

## 新型全方位注入沉积复合镀膜方法设备研究\*

李刘合<sup>2</sup>, 魏志国, 陈畑畑

北京航空航天大学机械工程与自动化学院, 材料加工与控制系, 北京, 100083

张骁

郑州赛锐科贸有限责任公司, 国家郑州高新技术开发区, 梧桐街 68 号, 450002

朱剑豪

香港城市大学, 应用物理及材料系, 等离子体实验室, 香港, 九龙塘, 达之路

**摘 要:** 针对磁控溅射、真空阴极电弧沉积技术、全方位离子注入等现有表面改性技术的适用范围和优缺点, 本文介绍了一种新型的复合型全方位注入+沉积表面改性方法以及根据该方法研制的 SAC-I 型全方位注入沉积复合镀膜设备, 设备充分利用非平衡磁控溅射、真空阴极电弧磁场技术的特点, 构成封闭磁场结构, 满足全方位离子注入技术对等离子体约束的需求。克服了传统全方位离子注入技术昂贵复杂的磁场约束等离子体的缺点以及需要额外等离子体发生装置的缺点, 使得非平衡磁控溅射技术、真空阴极电弧技术、以及全方位离子注入技术的一些优点得以复合, 实现了表面改性技术手段的多样化和优化。采用该设备, 成功制备了高品质的 TiN 薄膜。

**关键词:** 全方位离子注入、真空阴极电弧离子镀、磁控溅射

## Hybrid Method and Equipment of Plasma Immersion Ion Implantation & Deposition

Liuhe Li, Zhiguo Wei, Tiantian Chen

(School of Mechanical Engineering and Automation, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083, PRC

Xiao Zhang

Zhengzhou Surface Advanced Coating Technology & Trading CO., LTD, Wutong Avenue, Zhengzhou National New & Hi-tech Industrial Development Zone, Zhengzhou, China

Paul K. Chu

(Dept. of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong, Kowloon, Hong Kong)

**Abstract:** Based on the merits and demerits of MS(magnetron sputtering), VAD (vacuum arc deposition) and PIII&D (Plasma Immersion ion implantation & deposition), A new hybrid method of PIII&D was proposed. the equipment, SAC-I PIII&D, which is build based on this method was also introduced. In this method, a closed or half closed magnetic field was setup to sustain the plasma, which PIII&D needed. The purpose of this method was to get rid of the complicated accessories needed to sustain the plasma and the additional special plasma maker equipments. The merits of unbalanced MS, VAD and PIII&D were synthesized by this technique. And the purpose of easily modification and tailored of the modified layer or films is pursued. By using SAC-I, the high quality TiN films were obtained.

**Key words:** MS(magnetron sputtering), VAD (vacuum arc deposition), PIII&D (Plasma Immersion ion implantation & deposition)

\*获国家自然科学基金(编号: 50271004)部分资助

<sup>2</sup>北京市海淀区, 学院路 37 号, 北京航空航天大学, 材料加工与控制系。邮编: 100083; Tel:010-82338135; Email: [liliuhe@buaa.edu.cn](mailto:liliuhe@buaa.edu.cn)

## 0 引言

随着现代科学技术的发展,对材料的要求越来越高,不再局限于传统的、单一的材料,而是逐渐向合成化、集成化、多功能化发展。薄膜材料科学作为材料科学的一个分支,通过在体材料的表面沉积或制备一层性质与体材料性质完全不同的物理层,从而使材料往往具有特殊的材料性能或性能组合[1],恰能满足科学发展对材料的这种要求,因而在最近几十年里取得了很大的发展。磁控溅射、真空阴极电弧蒸发离子镀是目前工业领域应用极其广泛的薄膜制备手段,已经被广泛应用装饰、工模具、光学、电子、医学等领域。而近年来发展出来的全方位离子注入技术,因为克服了视线式离子注入只能从某特定方向进行注入的缺点[2]而得重视,国内外已经展开了大量的研究工作[3-5]。

磁控溅射虽然具有成膜细腻的优点,但因其沉积主要是依靠溅射原子沉积,成膜距离小、沉积时气氛活性差,对工艺要求苛刻。而真空阴极电弧蒸发离子镀是以电弧等离子体为基的薄膜沉积技术,离化率很高,因此沉积气氛活性好,工艺适应性好,且可以大空间、大范围沉积薄膜,但是,因需蒸发阴极,在镀膜时会产生宏观液滴或颗粒污染薄膜,成为薄膜失效的起始点。而且,磁控溅射技术和真空阴极电弧蒸发离子镀技术获得的表面改性层与基体之间具有明显的界面,膜层与基体之间不能实现良好的结合。而且一旦膜层形成,其成分功能不能再改变。全方位离子注入技术虽然有全方位的优点,但是其改性层浅,在大载荷、服役苛刻的应用场合如工模具的应用场合,作用有限。

因此,近年来先后出现一些新型的复合表面改性技术[6-10]。但是,在目前的采用离子注入技术的复合表面改性技术中,通常采用永久磁条或者会切磁壁的方式,进行等离子体的约束,真空腔体造价昂贵;所采用的源,虽然能够提供注入的金属等离子体、气体等离子体,但是,由于专用的等离子体源选用及安排,不能够方便进行大批量工件的处理。尤其是当采用传统的真空阴极电弧蒸发源作为等离子体源的时候,由于磁结构的不合理,真空电弧蒸发源所产生的等离子体会受到真空壁的会切磁场的影响,不能有效进入真空腔体或者不能进入表面改性的有效部位。本文针对以上特点,采用的等离子体发生源和等离子体约束相结合的特点,提出了一种新型的全方位离子注入、沉积技术手段。本文主要介绍该新型离子注入+沉积方法的工作原理,并给出了该方法在郑州

赛锐科贸有限责任公司样机 SAC-I 型全方位离子注入沉积复合镀膜设备上所作试验的一些结果。

## 1 新型全方位注入沉积复合镀膜方法机理

本文提出的是一种复合了磁控溅射、真空阴极电弧蒸发、全方位离子注入三种表面改性技术的一种复合表面改性方法和装置,该方法和装置充分利用磁控溅射、真空阴极电弧蒸发本身的电磁结构束缚等离子体,为全方位离子注入的表面改性提供所需等离子体。图 1 给出了本方法的一个示意图。

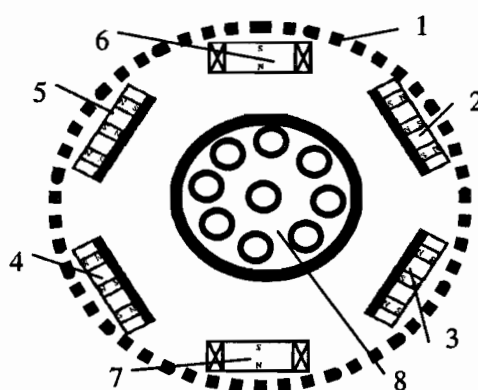


图 1 新型全方位注入沉积复合镀膜方法设备原理示意图。1 真空室壁；2~5 非平衡磁控溅射源；6, 7 真空阴极电弧源；8 工件架系统

图中 1 为真空腔体,2~5 是四个非平衡磁控溅射源,6~7 为真空阴极电弧蒸发源。图中各源的排列特点是各相邻源之间发出的磁场的极性相反,构成闭环磁场。由非平衡磁控溅射、真空阴极电弧等构成的闭环磁场将它们产生的等离子体约束到整个结构的中部,将整个工件架系统浸没在该等离子体气氛中。此时,如果给工件施加负高压,将实现全方位离子注入。

当然,也可以采用圆形磁控溅射源或者圆形真空阴极电弧蒸发源,图 2 给出了当采用圆形磁控溅射源和真空阴极电弧蒸发源时,其在真空腔体壁上磁场排布展开在平面上的排列示意图。图中每个园代表一个源(既可以是磁控溅射源也可以是真空阴极电弧蒸发源),其排布特征依然是相邻的源所发出的磁场要保证其极性(N 极或者 S 极)相反。

当然,也可以采用其他磁场组合方式,其特征是需要正好依靠各等离子体发生源的自身磁场结构,获得闭环磁场,将等离子体约束在一个空间里面,这时,复合改性在该闭环磁场

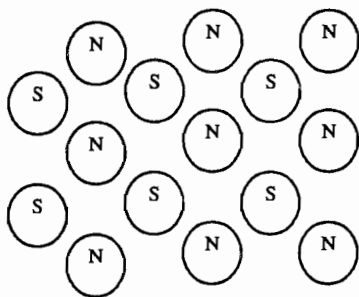


图2 要实现等离子体约束,采用圆形磁控溅射源和真空阴极电弧蒸发源时在真空腔体壁上磁场排布展开在平面上的排列示意图。

所约束的等离子体空间中进行。也依靠一个开环半封闭磁场,将等离子体约束到一定的沉积方向,被改性工件位于开环半封闭磁场的开环出口处。该闭环磁场或者开环半封闭磁场位于真空腔体的内部。闭环磁场或者开环半封闭磁场的环形部分是指N极指向S极的磁力线。闭环磁场或者开环半封闭磁场的形成方法是:多套N极指向S极的磁力线连接组合在一起,构成N-S-N-S-N-S……的磁极连接链,沿着真空腔体壁周向排列,并最后首尾相连,就构成闭环磁场。当多套这样的N极指向S极的磁力线,沿着真空腔体内壁排列的不首尾相连时,最后接头处是两个N极或者两个S极时,就构成开环半封闭磁场。

等离子体中的电子和离子在穿越该环状磁场时,将受到洛伦兹力的作用,从而改变运动方向,不能够直接到达环后的壁上,而被约束在真空中闭环磁场的环内部,或者向开环半封闭磁场的开环方向运动。

该闭环或者开环半封闭磁场的产生,可以利用磁控溅射本身的磁场与约束真空电弧的磁场,通过排布N极与S极的连接构成,也可以采用专用的辅助的N极与S极相互连接,构成闭环或者开环半封闭磁场结构。

以工件为阴极,施加以高的负偏压脉冲,在该高的负偏压脉冲作用下,电子被逐出工件表面,在工件附近形成鞘层,离子穿过该鞘层被加速,注入到工件内部,实现离子注入。当不需要离子注入时,工件也可以施加不太高的负偏压,或者正偏压,依靠磁控溅射和(或)真空电弧,进行薄膜的沉积。

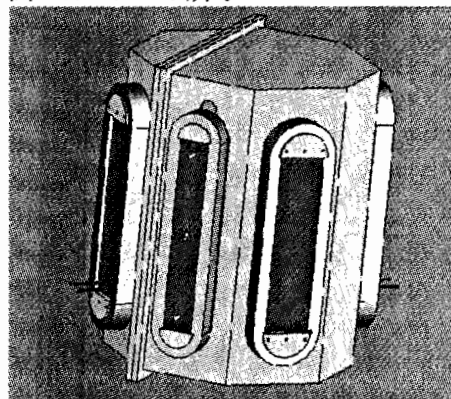
在薄膜沉积中,磁控溅射、真空阴极电弧蒸发沉积、和离子注入三种工艺可以单独、或两两组合,或三者同时,按照需要的顺序打开或者闭合,来制备改性膜层。

在薄膜沉积开始,或者过程中,或者在薄膜沉积的同时,进行离子注入,实现膜成分控

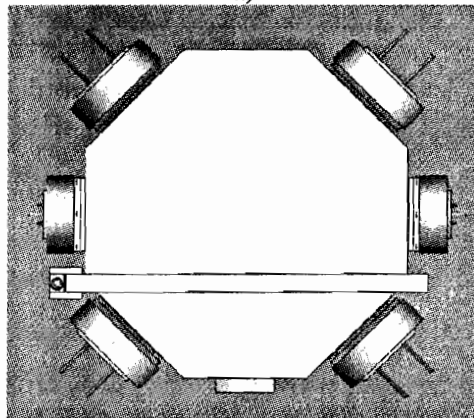
制,进而控制膜结构,实现控制膜的性能。

## 2 SAC-I型全方位注入沉积复合镀膜设备结构及应用试验

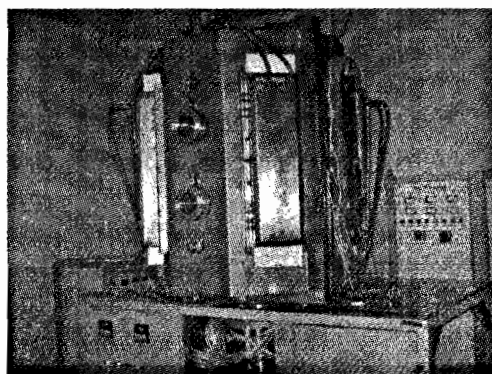
根据上述方法和机理,制造的SAC-I型全方位注入沉积复合镀膜设备结构示意图以及实物如图3a、3b、3c所示:



a)



b)



c)

图3: SAC-I型全方位注入沉积复合镀膜设备结构示意图及实物图。a) 等轴侧视图; b) 俯视图; c) 实物图

设备的结构由真空室、挡板机构、加热系统、工件架及驱动系统、水冷系统、真空系统、充气系统、自控系统等几部分组成,真空室为八面体结构。由四个非平衡磁控溅射源和两个真空阴极电弧源构成等离子体发生系统和薄膜沉积系统。六个源磁场构成闭环结构。

采用本设备,进行了 TiN 的制备试验。基片采用 9Cr18 不锈钢,经过从 200# 到 2000# 号的砂纸打磨,进行抛光。采用 99.999% 的高纯氮气作为工作气体,99.999% 高纯氩气作为背底气体。

### 3 结果与讨论

采用该设备,通过六等离子体源产生的等离子体分布均匀,磁场对等离子体的约束明显。

图 4 给出了当仅用一个磁控溅射源作为等离子体源时,等离子体分布情况图。从图 4 上可以看出,磁控溅射出来的等离子体范围分布明显加宽。一个靶源所产生的等离子体就可以到达对面靶源处(真空腔体直径是 850mm);可见,该种磁场结构对等离子体的约束与传送效果明显。

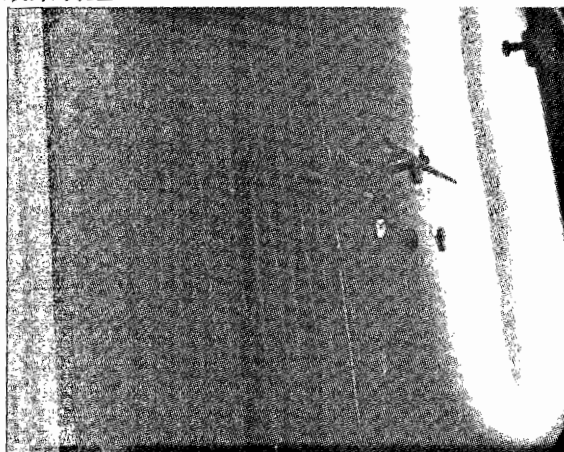
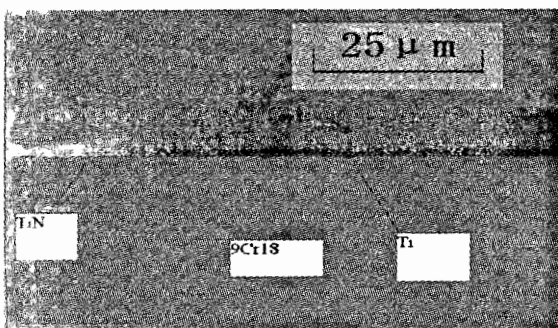
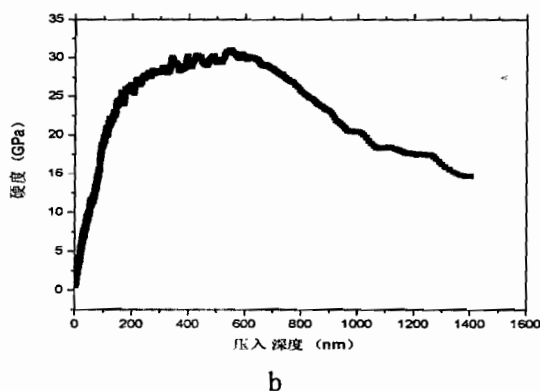


图 4: 采用一个非平衡磁控溅射源的时候,等离子体弥散情况

图 5 给出了在该设备上制备的 TiN 的测试结果,其中图一为横截面,从图 5a 上可以看出, TiN 成膜平整,厚度均匀,膜层质量高。从图 5b 可以看出,膜层的硬度在 HV2700~HV3100 之间。属于硬度值较高的 TiN 膜。



a



b

图 5: 样品的检测结果, a 试样横截面图 9Cr18(5mm)/Ti(500nm)/TiN(3 μm); b 试样的纳米探头硬度

### 4 结论

本文介绍了一种新型全方位注入沉积复合镀膜方法,该方法有望解决采用的永久磁条或者会切磁壁的方式约束等离子体造成的真空腔体造价昂贵的缺点。根据本方法的技术特征可知,采用该技术可方便在膜与基体之间形成混合界面;采用本方法,也可在成膜过程中以及在成膜后对薄膜进行全方位掺杂,改变膜的成分组成,从而可以操控膜的结构;因此,本方法同传统的离子注入设备相比,具有磁结构简单,成本低的优点;也具有可以根据需要设计膜的成分结构的优点,从而很容易使得获得的改性膜层,根据需要而提高膜的硬度、抗氧化性及热稳定性等。TiN 膜制备试验表明,该设备能够制备出厚度均匀,质量高的 TiN 膜,膜硬度值较高,达 HV2700~HV3100。

### 参考文献

- [1] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [2] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Worgala, and N. C. Tran, J. Appl. Phys. 62, 4591(1987).
- [3] Conrad, 专利号: 4764394, 专利名称: 等离子体源离子注入方法与装置, (Conrad; John R., Method and apparatus for plasma source ion implantation, United States Patent, 4,764,394, August 16, 1988)
- [4] André Anders, Appl Phys. Lett. 76(1), 2000, 28-30
- [5] J. Tendys, J. Donnelly, M. J. Kenny and T. A. Pollock. Appl Phys. Lett. 53(22). 28 November 1988, 2143-2145
- [6] 陈宝清, 申请号: 92100416.8, 专利名称: 弧源一多离子束材料表面改性技术。
- [7] 李京熙, 申请号: 00101623.7, 专利名称: 薄膜的制作方法及其制作装置。
- [8] 夏立芳, 专利号: 92113717.6. 专利名称是: 金属等离子体源离子注入方法及装置。
- [9] 尚振魁, 专利号为 94218387.8, 名称为: 多功能全方位增强沉积型离子注入机。
- [10] 汤宝寅, 专利号: 95118169.6; 名称为: 用于材料表面改性的等离子体淹没离子注入装置。