石英玻璃金属化的蒙特卡洛模拟

崔新强，陈佳，李海兵

（中国科学院上海光学精密机械研究所，上海 201800）

摘　要：目的　通过 SRIM 程序模拟，对石英玻璃金属化工艺进行优化。**方法**　对不同情况界面进行对比分析，配合 SRIM 程序模拟，得出理想的金属化界面，提出通过增加阻挡层的方法来得到这种界面。分析 SRIM 程序模拟结果，选取阻挡层分别为 5，10，15，20 nm 四种厚度，模拟能量 20 keV 的 Ti 离子注入不同厚度阻挡层样品中的射程分布，获取合适的阻挡层厚度，并利用高低温冲击方法进行验证。**结果**　合适的阻挡层厚度范围为 10～15 nm，在此范围内，注入的 Ti 离子最大浓度位置集中在金属化层与石英玻璃之间的界面附近。**结论**　利用 SRIM 程序模拟可以得出最佳的阻挡层厚度范围，提高金属化层的性能。

关键词：蒙特卡洛；金属化；离子注入

中图分类号：TG174.444　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2014)05-0105-04

Monte-Carlo Simulation of Quartz Glass Metallization

CUI Xin-qiang, *CHEN Jia*, *LI Hai-bing*

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the process of quartz metallization through SRIM simulation. **Methods** Though comparative analysis of different interfaces combined with SRIM simulation, the ideal metallization interface was obtained. The approach of adding the blocking layer was put forward to get the interface. The SRIM simulation results were analyzed, and four kinds of thickness (5, 10, 15, 20 nm) were selected. The range distribution of Ti ion with the energy of 20 keV implanted into specimens of blocking layer with different thicknesses was simulated to select the appropriate thickness and the metallization layer was tested with the method of high and low temperature shock. **Results** The range for the appropriate thickness of the blocking layer was 10～15 nm. Within this range, the site for the maximum concentration of implanted Ti was near the interface between the metallization layer and the quartz glass. **Conclusion** For the different ion implantation energy, the simulation could obtain the optimum thickness of blocking layer using SRIM program, and then improve the performance of the metallization layer.

KEY WORDS: Monte-Carlo; metallization; ion implantation

石英玻璃具有良好的光学性能、电学性能及化学稳定性，被广泛用于电光源、半导体、光学新技术、化工、冶金等领域[1]。在实际应用过程中，石英玻璃常与金属等材料连接配合使用，石英玻璃能否与金属器件稳定、可靠、气密地连接就显得尤为重要，这在一定程度上限制了石英玻璃的应用领域。

为解决实际应用中的问题，同时拓展石英玻璃的应用领域，提出了表面金属化的方法，即采用某种表面处理工艺，在材料表面形成一层金属层，达到耐磨、防腐、装饰、改性等目的[2—4]。常见的金属化方法有

收稿日期：2014-04-21；**修订日期：**2014-05-15

Received：2014-04-21；**Revised**：2014-05-15

作者简介：崔新强(1982—)，男，河南濮阳人，硕士，助理研究员，主要从事石英玻璃表面改性的研究。

Biography: CUI Xin-qiang(1982—), Male, from Puyang, Henan, Master, Assistant researcher, Research focus: quartz glass surface modification.

磁控溅射镀、多弧离子镀、蒸发镀、电镀及化学镀等[2,5]。文中通过离子注入及磁控溅射在石英玻璃表面镀制金属膜层,达到表面改性的目的,希望使得石英玻璃与金属器件能够封接在一起。由于石英玻璃与金属材料的热膨胀系数等性能差异较大,常规方法镀制的金属化层结合力不高,热稳定性不好,在恶劣条件下会出现针孔、起皮甚至脱落情况。为改进金属化工艺,改善膜层质量,采用 SRIM 软件进行辅助模拟,指导工艺修正。

SRIM 软件是一款模拟离子束与固体相互作用的程序,可通过模拟跟踪入射粒子的运动,快速计算一定能量的粒子注入到样品中的深度,入射粒子在样品中的分布及入射粒子对样品造成的损伤等[6—9]。文中通过对比,得出了石英玻璃金属化界面的理想效果图,提出了增加“阻挡层”的概念,通过 SRIM 软件模拟分析,得出了合理的离子注入参数及阻挡层厚度,对石英玻璃金属化的实际工艺具有重要的指导作用。

1 分析模拟

1.1 金属化界面效果图对比

薄膜的附着是薄膜和基体表面相互作用,从而粘附在基体上的一种现象。薄膜的附着可以分为 4 种类型:1)简单附着;2)扩散附着;3)通过中间层附着;4)宏观效应附着[10]。附着类型决定了薄膜的结合力大小,薄膜的结合力又在很大程度上决定了薄膜应用的可能性和可靠性。影响膜层结合力的因素很多,主要有靶材性质、沉积功率、沉积时间、真空度、氩气压强、靶基距及样品表面清洁度等,这些因素归根结底是影响到膜层与样品之间的界面[11—12]。不同的附着类型对应着不同的界面类型,通过分析界面类型可以得到相应的附着类型,也可以通过改善界面来改变附着类型,进而提高膜层的附着力。

图 1a 为磁控溅射或一般镀膜方法得到的样品的界面效果图。金属膜层直接附着在基体的表面,附着类型为简单附着,膜层与基体之间界面清晰,二者靠物理吸附结合在一起,相互扩散不明显[13]。

图 1b 为样品经离子注入处理后的界面效果图。金属离子注入到基体表面后,镀覆在表面的离子很少,绝大部分离子注入到基体表面以下某个深度范围,一般为十几纳米到几十纳米,具体与注入能量及基体种类有关。

图 1c 为离子注入+磁控溅射镀膜后的界面效果图。注入层深入到基体表面以下,而金属膜层镀覆在基体表面,金属膜层与注入层没有有效地连接起来。与图 1a 相比,膜层结合力有所提高。这种情况下,金属膜层与基体的界面清晰,离子注入起到一个清洁样品表面的作用。

图 1d 为理想的界面效果图。注入层向样品表面“迁移”,集中在基体表面附近,外部与金属膜层有效衔接在一起。注入层起到“钉扎作用”,膜层与基体之间形成了渐变的界面,从基体表面到膜层逐步由石英玻璃过渡为金属,膜基界面变得模糊,膜层深入到基体内部,这就使得金属膜层与基体的结合力大大提高[14—16]。

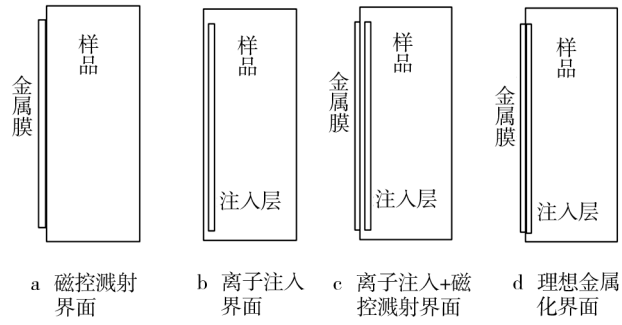


图 1 界面效果图

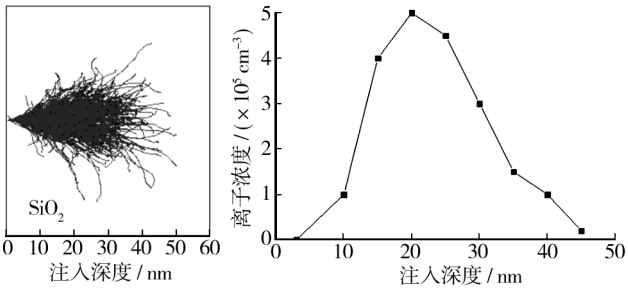
Fig. 1 Design sketch of interface

为了达到图 1d 中的理想界面,设想在基体表面增加“阻挡层”,只要阻挡层的厚度合适,注入层的最大浓度位置就会集中在基体表面。采用注入金属材料作为阻挡层,能避免引入其他杂质,影响膜层结合力,文中采用 Ti 作为阻挡层。阻挡层的厚度有一个合适的范围,若太薄,注入层会注入到基体内部某个深度;若太厚,注入层会损耗在阻挡层内,不能到达基体表面。文中通过 SRIM 软件模拟结果来确定阻挡层的厚度。

1.2 SRIM 模拟

用 SRIM 软件模拟 2000 个能量为 20 keV 的 Ti 离子注入到石英玻璃样品中的情形,结果如图 2 所示。可以看出,能量为 20 keV 的 Ti 离子注入到石英玻璃中的射程大约为 50 nm,呈高斯分布。离子主要集中在 15 ~ 30 nm 的深度范围内,最大浓度出现在 25 nm 附近,留在基体表面的 Ti 离子很少。

为使注入的离子集中在石英玻璃表面,同时考虑到石英玻璃和 Ti 金属阻挡能力的区别,分别选取了阻



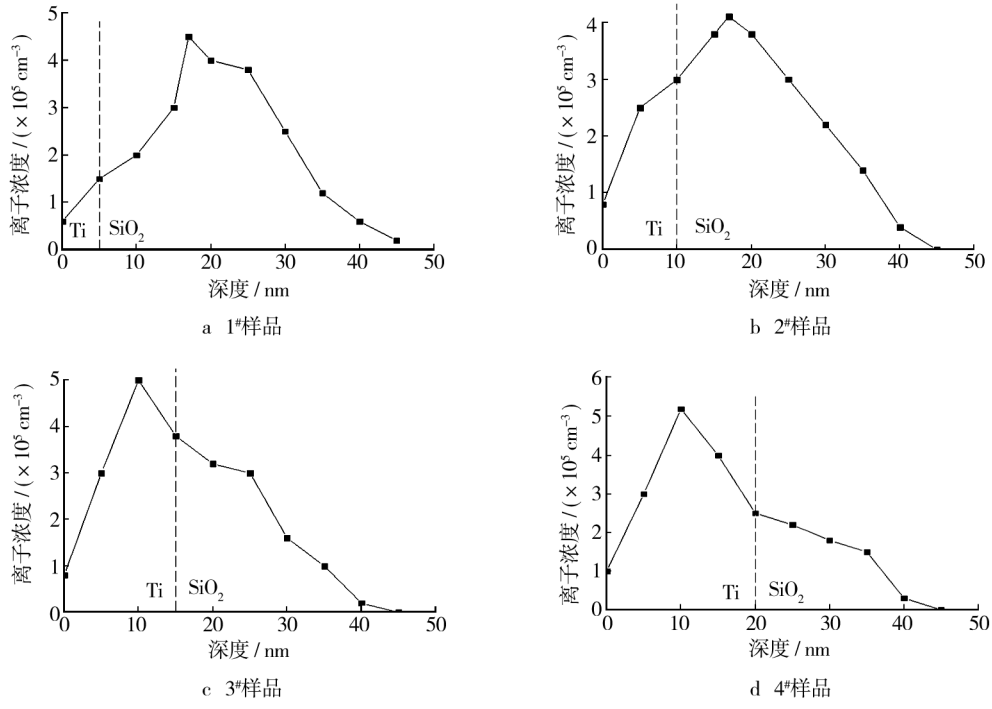
a　轨迹　　b　射程

图 2　能量为 20 keV 的 Ti 离子注入石英玻璃的轨迹及射程

Fig. 2 Ion trajectory and ion range of Ti ion implanted into quartz glass with energy of 20 keV

挡层厚度为 5,10,15,20 nm 的 4 个样品(依次编号为 1#,2#,3#,4#)进行 SRIM 模拟。2000 个能量为 20 keV 的 Ti 离子分别注入这 4 个样品中,对应的离子射程如图 3 所示。

图 3 中的虚线代表石英玻璃表面,左侧与纵坐标之间为阻挡层(Ti),右侧为石英玻璃。模拟结果见表 1。可以看出,随着阻挡层厚度的增加,注入后离子最大浓度对应的注入深度由石英玻璃向阻挡层迁移。阻挡层厚度为 10 nm 的时候,离子最大浓度位于石英玻璃内;阻挡层厚度为 15 nm 的时候,离子最大浓度位于阻挡层内。由此可以得出,在当前条件下,阻挡层应当选取的厚度范围为 10 ~ 15 nm。



a　1#样品　　b　2#样品

c　3#样品　　d　4#样品

图 3　能量为 20 keV 的 Ti 离子注入石英玻璃射程图

Fig. 3 Ion range of Ti ion implanted into quartz glass with energy of 20 keV

表 1　离子注入不同厚度阻挡层模拟结果

Tab. 1 Simulation results of ion implanted into blocking layers with different thicknesses

样品	阻挡层厚度/nm	离子在石英玻璃中的射程/nm	入射离子的主要集中位置	离子最大浓度位置
1#	5	40	表面以下 10 ~ 25 nm	石英玻璃
2#	10	35	表面以下 0 ~ 15 nm	石英玻璃
3#	15	30	阻挡层和表面以下 10 nm 内	阻挡层
4#	20	25	阻挡层	阻挡层

2　实验验证

对 1#—4#样品进行离子注入处理,然后采用磁控溅射镀膜法镀制金属外层。电子产品业中一般选择环境应力筛选方法(ESS)来检测产品质量。ESS 方法由温度循环试验和随机振动试验组成[17],文中采用温度循环法进行膜层质量的考核。具体方法如下:将样品放入高低温冲击试验箱,从室温开始升温到 400 ℃,然后瞬间降温至-20 ℃,再瞬间上升到 400 ℃,此定义为 1 个循环,记录膜层失效所经历的循环次数。多次冲击实验的结果为:4#样品的循环次数最少,为

5 ~ 10个;1#样品的循环次数为 15 ~ 20 个;2#和 3#样品的循环次数大概为 25 个。该实验结果验证了猜想及模拟结果。

3 结语

通过 Ti 离子注入处理,石英玻璃和金属膜层之间形成一个渐变的过渡界面,这会大大提高金属膜层在石英玻璃表面的结合强度。由此衍生开来,在两种性能相差较大的材料之间,通过离子注入处理,可以使其界面模糊,达到表面改性的目的,赋予材料表面一些新的功能,拓展材料的应用领域。

参考文献

[1] 王玉芬,刘连城. 石英玻璃[M]. 北京:化学工业出版社,2008:3—10.
WANG Yu-fen, LIU Lian-cheng. Quartz Glass[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:3—10.

[2] 肖蔚鸿. 非金属材料表面金属化的方法[J]. 矿产保护与利用,2004,6(3):28—31.
XIAO Wei-hong. The Metallization Methods on Nonmetallic Material Surface[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2004, 6(3):28—31.

[3] 刘敏基,贺忠臣,丁毅,等. 高硼硅玻璃表面化学镀 Ni-P 合金研究[J]. 表面技术,2009,38(5):15—16.
LIU Min-ji, HE Zhong-chen, DING Yi, et al. Study on Electroless Ni-P Alloy Plating on Pyrex Glass [J]. Surface Technology, 2009, 38(5):15—16.

[4] 王少鹏,李争显,杜继红. 钛合金表面等离子喷涂涂层材料的研究进展[J]. 表面技术,2013,42(5):93—97.
WANG Shao-peng, LI Zheng-xian, DU Ji-hong. Research Progress in Plasma Spray Coating Materials on the Titanium Alloy Substrates[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 93—97.

[5] 霍彩红,何为,范中晓. 碳纤维表面金属化工艺研究[J]. 表面技术,2003,32(6):40—42.
HUO Cai-hong, HE Wei, FAN Zhong-xiao. Study on Metalized Technics on Surface of Carbon Fiber [J]. Surface Technology, 2003, 32(6):40—42.

[6] 王加梅,赵青,武洪臣. 铪离子等离子体源离子注入铜基体的数值模拟[J]. 强激光与粒子束,2012,24(5):1103—1105.
WANG Jia-mei, ZHAO Qing, WU Hong-chen. Numerical Simulation of Hf Ion Plasma Source Ion Implantation in Cu Substrate[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2012, 24(5):1103—1105.

[7] 戴传玮,顾昌鑫,孙琦,等. 磁控溅射薄膜生长全过程的计算机模拟研究[J]. 真空科学与技术学报,2009,29(6):586—592.
DAI Chuan-wei, GU Chang-xin, SUN Qi, et al. Simulation of Complete Film Growth Process by Magnetron Sputtering [J]. Chinese of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(6):586—592.

[8] 刘学杰,洪超,姜永军,等. Ti-Si-N 薄膜生长过程的计算机模拟[J]. 表面技术,2013,42(3):9—12.
LIU Xue-jie, HONG Chao, JIANG Yong-jun, et al. Computer Simulation of the Ti-Si-N Thin Film Growth[J]. Surface Technology, 2013, 42(3):9—12.

[9] 佟洪波,柳青. 磁控溅射制备 AlN 薄膜的蒙特卡罗模拟[J]. 表面技术,2009,38(3):98—100.
TONG Hong-bo, LIU Qing. Monte-Carlo Simulation of Magnetron Sputtering of AlN Thin Films[J]. Surface Technology, 2009, 38(3):98—100.

[10] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京:清华大学出版社,2011:223—224.
TIAN Min-bo. The Film Technologies and Materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011:223—224.

[11] 周兰英,和庆娣,程平. 基体表面形貌对膜基结合强度影响规律的研究[J]. 表面技术,2006,35(2):13—15.
ZHOU Lan-ying, HE Qing-di, CHENG Ping. Study on Effect Law of Surface Morphology of Substrate on Adhesion Strength of Coating-Substrate[J]. Surface Technology, 2006, 35(2): 13—15.

[12] 马元远,王德苗,金浩,等. 工艺参数对磁控溅射金属化薄膜性能的影响[J]. 真空,2008,45(4):70—74.
MA Yuan-yuan, WANG De-miao, JIN Hao, et al. Effects of Technology Parameters in Magnetron Sputtering Process on Properties of Metalized Films[J]. Vacuum, 2008, 45(4): 70—74.

[13] 崔新强,李海兵,李国卿,等. Ti 离子注入对石英玻璃表面金属化的影响[J]. 表面技术,2010,39(1):48—51.
CUI Xin-qiang, LI Hai-bing, LI Guo-qing, et al. Influence of Ti Ions Implantation on Quartz Metallization[J]. Surface Technology, 2010, 39(1):48—51.

[14] 滕旭,张济忠,冉杰. 氩离子注入 PET 表面沉积 Cu 膜的界面特性[J]. 黑龙江大学自然科学学报,2006(6):723—726.
TENG Xu, ZHANG Ji-zhong, RAN Jie. Adhesion between Cu Film and PET Substrate Implanted with Ar Ions[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2006(6):723—726.

(下转第 123 页)

[21] LUKASZKOWICZ K,DOBRZANSKI L A,KOKOT G,et al. Characterization and Properties of PVD Coatings Applied to Extrusion Dies[J]. Vacuum,2012,86(12):2082—2088.

[22] 赵正光. 利用涂层处理提高冷挤压凹模的使用寿命[J]. 模具制造,2013(10):91—93.
ZHAO Zheng-guang. Using the Coating Processing to Improve the Service Life of Cold Extruding Matrix[J]. Mold Manufacture,2013(10):91—93.

[23] NILSSON M,OLSSON M. Tribological Testing of Some Potential PVD and CVD Coatings for Steel Wire Drawing Dies [J]. Wear,2011,273(1):55—59.

[24] 张而耕,孔令超. 模具 PVD 涂层值得关注的几个问题[J]. 表面技术,2010,39(4):110—112.
ZHANG Er-geng, KONG Ling-chao. Several Notable Problems from Mould with PVD Coating[J]. Surface Technology,2010,39(4):110—112.

[25] CORUJEIRA G S,FIGUEROA C A,BAUMVOL J R. Premature Thermal Fatigue Failure of Aluminium Injection Dies with Duplex Surface Treatment[J]. Materials Science and Engineering:A,2010,527(29):7764—7769.

[26] MARTINHO R P,SILVA F J G,ALEXANDRE R J D,et al. TiB_2 Nanostructured Coating for GFRP Injection Moulds [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2011,11(6):5374—5382.

[27] BOBZIN K, BAGCIVAN N, GILLNER A,et al. Injection Molding of Products with Functional Surfaces by Microstructured,PVD Coated Injection Molds[J]. Production Engineering,2011,5(4):415—422.

[28] 曾霞文,谭彦显,陈超,等. 纳米 TiN 涂层改性技术在塑料模具中的研究与应用[J]. 机电工程技术,2009(10):94—96.
ZENG Xia-wen, TAN Yan-xian, CHEN Chao, et al. Research and Application of Nano TiN Coating in the Plastic Mould[J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology,2009(10):94—96.

[29] JACQUET P, GOŁBCZAK M, LOURDIN P. Experimental Characterizations of Non-seizing Solutions for Plastic Moulding Tools[J]. Applied Surface Science,2012,261:824—829.

[30] 高军. PVD/PECVD 技术在模具工业上的应用[J]. 模具工程,2005(4):55—58.
GAO Jun. Application of PVD/PECVD Technology in the Die & Mould Industry[J]. Mould & Die Project,2005(4):55—58.

[31] TANAKA S, TAKAGI M, MANO T. Development of Advanced Coating Techniques for Highly-durable Casting Dies [J]. Journal of Physics:Conference Series,2013,417(1):12—32.

[32] 李灿民,魏荣华. 等离子增强磁控溅射沉积 Ti(Al)基纳米复合涂层在铸铝模具上的应用[J]. 中国表面工程,2012,25(1):1—7.
LI Can-min,WEI Rong-hua. Ti(Al) Based Nanocomposite Coating Produced by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering Applied in Aluminum Die Casting[J]. China Surface Engineering,2012,25(1):1—7.

[33] GAUTIER G,FAGA M,TEBALDO V,et al. Study of Wear Phenomena of Coatings for Die-casting[J]. Applied Mechanics and Materials,2013,302:520—524.

[34] BOBZIN K,HIRT G,SPRINGORUM F,et al. Hot Forging of C45 Using PVD (Ti,Al) N/γ-Al_2O_3 Coated Dies[J]. Steel Research International,2010,81(7):603—609.

[35] LAWANWONG K. An Investigation of Thin Film Coating for Evaluation Friction Coefficient Using Ring Compression Test [J]. Applied Mechanics and Materials,2012,152:1281—1286.

[36] BOBZIN K,KLOCKE F,BAGCIVAN N,et al. Impact Behaviour of PtIr-based Coatings with Different Interlayers for Glass Lens Moulding[J]. Key Engineering Materials,2010,438:57—64.

[37] BOBZIN K,BAGCIVAN N,EWERING M,et al. Influence of Interlayer Thickness of a Thin Noble Metal MSIP-PVD Coating on Compound and System Properties for Glass Lens Moulding[J]. Production Engineering,2012,6(3):311—318.

(上接第 108 页)

[15] 张进,程小伟,薛屺. Ti(CN)/TiC/Al_2O_3/TiN 多层涂层的结构和界面结合力研究[J]. 真空,2011,48(6):25—28.
ZHANG Jin,CHENG Xiao-wei,XUE Qi. Microstructure and Interfacial Adhesion of Ti(CN)/TiC/Al_2O_3/TiN Multilayer Ceramic Coatings[J]. Vacuum,2011,48(6):25—28.

[16] 罗建军,孙志国,马麟,等. 等离子体基离子注入沉积 DLC 膜的划擦行为[J]. 金属热处理,2010(8):27—30.
LUO Jian-jun,SUN Zhi-guo,MA Lin,et al. Scratch Behavior of DLC Film Deposited by Plasma Based Ion Implantation & Deposition[J]. Heat Treatment of Metals,2010(8):27—30.

[17] 单军勇,宋晓燕. ESS 试验温度循环次数确定方法研究[J]. 装备环境工程,2013,10(4):13—15.
SHAN Jun-yong,SONG Xiao-yan. Determination Method of ESS Test Temperature Cycle Index[J]. Equipment Environmental Engineering,2013,10(4):13—15.