

# 等离子体源离子注入

## ——一种材料表面改性的新技术

陈英方 吴知非

(中国纺织大学应用物理教研室,上海 200051)

本文介绍了近几年发展起来的一种新型离子注入技术——等离子体源离子注入 (Plasma Source Ion Implantation, 简称 PSII)——的原理、装置和应用。除可应用于半导体外,这一技术还可满足金属或非金属材料表面改性的需要。实践证明它是一种极有开拓前景的离子注入技术。

低温等离子体和离子注入都可用来对金属、陶瓷或高分子材料等进行表面改性处理。经过处理后的材料,其实用性能,诸如耐磨性、耐腐蚀性、硬度、润湿性、粘合性、抗皱性、染色性和导电性等都有不同程度的提高,这方面已有很多报道如文献[1—7]。

常规的离子注入是一种所谓“直视”加工。从离子源发出的离子被加速到所需的能量,并受到二对垂直放置屏的偏转作用而上下左右扫描,使之尽可能均匀全面地注入靶内。显然,如果靶是非平面状的,为使其各个表面都受到均匀的离子注入,就必须使靶能灵活地转向,它至少要包含沿靶轴线的转动及轴线的平动。这样不仅增加了整个装置的复杂性,提高了成本,而且由于靶的形状、大小是各种各样的,实际上难以实行。另外,因为靶的最大保留剂量受到离子束入射角及溅射系数的影响,不容易达到对注入剂量均匀性的要求。因此对曲面状靶,经常加一掩蔽以限制离子束的入射角小于 $20^{\circ}$ — $30^{\circ}$ ,但对于形状复杂的靶,还是很难满足要求。同时,掩蔽的附加溅射可能玷污靶面,加以掩蔽本身又分散了一部分注入离子,影响了注入靶的离子总量。再则,为了不使靶体温升过高,还要考虑它的散热,如此一来更增加了技术上的复杂性。

等离子体源离子注入 (PSII) 则是近几年

刚刚发展起来的最新技术<sup>[8,9]</sup>。它将低温等离子体技术与离子注入技术结合起来,将待加工工件作为靶放在等离子体室中,其上相对室壁加以 $40$ — $60\text{kV}$ 的负高压脉冲。这样,在靶的周围就形成了一层等离子体鞘,电子被斥离去,正离子被加速并从各个方向垂直轰击靶,从而将离子注入靶内。常规离子注入方法提供的离子电流仅为 $10$ — $50\text{mA}$ ,而在 PSII 中可达 $100$ — $1000\text{mA}$ 。不仅免除了靶的转动,离子的加速和扫描,又解决了上述的保留剂量问题。相对常规离子注入方法,PSII 对于特大、特重或特复杂的待注入工件具有更大的优越性。

但是 PSII 又与一般的离子镀或离子镀层不同。在离子镀中电压很低,离子不易进入靶体,而仅仅是沉积在靶表面形成一层离子涂层,它很容易被擦伤以致剥落。在 PSII 中离子加速电压很高,可以穿入靶体从而形成所需的优良改性。因为它加的是负高压脉冲,其负载周期(脉冲宽度乘以重复率)甚短,可以有效地避免由于高压电弧引起靶表面的损伤。还由于脉冲宽度选得非常短,使离子鞘不致于在此期间扩展至器壁或与邻近靶的鞘交叠,因而提供了一个空间和深度都均匀的离子注入。而由低能离子轰击产生的连续自然放电净化作用,可以很好地清除杂质的污染。所加的高压脉冲不论其幅值或间隔等皆连续可调,因此可以适应各种

材料的不同表面改性需要。

综上所述,相对于常规离子注入而言,PSII无疑具有下述显著优点:(1)不需要靶体转动掩蔽和离子束扫描;(2)等离子体装置壳体接地控制方便;(3)离子注入量大;(4)离子从各向垂直射入靶体,均匀且保留剂量高;(5)装置简单,成本低廉。

## 一、装 置

一种PSII装置的方框图如图1所示<sup>[9]</sup>。等离子体产生于高40cm、直径35cm的圆柱形真空容器中。其外壁围以一层永久磁铁,用来增强对初始电离电子的约束。灯丝放电使工作气体电离而产生等离子体。工作气体一般为氮气,也可用氢、氦、氩气或甲烷,典型气压为 $2 \times 10^{-4}$ Torr。升华蒸发器使PSII能以离子束混合模式来进行沉积<sup>[10]</sup>。加至靶上的脉冲电压达-100kV其宽度和间隔都连续可调。脉冲输出端的分压器和电流互感器用来监视注入时电压和电流的波形。朗缪尔探针量度等离子体密度和电子温度。靶温则是用红外测温计测量。靶体由流经靶座内的油来冷却。

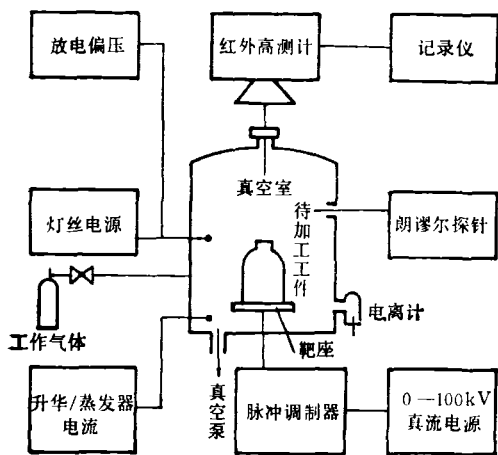


图1 PSII 装置方框图

实验表明,该装置的离子注入浓度和深度足以满足表面改性的需要。在-50kV时,工作气体为氮气,注入后Ti-6Al-4V合金板上达

到的标称剂量为 $3 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>2</sup>。其俄歇深度分布数据达到了与只有在极复杂的束线加速器下才能获得的表面沉积轮廓。

## 二、分 析

### 1. PSII 物理模型简述

当靶上加一负高压时,电子在电场中被加速而远离靶去,从而在靶周围形成一个正离子鞘(图2)。这一过程可分为三个步骤<sup>[8,11,12]</sup>:

(1)当 $t = 0$ 时,靶做为电极其电势为零。当幅值为 $-V_0$ 、宽度为 $t_p$ 的负脉冲加到靶上后,电子立刻被排斥而远离靶子。而正离子质量 $m_i \gg$ 电子质量 $m_e$ ,所以在靶极周围形成一正离子鞘,此过程在 $\omega_{pe}^{-1}$ 时间内完成( $\omega_{pe}^{-1}$ 为等离子体电子振荡频率)。

(2)在约 $\omega_{pi}^{-1}$ 时间内( $\omega_{pi}$ 为等离子体离子振荡频率),鞘中的离子向靶极运动并获得加速度,从各向轰击靶极,使离子注入靶内。

(3)同时离子鞘以等离子体声速向外扩展,使离子鞘边缘向外膨胀。如果脉冲宽度 $t_p$ 较长,最终会形成一个稳定的Child-Langmuir鞘,这是我们所不希望的。所以在工作时希望 $t_p$ 不要太大,使负脉冲从靶极消失时,离子鞘不致与器壁或另一个鞘(如工作室内有若干个靶时)的边缘相交叠,以免影响注入的均匀性甚至使工作室内的放电熄灭(见图2)。

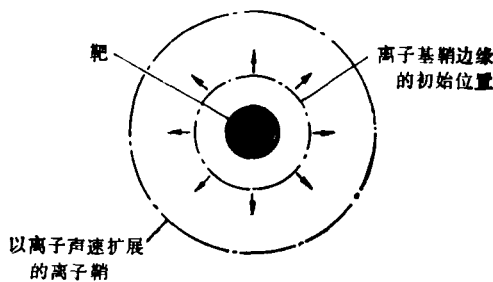


图2 PSII 处理时单个脉冲期间的等离子体鞘

### 2. 注入剂量的均匀性

实验证明,用PSII可以获得良好的注入剂量均匀性<sup>[12]</sup>。当在注入室内放入4个不同半

径的球状 Ti-6Al-4V 靶  $S_1, S_2, S_3$  和  $S_4$ , 它们构成一个  $2 \times 2$  方阵, 可以此作为基本单元进一步讨论其它  $N \times N$  方阵靶的注入情况。各项参数如表 1 所示, 它们保证了离子基鞘间不会交叠。由计算得出的离子基鞘列在表 2 中。为了解注入剂量的均匀性, 在靶的九个不同位置上测量其卢瑟福背散射谱 (RBS), 所得结果列在表 3 中。用平均值和标准误差表示的保留剂量和平均注入程分别为  $2.7 \pm 0.4 \times 10^{17}$  原子/ $\text{cm}^2$  和  $86 \pm 13\text{nm}$ 。其中位于靶顶端  $P_1$  处的值都为最大, 而  $P_9$  处的值最小。这是因为  $P_1$  距容器顶部 22cm, 远大于离子鞘的最终半径 8cm, 受到器壁和邻近靶的影响最小; 而在靶侧部  $P_9$  处则反之, 它正对着器壁, 离子鞘最终可扩展至器壁。即使以  $P_1$  与  $P_9$  处的值比较, 其差值相对于平均值之比也小于 22%, 这对于一般材料的改性已相当满意了。可见 PSII 无需对靶附加复杂的运动即可获得良好的注入剂量均匀性。

表 1 PSII 注入参数

注入离子	$N^+, N_2^+$
注入能量	50 keV
剂量	$3 \times 10^{17}$ atoms/ $\text{cm}^2$
靶材料	Ti-6Al-4V
靶半径	1.4cm
等离子体密度	$3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$
电子温度	2eV
德拜长度	0.019cm
离子声速	0.25cm/ $\mu\text{s}$
氦气中性压强	$2 \times 10^{-4}\text{Torr}$
脉冲频率	100Hz
脉冲宽度	15 $\mu\text{s}$
注入时间	2.6h

表 2 计算出的离子基鞘数据

靶	靶半径 (cm)	计算出的离子基鞘半径	
		初始 (cm)	最终 (cm)
$S_1$	1.6	4.48	8.23
$S_2$	1.4	4.17	7.92
$S_3$	1.6	4.48	8.23
$S_4$	1.1	3.74	7.49

表 3 保留剂量和平均射程

位置	保留剂量 ( $\times 10^{17}$ 原子/ $\text{cm}^2$ )	平均注入程 (nm)
$P_1$	3.5	105
$P_2$	2.4	80
$P_3$	2.7	90
$P_4$	2.6	85
$P_5$	3.0	105
$P_6$	2.8	90
$P_7$	2.5	80
$P_8$	2.4	75
$P_9$	2.3	65

### 三、应用

PSII 现已用于诸如金属、半导体、陶瓷和高分子材料的表面改性。经它处理后, 其表面硬度、耐磨性和抗腐蚀性等均有显著改善。

现场试验表明, 经 PSII 处理过的 M-2 冲头寿命有显著的增加<sup>[8,9]</sup>。直径为 1.25cm 的冲头用来冲轧厚度为 0.625—1.56cm 的低碳钢, 未经处理的冲头约可冲轧 500—1000 个孔, 再多则出现的毛口将难以满足加工要求; 而经 PSII 处理过的冲头即使冲轧 38000 个孔后, 其刃口仍十分锋利, 有的在冲轧 43000 个孔后, 其刃口也仅显极微量的磨损。图 3 为一组直径 1.3cm 的 M-2 冲头经 20000 次冲轧后由显微照片得到的轮廓图, (a) 为未经处理的冲头, (b) 为用物理气相沉积 (PVD) 方法涂以 TiN 的冲头, (c) 经 PSII 处理的冲头, 工作气体为  $N_2$ , 其离子能量约为 30—60keV, 剂量为  $2 \times 10^{17}$ — $8 \times 10^{17}$  原子/ $\text{cm}^2$ 。由图 3 可见, 未经处理的冲头刃口出现了明显的磨损, 而经 PVD 方法用 TiN 涂层或 PSII 处理过的冲头刃口依然棱角锋利。但 (b) 图中却存在背部挤压磨损, 实际上产生了 TiN 的部分脱层。可以预料, 随着加工次数的增加, TiN 层的脱落将更加严重。经 PSII 处理的冲头其体积磨损大约比未处理的少五倍, 比用 TiN 涂层的冲头加涂层略少。

实验表明, 一种经硬化的镍铁合金钢的磨损大约是未经 PSII 处理时的 1/5。可能是

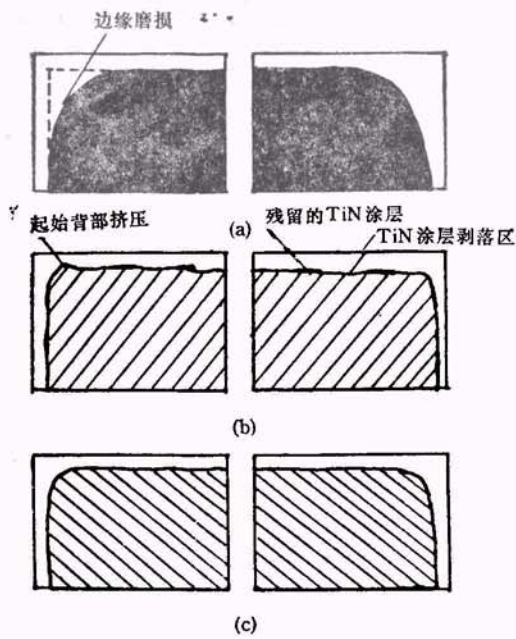


图 3 经 20000 次冲轧后 M-2 冲头的刃口轮廓

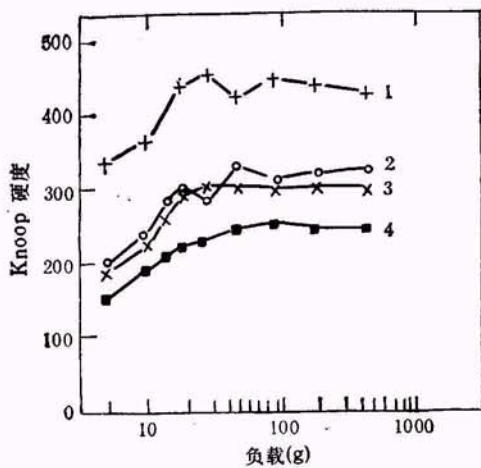


图 4 5160 钢的 Knoop 硬度

由于钢中含有 Al 和 Ti, 因此会在离子注入

(上接第 720 页)

学事件, 包括重要物理思想的演变、重大物理观察实验的进展以及突破性物理理论的建立和发展, 使读者对几千年物理学发展的脉络有一个概括和明晰的了解。最后附录中的历年诺贝尔物理学奖和部分化学奖更展现出现代物理学发展的重大里程碑。这些都是难得的物理学史资料。

区内形成氮化物, 从而提高了耐磨损性能。另外还有报道经 PSII 处理后工具钢和陶瓷刀具的耐磨性能都有很大改善<sup>[13]</sup>。

图 4 表示几种情况下的 5160 钢的 Knoop 硬度比较<sup>[8]</sup>。工作气体为氮(主要是  $N_2^+$ ), 峰值电压为 40kV, 剂量为  $3 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>2</sup>。由图 4 可见经 PSII 处理(曲线 3)后的硬度比参比材料提高了 25%, 与热处理(曲线 2)的结果相似。但若既热处理又经 PSII 处理(曲线 1), 则其硬度将比原来增加一倍。

对于高分子材料的表面改性实验目前做得尚不多, 但我们的初步实验表明, 经 PSII 处理后除金属的硬度和耐磨性可提高外, 某些高聚物的导电性能也可得到相当改善。对有的绝缘程度原来很高的高聚物, 经 PSII 处理后其表面电阻可减小 6—7 个数量级, 达到半导体的导电水平。

- [1] J. K. Hirvonen, ed., *Treatise on Materials and Technology*, Vol. 18, Academic, New York, (1980).
- [2] D. Briggs et al., *Polymer*, 21(1980), 895.
- [3] G. K. Hubler et al., ed., *Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials*, North Holland, New York, (1984).
- [4] T. Shimomura et al., *J. Appl. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 38(1984), 173.
- [5] 吴知非等, 华东纺织工学院学报, 11(1985), 29.
- [6] 裴晋昌等, 纺织学报, 7(1986), 337.
- [7] 张厚先等, 物理, 18(1989), 353.
- [8] J. R. Conrad et al., *J. Appl. Phys.*, 62(1989), 4591.
- [9] J. R. Conrad, *Materials Sci. & Eng. A*, 116(1989), 197.
- [10] J. R. Conrad et al., Proc. ASM Conf. on Ion Implantation and Plasma Assisted Processes for Industrial Applications, Atlanta, GA, May 22—25, (1988). American Society for Metals, Metals Park, OH, (1988), 185.
- [11] J. R. Conrad, *J. Appl. Phys.*, 62(1987), 777.
- [12] J. R. Conrad et al., *J. Appl. Phys.*, 65(1989), 1707.
- [13] J. R. Conrad and T. Castagna, *Bull. Am. Soc.*, 31(1986), 1479.

总之,《世界物理学家词典》的编译出版,不但填补了物理学家中文工具书的空白,而且以其丰富的资料和重要的修订补充而具有特色,可以说是近年物理学和物理学史方面的一本很有意义和很有参考价值的优秀工具书。我们期望不久的将来会有更多的物理学方面的中文工具书相继出版,使这个园地繁荣茂盛,百花竞放。