

离子注入表面 优化技术

张通和 吴瑜光 编著

冶金工业出版社

离子注入表面优化技术

张通和 吴瑜光 编著

冶金工业出版社

(京) 新登字036号

内 容 提 要

本书共十三章，内容分四大部分。第一部分是基础理论：包括离子在固体中碰撞散射，射程分布，能量淀积，晶格损伤，溅射和热峰效应诸方面的理论及应用；第二部分是离子注入冶金学问题：包括离子辐射相变，离子注入金属化合物和金属间化合物的形成，离子注入表面硬化，抗磨损、抗腐蚀和抗氧化特性；第三部分是离子束混合，研究金属膜的合金和相变规律与应用；第四部分是离子注入与离子镀相结合制备表面合金。本书在论述基本理论的基础上，着重介绍了离子束冶金学在冶金工业、机械、医疗器械和化工等方面的应用，特别介绍了离子束材料改性方面应用的最新成果。

本书可供从事表面优化处理，离子束冶金和精密机器制造加工方面研究和生产的科技人员阅读，也可供大专院校教师、研究生和高年级本科生参考。

离子注入表面优化技术

张通利、吴瑜光 编著

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷33号)

新华书店总店科技发行所经销

河北省阜城县印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张13.25 字数348千字

1993年12月第一版 1993年12月第一次印刷

印数1~1000 册

ISBN 7-5024-1132-1

TG·155 定价16.60元

序

七十年代以来，离子束技术在半导体以外的材料特别是金属材料方面的应用日益受到重视。张通和同志在长期从事离子束材料改性和表面优化教学和科研工作的基础上，编写的“离子注入表面优化技术”这本书，在论述了离子束改性和表面优化的基础理论之后，介绍了离子束技术在应用研究方面的情况及成果。与国内已经出版的有关离子束专著比较，本书侧重于非半导体材料的离子束改性和表面优化的介绍，有其一定的特色。本书的出版，为从事离子束材料改性和表面优化研究与应用的广大读者带来方便，相信会受到欢迎。



一九九二年八月三日

前 言

离子束材料改性的研究已取得巨大的成就，特别是离子注入半导体掺杂技术，已成为超大规模集成电路制造技术的核心工艺之一。随着离子束技术的发展，曾出现过集成电路腾飞的八十年代，人们预测到2000年，离子束表面优化技术的发展也将进入腾飞的新时代，这种技术将对各工业部门高技术的发展起着重大作用。

离子注入非半导体材料改性的研究，主要目标是材料表面优化处理。与半导体离子注入相比较，材料表面优化技术需要大剂量、重离子和强束流注入。在这种条件下，不仅需要考虑到注入离子的射程分布和能量淀积分布，而且也需考虑离子的溅射、热峰效应、扩散效应、离子与薄膜相互作用（离子束混合、缝合和淀积等）和离子注入冶金学等理论和实践诸方面的问题。在本书中对上述诸方面的问题进行了论述。

作者多年来一直为研究生开设“固体中原子碰撞物理学”的课程。编写的教材参照了丹麦哥本哈根大学席格曼(P. Singmund)教授和英国萨尔夫特(Salford)大学卡特(G. Carter)教授为研究生授课的教材。在本书编写中一方面力图吸收他们严谨而明晰的理论分析，另一方面又广泛收集了国内外最新研究成果和作者的科学研究及教学经验。在本书定稿前，作者有幸在第14届固体中原子碰撞国际会议上(1991年)，与这两位教授进行了有益的讨论，无疑这对本书的修改定稿是极有益的。作者感谢卡特教授和席格曼教授的热情指导和帮助。

离子束材料改性在材料科学研究领域正方兴未艾地发展着，我国已有许多单位从事这方面的研究工作，有不少同志对这方面的问题有兴趣。但是目前离子注入材料表面优化方面的书还很少

见。为了满足从事这方面工作的同志的要求，为了适应当前离子束材料表面优化技术发展的需要，在授课教材的基础上，进行修改、补充，编辑成此书。参加本书部分编写工作的还有张英存和张文胜。

作者感谢中科院上海冶金研究所所长、学部委员邹世昌研究员和柳襄怀研究员的热情支持和帮助。

由于作者水平所限，书中难免有错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

张通和 吴瑜光

1992年8月

目 录

第一章 概 述	1
参考文献.....	3
第二章 离子注入发展概况 和 它的特点	4
2.1 什么是离子注入.....	4
2.2 离子注入的特点.....	5
2.3 离子注入设备简介.....	6
2.4 金属离子注入发展概况.....	26
2.5 离子注入现阶段存在的局限性和发展前景.....	29
参考文献.....	31
第三章 入射离子在固体中的碰撞 和 散射	33
3.1 原子间的相互作用.....	33
3.2 弹性散射和微分散射截面.....	35
3.3 散射角与散射截面.....	38
3.4 阻止本领.....	44
3.5 碰撞截面和原子反冲能的确定.....	52
参考文献.....	53
第四章 离子在固体中的射程和注入杂质浓度 分布	54
4.1 经典的散射理论.....	54
4.2 离子射程 (LSS理论)	55
4.3 离子的背散射.....	65
4.4 WHB 射程 计算法.....	66
4.5 多元靶中的射程.....	71
4.6 离子注入双层衬底的杂质分布.....	71
4.7 离子注入的横向分布.....	74
4.8 注入元素的分布.....	76
参考文献.....	79
第五章 线性碰撞和晶 格 损 伤理论	80

5.1 原子的反冲运动	80
5.2 高能离子辐射损伤	88
5.3 晶格畸变的分布	92
参考文献	98
第六章 溅射理论	100
6.1 溅射现象的一般分析	100
6.2 随机碰撞过程中的溅射	103
6.3 透射溅射系数	111
6.4 单晶表面原子发射图	113
6.5 溅射产额与入射离子能量的关系	116
6.6 溅射公式的修正	116
6.7 溅射效应对注入保留量和浓度分布的影响	117
参考文献	122
第七章 热峰 (Spike) 理论——非线性碰撞理论	124
7.1 问题的提出和实验证据	124
7.2 热峰的分类	126
7.3 热峰 (Spike) 效应方程的建立	130
7.4 潜热对热峰的影响	144
参考文献	146
第八章 离子束混合、相变和离子束缝合	147
8.1 离子束混合的实验和分析	147
8.2 离子混合中反冲注入量的计算	153
8.3 反冲原子分布的计算	154
8.4 离子束混合硅化物的形成	157
8.5 离子束引起原子混合和界面反应机制	159
8.6 亚稳态合金相或晶态平衡相的形成	164
8.7 离子束缝合	175
参考文献	192
第九章 离子注入辐射损伤和辐射金属相变	195
9.1 离子辐射损伤的几个基本概念	195
9.2 晶格辐射损伤与注量关系的实验	197
9.3 辐射损伤的理论分析	200

9.4	离子注入无序态与靶温的关系	202
9.5	无序层形成和外延生长的高分辨率电子显微镜观察	205
9.6	大束流注入下靶子的温升	209
9.7	辐照时材料中空位和间隙原子运动的理论分析	215
9.8	离子注入辐射相变	219
参考文献		229
第十章	离子注入退火中晶格恢复和增强扩散	232
10.1	离子注入退火动力学	233
10.2	离子注入固相外延模型	235
10.3	金属辐射损伤退火	240
10.4	离子注入金属的扩散	248
10.5	离子辐照增强扩散效应	253
10.6	离子注入中溅射、扩散、化合和合金化对注入元素分布的影响及剖面分布的计算	262
参考文献		267
第十一章	离子注入合金相和金属间化合物的形成	270
11.1	离子束辐照下合金相的稳定性	270
11.2	离子注入析出相的形成	274
11.3	离子注入亚稳态固溶体合金相形成	281
11.4	离子注入金属间化合物和合金相	288
参考文献		306
第十二章	离子注入表面改性机理	308
12.1	离子注入强化机理	308
12.2	离子注入金属强化规则	312
12.3	离子注入硬化增强实验	316
12.4	离子注入改善摩擦磨损特性	328
12.5	离子注入的摩擦特性	332
12.6	离子注入抗磨损实验	336
12.7	离子注入抗疲劳特性	341
12.8	离子注入金属化学效应	349
参考文献		352
第十三章	离子注入和离子镀	355

13.1	离子镀层的特点及应用·····	355
13.2	离子镀原理·····	361
13.3	几种常用的离子镀设备·····	366
13.4	从冶金学角度研究生成膜的品质·····	381
13.5	离子束混合离子镀界面缓冲层的形成·····	388
参考文献·····		390
附录 1 离子注入铁的射程参数 ·····		391
附录 2 离子注入铝的射程参数 ·····		405

第一章 概 述

本书主要讲述离子注入金属表面后，表面层物理、化学和冶金特性的变化。经过十多年的研究和实践，离子注入已发展成为一门表面优化处理新技术。应用表面优化处理技术能使200余种工具、磨具和工件提高抗磨损和抗腐蚀寿命。用此种技术处理工件其尺寸不发生变化，因此它特别适用于精密机械加工。国外已将此技术广泛用于军事工业、机械加工业以及轻工、纺织、医疗器械和航天等工业^(1, 2)。

离子注入是将注入元素电离后加速到高能打入金属中的技术，因此用它来研究冶金方面的规律极为方便⁽¹⁾。一些研究成果表明，这种技术突破了传统冶金学的规律，许多很难互溶的金属形成了新的合金相。使有关合金相、金属间化合物、固溶体、生成熵和焓的研究获得了新的结果^(3~6)。

离子注入技术在半导体掺杂上曾经取得过很大的成果。它还应用在几十种半导体器件、半导体组件、大规模和超大规模集成电路的研制和生产中。离子注入促进了微细加工技术的发展，结果使集成电路发展成为超大规模集成电路。

同半导体离子注入相比，金属的组织结构和成分复杂，注入离子种类繁多，因此金属离子注入具有其特殊性，只有很好地解决这些特殊问题才可能将离子注入更广泛地应用于金属材料表面改性。为此本书将讲述如下四个方面的问题。

1. 注入离子到固体中的一般行为

这个问题包括：注入元素在金属中的浓度分布；注入过程中晶格辐射损伤和原子位移；注入时表面原子的溅射效应；注入过程中的热效应和辐射增强扩散。

2. 金属离子注入中的特殊物理问题

由于金属材料种类繁多，结构复杂，形状各异，不同金属材料性质差异又大，因此为适应金属表面优化处理的需要，则要解决一些特殊物理问题。这些问题包括：高注量注入溅射和温升；高注量注入溅射腐蚀；注入过程中的优先溅射；高注量注入时注入元素浓度分布的修正；复杂形状的注入技术，包括倾斜注入，转动注入和柱体注入以及注入后溅射影响和注入元素浓度分布的修正。只有对上述物理问题有较清楚的了解，找出各量之间的关系，才能理解离子辐射引起的相变和结构变化，为研究离子注入金属抗磨损、抗疲劳和耐腐蚀提供理论基础。

3. 离子注入冶金学方面的研究^[3-6]

这方面的研究包括：离子注入抗磨损、抗腐蚀、抗疲劳和抗氧化研究；离子注入工具和机械加工工件方面的应用前景；离子注入对冶金过程合金相形成规律研究，包括离子注入金属的置换、固溶体结构变化、相变及对生成焓和熵的影响等。

4. 离子束技术新的发展方向

半导体离子注入的设备复杂，技术上要求高，将它用于金属离子注入则效率很低。因此为适合金属离子注入要求，近年来人们努力探索新途径。解决的办法有两个方面：一是获得纯净的强金属离子束；二是将制膜技术与离子束技术相结合，包括离子束混合，离子束增强薄膜沉积和离子镀技术等。

(1) 离子束混合。为使两种以上的金属形成新的合金相，首先将这些金属交替地蒸发到金属表面上，然后用离子束轰击，由于离子在金属中的碰撞混合和辐射增强扩散效应而使不同金属形成合金相，从而达到冶金的目的。这种技术已经在工业上得到了应用。

(2) 强束流脉冲注入^[7-8]。这项新技术是八十年代初发展起来的，强脉冲离子源可提供 $(1\sim 50\text{A})/\text{脉冲}$ 的强束流，可引出数十种金属离子流。这种方法引出的离子纯度高，注入过程不需要加质量分析器，从而大大简化了设备。实验结果表明，脉冲注入特性与常规注入引起金相变化和结构变化相似，而注入效率可

提高几倍,具有诱人的应用前景。

(3) 离子束辅助增强淀积装置^[9]。该设备是由一台离子注入设备和一台蒸发设备相结合的装置,共用一个靶室,工作时一边蒸发一边注入,两个过程同时进行。蒸发到靶子上的薄膜受到离子束轰击而与靶子材料形成合金,因此边蒸发边注入同时可形成合金层,且可得到较厚的合金层。

(4) 离子镀和离子团淀积设备^[10]。该设备是通过蒸发出的原子团或电弧放电形成的带电金属原子团进入等离子体区电离或用电子束轰击等离子体放电空间,使中性原子或原子团电离成正离子或带正电荷的原子团。当工件加上负压后,正离子或带正电的金属原子团即奔向工件表面形成镀层。

使用上述技术可在金属表面获得特性优良的表面合金层和粘附牢固的表面镀层。这些技术的发展前景乐观,不管哪种技术有了新的突破,都将对冶金工业和机械加工工业表面优化处理方面带来新的开拓,所以一些科学家预言90年代到2010年将是离子束材料改性的新时代。离子注入或离子束技术的发展已得到政府各部门的重视,这必将会加速这个领域在我国的迅速发展,从而为加速我国高科技的发展和生产力的提高做出新贡献。

参 考 文 献

- [1] Smidt F.A. et al, Nucl. Instrum. Meth., B6 (1981), 70.
- [2] Herman H., Nucl. Instrum. Meth., 182/183 (1981), 387.
- [3] Picraux S. T., Application of Ion Beam to Materials, ed by G. Carter, J.S. Colligon and W.A. Grant, Institute of Physics London and Bristol, 1983, 183.
- [4] Sood D.K., Dearnaley G., ibid, 196.
- [5] Baumvol I. J. R., Ion Implantation Science and Technology, ed by J. F. Ziegler, Academic Press Inc., 1984, 261.
- [6] Dearnaley G., Ion Implantation Equipment and Techniques, ed by H. Ryssel and H. Glawischneig, 1982, 332.
- [7] Brown I.G., IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-32 (1985), 1723.
- [8] Brown I.G. et al., J. Appl. Phys., 63 (1988), No 10, 4889.
- [9] Colligon J.S., Vacuum, 37 (1987), No 1~2, 35.
- [10] Bergman C., Ion Planting and Implantation Application to Materials, ed by R. F. Hochman, American Society for Metals, 1986, 115.

第二章 离子注入发展概况和它的特点

本章将介绍离子注入的基本概念、特点、注入设备和离子注入金属发展概况。

2.1 什么是离子注入？

离子注入是将气体或金属蒸气通入电离室电离后形成正离子，将正离子从电离室引出进入高压电场中加速，使其得到很高速度而打入固体中的物理过程。图2-1给出了离子注入设备原理图。其主要组成部分为：离子源（电离室、供电装置和引出电极）、

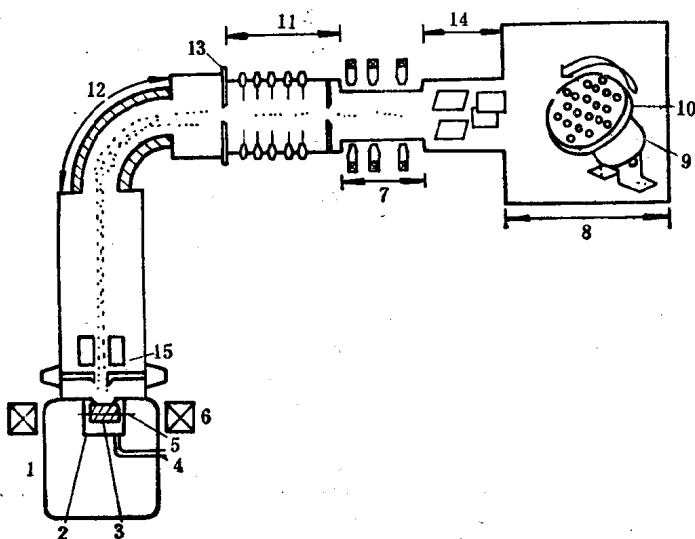


图 2-1 离子注入设备原理图

1—离子源；2—放电室（阳极）；3—等离子体；4—工作物质；5—灯丝（阴极）；6—磁铁；7—磁四极聚焦透镜；8—靶室；9—密封转动马达；10—滚珠夹具；11—离子加速管；12—离子质量分析磁铁；13—质量分析缝；14—静电扫描；15—离子引出/预加速

聚焦电极、加速电极、分析磁铁、扫描装置和靶室。

离子源种类很多，包括高频离子源，弧放电离子源，双等离子源，中空阴极离子源，潘宁离子源和弗里曼离子源。其基本作用是用它产生正离子。将气体或金属蒸气通入电离室，室内气压维持在1Pa左右。电离室是不锈钢做成的，电离室外套上一个电磁线圈，通过该线圈将磁场引入放电室，从而增强电离放电。放电室顶端加上一个正电位，另一端有一个孔径为 $\phi 1\sim 2\text{mm}$ 的引出电极，该电极为负电位。被电离气体中的正离子在这个电场中运动，通过引出孔进入到离子会聚透镜中聚焦和加速。被加速的离子束经过分析磁铁分析后纯净化。经过纯化的离子束进入扫描装置使离子均匀打在靶子上。如果将工件放在靶子上，那么工件表面就会受到纯净离子束均匀扫描。

注入离子的数量是用一台电荷积分仪来测量的。注入离子深度的控制是用改变电压来实现的，而注入离子的选择靠改变分析磁铁的电流来实现。

2.2 离子注入的特点

离子注入具有以下的特点：

(1) 离子注入最重要一个特点是原则上可以向金属中引进各种离子，元素种类不受冶金学的限制，引进的浓度也不受平衡相图的限制。现在周期表中所有稳定元素几乎都被人们注入过。

(2) 注入元素的数量可精确测量和控制，其控制方法是监测注入电荷的数量。

(3) 通过改变注入离子的能量大小来控制注入层的厚度。

(4) 通过磁分析器分析注入束可得到纯的离子束流。

(5) 束流注入时扫描装置可使注入元素在注入面积上均匀分布。

(6) 离子注入具有直进性，横向扩展小，因此特别适于像集成电路那样的微细加工技术的要求。

(7) 注入时靶温可控制在低温、室温和高温，低温和室温

注入可保持注入部件的尺寸不发生变化。

(8) 注入元素在金属中不受固溶度的限制, 比如铜和钨即使在液态下也难以互溶, 但用 W^+ 注入铜可得到1%钨在铜中的置换固溶体^[1]。

(9) 可注入离子团, 可进行多种离子注入。通常称为双注入是用钛和碳分别注入钢, 在钢中形成 TiC 。用同样方法可在钢中形成氮化物、硼化物和氧化物, 从而提高注入层抗磨损寿命, 也有人用注入镍和铬的方法提高注入层抗腐蚀性能。

(10) 加速的离子可通过薄膜注入到金属衬底内, 这种技术被称为离子束混合和离子束缝合技术。它可使薄膜与衬底界面处形成合金层, 也可使膜与衬底牢固粘合, 前者称为辐射增强合金化, 后者称为离子束增强粘合。

(11) 蒸发和溅射过程中伴随注入, 由于可改善镀膜特性, 因此称之为离子束辅助增强淀积。

由于离子注入技术具有上述特点, 因此这种技术一出现, 就引起多种技术领域的高度重视^[2], 并已在许多领域得到广泛应用。离子注入可使注入金属表面提高抗磨损、抗腐蚀性能。离子注入对磁性材料最成功的事例是利用离子注入消除硬磁泡的效果制备出大容量磁芯存储器, 采用离子注入的磁头可使其寿命提高几倍, 用离子束技术可得到许多很难互溶的金属合金相和金属玻璃, 对冶金学的研究具有重要的学术价值。可见离子注入技术无论在学术上还是在生产实践中都具有重要价值, 目前国际上有千余台, 国内有百余台离子注入机在运行中。

2.3 离子注入设备简介

2.3.1 离子注入机的种类

离子注入机按能量大小区分为: 低能注入机 (5~50keV)、中能注入机 (50~200keV) 和高能注入机 (0.3~5MeV)。从束流强度大小可分为低束流、中束流注入机 (几微安到几百微安) 和强束流注入机 (几毫安到几十毫安)。从束流工作状态可分为

稳流注入机和脉冲注入机。强束流注入机适合于金属离子注入。在国外生产离子注入机的国家有美国、英国、日本、瑞士和荷兰。主要用户为半导体集成电路生产和研究单位，束流强度从几微安到十几毫安，能量从 $10 \sim 3000 \text{keV}$ 。其均匀性在 $\pm 0.75\% \sim \pm 2.0\%$ ，注入 $76.2 \sim 101.6 \text{mm}$ 的硅片，每小时处理 $100 \sim 300$ 片。对于金属离子注入机已经有了几种设计，一种是无分析器的强氮离子注入机，其束流强度可达 30mA ，靶室直径大到 2.5m ，可适于大型机器部件的注入^[4]，其结构见图 2-2，该设备可加工重 2t 的工件，是最早在英国哈威尔原子中心运行并取得首批研究成果的设备^[1]。

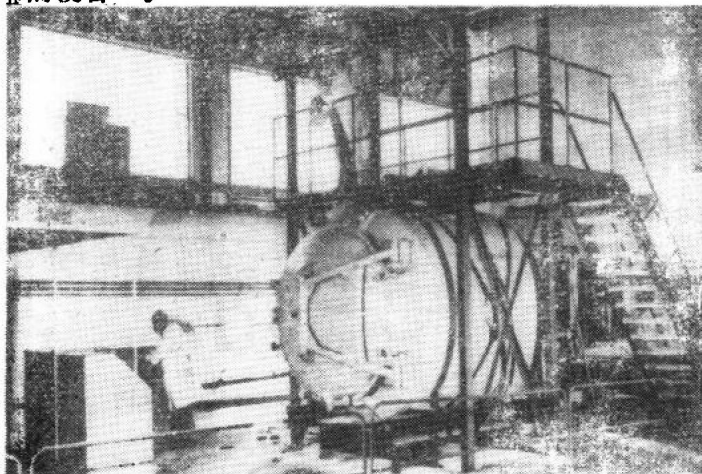


图 2-2 强氮束流离子注入机

上述离子注入机存在如下问题：

(1) 金属离子产生困难，一般纯金属熔点较高，难于气化，用上述离子注入机仅能得到少数几种金属离子，不能满足金属离子注入要求。

(2) 大注量低能量注入时，溅射效应限制了注入到金属中的数量。

(3) 金属离子重，注入到钢中深度浅，一般仅几百埃到二千埃。