

内表面栅极等离子体源离子注入 TiN 薄膜 及其特性研究*

张谷令¹⁾ 王久丽¹⁾ 杨武保¹⁾ 范松华¹⁾ 刘赤子¹⁾ 杨思泽¹⁾²⁾³⁾

¹⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

²⁾厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

³⁾三束国家重点实验室,大连理工大学,大连 116024)

(2002 年 11 月 27 日收到,2003 年 2 月 25 日收到修改稿)

阐述了栅极增强等离子体源离子注入(GEPSII)方法的基本思想.利用 GEPSII 方法在 45 号钢基底上生成了金黄色氮化钛(TiN_x)膜.对不同条件下的 TiN 膜做电化学腐蚀,XPS,AES,XRD 等分析.电化学腐蚀实验显示 TiN 薄膜改善了 45 号钢的耐腐蚀性能 5—10 倍,且在高气压下效果更好.结构分析显示 TiN 膜含有 TiO₂,TiN 成分,主要沿(111)和(200)晶向生长,深度分析显示膜的厚度只有二十几纳米,膜质地均匀且在基底有一定的嵌入深度.

关键词:腐蚀,等离子体源离子注入,薄膜,氮化钛

PACC:5275R,6800,8160

1. 引言

等离子体源离子注入技术是一种具有很好应用前景的新兴的材料处理手段,它以能非线性注入复杂表面材料且操作简单经济实惠而得到广泛认可^[1-4].但是对于复杂表面凹处的阴影问题,特别是长管例如枪炮管子、气缸、传输管道等内部等离子体不易扩散进入的工件内表面处理仍有许多难题不能解决.德国和日本有几个实验室正在做这方面的研究,但均不能彻底解决内部处理的均匀性以及牢固结合等问题^[5-9].最近我们实验室采用一种新的手段——栅极增强等离子体源离子注入(GEPSII)技术.这种方法直接在管子内部产生等离子体,不仅成功地解决了长管内部等离子体分布不均匀的问题,而且引入金属电极产生金属等离子体,实现内表面金属离子注入和沉积^[10,11].

氮化钛(TiN)属于立方晶系,结构致密,具有高硬度、高耐腐蚀性、耐高温等优良特性,是刀具优化及半导体封装等材料处理的理想材料^[12-14].本实验中采用钛(Ti)电极和氮气等离子体,利用 GEPSII 技

术在 45 号钢基底上得到金黄色的氮化钛薄膜.

2. 实验原理及描述

图 1 给出 GEPSII 的工作原理.本实验的样品是一个实际的气缸,中心电极、栅网、以及样品是同轴的,在中心电极和栅网之间加射频(RF)震荡,产生射频等离子体.由于等离子体从样品内部产生,就保证了样品内部等离子体轴向分布的均匀性,只是在样品的两端会有少许的减弱.图 2 给出了等离子体密度沿轴向分布的曲线,其中 I 为本实验装置中内部产生等离子体时的密度分布情况,II 为外部等离子体向管子内部扩散时的等离子体密度分布情况.实验中用的管子直径 100mm,长 230mm 的不锈钢管子,栅网也是不锈钢材料,直径 48mm,长 230mm,网格大小为 0.9mm × 0.9mm.中心钛电极是直径 18mm,长 230mm,纯度为 99.99%.而且管子两端的等离子体密度下降在实际应用中可以通过增加管子长度来修正.图 3 给出中心探针离子流随径向的分布.在氮气气压为 40Pa,射频功率为 100W 时用探针测出的中心放电等离子体密度为 $8.1 \times 10^9/\text{cm}^2$,电

* 国家自然科学基金(批准号:50071068,10275088),国家 863 计划(批准号:2002A331020),美国 ARO-FE 基金(批准号:N62649-02-1-0010),北京市科委高新技术发展项目(批准号:H020420160130)资助的课题.

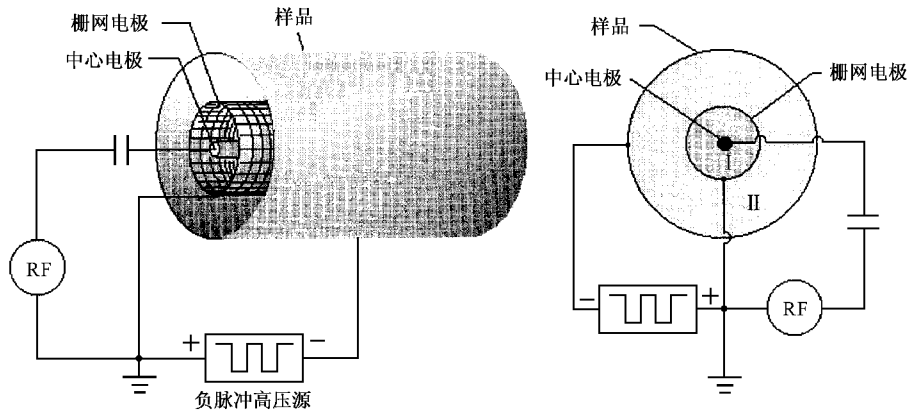


图 1 GEPSII 方法工作原理图

子温度为 4.23eV. 电极表面积不相等以及电子离子速度的差异会在中心 Ti 电极上产生负的自偏压, 自偏压的大小随功率变化, 从几十伏到几百伏不等. 自偏压会吸引重离子轰击中心电极, 使得中心电极材料飞出. 从 Ti 棒上溅射出的 Ti 在经过等离子体区时被电子碰撞而电离成为 Ti⁺ 离子, 使 Ti 原子的初级电离



只需要 3.3eV 的能量^[15], 而实验中用探针测到的氮等离子体的电子温度在一到几个电子伏, 根据玻尔兹曼分布定律, 等离子体中肯定有一定数量的温度大于 3.3eV 的电子存在, 所以溅射出的 Ti 很容易被电离. 栅网内的 Ti⁺ N 离子及离子团在样品上的负偏压作用下, 飞出栅网注入样品表面并结合成 TiN. 为了方便检测注入后样品表面的特性, 在样品内壁放置几块 45 号钢基底. 45 号钢的耐腐蚀性及硬度很差, TiN 注入 45 号钢表面可以增强其表面耐腐蚀性及硬度等特性.

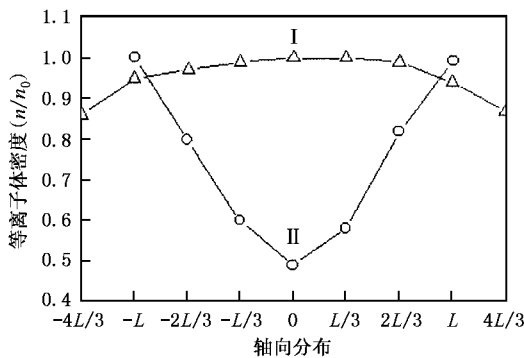


图 2 归一化的电子密度随管子轴向分布图

电化学腐蚀测试是在北京科技大学腐蚀系 M351 上完成的, M351 给出腐蚀电流与腐蚀电位的

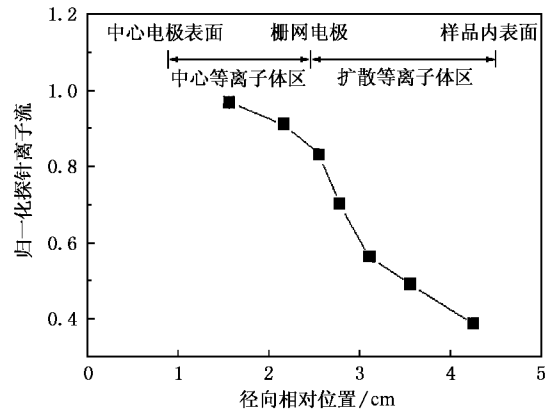


图 3 探针离子流随径向的分布

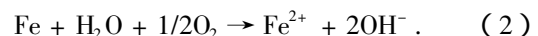
Taffel 曲线, 在实验中使用 2% 的 NaCl 溶液. 实验中溶液电阻电压降已用电桥法补偿. 本实验中的 Taffel 曲线给出的是阳极极化曲线, 每一个样品都给出了各自的腐蚀电位及腐蚀电流.

x 射线衍射仪(D/max-RB, XRD, Cu K α 0.154nm), x 射线光电子能谱(ESCALAB5, XPS) 扫描俄歇电子谱(PHI-610/SAM 清华分析中心) 分别用来观察样品的结构、能带、表面成分、深度分布.

3. 实验结果

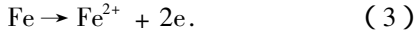
电化学腐蚀测试中给出了阳极极化曲线, 根据电化学腐蚀的理论, 在电化学腐蚀中, 整个腐蚀过程可分为两个共扼电极反应, 即阳极过程和阴极过程.

Fe 在溶液中腐蚀的化学反应式为

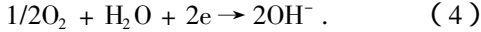


这个反应可以分为两部分: 其一, 金属 Fe 失去

电子被氧化成 Fe^{2+} , 并以水和 Fe^{2+} 的形式进入溶液, 这是腐蚀的阳极反应



其二反应是水溶液中的 H_2O 分子和 O_2 从金属表面获得电子, 生成 OH^{-1} 根, 这是腐蚀的阴极过程



测定腐蚀材料的 $\log I-V$ 极化曲线, 用 Taffel 外插法直接求腐蚀速度是实验室最常用的方法. 因为阴极极化曲线与阳极极化曲线基本对称分布, 所以实验只给出阳极极化曲线. 不同的材料有着不同的耐腐蚀特性, 45 号钢的主要成分是 $\alpha-Fe$ 和 Fe_3C , 具有很差的硬度和耐腐蚀性, 结构致密的 TiN 薄膜可以保护 45 号钢不受腐蚀.

在同样腐蚀条件下有 TiN 镀膜的 45 号钢样品与无镀膜的 45 号钢样品相比耐腐蚀性有了较大提高, 从图中可以看出, 有镀膜的样品的极化曲线中出现了钝化而后者则没有. 表中给出了不同处理条件下的样品自由腐蚀电位以及腐蚀电流值. 自由腐蚀电位 E_{corr} 值对应于吉布斯自由能, 是物体在溶液中的初始腐蚀电位. 自由腐蚀电位由 M351 直接给出. 物体的吉布斯自由能越高相应的自由腐蚀电位 E_{corr} 越大, 其耐腐蚀能力也就越强^[16]. 从表中可以看出被处理过的样品的 E_{corr} 值都比未处理的样品的高. 同时从样品的 Taffel 曲线中还可以读出腐蚀电流 i_k 的值. 对于未钝化曲线其腐蚀电流的标定是高出腐蚀电位 100mV 左右曲线的直线段(切线方向)反向延伸与腐蚀电位处水平线交点的横坐标对应的电流值. 而对于有钝化的 Taffel 曲线钝化拐点处对应的电流值就是腐蚀电流. 腐蚀电流 i_k 表征的是样品在溶液中的腐蚀速率, i_k 大的腐蚀得就快, i_k 小其腐蚀就慢, 耐腐蚀能力就强. 从表中和图中所给出的数据可以看出注入样品的耐腐蚀性能提高了 5—10 倍. 图 4 显示高压下注入的膜具有更高的耐腐蚀性. 根据等离子体放电理论气压越高, 等离子体密度就越大, 其对 Ti 的碰撞频率增加, 因而 Ti 的离化率也会高, 所以 Ti 与 N 的密度都会增加, 注入电流也会增加, Ti 与 N 结合好, 所以耐腐蚀性提高就大. 但是如果等离子体密度太高, 电子温度就会相应减小, 如果没有足够数量的温度大于 3.3eV 的电子电离溅射出 Ti 原子和原子团, 中性的 Ti 原子和原子团是很难被注入的, 这同样将会影响薄膜的生长. 所以应当有一个适当的气压才是最合适的, 当然这也和 RF 功率、实际放电环境等很多因素有关.

表 1 2% NaCl 溶液中电化学腐蚀结果

样品	RF 功率 /W	注入电压 /kV, Hz	气压 /Pa	注入时间 /min	E_{corr} /mV	I_k (A/cm^2)
S_1	150	-10, 62	13	120	-319	2.82×10^{-6}
S_2	150	-10, 62	80	120	-263	2.24×10^{-6}
S_0	未处理的 45 号钢样品				-594	2.25×10^{-5}

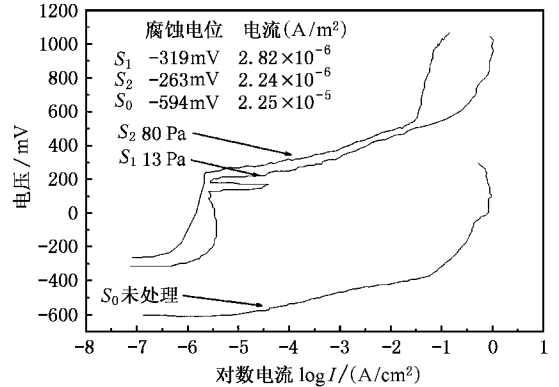


图 4 2% NaCl 溶液中电化学腐蚀的 Taffel 曲线

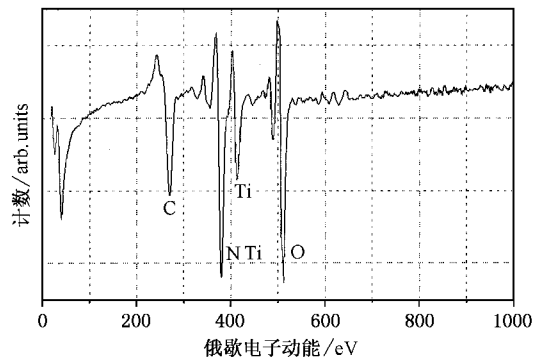


图 5 样品表面俄歇扫描谱

图 5 给出样品 S_1 的表面俄歇扫描谱线, 可以看到样品表面含有 C, N, Ti, O 元素. C 的 KLL 在大约 278eV, N 的 KLL 峰的动能为 379eV, O 的 KLL 峰动能为 510eV, Ti 的 LMM 俄歇跃迁有两个峰 Ti1 为 385eV, Ti2 为 415eV. 表面 N 峰和 Ti1 峰难以分离, 说明 N 的含量偏高. 深度分析用 Ar^+ 枪溅射速率约为 30nm/min, 从深度谱图 6 看薄膜的厚度约为 23nm. 表面 O 的含量高, 随深度而降低, N/Ti 约为 2/1 且随深度 Ti 的含量缓慢增加. 在 15nm 处 Fe 的含量开始上升, 说明此处为 45 号钢样品的表面, N, Ti, O 注入钢表面形成很好的嵌入效果膜和基底结合牢固. 样品中的 O 主要来自本底真空 ($\sim 5 \times 10^{-3}$ Pa), 虽然氧的量远远低于氮气的量, 但因为 Ti 很容易被氧化,

所以可以想象一定数量的 Ti_2O_3 和 TiO_2 存在,特别是随着注入时间的增加,基底温度升高,更容易氧化.而表面的氧是样品拿出真空室后空气氧化的结果.XRD 和 XPS 分析也同样看到了 O 的存在.图 7 给出样品 S_2 的俄歇深度谱,薄膜的厚度约为 26nm, N/Ti 之比小于 2, S_2 比 S_1 厚,所以其耐腐蚀性好.从俄歇分析还可以看出薄膜的厚度是很薄的,只有 20nm 左右,这主要原因是中心 Ti 电极的溅射效率太低所致,实验中中心电极上的自偏压在 200V 以上,入射离子具有的能量也应该有 200eV 左右,远远大于 Ti 的溅射阈值 20eV,但 Ti 的溅射效率与入射粒子的入射角有很大关系, $40^\circ-50^\circ$ 之间为最佳,而在自偏压作用下的离子入射角均为 90° 垂直入射,溅射效率低.俄歇谱中 N 的含量高也说明了这一点.

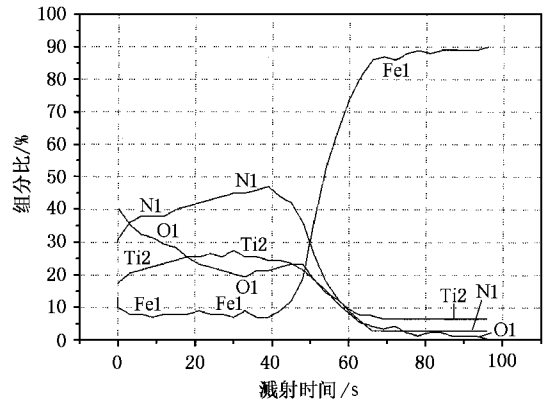


图 7 样品 S_2 的俄歇深度分析

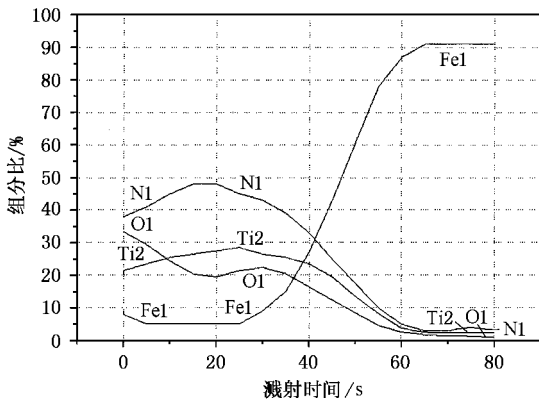


图 6 样品 S_1 的深度俄歇分析

图 8 给出样品 S_1 和 S_4 的 XRD 图,可以看到立方 TiN 的(111)(200)(220)和(222)方向的峰,其中(111)和(200)的衍射峰比较明显.同时还可以看到 Ti_2N 及 Ti_2O_3 的衍射峰,但都较弱.薄膜的生长晶向是和基底温度有关的,样品是在室温下生长,但是在脉冲注入的几个小时内随着注入时间基底的温度逐渐升高,所以可以看到各种取向的峰.另外,偏压注入或者沉积生成的 TiN 也主要是以(111)和(200)晶向存在,这个结果也是符合的.从 S_1 和 S_4 的衍射图来看,在室温下生长的 TiN 的晶格取向随气压变化不大.有文献指出 TiN 薄膜的颜色随气压的降低从金黄色到蓝紫色渐变,本文中给出的样品表面颜色均为金黄色.

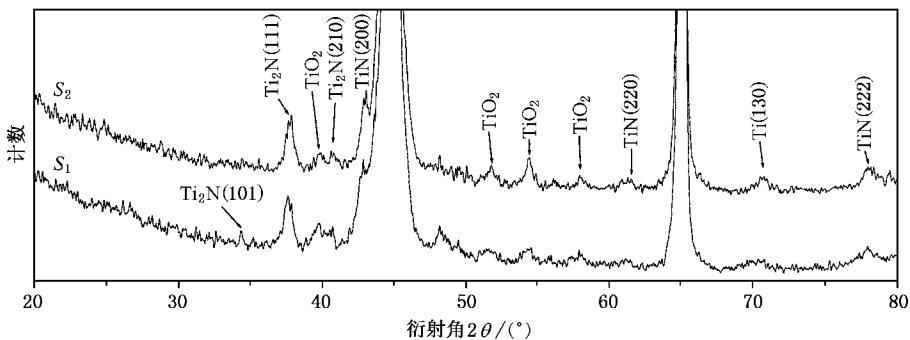
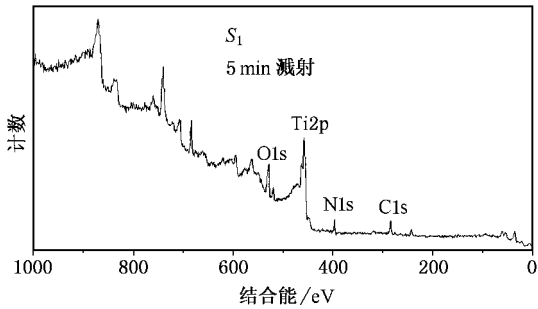
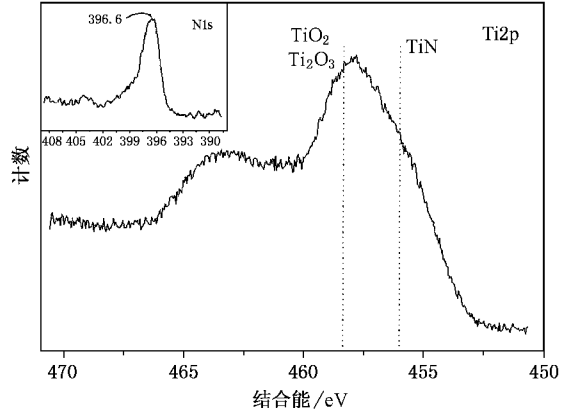


图 8 样品 S_1, S_2 的 XRD 曲线

图 9 是样品 S_1 表面经 Ar^+ 溅射 5min 后的 XPS 谱 0—1000eV 全谱图,可以看到 O, C, Ti, N 的峰, N 的 $1s$ 峰很弱,结果与 AES 谱对应,图 10 给出相应的 Ti 的 2P 态和 N 的 1S 态的能谱, N 的 1S 峰是在 396.5eV, 纯 Ti 的 $2P_{3/2}$ 位于 454eV, TiN 的 $2P_{3/2}$ 位于

456eV, 而 TiO_2 的 $2P_{3/2}$ 位于 458.5eV, S_1 的 $2P_{3/2}$ 的峰是在 458.05eV, 所以 TiO_2 的成分较多, Ar^+ 的溅射速率约为 1.5nm/min, 所以溅射 5min 后是在 8nm 左右, 从 AES 中也可以看到 O 的含量是很高的.

图9 样品 S_1 的 XPS 0—1000eV 谱图图10 样品 S_1 的 Ti2P 和 N1S 峰

4. 结 论

GEPS II 方法从内部产生等离子体,解决了等离子体内部分布不均匀的问题,结合中心电极溅射在

45 号钢上注入生成二十几纳米厚的(111)和(200)取向的金黄色 TiN 薄膜.处理后的 45 号钢样品电化学耐腐蚀性提高了 5—10 倍,且高压下效果较好.深度分析显示膜生长均匀,有一定的嵌入深度,可以很好地保护基底并与基底结合牢固.

- [1] Chen J and Blanchard J *et al* 1992 *Surf. Coat. Technol.* **53** 267
- [2] Mantese J V , Brown I G , Cheung N W and Collins G A 1996 *MRS Bull.* **21** 52
- [3] Chen G B *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 659 (in Chinese) [陈贵宾等 2002 物理学报 **51** 659]
- [4] Yang W D *et al* 2002 *Chin. Phys. Soc.* **11**(3) 260
- [5] Ensinger W 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67**(1) 318
- [6] Ordal Demokan *et al* 2000 *IEEE Transactions on Plasma Science.* **28** (5) 1720
- [7] Shinji Saitoh *et al* 1998 *Thin Solid Film* **316** 165
- [8] Seiki Sugimoto *et al* 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 4342
- [9] Sun M , Yang S Z *et al* 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 367
- [10] Liu B , Zhang G L , Yang S Z *et al* 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**(6) 2958
- [11] Wang J L *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19**(10) 1473
- [12] Nguyen Huy Hoang *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **80**(11) 6279
- [13] Sadao Adachia *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87**(3) 1264
- [14] Gao Wei-Min *et al* 2002 *Chin. Phys. Soc.* **11**(2) 132
- [15] Nou Vellon C , Konstantimidis S 2002 *J. Appl. Phys.* **92**(1) 32
- [16] Liu B *et al* 1999 *Thin Solid Film* **349** 110

TiN coating for inner surface modification by grid enhanced plasma source ion implantation^{*}

Zhang Gu-Ling¹⁾ Wang Jiu-Li¹⁾ Yang Wu-Bao¹⁾ Fan Song-Hua¹⁾ Liu Chi-Zi¹⁾ Yang Si-Ze^{1) 2) 3)}

¹⁾(Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

²⁾(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

³⁾(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser , Ion , and Electron Beams , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 27 November 2002 ; revised manuscript received 25 February 2003)

Abstract

Using the new inner surface modification technique named GEPS II (grid-enhanced plasma source ion implantation) , which is designed for inner surface modification of tubular work piece , has successfully produced TiN coating on 0.45% C steel (45 # steel). By comparing with the uncoated 45 # steel sample , the electrochemical corrosion test on the coated 45 # steel samples presents about 5—10 times improvement in their corrosion resistance. Structural analysis shows that the TiN coatings have preferred crystal orientation (111) and (2000). And the depth of coatings is about 20 nm , with part of which embedding in the substrate.

Keywords : corrosion , PS II , coating , TiN

PACC : 5275R , 6800 , 8160

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50071068 and 10275088) , the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (Grant No. 2002A331020) , the ARO-FE (Grant No. N62649-02-1-0010) , and the Science and Technology program of Beijing Municipal Science and Technology Commission (Grant No. H020420160130).