

金属管件内壁栅极增强等离子体源离子注入的 轴向特性研究*

张谷令^{1)†} 王久丽²⁾ 陈光良²⁾ 冯文然²⁾ 顾伟超²⁾
牛二武²⁾ 范松华²⁾ 刘赤子²⁾ 杨思泽²⁾

1) 中央民族大学物理与电子工程学院, 北京 100081)

2) 北京凝聚态物理国家重点实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 7 月 14 日收到, 2006 年 8 月 18 日收到修改稿)

栅极增强等离子体源离子注入(GEPSII)一种新的金属管件内壁处理方法,该方法能够均匀地对金属管件内壁进行离子注入,并且能够生成二元金属化合物.在金属管件内轴向放置三块 45 号钢样品,利用 GEPSII 方法在金属管件内壁成功生长金黄色氮化钛(TiN)薄膜.结构分析显示 TiN 主要沿(111)和(200)晶面生长,深度分析显示膜的厚度大约二十几纳米,膜质地均匀且在基底有一定的嵌入深度.电化学腐蚀、硬度、磨擦学分析表明 TiN 薄膜很好地改善了 45 号钢的表面性能,并且表现出很高的轴向均匀性.

关键词:等离子体源离子注入,内表面,氮化钛

PACC:5275,8265,6770

1. 引 言

等离子体源离子注入技术(又称作等离子体浸没离子注入)是一种具有很好应用前景的新兴材料处理手段,它以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].但是对于复杂表面内凹处的阴影问题,特别是对于管件,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.归纳起来主要有两个问题:一是当注入偏压加在金属管件上后,在金属管件内部不能形成均匀的注入电场,从而导致注入效果不均匀;二是真空室内等离子体源产生的等离子体从金属管件外部扩散进入管件内部,也会引起管件内部等离子体密度不均匀.目前金属管件内壁处理方法主要有两种:离子束溅射沉积和等离子体处理.其中比较成功的一例是 Matson 在金属管件内高速三极溅射沉积 β 钼^[5],如今这一项目已经被美国军方用于炮管内壁处理.但物理沉积

的薄膜还是存在与基底结合不牢的问题.国际上还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^[6-10].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)技术来进行金属管件内壁处理^[11-13].这种方法直接在管子内部产生等离子体和径向注入电场,成功解决了管子内部等离子体分布不均匀及膜与基底结合的问题,而且引入金属电极产生金属等离子体,实现管件内表面多元离子注入和沉积.

GEPSII 方法利用同轴的放置于管件内部的中心电极和栅网电极之间射频(RF)震荡产生氮气等离子体,利用中心钛(Ti)电极上的射频溅射产生 Ti 离子,在 45 号钢基底上得到金黄色的氮化钛(TiN)薄膜.TiN 属于立方晶系,结构致密,具有高硬度、高耐腐蚀性、耐高温等优良性能,是刀具优化及半导体封装等材料处理的理想材料^[14,15].本文将阐述 GEPSII 方法的原理,检验所生长 TiN 薄膜的硬度、耐腐蚀性能及其轴向均匀性等特征.

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

† E-mail: glzhang@aphy.iphys.ac.cn

2. 实验原理及方法描述

图 1 给出 GEPSII 方法的工作原理. 本实验中的处理对象是一个圆筒的不锈钢管件, 中心电极、栅网电极与不锈钢管件同轴心, 在中心电极和栅网之间加 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. 实验中的管子直径 100 mm, 长 230 mm, 栅网也是不锈钢材料, 直径 48 mm 长 230 mm, 网格大小为 0.9 mm × 0.9 mm. 中心钛电极直径 18 mm 长 230 mm, 纯度为 99.99%. 在容性耦合射频放电等离子体中, 电极表

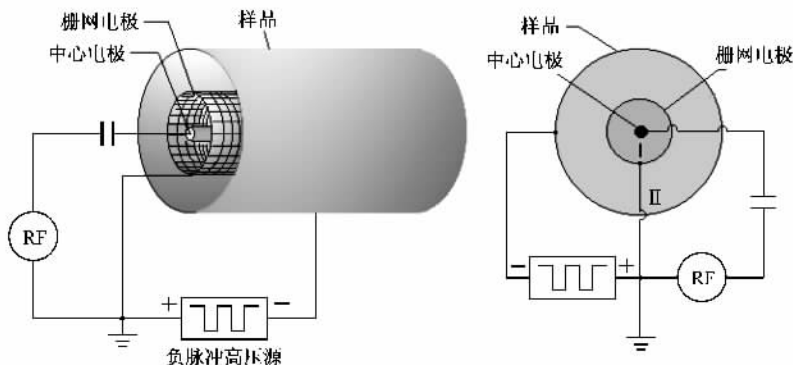


图 1 GEPSII 方法工作原理图

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及工作气压变化从几十伏特到几百伏特不等. 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 原子或原子团进入等离子体区时被电子碰撞而电离成为 Ti 离子. 栅网内的 Ti⁺ 离子及离子团扩散到栅网外, 在样品上的负偏压作用下注入样品表面并结合成 TiN. 为了验证轴向上的均匀性, 在轴向上放置 3 块样品如图 2. 实验中 RF 功率为 150 W, 注入脉冲负高压为 -10 kV, 60 Hz, 脉宽 100 μs, N₂ 气压是 10 Pa, 注入处理时间 120 min. 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.

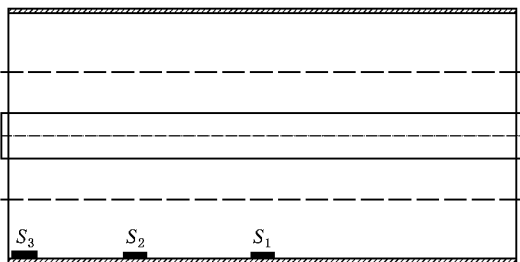


图 2 管件内样品的放置

使用北京科技大学腐蚀系 M351 设备完成电化学腐蚀测试. 使用 2% 的 NaCl 溶液, 从 M351 给出的 Taffel 曲线中可以得到样品点蚀电流与点蚀电位. 实验中溶液电阻电压降已用电桥法补偿. 文中的 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点蚀电位及点蚀电流. 不同位置样品的腐蚀结果比较可以给出轴向耐腐蚀均匀性分布.

表面纳米硬度在清华大学 MTS 公司生产的 Nano-Indenter XP system 上完成, 每一个样品测 10 个点给出平均硬度值. 摩擦系数在德国 SRV 型磨损试

验机上完成, 对磨件为 $\phi 10$ mm 硬质合金球, 测试频率为 10 Hz, 冲程 2 mm, 每次测试行程为 640 mm, 载荷为 10 N, 摩擦系数数值由试验机直接给出.

使用 X 射线衍射仪 (D/max-RB, XRD, Cu K α , 0.154 nm), 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) 分别用来分析样品的结构、能带、表面成分、深度分布.

3. 实验结果与讨论

目前获得离子注入射程参量最常用的是 Winterbon 表和 TRIM 计算程序. 查表和计算均能很容易获得离子与靶原子对的射程参数和能量淀积参数. 表 1 给出 TRIM 程序计算出 1—20 keV 的 Ti 离子和氮气分子离子和氮气原子离子注入 45 号钢表面的射程分布. 可以看到相同注入能量下的氮气分子离子与氮气原子离子在 45 号钢基底中的射程是一样的. 从表 1 中知道, 在 45 号钢基底, 10 keV 注入能量下, Ti 离子注入深度只有 5.4 nm, 而 N 离子注入

深度也只有 11.8 nm,所以可以预计在 45 号钢基底 中的 Ti 和 N 深度分布不会太深.

表 1 利用 TRIM 程序计算的 Ti 离子和氮离子注入 45 号钢表面的射程分布

能量 /keV	Ti ⁺ 射程 /nm	N ₂ ⁺ 射程 /nm	N ⁺ 射程 /nm	能量 /keV	Ti ⁺ 射程 /nm	N ₂ ⁺ 射程 /nm	N ⁺ 射程 /nm
1	1.3	2.0	1.9	8	4.6	9.6	9.7
1.5	1.6	2.7	2.6	9	5.0	10.7	10.7
2	1.9	3.3	3.2	10	5.4	11.7	11.8
2.5	2.2	3.8	3.7	11	5.8	12.7	12.8
3	2.4	4.4	4.3	12	6.2	13.7	13.9
4	2.9	5.5	5.4	13	6.6	14.8	14.9
5	3.4	6.5	6.5	14	6.9	15.8	16.0
6	3.8	7.6	7.6	15	7.3	16.8	17.0
7	4.2	8.6	8.6	20	9.1	22.0	22.0

图 3 给出样品 S₁ 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 278 eV,N 的 KLL 峰的动能为 379 eV,O 的 KLL 峰动能为 510 eV,Ti 的 LMM 俄歇跃迁有两个峰 Ti1 为 385 eV,Ti2 为 415 eV.图 4 给出样品 S₁ 的俄歇深度谱,深度分析用 Ar⁺ 枪溅射速率约为 30 nm/min,从图中看出薄膜的厚度约为 23 nm.表面 O 的含量高,随深度而降低,N:Ti 约为 2:1 且随深度增加 Ti 的含量缓慢增加.在 15 nm 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,且 N 和 Ti 的分布曲线基本呈高斯分布.从俄歇分析还可以看出薄膜的厚度很薄,只有 20 nm 左右,这主要是因为中心 Ti 电极的溅射效率太低,实验中中心电极上的自偏压在 200 V 以上,入射离子的能量也应该有 200 eV 左右,远远大于 Ti 的溅射阈值 20 eV,但 Ti 的溅射效率与入射粒子的入射角有很大关系,40°—50°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.S₁,S₂ 和 S₃ 的 AES 分析深度分别为 23 nm,24 nm 和 22 nm.

图 5 给出样品 S₁,S₂ 和 S₃ 的 XRD 衍射角 2θ 从 20°到 80°谱图,S₁,S₂ 和 S₃ 的 XRD 曲线基本一致.可以看到立方 TiN 的(111),(200)和(222)面的峰,其中(111)和(200)面的衍射峰比较明显.同时还可以看到 Ti 及 TiO₂ 的衍射峰但都较弱.薄膜的生长取向是和基底温度有关的,样品是在室温下生长,但是在脉冲注入的过程中,随着注入时间增加基底的温度逐渐升高,所以可以看到各种取向的峰.另外,

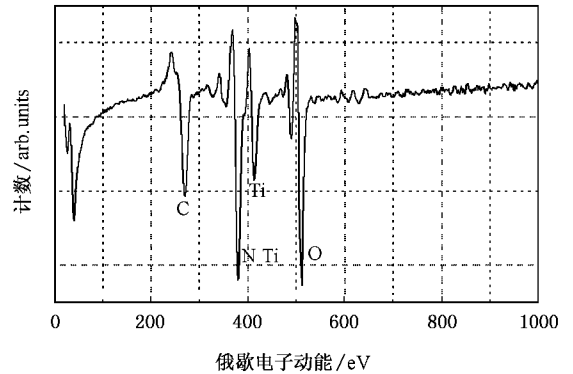


图 3 样品 S₁ 表面俄歇扫描谱

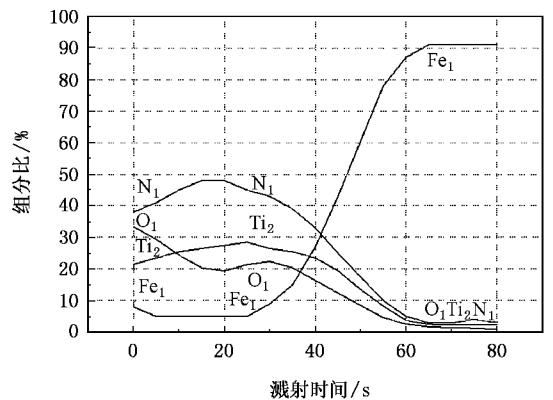


图 4 样品 S₁ 的深度俄歇组分分析

偏压注入或者沉积生成的 TiN 主要呈(111)和(200)面取向存在,这与 XRD 的结果也是符合的.

图 6 是样品 S₁ 表面经 Ar⁺ 溅射 5 min 后的 XPS 谱 0—1000 eV 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 7 给出相应的

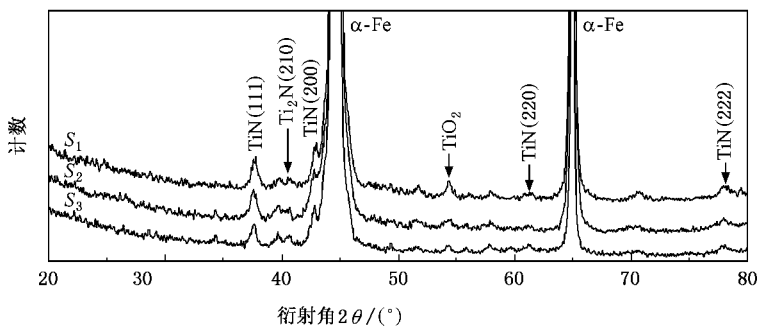


图5 样品的表面 XRD 曲线(最强 2 峰是本底 α -Fe)

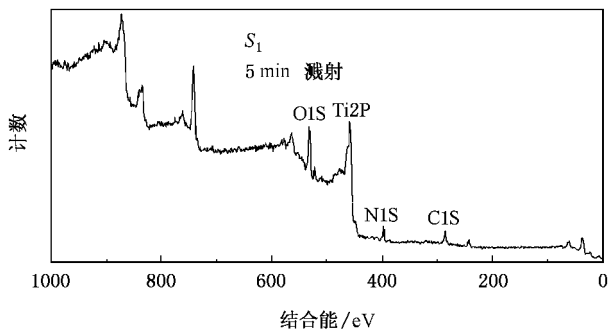


图6 样品 S_1 的 XPS 0—1000 eV 谱图

Ti 的 2P 态和 N 的 1S 态的能谱, N 的 1S 峰是在 396.7 eV, 纯 Ti 的 2P3/2 位于 454 eV, TiN 的 2P3/2 位于 456 eV, 而 TiO_2 的 2P3/2 位于 458.5 eV, S_1 的 2P3/2 的峰是在 458 eV, 所以 TiO_2 的成分较多, Ar^+ 的溅射速率约为 1.5 nm/min, 所以溅射 5 min 后是在 8 nm 左右, 从 AES 中也可以看到 O 的含量是很高的. 样品 S_2 和 S_3 的 XPS 谱线与 S_1 的很接近, 主要因为三样品在相同的环境下生长 TiN.

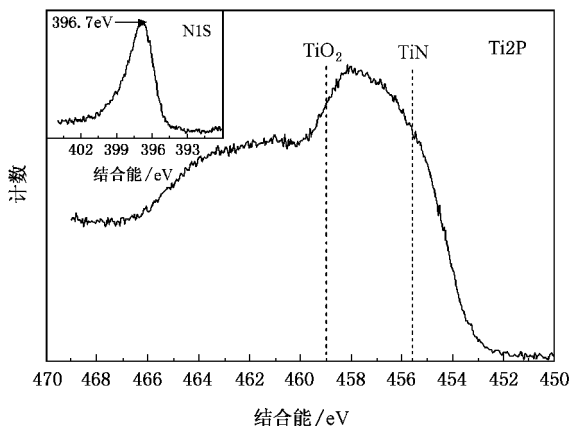


图7 样品 S_1 的 $Ti2P$ 和 $N1S$ 峰

8) 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

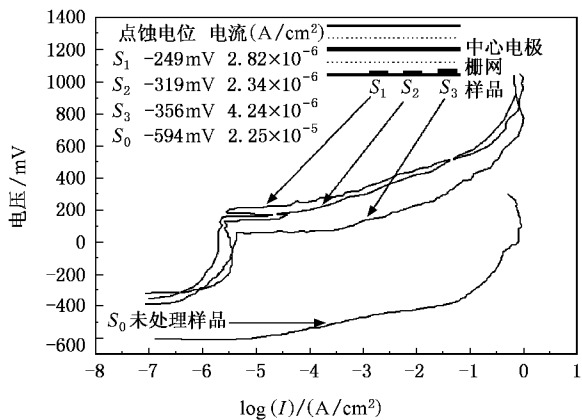


图8 2% NaCl 溶液中电化学腐蚀的 Taffel 曲线及腐蚀结果

腐蚀特性, 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 8 可以看出, 镀膜样品的极化曲线中出现了钝化而后者则没有. 图中给出了不同位置样品的点蚀电位以及点蚀电流值. 点蚀电位 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. 点蚀电位由 M351 直接给出. 样品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]. 可以看出被处理过的样品的 E_{corr} 值都比未处理样品的高. 同时从样品的 Tafel 曲线中还可以读出腐蚀电流 i_k 值. 对于未钝化曲线其腐蚀电流的标定是高出腐蚀电位 100 mV 左右曲线的直线段(切线方向)反向延长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 Tafel 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 大腐蚀

电化学腐蚀测试中给出了阳极极化曲线(见图

就快, i_k 小其腐蚀就慢, 耐腐蚀能力就强. 从图 8 所给出的数据可以看出 S_1 , S_2 , S_3 的耐腐蚀性能分别提高了 8 倍、9 倍和 5.4 倍左右. S_3 的耐腐蚀性能有所降低, 估计是在端口等离子体密度有所降低的缘故.

图 9 给出表面硬度随深度的变化情况, 探针压入深度为 500 nm. 未处理的 45 号钢表面硬度为 4 GPa 左右. 可以看出 S_1 硬度最大达到 11 GPa, 而 S_2 , S_3 硬度在 9 GPa 左右, 硬度都提高了 1 倍以上, 而且注入影响深度达到了 200 nm 以上. 我们知道, 荷能离子注入到样品表面以后, 与基底原子交换能量引起级联碰撞, 从而引起基底表面原子晶格的重组, 使基底性能得到改善. 同时 Ti, N 离子注入、沉积到样品表面形成 TiN 结构, 其硬度也会提高.

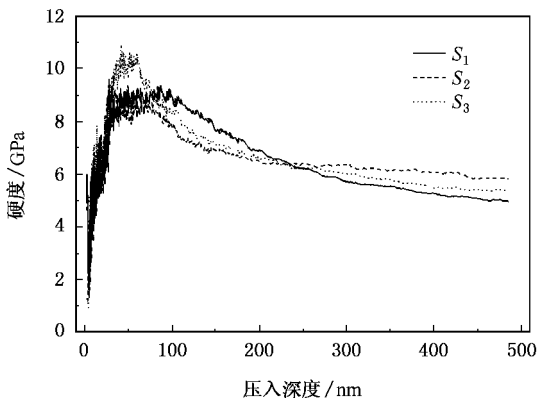


图 9 脉冲注入表面硬度的改善

图 10 给出样品表面摩擦系数随时间的变化曲线. 未处理 45 号钢摩擦系数约为 0.42, S_1 , S_2 , S_3 的摩擦系数随时间变化曲线基本一致, 在 0—20 s 之间 S_1 , S_2 , S_3 的摩擦系数均出现一个小于 0.1 的台

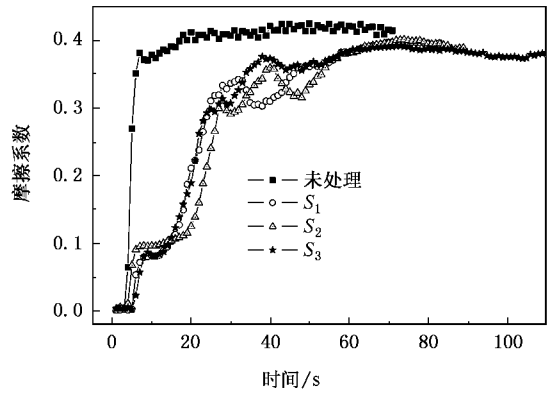


图 10 摩擦系数随时间的变化曲线(载荷 10 N, 频率 10 Hz, 冲程 2 mm, 每 1 s 取值 1 次)

阶, 这说明在膜的表面注入形成的 TiN 使得表面摩擦系数有了很大改善. 最后摩擦系数基本稳定在 0.35—0.37 之间, 摩擦系数稍低于 0.4, 说明摩擦性能有所改善, 而且在轴向上性能改善分布是基本均匀的.

4. 结 论

GEPSII 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. 分析表明处理后样品性能改善轴向均匀性很好. 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)面取向的金黄色 TiN 薄膜. 处理后的 45 号钢样品电化耐腐蚀性提高了 5—9 倍, 硬度提高 1 倍以上, 摩擦性能也有所改善. 深度分析显示膜生长均匀, 有一定的嵌入深度, 可以很好的保护基底并与基底结合牢固.

[1] Chen J, Blanchard J, Conrad J R, Dodd R A 1992 *Surf. Coat. Technol.* **53** 267
 [2] Mantese J V, Brown I G, Cheung N W, Collins G A 1996 *MRS Bull.* **21** 52
 [3] Chen G B, Lu W, Miao Z L, Li Z F, Cai W Y, Shen X C, Chen C M, Zhu D Z, Hu J, Li M Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 659 (in Chinese)[陈贵宾、陆卫、缪中林、李志锋、蔡炜颖、沈学础、陈昌明、朱德彰、胡钧、李明乾 2002 物理学报 **51** 659]
 [4] Cheng S H, Ning Z Y, Huang F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 668 (in Chinese)[程珊华、宁兆元、黄峰 2002 物理学报 **51** 668]

[5] Matson D W, Merz M D, McClanahan E D 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 1791
 [6] Ensinger W 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 318
 [7] Ordal Demokan 2000 *IEEE Transactions on Plasma Science* **28** 1720
 [8] Malik S M, Fetherston R P, Conrad J R 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 2875
 [9] Yukimura K, Ma X X, Kumagai M 2003 *Surf. Coat. Technol.* **174-175** 694
 [10] Sun M, Liu C Z, Yang S Z 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 367
 [11] Liu B, Zhang G L, Cheng D J, He R, Liu C Z, Yang S Z 2001 *J.*

- Vac. Sci. Technol. A* **19** 2958
- [12] Wang J L , Zhang G L , Fan S H , Yang S Z 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1473
- [13] Zhang G L , Wang J L , Yang W B , Fan S H , Liu C Z , Yang S Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2213 (in Chinese) [张谷令、王久丽、杨武保、范松华、刘赤子、杨思泽 2003 物理学报 **52** 2213]
- [14] Hoang N H , McKenzie D R , McFall W D , Yin Y 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6279
- [15] Adachi S , Takahashi M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1264
- [16] Liu B , Cheng D J , He R , Liu C Z , Yang S Z 1999 *Thin Solid Film* **349** 110

Axial property of the inner surface of a metal tube processed by GEPSII *

Zhang Gu-Ling^{1)†} Wang Jiu-Li²⁾ Chen Guang-Liang²⁾ Feng Wen-Ran²⁾
Gu Wei-Chao²⁾ Niu Er-Wu²⁾ Fan Song-Hua²⁾ Liu Chi-Zi²⁾ Yang Si-Ze²⁾

1) *School of Physics and Electronic Engineering , Central University for Nationalities , Beijing 100081 , China*

2) *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*

(Received 14 July 2005 ; revised manuscript received 18 August 2006)

Abstract

As a novel inner surface processing method , grid enhanced plasma source ion implantation (GEPSII) method can realize uniform inner surface ion implantation of a metal tube and metal binary compound can be produced. In the experiment , three 0.45% carbon steel (45-steel) work pieces were axially put on the inner surface of the tube , and golden titanium nitride (TiN) films were produced on the work pieces by GPSII. Structure analysis shows that the TiN films have the preferred crystal faces (111) and (200) , and the depth of the films is about 20 nm with partial embedding in the substrate. Analysis on the electrochemistry corrosion , hardness and friction of the work pieces indicates that the surface property of the 45-steel has been greatly improved by the protective TiN film , and very good axial uniformity has been obtained.

Keywords : PSII , inner surface , TiN

PACC : 5275 , 8265 , 6770

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

† E-mail : glzhang@aphy. iphy. ac. cn