

张通和 吴瑜光 著

离子束材料改性科学和应用



科学出版社

415324

离子束材料改性科学和应用

张通和 吴瑜光 著

科学出版社

1999

序 言

离子束材料改性技术的研究和推广已取得了巨大成就。标志之一是离子注入半导体掺杂已成为超大规模集成电路微细加工的关键工艺，并出现了 80 年代集成电路产业腾飞的时代。离子束材料改性技术经过近 20 年的研究和实践，目前已有了非常好的发展势头。无论在学术上还是在应用上均取得了显著成效，它逐渐成为多学科相互渗透和交叉发展的边缘学科。所涉及的主要学科包括固体物理、半导体物理、材料物理、核物理、摩擦学、物理化学和等离子体物理等。它为这些学科的发展提供了新的实验方法和实验技术；其研究成果极大地丰富了这些学科的内容并使这些学科的发展进入深的层次和新的领域。

离子束材料改性技术属于应用科学，实用化始终是它的发展动力和目的。它的主要研究课题总是和产业部门的实际需要息息相关。它在许多精密、关键、高附加值的加工模具和机械零件的生产中得到了广泛应用。许多国家已将它用于军事装备的建设上，如改善涡轮机主轴承、精密轴承、齿轮、冷冻机阀门和活塞的性能。离子注入改进人工关节在医学上的应用是另一个典型例子，仅美国每年用这种技术就处理十万只人工关节。

本书的主要目的是向读者介绍蓬勃发展的离子束材料改性新技术、新的研究成果和发展方向。但是这项技术的发展所涉及面广，而作者的水平又有限，难免会有缺点和错误，敬请读者批评指正。参加本书编写工作的还有张英存和张文胜等。

张通和 吴瑜光

目 录

第一章 先进的离子束加工技术	1
1.1 离子束技术种类和发展概况	1
1.2 离子束加工的特点	15
1.3 离子束工程学的研究对象	17
1.4 离子束技术在材料科学研究中的重要地位	20
1.5 离子束加工的经济效益	22
1.6 离子束材料改性所取得的最新成果	26
1.7 离子注入工业化发展趋势	30
第二章 离子注入和离子束加工中相关的物理问题	36
2.1 离子注入和离子束加工分类	36
2.2 离子束与材料表面相互作用的特殊物理问题	38
2.3 离子注入晶格原子位移率	47
2.4 碰撞级联体温升	52
2.5 注入过程中基体的平均温升和对注入元素分布的影响	54
第三章 大规模集成电路 (VLSI) 离子注入浅结和快速退火	58
3.1 集成电路离子注入浅结工艺	58
3.2 白光退火设备和特性	67
3.3 瞬态退火中晶格结构恢复的沟道分析	70
3.4 晶格结构电子显微镜分析	72
3.5 注入和快速热退火 (RTA) 引起晶格应力的变化	76
3.6 RTA 退火后 PN 结扩展电阻和载流子浓度分布测量	81
3.7 快速退火与瞬态增强扩散	87
3.8 缺陷和应力对 PN 结漏电的影响	98
第四章 硅和 GaAs 集成电路中离子束微细加工技术	102
4.1 离子注入在集成电路中的关键技术	102
4.2 离子注入 BiCMOS 电路	106

4.3	离子掺杂在砷化镓电路中的微细加工技术	110
4.4	离子注入 GaAs 集成电路隔离技术	118
4.5	适合现代 VLSI 和 ULSI 电路制造的离子注入机	121
第五章	高能离子注入	129
5.1	高能离子注入的射程和分布	130
5.2	高能离子注入的损伤和退火	138
5.3	抑制和消除二次缺陷的方法	150
5.4	高能离子注入硅应力的控制	151
5.5	高能磷离子注入硅表面高阻层的控制和消除	154
5.6	高能离子注入分形	158
5.7	高能离子注入的应用	160
第六章	离子注入合成硅化物	174
6.1	金属硅化物的发展概况	174
6.2	金属硅化物的性质	174
6.3	硅化物相图	178
6.4	硅化物生长动力学	182
6.5	离子注入埋层硅化物的合成	190
6.6	离子束合成硅化物的结构	202
6.7	硅化物生长动力学	209
6.8	硅化钴埋层	220
6.9	硅化钴的应用	236
6.10	金属离子注入薄层硅化物的合成	238
第七章	离子束表面摩擦磨损工程	246
7.1	磨损机理	247
7.2	离子注入改善表面摩擦特性的原理	255
7.3	离子束金属表面强化规则	258
7.4	离子注入表面摩擦特性	268
7.5	离子注入工业应用	290
第八章	离子注入热原子化学效应、表面抗腐蚀和抗氧化特性	311
8.1	离子注入系统的热原子化学概念	311
8.2	离子束材料改性中热原子化学效应	312

8.3	离子注入硅 SOI 结构的形成	316
8.4	离子注入表面抗氧化特性	320
8.5	离子注入和离子束加工改善金属抗腐蚀特性	324
8.6	离子注入金属材料抗腐蚀的实验结果	326
8.7	腐蚀的测量	331
8.8	MEVVA 源金属单离子和双离子注入 H13 钢耐腐蚀性能	335
8.9	磁过滤 MEVVA 弧源沉积和注入改善 H13 钢腐蚀性能	340
8.10	金属离子注入材料表面的电催化性能	341
第九章	离子注入在医疗上的研究和应用	346
9.1	离子注入钛合金人造假肢	347
9.2	N 离子注入钛合金抗磨损特性	353
9.3	氧、氮、碳和硼离子注入钛合金抗磨损特性	357
9.4	离子注入在医疗上的应用	362
9.5	离子注入改善高分子聚合物 (PMMA) 与钛合金的对磨特性	363
9.6	离子注入生物材料抗腐蚀特性	367
9.7	离子注入改善 Co-Cr 合金和不锈钢与 PMMA 对磨特性	370
9.8	离子束加工人体植入体表面改性	373
第十章	离子注入陶瓷表面改性	384
10.1	离子注入陶瓷材料改性特点	385
10.2	离子注入 Al_2O_3 的 SiC 辐射损伤	393
10.3	离子注入陶瓷和氧化物结构变化的判据	399
10.4	离子注入陶瓷退火特性	410
10.5	$\alpha-Al_2O_3$ 中注入杂质对退火特性的影响	417
10.6	退火气氛对退火特性的影响	421
10.7	离子注入 $\alpha-Al_2O_3$ 电荷态的变化	425
10.8	SiC 和 Si_3N_4 的退火特性	430
10.9	离子注入陶瓷的机械特性	433
10.10	离子注入陶瓷抗磨损特性	454
10.11	摩擦对自润滑的选配	457
10.12	离子注入 WC-Co 合金特性	458
10.13	离子注入陶瓷表面导电特性	461
第十一章	离子注入高分子聚合物	466

11.1	离子注入高分子聚合物发展概况	466
11.2	离子束改性的聚合物种类	467
11.3	离子注入过程中的原子发射	468
11.4	聚合物化学配比的变化	476
11.5	离子束的聚合效应	479
11.6	离子辐照下分子交联和降解	484
11.7	聚合物的溶解度	495
11.8	离子辐照聚合物的电特性	502
11.9	离子注入聚合物光学特性的变化	517
11.10	离子注入聚合物结构变化	522
11.11	离子注入聚合物表面改性	530
11.12	离子注入在微电子学上的应用	538
11.13	离子注入在未来的分子电子学中的作用	547

第一章 先进的离子束加工技术

在离子束加工的特点和先进性方面,必须看到它是不断发展和完善的技术。它的应用范围非常广泛,加工的对象种类繁多而又千变万化,几乎包括整个材料科学的研究对象。这项技术的不断发展和完善,推动了材料科学发展。在基础学科的研究上取得了许多新成果,在国民经济和国防上具有巨大的经济效益。所有这些都说明了离子束加工技术是先进的高新技术。

1.1 离子束技术种类和发展概况

自60年代以来首先发展起来了半导体器件和集成电路的精细掺杂工艺,形成了微细加工技术,推动集成电路发展到超大规模和高速化的阶段。促使红外器件、发光元件和微波管实现大规模阵列集成化,出现了今天电子工业革命^[1~3]。

70年代中期发展起来的离子束材料改性,由于开发了强束流氮离子注入技术,80年代中期开始走向一定规模的工业生产阶段^[4~6]。80年代初离子束混合的出现,对离子束冶金学的发展做出了贡献,研究了几十种亚稳态合金相的制备,制备出几十种金属玻璃,并提出相应的模型^[7~10]。80年代中期金属蒸发真空弧离子源(MEVVA)和其他金属离子源的问世,为离子束材料改性提供了强金属离子束。这在基础研究和工业上都提供了更先进的工具,并且在实际应用上也取得了重要的进展^[11~15]。与此同时,为克服注入层浅的问题,开始研究离子束辅助沉积技术(IBAD),又称离子束增强沉积技术(IBED)。实践表明这种技术在制备厚而硬的表面改性层独具特色^[15~17]。离子束增强沉积和全方位离子注入在实际应用上也都具有重要价值。

离子束技术新的开拓,必然会加速离子束材料改性领域的飞

速发展。

1.1.1 精细的离子束掺杂技术

离子注入是指从离子源中引出的离子经过加速管加速电位的加速使离子获得很高的能量,而后进入磁分析器使离子纯化,分析后的离子可再加速以提高离子的能量,再经过两维偏转扫描器使离子束均匀的注入到材料表面,用电荷积分仪可精确的测量注入离子的数量,调节注入离子的能量可精确的控制离子的注入深度。

离子注入的早期加工技术领域主要是半导体硅和砷化镓等半导体材料的表面精细掺杂。由上述可知,同常规扩散掺杂相比,这种技术可精确的控制掺杂量和掺杂深度,故将它称之为精细掺杂技术,见图1.1所示。因此这种技术对大规模集成电路和高频器件的发展起到了非常重要的推动作用。为了实现注入离子的纯净化,离子束要通过磁分离器,利用它可将不需要的杂质分离

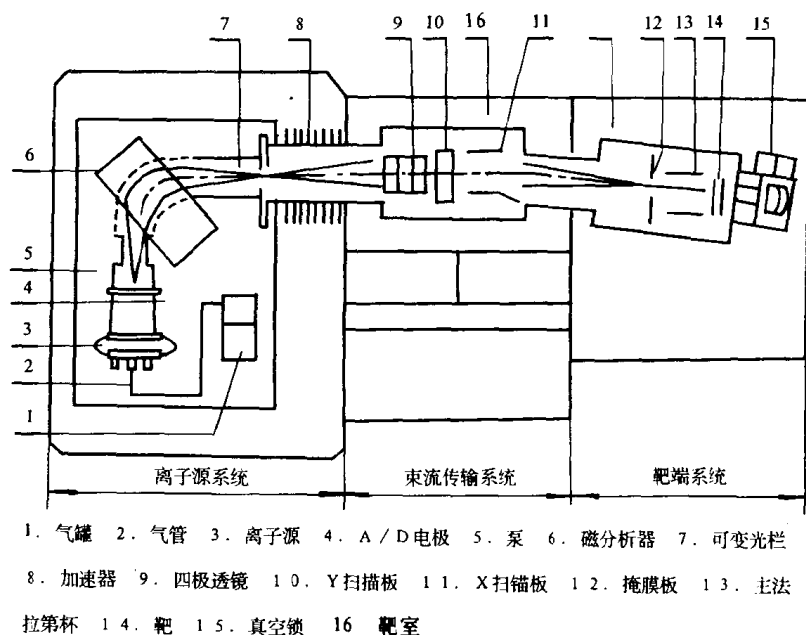


图1.1 精密的离子掺杂原理图

掉,使注入元素纯化率达到99%以上^[18]。

在集成电路和红外阵列掺杂中,需要大面积均匀掺杂。为此将分离后的离子束利用偏转扫描系统使其沿两个垂直方向扫描。在一个方向上低频扫描(每秒几次),另一个方向上快扫描(每秒几千到几万次)。经过扫描后,注入到20.32 cm硅片上,掺杂量的均匀性可小于1%,注入批次重复性也小于1%^[19]。

依靠离子注入精确可控的掺杂,实现了精细掺杂的两个突破:掺杂结深小于 $1\mu\text{m}$,称为亚微米掺杂;掺杂的浓度低到 $5\times 10^{15}/\text{cm}^3\sim 1\times 10^{16}/\text{cm}^3$ 的数量,也即是刚刚补偿掉硅本征载流子浓度,这在MOS电路中调整阈值是非常成功的。由于这些特点而使集成电路功耗大幅度下降,集成规模迅速增大。可以说这种技术成了大规模集成电路微细加工的支柱技术之一^[19]。

这种高超技术是常规扩散掺杂工艺无法比拟的。利用这种微细加工技术不但推动了集成电路的发展,也推动了红外阵列、发光阵列和大功率微波阵列的发展。精细的离子注入技术形成了微细加工工程。这项新技术的出现推动了整个电子工业的全面发展,使电子工业很快成为钢铁、汽车、化工等五大产业之一。可见新技术的发展推动了生产力的发展。

1.1.2 强束流氮离子注入

与半导体离子掺杂相比较,离子束材料改性则有明显差别:半导体掺杂量能够达到硅原子量的万分之一到十万分之一则足以形成特性优良的PN结,而离子束材料改性要使注入量达到百分之几到百分之几十才能引起材料表面改性,后者所要求的注入量比前者大100~1 000倍,因此用先前的离子注入机注入则显得离子束流太弱而不能胜任。再一个差别是半导体加工对象是以克来计算,一个大硅片也仅为几十克,而材料改性则以千克为单位,有时要处理成吨重的工件,这样用于半导体精细掺杂离子注入机显得无能为力。

为了材料改性的需要,英国哈威尔原子能研究中心的Free-

man 教授等人研制出强束流氮离子注入机,束流强度可达 50mA。不再采用质量分离器,因为通入离子源气体为高纯氮,所以引出的离子也是高纯的氮离子束,而不需进行质量分析。引出束流是多条束构成的大面积束,又称宽束离子束源。束流直径可达到 1m,省略了偏转扫描系统。这种注入机的特点是束流强度比前者大 100~1 000 倍,从单束注入到多束注入。由于设备简单,所以可以实现多个离子源多方位注入,而注入机的靶室可以做得很大,见图1.2 所示。在英国哈威尔原子能研究中心制备的工业用离子注入机靶室直径可达2.5 m,长度为 5m^[20~22]。

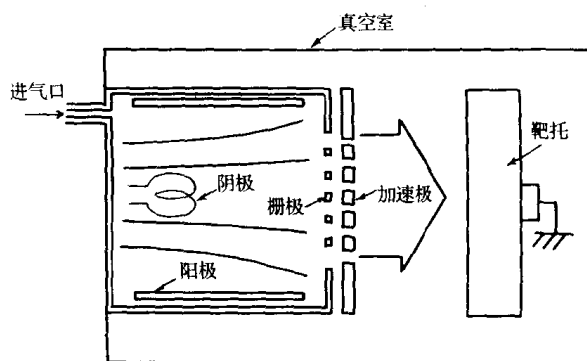


图1.2 强束流氮离子注入

由于氮离子注入技术的发展,因此很快使氮离子注入实现了工业化。几百种成功的工具和工件投入生产使用,几十个氮离子注入中心在世界各地相继建成,愿为各国服务^[23~25]。

1.1.3 离子束混合和反冲注入

离子束混合过程是先在洁净的基体材料表面镀上一层薄膜(厚度约几百埃),然后用几百 keV 的惰性气体(如 Ar、Kr 或 Xe 等)轰击,选用轰击离子的种类和能量 E 要与膜厚 d 相匹配,以使注入离子的能量淀积峰值位于界面附近。具体办法是使

注入离子的射程 R_p 与 d 相等。这样，在离子轰击下，薄膜和基体界面的原子间将发生级联碰撞和原子间辐射增强扩散，从而导致不同原子间的相互混合和渗透，形成新的化合物和合金相。

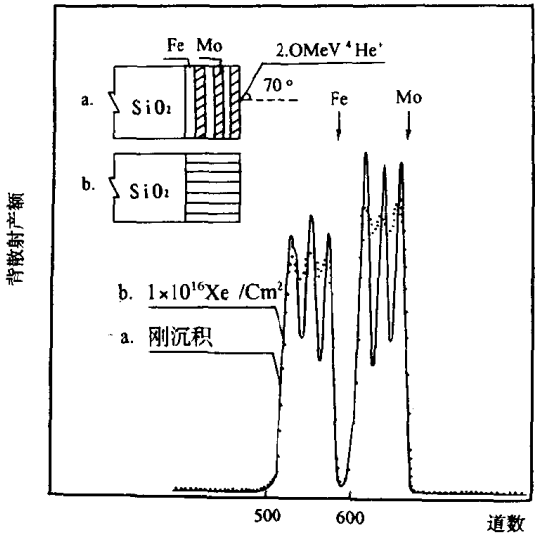


图1.3 多层膜离子束混合示意图

a. 刚沉积多层膜(实线)；b. He 离子轰击后(点线)。

为了实现多种元素的混合，往往需要采用多层膜混合，其方法是在基体上先交替的蒸发镀上两种膜，为了改变两种元素的成分比，则可用改变两种膜的厚度比来实现（见图1.3）。同离子注入相比，这种方法的好处在于轰击离子为气体，注入量仅用 $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ ，这比离子注入所用的注入量要小 10~20 倍。在改变注入到基体原子成分时，离子注入要受到注入过程中溅射效应的影响，如果注入离子在基体表面的溅射系数为 Y （即每入射一个离子所打出的靶原子数），注入的初级阶段随着注入量的增加注入原子浓度增大，当杂质浓度大到一定值之后，注入进去的数量将与溅射量相等，这时注入到基体中的体浓度达到饱和。从第二章的计算可以看出，即如果溅射系数 $Y = 5$ ，那么在

基体中最大注入离子浓度大约仅能达到 25%。溅射系数越大, 最大浓度越小。溅射系数很大时, 注入不可能得到很高的原子比, 然而离子束混合不受这种限制。由于它具有这种特性, 用它来研究合金相生成规律最为方便, 并已成为离子束冶金学研究的重要手段。到目前为止, 控制在低温下离子束混合所制备的金属玻璃种类比其他方法制备的种类要多^[23], 研究亚稳态合金相形成规律也给出了非常重要的研究成果^[24]。

1.1.4 强流金属离子注入

在离子束材料表面改性中, 虽然氮离子注入已取得了前述的丰硕成果, 但是由于 N 注入钢所形成的固溶强化的热稳定性差, 实验表明工件在 400~500℃ 高温下使用时, 氮会很快外扩散从而失去强化效果。因此氮离子注入超硬合金钢效果不明显, 这就限制了其应用范围。英国哈威尔原子能研究中心的 Dearnaley 教授曾多次提出强流金属离子源的迫切需要^[20]。

1985 年美国 I.G. Broun 教授发表了金属蒸发真空弧离子源 (MEVVA) 的研究结果^[11]。该源系强金属宽束离子源, 这项研究成果获得美国 1985 年 100 项研究成果奖。其结构和工作原理见图 1.4a 所示。用触发器触发阴极引起了阴极和阳极间弧光放电, 从而将阴极材料蒸发到放电室中, 被蒸发的原子在等离子放电过程中被电离而形成正离子, 等离子受磁场约束以减少离子在室壁上的损失。正离子通过阳极和多孔的引出极而形成宽的金属离子束, 再经加速电压加速而注入到靶子材料表面。为了得到多电荷离子束, 需要在阴极下方安放磁铁, 以增加等离子体中离子的电离机会, 见图 1.4b 所示。在图 1.5 上给出了该种设备的照片, 从图上可以看出, 引出的束为多条束, 引出极孔有数百个。

这种束流中多电荷离子占主要成分, 这可从表 1.1a (无磁场) 和表 1.1b (表左边为无磁场, 表右边为有磁场) 上看出, 主要的特点是引出金属离子种类多。表 1.1 上给出了常用的各种金

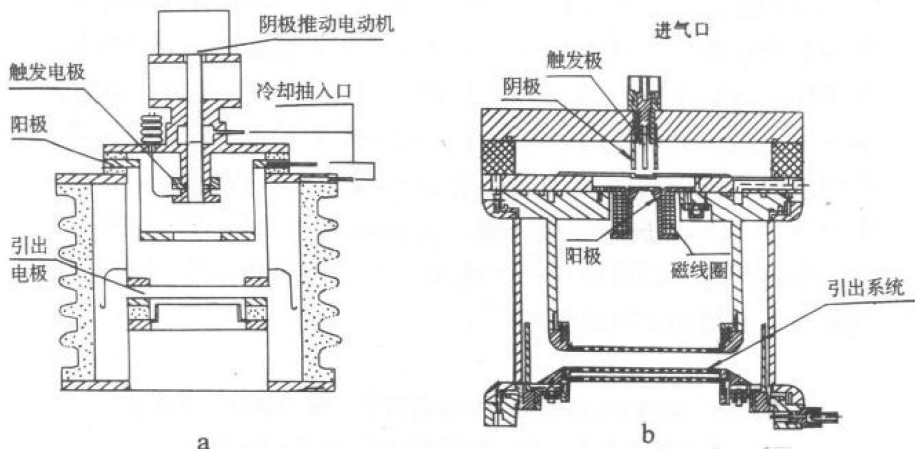


图1.4 金属蒸发真空弧离子源 (MEVVA) 的结构
a. 无磁场; b. 有磁场。

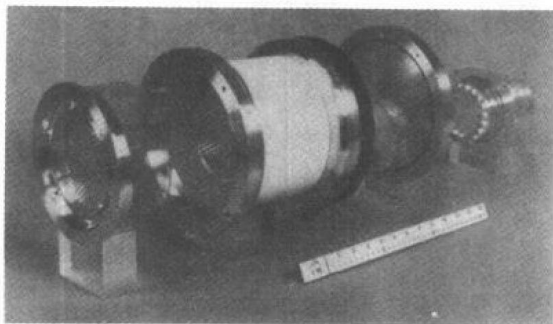


图1.5 金属蒸发真空弧离子源 (MEVVA) 结构的照片

属离子的电荷态，说明这种源可引出从低熔点到难熔金属离子，从一般金属到贵金属和稀土金属，同样可以引出导电的化合物离子团，还可引出碳离子，这对于金属强化是非常重要的元素。第二个特点是多电荷比例大，以双电荷比例为最大，而对于 Ir、Th 和 Ta 来说，三电荷比例超过了双电荷比例，这就是说可以

用低的电压获得高的离子能量。从表中也可以看出，离子源中加入合适的磁场可使电荷量明显增加。从图1.4可以看出这种源的第三个特点是源的结构简单。第四个特点是宽束，束斑大可加工大工件，可以在一个大靶内，使用二三个 MEVVA 源，以形成全方位注入，从而提高注入效率，正如强氮束流注入那样。第五个特点则是可以同时注入几种金属元素，从而研究合金生长规律^[15,26]，也可形成陶瓷硬化膜。这种源由于不用钨丝发射电子形成等离子体，而采用冷阴极结构，采用连续推进阴极的办法，使源的寿命得到了明显提高^[27]。

表1.1a MEVVA 源引出的多电荷离子，表中数字表示金属离子的电荷数， Q_a 表示未加磁场的平均电荷数

元素	Z	1+	2+	3+	4+	5+	6+	Q_a	元素	Z	1+	2+	3+	4+	5+	6+	Q_a
Li	3	100						1.0	La	57	1	76	23				2.2
Si	14	63	35	2				1.4	Ce	58	3	83	14				2.1
Ca	20	8	91	1				1.9	Pr	59	3	69	28				2.2
Sc	21	27	61	6				1.8	Nd	60		83	3	17			2.2
Mn	25	49	50	1				1.5	Sm	62	2	83	15				2.1
Zn	30	80	20					1.2	Gd	64	2	76	22				2.2
Ge	32	60	40					1.4	Dy	66	2	66	32				2.3
Sr	38	2	98					2.0	Ho	67	2	66	32				2.3
Y	39	5	62	33				2.3	Er	68	1	63	35				2.4
Zr	40	1	47	45				2.6	Tm	69	13	78	9				2.0
Pd	46	23	67	9	1			1.9	Yb	70	3	88	8				2.1
Cd	48	68	32					1.3	Ta	73	2	33	38	24	3		2.9
In	49	66	34					1.4	Ir	77	5	37	46	11	1		2.7
Sn	50	47	53					1.5	Au	79	14	75	11				2.0
Sb	51	100						1.0	Pb	82	36	64					1.6
Ba	56		100					2.0	Th	90		24	64	12			2.9

综合上述分析可以看出，这种源既可做为原子级冶金规律的

研究，又可以提供工业生产的应用。因此它具有离子束混合的特点又具有强束氮离子注入的特点，而尤为重要的是它还具有上述自身的特点。

1.1.5 工业用金属离子注入机

图1.6 为实验用金属离子注入机，在图1.6 上给出了美国贝克莱实验室工业用金属离子注入机，MEVVA 源引出的束斑直径为0.5m，引出电压为 50kV，最大脉冲束流可达到 7A。

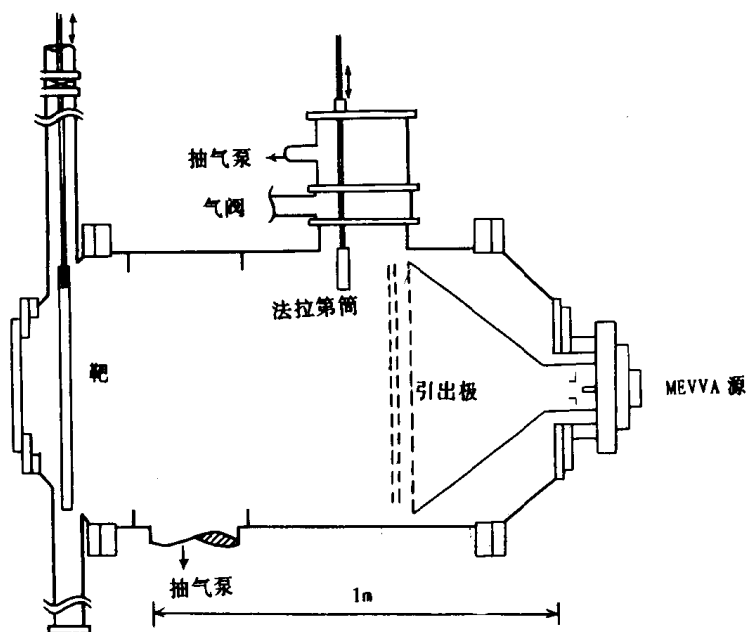


图1.6 美国贝克莱实验室工业用金属离子注入机

图1.7 上给出了北京师大的工业实验用金属离子注入机。图1.7a 为水平式金属离子注入机，第一个靶位束斑直径为 10cm，第二个为 15cm。注入时均可旋转。图1.7b 为倾斜式金属离子注入机，在靶上的束斑直径为 12cm 可旋转注入，也可注入小件样品。

表1.1b MEVVA 源引出的多电荷离子, 表中数字表示金属离子的电荷数。表左边和右边的数字分别表示未加磁场和加磁场后的电荷数, Qa 和 Qb 则分别表示未加磁场和加磁场后的平均电荷数

离子无磁场电荷数						有磁场电荷数							
	1+	2+	3+	4+	5+	Qa	1+	2+	3+	4+	5+	6+	Qb
C	96	4				1.0	29	58	13				1.8
Mg	51	49				1.5	5	95					1.9
Al	38	51	11			1.7	5	11	85				2.8
Ti	11	76	12	1		2.0	1	6	15	58	20		3.9
V	11	72	12	1		2.1	13	31	48	8			2.5
Cr	14	70	15	1		2.0	4	9	20	53	12	2	3.7
Fe	28	68	6			1.8	6	20	34	38	2		3.1
Co	34	59	7			1.8	5	46	47	2			2.5
Ni	43	50	7			1.6	1	9	19	32	27	12	3.5
Cu	28	53	18	1		1.9	10	22	32	32	4		3.0
Nb	3	40	39	16	2	2.7	—	6	11	29	51	3	4.3
Mo	7	30	40	20	3	2.8	—	10	19	32	27	12	4.1
Ag	13	61	25	1		1.9	7	23	37	30	3		3.0
Hf	7	26	48	18	1	2.8	1	5	11	39	41	3	4.2
W	1	17	35	35	12	3.4	1	5	16	39	32	7	4.2
Pt	12	70	18			2.1	1	16	34	46	3		3.3
Bi	89	11				1.1	7	27	57	9			2.7
U	20	40	32	8		2.3	1	20	32	28	16	3	3.5

图1.8 北京师大工业用金属离子注入机, 在不同的角度安置