

一种新型微空阴极结构的大气压射频冷等离子体源

裘 亮 孟月东 任兆杏 钟少锋

(中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031)

(2005 年 11 月 17 日收到 2006 年 1 月 13 日收到修改稿)

介绍微空阴极的结构和物理机理,着重介绍一种新型大气压下射频激励的大面积冷等离子体源——融合空心阴极(fused hollow cathodes, FHC).结合应用和与之有关的研究,简单介绍空心阴极的放电特性,以及影响其放电特性的因素,如阴极材料、气体种类、频率、气体流速、气压、阴极内径等.另外提到了其他两种相关的微空阴极系统.

关键词:微空阴极,大气压,冷等离子体,射频

PACC:5000,4770,5250D,8240Q

1. 引言

在非平衡等离子体中,气体、离子和电子的温度是不平衡的.通常当气压低于 13.3kPa 时,碰撞频率低,能保持相对低的气体温度,唯电子获得大的能量.而大气压气体的碰撞频率高,要产生非平衡等离子体的关键则是把能量选择性地传输给电子的效率.大气压气体的击穿需要高电压,这经常造成放电收缩拉弧,同时气体温度大幅上升.特别在分子气体中,非弹性碰撞会造成电子能量损失,放电更不容易.产生大气压非平衡等离子体的两个常用手段是提高频率和介质阻挡^[1].

微放电(microdischarge, MD)是一种稳定的非热平衡的气体放电,放电的特征长度在几十到几百 μm 之间^[2].脉冲 MD 已经成功地应用在等离子体平板显示器上.在过去几年里,连续直流 MD 的各种应用得到很多关注,包括光学、薄膜的无掩模刻蚀、微化学反应器等^[3].在高气压下,微尺度可以使以相当低的击穿电压产生等离子体.帕邢曲线上,在最小的击穿电压要求 $PL \sim 1.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$,当 $L \sim 100 \mu\text{m}$,放电气压升到 $\sim 10^5 \text{ Pa}$ ^[4].而且 MD 比较稳定,不容易从辉光放电过渡到弧放电,因为它尺寸小,而表面积与体积比大.带电粒子和激发态粒子在表面区域的损耗和热能损失,抑制了失控的传输过程,而这正是造成高气压放电过渡到电弧模式的主要原因^[3].

近来,很多种 MD 结构得到研究,像针型电极^[5],平行板电极^[6],微空阴极^[7,8],锥形电极^[9].其中最具有吸引力的结构是微空阴极放电(microhollow

cathode discharge, MHCD)结构,它在不同的几何结构和工作条件下,有着多种多样的放电模式. MHCD 有很多优点:粒子的激活程度高,在同样电压条件下 MHCD 等离子体密度比辉光放电高几个量级^[10], MHCD 在高功率从低到高、气流从零到非常高、气压从低到高都能放电^[11].

2. 单空心阴极

2.1. 单空心阴极的两种结构

2.1.1. 传统的 MHCD 结构在阴极和阳极之间有绝缘层

1999 年, Stark 在大气压下用这种 MHCD 结构实现直流放电^[11],见图 1. 阴极和阳极的厚度都是 $100 \mu\text{m}$,中间介质层是 $250 \mu\text{m}$ 厚的氧化铝,微孔直径 $100 \mu\text{m}$,在阳极一侧是第三个电极,加正偏压以引出大量电子.

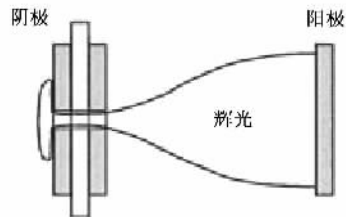


图 1 经典的 MHCD 结构示意图^[11]

2.1.2. 另一种空心阴极结构常作为等离子体枪

图 2 的射频空心阴极等离子体枪(radio frequency hollow cathode plasma jet, RFHCPJ)就是这种

结构^[12].当阴极材料的温度足够高时,热离子发射成为从阴极表面提供电子的主要方式.同时,阴极金属粒子溅射或蒸发.RHCPJ 可用于反应性沉积膜,比如 TiN.以 Ti 为阴极材料,在高温时空心阴极中的 Ti 粒子会溅射或蒸发,所以阴极直接作为靶材参与反应,沉积生成 TiN 膜.类似的沉积称为空心阴极物理气相沉积(hollow cathode-physical vapor depositions, HC-PVD).

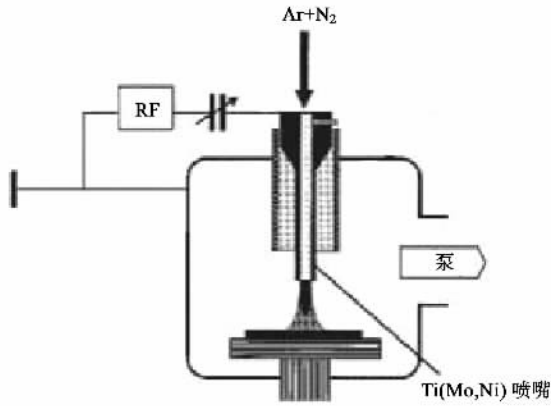


图2 另一种空心阴极结构示意图——射频空心阴极等离子体枪^[12]

2.2. 空心阴极效应

在空心阴极中,存在特有的“电子交换”机理,也就是在阴极壁两个相斥的鞘层或阴极压降区间,被加速的电子来回振荡运动,产生大量的高能电子,增加了负辉区内的离子化和激发^[12],见图3.空心阴极

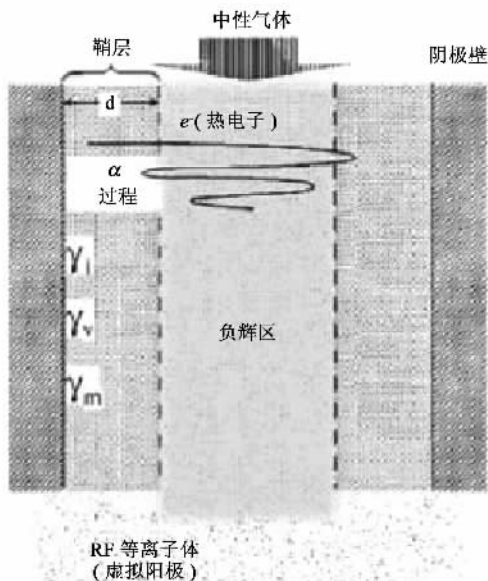


图3 射频微空阴极的内部机理示意图^[12,14]

的这种效应很好实现了等离子体的非平衡性.空心阴极尺寸和气压的组合(PL)只有在一定范围内,“电子交换”才会发生.当气压升高导致鞘层变薄时,必须缩小空心阴极的尺寸来维持空心阴极效应^[13].

射频激励的空心阴极放电,射频等离子体本身可以看作一个虚拟的阳极,它部分地取代了阳极.在空心阴极中等离子体产生机理有鞘层中的离子化,α模式,以及粒子轰击阴极壁的二次电子发射,γ模式(粒子包括离子 γ_i ,亚稳态粒子 γ_m ,光子 γ_v)^[12],见图3.

3. 空心阴极阵列

Barankova 和 Bardos 做了很多大气压 MHCD 放电方面的工作.2000 年,他们在大气压下实现了单个射频空心阴极(内径 400 μm)放电,并研究了一种空心阴极阵列结构的大气压下大面积放电系统.融合空心阴极(fused hollow cathodes, FHC)冷等离子体源^[15].

FHC 的基本结构如图4,大量平行的空心阴极集成在一个开放结构,载气体(carrier gas)从这些空心阴极中穿过的同时产生放电,然后汇集成 FHC 放电.射频电源驱动阴极,频率 13.56 或 27.12MHz. FHC 与阳极的距离在 2 到 10mm 之间,距离越近,激发电越容易^[16].

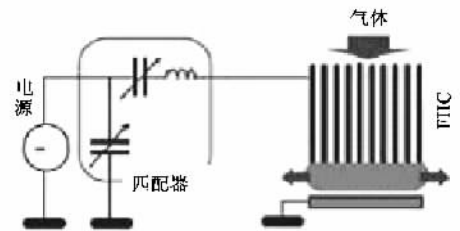


图4 融合空心阴极(FHC)大气压冷等离子体系统结构示意图^[1]

Barankova 设计了两个不同形状的 FHC 结构. HEIOS 系统^[10],是一个内直径 30mm 的圆柱形筒,里面是空心阴极阵列,大约有 900 个空心阴极, FHC 放电面积 7 cm^2 ; HELIOS 系统^[16],则是一个矩形筒,放电面积超过 20 cm^2 (115 \times 18 mm^2),见图5.

这两个等离子体源的放电均匀,没有细丝或流注,充满 FHC 电极和阳极间的体积,它的稳定性也非常好,几个小时没有问题^[10].当载气体是 Ne 时, HEIOS 维持放电的 RF 最低输入功率是 2W, HELIOS 需要 4W. Ar 放电 RF 功率略高,但维持稳定放电仍

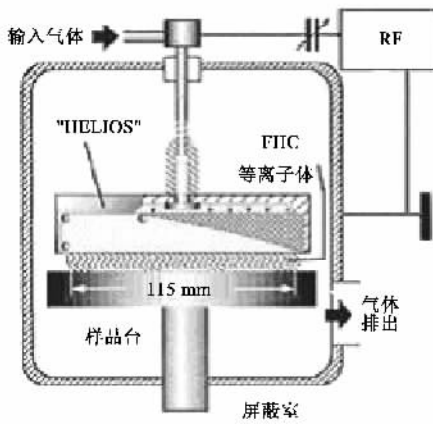


图 5 HELIOS 截面和系统示意图^[16]

然能低于 $1\text{W}/\text{cm}^2$,放大 FHC 面积是可行的^[11] . 匹配系统的优化可以使 FHC 能在氮气或空气中以不到 50W 的低功率产生稳定的冷等离子体^[17] . 与单个直流空心阴极相比 ,FHC 击穿电压更低 ,因此具有更高的放电稳定性和热稳定性^[10] . FHC 用惰性气体放电 ,平均功率消耗几十 W/cm^2 ,如此低的功率消耗使它可以处理温度敏感材料 . FHC 惰性气体大气压冷等离子体已经应用于表面处理塑料、金属和半导体^[11] .

4. 关于射频激励的 MHCD 的放电特性及其影响因素

4.1. 射频 (RF) 激励的 MHCD 放电分三个过程或模式^[16]

1) 当 RF 低功率输入空心阴极时 ,产生微弱的

电晕 相对于等离子体(虚拟阳极) ,在阴极表面鞘层出现自偏负压 ,类似直流空心阴极的预放电 (predischage) . 2) 随着 RF 功率的加大 ,击穿了鞘层-等离子体的边界 ,同时空间电荷鞘层的自偏压继续下降 ,空心阴极放电产生 . 3) 当功率进一步加大 ,放电可能转变成空心阴极电弧 . 由于离子轰击 ,阴极内壁温度会非常高 (单阴极温度会超过 1000°C) ,足以发射热电子产生大电流 ,此时自偏压再次下降 .

4.2. RF 功率的输入主导了三种模式的转变

但是 ,和在低气压下一样 ,在大气压下影响 MHCD 放电的条件有很多 ,如阴极材料、气体种类、频率、气体流速、气压、阴极内径、与阳极的距离等 .

4.2.1. 阴极材料

阴极材料的物理参数 ,比如功函数和熔点 ,也大大地影响放电^[18] .

图 6 中显示 ,钛和铝在氮气或氩气中 ,功率与自偏压的关系 . 铝比钛产生空心阴极放电容易 ,也就是所需输入功率低 . 这是因为铝的功函数比钛低 . 电子功函数 (electronic work function) 是使一个电子完全脱离金属表面所需要的能量 (或功) . 阴极选用功函数较低的材料比较适合 ,如 Ag , Al , Li , Mg 等 . 不过铝的熔点低 ,不能输入过大的功率 .

4.2.2. 气体种类

气体种类比阴极材料要重要的多 ,它是影响空心阴极放电所需最低 RF 功率 ,以及起弧功率的重要因素 . 因为电子能量损失和振动状态的能量积累不同 ,分子气体和单原子气体的放电表现完全不同 : 分子气体的空心阴极激发放电更难 ,而拉弧更容

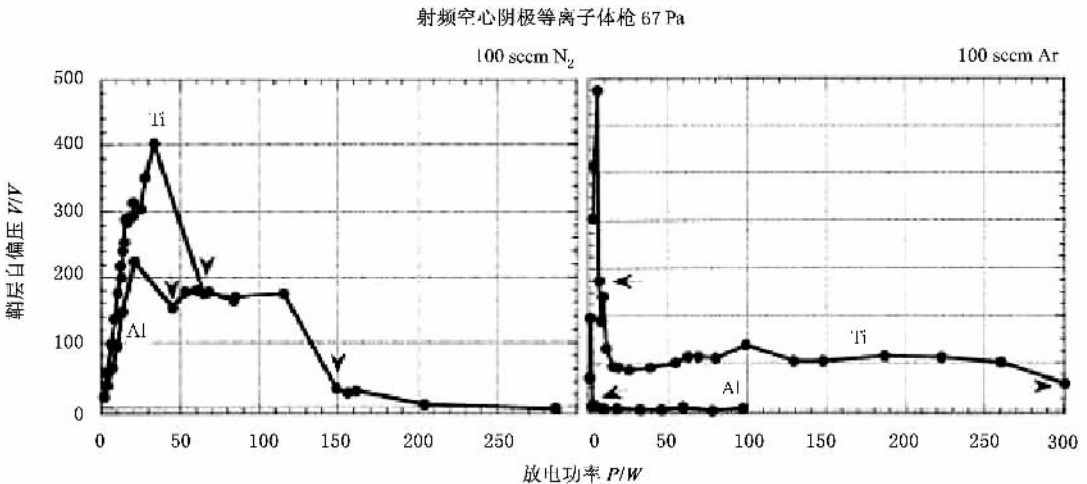


图 6 自偏压和输入 RF 功率的关系 (阴极材料 Ti 和 Al ,气体 N_2 和 Ar ,气流量 100sccm ,气压 67Pa ,射频空心阴极等离子体枪 . 箭头标示模式转换点)^[18]

易^[18].比如,以氮气代表分子气体,氩气代表单原子气体,在 67Pa 气压下产生空心阴极放电需要的功率,氮气大约是氩气的 10 倍.而产生弧空心阴极电弧的功率,氮气是 150W,而氩气却需要 300W,见图 6.

单原子气体的二次电子发射系数比分子气体的高(可高达 10 倍,比如在 100eV 的加速电压,氩和氮离子碰撞钼(Mo)的二次电子发射系数分别是 0.115 和 0.032^[18]),扩散系数是分子气体的 5 倍.在单原子气体中,通过二次电子发射更容易增加电子,也更容易形成扩散放电.另一方面,扩散系数高,有助于起始放电的展开,从而避开流注阶段,不容易起弧^[1].见图 7.鞘层-等离子体边界的击穿伴随着峰峰电压和平均直流电压(自偏压)的下降.

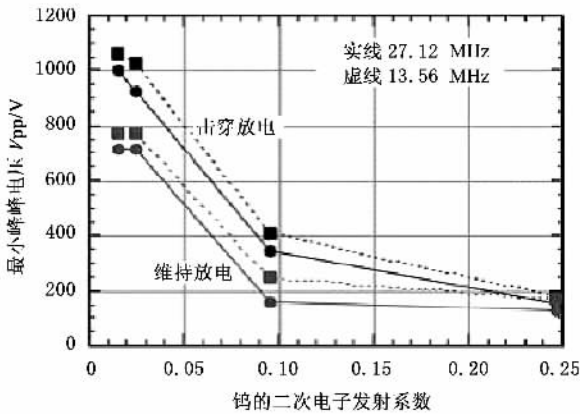


图 7 在大气压下,FHC 系统(HELIOS)最小峰峰电压 V_{pp} 和气体(气体离子对钨)的二次电子发射系数关系(从左到右的顺序是空气、氮气、氩气、氦气, V_{pp} 分别是引发 FHC 击穿放电以及击穿后维持稳定放电的 V_{pp} ,从氦气、氩气到分子气体的二次电子发射系数依次下降^[1])

用单原子气体,FHC 可以产生稳定均匀的大面积冷等离子体,适合表面处理温度敏感材料、清洗和表面激活等应用^[17].

用分子气体放电不稳定,容易拉弧,多用于 HC-PVD.在 HC-PVD 中,惰性气体(单原子气体)和反应性气体(分子气体)的混合,与阴极材料反应可以沉积不同的化合物,不同的混合比例对空心阴极放电的影响在一些文章中给出,如文献[4].当氩气混合少量的氮气 N_2 分子淬灭 Ar 亚稳态原子,造成热能增加,促使放电到空心阴极电弧的转变.反应性气体的加入(N_2 , O_2)增加了放电的阻抗^[1].等离子体的阻抗越大,中性气体温度越高.氦气、氦气、氩气、氮气的放电阻抗依次上升^[15,19,20].

4.2.3. 频率

较高的频率对 FHC 更适合.从图 7 可以看出 RF

频率对 FHC 放电的影响.频率影响鞘层的压降和厚度,提高频率会缩小空间电荷鞘层厚度,使得鞘层的电场强度增高,可以在较低的电压下击穿鞘层-等离子体边界^[1,17].

4.2.4. 内径

空心阴极在大气压下放电,阴极内直径 $\leq 400\mu\text{m}$ 时,有较好的空心阴极效应.内径越小,鞘层电场强度 E/n 越高,电子交换机理越有效^[17].

图 8 显示了在四个不同的内径条件下,气流与击穿电压的关系.相同流量,内径越小击穿电压越低.内径是 300 和 $400\mu\text{m}$ 时,受流量的影响较小,而且加大流量增强了空心阴极效应,有利于激发放电;而内径是 500 和 $600\mu\text{m}$ 时,受流量的影响较大,随着流量的增加,电子交换的效率下降,空心阴极效应受到影响.

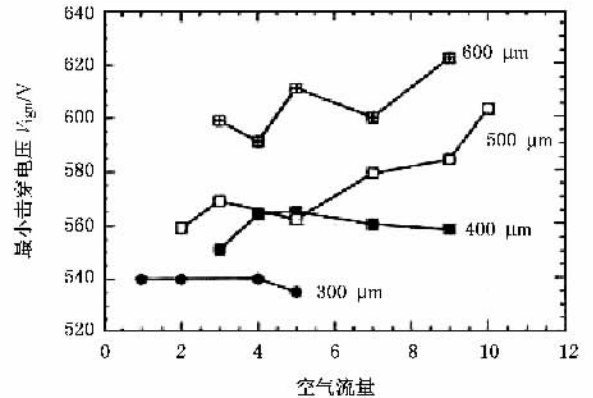


图 8 以不同的阴极内径,单空心阴极大气压放电的最小击穿电压 V_{b0} 与空气流量的关系^[17]

4.2.5. 气体速度

气体速度对空心阴极内气体压力有影响,但不是很大.速度越快,气体内部压力越小.在空心阴极内气流的速度可以超音速^[22].气流对空心阴极活性粒子的密度分布影响不大,而对活性粒子的通量有很大的影响,即气体速度越快,活性粒子的通量越大^[21].这一点对 PECVD 特别重要.

气压越大,电子碰撞激发率越小^[21].因为鞘层内场强 E/n 减小,而碰撞频率上升,电子能量下降,激发率也随之下降,活性粒子密度也会减小.同时气压越大,鞘层越薄.见图 9(光发射强度与电子碰撞激发率有关).

从图 10 中看出气流越大,放电阻抗越低,这是我们希望看到的^[14,23].

对于单个空心阴极,带电粒子和活性粒子的密度分布并不均匀,通量分布也随之不均匀,并且随着

气压的增加而恶化^[21]. 而 FHC 结构可以改善等离子体的均匀性.

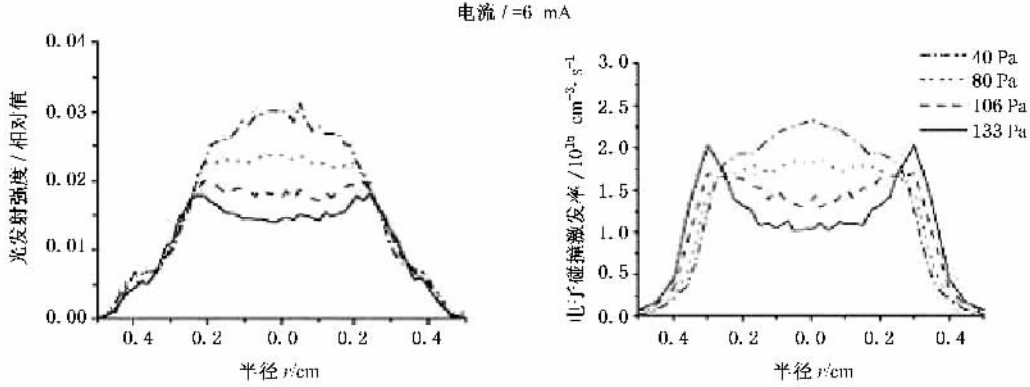


图 9 在不同气压下,空心阴极内光发射强度半径分布(Ar I 420.07nm)的测量值 和总电子碰撞激发率半径分布的计算值(电流 6mA)^[21]

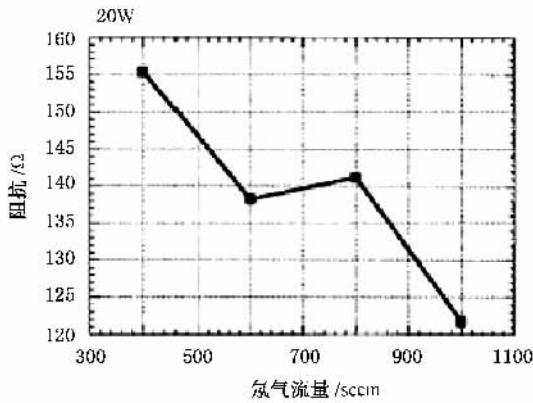


图 10 FHC 在大气压下放电,氩气流量与阻抗的关系(输入功率 20W)^[15]

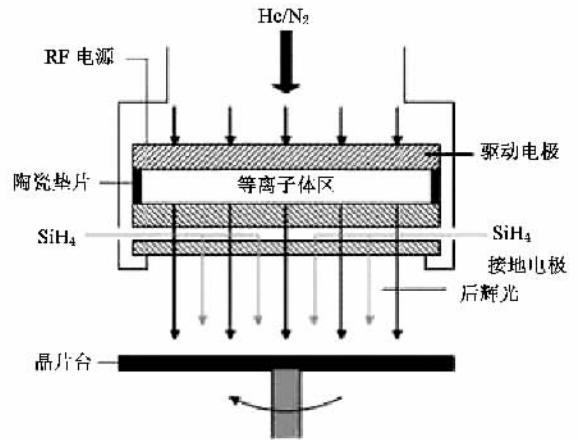


图 11 一种新的 MHCD 大气压 RF 冷等离子体源示意图^[24]

5. 其他 MHCD 系统

2001 年,美国 Surfex 公司对 FHC 作进一步改进,把阳极穿孔,这样等离子体可以从阳极喷出,不需要屏蔽保护,用起来更方便^[24],见图 11.而且阳极内可以设计管道,从另一组独立的孔加入前体气体(precursor),如硅烷、甲烷等,和等离子体下游中的活性粒子像氮原子、氧原子混合,并发生中性化学反应.这种结构特别适合材料表面处理和化学气相沉积介质材料,像氮化硅膜^[24]、非晶氢化硅膜^[25]、玻璃膜(SiO₂)^[26]的沉积都有报道.如氮化硅膜沉积速度最高有 1300Åmin⁻¹,比传统的低气压 remote-PECVD 系统高 2—3 倍.一个加热的旋转基片平台可以帮助得到更均匀的膜和更快沉积速度.

2003 年 Guo 等在大气压下用基于传统 MHCD 结构的另一种系统成功放电,见图 12^[27].由 100μm 厚度的银阴极、200μm 厚度的不锈钢阳极,和 1mm

厚度的中间介质层胶泥组成,孔径 300μm.在 12mm 直径范围内打了 160 个微孔.第三个电极,100kHz 的脉冲电压,起到了加强引出等离子体的作用.

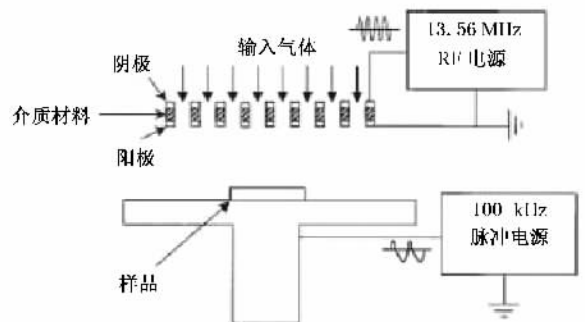


图 12 一种新的 MHCD 大气压 RF 冷等离子体源示意图

6. 结 论

微空阴极结构用于大气压下产生大面积的均匀

冷等离子体 , 它有很多优点 , 正受到越来越多的关注和研究 .

- [1] Barankova H , Bardos L 2003 *Surf. Coat. Technol.* **174-175** 63
- [2] Schoenbach K H , Moselhy M , Shi W , Bentley R 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 1260
- [3] Kothnur P S , Raja L L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 043305
- [4] Raizer Y P 1991 *Gas Discharge Physics* (Springer : Berlin)
- [5] Terashima K , Howard L , Haefka H , Guntherodt H J 1996 *Thin Solid Films* **281-282** 634
- [6] Postel O B , Cappelli M A 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4719
- [7] Stark R H , Schoenbach K H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2075
- [8] Zhang Y H , Jiang J S , Chang A B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1676 (in Chinese) [张永辉、江金生、常安碧 2003 物理学报 **52** 1676]
- [9] Park S J , Chen J , Wagner C J , Ostrom N P , Liu C , Eden J G 2002 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8** 139
- [10] Barankova H , Bardos L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 285
- [11] Stark R H , Schoenbach K H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3770
- [12] Barankova H , Bardos L , Berg S 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 3033
- [13] Perrin J , Cabarrocas P R , Allain B , Friedt J M 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2041
- [14] Bardos L , Barankova H , Berg S. 1995 *Surf. Coat. Technol.* **72** 174
- [15] Barankova H , Bardos L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 285
- [16] Bardos L , Barankova H 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133-134** 522
- [17] Barankova H , Bardos L 2003 *Surf. Coat. Technol.* **163-164** 649
- [18] Barankova H , Bardos L 1999 *Surf. Coat. Technol.* **120-121** 704
- [19] Wang S , Gathen V , Dobele H F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3272
- [20] Moravej M , Yang X , Nowling G R , Chang J P , Hicks R F 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7011
- [21] Bogaerts A , Okhrimovskyy A , Baguer N , Gijbels R 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 191
- [22] Yuan X Q , Li H , Zhao T Z , Wang F , Guo W K , Xu P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 788 (in Chinese) [袁行球、李 辉、赵太泽、王 飞、郭文康、须 平 2004 物理学报 **53** 788]
- [23] Chen G , Pan B L , Yao Z X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1635 (in Chinese) [陈 钢、潘佰良、姚志欣 2003 物理学报 **52** 1635]
- [24] Nowling G R , Babayan S E , Jankovic V , Hicks R F 2002 *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 97
- [25] Moravej M , Babayan S E , Nowling G R , Yang X , Hicks R F 2004 *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 8
- [26] Nowling G R , Yajima M , Babayan S E , Moravej M , Yang X , Hoffman W , Hicks R F 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 477
- [27] Guo Y B , Honga F C H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 377

A new atmospheric RF cold plasma source with microhollow cathode structure

Qiu Liang Meng Yue-Dong Ren Zhao-Xing Zhong Shao-Feng

(Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China)

(Received 17 November 2005 ; revised manuscript received 13 January 2006)

Abstract

The configuration and mechanism of a microhollow cathode discharge (MHCD) is introduced in this paper. The focus is a new type of cold atmospheric large-area plasma source , the fused hollow cathode (FHC) plasma source based on radio frequency hollow cathodes. Through its applications and related research , we present the characteristics of the hollow cathode discharge and the factors on which its characteristics depend , such as the cathode material , gas specy , frequency , gas flow , pressure , inner diameter of cathode , and the like. Two other types of related MHCD systems are given in addition.

Keywords : microhollow cathode discharge , atmospheric , cold plasma , radio frequency

PACC : 5000 , 4770 , 5250D , 8240Q