等离子体浸没离子注入(PⅢ)在材料表面改性中的应用及发展

陈惠敏
(上海工程技术大学,上海 201260)

[摘 要] 等离子体浸没离子注入(PⅢ)是一种用于材料表面改性的新的离子注入技术。系统地分析和讨论了等离子体浸没离子注入技术的原理和特点:该技术直接将待处理材料浸没在等离子体中进行注入,保留了常规束线离子注入(CBⅡ)技术的主要特点,消除了常规束线离子注入所固有的视线限制,克服了保持剂量问题,使注入装置变得简单和价廉。综述了等离子体浸没离子注入技术在金属材料、半导体材料和高分子材料改性方面的应用,展示了等离子体浸没离子注入技术应用的发展前景。

[关键词] 常规束线离子注入;等离子体浸没离子注入;等离子鞘;表面改性
[中图分类号]TG174.444 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2008)05-0079-03

Application and Development of Plasma Immersion Ion Implantation in the Material Surface Modification

CHEN Hui-min
(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

[**Abstract**] Plasma immersion ion implantation is a new ion implantation technique for surface modification of materials. The principle and advantages of PⅢ were analyzed and discussed systematically. Untreated materials were placed directly in a plasma source chamber. It kept in conventional beam ion implantation (CBⅡ) specialty, circumvents the line-of-sight restriction of conventional beam ion implantation, overcomes the retained did problem and made implantation devices simple and inexpensive. Its applications in surface modification of metallic materials, semiconductor materials and polymer materials were reviewed, the direction of its applications and development were indicated.

[**Key words**] Conventional beam ion implantation ; Plasma Immersion Ion Implantation; Ion-matrix sheath; Surface modification

0 引 言

常规束线离子注入(CBⅡ)对于改进材料表面的磨损、腐蚀、疲劳和摩擦、电学以及光学特性是十分有效的[1-2],但是束线离子注入过程是一个视线过程,即从离子源中引出离子,经加速至高能,然后对基体表面进行扫描。如果基体为非平面靶,注入就需要有基体控制系统,这无疑使装置复杂化,对于形状复杂的三维基体注入,束线离子注入还存在空间注入剂量均匀性的问题,这些在很大程度上限制了它的应用。

等离子体浸没离子注入(早期称等离子体源离子注入)是一种全新的表面处理技术,它有效地将离子注入技术和低温等离子体技术相结合,在等离子体浸没离子注入中,工件被置于等离子体源中,加以负高压脉冲,在工件的周围就形成一个等离子体鞘层,电子被斥离去,正离子被加速,并从各个方向垂直轰击工件,从而将离子注入工件内[3-5]。与一般的束线离子注入相比,等离子体浸没离子注入具有明显的优势:1)取消了复杂的离子源设备;2)因为工件是浸没在等离子体中,所有裸露部位将被同时注入,因此,不需要一般束线离子注入所需的靶材控制系统;3)离子从各个方向垂直注入靶体,不需要靶材扫描系统,不存在保持剂量问题;4)等离子体浸没离子注入容易被放大,从而使得大、重且形状复杂的工件的注入改性成为可能。

[收稿日期]2008-06-30
[作者简介]陈惠敏(1966-),女,广西钟山人,讲师,硕士,主要从事等离子体表面改性研究。

1 等离子体浸没离子注入的装置及物理模型

1.1 等离子体浸没离子注入装置

图 1 是等离子体浸没离子注入装置的方框图,在圆柱形真空室中用电容射频放电产生等离子体,工作气体一般为氮气,也可根据需要使用氢气、氦气、氩气或甲烷。真空室的压强为 4×10^{-2}Pa,真空可通过装置的真空系统来获得,工作气体的压力用电离规精确测量。等离子体密度和电子温度用双探针方法测出。脉冲发生器可以给靶提供直到 -100kV 的脉冲偏压,脉冲的幅度、脉宽及间距可以根据注入参数和注入工艺的需要进行调节,脉冲的电压、波形等由脉冲测量装置监控。

1.2 等离子体浸没离子注入物理模型

当靶上加一负高压时,电子在电场中被加速而远离靶,从而在靶的周围形成一个正离子鞘,见图 2,这一过程可分为 3 个步骤[4-6]:

1) 当 $t=0$ 时,靶作为电极,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,电子立即被排斥而远离靶,而正

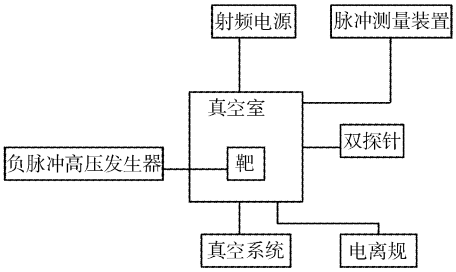


图1 等离子体浸没离子注入装置方框图

Figure 1 Schematic of plasma immersion ion implantation device

离子的质量远大于电子质量,所以在靶周围形成一正离子鞘,此过程在 ω_{pe}^{-1} 时间内完成(ω_{pe} 为等离子体电子振荡频率)。

2) 在大约 ω_{pi}^{-1} 的时间内(ω_{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,从各向垂直轰击靶极,使离子注入靶内。

3) 与此同时,离子鞘以等离子体声速向外扩展。因此,高压负脉冲的脉宽必须选择适当,使得离子注入期间离子鞘层在扩展过程中不会碰到器壁或相邻靶的离子鞘层,因为鞘层的重叠会引起离子注入的不均匀性,甚至会造成放电熄火(见图2)。离子鞘层的厚度由等离子体密度、靶的曲率半径以及所加负高压脉冲幅值所决定,靶的扩展速度则取决于等离子体电子温度和离子质量。

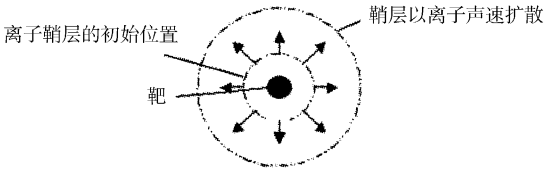


图2 等离子鞘

Figure 2 Ion-matrix sheath

2 等离子体浸没离子注入(PⅢ)技术的应用

2.1 PⅢ对金属材料的表面改性

等离子体浸没离子注入(PⅢ)前期的的研究工作主要集中在室温下的氮离子注入,尤其是对金属材料表面进行处理,大量的研究结果[7-9]表明,经过PⅢ氮离子处理之后,在某些金属材料的表面上形成TiN、CrN超硬层,样品表面的硬度和抗磨损性得到显著的提高,特别是有高的铬、钛等金属含量的钢。除了硬度和抗磨损性提高之外,汤宝寅、曾照明[9]利用PⅢ对45号钢进行处理,结果表明45号钢的表面抗腐蚀特性明显改善。

2.2 PⅢ在半导体上的应用

PⅢ在半导体上的应用研究[10]主要是:1)绝缘体上硅SOI(Silicon-on-insulator)材料的制备,利用PⅢ能量高、效率高、均匀性好,且可大面积同时注入而与硅片尺寸无关的特点可制备SOI。法国SOI TEO公司和香港城市大学目前已开展此项工作,其中,香港城市大学已成功利用氢或氧PⅢ获得SOI材料。2)沟槽掺杂,PⅢ的等离子体束准直性不十分严格,在 10^{-2} ~ 10^{-1} Pa 工作压强下的PⅢ离子束有几度的发散角,而此时离子的平均自由程为厘米量级,因而沟槽的陡壁(高度为微米量级)实现掺杂。3)在半导体中形成浅结,利用PⅢ注入剂量高的特点,在半导体材料中形成结深极浅(小于100nm)的P/N结。

2.3 PⅢ对非金属材料的改性

PⅢ是等离子体技术和离子注入技术的结合,对高分子材料的表面改性也有明显的效果,尤其是对高分子材料的实用性,如润湿性、粘合性、染色性、抗皱性和导电性都有不同程度的改善[11-12],如:吴知非等人[12-13]利用PⅢ对聚酰亚胺(PI)薄膜进行PⅢ氮离子注入,使PI薄膜的表面电导率提高6个数量级;田修波、杨士勤[14]等对SiC陶瓷、聚合物复合材料进行PⅢ处理,结果显示:其硬度得到很大的提高。

2.4 PⅢ对生物材料改性及生物效应的影响

吴美萍等人[15-16]利用等离子体浸没离子注入对豌豆种子进行氩离子注入,结果显示:种子的表面特性、生长规律及染色体的数量都发生了不同程度的改变。核工业西南物理研究院利用PⅢ对Ti6A14V材料进行氮离子注入,结果使得Ti6A14V的生物相容性有明显的改善[17]。

3 等离子体浸没离子注入技术的发展趋势

尽管等离子体浸没离子注入有许多技术优势,但该技术自身也存在先天不足[4],如:等离子体没有经过纯化,在等离子体内存在的所有离子都将被注入到靶内;提供固体离子比较困难;与常规束线离子注入一样,等离子体浸没离子注入所形成的注入层较薄,一般仅有100nm左右;工件施加高压时易引起工件打火损毁工件表面等,这些不足在一定程度上限制了PⅢ技术的发展和工业应用。目前针对存在的问题,等离子体浸没离子注入与其它技术相结合是大家认同的发展趋势,新技术与方法不断涌现,常见的有[4,18]:

1) 等离子体浸没离子束混合注入,即利用PⅢ中的高能离子束对薄膜复合样品进行轰击,使薄膜粒子反冲注入至样品,与样品基体原子混合,并发生相互作用。该方法所获得的转入剂量可以超过定向离子束注入所获得的受溅射限制的最大剂量。

2) 等离子体浸没离子束增强沉积。将等离子体注入与其它沉积技术结合,形成复合的注入与沉积技术,注入与沉积可以同时进行,也可顺序进行;可在同一真空系统内进行,也可在不同的真空系统内进行,它可获得均匀、高质量的膜。

3) 高温等离子体浸没离子注入。离子注入是一个低温过程,显然,升高温度可以提高注入粒子在基体中的热扩散,从而增加注入改性层的厚度。

4) 等离子体浸没离子注入制备类金刚石碳膜。在PⅢ过程中,高能离子注入将使基体表面形成非晶态层,使膜和基体之间形成过渡层,使膜的硬度、抗磨损特性、膜基结合力均可得到改善。

4 结 语

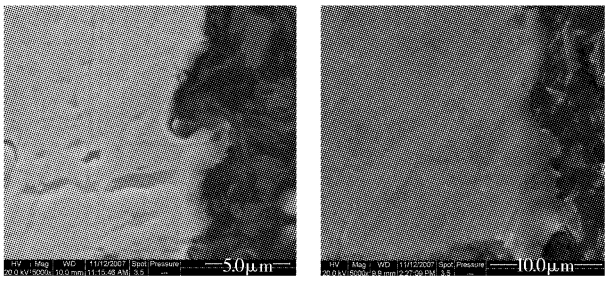
等离子体浸没离子注入技术经过近20年的研究,表明:1)等离子体浸没离子注入可以获得常规束线离子注入技术对材料

表面所取得的各种结果，但更为廉价、简单，尤其适用于形状复杂、大或重的工件的表面改性；2）它不仅适用于金属材料，也适用于高分子材料、陶瓷以及半导体材料的处理；3）等离子体浸没离子注入技术可被扩展到多种模式运行，如离子束混合、离子束增强沉积、类金刚石碳膜、高温注入等。随着对该技术研究的深入和与其它技术间的优势互补，等离子体浸没离子注入技术的独特优势将会得到更大的发挥，其工业应用前景十分乐观。

[参 考 文 献]

[1] 陈勇军，史庆南，左孝青，等. 金属表面改性——离子注入技术的发展与应用[J]. 表面技术，2003，32(6)：4-7
[2] Bull S J. High-does ion implantation of cemics：benefits and limitations for tribiology[J]. Journal of Materials Science，1988，23：4 217-4 230
[3] 汤宝寅. 等离子体源离子注入(1)原理与技术[J]. 物理，1994，23(1)：41-45
[4] 汤宝寅. 等离子体源离子注入(2)技术扩展及初步研究结果[J]. 物理，1994，23(2)：106-111
[5] Conrald J R，Radike J L，Dodd P A，et al. Plasma source ion implantation technique for surface modification of metals [J]. Journal Applied Physics，1987，62：4 591-4 596
[6] Conral J R. Sheath thickness and potential profiles of ion-matrix sheaths for cylindrical and spherical electrodes [J]. Journal Applied Physics，1987，62(3)：777-779
[7] 胡海天. 用等离子体源离子注入法提高金属表面耐腐蚀性[J]. 材料保护，1995，28(2)：26-28
[8] 陈英方，吴知非，施芸城，等. 等离子体源离子束混合注入对金属表面改性的研究[J]. 科学通报，1994，39(3)：281-283
[9] 汤宝寅，曾照明. 9Cr18 轴承钢的金属离子加氮离子复合注入处理新工艺[J]. 中国表面工程，2000，13(4)：24-28
[10] 赵青，耿漫. 等离子体浸没离子注入(PⅢ)技术在现代材料表面改性中的应用及发展[J]. 真空，2000，(1)：40-43
[11] 陈惠敏. 涤纶帘子线的等离子体改性[J]. 表面技术，2003，32(4)：57-59
[12] Wu zhifei，Shi yuncheng，Chen huimin，et al. Plasma ion implantation of polyimide film in improving conductivity[J]. Chinese Science Bulletin，1993，38(6)：510-513
[13] 吴知非，施芸城，陈惠敏，等. 等离子体源离子注入高聚物薄膜电性能的改变[J]. 科学通报，1992，37(13)：1 232-1 234
[14] 田修波，杨士勤. 等离子体浸没离子注入绝缘体材料的研究[J]. 核技术，2006，29(5)：335-338
[15] 吴美萍，何国兴，钟华，等. 等离子体浸没离子注入豌豆种子的表面形态研究[J]. 上海农学院学报，1997，15(3)：182-185
[16] 吴美萍，钟华，何国兴，等. 等离子体浸没离子注入豌豆种子的细胞学效应[J]. 上海农学院学报，1997，15(4)：272-275
[17] 黄楠，肖静. 等离子体离子注入钛基植入材料表面改性研究[A]. 第五届全国生物材料学术会议论文集[C]. 广州：中国生物医学工程学会，1994. 76-79
[18] 王浪平，王小峰，汤宝寅. 全方位离子注入与沉积技术及其工业机的研制[J]. 核技术，2007，30(12)：983-986

(上接第 9 页)



a 20# 钢　　b LY12

图 4　20#钢和 LY12 浸泡 24h 后的点蚀情况　5 000 ×

Figure 4 Pitting of 20# steel and LY12 after 24 hours immersion 5 000 ×

度小于 5.0μm，更小于航空飞机上对金属材料腐蚀的相关标准(小于 25μm)。

3 结　论

1）针对飞机常用的金属材料，利用失重法筛选出缓蚀效果较好的单一缓蚀剂；通过正交试验对已筛选出的缓蚀剂的缓蚀作用能力先后顺序及最优配比作了分析，最终确定对 20#钢，镀镉钢板等金属在 pH = 2.5 的甲酸水溶液中所选用的复配缓蚀剂体系，其组成为：苯甲酸钠、硫脲、六次甲基四胺、十二烷基磺酸钠、苯并三氮唑。在该缓蚀剂的酸性体系中，几种金属的失重量低于研究目标的允许值。

2）通过测定 4 种金属在 pH = 2.5 时，未添加和添加了复配缓蚀剂的甲酸水溶液中腐蚀极化曲线，计算出复配缓蚀剂的缓蚀效率，结果表明：通过添加缓蚀剂，可以大大降低甲酸水溶液对金属材料的腐蚀，其缓蚀效率分别为：AlL4130　95.73%；TC4　88.49%；LY12　92.47%；20#钢 86.49%。

3）通过 SEM 观察，可以得知金属材料在 pH = 2.5 时添加了复配缓蚀剂的的甲酸水溶液中，浸泡 24h 后，其点蚀深度远低于飞机金属材料腐蚀允许量的相关标准，而且表面腐蚀程度大大降低。

[参 考 文 献]

[1] (苏)安德罗波夫. 金属的缓蚀剂[M]. 徐俊培，陈明芳译. 北京：中国铁道出版社，1987. 1-5
[2] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京：化学工业出版社，2002. 3-5
[3] 熊金平，张海兵，左禹. 高效脱漆剂的制备和腐蚀性研究[J]. 电镀与涂饰，2006，25(8)：32-34
[4] 蒋馥华，张萍. HCl 溶液中 N-十二烷基甘氨酸对低碳钢的缓蚀行为研究[J]. 表面技术，1996，25(2)：7-10
[5] 郭良生，黄霓裳. XM-404 海水介质缓蚀剂对钢铁的缓蚀作用[J]. 表面技术，1998，27(3)：18-19
[6] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京：北京航空学院出版社，1987. 150-322
[7] 范洪波. 新型缓蚀剂的合成与应用[M]. 北京：化学工业出版社，2003. 1-15，50-51
[8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京：化学工业出版社，2004. 221-300