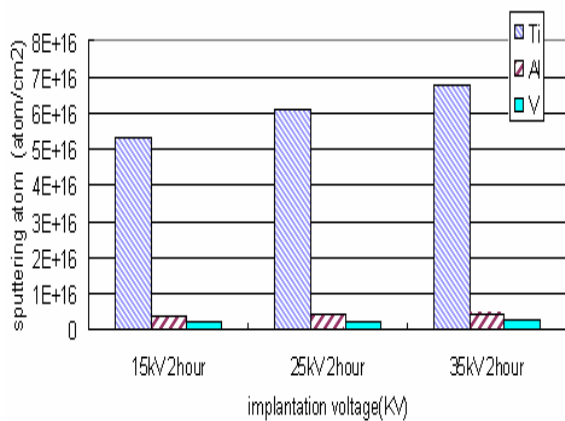


(a)

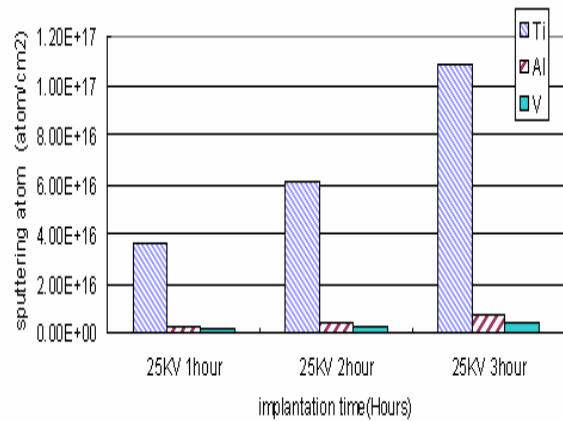


(b)

圖 6.5、PIII 處理前後，Ti-6Al-4V 合金之表面粗糙度，(a)改變脈衝負電壓之效應、(b)改變處理時間之效應



(a)



(b)

圖 6.6、以 TRIM 程式模擬改變脈衝負壓與處理時間下，高能離子造成表面 Ti、Al、V 原子濺射(sputtering)之程度，(a)改變脈衝負壓之效應、(b)改變處理時間之效應

### 6.2.3. 摩擦係數測試

#### (A) 改變注入脈衝負電壓效應

PIII 技術可提高材料表面硬度，但卻伴隨發生表面粗化現象。而生醫用金屬元件表面之抗磨耗性質改進，可初步由摩擦係數測試，瞭解 PIII 改值後之成效。本研究分別針對 PIII 處理前後，測試 Ti-6Al-4V 合金之摩擦係數。首先針對未經 PIII 處理之 Ti-6Al-4V 合金，進行摩擦係數之測試，並配合光學顯微鏡，以倍率為 25x，對摩擦表面進行觀察，結果於圖 6.7 與圖 6.8。由光學顯微鏡觀察合金表面將產生嚴重之磨痕，對磨 PE 表面也產生明顯刮痕。推測將產生嚴重之磨耗。摩擦係數測試結果顯示，未經處理之 Ti-6Al-4V 合金其低摩

擦係數，僅能維持在 10 個小時(36000 cycles)之內，之後摩擦係數將提高 3-4 倍。

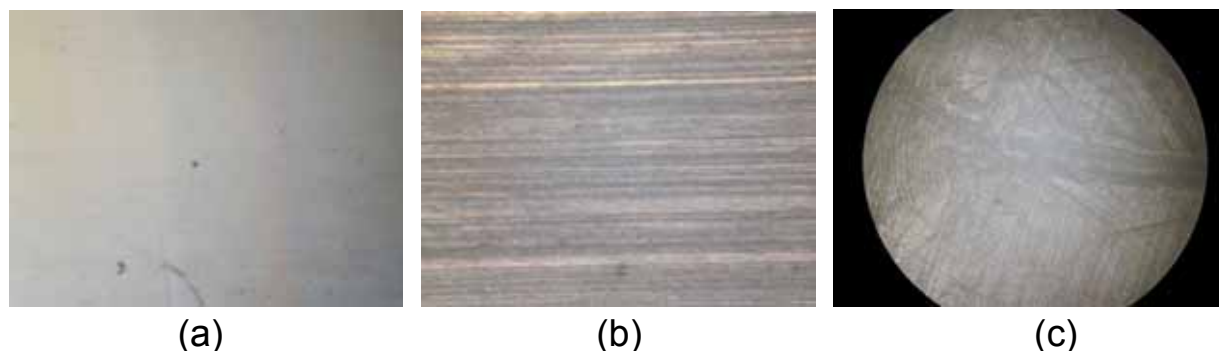


圖 6.7、未經 PIII 處理之 Ti-6Al-4V 合金與 UHMWPE 之摩擦表面光學顯微鏡觀察結果。(a) Ti-6Al-4V 合金未摩擦區域、(b) Ti-6Al-4V 合金摩擦區域、(c) 對磨之 UHMWPE 表面

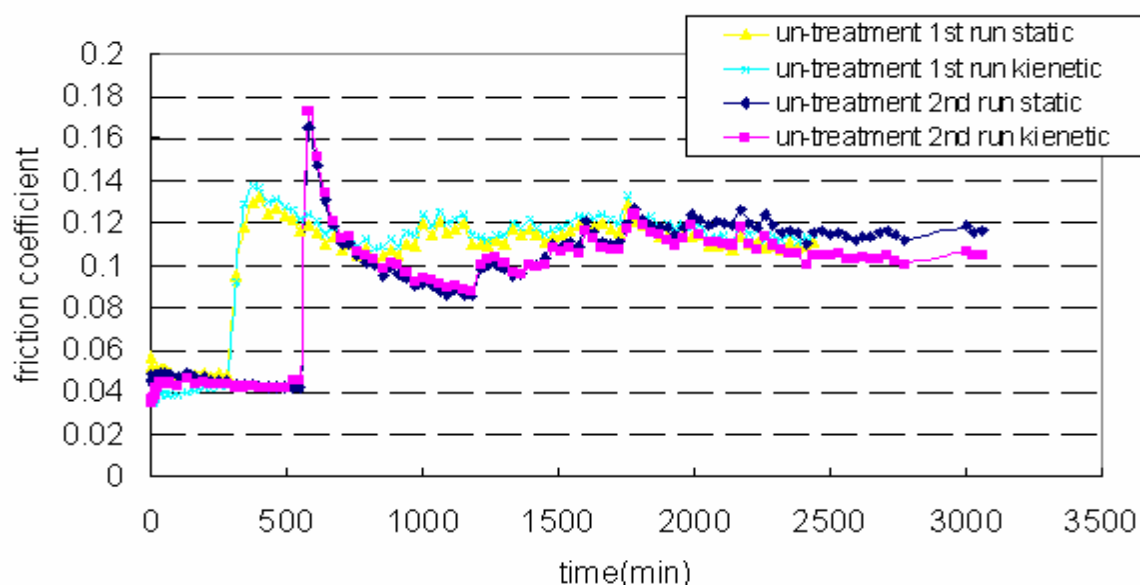


圖 6.8、未經 PIII 處理之 Ti-6Al-4V 合金與 UHMWPE 之摩擦係數結果。

以 PIII 技術，在不同脈衝負電壓下，進行 Ti-6Al-4V 合金之表面改質，處理時間為 2 小時，探討脈衝負電壓之效應，結果於圖 6.9 與圖 6.10。顯微鏡結果顯示，經 25KV，2 小時處理之合金表面仍呈現嚴重之磨痕。摩擦係數結果顯示，未經 PIII 處理與以 15KV 處理之試樣，在 10 個小時(36000 cycles)之內，摩擦係數即大幅上升，15KV 改值製程之摩擦係數值與未經 PIII 處理之 Ti-6Al-4V 合金相近，顯示 15KV 並非適當之處理參數。此現象推斷與氮離子滲透深度較淺(約 50nm)有關。以 25KV 進行處理，其低摩擦係數值約可維持



43 個小時(157200 cycles)，較 15KV 佳，由 SIMS 結果顯示其滲透深度約為 80nm。以 35KV 進行 PIII 處理，由結果顯示，經過 48 小時(172800 cycles)之測試，處理後之 Ti-6Al-4V 合金之摩擦係數值，仍可維持一定值，其滲透深度約為 130nm。縱而言之，離子滲透之深度，將對材料表面之摩擦係數值有重大之影響。

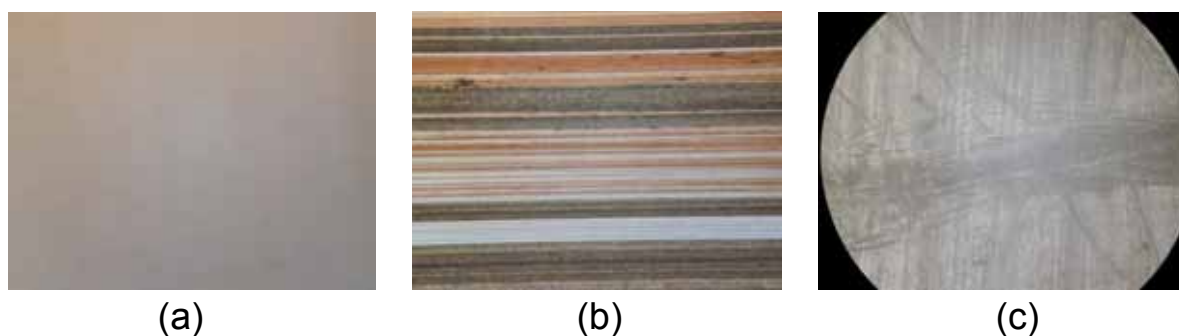


圖 6.9、PIII 處理(25KV，2 小時)之 Ti-6Al-4V 合金與 UHMWPE 之摩擦表面光學顯微鏡觀察結果。(a)合金未摩擦區域(b)合金摩擦區域(c)對磨之 UHMWPE 表面

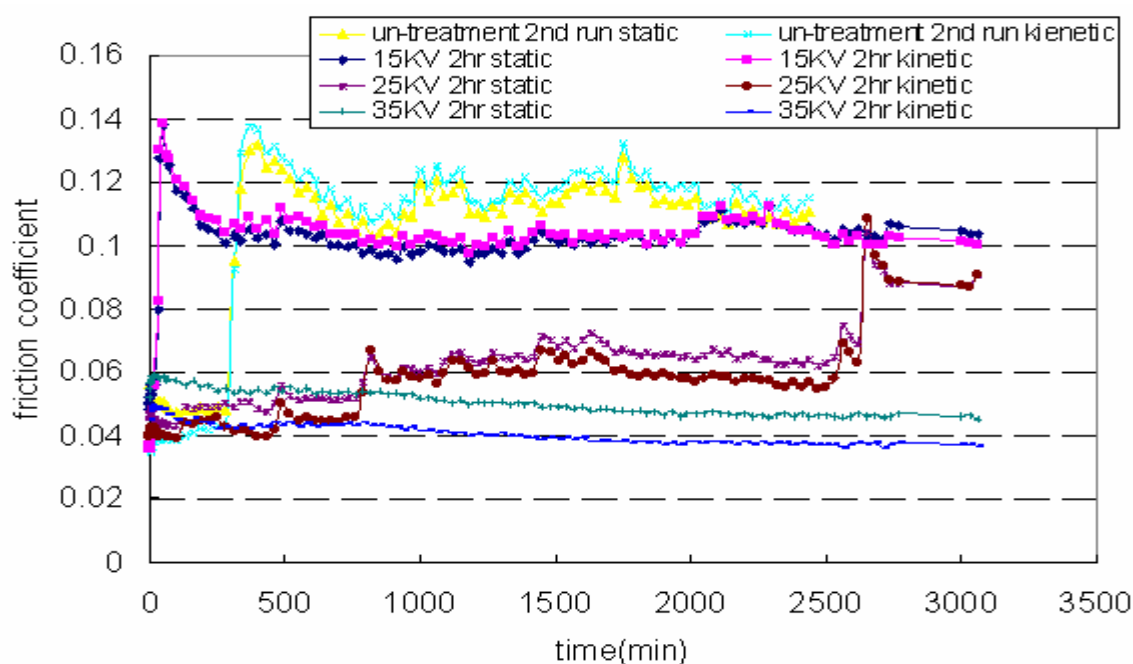


圖 6.10、PIII 處理前後 Ti-6Al-4V 合金摩擦係數測試結果

(B)改變注入劑量之效應。

由 SIMS 與摩擦係數測試結果，推論離子滲透之深度將影響材料表面之抗磨耗性質。本研究進一步探討在相同滲透深度下，改變注入劑量，對摩擦係

數之效應。主要設定以 35KV 進行 PIII 處理，注入時間為 1,2,3 小時。同時由光學顯微鏡之觀察表面，倍率為 25x。結果顯示於圖 6.11 與圖 6.12。並使用式 5.2，以理論計算不同製程參數下，注入之劑量。結果整理於表 6.2。由結果顯示，在施加負電壓 35KV 下，注入劑量在  $0.491-1.47 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> 間，經過 48 小時(172800 cycles)之摩擦測試，三個條件均可維持低的摩擦係數值，且摩擦係數值隨著注入劑量提高而下降。在 35KV，3 小時有最低之摩擦係數值。若比較 25KV，2hr 與 35KV，1 小時之數據，可發現雖然 25KV，2hr 注入劑量較高，但其摩擦表現卻較差，顯示主導 PIII 製程對之 Ti-6Al-4V 合金表面改質成敗之主要關鍵因素，推論為離子是否有足夠之滲透深度。除此之外，由對應粗糙度測試結果，顯示因 PIII 處理所造成之表面粗化，並未使摩擦係數值有明顯之提升。

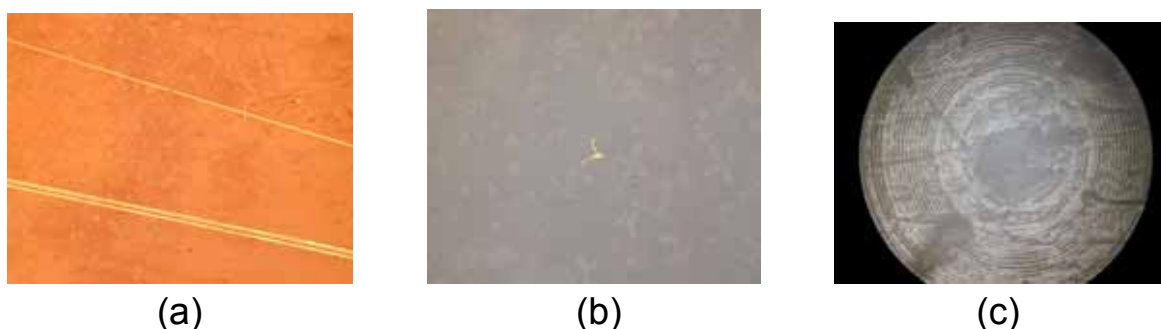


圖 6.11、PIII 處理(35KV，3 小時)之 Ti-6Al-4V 合金與 UHMWPE 之摩擦表面光學顯微鏡觀察結果。(a)合金未摩擦區域(b)合金摩擦區域(c)對磨之 UHMWPE 表面

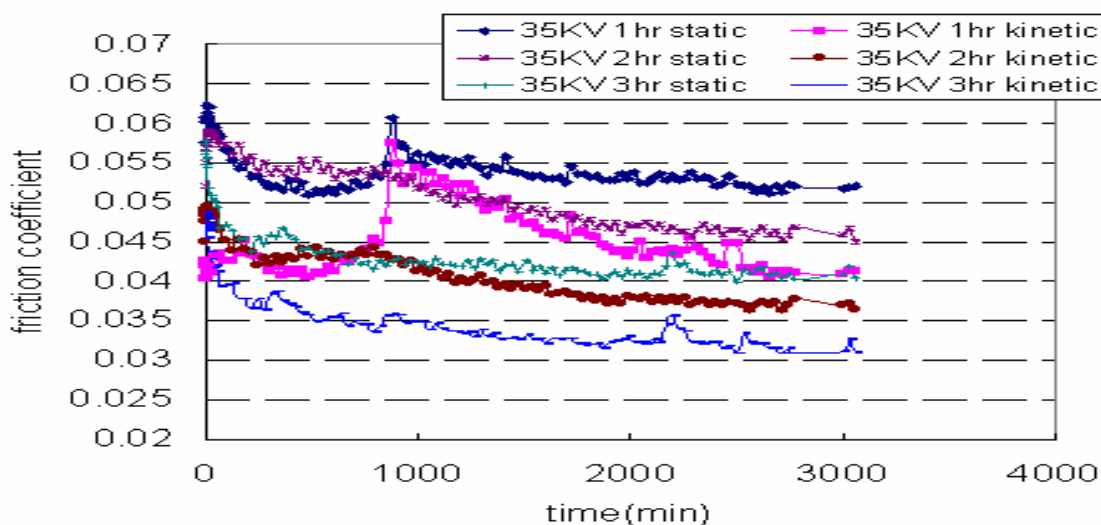


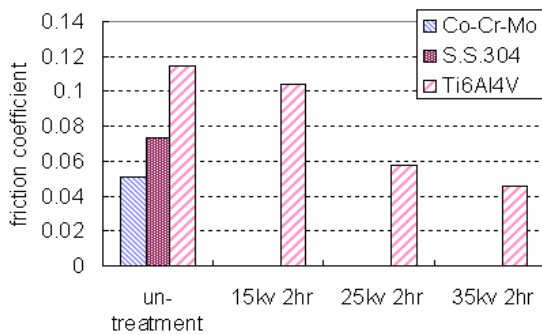
圖 6.12、改變注入劑量對摩擦係數之效應

表 6.2、以理論計算不同注入時間及負電壓之入注劑量變化

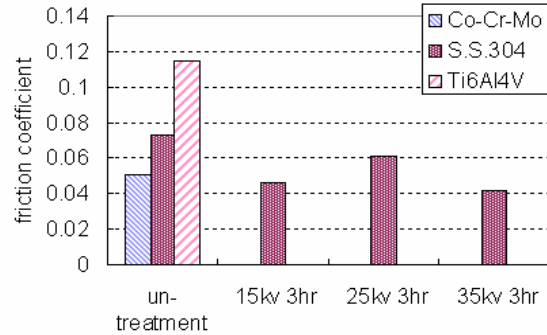
parameter name	dielectric constant	implanted time	pulsed rate	constant	plasma density	ion mass	pulsed voltage	pulsed duration	implanted dose
symbol	$\epsilon$	t (sec)	f (Hz)	q	$n_p$ (ion/cm <sup>3</sup> )	m (kg)	$V_0$ (voltage)	tw (sec)	ion /cm <sup>2</sup>
		7200					15,000		$6.42 \times 10^{16}$
		7200					25,000		$8.29 \times 10^{16}$
value	$8.85 \times 10^{-12}$	3600	100	$1.6 \times 10^{-19}$	$1.00 \times 10^{10}$	$4.65 \times 10^{-26}$	35,000	$2.00 \times 10^{-5}$	$4.91 \times 10^{16}$
		7200					35,000		$9.18 \times 10^{16}$
		10800					35,000		$1.47 \times 10^{17}$

(C) 改變注入電壓與劑量對不同材質間摩擦係數之效應

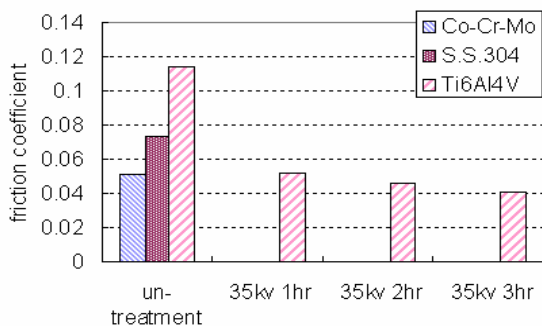
本研究並同時針對不同金屬材質，進行摩擦測試，以驗證 PIII 改質製程應用於 Ti-6Al-4V 合金之參數調控正確性。結果顯示於圖 6.13。測試結果顯示，以 35KV 進行 PIII 表面改質，可有效降低 Ti-6Al-4V 合金之摩擦阻力，且隨注入劑量，摩擦係數有下降之趨勢，並與商業用之 Co-Cr-Mo 合金相近(圖 6.13-a, 6.13-c)。而 304-不鏽鋼在經過 PIII 處理後，其摩擦阻力將微幅下降，受製程參數效應影響並不顯著(圖 6.13-b)。



(a)



(b)



(c)

圖 6.13、改變注入電壓與劑量對不同材質間摩擦係數之效應(a) 改變注入電壓對 Ti-6Al-4V 合金之效應、(b)改變注入電壓對 304-不鏽鋼之效應、(c) 改變注入劑量對 Ti-6Al-4V 合金之效應

### 6.2.4. 磨耗係數測試

304 不鏽鋼與 Ti-6Al-4V 合金，在處理前後之磨耗係數測試結果，整理於圖 6.14。結果顯示，以 35KV、3 小時對 Ti-6Al-4V 合金進行 PIII 表面改質，相較於未處理之 Ti-6Al-4V 合金，有明顯低的磨耗量，此結果可初步確認 PIII 製程應用於人工關節金屬元件改質之效果。

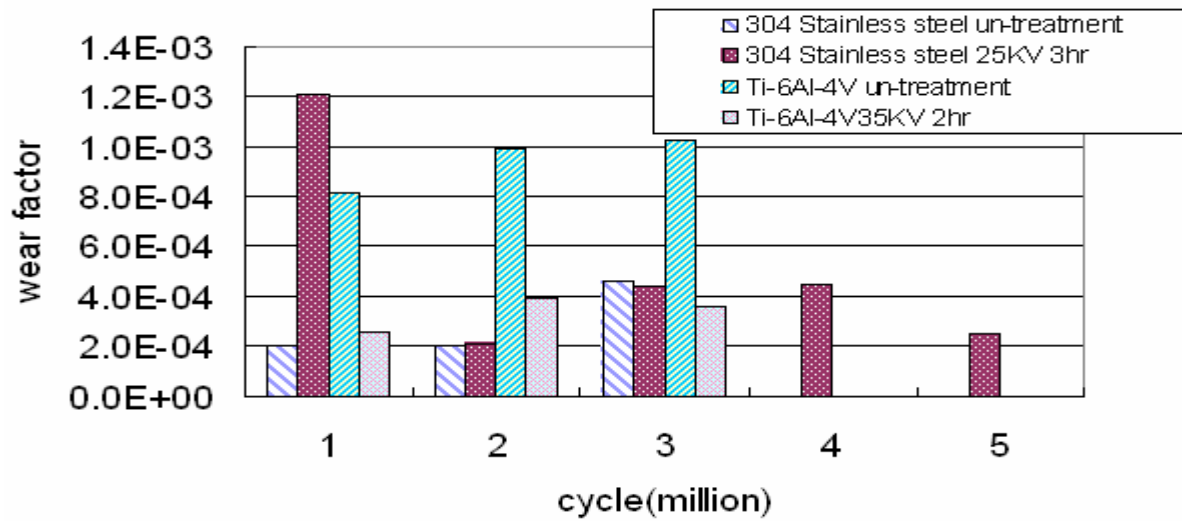


圖 6.14、304 不鏽鋼與 Ti-6Al-4V 合金在處理前後之磨耗係數測試結果

## 七、結論與建議

電漿浸沒離子浸沒注入(PIII)技術，因具有可大量製造、快速之 3-D 處理、價格較便宜、且不改變原本材料尺寸之特點，可廣泛的應用於生醫材料元件之表面修飾。本研究計畫研究結果規納如下：

- (1)理論模擬與實驗結果顯示，提高注入脈衝負電壓(至 35 kV)，可提升離子滲透深度，進而改善表面摩擦性質。
- (2)注入脈衝負電壓愈高，表面粗造度愈低，改質層愈厚，表面摩擦性質愈好。
- (3)注入離子劑量與表面粗造度愈高必須控制在最佳條件，才會獲得表面摩擦性質最佳效果。
- (4)本研究計畫所使用最高脈衝電壓為 35 kV，所產生基材表面粗化，易造成長期磨耗之不確定性，並且，不符合未來商業化產品表面粗化認證申請之要求。
- (5)本報告部份結果已撰寫成論文，將於 12 月 12 日發表第四屆國際電漿會議(The 4<sup>th</sup> Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, APSPT-4)上，論文參考附件。

未來 PIII 技術之發展，建議發展方向，有以下三點：

- (1)研發退火製程，以低離子能量進行注入，利用加熱使離子擴散至材料內部。避免表面粗化，提高離子滲透深度。
- (2)使用更高能量來降低表面粗化，並增加改質層厚度，以達到未來商業化產品的表面粗化認證要求。
- (3)材料表面之生物相容性探討與抗腐蝕性探討。植入性生醫金屬元件之選用，其生物相容性反應，與是否產生化學反應，必定為最優先之考量。建議在發展最適化 PIII 製程參數時，應同時配合致敏性等生物相容性測試。並以不同酸鹼溶液，評估測試材料表面之抗腐蝕性。

## 八、參考文獻

- [1] Premnath V, Harris WH, Jasty M, Merrill EW, Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem, *Biomaterials*, 17,1741-1753, 1996
- [2] Roger J. Narayan, Nanostructured diamond-like carbon thin films for medical applications, *Materials Science and Engineering C* 25, 405 – 416,2005
- [3]Y. Miyagawa, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Nakao, and S. Miyagawa, High-fluence nitrogen implantation into metals, *Surface and Coatings Technology*, 83, 275-279, 1996.
- [4] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala, N. C. Trars, *J. Appl. Phys.*, 62, 4591, 1987.
- [5]M. Ueda, M.M. Silva, C. Otani, Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 169 –170, 408-410, 2003,.
- [6] A. Anders, Metal plasma immersion ion implantation and deposition: A review, *Surface and Coatings Technology*, 93, 158-167, 1997
- [7]F. Alonso, M. Rinner, A. Loinaz, J.I. Onate, W. Ensinger, B. Rauschenbach, Characterization of Ti-6Al-4 modify by nitrogen plasma immersion ion implantation, *Surface and Coating Technology*, 83, 301-306, 1996
- [8]F. Torregrosa, L. Barrallier, L. Roux, Phase analysis, microhardness and tribological behaviour of Ti-6Al-4 after ion implantation of nitrogen in connection with its application for hip-joint prosthesis, *Thin solid films*, 266, 245-253, 1995
- [9]A. Loinaz, M. Rinner, F. Alonso, J.I. Onate, W. Ensinger, Effect of plasma immersion ion implantation of oxygen on mechanical properties and microstructure of Ti-6Al-4., *Surface and coatings technology*, 103-104, 262-267, 1998

- [10]S.Y. Wang, P.K. Chu, B.Y. Tang, X.C. Zeng, Y.B. Chen, X.F. Wang, Radio-frequency plasma nitriding and nitrogen plasma immersion ion implantation of Ti-6Al-4V alloy., Surface and coatings technology, 94, 309-317, 1997
- [11]F. Alonso, J.J. Ugarte, D. Sansom, J.L. Viviente, J.I. Onate, Effect of ion implantation on Ti-6Al-4V on its frictional behavior against UHMWPE Surface and coatings technology, 83, 301-306, 1996
- [12]V. Kaepelin , M. Carrere , F. Torregrosa , G. Mathieu, Characterisation of an industrial plasma immersion ion implantation reactor with a Langmuir probe and an energy-selective mass spectrometer, Surface and Coatings Technology, 156, 119–124, 2002
- [13]X.B. Tian, P.K. Chu, Modeling of the relationship between implantation parameters and implantation dose during plasma immersion ion implantation, Physics Letters, A 277, 42–46, 2000
- [14]X.B. Tian, D. T. K. Kwok, Paul. K. Chua, Modeling of incident particle energy distribution in plasma immersion ion implantation, J. Applied Physics, 88, 4961-4966, 2000
- [15]X.B. Tian, P. Peng, P.K. Chu, Numerical simulation of plasma implanted nitrogen depth profiles in iron, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 206, 673–676, 2003
- [16]J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, The Stopping of Ions in Solids, Program Version 1995, Pergamon Press, New York, 1995
- [17] <http://www.srim.org/>
- [18] F. Alonso, M. Rinner, A. Loinaz, J.J. Ugarte, W. Ensinger, B. Rauschenbach, Characterization of Ti-6Al-4V modified by nitrogen plasma immersion ion implantation, Surface and coatings technology, 93, 305-308, 1997
- [19]F. Berberich, W. Matz, U. Kreissig, E. Richter, N. Schell, W. Moler, Sructure characterization of hardening of Ti-6Al-4V alloys after nitridation by plasma immersion ion implantation, Applied surface science, 197,

13-19, 2001

- [20] P.B. Johnson, P.W. Gilberd, A. Markwitz, W.J. Trompeterb, G.A. Collins, K.T. Shortc, D.D, Cohen, N. Dytlewski, Oxygen and hydrogen profiles in metal surfaces following plasma immersion ion implantation of helium, *Surface and Coatings Technology*, 136, 217-222, 2001
- [21] J.I. Onate, M. Comin, Braceras, A. Garcia, J.L. Viviente, M. Brizuela, N. Garagorri, J.L. Peris, J.I. Alava, Wear reduction effect on ultra-high-molecular-weight polyethylene by application of hard coatings and ion implantation on cobalt chromium alloy, as measured in a knee wear simulation machine, *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 1056-1062, 2001
- [22]T. Ujvari , A. Toth, I. Bertoti, P.M. Nagy, A. Juhasz, Surface treatment of polyethylene by fast atom beams, *Solid State Ionics*, 141–142, 225–229, 2001
- [23]Orhun K. Muratoglu, John Delaney, Daniel O. O'Connor, William H. Harris, The use of trans-vinylene formation in quantifying the spatial distribution of electron beam penetration in polyethylene, Single-sided, double-sided and shielded irradiation, *Biomaterials*, 24, 2021–2029, 2003
- [24]Orhun K. Muratoglu, Daniel O. OConnor, Charles R. Bragdon, John Delaney, Murali Jasty, William H. Harris, Edward Merrill, Premnath Venugopalan, Gradient crosslinking of UHMWPEusing irradiation in molten state for total joint arthroplasty, *Biomaterials*, 23, 717–724, 2002
- [25] U.S.PATENT 6,365,089
- [26] U.S.PATENT 6,432,349



# The effects of implantation parameters of plasma immersion ion implantation on the distribution of implanted nitrogen in Ti-6Al-4V and 304 stainless steel used in medical devices

W. M. Weng<sup>a</sup>, W. F. Tsai<sup>b</sup>, C. F. Ai<sup>b</sup>, R. Tsay<sup>a</sup>\*

<sup>a</sup> Institute of Biomedical Engineering, National Yang Ming University, Taipei, Taiwan

<sup>b</sup> Physics Division, Institute of Nuclear Energy Research, Taoyuan, Taiwan

## Abstract

Wear arising from the counter-friction of UHMWPE element against metal is one of the major causes for the failure of joint arthroplasty. Previous studies showed promising results for some metal surfaces modified with plasma immersion ion implantation (PIII) technique. To explore the feasibility of PIII technique in such applications, one needs to well control the distributions of the implanted ions. In this study the effects of implantation parameters, such as the voltage pulse amplitude, rise time ( $T_r$ ) and ratio of  $N^+/N_2^+$ , on the implantation dose and depth profiles of implanted nitrogen in Ti-6Al-4V and 304 stainless steel are analyzed using plasma and TRIM simulations. The simulated depth profiles of nitrogen show a skew distribution. By increasing the implantation voltage, the penetration depth increases while the peak concentration decreases. As for the effect of rise time, it is found that a larger value of  $T_r$  leads to a higher peak value of nitrogen concentration at a place closer to surface. It is believed that this effect is due to the lower energy of an ion obtained during the rise time of the voltage pulse. The results also show that there is no apparent difference on the depth profile of implanted nitrogen for  $N_2^+ / N^+$  ratio changing from 90/10 to 50/50. The surface roughness of the specimen treated under various PIII conditions are also tested. The results suggest a strong correlation between these properties.

**Keywords-** plasma immersion ion implantation (PIII), nitrogen, Ti-6Al-4V

## I. INTRODUCTION

Titanium alloys have wide range of applications in biomedical implant, such as cage, pedicle screw, tibial base and stem, due to its good biocompatibility, non-toxicity, and high strength [1]. However, the relatively poor abrasive wear resistance of Ti-6Al-4V has limited its use as a counter-face element, such as a metal head of total joint replacement and artificial heart valves, against the motion of friction. Literature reports indicated that nitrogen implantation could effectively harden the material and improve its wear resistance [1, 2]. Plasma immersion ion implantation (PIII) is an advanced technique for surface modification, which is promising in

improving surface properties of such as hardness and wear resistance. Previous ERD (elastic recoil detection) analysis demonstrated that the hardness depth profile is dependent on the dose and distribution of the implanted ions [3]. Enhancing the source power and implanted dose tends to increase the surface micro-hardness of a material and the increasing tendency will level off at a saturation dose [4]. In general, by increasing the implantation does can harden the material and reduce its wear rate [4]. However, the high-energy ions also cause surface sputtering and therefore roughen of the material surface after PIII treatment [3]. Results demonstrated that the friction coefficient is closely correlated to surface roughness [5]. It is therefore necessary to better understand the effects of implantation parameters of PIII technique on the dose and distribution of the implanted ions in order to improve the performance of the materials.

In PIII, a technique evolved from conventional beam-line ion implantation, the object to be implanted is immersed in a plasma of predetermined species and then subject to repetitive high negative voltage pulses. A plasma sheath is formed between the target surface and the plasma. Plasma ions are then accelerated through the sheath and implanted into the target surface at an energy determined by the bias voltage. By controlling the plasma parameters, including plasma density, ratio of ion species, and implantation parameters, such as the voltage pulse amplitude and rise time ( $T_r$ ), one can control over the two important features of the implant, i.e. the implantation dose and distribution of the implanted ions.

Kaepelin et al. [6] characterized plasmas generated by an industrial PIII reactor and found that the plasma density increases with the increase of injected power as well as the gas pressure. For  $N_2$  plasma, densities between  $10^7$  to  $10^{10}$   $cm^{-3}$  can be easily achieved and it is composed with 80-90%  $N_2^+$  and 10-20%  $N^+$ . Tian et al. in a series of work developed various theoretical models to predict plasma implanted nitrogen depth profiles in iron [7, 8, 9]. They developed a 1-D analytical model based on the Child-Langmuir law to describe the relationship between the plasma parameter and implantation parameters on the implantation dose [7]. Since the ion implantation in PIII through a plasma sheath in a pulsed mode, the shape of the sample voltage pulse will affect the energy spectra of the incident ion. Tian et al. consider plasma sheath expands in accordance with the Child-Langmuir law under collisionless and developed a model to predict the

energy distribution of incident ions received from the applied voltage. [8]. Utilizing these plasma models and TRIM simulation, they were able to simulate the effect of implantation parameters on the implanted nitrogen depth profiles in iron [9].

In this work, theoretical models developed by Tian et al. to predict the implantation dose [7] and the energy distribution of implanted ions [8] are applied in TRIM simulation to predict the implanted nitrogen profile in Ti-6Al-4V and in 304-stainless steel. The effects of pulsed voltage, rise time and ratio of  $N^+/N_2^+$  on the implantation dose and depth profiles of implanted nitrogen are analyzed. The results of theoretical simulations are also compared with the nitrogen profiles measured by SIMS.

## II. Methods

### 2.1. Theoretical Simulation

In the present work, two analytical models established by Tian et al. are implemented to calculate the implantation dose [7] and the energy distribution [8] of the implanted ions. According to Tian et al., the implanted dose of ion can be described by the following equation:

$$D_{\text{total}} (\text{ions}/\text{m}^2) = (2/3)^{1/3} \times 2^{1/2} \times \epsilon_0^{1/3} \times t \times f \times q^{-1/6} \times n_0^{2/3} \times m^{-1/6} \times V_0^{1/2} \times t_p^{1/3} \quad (1)$$

where  $n_0$  is plasma density,  $V_0$  is pulsed voltage,  $m$  is mass of ion,  $t$  is total time of implantation,  $f$  is pulsed frequency,  $t_p$  is pulsed width,  $\epsilon_0$  is dielectric constant,  $q$  is constant.

In pulsed plasma system, the pulsed duration can be divided into three zones of time: the time of raise voltage zone ( $T_r$ ), the time of voltage plateau zone ( $T_p$ ) and the time of fall voltage zone ( $T_f$ ). It is assumed that the applied voltage rose from zero to  $V_0$  in  $T_r$  and then maintain at  $V_0$  for  $T_p$ . In the time of fall voltage zone ( $T_f$ ), the energy ions received are ignored. According to Kaepelin et al. [6], a typical nitrogen plasma in PIII reactor consists of multiple species, mainly  $N_2^+$  (80-90%) and  $N^+$  (10-20%). Since all ions in the plasma are implanted, based on Tian et al. [8], the depth profile of implanted nitrogen will be broadened because each N atom in  $N_2^+$  is with half of the total energy. Therefore, the fraction of the incident atoms with energy between  $W_1$  and  $W_2$  is

$$0 < W < 0.5 eV_0 \quad (\text{from } N^+/N_2^+ \text{ plasma})$$

$$\delta_{i,w_1,w_2} = 0.7368 \times (W_2^{5/6} - W_1^{5/6}) \times (2.5636 \times \eta + 1) \times (\chi - 0.6)^{-1/3} / (\eta + 1) \quad (2a)$$

$$0.5 eV_0 < W < eV_0 \quad (\text{from } N^+ \text{ plasma})$$

$$\delta_{i,w_1,w_2} = 0.7368 \times (W_2^{5/6} - W_1^{5/6}) \times (\chi - 0.6)^{-1/3} \times (\eta - 1) / (\eta + 1) \quad (2b)$$

where  $\delta_{i,w_1,w_2}$  represents the fraction of the ions with energy between  $w_1$  and  $w_2$ .  $\chi = T_w/T_r$ ,  $T_w = T_p + T_r$  and  $N^+/N_2^+ = \eta / (1 - \eta)$ .

By applying these models, the number of ions and the energy distribution of the implanted ions received from the applied voltage can be calculated and used to construct input files for the subsequent TRIM simulations.

TRIM is a program which calculates the range of ion-atom collisions in the substrate base on physics of collision cascade [10]. In ion implantation process, incident ions receiving energy from applied negative voltage. After entering into the substrate, ions start collision with atoms of substrate. There are probably with recoil, displacement, and vacancy of the atoms occurred in the substrate. The incident ion stops when the energy is used up. In the TRIM program, Monte Carlo method is applied to calculate the range of ions collision and travel. In the present work, the implantation dose and the energy spectra of incident ions were calculated based on eq.(1) and eq.(2) respectively. Convergence tests have been carried out to determine the minimum number of injected ions required in the TRIM simulations. Utilizing this program, the effects of pulsed voltage, rise time and ratio of  $N^+/N_2^+$  on the implantation dose and depth profiles of implanted nitrogen in Ti-6Al-4V and in 304-stainless steel are analyzed.

### 2.2 Experiments

#### (a) Sample preparation and PIII implantations

Samples made of medical grade Ti-6Al-4V alloys and standard 304-stainless steel were machining from a rod into discs of 60 mm in diameter and 3 mm in thickness. All specimens were ground and polished to keep the roughness,  $R_a$ , below 0.03 $\mu\text{m}$  before use.

Nitrogen was implanted on the finished specimens using a RF PIII system built by the Institute of Nuclear Energy Research (INER), Atomic Energy Council, Taiwan. In this PIII system, nitrogen plasma was generated by a RF pulsed ICP with power of 350W (180V, 18.7A). The initial bursted gas flow was 200 sccm and then was held at 50 sccm. During the implantation, the  $N_2$  pressure was held at  $10^{-3}$  Pa. The plasma density was  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  monitored by a Langmuir probe and the ratio of  $N_2^+/N^+$  was 90% measured by an energy selective mass spectrometer. The maximum operation pulsed voltage of the system was 40KV. Pulsed duration and the voltage rise time are 20 $\mu\text{s}$  and 3 $\mu\text{s}$  respectively. Pulsed frequency is 300 Hz. In this work, the effect of applied voltage of 15-35 KV was studied. Following the PIII treatment, the nitrogen depth profile and surface roughness were measured.

#### (b) Depth profile and roughness measurement

Nitrogen depth profiles were measured by SIMS (Secondary ion mass spectroscopy, Cameca, IMS-4f). In SIMS measurement, the primary  $\text{Cs}^+$  micro-beam of 5.5 keV energy and 40 nA beam current was rastered over an area of 96.7 $\times$ 96.7  $\mu\text{m}$  on the surface of specimens. The roughness was measured by a roughness tester (Taylor Hobson 112/557).

### III. Results and discussion

#### 3.1 Theoretical Analysis

The present study analyze the effects of pulsed voltage, rise time and ratio of  $N^+/N_2^+$  on the implantation dose and depth profiles of implanted nitrogen in Ti-6Al-4V and in 304-stainless steel. The predictions of implantation dose obtained from eq. (1) for various applied voltages are summarized in Table 1. As one can see, the implanted dose increases with the increase of applied voltage.

TABLE I. THE SUMMARY OF SYSTEM PARAMETER AND IMPLANTED DOSE WITH 10-35KV

parameter name	dielectric constant	implanted time	pulsed rate	constant	plasma density	ion mass	pulsed voltage	pulsed duration	implanted dose
symbol	$\epsilon$	t (sec)	f (Hz)	q	n (ion/cm <sup>3</sup> )	m (kg)	V <sub>0</sub> (voltage)	t <sub>p</sub> (sec)	ion/cm <sup>2</sup>
							10,000		$1.75 \times 10^{16}$
							15,000		$2.14 \times 10^{16}$
							20,000		$2.47 \times 10^{16}$
							25,000		$2.76 \times 10^{16}$
							30,000		$3.03 \times 10^{16}$
							35,000		$3.27 \times 10^{16}$
value	$8.85 \times 10^{-12}$	3600	100	$1.6 \times 10^{-19}$	$1.00 \times 10^{10}$	$4.65 \times 10^{-26}$		$2.00 \times 10^{-5}$	

Theoretical analysis showing the effects of pulsed voltage on the implanted nitrogen profiles in a substrate of 304-stainless steel and of Ti-6Al-4V are given in figure 1(a) and 1(b) respectively. The simulated depth profiles of nitrogen showed a skew distribution. By increasing the implantation voltage, the penetration depth increases while the peak concentration decreases due to increasing the energy of incident ion obtain from the pulsed voltage. It can be observed that under the same implanted voltage, the nitrogen profile of Ti-6Al-4V has lower peak concentration and deeper distribution than that of 304-stainless steel, which should be due to the lower density of Ti-6Al-4V than 304-stainless steel (Ti-6Al-4V:  $4.38 \text{ g/cm}^3$ , 304 stainless steel :  $7.9 \text{ g/cm}^3$ ).

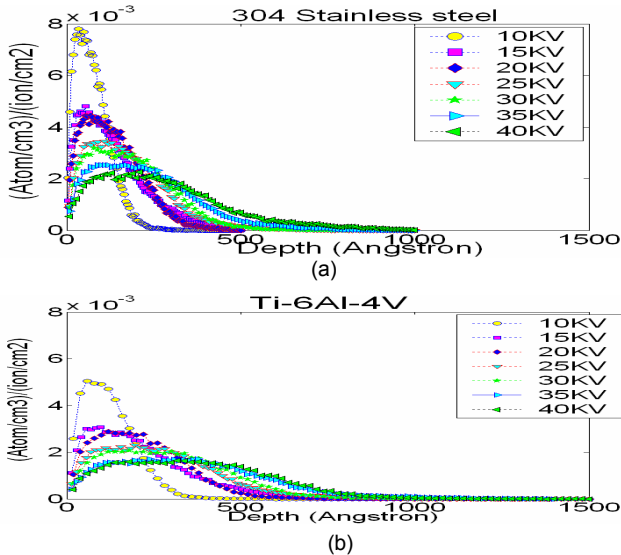


Figure. 1 Theoretical nitrogen depth profiles predicted by TRIM simulations for (a) 304 stainless steel (b) Ti-6Al-4V. The ratio of  $N_2^+/N^+$  was 90% and the pulsed rise time was  $3\mu\text{s}$ .

The effect of changing voltage rise time ( $T_r$ ) from 0.1 to  $20\mu\text{s}$  on the nitrogen depth profile are given in figure 2(a) and (b). The pulsed voltage was 30KV, the pulsed duration was  $20\mu\text{s}$  and the ratio of  $N_2^+/N^+$  was 90%. It is found that a larger value of  $T_r$  leads to a higher peak value of nitrogen concentration at a place closer to surface. It is believed that this effect is due to the lower energy of an ion obtained during the rise time of the voltage pulse. The DC voltage of 30KV showed a near Gaussian's distribution, which is believed to be due to the uniform ion energy obtained from the continuously applied voltage. Compared to the influence of applied voltage given in figure 1, the effects of  $T_r$  on nitrogen distribution is relatively insensitive.

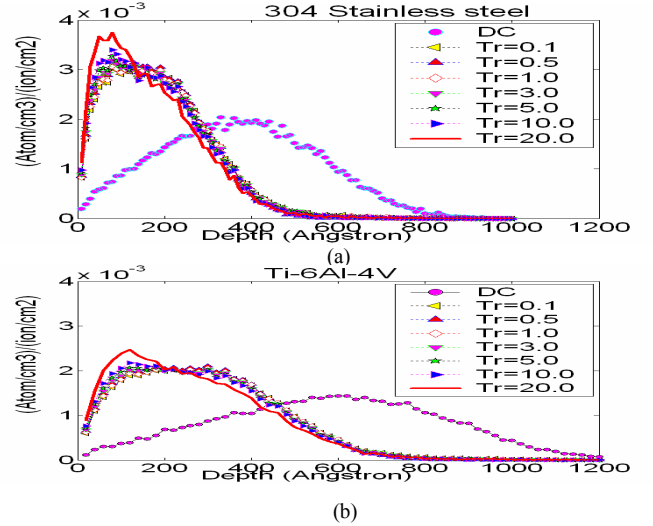
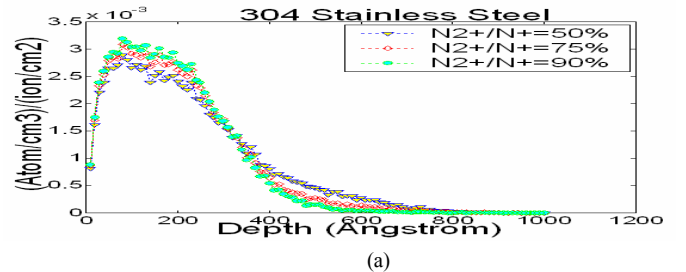


Figure 2. The effect of rise time on depth profile of implanted nitrogen in (a) 304 stainless steel and (b) Ti-6Al-4V. The pulsed voltage was 30KV and ratio of  $N_2^+/N^+$  was 90%.

By using a nitrogen plasma in a PIII system, plasma usually composed of  $N_2^+$  and  $N^+$  ions. As  $N_2^+$  ions implanted into substrate, a  $N_2^+$  ion decomposed into two  $N^+$  ions and each one carries only half of energy of  $N_2^+$  ion. Based on equation 2, the ion energy distributions for the ratio of  $N_2^+/N^+ = 90/10, 75/25, 50/50$  are calculated. The pulsed voltage was 30KV and rise time was  $3\mu\text{s}$ . By substituting these various ion energy distribution functions into TRIM program, one can then analyze the effect of  $N_2^+/N^+$  ratio on the depth profile of implanted nitrogen. The results are given in figure 3. This result indicates that there is no apparent effect on the depth profile of implanted nitrogen for  $N_2^+/N^+$  ratio changing from 90/10 to 50/50.



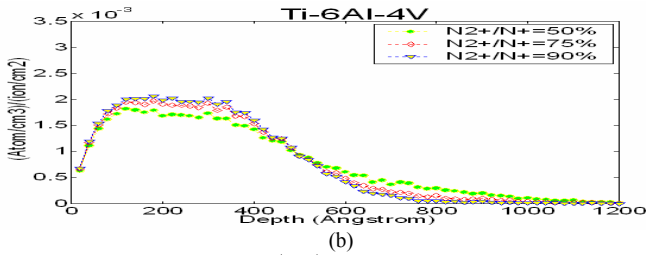


Figure 3. The effect of ratio of  $N_2^+/N^+$  on depth profile of implanted nitrogen in (a) 304 stainless steel and (b) Ti-6Al-4V. The pulsed voltage was 30KV and rise time was 3 $\mu$ s.

### 3.2 Experimental results

To validate the depth profiles predicted by the plasma and TRIM simulations, specimens of Ti-6Al-4V treated by PIII with the same implantation parameters set in TRIM simulations were prepared. The depth profiles of nitrogen obtained by TRIM simulations and measured by SIMS for specimens treated with three different pulsed voltages (15, 25, 35KV) are given in figure 4. All three specimens show good agreements between the theoretical and experimental data. This result suggests that TRIM simulation is suitable for the prediction of the depth profile of the implanted ions by a PIII treatment.

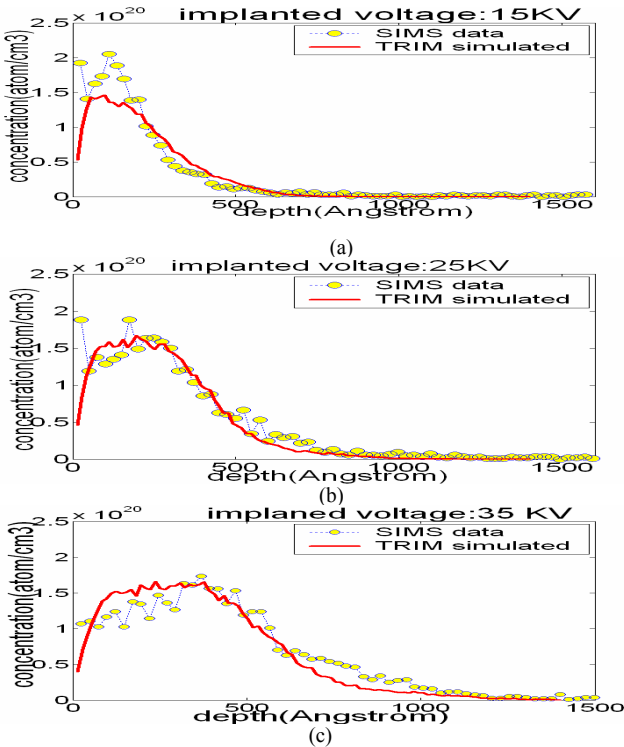


Figure 4. Comparisons of nitrogen depth profiles obtained by TRIM simulations (solid line) and SIMS measurement (data Points) for implantation voltages of (a) 15KV, (b) 25KV, (c) 35KV. The ratio of  $N_2^+/N^+$  was 90% and the pulsed duration and rise time are 20 $\mu$ s and 3 $\mu$ s

Surface roughness of Ti-6Al-4V specimens before and after PIII treatment was showed in figure 5. The results show that PIII treatment severely increases the surface roughness of the specimen, which should be due to the sputtering of the surface atom caused by the impacting of the high energy implantation ions. The extent of the increase in surface

roughness is proportional to the implantation dose qualitatively.

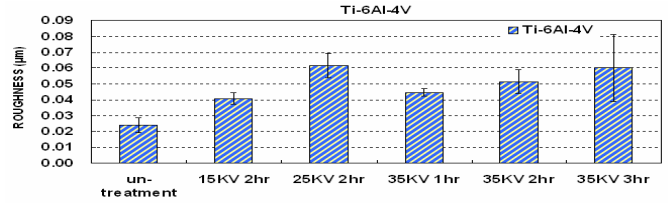


Figure 5. Surface roughness of Ti-6Al-4V before and after PIII treatment.

## IV. SUMMARY

The effects of implantation parameters of PIII on the depth profile of nitrogen in Ti-6Al-4V and in 304-stainless steel are studied theoretically and experimentally. Theoretical analysis indicated that by increasing the implantation voltage, the penetration depth increases while the peak concentration decreases. Under the same implantation voltage, the nitrogen profile in Ti-6Al-4V has lower peak concentration and deeper distribution than that of 304-stainless steel. The influences of voltage rise time  $T_r$  are relatively small. There is no apparent difference on the depth profile of implanted nitrogen for  $N_2^+/N^+$  ratio changing from 90/10 to 50/50. The good agreement between theoretical data obtained by TRIM simulations and experimental data measured by SIMS suggests that TRIM simulation is suitable for the prediction of the depth profile in PIII. The present roughness measurements showed substantial increases in surface roughness by PIII treatments, which will counterbalance the enhancement on wear resistance by increasing surface hardness. An optimal design on the implantation parameters of PIII process is therefore necessary for the future development of the PIII technique.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by the Institute of Nuclear Energy Research, Atomic Energy Council, under grant number of 942001INER002 and by the Department of Industrial Technology, Ministry of Economic Affairs ROC, under the grant of 94-EC-17-A- 19-S1-027.

## REFERENCES

- [1]F. Alonso, M. Rinner, A. Loinaz, J.I. Onate, W. Ensinger, B. Rauschenbach, "Characterization of Ti-6Al-4 modify by nitrogen plasma immersion ion implantation", Surface and Coating Technology 83 (1996) 301-306
- [2]F. Torregrosa, L. Barrallier, L. Roux, "Phase analysis, microhardness and tribological behaviour of Ti-6Al-4 after ion implantation of nitrogen in connection with its application for hip-joint prosthesis.", Thin solid films 266 (1995) 245-253
- [3]A. Loinaz, M. Rinner, F. Alonso, J.I. Onate, W. Ensinger, "Effect of plasma immersion ion implantation of oxygen on mechanical properties and microstructure of Ti-6Al-4.", Surface and coatings technology 103-104 (1998) 262-267
- [4]S.Y. Wang, P.K. Chu, B.Y. Tang, X.C. Zeng, Y.B. Chen, X.F. Wang, "Radio-frequency plasma nitriding and nitrogen plasma immersion ion implantation of Ti-6Al-4V alloy.", Surface and coatings technology 94 (1997) 309-317
- [5]F. Alonso, J.J. Ugarte, D. Sansom, J.L. Viviente, J.I. Onate, "Effect of ion implantation on Ti-6Al-4V on its frictional behavior against UHMWPE" Surface and coatings technology 83 (1996) 301-306
- [6]V. Kaepelin , M. Carrere , F. Torregrosa , G. Mathieu, "Characterisation

of an industrial plasma immersion ion implantation reactor with a Langmuir probe and an energy-selective mass spectrometer'', *Surface and Coatings Technology* 156 (2002) 119–124

[7] X.B. Tian, P.K. Chu, ''Modeling of the relationship between implantation parameters and implantation dose during plasma immersion ion implantation'', *Physics Letters A* 277 (2000) 42–46

[8] X.B. Tian, D. T. K. Kwok, and Paul. K. Chua, ''Modeling of incident particle energy distribution in plasma immersion ion implantation'', *J. Applied Physics*, 88, (2000) 4961-4966

[9] X.B. Tian, P. Peng, P.K. Chu, '' Numerical simulation of plasma implanted nitrogen depth profiles in iron'', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 206 (2003) 673–676

[10] J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, ''The Stopping of Ions in Solids'', Program Version 1995, Pergamon Press, New York, 1995

