

铜离子催化作用下单晶硅表面微纳结构的制备

丁月, 卢建树

(浙江工业大学 材料化学实验室, 杭州 310014)

摘要: **目的** 结合金属辅助化学湿法刻蚀原理, 在单晶硅表面制备高效减反的微纳米结构。 **方法** 以单晶硅为基体, 提出用 Cu^{2+} 作为催化剂, 在单晶硅表面两步化学刻蚀出多种微纳米减反结构, 运用 SEM/AFM 表面分析方法, 对形成的表面形貌和制备工艺进行分析, 详细介绍了铜离子催化作用下制备微纳米结构的机理、反应现象及主要影响因素。 **结果** 铜离子催化化学刻蚀单晶硅可以得到均匀分布的微纳米减反结构, 所得结构在 250 ~ 800 nm 范围内的反射率达 5% 以下。 **结论** 与传统碱性刻蚀技术相比, 该技术所得微结构具有更高的光吸收率, 并且稳定性好, 容易控制。

关键词: 硅基体; 微纳结构; 铜离子; 太阳能电池

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0100-05

Investigation of Micro/Nano Structure Formation on Mono-crystalline Silicon with Cu^{2+} Catalysis

DING Yue, LU Jian-shu

(Materials and Chemistry Laboratory, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare micro/nano structure on silicon substrate combining with the mechanism of metal-assisted chemical etching in silicon. **Methods** Various micro-nano structures were prepared with Cu^{2+} catalysis using monocrystalline silicon as sample substrate. And the formation mechanism of micro/nano structures, the reaction phenomenon and the main influencing factors were studied. The resulted microstructure, and surface morphology were revealed by scanning electron microscope and atomic force microscope. **Results** The reflectivity of the structure was less than 5% from 250 nm to 800 nm characterized by ultraviolet spectrophotometer. **Conclusion** Cu^{2+} catalytic etching monocrystalline silicon could be used as a potential technology for silicon texture formation because of the lower reflectance and easier handling compared with traditional alkine etching.

KEY WORDS: silicon substrate; micro/nano structure; copper ion; solar cells

硅基微纳结构因其尺寸在微纳米量级, 具有较好的光捕获效应, 目前已成为硅基太阳能电池的重要发展方向之一。在硅基体上制备微纳米结构的方法很多, 主要有激光刻蚀^[1]、反应离子刻蚀^[2-3]、光刻技术^[4]、化学腐蚀^[5-6]、贵金属辅助化学刻蚀^[7-10]等, 但

是随着研究的深入, 诸多制备方法在实际生产中也受到限制。近几年来, 在单晶硅表面用金属辅助化学刻蚀技术制备各种微纳米结构已成为半导体材料表面微加工的研究热点, 研究主要集中于贵金属辅助刻蚀方法(Ag, Pt, Au 等)^[11], 研究结果已趋定型, 但考虑

收稿日期: 2013-10-30; 修订日期: 2013-11-18

Received: 2013-10-30; Revised: 2013-11-18

作者简介: 丁月(1989—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为表面微纳米结构。

Biography: DING Yue(1989—), Male, from Xinyang, Henan, Master, Research focus: preparation of micro/nano structure of materials.

到生产实际的成本需求,采用贵金属作为主要催化剂已出现瓶颈。

为克服生产成本带来的研究弊端,文中采用 Cu^{2+} 作为中间过程催化剂,在 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中,通过调整溶液浓度比例,控制腐蚀时间,获得尖锥山峰状黑硅结构。刻蚀后的硅片表面具有极高的黑度,并且该工艺在成本和刻蚀液重复利用率方面都具有较大的优势。这一研究将有助于高效硅基太阳能电池的开发和应用。

表 1 清洗工序
Tab.1 Cleaning process

步骤	清洗液	配比	清洗时间/min	温度/℃
1	SPM	$V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 1$	10	25
2	HF	8% (体积分数)	2	25
3	RCA-1	$V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{NH}_4\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 : 1 : 1$	10	75 ~ 80
4	RCA-2	$V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 6 : 1 : 1$	10	75 ~ 80

将准备好的样品浸入一定浓度比的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O_2 -HF 混合溶液中,溶液通过水浴加热控温在 40 ℃ 左右,待一定时间后取出样品,用大量去离子水冲洗表面残留物,再将样品置于一定浓度比的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4HF_2 - H_2O_2 混合溶液中,进行表面结构修饰。

用 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察所制备样品的表面形貌,分析刻蚀液浓度比例、刻蚀时间对表面形貌的影响。用 Nanoscope 原子力显微镜 (AFM) 分析样品的表面粗糙度,利用紫外分光光度计测试样品表面反射率。

2 结果与讨论

2.1 尖锥状黑硅的制备

硅片表面制绒的传统方法是在一定温度碱性溶液中制备金字塔型结构^[12-15],但是由于金字塔结构的均匀性和分布不易控制,表面反射率一般在 10% 以上,这也限制了硅基太阳能电池效率的进一步提高。文中采用 Cu^{2+} 催化条件下的酸性刻蚀技术,在单晶硅表面制备出大面积且均匀分布的尖锥状黑硅结构,由图 1 可知,所得黑硅的黑度远高于常规碱性制绒工艺制备的硅。

下面分别从理论分析和制备思路方面阐述此微纳结构的制备过程。图 2 为光路模拟图,由该图不难得出结论:对于相同角度的入射光线,尖锥状结构具

1 实验

实验硅片为 (100)P 型单晶硅,其电阻率为 1 ~ 3 $\Omega \cdot \text{cm}$,少数载流子寿命 $\geq 10 \mu\text{s}$ 。实验前采用传统 RCA 清洗工序对硅片进行清洗,具体见表 1。硅片清洗完成后,用大量去离子水冲洗干净,置于真空干燥箱内迅速干燥,待用。

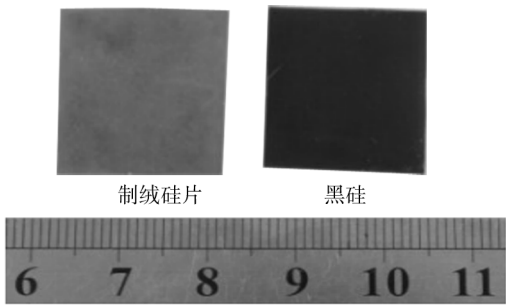


图 1 制备的黑硅与一般制绒硅宏观比较
Fig. 1 The macro comparison between the black silicon and ordinary alkine etching silicon

有更强的光捕获能力。这与实验过程中观察到的现象是一致的,在高倍光学显微镜下,尖锥状结构的表面黑度更高,肉眼几乎看不见表面结构,相反,金字塔结构表面具有较高的亮度。

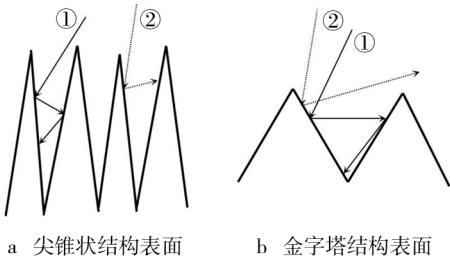


图 2 光路模拟图
Fig. 2 The scheme of light path simulation

图 3 给出了实验中尖锥状黑硅的制备过程:第 1

步为制备方形多孔结构,在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 溶液体系中完成;第 2 步为表面结构修饰,在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中完成。

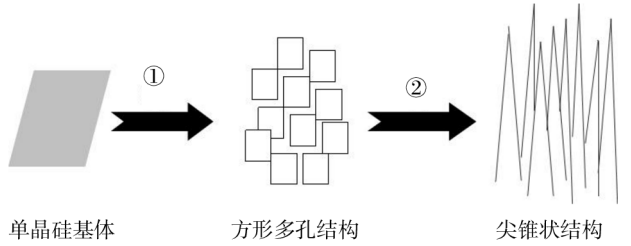


图 3 尖锥状结构制备过程示意

Fig. 3 The scheme of preparing subuliform structure

2.2 表征分析

图 4 为单晶硅片在一定浓度配比的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 混合溶液中刻蚀后的表面和截面形貌。从图 4a 和 c 容易看出,硅片表面分布着一层致密的方形多孔层,方形孔径在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右;从图 4b 可知,刻蚀深度在 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 左右。实验过程中还发现,随着溶液配比、刻蚀时间的变化,表面刻蚀形貌和刻蚀深度都具有较大的变化。这种孔径结构在理论上具有较好的陷光性能,但由于在上述刻蚀体系中刻蚀后,表面易覆盖一层棕黄色物质,整个硅片在宏观上呈棕黄色,从目前的研究来看,在不破坏表面结构的前提下,尚未找到合适的方法去除表面残留物,因此表面结构还需进一步修饰。图 4a 和 c 中的标示处均为刻蚀残余物。这是湿法化学刻蚀固有的缺陷,有待进一步改善。

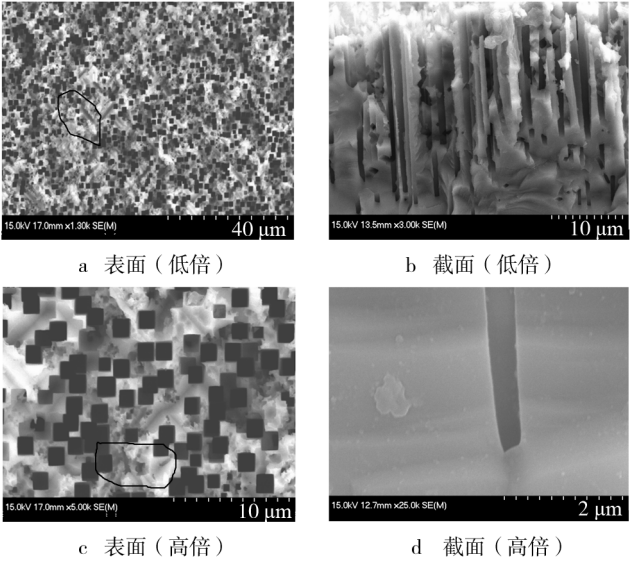


图 4 单晶硅片酸性蚀刻后的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM of the resulted morphology after acid etching

在完成上述方形多孔硅的制备后,进一步在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合溶液中进行表面结构修饰,修饰后的 AFM 表征结果见图 5。黑硅表面呈现尖锥山峰状结构,深度约为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 。峰与峰之间独立存在,无纳米线团聚状,且整个硅片表面分布均匀,黑度较高,陷光效果明显高于常见碱性刻蚀 (NaOH , TMAH , Na_3PO_4 等) 制备的组织。

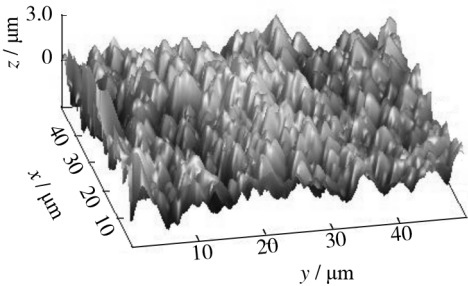


图 5 单晶硅表面进一步修饰后的 AFM 形貌

Fig. 5 AFM of the monocrystalline silicon surface after further modification

上述黑硅样品的表面反射率测试结果如图 6 所示。可见黑硅样品的表面吸光度在 $250 \sim 800 \text{ nm}$ 达到 95%,较传统制绒硅片有较大的改善。

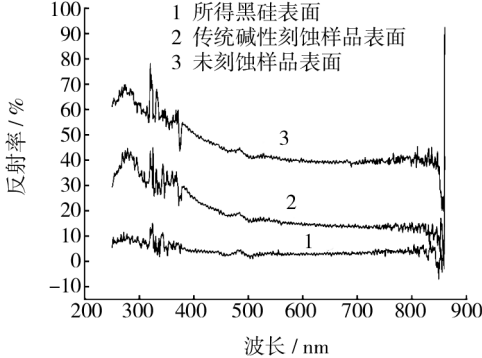


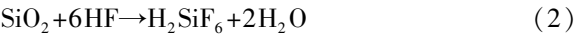
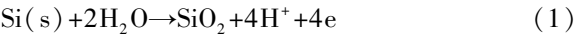
图 6 三种单晶硅样品表面反射率测试结果

Fig. 6 Reflectance test of three kinds of monocrystalline silicon samples

2.3 主要刻蚀机理分析

2.3.1 铜的沉积

为了进一步弄清硅片的刻蚀机理,首先将硅片浸入到 $\text{HF}+\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中,硅片表面立刻有一层红色状铜膜覆盖,待一段时间后,去除表面致密铜膜,硅片表面呈抛光状。铜粒子的沉积原理可归纳如下:



$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \quad (3)$$

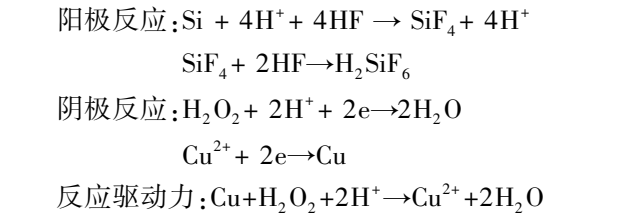
铜粒子在硅片表面沉积形成致密连贯的铜膜,不同于 Ag, Au 等催化金属形成的疏松状多孔膜,进而形成纳米线或空洞结构。上述过程中,硅片表面呈现各向同性刻蚀抛光状。在溶液中加入一定量 H_2O_2 后,重复上述步骤,宏观上无明显铜沉积,硅片表面发生明显刻蚀现象,结合实验可以肯定,微观上铜粒子的沉积是存在的,只是立即被酸性环境中的 H_2O_2 反应掉了。经多次重复和验证实验,初步总结可能的机理如下:

$$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (4)$$

生成的铜离子在溶液中扩散到硅表面,将重复发生上述沉积过程。

2.3.2 单晶硅的刻蚀机理

从表征分析结果来看,在铜离子的存在下,硅表面发生了明显的各向异性刻蚀。根据传统观点,单晶硅一般在酸性溶液中发生各向同性刻蚀,形成抛光或凹槽状结构。文中制备的硅片表面呈现各向异性刻蚀形貌,这应该源于溶液中铜离子的存在。笔者发现,将单晶硅片置于 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合溶液中,无明显的表面刻蚀现象,刻蚀速率极低,这一现象与假设吻合较好。C. Chartier 等^[16]提出了硅在 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系下可能的反应机制,经过多次重复和假设性验证实验,笔者发现整个刻蚀过程可归纳为微区阳极反应和阴极反应:



硅表面沉积的铜在酸性 H_2O_2 中的反应可认为是整个刻蚀过程的驱动力,同时也可理解为铜离子在整个刻蚀过程中起到催化剂的作用。因为从实验观察,溶液颜色基本无变化,且溶液重复使用效果良好。

2.3.3 方形多孔硅的形成

2.2.2 小节所述机理仅涉及硅片在溶液中的化学反应,无法解释多孔硅结构的形成这一典型现象。有关电化学阳极氧化制备多孔硅的研究已经很多,目前较为流行的机理有 Beale 耗尽模型、扩散限制模型、量子限制模型等^[17-20]。由于本文研究的是无外电流条件下的各向异性刻蚀,形成多孔硅结构,因此不能完全应用上述机理进行解释。结合空穴扩散限制模型,笔者尝试从能量观点解释多孔硅的形成机理。

如图 7 所示,由于 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 具有较高的氧化还原电势,且比硅的价带要高很多,一旦铜离子在硅片表面沉积为铜粒子,氧化剂 H_2O_2 立即在铜粒子表面被还原,空穴被注入到硅的价带,相应地,电子被注入导带而发生硅的刻蚀反应,但这一刻蚀特征为各向异性,这在很大程度上取决于空穴的扩散。空穴通过扩散运动到达硅表面,并参与硅表面原子的氧化反应形成孔,体硅中空穴不断产生并向 Si/HF 界面扩散运动是维持整个微区电化学刻蚀不断进行的前提。由于空穴的扩散是随机的,界面凹陷处获得空穴的几率最大,所以此处的腐蚀力度较大并形成正反馈,孔壁处获得空穴的几率较小直至停止,这样就形成多孔硅结构。为方便参考分析,目前研究较多的 Ag, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的氧化还原电势也标注在图 7 中。上述整个反应过程如图 8 所示:当硅片浸入溶液中后,由于单晶硅表面氧化层 SiO_2 在氢氟酸溶液中溶解,进而裸露的硅原子在溶液中发生氧化而失去电子, Cu^{2+} 在硅基体表面得到电子而发生微观沉积,由于在酸性 H_2O_2 溶液中,沉积的铜很快就被氧化成 Cu^{2+} 进入溶液扩散,直

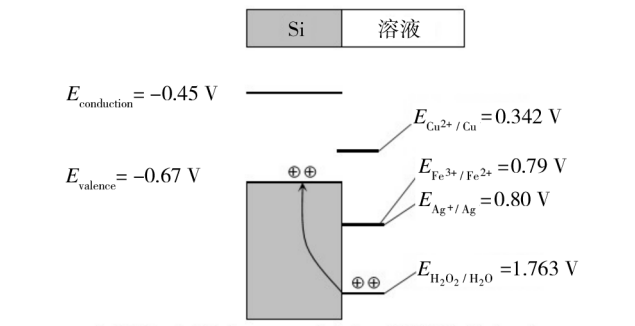


图 7 硅基体能带与各种常见氧化剂之间的电位关系示意
Fig. 7 Scheme of the potential relationship between silicon bands and other oxidants

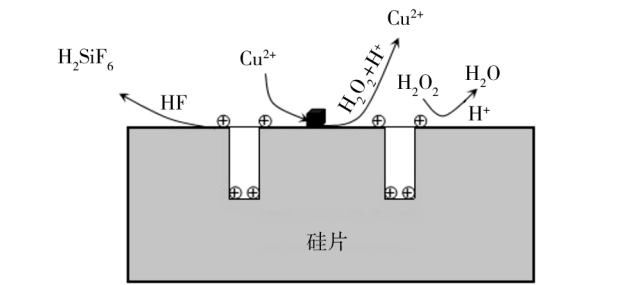


图 8 Cu^{2+} 催化刻蚀过程中溶液粒子扩散示意
Fig. 8 The scheme of particles diffusion in solutions during Cu^{2+} catalytic etching

至下一次沉积反应,同时 H_2O_2 得到电子将空穴注入硅基体而被还原,硅基体在空穴的扩散和氢氟酸作用下发生各向异性刻蚀反应,直至形成多孔结构。

至于为何多孔硅的结构为规则方形,而不是常见的圆形或椭圆型,其机理目前尚不明确,P. C. Searson 等^[21]提出这一现象可能与刻蚀溶液浓度、硅片掺杂类型、电阻率等因素有关。

多孔硅形成后的表面修饰过程在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合溶液体系中完成,因为此溶液体系对硅片具有较高的刻蚀速率,能够将表面棕黄色残余物去除,并且发生明显各向异性刻蚀而形成尖锥状结构。

3 结语

笔者以铜离子作为催化剂在单晶硅表面制备出形貌可控的多种微纳米结构。铜离子催化下酸性湿法刻蚀多孔硅具有快速、高效的优点,外加后续表面结构修饰,可以制备出尖锥状黑硅结构。这种工艺不需要光刻、反应离子刻蚀等传统昂贵加工方法,所得结构残余应力小,形貌可控,并且刻蚀液的重复使用效果较好,能够为后续实际生产节约成本。大量的实验现象和实验结果表明,文中提及的研究方法能够为后续硅基太阳能电池表面微纳结构制备和其他半导体微加工提供新的理论支持和参考。

参考文献

- [1] BARADA K N, MOOL C G, KURT W K. Spontaneous Formation of Nanospiked Microstructures in Germanium by Femtosecond Laser Irradiation [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(19):195302-1-4.
- [2] LIN G R, LIN C J, KUO H C. Anomalous Micro-photoluminescence of High-aspect-ratio Si Nanopillars Formatted by Dryetching Si Substrate with Self-aggregated Ni Nanodot Mask [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(14):143102-1-3.
- [3] MEHRAN M, MOHAJERZADEH S, SANAEI Z. Controllable Silicon Nano-grass Formation Using a Hydrogenation Assisted Deep Reactive Ion Etching [J]. *Materials Science in Semiconductor Process*, 2011, 14(3/4):199—206.
- [4] CHOI D G, YU H K, YANG S M. 2D Nano/Micro Hybrid Patterning Using Soft/Block Copolymer Lithography [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 24(1):213—216.
- [5] 樊丽梅,文九巴,赵胜利,等. 化学蚀刻单晶硅及其表面形貌研究 [J]. *表面技术*, 2007, 36(1):19—21.
FAN Li-mei, WEN Jiu-ba, ZHAO Sheng-li, et al. Chemical Etching on Single-crystalline Silicon Slice and Its Surface Morphology [J]. *Surface Technology*, 2007, 36(1):19—21.
- [6] PENG K, LU A, ZHANG R. Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(19):3026—3035.
- [7] CHERN W, HSU K, CHUN I S. Nonlithographic Patterning and Metal-assisted Chemical Etching for Manufacturing of Tunable Light-emitting Silicon Nanowire Arrays [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5):1582—1588.
- [8] PENG Kui-qing, WU Yin, ZHU Jing, et al. Metal-particle-induced, Highly Localized Site-specific Etching of Si and Formation of Single-crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution [J]. *A European Journal of Chemistry*, 2006, 12(30):7942—7947.
- [9] JUNG K K, HEE H, YOUNG H K, et al. Au/Ag Bilayered Metal Mesh as a Si Etching Catalysts for Controlled Fabrication of Si Nanowires [J]. *American Chemical Society—Nano*, 2011, 5(4):3222—3229.
- [10] DEJARLD M, SHIN J C, CHERN W, et al. Formation of High Aspect Ratio GaAs Nanostructures with Metal-assisted Chemical Etching [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12):5259—5263.
- [11] HUANG Z P, GEYER N, WERNER P, et al. Metal-assisted Chemical Etching of Silicon: A Review [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(2):285—308.
- [12] ROCIO B, NIEVES G, JULIO C, et al. Optimisation of NaOH Texturisation Process of Silicon Wafers for Heterojunction Solar-cells Applications [J]. *Solar Energy*, 2012, 86(3):845—854.
- [13] PAPET P, NICHIPORUK O, KAMINSKI A, et al. Pyramidal Texturing of Silicon Solar Cell with TMAH Chemical Anisotropic Etching [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90(15):2319—2328.
- [14] BASU P K, PUJAHARI R M, KAUR H, et al. Impact of Surface Roughness on the Electrical Parameters of Industrial High Efficiency NaOH-NaOCl Textured Multicrystalline Silicon Solar Cells [J]. *Solar Energy*, 2010, 84(9):1658—1665.
- [15] IRENA Z, FILIP G, KRZYSZTOF R, et al. Texturization of Si(100) Substrates Using Tensioactive Compounds [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(22):9067—9072.
- [16] CHARTIER C, BASTIDE S, LEVY-CLEMENT C. Metal-assisted Chemical Etching of Silicon in $\text{HF-H}_2\text{O}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(17):5509—5516.

Thermosetting Resin, 2006, 21 (z1) : 25—30.

- [44] 曾凡初,梁亮,贺亮洪,等. 水性聚丙烯酸酯热-UV 辐射交联涂层材料的研究[J]. 化工新型材料,2011,39(12): 49—51.
- ZENG Fan-chu, LIANG Liang, HE Liang-hong, et al. Study on Heat-UV Radiation Cross-linking Film of Waterborne Polyacrylate[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(12): 49—51.
- [45] 李祥,姚伯龙,褚路轩. 高性能水性 UV 固化聚氨酯的合成与性能研究[J]. 涂料工业,2012,42(2): 6—9.
- LI Xiang, YAO Bo-long, CHU Lu-xuan. Syntheses and Properties of High Performance Waterborne UV-curing Polyurethane[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(2): 6—9.
- [46] 汪存东,王久芬. 紫外光固化环氧-丙烯酸酯/聚氨酯-丙烯酸酯复合型水性涂料的研制[J]. 涂料工业,2005,35(2): 1—4.
- WANG Cun-dong, WANG Jiu-fen. The Development of UV-curable Epoxy-acrylate/Polyurethane-acrylate Composite Waterborne Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2005, 35(2): 1—4.
- [47] 焦泽鹏. 水性紫外光固化树脂的合成以及结构与性能研究[D]. 广州:暨南大学,2010.
- JIAO Ze-peng. Synthesis, Structural and Properties of Water-

based UV-curable Resins [D]. Guangzhou: Jinan University, 2010.

- [48] 王君霞,张力,石光. 水性 UV 固化涂料用超支化大分子光引发剂的合成与表征[J]. 涂料工业,2010,40(7):1—4.
WANG Jun-xia, ZHANG Li, SHI Guang. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Macromolecules Photoinitiator for Waterborne UV-curable Coatings[J]. Paint & Coatings Industry,2010, 40(7):1—4.
- [49] 王战思. 可聚合超支化大分子光引发剂的合成与研究[D]. 淮南:安徽理工大学,2011.
WANG Zhan-si. Synthesis and Study of Polymerisable Hyperbranched Macromolecular Photoinitiators[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology,2011.
- [50] 李树英,段洪东,秦大伟,等. 紫外光固化水性树脂的研究与应用[J]. 高分子通报,2007(7):45—49.
LI Shu-ying, DUAN Hong-dong, QIN Da-wei, et al. Research and Application on UV-curing Waterborne Resin[J]. Polymer Bulletin,2007(7):45—49.
- [51] 魏杰,金养智. 光固化涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
WEI Jie, JIN Yang-zhi. UV-Curable Coatings[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2005.

(上接第 104 页)

- [17] SMITH R L, CHUANG S F, COLLINS S D. A Theoretical Model of the Formation Morphologies of Porous Silicon[J]. Journal of Electronic Materials, 1988, 17(6): 533—541.
- [18] LEHMANN V. The Physics of Macroporous Silicon Formation[J]. Thin Solid Films, 1995, 255(1/2): 1—4.
- [19] LEHMANN V, RONNEBECK S. The Physics of Macroporous Silicon Formation in Low-doped P-type Silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(8): 2968—2975.

- [20] LEHMANN V, STENGL R, LUIGART A. On the Morphology and the Electrochemical Formation Mechanism of Mesoporous Silicon [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, 69/70: 11—22.
- [21] SEARSON P C, MACAULAY J M, PROKES S M. The Formation, Morphology, and Optical Properties of Porous Silicon Structures [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1992, 139(11): 3373—3377.

(上接第 125 页)

- [48] 赵彦辉,肖金泉,杜昊,等. 一种磁场和电场增强的电弧离子镀长管内壁镀膜方法:中国,201010244662.5[P]. 2010-08-04.
- ZHAO Yan-hui, XIAO Jin-quan, DU Hao, et al. An Method of Magnetic and Electric Field Enhanced Arc Ion Plating for Coating Inner Surface of Long Tube; China, 201010244662.5 [P]. 2010-08-04.
- [49] 赵彦辉,肖金泉,杜昊,等. 用于长管内壁镀膜的磁场和电场增强的电弧离子镀膜装置:中国,201010244664.4[P]. 2012-02-08.
- ZHAO Yan-hui, XIAO Jin-quan, DU Hao, et al. Apparatus

- of Magnetic and Electric Field Enhanced Arc Ion Plating for Coating Inner Surface of Long Tube; China, 201010244664. 4 [P]. 2012-02-08.
- [50] WESEMEYER H, VELTROP H. Method and Device for Coating Cavities of Objects; US, 5026466 [P]. 1991-06-25.
- [51] 王敬达. 金属筒内壁的耐磨层离子真空镀膜方法; 中国, 201110275903. 7 [P]. 2012-01-18.
- WANG Jing-da. Method of Ion Vacuum Film Deposition of Wear-resistant Layers for Inner Surface of Metal Tube; China, 201110275903. 7 [P]. 2012-01-18.