

非热等离子体材料表面处理及功能化研究进展

张海宝 陈强

Recent progress of non-thermal plasma material surface treatment and functionalization

Zhang Hai-Bao Chen Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095203 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202233

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202233>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

脉冲激光烧蚀材料等离子体反冲压力物理模型研究与应用

Research and application of plasma recoil pressure physical model for pulsed laser ablation material

物理学报. 2017, 66(13): 134205 <https://doi.org/10.7498/aps.66.134205>

平行轨道加速器等离子体动力学特性研究

Plasma dynamic characteristics of a parallel-rail accelerator

物理学报. 2018, 67(6): 065201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172403>

非磁化冷等离子体柱中的模式辐射特性分析

Analysis of mode radiation characteristics in a non-magnetized cold plasma column

物理学报. 2017, 66(5): 055201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.055201>

同轴枪放电等离子体电流片的运动特性研究

Motion characteristics of coaxial gun discharge plasma current sheet

物理学报. 2019, 68(3): 035203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181832>

高功率微波作用下等离子体中的雪崩效应研究

Avalanche effect in plasma under high-power microwave irradiation

物理学报. 2017, 66(19): 195202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.195202>

金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征

Mechanism, strategies, and characterizations of Li plating in solid state batteries

物理学报. 2020, 69(22): 228204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201293>

专题: 等离子体物理及其材料处理

非热等离子体材料表面处理及功能化研究进展*

张海宝 陈强†

(北京印刷学院, 等离子体物理与材料实验室, 北京 102600)

(2020 年 12 月 30 日收到; 2021 年 2 月 3 日收到修改稿)

等离子体技术在现代材料制备和表面处理过程中起着重要的作用. 本文聚焦于非热等离子体 (NTP) 材料表面处理及功能化应用, 重点综述 NTP 在材料表面处理及功能化过程中的最新研究进展, 包括激励产生等离子体的等离子体源、NTP 材料表面处理及功能化工艺以及具体应用. 其中, 激励产生等离子体的等离子体源包括感应耦合等离子体/容性耦合等离子体、电子回旋共振/表面波等离子体、螺旋波等离子体、大气压射流等离子体和介质阻挡放电等; NTP 材料表面处理及功能化工艺包括等离子体表面接枝和聚合、等离子体增强化学气相沉积和等离子体辅助原子层沉积、等离子体增强反应刻蚀和等离子体辅助原子层刻蚀工艺等; 等离子体表面处理及功能化的具体应用领域包括亲水/疏水表面改性、表面微纳加工、生物组织表面处理、催化剂表面处理等. 最后提出了 NTP 技术材料表面处理及功能化的应用前景与发展趋势.

关键词: 等离子体, 表面处理, 接枝, 聚合, 沉积, 刻蚀**PACS:** 52.40.-w, 52.50.Dg, 52.77.Bn, 81.15.Gh**DOI:** 10.7498/aps.70.20202233

1 引言

材料的表面处理及功能化对于提高材料表面性能、赋予材料特殊功能、抑制材料损坏和失效等都至关重要. 材料表面处理及功能化可以在保持材料原有性能的前提下, 赋予其表面新的性能, 如表面亲水/疏水性、着色性、生物相容性、抗静电性等. 常用的表面处理的方法很多, 有表面化学处理、表面改性剂处理、辐照处理、生物酶表面处理以及等离子体表面处理等^[1]. 传统的表面处理往往涉及强氧化剂或者强辐射, 比如强酸、强碱、过氧化物等化学试剂, 容易造成环境污染.

等离子体被称为物质世界的第四态, 1928 年美国科学家欧文·朗缪尔 (Irving Langmuir) 首次将“等离子体” (plasma) 一词引入物理学, 用来描述带电粒子的集体行为^[2]. 等离子体中含有很多的活

性物种, 如中性粒子 (原子或分子)、激发态的自由基、光子、电子、离子等, 这些活性物种可以作为反应物与其他物质发生反应. 同时, 由于这些活性物种的存在, 等离子体作为一种极端条件的反应环境可以促进常规无法进行的反应, 为反应提供必要的化学条件, 从而使得等离子体技术在材料表面处理、等离子体辅助的化学气相沉积 (PECVD)、集成电路制造中的半导体刻蚀等领域有着非常广泛的应用.

通常, 根据等离子体中重粒子 (例如离子和受激发的中性原子) 和电子是否处于热力学平衡可将等离子体分为热 (或平衡) 和非热 (或非平衡) 等离子体. 热平衡等离子体意味着等离子体中所有粒子 (电子、离子、中性和激发态粒子) 的温度几乎相同. 热平衡等离子体中的温度通常为 4000—20000 K^[3,4]. 相反, 在非热等离子体 (NTP) 中, 电子温度比重粒子温度高得多. 由于重粒子温度低,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11505013, 11875090)、北京市自然科学基金 (批准号: 1192008)、北京市委组织部优秀人才青年拔尖项目 (批准号: 2016000026833ZK12) 和北京市教委科技项目 (批准号: KM202010015003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenqiang@bigc.edu.cn

等离子体整体宏观温度接近室温^[5]. 这个特性也使得 NTP 非常适用于对温度敏感的材料表面处理, 而不会影响材料的主体特性. 因此, NTP 广泛用于材料表面改性、表面功能化、表面功能涂层沉积以及表面刻蚀等领域. 比如应用在聚合物薄膜的表面改性领域, 采用等离子体接枝和等离子体聚合工艺可在不影响其整体性能的情况下改变聚合物表面的物理结构和化学性质, 改善聚合物表面能、润湿性以及增强聚合物表面涂层的附着力等^[1,2]. 此外, 由于激励电源和放电参数的不同, 可以产生不同特性的 NTP, 例如射频 (RF) 容性或感性耦合放电、微波表面波或电子回旋共振放电、大气压辉光放电和射流放电等. 而不同放电特性的等离子体表面处理所产生的效果也不同.

图 1 总结了 NTP 在材料表面处理及功能化过程中的相关内容, 主要包括激励产生等离子体的等离子体源、NTP 材料表面处理及功能化工艺、NTP 材料表面处理及功能化具体的应用领域. 其中, 激励产生等离子体的等离子体源包括感应耦合等离子体 (ICP)/容性耦合等离子体 (CCP)、电子回旋共振 (ECR)/表面波等离子体 (SWP)、螺旋波等离子体 (HWP)、大气压等离子体射流 (APPJ) 和介质阻挡放电 (DBD) 等离子体; NTP 材料表面处理及功能化工艺包括聚合物表面接枝和聚合、PECVD 和等离子体辅助原子层沉积 (PAALD)、等离子体增强反应刻蚀 (PERIE) 和等离子体辅助原子层刻蚀工艺 (PAALE) 等; 等离子体材料表面

处理及功能化的具体应用领域包括材料表面亲水/疏水表面改性、材料表面微纳加工、生物组织表面灭菌消毒、催化剂表面处理等. 本文将重点综述这几个方面的最新研究进展, 最后提出 NTP 材料表面处理及功能化的应用前景与发展趋势.

2 材料表面处理及功能化中的等离子体源

在材料表面处理及功能化中等离子体可由多种等离子体源激励产生. 按照激励电源的频率通常分为直流电源 (DC)、中频电源 (MF, 频率范围为 10—100 kHz)、射频电源 (RF, 频率范围为 1—100 MHz)、微波电源 (MW, 频率范围为 0.3—10 GHz, 常用频率为 2.45 GHz). 放电模式有 CCP, ICP, ECR, SWP, APPJ 以及 DBD 等. 根据气体 $I-V$ 特性可将等离子体放电分为电晕放电、辉光放电和弧光放电. 而根据等离子体产生的压强条件可以将其划分为低压等离子体和常 (高) 压等离子体.

2.1 电容耦合等离子体和电感耦合等离子体

直流、射频、微波或其他电源可以激发和维持 NTP, 但是在材料表面处理应用领域, 使用射频电源更为普遍. 通常, 射频电源的频率范围为 1—100 MHz, 最常见的是 13.56 MHz, 波长为 3—300 m. 射频电源可以通过两种模式耦合到等离子体中^[3]: 振荡电场和振荡磁场, 对应激励的等离子体分别为 CCP 和 ICP. CCP 源是将射频功率直接耦合给电极, 而 ICP 源则是将射频功率施加到感应线圈两端, 然后通过介质窗口耦合到等离子体中. CCP 可以在几毫托到大气压的气压范围内维持放电. 由于包含有丰富的高能电子、离子、自由基以及中性物质, CCP 被广泛用于许多领域的材料表面处理^[4]. 与 CCP 相比, ICP 可以有效地提供高密度等离子体 (10^{12} cm^{-3}). 另外, ICP 源无需如 ECR 或 HWP 源中的外部磁场, 设计起来相对简单.

Kim 等^[5]采用 ICP 在低气压下表面处理聚碳酸酯 (PC). ICP 在 400 W 时的高离子通量可以有效地减少等离子体处理时间. 在该条件下, PC 薄膜表面水接触角可以降低至 5° , 等离子体处理 3 min 可以显著增加 PC 薄膜表面 —C=O 基团的数量, 最终使得 PC 薄膜表面 Al_2O_3 涂层附着性能

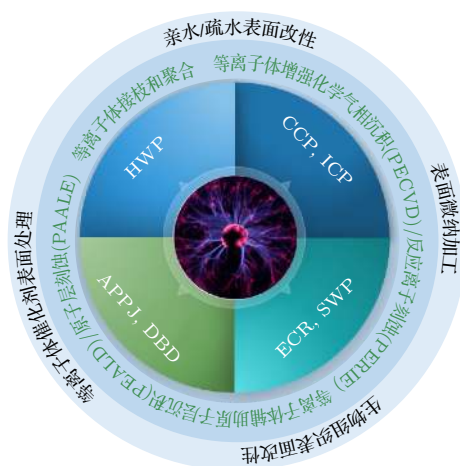


图 1 非热等离子体材料表面处理及功能化过程中的等离子体源、等离子体工艺以及具体应用

Fig. 1. Non-thermal plasma for material surface treatment and functionalization: Plasma sources, plasma techniques and specific applications.

得以改善. Han 等^[6]采用 Ar/N₂ ICP 改性聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜, 结果显示等离子体表面改性可以明显增加薄膜表面的粗糙度和亲水功能基团, 这些都有利于亲水性的增加. 并且随着施加到天线的 RF 功率的增加, 薄膜表面的亲水性和结合能也增加. Kim 和 Masuoka^[7]以 CO₂ 为工作气体, 采用 ICP 改性 PC 薄膜, 研究薄膜表面的亲水性能以及降解性能. 发现经过 CO₂ 等离子体处理, PC 薄膜表面—C=O 基团增加, 表面亲水性增强, 在酸溶液和碱溶液中降解能力都得到提升. Juarez-Moreno 等^[8]将 ICP 用于处理二氧化硅和 MCM-41 介孔分子筛颗粒, 研究等离子体表面处理对这两种颗粒表面形貌和化学组成的影响. 发现在丙烯腈和六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 气氛下, ICP 可以改变二氧化硅和 MCM-41 介孔分子筛颗粒的表面形貌及颜色, 而在 O₂ 和乙醇处理时颗粒表面形貌没有明显变化, 但表面的氧含量明显增加. Yang 等^[9]将 ICP 强化的 CCP 的双等离子体源用于 PECVD 沉积类金刚石 (DLC) 阻隔涂层. 研究发现 DLC 薄膜主要由 sp³ 杂化的碳成分组成, 薄膜无裂纹, 阻隔性较好.

2.2 电子回旋共振和表面波等离子体

当电源频率从低频升高到甚高频 (100 MHz), 特别是到了微波频率 (0.3—10 GHz) 时, 激励产生电子密度约为 10¹¹—10¹³ cm⁻³ 的高密度等离子体. 电子和化学反应性粒子 (例如自由基) 的浓度远高于低频等离子体中的浓度^[10]. 从化学反应的角度来看, 与直流和射频放电等离子体相比, 微波等离子体有许多优点^[11]: 1) 微波等离子体放电和感应耦合放电一样, 也是无电极放电, 可以获得纯净的高密度等离子体, 适合高纯物质的制备和处理, 而且工艺效率更高; 2) 微波等离子体能够增强气体分子的激发、电离和离解过程, 存在大量长寿命的自由基, 为许多独特的化学反应提供了有利条件; 3) 利用微波等离子体中电磁场的分布特点, 可以实现放电空间和工艺加工区间的有效分离, 便于采取各种相宜的工艺措施, 同时又能避免等离子体的辐射损伤或消除可能产生的某些副反应.

微波 ECR 等离子体以其高电离率而著称, 其电子密度约为 10¹¹—10¹³ cm⁻³, 活性粒子能量介于 10—25 eV 之间^[12]. 与传统的等离子体表面改性技术相比, ECR 等离子体同时兼具较高的离子密度

和较低的离子能量, 有利于对聚合物表面改性^[13]. 此外, 可以方便地通过控制源室中磁场的强度或者通过调节微波功率来控制等离子体性能^[14,15]. 为了在低气压状态下激励微波等离子体, 必须构造外部磁场, 以通过 ECR 来辅助吸收功率. 如果回旋频率等于微波频率, 则功率吸收达到最大值. 对于频率为 2.45 GHz 的微波等离子体, 875 G (1 G = 10⁻⁴ T) 的磁场使 ECR 频率和微波频率一致, 电子温度一般约为 5 eV^[16]. Shenton 等^[17]采用频率为 2.45 GHz, 功率为 1.5 kW 的微波等离子体源表面处理低密度聚乙烯 (LDPE) 和 PET 薄膜, 可以将附着力提高 2—10 倍. Guruvanket 等^[14,15]使用 ECR 氩气等离子体处理聚苯乙烯 (PS) 薄膜, 提高了 PS 薄膜表面润湿性.

SWP 是微波频率下另一种高密度等离子体 (10¹¹ cm⁻³), 比 CCP 高约两个数量级^[18]. 表面波沿着等离子体和介质交界面传播, 使微波能量被等离子体吸收. 微波表面波等离子体无需电极和外部磁场, 容易实现大面积均匀、高密度等离子体^[19]. 同时 SWP 具有相对较低的电子温度 (< 2 eV), 在材料表面处理过程中有利于保持材料表面较低的温度. Bogdanov 等^[20]采用 SWP 处理樱桃和蓝莓表面, 研究了等离子体处理后这两种水果的抑菌性能和抗氧化性能. 发现水果表面细菌的去除效果与水果种类密切相关. 对于表面光滑的蓝莓和樱桃, 等离子体处理 30 s 可以显著降低水果表面菌落数量, 水果的营养价值以及抗氧化活性不受影响.

对狭缝 SWP 放电, 由于狭缝天线位于介质板的背面, 从狭缝中辐射出来的微波垂直于介质板表面, 因此需要将微波源传播方向弯曲 90°, 造成不容易在低气压下维持等离子体放电. Sasai 等^[21]设计了一种新型的狭缝天线和介质板的配置, 将狭缝天线置于介质板的一边, 这样从狭缝中辐射出来的微波平行于介质板, 有利于表面波在低气压下的传播和维持, 最终实现了在 0.7 Pa 的低气压条件下获得电子密度高达 5 × 10¹¹ cm⁻³ 的 Ar 表面波等离子体. 使用该 SWP 处理四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯三元共聚物 (THV), 发现处理后薄膜表面—COOH, —CN, —C=O 等基团增多, 说明 SWP 对 THV 薄膜表面处理起到明显的活化作用.

2.3 螺旋波等离子体

HWP 与 CCP 和 ICP 相比具有更高的耦合效

率和电离效率,可产生更高的等离子体密度,在基础等离子体物理研究、材料表面处理、集成电路工艺、薄膜沉积、等离子体推进和空间等离子体等领域都有广泛的潜在应用价值,被看作是下一代的高密度等离子体源之一. HWP 典型的放电参数为: 磁场 100—2000 G、频率 1—50 MHz、轴向波长 100—500 mm、等离子体密度 10^{11} — 10^{14} cm⁻³. 1970 年,澳大利亚国立大学 (ANU) Boswell^[22] 首次搭建高密度 HWP 源,产生密度高达 10^{14} cm⁻³、电离率接近 100% 的 HWP. 随着航天推进技术的发展, HWP 推进器由于无电极烧蚀、比冲大、使用寿命长、性能高等优点成为近年来人们重点研究的对象.

国内众多单位进行 HWP 放电的基础研究,包括中国科学院物理研究所、中国科学院等离子体物理研究所、苏州大学、北京理工大学、北京航空航天大学、国防科技大学、大连理工大学、中国航天科技集团公司六院十一所、北京印刷学院等. 国外对 HWP 放电进行研究的主要有澳大利亚国立大学 (ANU)、加州大学伯克利分校 (UCLA)、麻省理工学院 (MIT)、佐治亚理工学院、日本东京农工大学等.

HWP 用于材料表面处理较早期的报道有美国 PMT 公司于 1997 年采用角向模数 $m = 0$ 的 MORI 等离子体处理系统,该系统通过两个同轴线圈提供磁场,主要用于等离子体清洗、薄膜沉积和刻蚀^[23]. 为了适用大面积基片的刻蚀过程, UCLA 的 Chen 等^[24] 在 2001 年设计了 7 管并列放电的 HWP 源. 由于需要配置大面积的铜线圈提供螺旋波放电所需磁场,使得该设备难以在半导体工业中推广应用. HWP 源所需的磁场可用铜线圈或永磁体来实现. 相比于铜线圈方案需要配置电力系统和冷却系统,系统复杂,永磁体方案不需要电力和冷却系统,系统更加灵活轻便,有利于推广 HWP 的实际应用. 为此, Chen 等采用环形永磁体来替代铜线圈产生 HWP. 他们发现在永磁体下方不远处磁场存在临界点,在该临界点以下磁场可相当均匀地延伸到无限远处^[25–27]. 国内苏州大学吴雪梅团队^[28,29] 采用强磁场 HWP(磁场强度 6400 G)开展了清洗超导托卡马克内壁,用以降低装置的本底杂质水平,改善器壁的再循环. 研究发现, He 螺旋波等离子体 (He-HWP) 对滞留在超导托卡马克内壁材料金属钨中的 H 和 D 有明显的清除作用, He-HWP 对氢的清洗效率明显高于传统的直流辉光放

电、ECR 以及离子回旋共振 (ICR) 等离子体.

2.4 大气压等离子体射流和介质阻挡放电等离子体

NTP 通常在低压 (10^{-3} — 10^3 Pa) 下工作,以实现更稳定的辉光放电、易于控制的等离子体反应和低温过程. 然而, 低压放电需要真空设备, 这增加了工艺成本, 并且难以应用于工业. 因此, 如何在大气压条件下实现 NTP 放电成为人们关注的焦点. 大气压 NTP 放电的主要挑战是在放电过程中如何防止从 NTP 过渡到热电弧放电^[3]. 到目前为止, 已经有许多等离子体源被用于实现大气压下的放电, 例如 DC^[30], RF^[31], MW^[32] 等, 结合不同的放电电极结构, 可以实现较多形式的大气压放电方式, 比如 APPJ^[33] 和 DBD^[34].

APPJ 的显著优点是可以在开放空间产生非平衡等离子体, 对处理物品形状无特别要求, 使得其在材料表面处理、纳米材料合成、等离子体医学等领域应用广泛, 现已成为等离子体科学和技术领域的研究热点之一. 华中科技大学卢新培团队长期从事 APPJ 及在等离子体医学领域的研究工作. Lu 等^[35] 从等离子体中产生的高活性氮氧化物 (RONS) 出发, 研究了等离子体中的活性成分 (RAs) 在处理生物组织时的穿透能力及其能作用组织的深度. 在 APPJ 表面处理生物组织的过程中, 等离子体中的 RONS 可以进入数毫米深度的生物组织, 同时等离子体中的活性成分还能帮助长寿命的 RONS (如 H₂O₂) 进入组织, 产生高活性的短寿命的粒子 (如 OH 和 NO). 吴淑群等^[36] 从驱动电源频率的角度出发研究了 APPJ 的放电特性. 不同的驱动电源激励的 APPJ 特性不同, 直流驱动 APPJ 简单有效; 射频驱动 APPJ 长度总体变短, 气体温度和活性粒子数密度升高, 等离子体从子弹状态过渡到连续柱状; 短纳秒脉冲驱动的 APPJ 在保持气体常温条件下能获得更高活性粒子数密度.

APPJ 也可用在其他领域的材料表面处理中, 如中国科学院电工研究所邵涛团队^[37] 为了抑制固态电介质表面的沿面闪络现象, 采用 20 kHz, 1000 W 交流 (AC) 电源激励的 APPJ 在电介质表面沉积 TiC_xO_yN_z 薄膜, 研究发现沉积 TiC_xO_yN_z 薄膜以后, 电介质表面的二次电子产率 (SEY) 下降到 1.5, 沿面闪络电压明显提升. 他们还利用

APPJ 对聚全氟乙丙烯 (FEP) 薄膜进行表面处理, 研究不同处理条件对材料表面陷阱参数、化学组成、空间电荷特性以及真空沿面耐压能力的影响规律. 发现等离子体处理在 FEP 表面引入了 Si—O—Si 与 Si—OH 等基团, 从而使试样表面的陷阱能级略微变浅, 陷阱电荷密度明显增加. 随着陷阱密度的增加, 空间电荷注入量有增加的趋势. 在陷阱能级变化不大的情况下, 适当增加陷阱密度, 有利于提高真空沿面耐压能力 [38].

DBD 等离子体在臭氧产生、CO₂ 激光、薄膜沉积和材料表面处理中有较广泛的研究及应用 [39]. 例如, 为了改善高分子聚合物薄膜表面的润湿性、可印刷性和黏附性, 可将 DBD 用于处理聚合物薄膜或纤维. DBD 等离子体可借助放电间隙中的电介质阻挡避免在流光通道中形成火花. 与电晕放电相比, DBD 等离子体在重复性、均匀性和稳定性方面非常适合于表面处理. 另外, DBD 等离子体处理技术避免使用昂贵的真空装置和大量的化学试剂, 是一种低成本的绿色环保工艺. DBD 等离子体的配置如图 2 所示 [1]. 图 2(a)—(c) 所示的平板型 DBD 等离子体可用于薄膜样品的表面处理, 而图 2(d) 和图 2(e) 所示的填充床型 DBD 等离子体可用于颗粒样品的表面处理. DBD 等离子体的典型间隙从 0.1 mm 到几厘米不等 [40]. 实际上, DBD 等离子体是由大量的由电子积累引起的短寿命丝状放电引发, 有时也称为微放电. 位于放电区域中的介质阻挡层可以防止由这些单独的微放电形成

电流. 因此 DBD 等离子体可以获得大面积均匀放电. 介质阻挡层可以由玻璃、石英、陶瓷、聚合物或其他具有低介电损耗和高击穿强度的材料制成. 此外, DBD 等离子体可以作为某些工业应用的微型等离子体化学反应器, 例如聚合物表面处理、蛀牙处理、细菌灭活和环境处理 [41].

传统 DBD 等离子体采用中频电源或高频电源激励, 在大气压条件下通常表现为丝状放电. 丝状放电不均匀, 不利于材料表面的均匀处理. 随着脉冲功率技术的发展, 脉冲电源也逐渐被用来激励 DBD 等离子体. 中国科学院电工研究所邵涛团队 [42] 采用单极性纳秒脉冲电源在大气压空气中激励产生均匀 DBD 等离子体, 并对 PET 和聚四氟乙烯 (PTFE) 薄膜表面进行改性处理. 发现纳秒脉冲 DBD 等离子体处理后 PET 薄膜表面水接触角从处理前的 78.8° 降低到 26.4°, PTFE 薄膜表面的水接触角从处理前的 107.9° 降低到 67.7°. 纳秒脉冲 DBD 等离子体表面处理效果要优于传统的交流 DBD 等离子体表面处理效果.

为了实现工业化连续处理, 近年来 APPJ 阵列以及大气压卷对卷 (R2R) 等离子体相继被开发出来. Kim 等 [43] 用 50 kHz 的脉冲双极电压驱动 APPJ 阵列用于癌细胞表面处理. 该 APPJ 阵列由 16 个钨丝电极和带铅笔形喷嘴的石英管组成, 射流均匀、放电稳定. 研究结果显示 APPJ 阵列可以将气相中的活性氧和氮物种 (RONS) 转移到液相的等离子体活化介质 (如去离子水、平衡盐溶

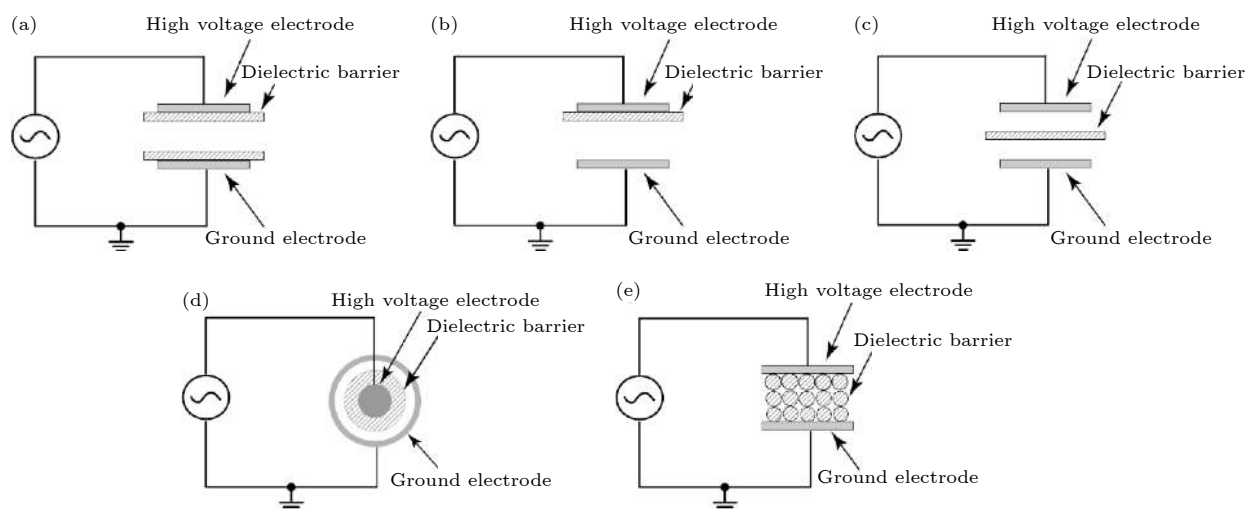


图 2 DBD 等离子体设备示意图 (a)—(c) 平板型放电电极结构; (d), (e) 填充床型放电电极结构 [1]

Fig. 2. Schematic configurations of several DBD: (a)—(c) DBD with planar type discharge electrode structure; (d), (e) DBD with packed bed type discharge electrode structure [1].

液、培养基)中,可通过调控施加电压、气体流速以及脉冲频率等放电参数来优化等离子体中的 RONS 浓度,有效抑制癌细胞活性.北京印刷学院陈强团队^[44]在大气压 R2R DBD 等离子体中采用烯丙胺(C_3H_7N)、乙醇(C_2H_6O)和丙烯酸(AAc)三种单体预处理 PE 基材,以增强蒸镀 Al 涂层的附着性能.研究发现等离子体接枝改性后,PE 薄膜老化一个月表面能仍然保持较高水平,等离子体接枝引入含氧基团通过 Al—O—C 键改善 Al 涂层与 PE 基材之间的附着性能,使得镀铝 PE 薄膜阻隔性能得到提高.

等离子体激励电源种类很多,上述只是几种在材料表面处理及功能化应用中比较典型的等离子体源.同时,由于等离子体放电参数对等离子体特性影响较大,相同类型的等离子体源在不同的放电参数条件下放电特性也会相差很大.如 HWP 典型的驱动频率范围是 1—50 MHz,在材料处理放电中普遍采用的 13.56 MHz, HWP 的等离子体密度变化范围为 10^{11} — 10^{14} cm^{-3} ,在用于材料处理的 HWP 中,典型的密度范围为 10^{11} — 10^{12} cm^{-3} .表 1 总结了在材料表面处理及功能化应用中非热等离子体的典型参数,包括电源频率、放电气压、电子温度、电子密度以及磁场强度等^[36,39,45–49].可以肯定的是,未来将有更多等离子体源以及相关等离子体技术被开发出来,以满足材料表面处理领域不断增长的需求.

3 材料表面处理及功能化中的等离子体工艺

3.1 等离子体表面接枝和聚合

NTP 中的高活性粒子可以活化材料表面,实现对材料的表面改性.比如对聚合物表面进行预处

理可以有效地提高聚合物薄膜的表面能,有利于聚合物薄膜的复合、无机涂层在聚合物薄膜表面的附着以及油墨的可印刷性^[50].

工业上常用电晕放电对聚合物薄膜表面处理.早在 20 世纪 60 年代,就有电晕放电表面处理的报道^[51].电晕放电表面处理的原理是在聚合物表面产生反应所需的活性基团或活性位点,这有利于后续的印刷、层压、涂覆等工艺.随着工业技术的发展,越来越多的气体被用作聚合物薄膜表面处理的放电气体.例如,为了提高薄膜表面的亲水性能,放电气体可以是常规的气体,例如 Ar, He, 空气, O_2 , N_2 , NH_3 , CO_2 , 而 CF_4 或其他 CF 基化合物单体用于获得疏水薄膜^[52].反应性 O_2 等离子体会在聚合物表面引入羧基(—COOH)和羟基(—OH)等含氧基团,而 N_2 或 NH_3 等离子体处理则会在聚合物表面引入氨基.等离子体表面处理中使用的惰性气体(例如 He 和 Ar)由于具有蚀刻作用,它可以在薄膜表面形成物理反应性位点^[53].

在非反应性气体条件下 NTP 薄膜表面处理最主要的挑战是存在老化效应(aging effect),即薄膜表面处理后在空气中放置一段时间,薄膜表面能恢复到原始状态,不利于薄膜表面的印刷、胶粘以及复合工艺.为此,等离子体表面接枝被广泛应用于薄膜表面改性.表面接枝将功能团小分子连接到材料表面上,接枝对材料表面的活性基团或自由基在随后聚合反应中至关重要^[54].通常,等离子体表面接枝工艺可以分为两种工艺:“接枝自”(grafting from)模式和“接枝到”(grafting to)模式,如图 3 所示^[1].“接枝自”模式有时称为“表面引发的聚合过程”^[55].“接枝自”模式最明显的特征是可以获得更长的链和更高的接枝密度^[56].在“接枝到”模式中,大分子链被接枝到薄膜表面,而薄膜表面的反应活性位点的官能团(例如—COOH, —OH,

表 1 几种非热等离子体源放电参数
Table 1. Discharge parameters of several NTP sources.

NTP源	频率/MHz	气压/Pa	电子温度/eV	电子密度/ cm^{-3}	磁场强度/G	参考文献
CCP	0.05—13.56	$1-10^2$	1—5	10^9-10^{11}	0	蒲以康等 ^[45]
ICP	1—100 (常用13.56)	$10^{-1}-1$	1—10	$10^{11}-10^{12}$	0	戴忠玲等 ^[46]
ECR	300—2450 (常用2450, 915)	$10^{-2}-10^{-1}$	2—20	$10^{11}-10^{13}$	0—1000 (与频率有关)	Weng等 ^[47]
SWP	1—10000 (常用2450)	$10^{-1}-10^2$	1—10	$10^{11}-10^{12}$	0	Moisan等 ^[48]
HWP	1—50 (常用13.56)	$10^{-2}-10$	2—20	$10^{11}-10^{14}$	100—2000	Boivin等 ^[49]
APPJ	0—10000	10^5	1—5	$10^{11}-10^{14}$	0	吴淑群等 ^[36]
DBD	0.05—10	10^5	1—10	$10^{14}-10^{15}$	0	Wang等 ^[39]

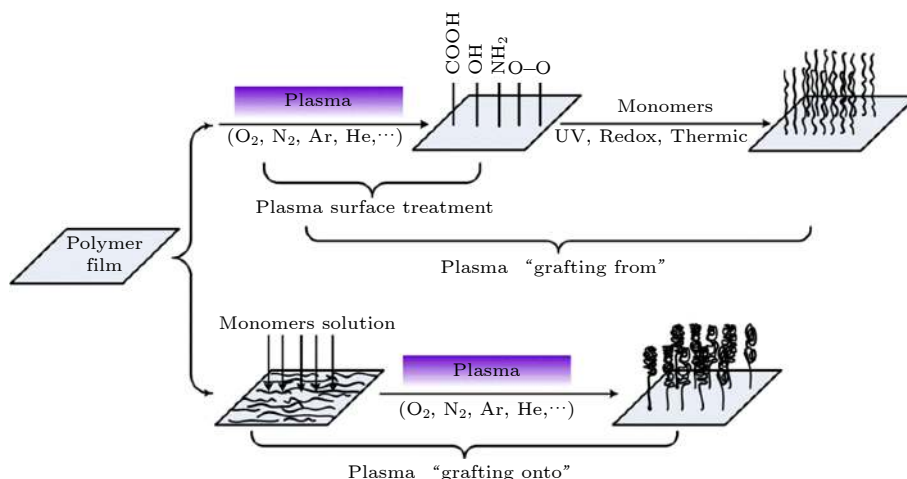


图3 等离子体表面接枝处理两种工艺模式——“接枝自”模式和“接枝到”模式^[1]

Fig. 3. Two kinds of different strategies of plasma grafting for modification: “plasma grafting from” and “plasma grafting onto”^[1].

—NH₂ 和—O—O—) 或活性基团则是通过等离子体处理引入。

Navaneetha 等^[57] 采用高压交流电 (14 kV) Ar 等离子体对 PP 薄膜表面接枝. 首先通入 O₂ 使 PP 表面产生含氧极性基团, 再采用 Ar 等离子体将 AAc 单体接枝到 PP 薄膜表面活性位点. Wang 和 Chen^[58] 提出了一种等离子体接枝技术改性 PTFE 膜. 通过远程射频氦等离子体 (13.56 MHz, 30—180 W) 对 PTFE 膜预处理^[59], 然后将 PTFE 薄膜暴露于空气中使其表面形成过氧化物用作 AAc 接枝的引发剂. 发现等离子体引发 AAc 接枝后, PTFE 膜表面的亲水性大大提高. 而且, 采用等离子体表面接枝 AAc 的老化效果要优于仅使用惰性气体等离子体表面改性的薄膜. Vasilets 等^[60] 采用了 SWP 在 CO₂ 等离子体中活化 PTFE 薄膜, 随后将薄膜暴露于 AAc 蒸气中进行接枝. SWP 的工作频率为 2.45 GHz, 输出功率为 250 W. 处理后 PTFE 表面水接触角减小, 可归因于 PTFE 表面形成了 O=C—F, —C=C—以及—COOH 基团.

“接枝到”模式需要基膜表面预先吸附单体溶液, 然后进行等离子体处理. 由于聚合物的位阻效应, “接枝到”模式的接枝密度比“接枝自”模式的接枝密度小^[61,62]. Kuzuya 等^[63] 提出了一种新的等离子体聚合方法. 通过等离子体 (ICP, 13.56 MHz, 40 W) 表面聚合处理使几种疏水性聚合物 (聚萘二甲酸乙二醇酯共聚物, 尼龙 12 和 LDPE) 表面实现持久的亲水性^[64–67]. 聚合过程主要涉及吸附乙烯基甲基醚-马来酸酐共聚物 (VEMA)、等离子体诱导交联反应在疏水性聚合物膜上生成含马来酸

酐的聚合物、马来酸酐部分水解在疏水性聚合物表面上形成—COOH 基团. Sasai 等^[21] 采用这种方法来表面改性 LDPE. 首先 LDPE 浸入到混合溶剂环己酮/对二甲苯中, 再通过 ICP (13.56 MHz, 20 W) 将吸附的 VEMA 接枝到 LDPE 表面, VEMA 在 LDPE 表面水解生成—COOH, 最后通过自由基聚合工艺制备聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (pGMA).

等离子体聚合通常是指单体在等离子体环境下聚合形成涂层的方法. 等离子体聚合可以追溯到 19 世纪下半叶^[68], 在 20 世纪 60 年代等离子体聚合已经被用于在金属表面形成特殊涂层^[69,70]. 通过等离子体聚合的涂层具有许多优点, 如良好的耐腐蚀性、完美的微观结构、良好的基材黏合性、化学惰性和低介电常数等. Pandiyaraj 等^[57,71] 采用直流激发低压等离子体原位聚合 AAc 到 LDPE 表面. 与未改性的 LDPE 膜相比, 改性 LDPE 膜表现出良好的亲水性, 等离子体处理过的 LDPE 膜表面能在空气中保存 15 天无明显变化. 常见单体, 如 C₂H₂、C₂H₄、苯乙烯、丙烯腈、乙醇、丙烯酸、烯丙胺、丙烯酰胺、正硅酸乙酯 (TEOS) 等已用于等离子体聚合^[72,73]. 可看到 NTP 诱导聚合单体具有不饱和键 (—C≡C—, —C=C—), 羧基 (—COOH), 氨基 (—NH₂) 或羟基 (—OH).

等离子体表面接枝和聚合可以显著改善薄膜表面性能, 比如提高薄膜表面能、亲水性、黏附性能等, 改性工艺参数由具体的改性目的决定, 改性工艺参数主要包括等离子体源的选择、改性气氛、聚合单体、改性基材以及处理时间等. 表 2 总结了非热等离子体表面接枝和聚合工艺在聚合

表 2 非热等离子体聚合物基材表面接枝和聚合
Table 2. Polymer substrate surface grafting and polymerization by NTP.

NTP源	改性气氛	改性基材	主要结论	参考文献
RF-CCP (13.56 MHz)	Ar	棉、麻织物	超疏水性(↑)、穿着舒适度(↑)	Xu等 ^[74]
RF-CCP (13.56 MHz, 20 W)	C ₂ H ₂	聚乳酸、聚己酸内酯	涂层附着性(↑)、氧气阻隔性(↑)	Bélard等 ^[75]
RF-ICP (27.12 MHz, 200 W)	O ₂ , CO ₂	PET	亲水性(↑)、含氧基团数量(↑)	Tkavec等 ^[76]
RF-ICP (13.56 MHz, 400 W)	O ₂	PET	表面粗糙度(↑)、水接触角(↓)、含氧基团数量(↑)	Han等 ^[77]
MW-ECR (2.45 GHz, 300 W)	Ar, AAc	PP	表面张力(↑)、Cu涂层附着性(↑)	Dayss等 ^[78]
MW-SWP (2.45 GHz, 250 W)	CO ₂	聚四氟乙烯(PTFE)	水接触角(↓)、含氧基团数量(↑)	Vasilets等 ^[60]
MW-SWP (2.45 GHz, 1600 W)	Ar	氟基三聚物(THV)	含氧基团数量(↑)	Sasai等 ^[21]
APPJ (50 kHz, 0—20 kV)	TEOS/O ₂ /Ar	聚全氟乙丙烯(FEP)	含硅基团数量(↑)、沿面闪络电压(↑)	胡多等 ^[38]
DBD (1 kHz, 25 kV)	空气	PET	表面粗糙度(↑)、水接触角(↓)、含氧基团数量(↑)	Fang等 ^[79]
DBD (RTR, 40 kHz)	AAc, C ₂ H ₆ O, C ₃ H ₇ N	PE	水接触角(↓)、Al 涂层附着性(↑)	Zhang等 ^[44]

物基材表面处理中的研究工作, 主要包括等离子体频率、功率、改性气氛、改性基材以及主要结论^[21,38,44,60,74—79].

3.2 等离子体增强化学气相沉积和等离子体辅助原子层沉积

在非反应性气氛条件下等离子体放电会对薄膜表面产生刻蚀、活化作用; 在反应性有机单体气氛条件下等离子体放电可将有机单体接枝聚合到薄膜表面, 在薄膜表面形成功能有机涂层; PECVD也可将前驱体经等离子体化学反应后在材料表面沉积功能薄膜, 实现基材表面的功能化. 由于等离子体中有许多活性组分, 非常有利于反应的进行, 使得 PECVD 工艺具有反应温度低、沉积速率快、成膜质量好等优点.

为了制备高阻隔包装薄膜, 通常将聚合物薄膜表面金属化或沉积无机物阻隔层, 比如 SiO_x, AlO_x 和无定型碳膜等^[80—82]. 与金属铝阻隔涂层相比, SiO_x 和 AlO_x 阻隔涂层阻隔性能良好, 且具有无色、透明、耐水煮及可微波加热的特点^[81]. Starostin 等^[83] 采用常压 R2R DBD 等离子体在聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 薄膜上沉积类二氧化硅的防潮薄膜. 发现沉积到的 SiO_x 涂层致密、均匀、光滑且附着力强, 水汽透过率 (WVTR) 为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Scopece 等^[84] 采用 APPJ 在 PP 薄膜上沉积 SiO_x C_yH_z 涂层后发现阻隔性能大大提高. Durocher-Jean 等^[85] 以 HMDSO 为前驱体, 采用微波驱动的 APPJ 在玻璃衬底上也沉积到化学组成类似的 SiO_xC_yH_z 涂层, 可用于提高玻璃的抗雾性能. 北京

印刷学院陈强团队^[86,87] 通过 PECVD 工艺在聚氯乙烯 (PVC) 薄膜上沉积 SiO_x 涂层来抑制增塑剂邻苯二甲酸二 (2-乙基) 酯 (DEHP) 的有害迁移. 中频等离子体频率为 40 kHz, HMDSO 和 O₂ 分别为反应前驱体和氧化剂, 研究发现等离子体功率为 50 W, HMDSO 和 O₂ 的比值为 1:4 时沉积 SiO_x 涂层对抑制增塑剂 DEHP 的迁移最为有效. Seman 等^[88] 通过低频脉冲 PECVD 工艺沉积 AlO_x 薄膜, 频率约 1 Hz, 功率 30 W, 三甲基铝 (TMA) 和 O₂ 分别为反应前驱体和氧化剂. 相比于连续波操作, 脉冲 PECVD 的沉积速率提高了 3 倍, 并且薄膜的杂质含量大大减少. 该工艺可推广到沉积高质量 Ta₂O₅, TiO₂, ZnO 等氧化物薄膜. 除了最常见到的 SiO_x 和 AlO_x 透明阻隔涂层, DLC 和 a-C:H 涂层也可满足目前食品包装对阻隔性能的要求, 可以 CH₄^[89] 或 C₂H₂^[90] 为反应气体通过 PECVD 工艺制备.

原子层沉积 (ALD) 可以制备均匀、超薄和保形性要求较高的薄膜, 在原子水平上具有精确可控的组成和厚度, 近年来已经发展成为一种强大的纳米加工技术^[91]. ALD 技术可以分为热原子层沉积 (T-ALD) 和等离子体辅助原子层沉积 (PAALD). PAALD 工艺可有效降低薄膜的沉积温度, 适用于对温度敏感的沉积过程^[92]. 现在, PAALD 已被广泛用于制备微电子学、催化和新能源应用领域中的高质量超薄薄膜^[93]. Lee 等^[94] 报道采用低频等离子体辅助 ALD 技术在 PEN 衬底沉积 Al_xO_y 阻隔层, WVTR 最佳可以达到 $8.85 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Langereis 等^[95] 展示了一种低温快速 PAALD 技

表 3 非热等离子体沉积无机功能涂层
Table 3. Inorganic functional coatings deposited by NTP.

无机薄膜	NTP源	工作气氛	衬底	主要结论	参考文献
SiO _x	PECVD (DBD, 200 kHz, 3 kV)	TEOS/O ₂ /N ₂	PEN	附着性能(↑)、阻隔性能(↑)	Starostin等 ^[83]
SiO _x	PECVD (CPP, 40 kHz, 50 W)	HMDSO/O ₂	PVC	抗迁移性能(↑)	Fei等 ^[86,87]
AlO _x	PECVD (1 Hz, 30 W)	TMA/O ₂	硅片	沉积速率(↑)、薄膜纯度(↑)	Seman等 ^[88]
DLC	PECVD (RF, 13.56 MHz, 250 W)	CH ₄	PTFE	薄膜质量(↑)、阻隔性能(↑)	Ozeki等 ^[89]
a-C:H	PECVD (RF, 13.56 MHz)	C ₂ H ₂ /Ar	PC, PET	薄膜硬度(↓)、阻隔性能(↑)	Abbas等 ^[90]
a-C:H	PECVD (RF, 13.56 MHz, 0-90 W)	n-C ₆ H ₁₄ /Ar	PET, 硅片	致密性(↑)、阻隔性能(↑)	Polonsky等 ^[80]
SiO _x C _y H _z	PECVD (APPJ, 20 kHz, 350 V)	空气/HMDSO	PP	阻隔性能(↑)	Scopece等 ^[84]
SiO _x C _y H	PECVD (MW-APPJ, 2.45 GHz, 2000 W)	Ar/HMDSO	玻璃	抗雾性能(↑)	Durocher-Jean等 ^[85]
Al _x O _y	PAALD (CCP, 60 Hz, 500 W)	TMA/O ₂	PEN	WVTR: $8.85 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	Lee等 ^[94]
Al ₂ O ₃	PAALD (RF-ICP)	TMA/O ₂	PEN	WVTR: $5.0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	Langereis等 ^[95]
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	PAALD (APPJ, 20 kHz, 350 V)	TMA/TDMAT	OTFT	防腐性能(↑)、阻隔性能(↑)	Kim等 ^[96]

术,可在室温下以 17 s 的循环时间沉积 20 nm Al₂O₃ 薄膜, WVTR 值可达 $5.0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. 等离子体中的高能自由基使得氧化铝能够在室温下生长,从而无需长时间地吹扫. Kim 等^[96]以 TMA 和四(二甲基氨基)钛(TDMAT)为前驱体,采用 PAALD 工艺在 p 型并五苯基薄膜晶体管(OTFT)衬底上沉积 Al₂O₃/TiO₂ 纳米钝化层,发现在低温条件(< 100°C)下沉积的 Al₂O₃/TiO₂ 纳米层压膜具有出色的防腐性和低气体渗透性. 表 3 中总结了基于非热等离子体的 PECVD 和 PAALD 工艺沉积功能薄膜的研究工作,包括薄膜种类、NTP 源、工作气氛、衬底材料以及主要结论^[80,83–90,94–96].

3.3 等离子体增强反应离子刻蚀和等离子体辅助原子层刻蚀

在芯片器件制备过程中,薄膜表面的处理工艺包括刻蚀和沉积过程,主要用于在薄膜表面构建微型沟槽和功能器件. 其中,加工这些微型沟槽的方法主要有湿法刻蚀和干法刻蚀两种:湿法刻蚀需要使用有毒化学用品,操作条件苛刻,不仅会影响操作人员的健康,同样会造成严重的环境污染,该方法已被干法刻蚀逐渐取代. 到目前为止,已经探索的干法刻蚀技术包括常规的反应离子刻蚀(RIE)、电子回旋共振辅助反应离子刻蚀(ECR-RIE)、电感耦合等离子体辅助反应离子刻蚀(ICP-RIE)、离子束刻蚀和低能量电子增强刻蚀. 等离子体辅助的反应离子刻蚀(PARIE)可以分别控制等离子体的密度和等离子体的能量,具有反应粒子密度高、均

一性好、成本低、易于控制等优点,而且刻蚀速率相对较高,因此近年来在薄膜器件刻蚀中受到了更多的关注^[97].

Paetzelt 等^[98]采用 RF 电源驱动的 APPJ 刻蚀 Si 衬底,无需真空环境,刻蚀速率可达到 $0.068 \text{ mm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Osipov 等^[99]采用频率 6.78 MHz 的 ICP 刻蚀 SiC 薄膜,等离子体源最高功率 1000 W,刻蚀气氛 SF₆/O₂,刻蚀速率可达 $1.28 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$,刻蚀后薄膜的均方根表面粗糙度(R_{RMS})为 0.7 nm. Petit-Etienne 等^[100]在 ICP 中研究了 Si 基薄膜表面薄层 SiO₂ 对其刻蚀机制的影响规律. 发现由于 Cl⁺ 的扩散和注入,在 Si/SiO₂ 界面形成了 SiCl_x/SiO_xCl_y 界面层. 若在 Si 基薄膜表面 SiO₂ 薄膜厚度小于 2.5 nm, SiCl_x 可以经由 SiCl_x/SiO_xCl_y 界面层得以挥发,实现 Si 基刻蚀. 若把 Si 基薄膜表面厚层 SiO₂ 减薄到 2.5 nm 以下,也能看到类似的规律. Harrison 等^[101]采用 ECR-RIE 构建超深沟槽 GaN 薄膜,固定 ECR 离子源的功率为 850 W,在衬底施加独立的 RF 负偏压控制离子能量,研究了衬底 RF 功率、Cl₂ 百分含量、刻蚀气压、GaN/SiO₂ 刻蚀选择性以及刻蚀表面形貌. 发现 ECR-RIE 可以在高压条件下实现沟槽深度约为 16.8 μm 的超深 GaN 薄膜,刻蚀速率达到 $0.28 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, 100% Cl₂ 刻蚀可以获得最高 39:1 的 GaN/SiO₂ 刻蚀选择性,大约是其他 Cl₂ 刻蚀工艺的 6.5 倍. 北京印刷学院陈强团队^[102]采用 ECR 等离子体刻蚀阳极氧化铝(AAO)衬底沟槽内的 HfO₂ 薄膜,用 CF₄ 作为刻蚀气体,Ar 气提供轰击粒子. 刻蚀速率可达 $0.36 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,刻蚀后薄膜的 R_{RMS} 为 0.17 nm.

刻蚀气体中加入 O_2 的目的是除去系统中多余的 C, 使其以 CO 和 CO_2 气体逸出.

随着人们对器件的性能要求越来越高, 基片面积不断增加, 特征尺寸不断缩小, 集成度增加, 对刻蚀工艺的要求也越来越高. 等离子体刻蚀目前面临的主要挑战在于: 1) 高深宽比结构的刻蚀速率要比低深宽比结构的刻蚀速率低, 不同尺寸的结构在刻蚀中的速率差异是误差产生的重要原因之一; 2) 刻蚀工艺需要在去除目标材料的同时完好地保留下一层材料; 3) 当达到期望的深度之后, 等离子体中的高能离子可能会导致刻蚀表面粗糙或底层损伤. 也就是说, 要满足高深宽比结构的高刻蚀速率需要高能离子, 而避免刻蚀表面粗糙和底层损伤又需要避免高能离子, 这在传统的刻蚀工艺中往往是一个不可调和的矛盾.

类似于 ALD 技术, 近年来备受人们关注的原子层刻蚀 (ALE) 技术也具有自限制逐层反应机理, 可实现精密控制被去除材料, 具有良好的保形性. 与连续刻蚀相比, ALE 具有很多优点, 包括更理想的刻蚀剖面、各向异性刻蚀、高选择性和低等离子体诱导损伤等. ALE 可以看成是 ALD 的相反过程, ALE 是以一种自我限制且有序的方式在原子尺度逐层去除材料. 实现这一技术的一大关键在于将刻蚀工艺分为两个反应: 改性反应 (反应 A) 和

去除反应 (反应 B), 如图 4 所示^[103]. 反应 A 对表面层进行改性处理, 使其在反应 B 中能够被轻易去除. 每次循环只去除薄薄一层材料, 可重复循环直至达到期望的深度. ALE 工艺通过将刻蚀过程分离为多个周期的自限制步骤, 使得在传统等离子体刻蚀过程中紧密耦合的不同物理过程可以得到很大程度的解耦和优化.

然而, 与 ALD 在大量薄膜材料沉积过程中的应用相比, ALE 可以适用的材料还很有限, 主要包括 Si、Ge、半导体化合物、氧化物和碳化物等材料. 最初报道的 ALE 工艺大部分是先在薄膜材料表面吸附卤素形成卤化物, 然后通过离子或者惰性气体原子轰击使得卤化物脱离薄膜表面, 从而实现原子层刻蚀^[104]. 同时, 在实际刻蚀过程中, 许多刻蚀系统中的 ALE 刻蚀很难实现完全自限反应. 要实现完全自限反应, 必须在刻蚀前的薄膜表面改性反应步骤中不发生离子活化, 而在刻蚀反应步骤则需要一个活跃的等离子体源来快速刻蚀表面. 为了满足下一代集成电路制造工艺更高的选择性、对芯片的损伤和污染更小、能更严格地控制线宽等要求, 一些高密度远程等离子体源应运而生. 如 ICP 源、ECR 等离子体源和 HWP 源等几种典型的低气压高密度等离子体源. Metzler 等^[105]采用 Ar/ C_4F_8 ICP 辅助原子层刻蚀 SiO_2 薄膜, 他们首次测量了 Ar 离子能量低于 30 eV 的 ICP 辅助的 SiO_2

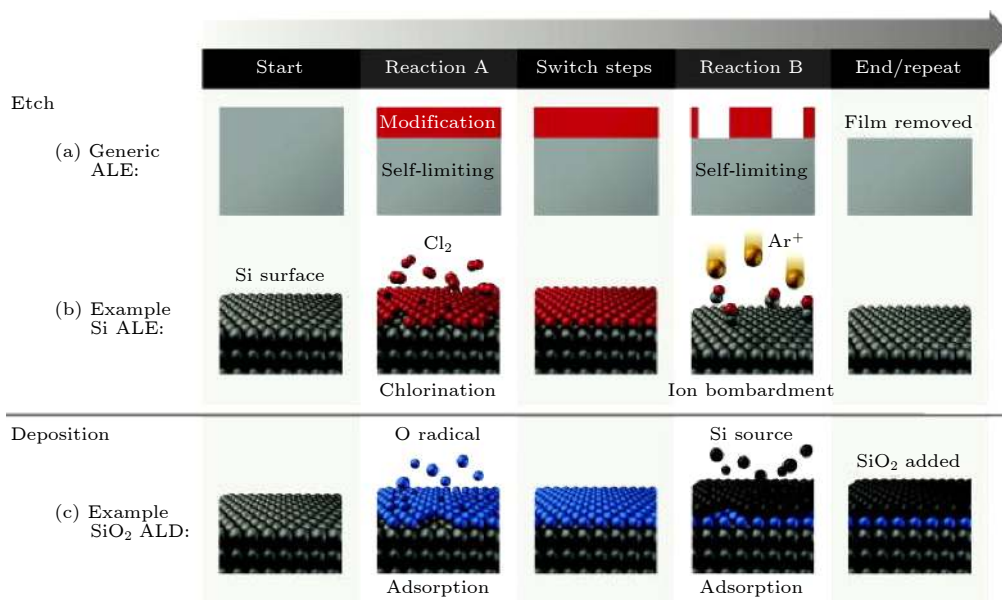


图 4 ALE 过程示意图 (a) ALE 工艺; (b) Si ALE 工艺; (c) SiO_2 ALD 工艺. ALE 工艺与 ALD 工艺类似, 区别在于反应 B 中发生钝化层的移除而不是吸附^[103]

Fig. 4. Schematic of ALE (a) generic concept, (b) for the Si case study, and (c) in comparison to SiO_2 ALD. ALE is similar to ALD except that removal takes place instead of adsorption in reaction B^[103].

原子层刻蚀速率随表面氟碳覆盖度的变化曲线. Honda 等^[106]采用 CCP 辅助的 ALE 工艺实现 SiO₂ 薄膜的原子级精度刻蚀. Ohba 等^[107]采用 Ar 等离子体辅助的原子层刻蚀 GaN 薄膜, 刻蚀过程包括循环 Cl₂ 等离子体化学吸附和 Ar⁺去除反应, 在自限区 (50—100 V) 内, 每周周期刻蚀速率 (EPC) 为 0.4 nm-cycle⁻¹, R_{RMS} 为 0.6 nm. Kauppinen 等^[108]在常规 RIE 系统中实现低能 Ar 等离子体辅助原子层刻蚀 GaN 薄膜.

与 ALE 中常用的等离子体源 CCP 和 ICP 相比, HWP 具有更高的耦合效率, 可以产生更高的等离子体密度, 缩短处理时间, 在材料沉积和刻蚀等领域具有广阔的应用前景, 被看作是下一代的高密度等离子体源之一. 然而到目前为止 HWP 源在半导体工业中还没有被广泛接受. Benjamin 等^[109]于 1991 年在全世界首次商用 HWP 源, 他们发现 HWP 源与 ECR 等离子体源相比刻蚀均匀性较好, 但刻蚀速率较慢.

在等离子体辅助材料表面刻蚀过程中, 等离子体源和刻蚀混合气体的选择通常较为复杂. 等离子体能够为刻蚀过程提供刻蚀粒子、载能离子以及形成阻挡层的前驱体分子. 硅或者多晶硅主要使用卤素原子 (F, Cl, Br) 作为刻蚀粒子, 卤素原子也常用来刻蚀其他 Si 基材料, 如 SiO₂, SiC, Si₃N₄ 等. 为了提高刻蚀的各向异性, CF₄, CCl₄, CHCl₃ 等氟碳或氯碳分子常用来在衬底形成氟-碳或氯-碳聚合物薄膜, 保护侧壁不被刻蚀. ALE 技术将刻蚀过程解耦, 进一步扩展了刻蚀粒子的选择范围, 比如 ZnO 衬底刻蚀过程中通入乙酰丙酮 (Hacac) 和 O₂, 避免了选择腐蚀性的卤素刻蚀原子^[110]. 表 4 总结

了非热等离子体辅助材料表面刻蚀过程中相关的衬底材料、等离子体源参数、刻蚀气体以及主要结果^[98–102,105,107,108,110,111].

4 等离子体材料表面处理及功能化的应用

等离子体材料表面处理及功能化可以对材料表面产生多种效应, 其中, 非反应性气氛放电会对薄膜表面产生刻蚀作用, 反应性单体气氛放电会对薄膜表面产生接枝聚合作用, 等离子体辅助化学气相沉积在材料的表面沉积功能薄膜或者结构涂层, 等离子体辅助刻蚀可在材料表面微纳加工精细结构. 基于等离子体对材料的表面处理及功能化, 材料表面具有了新的特性, 表面能、表面黏附性能、表面微纳结构等得以改善, 从而可以应用到许多具体的领域.

等离子体表面处理及功能化适用性强, 根据材料外形的不同, 可以处理块体、薄膜、纤维以及粉体等不同形貌的材料; 根据材料成分的不同, 可以处理金属、无机非金属、高分子聚合物以及生物材料等多种材料; 根据处理工艺的不同, 可以采用包括低气压辉光放电等离子体 (GDP)、大气压射流放电等离子体、大气压 DBD 等离子体等多种不同的等离子体源; 根据表面处理及功能化的目的和效果, 可以实现包括表面亲疏水性能的改变、表面硬度的强化、表面功能涂层的形成、生物组织表面杀菌消毒、催化剂表面反应活性位点的构建等.

4.1 亲水/疏水表面改性

等离子体表面改性以改变材料表面的亲疏水

表 4 非热等离子体辅助材料表面刻蚀
Table 4. Material surface etching assisted by NTP.

衬底	NTP源	刻蚀气体	主要结果	参考文献
Si	PERIE (RF-APPJ, 13.56 MHz)	He/N ₂ /CF ₄	刻蚀速率: 0.068 mm ³ ·min ⁻¹ ; R_{RMS} : 0.2—2.44 nm	Paetzelt等 ^[98]
SiC	PERIE (RF-ICP, 6.78 MHz, 1000 W)	SF ₆ /O ₂	刻蚀速率: 1.28 μm·min ⁻¹ ; R_{RMS} : 0.7 nm	Osipov等 ^[99]
SiO ₂	PERIE (RF-ICP, 13.56 MHz, 500 W)	Cl ₂	刻蚀速率: 2.2 nm·min ⁻¹	Petit-Etienne等 ^[100]
GaN	PERIE (MW-ECR, 2.45 GHz, 850 W)	Cl ₂	刻蚀速率: 0.28 μm·min ⁻¹ ; 刻蚀选择性: 39:1	Harrison等 ^[101]
HfO ₂	PERIE (MW-ECR, 2.45 GHz, 600 W)	CF ₄ /Ar/O ₂	刻蚀速率: 0.36 nm·min ⁻¹ ; R_{RMS} : 0.17 nm	罗童等 ^[102]
SiO ₂	PAALE (RF-ICP, 13.56 MHz)	Ar/C ₄ F ₈	刻蚀速率: 0.2—0.3 Å·s ⁻¹	Metzler等 ^[105]
GaN	PAALE (RF-ICP)	Cl ₂ /Ar	EPC: 0.4 nm-cycle ⁻¹ ; R_{RMS} : 0.6 nm	Ohba等 ^[107]
GaN	PAALE (RF-ICP, 50 W)	Cl ₂ /Ar	刻蚀速率: 2.87 Å·cycle ⁻¹	Kauppinen等 ^[108]
ZnO	PAALE (RF-ICP, 13.56 MHz, 200 W)	Hacac/O ₂	EPC: 0.5—1.3 Å·cycle ⁻¹ ; 刻蚀选择性: 80:1	Mameli等 ^[110]
SiO ₂	PAALE (RF-ICP, 13.56 MHz)	Ar/C ₄ F ₈	EPC: 0.4 nm-cycle ⁻¹ ; R_{RMS} : 1.2 nm	Antoun等 ^[111]

性能非常常见, 因为材料表面的亲疏水与材料复合、印刷适性、薄膜沉积等具体应用都密切相关. 材料表面的亲疏水往往以水接触角去评价. 通常来说, 薄膜表面的水接触角以 90° 为临界点, 大于 90° 为疏水, 小于 90° 为亲水. 如果水接触角大于 150° 为超疏水, 小于 5° 为超亲水. 等离子体表面处理所引起的表面刻蚀、接枝聚合等效应都会对薄膜表面的亲疏水性能产生明显影响.

Bodas 和 Khan-malek^[112] 采用 RF 容性耦合模式的 O_2 等离子体以 2-羟基甲基丙烯酸乙酯 (HEMA) 为聚合单体接枝改性人造橡胶聚(二甲基硅氧烷)(PDMS). 首先将单体 HEMA 旋涂在 PDMS 薄膜表面, 然后在 100 W 功率下 O_2 等离子体处理 5 min. 结果显示在预处理的 PDMS 表面接枝 HEMA 更为有效, 2 周以后水接触角从表面处理后的 7° 上升到 49° , 而在未经任何预处理的 PDMS 表面接枝 HEMA, 2 周以后水接触角已经回到未改性时的 86° . O_2 等离子体预处理的 PDMS 表面有更多的硅氧键有利于接枝 HEMA 单体. 梅丹华等^[33] 设计了一种大气压 DBD 放电结构在 12 kV 的高电压驱动下可以产生长约 400 mm 的均匀放电区间. 将该装置用于表面处理石英玻璃, 发现可以明显增加石英玻璃的亲水性能, 提高抗雾能力. 水接触角测试结果显示等离子体处理 1 s 即可将石英玻璃的水接触角从 40° 降低到 13.09° . 通过原子力显微镜 (AFM) 以及 X-射线荧光衍射 (XPS) 表征发现, 石英玻璃表面亲水性能的改善并不是等离子体表面处理在石英玻璃表面引入含氧基团, 而是由等离子体处理对石英玻璃表面产生刻蚀效应引起. Godeau 等^[113] 采用 13.56 MHz 的

RF O_2 等离子体表面处理 PC, 通过改变等离子体处理时间改变 PC 薄膜的表面形貌和粗糙度. 等离子体改性后的 PC 薄膜再经过等离子体聚合工艺在 PC 薄膜表面接枝烷基、芳香基、全氟烷基等不同基团, 实现 PC 薄膜表面的亲水、亲油、超疏水、超疏油等多种性能. 其中, 经全氟烷基接枝后的 PC 薄膜水接触角达到 142° , 且薄膜具有荧光性. 通常化学气相沉积法制备的石墨烯表面是疏水性的, Son 等^[114] 借助于微波等离子体表面处理工艺, 在 180 W, 2.5 GHz, H_2 气氛下处理 100—700 s, 石墨烯表面由疏水性转变为超亲水性, 水接触角从原始石墨烯的 93° 下降到 700 s 处理后的 16° , 如图 5(a) 所示. 同时, 根据润湿性的不同, H_2 等离子体表面处理实现了在石墨烯表面微米级图案化, 亲水性的石墨烯表面有助于细胞吸附, 可以选择性地定位和分离人类乳腺癌细胞, 如图 5(b) 所示. 这种方法有助于表面构建不同润湿性的微型图案以及生物应用.

4.2 表面微纳加工

非热等离子体微纳加工是目前材料表面微纳加工的关键技术, 特别是在超大规模集成电路制造工艺中, 有近三分之一的工序是借助于等离子体微纳加工来实现的, 如等离子体清洁、等离子体刻蚀以及等离子体薄膜沉积等.

金属铜 (Cu) 具有低电阻率和高电子迁移电阻的特性, 在微电子器件中主要被用作互连材料. 随着器件尺寸的不断缩小以及三维器件的快速发展, 在窄沟槽内或复杂的三维结构上沉积高质量 Cu 薄膜成为一个重要的挑战. Guo 等^[92] 以 N, N'-

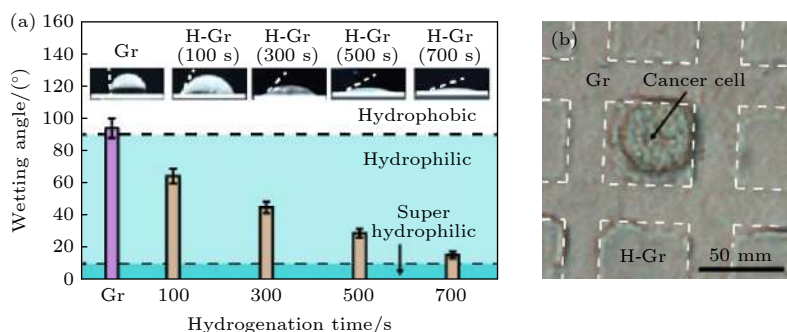


图 5 H_2 等离子体表面处理石墨烯 (a) 处理 700 s 时石墨烯的水接触角从原始样品的 93° 下降至 16° ; (b) 改性石墨烯表面亲水性区域对癌细胞的吸附定位^[114]

Fig. 5. Modification of graphene by H_2 plasma: (a) Control of the graphene wettability via hydrogenation. The as-grown graphene is hydrophobic, with a large wetting angle of 93° . As hydrogenation proceeds, leading to a very small wetting angle of 16° at 700 s. (b) Optical microscopic image of cancer cells positioned on the hydrophilic surface of patterned graphene^[114].

二异丙基乙酰胺酸铜为前驱体, 采用 H_2 等离子体辅助 ALD 工艺在硅衬底高深宽比沟槽内低温沉积到保型性良好的 Cu 薄膜, 沉积温度 50°C , 沉积速率 $0.071\text{ nm}\cdot\text{cycle}^{-1}$, 薄膜光滑、致密、纯度高, 电阻率和传统的 PVD 工艺沉积得到的 Cu 薄膜相当.

纳米碳材料表面特性影响着其在复合材料和具体器件中的应用. 然而很难在合成纳米碳材料的同时兼具所需要的表面特性, 因此针对具体用途开展材料表面改性和界面工程来调控材料表面特性显得尤为重要. Peng 等^[115]采用乙酸单体等离子体在立体碳纳米管 (CNT) 侧壁进行等离子体聚合改性. 等离子体频率 250 kHz, 功率 30 W, 单体气压 0.1 Torr (1 Torr $\approx 133.322\text{ Pa}$), 处理时间 1 min. 改性 CNT 通过静电作用实现在 CNT 的两端分别吸附正电荷的金纳米立方体和负电荷的金纳米球, 从而实现 CNT 的不对称修饰. 所制备的不对称侧壁 CNT 可用作自组装复杂结构的平台, 或者在适当的施加电压下以特定的偏压选择性地自组装到电极上和/或电极之间, 以用于潜在的器件应用.

在有机光电子器件的封装领域, 超高阻隔薄膜的制备工艺对器件的寿命至关重要. 近年来超高阻隔薄膜通常采用 ALD 工艺在基膜表面构建超高阻隔涂层来实现. 然而, 采用 ALD 沉积无机阻隔层 (如 SiO_2 和 Al_2O_3) 速率很小, 同时薄膜的缺陷和裂纹总是制约着其阻隔性能的提高. 为了解决这些缺点, 基于 NTP 技术, 人们设计并构建了由无机层和有机层共同组成的许多高质量的多层阻隔结构, 其中无机层充当阻隔层, 有机层将阻隔层中的缺陷分解, 并延伸阻隔膜中水分子的渗透路径^[116,117]. Tashiro 等^[118]在 PP 膜表面构建了有机硅烷夹层的 DLC 涂层, 明显改善气体的阻隔性能. Hwang 等^[119]展示了等离子体聚合的正己烷和 ALD 工艺沉积的 Al_2O_3 层组成的有机-无机多层结构的阻湿性能比单独的有机或无机层高约 35%. Lim 等^[120]提出了一种多层阻隔层, 该多层阻隔层由 ALD 工艺沉积的 Al_2O_3 层和 ICP 等离子体使用三种单体 HMDSO、正己烷和咪喃聚合而成的柔性等离子体聚合物层组成. 在半径小至 3 mm, 弯曲 10000 次后, 所制备的膜仍可保持初始阻隔性质.

4.3 生物组织表面处理

非热等离子体在生物组织表面处理领域的应用是一个新兴的研究领域, 近年来国内外已经不断

有报道将非热等离子体应用到生物组织表面的灭菌消毒、伤口处理、血液凝结、肿瘤治疗、牙科以及美容等, 吸引着众多学者的研究兴趣.

设计具有多孔结构的生物材料支架对于组织工程应用至关重要. 医用多孔支架应具有生物相容性和可生物降解性, 并应具有足够的机械性能和支架结构孔隙率, 精确的三维形状以及合适的制造方法. 聚乳酸 (PLA) 是一种天然的可生物降解的热塑性脂肪族聚酯. Popelka 等^[121]在 13.56 MHz 频率、80 W 额定功率的条件下采用 RF 等离子体表面处理 PLA 纤维膜, 通过接触角测量以及 H_2O_2 定量分析, 发现等离子体处理 30 s 可以获得最佳的浸润性和最高浓度的活性过氧化氢自由基, 而高浓度的活性过氧化氢自由基有利于后续的抗坏血酸和富马酸在 PLA 纤维膜表面的接枝, 从而提高 PLA 纤维膜对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌等菌群的抑制作用.

种植体周围炎是种植义齿中由菌斑微生物引起的一种破坏性的炎症, 主要的可疑致病菌为牙龈卟啉单胞菌, 这种炎症会导致种植体周围袋的形成, 最终导致支持骨丧失. APPJ 装置可以用于杀灭诸如粪肠球菌、病毒等多种病菌. 周鑫才等^[122]发现等离子体射流有较好的杀灭牙龈卟啉单胞菌的效果, 等离子体作用 4 min 细菌数量明显下降. GDP 处理通常用于清洁、制备和改性生物材料. 一些研究表明^[123,124], 对钛 (Ti) 植入物表面进行 GDP 处理可提高细胞黏附力, 同时改善植入物表面的粗糙度和润湿性. 另外, GDP 处理可以消除植入物表面的残留物, 同时保持其理化性质. 锆 (Zr) 也是牙科植入物固定器中常用的材料. Pan 等^[125]采用 GDP 处理用于牙齿种植的 Zr 盘以改善成骨样细胞 MG-63 的增殖, 评估成骨细胞的分化. 发现 GDP 处理过的 Zr 盘上的牙龈假单胞菌黏附力相对较低, 并且牙龈假单胞菌的生长繁殖显著减少. Zr 盘上菌群黏附力的降低和繁殖能力的减弱与 GDP 处理后 Zr 盘表面粗糙度的降低正相关. GDP 处理为牙齿种植 Zr 盘提供了一种降低种植体周围炎风险的方法.

4.4 催化剂表面处理

在催化反应中, 催化剂表面缺陷对其催化活性有着重要的影响, 决定着催化反应动力学、选择性和稳定性等重要指标^[126]. 因此, 越来越多的研究者

通过调控催化剂中缺陷结构来增强催化剂的催化活性. 湖南大学王双印团队^[127]采用 Ar 等离子体对 Co_3O_4 纳米片进行表面处理, 使得 Co_3O_4 纳米片表面产生氧空位, Co^{2+} 增多, 表面积增大. 氧空位的产生改善了 Co_3O_4 纳米片表面的电子电导率并为析氧反应 (OER) 产生了更多的活性缺陷. Ar 等离子体表面处理 Co_3O_4 纳米片的比活性为 $0.055 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{BET}}$, 比原始的 Co_3O_4 纳米片高 10 倍. 同时, 研究发现, Ar 等离子体表面处理工艺对 NiO 电催化剂同样有效. 另外, 王双印等^[128]发现 CH_4 等离子体表面处理不仅可以蚀刻 Co_3O_4 的表面产生固有缺陷, 而且还可以将碳原子掺杂到 Co_3O_4 中. Co_3O_4 中氧空位的形成可以显著增强 OER 活性, 而 Co_3O_4 中 Co—C 键的形成可以实现理想的析氢反应 (HER) 活性. 所制备的碳掺杂 Co_3O_4 在 HER 和 OER 的碱性介质中均表现出较低过电势和良好的稳定性. 北京大学李星国团队^[129]研究了氨气低温等离子体表面处理 Ni 基 MOF 材料, 得到氮掺杂薄层碳包覆的镍纳米颗粒 ($\text{Ni}@\text{NC}$), $\text{Ni}@\text{NC}$ 颗粒的粒径为 2—3 nm, 从而使得金属位点充分暴露, 有助于作为 HER 的高性能催化剂. 从这些工作可以看出, 等离子体在催化剂表面处理工艺中具有以下作用. 1) 催化剂表面清洁作用: 等离子体表面处理后, 催化剂表面残留的杂质能被有效去除, 可暴露更多的催化位点. 2) 等离子体刻蚀作用: 等离子体表面处理可对催化剂进行表面刻蚀, 从而产生更多催化位点, 提高比表面积. 3) 在催化剂表面产生空穴和缺陷: 等离子体中存在大量的高能电子, 这些高能电子可对催化剂表面成分发生氧化反应, 产生空穴和缺陷, 改变催化剂的物理化学性质. 4) 等离子体掺杂: 等离子体表面处理过程中, 等离子体中的高能量活性粒子可以进入催化剂表面, 形成活性粒子掺杂的催化剂.

5 结 论

科学技术的每一次进步都离不开材料的发展, 材料表面的处理对于材料的具体应用至关重要. 目前, 非热等离子体已经发展成为一种重要的材料表面处理及功能化技术, 具有适用范围广、处理效率高、绿色无污染等优点, 被广泛应用在材料表面改性、材料表面微纳加工、生物组织表面处理、催化

剂表面处理等领域; 面向不同领域的具体用途, 建立了多种等离子体表面处理及功能化工艺, 如在高分子材料表面改性中的等离子体接枝聚合工艺、在生物组织表面处理中的大气压射流等离子体技术、在微电子领域材料表面微纳加工中的等离子体刻蚀和薄膜沉积工艺等; 在等离子体表面处理及功能化技术发展的同时, 大量的等离子体源得以开发, 基于传统的直流电源、交流电源、射频电源、微波电源等开发了多种放电模式的激励电源, 包括 ICP, CCP, ECR, SWP, APPJ, DBD 等放电模式, 以及近年来将脉冲技术与传统电源相结合开发出来的纳秒脉冲 DBD 电源、高功率强流脉冲电源, 将磁场与传统电源相结合开发出来的磁增强 DBD 电源、高密度 HWP 源等. 可以说等离子体表面处理及功能化的具体应用领域、等离子体表面处理技术、等离子体源三者相辅相成, 互相促进着等离子体技术在材料表面处理领域的深入应用. 也正是基于此, 本文从这 3 个角度出发, 围绕等离子体源、非热等离子体材料表面处理及功能化技术、非热等离子体表面处理及功能化的具体应用, 综述了非热等离子体在材料表面处理及功能化中的研究进展, 以期对相关研究者提供借鉴. 与此同时, 非热等离子体材料表面处理及功能化还有很多其他的应用领域也正在研究和发展当中, 比如: 1) 短脉冲、高密度新型等离子体源的研制; 2) 针对海水淡化、油水分离、太阳能电池隔膜等新型分离膜表面处理和构建; 3) 面向抗静电、抗腐蚀、耐磨损、耐温差等特种材料表面处理及制备; 4) 电子封装领域中的超高阻隔薄膜表面处理和构建; 5) 生物组织杀菌消毒、伤口愈合、肿瘤治疗等相关材料表面处理; 6) 能源转化过程中高性能催化剂的表面处理和合成等, 在这些领域的具体应用也将促使非热等离子体进一步发展.

参考文献

- [1] Zhang H B, Sang L J, Wang Z D, Liu Z W, Yang L Z, Chen Q 2018 *Plasma Sci. Technol.* **20** 063001
- [2] Langmuir I 1928 *Proc. Natl Acad. Sci.* **14** 627
- [3] Desmet T, Morent R, De Geyter N, Leys C, Schacht E, Dubruel P 2009 *Biomacromolecules* **10** 2351
- [4] Li Y P, Zhang Z C, Shi W, Lei M K 2014 *Surf. Coat. Technol.* **259** 77
- [5] Kim H, Jung S J, Han Y H, Lee H Y, Kim J N, Jang D S, Lee J J 2008 *Thin Solid Films* **516** 3530
- [6] Han D C, Choi Y C, Shin H J, Kwak G, Ahn K S, Kim J H, Lee D K 2011 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **539** 210

- [7] Kim M C, Masuoka T 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 4684
- [8] Juarez-Moreno J A, Chacon-Argaez U, Barron-Zambrano J, Carrera-Figueiras C, Quintana-Owen P, Talavera-Pech W, Perez-Padilla Y, Avila-Ortega A 2018 *Plasma Sci. Technol.* **20** 065506
- [9] Yang L, Wang Z D, Zhang S Y, Yang L Z, Chen Q 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5401
- [10] Liston E M, Martinu L, Wertheimer M R 1993 *J. Adhes. Sci. Technol.* **7** 1091
- [11] Zhao H Q 1993 *Plasma Chemistry and Technology* (Hefei: China Science and Technology Press) p186 (in Chinese) [赵化侨 1993 等离子体化学与工艺 (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第186页]
- [12] Samukawa S, Furuoya S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2044
- [13] Anton R, Wiegner T, Naumann W, Liebmann M, Klein C, Bradley C 2000 *Rev. Sci. Instrum.* **71** 1177
- [14] Gurusanket S, Rao G M, Komath M, Raichur A M 2004 *Appl. Surf. Sci.* **236** 278
- [15] Gurusanket S, Komath M, Vijayalakshmi S P, Raichur A M, Rao G M 2003 *J. Appl. Polym. Sci.* **90** 1618
- [16] Conrads H, Schmidt M 2000 *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 441
- [17] Shenton M, Lovell-Hoare M, Stevens G C 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2754
- [18] Takagi S, Yamazaki O, Yamauchi K, Shinmura T 2013 *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 086502
- [19] Lan C H, Hu X W, Jiang Z H, Liu M H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4093 (in Chinese) [蓝朝晖, 胡希伟, 江中和, 刘明海 2010 物理学报 **59** 4093]
- [20] Bogdanov T, Tsonev I, Marinova P, Benova E, Rusanov K, Rusanova M, Atanassov I, Kozakova Z, Krema F 2018 *Appl. Sci.* **8** 1870
- [21] Sasai K, Suzuki H, Toyoda H 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 016203
- [22] Boswell R W 1970 *Phys. Lett. A* **33** 457
- [23] Tynan G R, Bailey III A D, Campbell G A, Charatan R, de Chambrier A, Gibson G, Hemker D J, Jones K, Kuthi A, Lee C, Shoji T, Wilcoxson M 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 2885
- [24] Chen F F, Evans J D, Tynan G R 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 236
- [25] Chen F F, Torreblanca H 2007 *Plasma Phys. Controlled Fusion* **49** A81
- [26] Chen F F 2008 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 2095
- [27] Chen F F, Torreblanca H 2009 *Phys. Plasmas* **16** 057102
- [28] Zhang G L, Huang T Y, Jin C G, Wu X M, Zhuhe L J, Ji H T 2018 *Plasma Sci. Technol.* **20** 085603
- [29] Huang T Y, Jin C G, Yu Y W, Hu J S, Yang J H, Ding F, Chen X H, Ji P Y, Qian J W, Huang J J, Yu B, Wu X M 2020 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **48** 2878
- [30] Akishev Y, Goossens O, Callebaut T, Leys C, Napartovich A, Trushkin N 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2875
- [31] Moon S Y, Choe W, Kang B K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 188
- [32] Moon S Y, Choe W, Uhm H S, Hwang Y S, Choi J J 2002 *Phys. Plasmas* **9** 4045
- [33] Mei D, Fang Z, Shao T 2020 *Proc. CSEE* **40** 1339 (in Chinese) [梅丹华, 方志, 邵涛 2020 中国电机工程学报 **40** 1339]
- [34] Massines F, Gherardi N, Naudé N, Ségur P 2005 *Plasma Phys. Controlled Fusion* **47** B577
- [35] Lu X, Keidar M, Laroussi M, Choi E, Szili E J, Ostrikov K 2019 *Mater. Sci. Eng., R.* **138** 36
- [36] Wu S Q, Nie L L, Lu X P 2015 *High Volt. Eng.* **41** 2602 (in Chinese) [吴淑群, 聂兰兰, 卢新培 2015 高电压技术 **41** 2602]
- [37] Kong F, Zhang P H, Yu W X, Zhang C, Liu J B, Ren C Y, Shao T 2020 *Appl. Surf. Sci.* **527** 146826
- [38] Hu D, Ren C Y, Zhang C, Qiu J T, Kong F, Shao T, Yan P 2019 *Proc. CSEE* **39** 4633 (in Chinese) [胡多, 任成燕, 章程, 邱锦涛, 孔飞, 邵涛, 严萍 2019 中国电机工程学报 **39** 4633]
- [39] Wang X X 2009 *High Volt. Eng.* **34** 1 (in Chinese) [王新新 2009 高电压技术 **34** 1]
- [40] Fridman A, Chirokov A, Gutsol A 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R1
- [41] Foest R, Schmidt M, Becker K 2006 *Int. J. Mass Spectrom.* **248** 87
- [42] Niu Z, Shao T, Zhang C, Yu Y, Jiang H, Yan P 2011 *High Volt. Eng.* **37** 1536 (in Chinese) [牛铮, 邵涛, 章程, 于洋, 姜慧, 严萍 2011 高电压技术 **37** 1536]
- [43] Kim D Y, Kim S J, Joh H M, Chung T H 2018 *Phys. Plasmas* **25** 073505
- [44] Zhang H B, Li H, Fang M, Wang Z D, Sang L J, Yang L Z, Chen Q 2016 *Appl. Surf. Sci.* **388** 539
- [45] Lieberman M A, Lichtenberg A J (translated by Pu Y K) 2007 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Beijing: Science Press) pp12–18 (in Chinese) [力伯曼 M A, 里登伯格 A J 著 (蒲以康 译) 2007 等离子体放电原理与材料处理 (北京: 科学出版社) 第12—18页]
- [46] Dai Z L, Mao M, Wang Y N 2006 *Physics* **35** 693 (in Chinese) [戴忠玲, 毛明, 王友年 2006 物理 **35** 693]
- [47] Weng Y, Kushne M J 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 33
- [48] Moisan M, Zakrzewski Z 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1025
- [49] Boivin R F, Kline J L, Scime E E 2001 *Phys. Plasmas* **8** 5303
- [50] Wolf R, Sparavigna A C 2010 *Engineering* **02** 397
- [51] Hansen R H, Schonhorn H 1966 *J. Polym. Sci. C* **4** 203
- [52] Wang R X, Zhang C, Liu X, Xie Q, Yan P, Shao T 2015 *Appl. Surf. Sci.* **328** 509
- [53] Mirabedini S M, Arabi H, Salem A, Asiaban S 2007 *Prog. Org. Coat.* **60** 105
- [54] Tatoulian M, Arefi-Khonsari F, Borra J P 2007 *Plasma Processes Polym.* **4** 360
- [55] Olivier A, Meyer F, Raquez J M, Damman P, Dubois P 2012 *Prog. Polym. Sci.* **37** 157
- [56] Sheridan R J, Orski S V, Muramoto S, Stafford C M, Beers K L 2016 *Langmuir* **32** 8071
- [57] Pandiyaraj K N, Ram Kumar M C, Arun Kumar A, Padmanabhan P V A, Deshmukh R R, Bah M, Ismat S S, Su P G, Halleluay M, Halim A S 2016 *Appl. Surf. Sci.* **370** 545
- [58] Wang C, Chen J R 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4599
- [59] Wang C, Chen J R, Li R 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2882
- [60] Vasilets V N, Hermel G, Konig U, Werner C, Muller M, Simon F, Grundke K, Ikada Y, Jacobasch H J 1997 *Biomaterials* **18** 1139
- [61] Wu T, Efimenko K, Genzer J 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 9394
- [62] Xue Y H, Quan W, Liu X L, Han C, Li H, Liu H 2017 *Macromolecules* **50** 6482
- [63] Kuzuya M, Yamashiro T, Kondo S I, Tsuiki M 1997 *Plasmas Polym.* **2** 113
- [64] Sasai Y, Oikawa M, Kondo S-i, Kuzuya M 2007 *J. Photopolym. Sci. Technol.* **20** 197
- [65] Sasai Y, Kondo S I, Yamauchi Y, Kuzuya M 2006 *J. Photopolym. Sci. Technol.* **19** 265

- [66] Kuzuya M, Sawa T, Mouri M, Kondo S I, Takai O 2003 *Surf. Coat. Technol.* **169-170** 587
- [67] Kuzuya M, Sawa T, Yamashiro T, Kondo S I, Takai O 2001 *J. Photopolym. Sci. Technol.* **14** 87
- [68] Biederman H 1987 *Vacuum* **37** 367
- [69] Goodman I, Nesbitt B F 1960 *Polymer* **1** 384
- [70] Goodman J 1960 *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **44** 551
- [71] Pandiyaraj K N, Ferraria A M, do Rego A M B, Deshmukh R R, Su P G, Halleluayh M, Halim A S 2015 *Appl. Surf. Sci.* **328** 1
- [72] Friedrich J 2011 *Plasma Processes Polym.* **8** 783
- [73] Ligot S, Bousser E, Cossement D, Klemberg-Sapieha J, Viville P, Dubois P, Snyders R 2015 *Plasma Processes Polym.* **12** 508
- [74] Xu L, Guo Y, Liu L, Bai G, Shi J, Zhang L, Chang X, Zhang R, Zhang J, Yu J 2020 *Prog. Org. Coat.* **146** 105727
- [75] B  lard L, Poncin-Epaillard F, Dole P, Av  rous L 2013 *Eur. Polym. J.* **49** 882
- [76] Tkavc T, Petrini   I, Luxbacher T, Vesel A, Risti   T, Zemlj   L F 2014 *Int. J. Adhes. Adhes.* **48** 168
- [77] Han D C, Choi Y C, Shin H J, Son S, Kim J H, Sohn S H, Lee D K 2010 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **532** 148
- [78] Dayss E, Leps G, Meinhardt J 1999 *Surf. Coat. Technol.* **116-119** 986
- [79] Fang Z, Liu Y, Liu K, Shao T, Zhang C 2012 *Vacuum* **86** 1305
- [80] Polonsky O, Kylian O, Petr M, Choukourou A, Hanus J, Biederman H 2013 *Thin Solid Films* **540** 65
- [81] Wang H, Yang L Z, Chen Q 2014 *Plasma Sci. Technol.* **16** 37
- [82] Park M, Oh S, Kim H, Jung D, Choi D, Park J S 2013 *Thin Solid Films* **546** 153
- [83] Starostin S A, Creatore M, Bouwstra J B, van de Sanden M C M, de Vries H W 2015 *Plasma Processes Polym.* **12** 545
- [84] Scopece P, Viaro A, Sulcis R, Kulyk I, Patelli A, Guglielmi M 2009 *Plasma Processes Polym.* **6** S705
- [85] Durocher-Jean A, Dur  n I R, Asadollahi S, Laroche G, Stafford L 2020 *Plasma Processes Polym.* **17** 1900229
- [86] Fei F, Chen Q, Liu Z, Liu F, Solodovnyk A 2012 *Plasma Chem. Plasma Process.* **32** 755
- [87] Fei F, Wang Z, Chen Q, Liu Z, Sang L 2013 *Surf. Coat. Technol.* **228** S61
- [88] Seman M T, Richards D N, Rowlette P C, Kubala N G, Wolden C A 2008 *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** 1213
- [89] Ozeki K, Nagashima I, Ohgoe Y, Hirakuri K K, Mukaibayashi H, Masuzawa T 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 7286
- [90] Abbas G A, Roy S S, Papakonstantinou P, McLaughlin J A 2005 *Carbon* **43** 303
- [91] George S M 2010 *Chem. Rev.* **110** 111
- [92] Guo Z, Li H, Chen Q, Sang L J, Yang L Z, Liu Z W, Wang X W 2015 *Chem. Mater.* **27** 5988
- [93] Meng X B, Wang X W, Geng D S, Ozgit-Akgun C, Schneider N, Elam J W 2017 *Mater. Horiz.* **4** 133
- [94] Lee J G, Kim H G, Kim S S 2013 *Thin Solid Films* **534** 515
- [95] Langereis E, Creatore M, Heil S B S, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 081915
- [96] Kim L H, Kim K, Park S, Jeong Y J, Kim H, Chung D S, Kim S H, Park C E 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 6731
- [97] Donnelly V M, Kornblit A 2013 *J. Vac. Sci. Technol. A* **31** 050825
- [98] Paetzelt H, B  hm G, Arnold T 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 025002
- [99] Osipov A A, Iankevich G A, Speshilova A B, Osipov A A, Endiarova E V, Berezenko V I, Tyurikova I A, Tyurikov K S, Alexandrov S E 2020 *Sci. Rep.* **10** 19977
- [100] Petit-Etienne C, Darnon M, Vallier L, Pargon E, Cunge G, Fouchier M, Bodart P, Haass M, Brihoum M, Joubert O, Banna S, Lill T 2011 *J. Vac. Sci. Technol. B* **29** 051202
- [101] Harrison S E, Voss L F, Torres A M, Frye C D, Shao Q H, Nikolic R J 2017 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 061303
- [102] Luo T, Chen Q 2019 *Vac. Cryog.* **25** 19 (in Chinese) [罗童, 陈强 2019 真空与低温 **25** 19]
- [103] Kanarik K J, Lill T, Hudson E A, Sriraman S, Tan S, Marks J, Vahedi V, Gottscho R A 2015 *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** 020802
- [104] Athavale S D, Economou D J 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 966
- [105] Metzler D, Bruce R L, Engelmann S, Joseph E A, Ohrlein G S 2014 *J. Vac. Sci. Technol. A* **32** 020603
- [106] Honda M, Katsunuma T, Tabata M, Tsuji A, Oishi T, Hisamatsu T, Ogawa S, Kihara Y 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 234002
- [107] Ohba T, Yang W B, Tan S, Kanarik K J, Nojiri K 2017 *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 06HB06
- [108] Kauppinen C, Khan S A, Sundqvist J, Suyatin D B, Suikkonen S, Kauppinen E I, Sopanen M 2017 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 060603
- [109] Benjamin N M P, Chapman B N, Boswell R W 1991 *Proc. SPIE* **1392** 95
- [110] Mameli A, Verheijen M A, Mackus A J M, Kessels W M M, Roozeboom F 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 38588
- [111] Antoun G, Lefaucheux P, Tillocher T, Dussart R, Yamazaki K, Yatsuda K, Fagn  t J, Maekawa K 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 153109
- [112] Bodas D S, Khan-Malek C 2007 *Sens. Actuators, B* **120** 719
- [113] Godeau G, Amigoni S, Darmanin T, Guittard F 2016 *Appl. Surf. Sci.* **387** 28
- [114] Son J, Lee J Y, Han N, Cha J, Choi J, Kwon J, Nam S, Yoo K H, Lee G H, Hong J 2020 *Nano Lett.* **20** 5625
- [115] Peng Q, Qu L, Dai L, Park K, Vaia R A 2008 *ACS Nano* **2** 1833
- [116] Graff G L, Williford R E, Burrows P E 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1840
- [117] Majee S, Cerqueira M F, Tondelier D, Geffroy B, Bonnassieux Y, Alpuim P, Bour  e J E 2015 *Prog. Org. Coat.* **80** 27
- [118] Tashiro H, Nakaya M, Hotta A 2013 *Diamond Relat. Mater.* **35** 7
- [119] Hwang K H, Seo S W, Jung E, Chae H, Cho S 2014 *Korean J. Chem. Eng.* **31** 528
- [120] Lim S H, Seo S W, Lee H, Chae H, Cho S M 2016 *Korean J. Chem. Eng.* **33** 1971
- [121] Popelka A, Abdulkareem A, Mahmoud A A, Nassr M G, Al-Ruweidi M K A A, Mohamoud K J, Hussein M K, Lehocky M, Vesela D, Humpolicek P, Kasak P 2020 *Surf. Coat. Technol.* **400** 126216
- [122] Zhou X C, Liang D F, Chen W J, Zhang W H, Cao Y G, Lu X P 2018 *J. Clin. Stomatol.* **34** 341 (in Chinese) [周鑫才, 梁德凤, 陈伟建, 张文浩, 曹颖光, 卢新培 2018 临床口腔医学杂志 **34** 341]
- [123] Chang Y C, Lee W F, Feng S W, Huang H M, Lin C T, Teng N C, Chang W J 2016 *PLoS One* **11** e0146219
- [124] Yamamoto H, Shibata Y, Miyazaki T 2005 *J. Dent. Res.* **84** 668
- [125] Pan Y H, Lin J C Y, Chen M K, Salamanca E, Choy C S,

- Tsai P Y, Leu S J, Yang K C, Huang H M, Yao W L, Chang W J 2020 *Materials* **13** 3771
- [126] Xie C, Zhou B, Zhou L, Wu Y J, Wang S Y 2020 *Prog. Chem.* **32** 1172 (in Chinese) [谢超, 周波, 周灵, 吴雨洁, 王双印 2020 *化学进展* **32** 1172]
- [127] Xu L, Jiang Q, Xiao Z, Li X, Huo J, Wang S Y, Dai L 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 5277
- [128] Yan D F, Chen R, Xiao Z H, Wang S Y 2019 *Electrochim. Acta* **303** 316
- [129] Guo Y, Gao X, Zhang C, Wu Y, Chang X, Wang T, Zheng X, Du A, Wang B, Zheng J, Ostrikov K, Li X G 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 8129

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Recent progress of non-thermal plasma material surface treatment and functionalization*

Zhang Hai-Bao Chen Qiang[†]

(Laboratory of Plasma Physics and Materials, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

(Received 30 December 2020; revised manuscript received 3 February 2021)

Abstract

Plasma technology plays an important role in preparing and processing materials nowadays. This review focuses on the applications of non-thermal plasma (NTP) in the surface treatment and functionalization of materials, including the plasma sources for generating plasmas, NTP techniques and specific application fields. The plasma sources include inductively coupled plasma, capacitively coupled plasma, electron cyclotron resonance plasma, surface wave plasma, helicon wave plasma, atmospheric pressure plasma jet, and dielectric barrier discharge plasma. The NTP techniques for material surface treatment and functionalization include plasma surface grafting and polymerization, plasma enhanced chemical vapor deposition, plasma assisted atomic layer deposition, plasma enhanced reactive ion etching, and plasma assisted atomic layer etching. Specific applications of plasma surface treatment and functionalization cover hydrophilic/hydrophobic surface modification, surface micro-nano processing, biological tissue surface treatment, and catalyst surfaces treatment. Finally, the application prospects and development trends of NTP technology for material surface treatment and functionalization are proposed.

Keywords: plasma, surface treatment, grafting, polymerization, deposition, etching

PACS: 52.40.-w, 52.50.Dg, 52.77.Bn, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.70.20202233

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11505013, 11875090), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 1192008), the Outstanding Talent Youth Top-notch Project of Beijing Municipal Party Committee Organization Department, China (Grant No. 2016000026833ZK12), and the Science and Technology Project of Beijing Municipal Education Commission, China (Grant No. KM202010015003).

[†] Corresponding author. E-mail: chenqiang@bigc.edu.cn