

离子注入材料表面改性

郭 华 聪

(四川大学原子核科学技术研究所)

离子注入技术在半导体工业中已成为重要的加工技术,离子注入金属材料表面改性也开始走向实用阶段.对这项技术人们又提出了两种新的方法,第一种叫 IVD 方法 (ion and vapour deposition),第二种叫离子束缝合法 (ion beam bonding).这就开拓了离子注入技术的一些新的应用领域,如磁泡材料、光学材料、超导材料和高分子材料等,下面作一简单介绍.

一、两种新的离子注入方法

1. IVD 方法

1983年,日本政府工业研究所和东京大学联合建立了 IVD 装置,在对材料表面进行真空蒸发沉积薄膜的同时,还进行注入处理,注入离子和蒸发原子产生动态混合,在材料表面形成新的化合物涂层^[1].这种方法克服了单纯离子注入只能在薄表面层改性的缺点,也克服了真空蒸发成膜后和材料表面结合力差的缺点,可以在材料表面形成高质量的涂层,这种方法的另一个优点是可以形成新的合金和化合物,在离子冶金研究中,用来制造高性能的新材料.用这种方法已经得到高质量的氮化铝和立方氮化硼膜,成膜速度为 1—5nm/min.1985年,日本 Nissin 电气公司生产出工业用的 IVD 装置^[2],氮离子能量为 2—40keV,离子束流可达 100mA,蒸发镀膜用的电子束功率为 5kW.现在日本已发表了几项关于 IVD 装置和方法的专刊.

2. 离子束缝合法

离子束缝合法是我国兰州大学现代物理系副教授袁元勋赴美工作期间,在美国加州理工学院取得的一项重要科研成果,于 1983年公

开发表^[3].将 200—500Å 的 Au, Cu 膜沉积在聚四氟乙烯, SiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄ 等基片上,用数 MeV 到数十 MeV 重离子照射,在剂量 10¹³—10¹⁵cm⁻² 范围内,发现薄膜对基片的附着度大为增加.由于其潜在的应用价值,这个现象受到很大重视,有几个小组进行了一系列实验.他们发现不仅对于金属-绝缘体,而且对于金属-金属,金属-半导体,绝缘体-绝缘体等膜和基片的组合,都有附着增强的现象发生.对于金属-绝缘体,绝缘体-绝缘体,这个效应最为明显.

美国加州理工学院小组最近发表的文章表明^[4],用 6.5—21.0MeV ³⁵Cl⁺ 照射 Au-SiO₂ 时,对于附着增强效应存在两个剂量阈,第一个在 1 × 10¹³cm⁻² 附近,第二个在 1.5 × 10¹⁴cm⁻² 附近.在第一个阈附近,观察到附着增强效应几乎和粒子能量无关.对 Au-GaAs (其中 Cr, Zn, Si, Te 为在 GaAs 基片上分别掺杂的元素)的研究表明,附着效应与基片材料的电气性能有关,其中 Au/GaAs(Cr) 的效应最明显,而 Au/GaAs(Zn) 则几乎没有什么变化.对 Au/GaAs(Si) 和 Au/GaAs(Te),只有当照射剂量大于 10¹⁴cm⁻² 时,才发生明显变化.

用 14MeV¹⁶O⁺ 测量 Au/Si 和 Ag/Si 的透射离子沟道效应,发现界面缝合区只有几个原子层.用背散射测量 Ag/Si, Mo/Al₂O₃, W/Al₂O₃, 发现界面缝合层小于 20Å^[4].

用低能离子 200KeV He⁺ 和 280keV N⁺ 辐照分别沉积在氧化铝、石英和玻璃陶瓷上的 Cu 膜时,观察到附着增强现象.墨尔本大学一个小组用 2MeV He⁺ 和 10keV 电子, 10—20eV 紫外线光照射沉积在玻璃上的 30—1100nm Al, Au, Pt 膜辐照,也观察到这个效应^[5-7].用 0.1—

3.0 MeV 的 γ 射线辐照 Au-PTFE (聚四氟乙烯) 时,也观察到这个效应。

二、特种材料的离子注入

1. 磁泡材料

1972年,美国贝尔实验室发现在磁泡中存在硬泡,其性能和正常磁泡有很大差别,这严重地影响了磁泡存贮器的性能。贝尔实验室首先用 H^+ 注入抑制了硬泡。由离子注入引起的损伤,使磁泡石榴石膜膨胀,晶格常数增加约 1%,从而使注入层受到一个横向压应力。由于负磁致伸缩效应,这个压应力改变了膜的磁各向异性,使易磁化轴从垂直于膜面改变到平行于膜面,在磁泡石榴石膜表面形成的这个磁化强度平行于膜面的覆盖层,抑制了硬泡的形成。

国外对离子注入磁泡技术进行了大量的研究,发表的文章也很多。这项技术主要用于抑制硬泡和制造衔接圆盘器件 (contiguous disk devices)。例如日本电气公司 (NEC) 用离子注入技术制造出 4Mb 的高密度磁泡记忆片。片的大小为 $9.5 \times 11.8 \text{mm}^2$, 由两个同样的 2Mb 单元组成。每个单元分为 1Mb 的偶数和奇数段,每段有 100 个存贮环和 100 个高速缓冲存贮环,其字长分别为 4160b 和 130b^[8]。

我国也开展了这项研究工作,如用 N^+ 注入来抑制硬泡和制造衔接圆盘器件,表明 N^+ 适用于中等深度的离子注入工作^[9]。

离子注入磁泡研究现在主要集中在三个课题上。第一个是研究 Ne^+ 的注入效应,可应用现有的工业注入机,不引起化学活化效应。用 Ne^+ 注入时所需剂量较低,抑制硬泡的理想剂量约为 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 。在中等剂量注入的情况下和在较深的注入层中,顺磁性石榴石膜层,引起人们较大的兴趣。第二个课题是 H^+ 注入,在 H^+ 注入中观察到反常的高的磁各向异性变化。在其它离子注入时,磁各向异性变化 ΔH 约为 3000Oe。而用 H^+ 注入时,其 ΔH 可高达 16500 Oe。很多实验室都重复观察到这个现象,对其化学活性和迁移率等问题,正在进行深入的研究,

有可能利用这个现象来制造高密度磁泡存贮器。第三个课题是高剂量注入。在高剂量注入时,注入层可能形成非晶态,可以用退火处理来使其重新晶化。利用这项技术可以得到一些特殊的掺杂效应,有可能用来研制新的磁性材料^[10]。

2. 光学材料

(1) PLZT 光学像存贮器

1976年,美国 Sandia 实验室的 Land 和 Peercy 发现铁电相掺镧锆钛酸铅 (PLZT) 陶瓷是一种很好的光学像存贮材料,可以存贮、擦除和选择擦除光学像。在近紫外光照射下,由于光铁电效应,对应于光强度的变化,PLZT 陶瓷的铁电畴空间取向也随之发生变化,从而把光学像存贮起来。当需要读出时,用光照射 PLZT 陶瓷片,由于铁电畴的空间取向不同,对光的散射程度也不同,由此可读出所存贮的像。

对于 PLZT 光学像存贮器的实际应用,存在两个主要的问题。第一个问题是在像存贮过程中,需要很高的能量密度,光灵敏度很低,约为 $100 \text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。第二个问题是 PLZT 陶瓷对可见光不灵敏,当波长 $\lambda \geq 404 \text{nm}$ 时,变成完全透明。利用离子注入技术较好地解决了这两个问题^[11]。

由于注入惰性气体离子,在近表面区产生缺陷,降低了无光电导率,提高了光灵敏度。用能量 350keV, 剂量 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 的 Ar^+ , 能量 500keV, 剂量 $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 的 Ne^+ 和能量 250keV, 剂量 $3.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 的 He^+ 三次注入后,使灵敏度从 $100 \text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 变成 $10 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 提高四个数量级。

由注入离子产生的缺陷可以吸收可见光,提高了 PLZT 陶瓷对可见光的灵敏度。用 Ar^+ 和 Ne^+ 注入,在波长 $\lambda = 579 \text{nm}$ 时,比不注入的 PLZT 陶瓷在近紫外区的光灵敏度提高约 10 倍。为了进一步提高可见光区的光灵敏度和产生更均匀的光学响应,可注入一些化学活性离子 (Cr, Fe, Al), 这些活性离子也能吸收可见光,用 Al^+ 加上 Ne^+ 注入,可获得较好的效果。现在的研究主要集中在可见光区域。用

离子注入制作的 PLZT 存贮器的分辨率为 40 lines/mm, 对比度好于 300:1, 最大存像面积为 175cm².

(2) LiNbO₃ 光学波导

铌酸锂 (LiNbO₃) 晶体具有大的电光和声光系数, 目前是集成光学器件制造中最有希望的一种材料. 使用离子注入技术可以在一个确定的体积内, 精确而又均匀地改变材料的光学参数, 从而避免了热扩散法中的高温处理过程, 用离子注入技术已制造出 LiNbO₃ 光波导和电光开关器件.

用 H⁺, He⁺, B⁺, N⁺, O⁺, Ti⁺ 等离子注入 LiNbO₃ 晶体, 使面层注入区体积膨胀, 密度改变约为 11%, 折射率减少 7—10%, 腐蚀率也大为提高. 由注入产生的低折射率区形成边界层, 光在不注入区中传输时, 在边界满足 $n_o > n_i$ 的全反射条件, (n_o, n_i 分别为不注入区和注入区的折射率). 现在人们采用一次注入, 高低能两次注入, 扩散和注入结合等方法来制造集成光学器件^[22].

3. 超导材料

利用离子注入来合成化合物超导膜是一个很新的课题. Nb 的超导临界温度 $T_c = 9K$. 当用 N⁺ 注入时, T_c 随剂量增加而减少, 到 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 时, $T_c = 4.2K$, 在 $7.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 时, 又开始上升, 到 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 时, 很快上升到 9K, 在 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 时, $T_c = 12.9K$. 这表示形成 NbN ($T_c = 12-16.9K$) 超导膜.

对 NbC_{0.89} 单晶 ($T_c = 3.7K$), 用碳热扩散法可使 $T_c = 11.1K$, 但用 C⁺ 注入时, 可得到 $T_c = 11.5K$. 对 Al ($T_c = 1.2K$) 和 Pd 注入不同离子后, 也发现 T_c 值产生变化, 如表 1 所示^[23].

表 1 离子注入 Al, Pd 后的 T_c 值

| 注入离子 | H | D | He | B | C | N | O | Al | Si | Ge |
|-------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Al $T_c(K)$ | 6.75 | 6.05 | 3.7 | | 4.2 | | 4.0 | 2.6 | 8.35 | 7.35 |
| Pd $T_c(K)$ | 8.8 | 10.7 | | 3.8 | 1.3 | 0.2 | | | | |

Be ($T_c = 26mk$) 注入 Ge⁺ 后 $T_c = 1.7K$. 纯 Mo 不是超导体, 注入 12at% 的 N 后, $T_c =$

6K; 注入 25at% 的 N 后, $T_c = 9.2K$, 表明形成 MoN 超导膜. 用能量 360keV, 剂量 $2.71 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 的 Sn⁺ 注入到 150nm Nb 膜中, 得到 Nb₃Sn 超导膜, $T_c = 17.8K$. 用 Ge⁺ 注入 Nb 膜, 得到 Nb₃Ge 超导膜, $T_c = 6-8K$, 小于正常 Nb₃Ge 的 T_c ($T_c = 23.2K$).

以前估计 Nb₃Si 的 T_c 大于 25K, 但用 Si⁺ 注入 Nb₃Al_{0.2}Si_{0.8} 时, 得到的 Nb₃Si 的 $T_c = 5.6K$, 远小于估计值^[4]. 用离子束混合的方法也生成了 Pd_{0.6}Cu_{0.4}, 超导膜 $T_c = 11.4K$ ^[15].

4. 高分子材料

离子注入高分子材料的研究, 也是一个很新的课题, 已发表了数十篇论文. 研究工作主要在三个方面进行, 第一是改变高分子材料的化学和物理性能, 第二是研究次级辐射效应, 第三是合成新的材料^[16-19].

离子注入使高分子膜产生交联或裂解, 使其性能发生变化. 一般用 2MeV Ar⁺ 或 He⁺ 注入, 剂量为 $10^{16}-10^{17} \text{cm}^{-2}$, 注入后的高分子材料, 其电阻率降低 10 个数量级以上. 例如聚氯乙烯 (PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等一系列高分子膜, 其电阻率由 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $3.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 由绝缘体变成了导体. 用 As⁺, Kr⁺ 注入也观察到类似的现象, 用 F⁺, Br⁺ 等活性离子注入时, 还观察到掺杂效应引起的电性能变化. 在半导体器件制造中, 常用 PMMA 和聚苯乙烯来作光致抗蚀剂, 应用离子注入可以提高这些材料的曝光率和分辨率. 由注入离子引起的损伤或化学活性, 有可能用于制造高分子电解质, 也可用来改变高分子材料的机械性能和光学性能.

在离子注入高分子材料时, 激发出一些次级辐射, 如原子、中性分子和紫外辐射等. 这些次级辐射的产额变化和高分子材料及照射剂量有关. 离子注入也用于合成新材料的研究, 如对有机硅材料 (C:Si:H = 9:2:14), 用惰性气体离子注入后, 出现 Si 的富集现象, 使三种元素的比例发生变化, C:Si:H = 6.4:2:0.2, 成为 SiC 和 Si 的混合物, 洛氏硬度为 1300.

5. 其它材料

离子注入技术还用于金刚石、玻璃、陶瓷材料的改性研究。当离子注入金刚石后，使金刚石的电性能发生变化，有可能用于制造金刚石半导体器件。用 Ar^+ 注入玻璃后，使其折射率发生变化，可用作太阳能电池的抗反射层，使表面反射损失减少 66%，透射损失减少 22%，用来代替常用的金属膜或介质膜抗反射涂层。在天体物理论研究中，为了模拟太阳风在月球岩石中产生的固体 CO_2 分子，把 C^+ 注入到 SiO_2 样品中，由红外测量证明生成了固体 CO 和 CO_2 分子。

离子注入技术在科学研究和工业上的应用正在不断扩展，我国也有相当广泛的研究基础，期望这项技术能在我国经济建设和科学发展中发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] 佐藤 守，藤本文範，真空，26-4(1983)，287。
 [2] Y. Andoh et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B6** (1985), 111.

- [3] J. E. Griffith et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 198-3(1983), 607.
 [4] R. P. Livi, *Nucl. Instr. Meth.*, **B 10/11** (1985), 545.
 [5] R. L. Headrik and L. E. Seibeiling, *Appl. Phys. Lett.*, **45-4** (1984), 388.
 [6] J. E. E. Baglin and G. J. Clark, *Nucl. Instr. Meth.*, **B 7/8** (1985), 881.
 [7] D. K. Sood et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B 7/8** (1985), 893.
 [8] H. Urai et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20-5** (1984), 1072.
 [9] S. M. Zhang et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-19-5** (1983), 1826.
 [10] P. Gerarol, *Thin Solid Films*, 114-1(1984), 3.
 [11] P. S. Peercy and C. E. Land, *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210** (1983), 1167.
 [12] G. Götz and H. Karge, *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210** (1983), 1079.
 [13] B. Stritzker, *J. Nucl. Mater.*, **72**(1978), 256.
 [14] M. T. Clapp, *J. Appl. Phys.*, **55-2**(1984), 337.
 [15] W. Scholz et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210** (1983), 1019.
 [16] T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, **54-6**(1983), 3150.
 [17] G. Foti et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210** (1983), 87.
 [18] M. C. Wintersgill, *Nucl. Instr. Meth.*, **B1**(1984), 595.
 [19] T. Venkatesan, *Nucl. Instr. Meth.*, **B 7/8** (1985), 461.

(上接第 761 页)

言为 $57.3 \pm 0.5\text{eV}$, 实验值与理论值符合。

从 1941 年王淦昌先生提出确认中微子存在的办法后，历经十年，到 1952 年实验确认中微子的存在。

参 考 文 献

- [1] 关于泡利提出中微子假说的前前后后可以参考 L. M. Brown, *Phys. Today*, **31**(1978), 23.
 [2] E. Fermi, *Ric. Scient.*, 4-2(1934), 491; *Nuovo Cimento* **11** (1934), 1; *Zett Phys.* **88**(1934), 161.
 [3] 贝特和派尔斯在 1934 年估计中微子的俘获过程：

$$\nu + (A, Z) \rightarrow (A, Z \pm 1) + e^{\mp}$$
 的截面为 $10^{-44}(\text{cm})^2$ ，使得在很长一段时间内无法用中微子反应的方法证实中微子的存在。见 *Nature* (London), **133**(1934), 532.
 [4] Kan Chang Wang, *Phys. Rev.*, **61** (1942), 97.
 [5] D. F. Moyer, *A J Physics*, **49-11** (1981), 1055.
 [6] 关于海森伯提出原子核结构模型的历史可以参考文献：F. Amaldi, *Beta Decay Opens the Way to Weak Interactions*, Inter. Coll. on the History of Particle Physics, Paris(1962), C8-261.
 [7] E. Fermi, *Rev. Mod. Phys.*, **4**(1932), 87.
 [8] D. F. Moyer, *A. J. Phys.*, **49** (1981), 1120.
 [9] I. Curie and F. Joliot, *C. R. Acad. Sci., Paris.*, **198** (1934), 254.

- [10] G. C. Wick, *Rend. Lincei*, **19**(1934), 319.
 [11] H. Bethe and R. Peierls, *Nature (London)*, **133** (1934), 689.
 [12] L. M. Alvarez, *Phys. Rev.*, **54**(1938), 486.
 [13] C. D. Ellis and N. E. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, **A141**, (1933), 50.
 [14] W. J. Henderson, *Proc. Roy. Soc.*, **A147** (1934), 572.
 [15] R. O. Haxby, W. E. Shoupp, W. E. Stephens, and W. H. Wells, *Phys. Rev.*, **58** (1940), 1035.
 [16] E. M. Lyman, *Phys. Rev.*, **55** (1939), 234.
 [17] L. A. Delsasso, M. G. Whit, W. Barkes, and E. C. Creutz, *Phys. Rev.*, **58** (1940), 586.
 [18] Leipunski, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **32**(1936), 301.
 [19] H. R. Crane and J. Halpern, *Phys. Rev.*, **53**(1938), 789; *Phys. Rev.*, **56** (1939), 232.
 [20] R. B. Roberts, N. P. Heydenburg, and G. L. Locher, *Phys. Rev.*, **53**(1938), 232.
 [21] L. H. Rumbaugh, R. B. Roberts, and L. R. Hafstad, *Phys. Rev.*, **54**(1938), 657.
 [22] Haxby, Shoupp, Stephen, and Wells, *Phys. Rev.*, **58** (1940), 1035.
 [23] J. S. Allen, *Phys. Rev.*, **61** (1942), 692.
 [24] B. T. Wright, *Phys. Rev.*, **71**(1947), 839.
 [25] P. B. Smith and J. S. Allen, *Phys. Rev.*, **81**(1951), 381.
 [26] G. W. Rodeback and J. S. Allen, *Phys. Rev.*, **86** (1952), 446.
 [27] R. Davis, Jr., *Phys. Rev.*, **86**(1952), 976.