

PLASMA IMMERSION  
ION IMPLANTATION  
AND DEPOSITION TECHNIQUE

等离子体浸泡式离子  
注入与沉积技术



汤宝寅 王浪平 编著



国防工业出版社  
National Defense Industry Press

# 等离子体浸泡式离子 注入与沉积技术

Plasma Immersion Ion Implantation and  
Deposition Technique

汤宝寅 王浪平 编著

湖北工业大学图书馆



01305302



国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

等离子体浸泡式离子注入与沉积技术 / 汤宝寅, 王浪平编著. —北京: 国防工业出版社, 2012. 1

ISBN 978 - 7 - 118 - 07892 - 3

I. ①等... II. ①汤... ②王... III. ①工程材料-表面改性 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 262844 号

\*

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

\*

开本 710 × 960 1/16 印张 16 1/4 字数 276 千字

2012 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 68.00 元

---

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

## 致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分，又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展，加强社会主义物质文明和精神文明建设，培养优秀科技人才，确保国防科技优秀图书的出版，原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款，设立国防科技图书出版基金，成立评审委员会，扶持、审定出版国防科技优秀图书。

**国防科技图书出版基金资助的对象是：**

1. 在国防科学技术领域中，学术水平高，内容有创见，在学科上居领先地位的基础科学理论图书；在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖，内容具体、实用，对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著；密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值，密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作，负责掌握出版基金的使用方向，评审受理的图书选题，决定资助的图书选题和资助金额，以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书，由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就，积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下，原国防科工委率先设立出版基金，扶持出版科技图书，这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物，是对出版工作的一项改革。因而，评审工作

需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

**国防科技图书出版基金  
评审委员会**

## 国防科技图书出版基金 第六届评审委员会组成人员

主任委员 王 峰

副主任委员 宋家树 蔡 镛 程洪彬

秘书 镛 程洪彬

副秘书长 邢海鹰 贺 明

委员 于景元 才鸿年 马伟明 王小谟  
(按姓氏笔画排序)

甘茂治 甘晓华 卢秉恒 邬江兴

刘世参 芮筱亭 李言荣 李德仁

李德毅 杨 伟 肖志力 吴有生

吴宏鑫 何新贵 张信威 陈良惠

陈冀胜 周一宇 赵万生 赵凤起

崔尔杰 韩祖南 傅惠民 魏炳波

## 前　言

在等离子体浸泡式离子注入(PIII)技术提出之前,在基体上加低的偏压(几十伏至几百伏)进行溅射清洗与薄膜沉积处理工艺已获得了广泛应用。1986年美国威斯康辛大学 John R. Conrad 教授提出了“将被处理零件浸泡在等离子体中,在零件上加高(几十千伏)的脉冲负偏压,实现离子注入”的 PIII 新概念。PIII 技术和传统束线离子注入(IBII)技术相比较:消除了 IBII 固有的直射性限制,减轻了保持剂量问题,适合处理复杂形状精密机械零件,尺寸大的、重的机械零部件,并可实现零件复合、批量处理;PIII 技术有高的剂量率、处理效率高、处理费用低的优点;易和传统表面技术相结合,形成多种表面复合处理技术;设备比较简单,投资费用较低,安全性能好;设备易定标放大;低能 PIII 技术可弥补 IBII 技术在低能方面的不足。PIII 技术新概念提出后立即获得了广大学者的认可。

Conrad 教授领导的 PIII 研究小组早期所做的 PIII 研究与技术开发工作对推动 PIII 技术的发展起到了很大的作用。直到 20 世纪末,他们在等离子体渗氮、PIII 鞘层物理、注入剂量不均匀性研究,PIII 设备关键部件研制,类金刚石碳(DLC)膜制备工艺及其应用,用氮(碳) PIII 技术对工具钢、轴承钢、不锈钢、钛合金和铝合金等多种材料与零件进行表面改性处理都做出了很有成效的工作,显著地增强了钻头、模具、轴承、人工膝关节、汽车与航空航天飞行器零件等的抗磨损与抗腐蚀性能;与此同时,PIII 技术在半导体材料处理和微电子器件制作应用方面也获得了巨大进展。1996 年,美国劳伦茨国家实验室(LBNL)学者利用金属蒸气真空电弧(MEVVA)等离子体源,在 PIII 过程中成功地实现了金属离子注入与沉积相结合的处理工艺,获得了用单纯气体等离子体无法获得的、非常好的表面改性效果,大大拓宽了 PIII 技术的商业应用领域。LBNL 学者称该技术为金属等离子体浸没离子注入与沉积(PIIID)技术。PIIID 技术能在零件表面制备有足够的膜厚、膜基结合力非常牢固的多种金属膜、合金膜、化合物膜、陶瓷膜,成功地研发了一系列零件 PIIID 复合、批量处理工艺,使 PIIID 技术成为延长高速、重载、强摩擦磨损等恶劣环境下零件使用寿命及半导体材料处理、集成电路与微电子器件制作等领域的强有力技术手段。

由于本书的篇幅限制,本书主要论述用于非半导体材料表面改性的 PIII、PIIID 技术相关物理与技术问题,关键部件及处理工艺问题。本书的主要内容包括 PIIID 技术发展概况,基础理论,PIIID 设备关键部件设计,PIIID 鞘层动力学计算机数值模拟与应用以及机械零件的 PIIID 复合、批量处理工艺与应用等。为了清楚 PIII 与 PIIID 概念之间的区别,书中提到的 PIII 一般是指采用气体等离子体的 PIII 技术,在 PIII 过程中,离子注入是材料表面改性的主要因素;书中提到的 PIIID 一般是指采用金属等离子体与气体等离子体相结合的 PIIID 技术,在 PIIID 过程中,离子注入与薄膜沉积相结合的处理是材料表面改性的主要因素。本书称 PIIID 为等离子体浸泡式离子注入与沉积技术是因为考虑到 PIIID 处理过程的特点是:被处理零件完全浸泡在等离子体中,处理过程常采用离子注入与薄膜沉积相结合的工艺。

本书特别列出了近十几年来等离子体浸泡式离子注入与沉积(PIID)技术在下列七个方面取得的重大进展:(1)脉冲宽度可调、大面积、强流阴极弧金属等离子体源;(2)高电压下慢速自转与公转的油冷靶台与组合夹具;(3)PII 过程鞘层动力学计算机理论数值模拟技术;(4)减少、抑制二次电子发射;(5)大功率固态电路脉冲调制器技术;(6)PIID 内表面处理技术;(7)PIID 复合、批量处理技术。由此可见,在短短十几年时间里,PIID 技术在基本理论、关键部件的研制、处理工艺、应用领域扩展等方面都有了非常迅速的发展;PIID 技术正在以中、小规模,复合、批量处理方式成功地用于航空航天、高速列车、汽车等多种领域。这表明:PIID 技术是一种不可缺少、不可替代的先进的表面工程技术,它具有非常美好的商业应用前景。

本书由汤宝寅教授、王浪平教授主持编著。参加本书编著工作的还有王小峰高级工程师、王松雁教授、于永澐博士、黄磊博士、解志文博士、陆洋博士。本书共分为 5 章,第 1 章由汤宝寅、王浪平编写,第 2 章由王浪平、汤宝寅、陆洋编写,这两章主要论述了 PIII 技术的发展与基础理论;第 3 章由汤宝寅、王小峰、王松雁编写,该章主要论述了 PIIID 设备关键部件的设计、主要工程技术问题、设计原则与依据及 PIIID 设备安全与防护问题;第 4 章由王浪平、于永澐编写,该章主要论述了 PII 过程鞘层动力学计算机理论数值模拟技术及其应用;第 5 章由王小峰、解志文、黄磊编写,该章主要论述了 PIIID 材料表面改性处理工艺及其在金属、合金、聚合物等方面的应用成果,特别是在强摩擦磨损应用环境下复杂形状零件表面强化处理,制备  $a-C$ 、 $a-C:H$  膜及多层结构膜,圆筒与空腔内表面处理以及不同应用环境下、不同材质零件的 PIIID 复合处理工艺与批量处

理工艺;最后是结束语:等离子体浸泡式离子注入与沉积(PIIID)技术前景展望。本书在论述上述内容过程中也介绍了 PIIID 技术的最新研究成果及其在工业上的广泛应用情况。

编写本书的目的是为了使材料科学与工程专业及相关专业本科生和研究生,及从事表面技术研究、设计和生产的各类科研人员和工程技术人员能更深入了解 PIIID 技术及其应用,促进 PIIID 技术的不断发展、拓展 PIIID 工业应用范围,提高我国机械制造业的总体水平。由于 PIIID 技术涉及多门学科与多种技术,而编者的水平又有限,在本书编写过程中难免会有缺点和错误,敬请读者批评指正。

编 者

2011 年 3 月

# 目 录

<b>第1章 绪论</b> .....	1
1.1 离子注入技术 .....	1
1.1.1 离子注入技术的发展 .....	2
1.1.2 束线离子注入(IBII)的局限性 .....	3
1.2 等离子体浸泡式离子注入技术 .....	3
1.2.1 等离子体浸泡式离子注入技术原理 .....	3
1.2.2 等离子体浸泡式离子注入技术与离子渗氮技术的区别 .....	4
1.2.3 等离子体浸泡式离子注入技术与沉积(PIID)技术 .....	5
1.3 束线离子注入与等离子体浸泡式离子注入技术的比较 .....	5
1.3.1 PIII 与 IBII 技术的比较 .....	5
1.3.2 两种离子注入技术要素的比较 .....	7
1.3.3 IBII 和 PIII 各自的优势及应用领域 .....	10
1.4 等离子体浸泡式离子注入与沉积技术研究现状 .....	11
1.4.1 PIII 过程鞘层动力学计算机理论数值模拟技术 .....	11
1.4.2 脉冲宽度可调、大面积、强流阴极弧金属等离子体源 .....	11
1.4.3 高电压下慢速旋转油冷靶台与组合夹具 .....	12
1.4.4 减少、抑制靶的二次电子发射 .....	13
1.4.5 大功率固态电路脉冲调制器技术 .....	14
1.4.6 PIID 内表面处理技术 .....	15
1.4.7 PIID 批量、复合处理技术 .....	16
参考文献 .....	17
<b>第2章 PIII 理论基础与等离子体诊断测量</b> .....	20
2.1 真空与气体分子运动论基本概念 .....	20
2.1.1 真空 .....	20
2.1.2 气体分子运动论基本概念 .....	21
2.2 等离子体 .....	25
2.2.1 气体放电与等离子体 .....	25

2.2.2 等离子体基本方程 .....	29
2.2.3 平衡态性质 .....	32
2.2.4 等离子体动力学 .....	36
2.3 鞘层 .....	44
2.3.1 基本概念与理论方程 .....	44
2.3.2 Bohm 鞘层判据 .....	45
2.3.3 离子阵鞘层 .....	47
2.3.4 正离子阵鞘层的形成 .....	48
2.3.5 动态鞘层的扩展 .....	48
2.4 高能离子与材料的相互作用 .....	51
2.4.1 离子射程 .....	51
2.4.2 浓度分布 .....	57
2.4.3 沟道效应 .....	60
2.4.4 辐射损伤 .....	61
2.4.5 辐射增强扩散 .....	62
2.4.6 溅射 .....	63
2.4.7 离子注入表面强化作用机制 .....	64
2.5 等离子体及鞘层的诊断与参数测量 .....	66
2.5.1 等离子体诊断与参数测量 .....	66
2.5.2 鞘层扩展诊断 .....	79
参考文献 .....	81
<b>第3章 等离子体浸泡式离子注入与沉积设备 .....</b>	<b>85</b>
3.1 PIID 设备总体结构 .....	85
3.2 真空处理室 .....	87
3.2.1 真空处理室几何形状与尺寸 .....	88
3.2.2 真空处理室材料 .....	90
3.2.3 处理室本底真空度 .....	91
3.2.4 多极会切磁场位形 .....	91
3.2.5 电磁辐射与软 X 射线防护 .....	93
3.2.6 处理室内衬与高压瓷绝缘柱(套)屏蔽 .....	94
3.2.7 真空处理室大门 .....	95
3.2.8 接口 .....	95
3.3 高真空抽气系统 .....	95
3.3.1 真空泵组的选择 .....	95

3.3.2 高真空抽气泵的抽速和泵组配置 .....	96
3.3.3 真空处理室的气体流量 .....	98
3.3.4 供气系统 .....	98
3.4 高压靶台及组合夹具 .....	98
3.5 等离子体源 .....	100
3.5.1 热阴极放电 .....	100
3.5.2 高压脉冲辉光放电 .....	101
3.5.3 电容耦合 RF 放电 .....	103
3.5.4 电感耦合 RF 放电 .....	105
3.5.5 微波放电 .....	107
3.5.6 间接气体等离子体源 .....	110
3.5.7 阴极弧金属等离子体源 .....	111
3.5.8 其他等离子体源 .....	114
3.6 大功率高压脉冲电源 .....	114
3.6.1 脉冲调制器的主要技术指标 .....	115
3.6.2 脉冲调制器输出的平均功率 .....	117
3.6.3 脉冲调制器阻抗 .....	117
3.6.4 开关装置 .....	118
3.6.5 脉冲调制器控制方式 .....	118
3.6.6 高压脉冲调制器类型 .....	119
3.6.7 脉冲变压器 .....	124
3.6.8 PIIID 系统过程诊断和控制 .....	124
3.7 PIIID 设备安全与防护 .....	125
3.7.1 电气安全 .....	125
3.7.2 可靠接地 .....	126
3.7.3 PIIID 设备安全自锁 .....	127
3.7.4 电磁辐射安全 .....	127
3.7.5 真空处理室安全 .....	127
3.7.6 真空处理室维修安全 .....	128
3.7.7 压缩气体容器 .....	128
3.7.8 化学药品的安全使用 .....	128
参考文献 .....	129
<b>第4章 PIII 过程的计算机数值模拟 .....</b>	<b>132</b>
4.1 理论模型 .....	133

4.1.1 郎谬尔动态鞘层模型 .....	133
4.1.2 流体模型.....	134
4.1.3 Particle-in-cell 模型 .....	138
4.2 典型零部件 PIII 过程的数值模拟 .....	141
4.2.1 多个轴承滚珠的 PIII 处理过程 .....	141
4.2.2 轴承内外套圈 PIII 过程的数值模拟 .....	149
4.3 基于脉冲高压辉光放电的轴承外圈滚道 PIII 批量处理的 数值模拟 .....	170
4.4 典型零部件 PIII 表面处理工艺参数的选择 .....	173
4.4.1 高压脉冲幅值的选择 .....	173
4.4.2 等离子体密度的选择 .....	174
4.4.3 脉冲电压宽度的选择 .....	174
4.4.4 被处理零件合理摆放位置 .....	175
参考文献 .....	175
<b>第5章 PIID 表面处理工艺及应用 .....</b>	<b>178</b>
5.1 PIID 表面处理工艺 .....	178
5.1.1 离子注入工艺 .....	179
5.1.2 薄膜制备工艺 .....	188
5.1.3 PIID 复合处理工艺及应用 .....	200
5.2 聚合物的 PIID 表面改性 .....	216
5.3 机械零件的 PIID 批量处理工艺 .....	218
5.3.1 平面形状零件的 PIID 批量处理工艺及应用 .....	219
5.3.2 圆柱形零件的 PIID 批量处理工艺及应用 .....	219
5.3.3 零件内表面的 PIID 批量处理工艺及应用 .....	220
5.3.4 球形零件的 PIID 批量处理工艺及应用 .....	220
5.4 改性层表面分析与表面检测 .....	221
参考文献 .....	225
<b>结束语 等离子体浸泡式离子注入与沉积(PIID)技术前景展望 .....</b>	<b>229</b>
<b>附录 1 主要英文缩写 .....</b>	<b>231</b>
<b>附录 2 主要物理常数 .....</b>	<b>234</b>
<b>附录 3 公式 .....</b>	<b>235</b>
<b>附录 4 单位换算表 .....</b>	<b>238</b>

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	.....	1
1.1	Ion implantation technique	.....	1
1.1.1	Development of ion implantation technique	.....	2
1.1.2	Limits of ion beam implantation (IBII) technique	.....	3
1.2	Plasma immersion ion implantation technique	.....	3
1.2.1	Principle of plasma immersion ion implantation (PIII)	.....	3
1.2.2	Difference of plasma immersion ion implantation and ion nitriding	.....	4
1.2.3	Plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID) technique	.....	5
1.3	Comparison of Ion beam implantation and plasma immersion ion implantation	.....	5
1.3.1	Implantation process	.....	5
1.3.2	Important implantation parameters	.....	7
1.3.3	Commercial applications of IBII and PIII technique	.....	10
1.4	Present status of plasma immersion ion implantation and deposition techniques	.....	11
1.4.1	Numerical simulation of PIII process sheath dynamics	.....	11
1.4.2	Cathodic arc metal plasma sources	.....	11
1.4.3	High voltage fixture	.....	12
1.4.4	Reduction and suppression of secondary electron emission	.....	13
1.4.5	High voltage pulse modulator	.....	14
1.4.6	Inner surface ion implantation	.....	15
1.4.7	Complex and batch treatment	.....	16
	References	.....	17
<b>2</b>	<b>PIII theoretical background and plasma diagnostics</b>	.....	20
2.1	Basic concepts of vacuum and gas molecular dynamics	.....	20
2.1.1	Vacuum	.....	20

2.1.2	Gas molecular dynamics .....	21
<b>2.2</b>	<b>Plasma .....</b>	<b>25</b>
2.2.1	Glow discharge and plasma .....	25
2.2.2	Basic plasma equations .....	29
2.2.3	Plasma properties in equilibrium state .....	32
2.2.4	Plasma dynamics .....	36
<b>2.3</b>	<b>Sheath .....</b>	<b>44</b>
2.3.1	Basic concepts and theoretical equations .....	44
2.3.2	Bohm sheath criterion .....	45
2.3.3	Ion matrix sheath .....	47
2.3.4	Formation of ion matrix sheaths .....	48
2.3.5	Evolvement of the ion sheaths .....	48
<b>2.4</b>	<b>Ion-substrate interaction .....</b>	<b>51</b>
2.4.1	Ion range .....	51
2.4.2	Concentration distribution .....	57
2.4.3	Channel effect .....	60
2.4.4	Radiation damage .....	61
2.4.5	Radiation-enhanced diffusion .....	62
2.4.6	Sputtering .....	63
2.4.7	Surface strengthening mechanism .....	64
<b>2.5</b>	<b>Plasma diagnostics and sheath parameters measurement .....</b>	<b>66</b>
2.5.1	Plasma diagnostics .....	66
2.5.2	Sheath parameters measurement .....	79
References .....	81	
<b>3</b>	<b>Plasma immersion ion implantation and deposition facility .....</b>	<b>85</b>
<b>3.1</b>	<b>Structure of the PIIID facility .....</b>	<b>85</b>
<b>3.2</b>	<b>Vacuum Chamber .....</b>	<b>87</b>
3.2.1	Geometrical shape and dimension .....	88
3.2.2	Materials .....	90
3.2.3	Base pressure .....	91
3.2.4	Multipole magnetic fields .....	91
3.2.5	Electromagnetic radiation and X-ray shielding .....	93
3.2.6	Inner shielding plates of the chamber .....	94
3.2.7	Door of the chamber .....	95

3.2.8	Interfaces .....	95
3.3	Pumping system .....	95
3.3.1	Selection of vacuum pumps .....	95
3.3.2	Determination of pumping speed and types of high-vacuum pumps .....	96
3.3.3	Determination of hith-vacuum gas throughput .....	98
3.3.4	Gas feeding system .....	98
3.4	High voltage fixture .....	98
3.5	Plasma sources .....	100
3.5.1	Thermionic discharges .....	100
3.5.2	Pulsed high-voltage glow discharges .....	101
3.5.3	Capacitor coupled RF discharges .....	103
3.5.4	Inductor coupled RF discharges .....	105
3.5.5	Microwave discharges .....	107
3.5.6	Remote gas plasma sources .....	110
3.5.7	Cathodic arc metal plasma sources .....	111
3.5.8	Other plasma sources .....	114
3.6	High voltage pluse modulators .....	114
3.6.1	Technical specifications .....	115
3.6.2	Average power .....	117
3.6.3	Impedance .....	117
3.6.4	Switches .....	118
3.6.5	Control way .....	118
3.6.6	Types .....	119
3.6.7	Pulse transformer .....	124
3.6.8	Diagnostics and control of PIIID system process .....	124
3.7	Safety and protection of PIIID facility .....	125
3.7.1	Electronic safety .....	125
3.7.2	Safety grounding protection .....	126
3.7.3	Safety locking .....	127
3.7.4	Radiation shielding .....	127
3.7.5	Vacuum chamber safety .....	127
3.7.6	Maintenance safety .....	128
3.7.7	Gas bottles .....	128
3.7.8	Chemicals .....	128

References .....	129
<b>4 Numerical simulation of PIII process .....</b>	<b>132</b>
4. 1 Theoretical models .....	133
4. 1. 1 Longmuir collision-free sheath dynamics model .....	133
4. 1. 2 Fluid model .....	134
4. 1. 3 Particle-in-cell model .....	138
4. 2 PIII process numerical simulation of typical components .....	141
4. 2. 1 PIII process numerical simulation of a number of balls .....	141
4. 2. 2 PIII process numerical simulation of inner and outer rings of bearings .....	149
4. 3 PIII batch processing of outer rings by means of high-voltage pulse glow discharge .....	170
4. 4 Parameters selection of typical components PIII processing .....	173
4. 4. 1 Pulse voltage magnitude .....	173
4. 4. 2 Plasma density .....	174
4. 4. 3 Pulse voltage duration .....	174
4. 4. 4 Suitable positions of treated components .....	175
References .....	175
<b>5 PIIID surface processing techniques and their applications .....</b>	<b>178</b>
5. 1 PIIID surface processing techniques .....	178
5. 1. 1 Ion implantation techniques .....	179
5. 1. 2 Coating techniques .....	188
5. 1. 3 PIIID complex processing techniques and their applications .....	200
5. 2 PIIID surface modifications of polymers .....	216
5. 3 PIIID batch processing techniques of mechanical components .....	218
5. 3. 1 Planar components .....	219
5. 3. 2 Cylinders .....	219
5. 3. 3 Inner surfaces .....	220
5. 3. 4 Balls .....	220
5. 4 Surface analyses and tests of treated components .....	221
References .....	225
<b>Conclusion: Prospect of the plasma immersion ion implantation (PIIID) technique .....</b>	<b>229</b>
<b>Appendix 1 English abbreviations .....</b>	<b>231</b>