

了一个与美国贝克莱实验室完全不同的技术方案,其中引入的新颖设计思想和采取的独特技术路线可归纳为:(1)采用三角波加速电压,而不是一般的正弦波加速电压,以改善高次倍频运行下的粒子接受度;(2)设计不对称的“I”和“T”状楔形微分加速电极,而不是一般的“D-假D”结构,以减弱高次倍频运行时的相位聚散现象;(3)引入“辅助电极”和“变宽度电极”,以获得必要的圈间距,从而提高了粒子注入和引出效率;(4)设置两付球形注入静电偏转极,而不是一般的“反射镜”或“螺旋形偏转极”,使注入效率比现有国际水平高一倍以上;(5)选择磁轭与加速器真空室合为一体的高调变度非均匀镀镍磁铁,既提供粒子以足够的聚焦力,又尽可能简化结构;(6)调制频率和电参数(不需调节磁场)实现 ^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C 的同时混合注入和交替单一加速,以满足质谱计断代要求;(7)附加“清除偏转极”、“测量偏转极”和负离子源的“多靶位装置”,以提高分析准确度;(8)研制“打拿极-微通道极探测器,而不是一般

的核探测器,作为单粒子 ^{14}C 的计数。以上这些技术措施均系国际回旋加速器中首次采用,风险是大的。经过50个月的殚思极虑,终于成功地测得了糖碳样品中的 ^{14}C ,计数率达每分钟100个左右, ^{14}C 与其相邻本底粒子 ^{13}CH 的频谱曲线中峰谷比达到3,石墨样品的测量结果表明,该装置的本底水平达到 10^{-15} 。这说明世界第一台用于 ^{14}C 断代研究的“超灵敏小型回旋加速器质谱计”的研制已达到预期目的。它开创了我国首建无国际先例的、具有中国特色的加速器,使我国在这方面居国际领先地位。

加速器质谱计(AMS)是粒子束分析的一门新技术,是加速器应用的一个新领域。自70年代末以来获得了迅速发展。它是天文、地理和考古等一系列与年代学有关学科的重要研究工具,在国民经济中也有应用,近年来,AMS的应用领域已扩展到环境科学、材料科学和生物医学。我们将再接再厉,不断提高这台样机的性能,并配以微机控制和多样品装置,使之更好地投入实际应用,以加速它的商品化。

等离子体源离子注入(I)

——原理和技术

汤 宝 寅

(哈尔滨工业大学,哈尔滨 150006)

等离子体源离子注入(PSII)是用于材料表面改性的一种新的、廉价的、非视线技术。它消除了一般束线离子注入(IBII)所固有的视线限制,克服了保持剂量问题,使注入装置变得简单和价廉。介绍了PSII过程、装置和基本物理与技术问题,也介绍了在美国威斯康辛大学和哈尔滨工业大学PSII研究室中进行的PSII技术研究及其工业应用的初步结果。

Abstract

Plasma source ion implantation (PSII) is a new, cost-effective, non-line-of-sight technique for surface modification of materials. It circumvents the line-of-sight restriction of conventional ion implantation (IBII), overcomes the retained dose problem and makes implantation devices simple, inexpensive. In this paper, PSII process, device and fundamental problems of physics and technique are described. The study of PSII technique and preliminary results of its applications to the manufacturing indu-

stry that have been done in the PSII Groups of the University of Wisconsin in the United States of America and Harbin Institute of Technology are also described in the paper.

大量实验已经证明,一般束线离子注入 (IBII) 对于改进材料表面的磨损、腐蚀、疲劳和摩擦特性,对于改变材料表面的电学与光学特性是十分有效的。在 IBII 过程中,从离子源引出的离子束在高压电场中被加速到高能状态。这种高能定向离子束注入固体材料表面后,和表面薄层中基体粒子相碰撞,逐渐失去原有的能量,最后静止在表面薄层中。这样,被注入元素的原子和表面薄层中基体原子相互作用,生成新的化合物,形成新的金相组织结构,从而改变材料表面的物理与化学性能。和通常的表面改性技术,诸如化学和物理气相沉积等相比较,IBII 有许多优点:

(1) 不需要改变整体材料特性,就可以有选择地改变材料表面特性。

(2) 涂层不会脱落或结合失败。

(3) 由于离子注入不是一个涂敷过程,工件尺寸不会变化,工件的锐边仍能保持锐利状态。

(4) 通过改变注入能量便可容易地改变注入粒子浓度-深度分布。

(5) 离子注入是一个非平衡过程,新合金的形成不受经典热力学和扩散动力学限制。

(6) 离子注入是一个低温过程(约 100°C),它不会发生由于热畸变引起的工件尺寸变化,工件表面光洁度也不会变坏。因而,利用离子注入技术有可能研制出具有理想新特性的新材料。

但是如图 1 所示,IBII 过程是一个视线过程。为了使高能定向离子束处处均匀、垂直地注入到靶(工件)的表面,离子束必须借助束扫描器对着靶扫描。对于非平面靶,则必须配置一个特别设计的转动靶台。如果离子束以某一个人射角 θ 注入靶的表面时(θ 为离子束入射方向与靶表面法线之间的夹角),靶的表面将产生溅射。为了尽可能减小靶的溅射,使保持

剂量(靶所接受的最大剂量)尽可能增大,靶还需配置一个适当的靶罩。这一切无疑增加了注入装置的复杂性,使费用增加,并带来其他物理和技术问题。对于形状复杂的靶,IBII 几乎无能为力。因而 IBII 至今仍未被工业界广泛接受,它的应用受到很大限制。

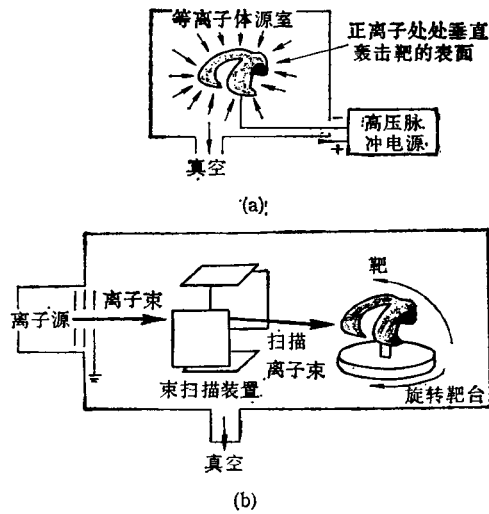


图 1 等离子体源离子注入与一般束线离子注入
(a) 等离子体源离子注入 (PSII);
(b) 一般束线离子注入 (IBII)

美国威斯康辛大学 J. R. Conrad 教授在 1987 年为材料表面改性提出并申请美国专利的“等离子体源离子注入 (PSII) 技术”是一种全新的离子注入技术,它完全不同于 IBII^[1,2]。图 1 表示了 PSII 与 IBII 概念性比较。在 PSII 过程中,靶直接被放置在等离子体源中,在靶上加高的负电位(我们的装置可到 -100 kV),靶周围形成厚的正离子鞘层,正离子通过鞘层位降加速,并从各个方向同时垂直地轰击靶。因此,PSII 消除了 IBII 所固有的视线限制,克服了保持剂量问题,使注入装置变得简单和价廉。PSII 特别适用于 IBII 无法处理的复杂形状的靶、大靶或重靶,并可批量处理。

一、等离子体源离子注入

等离子体源离子注入 (PSII) 也被称为等离子体浸没离子注入 (PIII 或 PI³), 我国称它为全方位离子注入。从 PSII 与 IBII 概念性比较中, 我们可以清楚地看到 PSII 有下列明显的优点:

(1) 不需要转动靶台, 也不需要束扫描装置。

(2) 不需要靶罩, 不存在保持剂量问题, 大大减少了靶的溅射。

(3) 离子源等硬件及控制系统处于地电位, 运行十分安全。

(4) PSII 很容易被放大, 特别适用于大靶或重靶。

(5) 可批量处理, 产量高。

(6) PSII 设备简单、便宜、易运行和易维修。

PSII 装置具有“离子镀”或“离子涂敷”装置相同的功能, 都可在材料表面上形成材料表面改性所需要的涂层。但是, PSII 不同于“离子镀”或“离子涂敷”。在离子涂敷过程中, 所加电压太低, 离子不能穿透靶的表面, 只能在靶的表面形成涂层。这种涂层和基体材料之间的结合力较差, 涂层易脱落或划伤。相反, 在 PSII 过程中, 所加电压很高, 足以允许被注入的离子穿透靶的表面, 和晶格原子相碰撞, 在靶的表面薄层中产生新的化合物, 形成新的金相组织结构。因此, PSII 能获得有优良特性的、膜基结合力非常牢固的表面涂层。

在 PSII 过程中, 我们采用脉冲注入方式而不是连续注入方式。选用脉冲注入方式的原因主要是:

(1) 低的占空因子可以消除高压电弧放电对靶表面的损伤。

(2) 短脉冲电压可获得较好的空间注入均匀性和注入深度均匀性。

PSII 虽然有上述种种优点, 但它也有若干不足之处, 主要表现如下:

(1) 被注入离子种类没有经过磁分析器筛

选, 在等离子体内存在的所有离子都将被注入靶的表面。

(2) 提供固体离子比较困难。

(3) 和 IBII 一样, PSII 所形成的注入层的厚度比较薄, 一般仅在 1000 Å 左右。但是, 对 PSII 进行的大量实验研究表明, 这些不足之处是可以克服的。如果将 PSII 技术和其他表面改性技术, 诸如物理气相沉积等相结合, 可形成厚度达几个 μm 及表面特性十分优良的涂层。如果在 PSII 装置中, 使用金属蒸汽电弧等离子体源(或多弧离子镀)、溅射沉积(或磁控溅射)等辅助技术设备, 可方便地提供所需要的金属离子, 以满足对被注入粒子种类的要求。如果在 PSII 装置中, 使用 RF 源, 将可获得比灯丝放电形成的等离子体更为均匀的等离子体, 以进一步改善注入均匀性, 满足 PSII 应用对象对等离子体的要求。大量实验表明, 和单种离子注入相比较, 混合离子注入对于材料表面改性同样是可行的。问题的关键是需要精确测定等离子体中离子种类及其比率, 以便精确控制注入能量、注入剂量和注入粒子浓度-深度分布。我们研制的取样离子源-交叉场质谱仪测量系统已成功地测量了氮、氧、氩等若干种气体等离子体中的离子种类及其比率^[1]。大量实验表明, 对于不同的材料样品, 我们可以选择适当的被注入粒子种类, 注入参数和注入工艺, 而获得所需要的表面改性效果。

二、PSII 装置

图 2 表示了 PSII 装置。其真空室是一个边长约为 1 m 的立方体。真空室上下左右前后六个面上分别排列着永久磁体。永久磁体构成会切磁场图形, 用于约束初始电离电子, 减少等离子体在器壁上的损失, 以改善等离子体空间分布均匀性。在真空室壁上对称排列着二组或四组多灯丝装置。等离子体由灯丝放电产生, 也可以由 RF 源产生, RF 功率通过电容耦合方式馈送给等离子体。工作气体可根据研究和应用对象来选取, 它们可以是氮、氧、氩、氦、氪、甲烷、乙炔、硫化氢等多种气体。为了提供固体

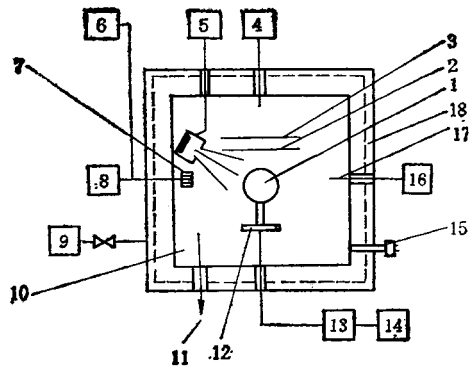


图2 PSII 装置

1.靶; 2.RF 电源耦合板; 3.金属溅射板; 4.红外辐射仪; 5.金属蒸汽真空电弧等离子体源; 6.放电电源; 7.多灯丝装置; 8.灯丝电源; 9.供气系统; 10.真空室; 11.抽气口; 12.靶台; 13.脉冲调制器; 14.直流高压电源; 15.电离规; 16.朗缪尔探针电源; 17.朗缪尔探针; 18.永久磁体

离子, 实验装置将配置金属蒸汽真空电弧等离子体源。该等离子体源通过顶板上的预留孔装入真空室内。真空室内安置的纯金属板, 诸如钛、钼、镍板等, 通过溅射可以方便地将金属原子沉积到靶的表面上。装置的极限真空度为 10^{-7} Torr, 真空室的漏气率很小, 以减少对等离子体的污染。当装置以典型的 PSII 方式运行时, 气体压力是 $(1-5) \times 10^{-4}$ Torr。我们选用低温泵-机械泵系统, 以满足各种运行方式对真空系统的要求。装置以 PSII 方式运行时, 等离子体密度为 $10^7-10^8 \text{ cm}^{-3}$ 。调节灯丝电流和气体放电电压, 或调节 RF 源的输入功率, 可以方便地调节等离子体密度。高压脉冲电源给靶提供直到 -100 kV 的脉冲偏压。脉冲发生器方便地调节高压脉冲的幅值、宽度和间距, 以满足各种注入参数和注入工艺的要求。在高压脉冲输出端上安置的电流互感器和电阻分压器, 用于监视和测量注入电压和电流波形。电离规用于测量注入期间真空室内的工作气体压力。配有质量-流量控制器的供气和配气系统, 用于精确控制真空室内的工作气体压力, 以保持恒定的等离子体密度。朗缪尔探针用于测量等离子体密度和电子温度。红外辐射仪用于测量注入期间靶的温度。为了防止高压靶台过热, 靶台用循环流动的变压器油冷却。在真空

室的顶部和侧面有若干不同直径的预留孔, 这些预留孔可安置不同的等离子体诊断探头和辅助的表面改性技术所需的设备, 以满足诊断、研究工作和不同注入工艺的需要。为了防止离子注入过程中产生的 X 射线对工作人员的伤害, 在装置外壁四周覆盖铅板, 用于屏蔽 X 射线。装置的正面是装有转动铰链的门, 门的中央装有铅玻璃, 工作人员可通过铅玻璃观察装置运转和注入情况。

三、注入剂量和总的注入时间^[4]

在高压脉冲期间, 打到靶上的平均离子流 $\langle I_i \rangle = enV/t_p$, 其中 e 为电子电量, n 为等离子体密度, V 为鞘层体积, t_p 为高压脉冲宽度。打到靶上的离子所产生的二次电子发射电流 $\langle I_e \rangle = \gamma \langle I_i \rangle$, 其中 γ 为靶的二次电子发射系数。实际在靶上测得的平均电流 $\langle I_m \rangle = \langle I_i \rangle + \langle I_e \rangle + \langle I_d \rangle$, 其中 $\langle I_d \rangle$ 是当高压脉冲加到靶上但无等离子体时的电流。亦即 $\langle I_m \rangle = \langle I_d \rangle + (1 + \gamma) \langle I_i \rangle$ 。每个高压脉冲靶所获得的纯电流 $\langle I_n \rangle = \langle I_m \rangle - \langle I_d \rangle = (1 + \gamma) \langle I_i \rangle$ 。每个脉冲注入的原子数 $= t_p \langle I_i \rangle N / e$, 其中 N 是每个被注入离子在靶的表面薄层中产生的平均原子数。例如, 如果氮等离子体所包含的离子种类中, N_2^+ 占 75%, N^+ 占 25% 时, 则 $N = 0.75 \times 2 + 0.25 \times 1 = 1.75$ 。

注入剂量 D 定义为靶的单位面积上注入的原子总数。 D 可由下式表示:

$$D = t_p \frac{\langle I_i \rangle}{e} N \frac{f}{A} T = \frac{\langle I_m \rangle - \langle I_d \rangle}{e} \times \left(\frac{N}{1 + \gamma} \right) \frac{t_p f T}{A}, \quad (1)$$

式中 f 为脉冲重复频率, T 为总的注入时间, A 为靶的面积。由(1)式可得总注入时间

$$T = \frac{D \cdot A \cdot e \left(\frac{1 + \gamma}{N} \right)}{t_p \cdot f} \frac{1}{\langle I_m \rangle - \langle I_d \rangle} = \frac{1.6 \times 10^{-19} D \cdot A \left(\frac{1 + \gamma}{N} \right)}{t_p \cdot f} \times \frac{1}{\langle I_m \rangle - \langle I_d \rangle}. \quad (2)$$

(1)和(2)式中各物理量的单位分别是: $T(s)$, $A(\text{cm}^2)$, $D(\text{原子}/\text{cm}^2)$, $r_p(s)$, $\langle I_m \rangle(A)$, $\langle I_d \rangle(A)$. 注入剂量根据具体需要预先确定. 因此, 选定注入参数后我们便可以由(2)式计算出总的注入时间. 从(2)式我们可以看到, N 和 r 数值对总注入时间有影响, 应当用实验方法精确测定.

四、等离子体鞘层

在 PSII 过程中, 靶被直接浸没在等离子体中. 当靶上未加高压负脉冲电位时, 靶的电位为零. 当高压负脉冲电位加到靶上时, 靶表面附近的电子立即被排斥出靶表面附近的区域. 这时, 由于离子质量大, 离子移动是很小的, 因而留下一个近似均匀的正离子空间电荷区域. 亦即靶周围形成一个正离子阵鞘层, 如图 3 所示. 鞘层电位分布可由正离子阵鞘层模型来描述. 接着, 离子在正离子阵鞘层位降作用下加速, 并被注入靶的表面. 于是, 在其后方暴露出来的电子继续被迅速排斥, 离子不断被加速并注入靶的表面, 使正离子阵鞘层边缘以大约离子声速向外扩展. 因此, 高压负脉冲的宽度必须选择得适当, 使得离子注入期间靶周围的正离子阵鞘层在扩展过程中不会碰到器壁和相邻靶的正离子阵鞘层, 因为鞘层重叠将引起严重的离子注入不均匀性. 例如, 当脉冲宽度为 30 ms 时, 鞘层边缘将最终扩展到半径为 11.5 cm 处. 因此, 靶的表面距器壁至少大于 11.5 cm, 相邻两个靶的表面之间距离至少大

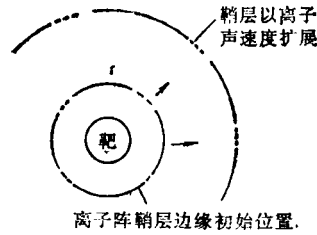


图 3 正离子阵鞘层模型

于 23 cm. 离子阵鞘层厚度由等离子体密度、靶的曲率半径及所加高压负脉冲幅值所确定; 鞘层的扩展速度取决于等离子体电子温度和离子质量. 例如, 曲率半径为 1 cm 的圆柱形靶, 进行氮离子注入, 当注入电压幅值为 100 kV 时, 初始正离子鞘层边缘处在半径 4 cm 的位置上, 亦即鞘层厚度为 3 cm, 鞘层将以 $0.25 \text{ cm}/\mu\text{s}$ 离子声速向外扩展.

目前, 许多学者对正离子阵鞘层和 PSII 过程作了理论研究, 提出了理论模拟的研究方法, 设计了专门的计算机模拟程序, 期望更好地了解 PSII 过程中的等离子体物理现象和问题, 以预计在专门应用中的最佳 PSII 注入参数. 例如, 由 S. H. Han 和 J. R. Conrad 提出的 TAMIX (transport and mixing from ion irradiation) 程序是离子与固体相互作用的动力学蒙特卡罗程序, 它模拟了离子束混合过程的复杂特性^[5]. 我们曾用 TAMIX 程序预计表面薄层中入射原子浓度-深度分布与用扫描俄歇微探针 (SAM) 实际测得的原子浓度-深度分布很好地一致.

(上接第 62 页)

- (3) 有机及聚合物离子导体;
- (4) (电子和离子)混合导体;
- (5) 固体电解质材料的应用: 电池、传感器、电色显示器、电容及其他.

2. 征文要求

- (1) 应征论文, 须有作者所在单位加盖公章的推荐证明, 有关保密事项由作者单位负责审定.
- (2) 已在国内外刊物或学术会议上发表过的论文, 概不征收.
- (3) 来稿请寄论文题目及 500 字以内摘要, 写清

物理

作者(通讯联系人)详细地址、姓名及邮政编码, 务必于 1994 年 2 月 28 日前寄至成都市中国科学院成都有机化学研究所万国祥同志(邮政编码 610041).

(4) 有关录用论文的出版要求格式、会议详细地址及注册事项等将于 1994 年 3 月底由会议筹备组向作者发出第二轮通知.

(第七届全国固态离子学学术会议
筹备组)